

Universidade Estadual de Maringá



**CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

FERNANDO LUIS PANIN LOPES

**Blendas de PEBD/amido termoplástico utilizando nanosílica silanizada
como compatibilizante**

PEM
Pós-Graduação em Engenharia Mecânica | UEM

Maringá
2015

FERNANDO LUIS PANIN LOPES

**Blendas de PEBD/amido termoplástico utilizando nanosílica silanizada
como compatibilizante**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, do Departamento de Engenharia Mecânica, Centro de Tecnologia da Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Materiais

Orientador: Prof. Dra. Silvia Luciana Fávaro

Coorientador: Prof. Dr. Eduardo Radovanovic

Maringá
2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

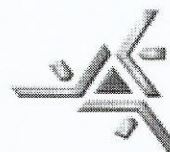
L864b Lopes, Fernando Luis Panin
 Blendas de PEBD/amido termoplástico utilizando
 nanosílica silanizada como compatibilizante /
 Fernando Luis Panin Lopes. -- Maringá, 2015.
 66 f. : il. color., figs., tabs.

 Orientadora: Prof.ª Dr.ª Silvia Luciana Fávaro.
 Coorientador: Prof. Dr. Eduardo Radovanovic.
 Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
 Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de
 Engenharia Mecânica, Programa de Pós-Graduação em
 Engenharia Mecânica, 2015.

 1. Amido termoplástico - Blendas de amido
 termoplástico - Polietileno de baixa densidade. 2.
 Nanosílica silanizada - Compatibilizante. 3. Blendas
 - Propriedades mecânicas. I. Fávaro, Silvia Luciana,
 orient. II. Radovanovic, Eduardo, coorient. III.
 Universidade Estadual de Maringá. Centro de
 Tecnologia. Departamento de Engenharia Mecânica.
 Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.
 IV. Título.

CDD 21.ed. 620.192

MN-002062



Este é o exemplar definitivo da Dissertação apresentado por Fernando Luis Panin Lopes perante a Comissão Julgadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica em 21 de agosto de 2015.

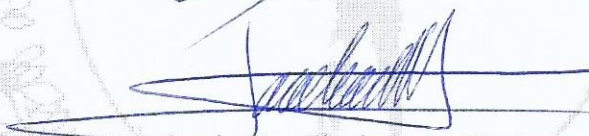
COMISSÃO JULGADORA



Silvia Luciana Fávoro Rosa
Presidente – PEM/UEM



Andrelson Wellington Rinaldi
Membro – PEM/UEM



Sandro Aurélio de Souza Venter
Membro – UTFPR – Apucarana – PR.

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores, professora Dr^a Silvia Luciana Fávoro e ao professor Dr. Eduardo Radovanovic pelo incentivo, disponibilidade e paciência durante a concretização deste estudo.

À minha namorada Danielle pelo carinho, amor e, sobretudo, por estar presente nos momentos de alegria e pela ajuda e motivação nos momentos difíceis.

Aos meus pais Regina e Luis por me apoiarem a cursar o mestrado.

Aos familiares da minha namorada, mãe, pai, irmãos e a batcham que estavam presentes em todo o momento.

A todos os funcionários do PEM pela excelente prestação de serviços.

Ao LMSSEN pela estrutura oferecida para a execução dos trabalhos.

Aos pesquisadores do LMSSEN, em especial ao Murilo Pereira Moisés, Andressa dos Santos e Ana Claudia Julião Mochizuki pela troca de conhecimento e auxílio na realização dos experimentos.

À CAPES pela concessão de um ano de bolsa de mestrado.

Por fim, agradeço a Deus pela saúde, proteção e por me cercar de pessoas maravilhosas.

LOPES, F. L. P. **Blendas de PEBD/amido termoplástico utilizando nanosílica silanizada como compatibilizante.** 66 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual de Maringá. Orientadora: Silvia Luciana Fávaro. Maringá, 2015.

RESUMO

O amido apresenta propriedades mecânicas, químicas e físicas interessantes do ponto de vista de processamento e aplicação. Uma das formas encontradas para melhorar as propriedades do amido e que tem sido empregada com sucesso na fabricação de produtos industriais é a composição do amido com outros polímeros para dar origem a blendas poliméricas. Entre os polímeros de maior interesse para formar blendas com o amido termoplástico (TPS) se destaca o polietileno de baixa densidade (PEBD) que apresenta baixo custo, sendo um dos materiais mais empregados na produção de filmes para embalagens, filmes para agricultura e outras aplicações. Assim, nota-se que diversos estudos de blendas com amido termoplástico têm sido realizados em busca de melhores resultados nos ensaios mecânicos e também visando uma diminuição da hidrofobicidade do amido para que desenvolva um biomaterial que possa ser utilizado comercialmente. Diante do exposto, este estudo teve por objetivo obter blendas de TPS com PEBD utilizando nanosílica silanizada (nSS) como compatibilizante. Realizou-se um estudo fatorial 2^2 com ponto central e análise morfológica para avaliar a influência e interação da nanosílica e do plastificante glicerol na obtenção de um TPS com características hidrofóbicas, avaliando as propriedades de absorção de água, solubilidade e ângulo de contato. A partir disso conclui-se que a amostra de TPS com 30% de glicerol e 5% de nanosílica obteve melhores resultados. As blendas com PEBD e TPS foram obtidas em uma segunda etapa por extrusão e injeção, processando misturas nas proporções em massa de 80, 60 e 40% de PEBD com TPS puro e TPS modificado com nanosílica silanizada (nSS). A composição das blendas continha TPS puro e com adição de 5% de nSS, ambos com 30% de glicerol. As blendas foram analisadas e caracterizadas através dos ensaios de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Difração de Raios-X (DRX), resistência à tração, resistência à flexão, resistência ao impacto Izod, dureza Shore D, microscopia eletrônica de varredura (MEV), ensaio de degradação, além dos ensaios citados no estudo fatorial. As blendas contendo nanosílica como compatibilizante apresentaram menor solubilidade quando comparada as blendas de TPS puro. A partir dos ensaios de resistência a tração conclui-se que quanto maior a quantidade de TPS menor é a tensão máxima de ruptura e o alongamento, entretanto notou-se que as blendas de mesma proporção, mas contendo a nanosílica obtiveram um aumento da tensão máxima de ruptura e redução do alongamento. Quanto ao módulo de elasticidade nota-se também que quanto maior a quantidade de TPS e nSS mais rígida é a blenda. Em relação ao ensaio mecânico de impacto constatou-se que as blendas com maior quantidade de TPS com sílica são menos resistentes ao impacto, entretanto a blenda com melhor desempenho foi a de menor quantidade de TPS contendo sílica. Quanto aos ensaios de dureza e de flexão verifica-se que as blendas com nanosílica apresentaram melhora nestas propriedades quando comparadas as blendas sem nanosílica, demonstrando que a inclusão de nSS aumenta a dureza e rigidez dessas amostras. Por fim, conclui-se que a presença de nanosílica contribui para a diminuição da hidrofobicidade do amido melhorando a interação PEBD/TPS. No ensaio de biodegradação as blendas foram aterradas por 30 e 60 dias e logo após foram analisadas quanto a resistência a tração, na qual a tensão máxima diminui de acordo com aumento do tempo de exposição ao solo, para a maioria das formulações. Já para os resultados de módulo elástico observou-se redução drástica nestes valores para as blendas poliméricas. Na microscopia eletrônica de varredura, notou-se pouco efeito visual da degradação ambiental sobre a superfície de PEBD. Entretanto para as blendas

enterradas por 30 e 60 dias há grande concentração de defeitos na superfície das amostras, indicando uma maior biodegradabilidade das blendas em relação ao amido puro.

Palavras-chave: Amido termoplástico. Polietileno de baixa densidade. Blendas poliméricas. Nanosílica silanizada.

LOPES, F. L. P. **Blends of LDPE/ thermoplastic starch using nanosilica silanized as compatibilizer.** 66 p. Dissertation (Master in Mechanical Engineering) – State University of Maringá. Supervisor: Silvia Luciana Fávaro. Maringá, 2015.

ABSTRACT

Starch presents mechanical properties, chemical and physical interesting of viewpoint of processing and application. One form found to improve starch properties and has been successfully employed in the manufacture of industrial products is the starch composition with other polymers to give polymer blends. Among the polymers of greatest interest to form blends with the thermoplastic starch (TPS) stands low density polyethylene (LDPE) having low cost, being one of the materials used in the production of packaging films, films for agriculture and other applications. Thus, it is noted that several studies with thermoplastic starch blends have been made in search of better results in the mechanical tests and aiming a decrease in the hydrophobicity of the starch to develop a biomaterial that can be used commercially. Given the above, this study aimed to obtain TPS blends with LDPE using nanosilica silanized (nSS) as compatibilizer. We conducted a factorial study 2^2 with center point and morphological analysis to evaluate the influence and interaction of nanosilica and plasticizer glycerol in getting a TPS with hydrophobic characteristics, evaluating the properties of water absorption, solubility and contact angle. From this it is concluded that the sample of TPS with 30% glycerol and 5% nanosilica better results. The blends with LDPE and TPS were obtained in a second step by extrusion and injection processing mixtures in mass proportions of 80, 60 and 40% of LDPE with pure TPS and TPS modified silanized nanosilica (nSS). The composition of the blends contained pure TPS and with addition of 5% NSS, both with 30% glycerol. The blends were analyzed and characterized as Differential Scanning Calorimetry (DSC), X-Ray Diffraction (XRD), tensile strength, flexural strength, Izod impact strength, Shore hardness D, scanning electron microscopy (SEM) and degradation test, in addition to the tests listed in the factorial study. The blends containing nanosilica as compatibilizer had lower solubility compared the blends of pure TPS. From the traction resistance tests it was concluded that the greater the amount of low TPS is the maximum stress at rupture and elongation, however it noted that blends of the same amount, but containing the nanosilica obtained an increase of the maximum tension rupture elongation and reduction. The modulus of elasticity is noted also that the higher the amount of TPS and nSS the blend is stiffer. In relation to mechanical impact test it was found that the blends with higher silica with TPS are less impact resistant, however the blend with improved performance was the lowest amount of TPS containing silica. The testing of hardness and bending it appears that blends with nanosilica showed improvement in these properties when compared to blends without nanosilica, demonstrating that the inclusion nSS increases the hardness and stiffness of these samples. Finally, it is concluded that the presence of nanosilica contributes to reducing the hydrophilicity of the starch improving LDPE / TPS interaction. In the biodegradation test blends were grounded and 60 for 30 days and then were analyzed for tensile strength, in which the maximum voltage decreases with increasing time of exposure to soil for most formulations. As for the results of elastic modulus observed drastic reduction in these values for the polymer blends. In scanning electron microscopy, it noticed some visual effect of environmental degradation on the surface of LDPE. However for the blends buried for 30 to 60 days there is a great concentration of defects on the surface of samples, indicating a higher biodegradability of the blends compared to pure starch.

Keywords: Thermoplastic starch. Low density polyethylene. Polymer blends. Silanized nanosilica.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Estrutura química da amilose	20
Figura 2.2 Estrutura química da amilopectina	21
Figura 5.1 Análise termogravimétrica (TG) das partículas nanosílica silanizada	34
Figura 5.2 Superfície de resposta obtida no fatorial 2^2 para o ensaio de absorção de água	36
Figura 5.3 Superfície de resposta obtida no fatorial 2^2 para o ensaio de solubilidade	37
Figura 5.4 Superfície de resposta obtida no fatorial 2^2 para o ensaio de ângulo de contato	38
Figura 5.5 Microscopia eletrônica de varredura para as formulações geradas pelo estudo fatorial	39
Figura 5.6 Ensaio de absorção de água nas formulações de blendas	41
Figura 5.7 Ensaio de solubilidade nas formulações de blendas	42
Figura 5.8 Curvas de DSC das amostras analisadas	43
Figura 5.9 Curva de DSC ampliada para amostra de TPS	43
Figura 5.10 Curvas de DRX das amostras analisadas	44
Figura 5.11 Curvas de DRX ampliada para amostra de TPS e TPS_5Si	45
Figura 5.12 Ensaio de resistência a tração: tensão máxima na ruptura	47
Figura 5.13 Ensaio de resistência a tração: alongamento na ruptura	47
Figura 5.14 Ensaio de resistência a tração: módulo de elasticidade	48
Figura 5.15 Ensaio de resistência ao impacto Izod nas formulações de blendas	49
Figura 5.16 Ensaio de dureza Shore D nas formulações de blendas	50
Figura 5.17 Ensaio de flexão: tensão máxima na flexão	51
Figura 5.18 Ensaio de flexão: módulo elástico à flexão	51
Figura 5.19 Microscopia de fratura criogênica para as formulações de blendas	52
Figura 5.20 Fotografia das amostras aterradas 30 e 60 dias	54
Figura 5.21 Resistência a tração após biodegradação: Tensão máxima na ruptura	56
Figura 5.22 Resistência a tração após biodegradação: Módulo de elasticidade	57
Figura 5.23 Microscopia Eletrônica de Varredura para a superfície das blendas após ensaio de biodegradação	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Conteúdo de amilose e amilopectina de amidos naturais	21
Tabela 2.2 Propriedades Físicas do PEBD	24
Tabela 4.1 Fatores e níveis dos fatores utilizados no planejamento fatorial 2^2 completo para o amido hidrofóbico	28
Tabela 4.2 Planejamento fatorial completo 2^2 , estudo em duplicata com ponto central	28
Tabela 4.3 Nomenclatura para as diferentes formulações dos materiais e blendas	31
Tabela 5.1 Respostas obtidas nos experimentos do planejamento fatorial completo 2^2	35
Tabela 5.2 ANOVA obtida para o planejamento composto central com ajuste para os dados obtidos no ensaio de absorção de água	36
Tabela 5.3 ANOVA obtida para o planejamento composto central com ajuste para o ensaio de solubilidade	37
Tabela 5.4 ANOVA obtida para o planejamento composto central com ajuste para os resultados de ângulo de contato	38
Tabela 5.5 Análise gravimétrica das amostras de TPS com nanosílica silanizada	40

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Ab_{H_2O}	Absorção de água
ANOVA	Análise de variância
ASTM	American Society for Testing and Materials
DRX	Difração de Raios-X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
FTIR	Espectroscopia na Região do Infravermelho
IPN	Interpenetrating Networks
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
nSS	Nanosílica Silanizada
MA	Anidrido Maleico
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
M_s	Massa seca da amostra
M_{sf}	Massa seca final
M_{si}	Massa seca inicial
U_m	Massa úmida do polímero em intervalos sucessivos de tempo
PA6	Poliamida 6
PCL	Policaprolactona
PE	Polietileno
PE40A60	Blenda de 40% de PEBD e 60% de TPS
PE40AS60	Blenda de 40% de PEBD e 60% de TPS com sílica silanizada
PE60A40	Blenda de 60% de PEBD e 40% de TPS
PE60AS40	Blenda de 60% de PEBD 40% de TPS com nSS
PE80A20	Blenda de 80% de PEBD e 20% de TPS
PE80AS20	Blenda de 80% de PEBD e 20% de TPS com nSS
PEAD ou HDPE	Polietileno de Alta Densidade
PEBD ou LDPE	Polietileno de Baixa Densidade
PE-g-MA	Polietileno com anidrido maleico grafítizado
PELBD ou LLDPE	Polietileno Linear de Baixa Densidade
PE-Rx-MA	Copolímeros com segmentos elastoméricos com polietileno com anidrido maleico
PEUAPM ou UHMWPE	Polietileno de Ultra-alto Peso Molecular
PEUBD ou ULDPE	Polietileno de Ultra- baixa Densidade

PHB	Polihidróxibutirato
PHBV	Poli (hidróxibutirato-co-valerato)
PP	Polipropileno
PP-g-MA	Polipropileno com anidrido maleico grafitizado
OS	Poliestireno
Rx	Copolímeros com segmentos elastoméricos
S.A.	Sociedade anônima
TPS	Amido termoplástico
TPS_30G/1Si	Amido termoplástico com 30% de glicerol e 1% de sílica silanizada
TPS_30G/5Si	Amido termoplástico com 30% de glicerol e 5% de sílica silanizada
TPS_35G/3Si	Amido termoplástico com 35% de glicerol e 3% de sílica silanizada
TPS_40G/1Si	Amido termoplástico com 40% de glicerol e 1% de sílica silanizada
TPS_40G/5Si	Amido termoplástico com 40% de glicerol e 5% de sílica silanizada

LISTA DE SÍMBOLOS

g	Gramma
°C	Graus Celsius
μm	Micrometro
nD	Índice de Refração
%	Porcentagem
rpm	Rotação por minuto
ml	Mililitro
~	Aproximadamente
kg	Quilograma
cm	Centímetro
m	Metro
min	Minuto
Θ	Teta
kV	Quilovolt
mA	Miliampère
Ni	Níquel
N	Newton
mm	Milímetro
J	Joule
MPa	Mega Pascal
FTIR	Espectroscopia na região do Infravermelho
M	Massa
m ₀	Massa inicial
T	Temperatura
T _g	Temperatura de Transição Vítrea
T _m	Temperatura de fusão
RPI	Reticulados Poliméricos Interpenetrantes
T _{máx}	Temperatura onde a velocidade de perda de massa é máxima

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1	BLENDAS POLIMÉRICAS	17
2.2	BLENDAS DE TPS E PEBD	18
2.3	AMIDO	20
2.4	AMIDO TERMOPLÁSTICO (TPS)	22
2.5	POLIETILENO	23
2.6	NANOSÍLICA SILANIZADA	25
3	OBJETIVOS	26
3.1	OBJETIVO GERAL	26
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	26
4	MATERIAIS E MÉTODO	27
4.1	MATERIAIS	27
4.2	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE AMIDO PLASTIFICADO	27
4.2.1	Planejamento Fatorial	27
4.2.2	Caracterização do Amido	28
4.3	PREPARAÇÃO DAS BLENDS DE TPS/PEBD	30
4.3.1	Processo de Injeção	31
4.3.2	Caracterização das Blendas	31
4.4	TESTE DE BIODEGRADABILIDADE	32
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
5.1	CARACTERIZAÇÃO DA NANOSÍLICA SILANIZADA	34
5.2	ANÁLISE FATORIAL DO AMIDO MODIFICADO COM NANOSÍLICA	34
5.3	ANÁLISE DE CINZAS (GRAVIMÉTRICA)	39
5.4	BLENDAS DE PEBD E TPS MODIFICADO COM NANOSÍLICA SILANIZADA	40
5.4.1	Análise de Absorção em Água	40
5.4.2	Análise de Solubilidade em Água	41
5.4.3	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	42
5.4.4	Difração de Raios-X (DRX)	43
5.4.5	Ensaio de Tração	45

5.4.6	Ensaio de Impacto	48
5.4.7	Análise de Dureza	49
5.4.8	Ensaio de Flexão	50
5.4.9	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das Blendas	51
5.5	ENSAIO DE DEGRADAÇÃO	53
6	CONCLUSÃO	60
	REFERÊNCIAS	62

1 INTRODUÇÃO

Os polímeros são empregados em grande escala em diversas áreas da indústria, sendo comum observar que peças que eram produzidas anteriormente com outros materiais como metal, vidro ou madeira, foram substituídas por materiais poliméricos.

A expansão de sua aplicação se deve, principalmente, a características como: baixo custo, massa reduzida, elevada resistência, variação de formas e cores, além de apresentar, muitas vezes, um desempenho superior ao do material empregado anteriormente.

Os tipos de polímeros mais consumidos atualmente são os polietilenos, polipropilenos, poliestirenos, poliésteres e poliuretanos, que, devido à sua grande produção e utilização, são chamados de polímeros *commodities*. Outras classes de polímeros, como os poliacrilatos, policarbonatos e fluorpolímeros têm tido uso crescente. (MALMONGE; BELEM, 2009; OSAWA *et al.*, 2006)

O impacto ambiental associado ao aumento do consumo de materiais poliméricos sintéticos decorre da dificuldade destes materiais se degradarem, o que resulta em acúmulo de lixo plástico no meio ambiente. (TAGHIZADEH; SARAZIN; FAVIS, 2013; MORTAZAVI; GHASEMI; OROMIEHIE, 2013) Os polímeros naturais desempenham um papel importante no desenvolvimento de novos produtos, em função de suas características e propriedades, além da alta diversidade e disponibilidade, frente aos polímeros convencionais. No entanto, boa parte dos polímeros naturais usados atualmente possui caráter hidrofílico, o que provoca grande absorção de água, que é responsável por deterioração de propriedades mecânicas e estabilidade dimensional. (TAGHIZADEH; SARAZIN; FAVIS, 2013; MORTAZAVI; GHASEMI; OROMIEHIE, 2013)

Entre os polímeros que se destacam está o amido que apresenta propriedades químicas e físicas interessantes do ponto de vista de processamento e aplicação. (RAABE, 2014) Uma das formas encontradas para melhorar as propriedades do amido e que tem sido empregada com sucesso na produção de produtos industriais é a composição do amido com outros polímeros para dar origem a blendas poliméricas. (SWACH; AVÉROUS, 2004) Comparada ao desenvolvimento de novos materiais, as blendas apresentam baixo custo, e conferem grande versatilidade à indústria de transformação de plástico. As blendas de amido termoplástico (TPS) com outros polímeros têm como objetivo melhorar ou

modificar as propriedades do TPS, além de reduzir o seu custo, uma vez que o amido é um dos materiais disponíveis mais barato. (CORRADINI *et al.*, 2006)

Dentre os polímeros de maior interesse para formar blendas com o TPS se destaca o polietileno de baixa densidade (PEBD), que apresenta baixo custo e excelentes propriedades mecânicas. As blendas PEBD/TPS podem ser empregadas na produção de filmes para embalagens, filmes para agricultura e outras aplicações onde características tais como biodegradabilidade e um maior conteúdo de material renovável são desejáveis. (CORRADINI *et al.*, 2007)

Diversos estudos de blendas com TPS foram realizados em busca de melhores resultados nos ensaios mecânicos e também visando uma diminuição da hidrofobicidade do amido para o desenvolvimento de um material de fonte natural que possa ser utilizado comercialmente. Desta forma, o objetivo deste trabalho foi obter blendas de PEBD e TPS com composição que apresente propriedades mecânicas similares ao do PEBD, porém com características biodegradáveis devido a presença de amido termoplástico.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BLENDA POLIMÉRICAS

A busca de novos materiais com características específicas e economicamente viáveis a cada aplicação tem despertado interesse de pesquisadores. As blendas poliméricas fornecem uma rota para obtenção de materiais com melhores desempenhos em relação as suas propriedades e custo, e por ser considerado o método mais fácil para associar polímeros diferentes, uma vez que as propriedades físicas e químicas podem ser alteradas possibilitando a obtenção de materiais poliméricos para uma ampla faixa de aplicações. Esta abordagem se torna mais atrativa por ter um custo inferior em relação ao desenvolvimento de novos polímeros. (AVÉROUS, 2004)

As blendas são misturas macroscopicamente homogênea de duas ou mais espécies diferentes de polímeros. (INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY, 2015)

A classificação das blendas poliméricas pode ser realizada de acordo com o método de obtenção utilizado, dessa forma, obtêm-se blendas por solução, por mistura mecânica em estado fundido e por rede polimérica interpenetrada (IPN). (UTRACKI, 1989)

As blendas por solução são obtidas através da preparação de soluções individuais de cada polímero usando um mesmo tipo de solvente e então são misturadas na proporção desejada e agitadas até a obtenção de uma mistura homogênea. O aumento do grau de solubilidade dos componentes individuais ou da mistura é obtido por meio de aquecimento para auxiliar a evaporação do solvente. Esse processo de remoção do solvente da blenda polimérica preparada é um processo importante, pois solventes residuais podem trazer prejuízos às propriedades mecânicas da blenda final. (UTRACKI, 1989)

As blendas por reticulados poliméricos interpenetrantes, também conhecidas pela sigla IPN (Interpenetrating Networks), podem ser usadas como termo para definir a mistura de polímeros no qual pelo menos um dos componentes apresenta estrutura reticulada. Os polímeros são reticulados um em presença de outro, de tal forma que os reticulados se interpenetrem, sem que haja reação química entre eles. Este tipo de produção de blenda não foi desenvolvido comercialmente, porém essas blendas têm potencial de aplicação na área de revestimentos e de plásticos reforçados. (UTRACKI; WEISS, 1989)

O método de processamento por misturas mecânicas dos polímeros, selecionado para elaboração deste trabalho, consiste na mistura dos materiais no estado fundido por um processo de extrusão. A mistura mecânica, que envolve aquecimento e alto cisalhamento é o método mais utilizado industrialmente por razões econômicas e porque permite a mistura de polímeros em grande escala. (UTRACKI; WEISS, 1989)

Uma blenda é dita miscível quando os segmentos moleculares dos componentes poliméricos se misturam, não havendo qualquer segregação entre as moléculas (separação de fases), ou seja, uma blenda polimérica miscível é uma solução de um polímero no outro, onde o polímero em menor concentração pode ser chamado de soluto e o em maior concentração de solvente. (UTRACKI; WEISS, 1989)

Enquanto a miscibilidade representa estados de mistura de polímeros onde a mistura ocorre a vários níveis moleculares, a compatibilidade representa estados da mistura onde as propriedades finais das blendas estão de acordo com o desejado. (MATSUI; MUNARO; AKCELRUD, 2011; UTRACKI; WEISS, 1989) Dessa forma, um sistema pode não ser miscível, mas pode ser compatível. Um sistema compatível é aquele no qual as propriedades desejadas são melhores do que ambos os polímeros em separado. (HAGE; PESSAN, 2001)

Blendas poliméricas miscíveis podem apresentar propriedades intermediárias entre as propriedades individuais de cada um dos componentes, porém blendas imiscíveis, compatíveis e incompatíveis, podem ter variações positivas ou negativas de suas propriedades em relação aos componentes individuais. (WIEBECK; HARADA, 2005)

A nomenclatura miscível ou imiscível refere-se às propriedades dos polímeros utilizados na blenda, formando sistemas homogêneos ou heterogêneos, já os termos compatível ou incompatível são de acordo com o desempenho do material. A compatibilidade pode ser modificada, mas a miscibilidade não, pois esta é uma propriedade termodinâmica do sistema. (WIEBECK; HARADA, 2005)

2.2 BLENDA DE TPS E PEBD

A produção de blendas de amido com polímeros petroquímicos tem a intenção de encontrar uma solução para os problemas causados por estes plásticos, que levam séculos para se degradarem na natureza. A adição do amido é considerada como alternativa viável para acelerar o ataque de micro-organismos e garantir uma biodegradação, ao menos parcial. Os micro-organismos consomem o amido circundante, o plástico perde sua

integridade estrutural. Esse processo faz com que haja deterioração das propriedades mecânicas, facilitando a quebra do material por outros mecanismos de degradação. (THAKORE *et al.*, 2001; KIATKAMJORNWONG *et al.*, 1999)

Verifica-se um aumento do interesse em blendas de TPS e polímeros sintéticos não degradáveis, uma vez que a redução da quantidade de material de fonte não renovável já representa um grande avanço no desenvolvimento de novos materiais. Dentre os polímeros de maior interesse para formar blendas com o TPS se destaca o polietileno de baixa densidade (PEBD) que apresenta baixo custo, tenacidade, alta resistência ao impacto, alta flexibilidade, boa processabilidade, estabilidade e propriedades elétricas notáveis. (CORRADINI *et al.*, 2007; DOAK, 1986)

O grande desafio para a preparação de blendas PEBD/TPS está associado à inerente natureza polar e hidrofílica do amido, característica totalmente oposta à hidrofobicidade do polietileno. Assim, diferentes compatibilizantes têm sido empregados visando melhor interação entre os materiais, resultando na diminuição da absorção de água e melhores propriedades mecânicas. Miranda e Carvalho (2011) estudaram blendas de TPS e PEBD compatibilizados com ácido cítrico em diferentes concentrações, concluindo que a adição de 0,5 e 1,0% de ácido cítrico é efetiva na compatibilização dos materiais, obtendo blendas com absorção de umidade em torno de 3%.

Cerclé, Sarazin e Favis (2013) estudaram copolímeros e seus efeitos como compatibilizante em blendas de PE e TPS (80:20). Cinco copolímeros diferentes com anidrido maleico (MA) foram testados: polipropileno (PP-g-MA) e polietileno (PE-g-MA) grafitizados e polietileno com diferentes segmentos elastoméricos (Rx). De acordo com os autores, os copolímeros com segmentos elastoméricos (PE-Rx-MA) promoveram maiores alongamentos na ruptura em torno de 700%. Além disso, observaram que os copolímeros inverteram a tendência clássica de misturas compatibilizadas de PEAD/TPS, pois os segmentos elastoméricos aumentaram a resistência ao impacto conforme o acréscimo da quantidade de compatibilizante na blenda.

Outro estudo investigou os mecanismos de tenacidade na interface da blenda PEAD/TPS utilizando o copolímero PE-g-MA como compatibilizante. Foi verificado que a adição do copolímero, a diminuição do teor de glicerol e o aumento da quantidade de partículas de TPS na matriz da blenda contribuem consideravelmente para o aumento da rigidez do material. Os autores concluem que para manter a tenacidade de blendas PE/TPS é necessário o controle de uma baixa quantidade de partículas de TPS altamente

deformáveis, a qual foi encontrada na blenda com TPS contendo 36% em massa de glicerol. (TAGUET *et al.*, 2014)

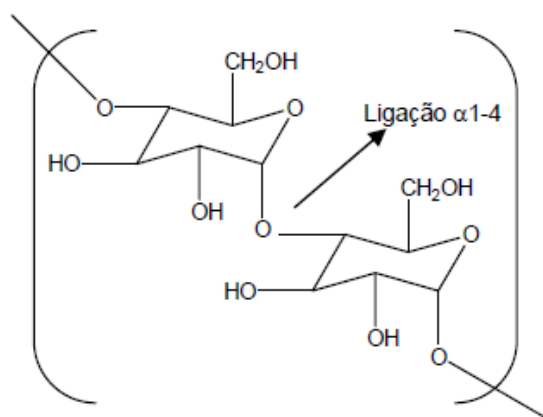
Dessa forma nota-se que diversos estudos foram utilizados para melhorar as propriedades das blendas com TPS principalmente na redução da hidrofobicidade do amido para o desenvolvimento de um biomaterial que possa ter aplicação e competitividade comercial.

2.3 AMIDO

O amido é um carboidrato responsável pelo armazenamento de energia das plantas. Encontra-se, sobretudo em partes específicas, como nas sementes, no caso do milho, onde se apresenta densamente compactado em estruturas conhecidas como grânulos semicristalinos, sendo composto por dois polissacarídeos: amilose (10-30%) e amilopectina (70-90%). (BOBBIO; BOBBIO, 1995; GARRET, GRISHAM, 1995)

A amilose consiste em um polímero essencialmente linear, composto por monômeros glicosídicos unidos por meio das ligações α 1-4 dissacarídicas (Figura 2.1). Sua massa molar é de 10^5 a 10^6 g/mol e apresenta-se na forma helicoidal o que dificulta interação com outras cadeias. (MITRUS *et al.*, 2009)

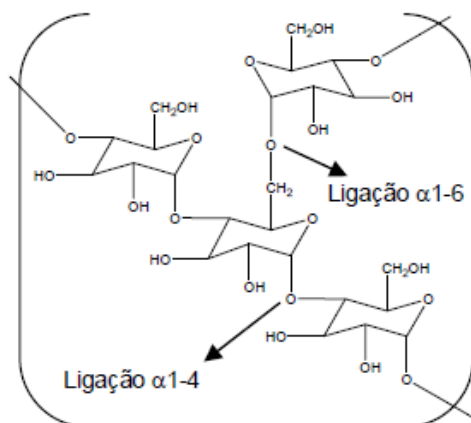
Figura 2.1 Estrutura química da amilose



Fonte: MITRUS *et al.*, 2009

A amilopectina é uma molécula ramificada maior que a amilose (Figura 2.2), formada por unidades glicosídicas com mesma ligação α 1-4, porém suas ramificações possuem α 1-6 dissacarídicas e massa molar de 10^6 a 10^9 g/mol. (MITRUS *et al.*, 2009)

Figura 2.2 Estrutura química da amilopectina



Fonte: MITRUS *et al.*, 2009

A estrutura do amido é representada pela parte amorfa (amilose e ramificações amilopectina) e por regiões cristalinas de amilopectina. Essa conformação faz com que o amido seja altamente hidrofílico devido aos grupos hidroxilas na estrutura química. (CORRADINI *et al.*, 2007)

O amido pode ser isolado a partir de fontes, como milho, batata, mandioca, aveia, ervilha, arroz, entre outras. Diferem em suas propriedades estruturais e químicas devido a diferentes proporções de amilose e amilopectina conforme Tabela 2.1. (BOBBIO; BOBBIO, 1995) Esse carboidrato possui diversas vantagens como: ser renovável, possuir custo relativamente baixo, e é um importante segmento da economia que pode ser convertido quimicamente, fisicamente e biologicamente em compostos úteis à indústria. (BASTOS, 2010)

Tabela 2.1 Conteúdo de amilose e amilopectina de amidos naturais

Fonte vegetal	Amilose [%]
Arroz ^a	15-25
Aveia ^c	16-33
Batata ^a	23
Inhame ^b	30
Mandioca ^a	16-20
Milho ^a	25
Trigo ^a	20

Fonte: a - GARCIA, 1999; b – ALVES; GROSSMANN; SILVA, 1999 e c – WANG; WHITE, 1994

O amido de mandioca despertou interesse por pesquisadores brasileiros na produção de embalagens biodegradáveis (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010; PELLICANO; PACHEKOSKI; AGNELLI, 2009; HENRIQUE; CEREDA; SARMENTO, 2008), mesmo porque a produção de mandioca no Brasil está em torno de 500 mil toneladas por ano, sendo o Paraná o maior produtor do país (70%). (ABAM, 2014)

2.4 AMIDO TERMOPLÁSTICO (TPS)

O amido granular não possui característica termoplástica. No entanto, quando submetido à pressão, cisalhamento, temperaturas na faixa de 90-180 °C e na presença de um plastificante como água e/ou glicerol, o amido se transforma em um material fundido. Nesse fundido, as cadeias de amilose e amilopectina estão intercaladas, e a estrutura semicristalina original do grânulo é destruída. Esse material é denominado amido termoplástico (TPS) ou amido desestruturado ou amido plastificado. (AVÉROUS, 2004)

A destruição da organização dos grânulos de amido pode ser por meio da gelatinização ou a fusão. A gelatinização é a transformação irreversível do amido granular em uma pasta visco elástica, fenômeno que acontece na presença de excesso de água e leva à destruição da cristalinidade e da ordem molecular do grânulo através do rompimento das ligações de hidrogênio que, inicialmente, mantinham a integridade deste. Por outro lado, quando o amido é aquecido na presença de pequenas quantidades de água, o fenômeno que indica o rompimento dos seus grânulos é conhecido como fusão, e requer temperaturas bem maiores para atingir a gelatinização. Após a gelatinização, as moléculas de amido podem começar a se reassociar através de ligações de hidrogênio, beneficiando a formação de uma estrutura mais ordenada, que sob condições favoráveis, pode formar uma estrutura novamente cristalina. Esse conjunto de alterações é conhecido como retrogradação ou recristalização. (ZOBEL, 1964)

Os plastificantes são geralmente, moléculas pequenas, pouco voláteis que são adicionadas aos polímeros de alto peso molecular para amolecê-los ou abaixar sua Tg durante o processamento, ou para lhe adicionar uma flexibilidade ou extensibilidade semelhante a da borracha. (MATHEW; DUFRESNE, 2002) O amido natural apresenta Tg acima de sua temperatura de degradação, sendo necessário adicionar um plastificante para diminuir sua temperatura de fusão para realizar seu processamento. Os plastificantes mais usados para o amido são: a água e o glicerol. (DA RÓZ *et al.*, 2006; MATHEW; DUFRESNE, 2002)

Os TPS apresentam fracas propriedades mecânicas e alta sensibilidade à umidade, que são os principais fatores limitantes na sua aplicação. As propriedades dos TPS são afetadas principalmente pelas condições de processamento, pelo teor de plastificante e pela cristalinidade. (CORRADINI *et al.*, 2007)

Uma das formas encontradas para melhorar as propriedades do amido e foi empregada com sucesso na produção de produtos industriais é a mistura do amido com outros polímeros para dar origem as blendas poliméricas. (SWACH; AVÉROUS, 2004) Comparada ao desenvolvimento de novos materiais, as blendas apresentam baixo custo, e conferem grande versatilidade à indústria de transformação de plástico.

2.5 POLIETILENO

O polietileno (PE) é uma resina termoplástica amplamente utilizada em todo o mundo, pois apresenta excelente resistência química e também baixo custo comparado a outros plásticos. O PE é facilmente processado por injeção e extrusão, comercialmente é utilizado na fabricação de embalagens alimentícias, brinquedos, material hospitalar e uma variedade de outras coisas. O polietileno é limitado apenas por apresentar baixo módulo de elasticidade e baixo ponto de fusão. (BAKER, 2000) Ele é um polímero parcialmente cristalino, flexível, cujas propriedades são acentuadamente influenciadas pela quantidade relativa das fases amorfa e cristalina.

A estrutura do polietileno é a mais simples dentre os hidrocarbonetos poliméricos. Sua estrutura planar obedece a conformação zig-zag, sendo constituído pela repetição do monômero $-(CH_2)_n-$ e finalizado com grupos CH_3 . O comprimento das ligações de carbono é de $1,54 \times 10^{-7} \mu m$, e o ângulo de ligação entre os mesmos é de $109,5^\circ$. (YOUNG; LOVELL, 1991)

Dependendo das condições reacionais e do sistema catalítico empregado na polimerização, cinco tipos diferentes de polietileno podem ser produzidos: (YOUNG; LOVELL, 1991)

- Polietileno de baixa densidade (PEBD ou LDPE);
- Polietileno de alta densidade (PEAD ou HDPE);
- Polietileno linear de baixa densidade (PELBD ou LLDPE);
- Polietileno de ultra-alto peso molecular (PEUAPM ou UHMWPE);
- Polietileno de ultra-baixa densidade (PEUBD ou ULDPE);

O polietileno de alta densidade (PEAD) é o tipo de polietileno mais utilizado na confecção de compósitos reforçados com fibras. O PEAD é um polímero altamente linear e sua estrutura compacta lhe confere uma alta densidade. O polietileno de alta densidade (PEAD) é um polímero linear obtido a partir do eteno em um processo catalítico denominado Ziegler-Natta. (HULL, 1981)

O polietileno de baixa densidade (PEBD) é um polímero parcialmente cristalino (50 – 60%), cuja temperatura de fusão (T_m) está na região de 110 a 115 °C. A espectroscopia na região do infravermelho revelou que o polietileno de baixa densidade contém cadeias ramificadas o que lhes confere um menor grau de cristalinidade do que o PEAD. (BILLMEYER, 1984)

O PEBD tem uma combinação única de propriedades: tenacidade, alta resistência ao impacto, alta flexibilidade, boa processabilidade, estabilidade e propriedades elétricas notáveis. As propriedades físicas do PEBD são apresentadas no Tabela 2.2, em que os valores aparecem em intervalos devido à dependência da temperatura e da densidade. (DOAK, 1986)

Tabela 2.2 Propriedades Físicas do PEBD

Propriedade	Método ASTM	PEBD
Densidade, g/cm ³	D 792	0,912-0,925
Temperatura de fusão cristalina, °C	-----	102-112
Índice de refração, nD	D 542	1,51-1,52
Tração no escoamento, Mpa	D 638	6,2-11,5
Alongamento no escoamento, %	D 638	100-800
Resistência à tração, Mpa	D 638	6,9-16
Alongamento máximo, %	D 638	100-800
Módulo elástico, Mpa	D 638	102-240
Dureza, Shore D	D 676	40-50

Fonte: (DOAK, 1986)

O PEBD é aplicado como filmes para embalagens industriais e agrícolas, filmes destinados a embalagens de alimentos líquidos e sólidos, filmes laminados e plastificados para alimentos, embalagens para produtos farmacêuticos e hospitalares, brinquedos e utilidades domésticas, revestimento de fios e cabos, tubos e mangueiras. (BAKER, 2000)

2.6 NANOSÍLICA SILANIZADA

Blendas imiscíveis apresentam alta tensão interfacial e fraca adesão entre a matriz e a fase dispersa. A adição de pequenas quantidades de um terceiro componente à blenda imiscível pode alterar a energia interfacial e a dispersão entre as fases, atuando como um agente compatibilizante. Os agentes compatibilizantes geralmente são copolímeros em bloco ou enxertados e podem provocar um decréscimo no tamanho da fase dispersa e modificar a tenacidade do material em relação ao termoplástico. (BARRA *et al.*, 2003)

A partir disto foi utilizado neste trabalho a nanosílica silanizada como compatibilizante. Uma sílica de alta pureza tratada com hexametildisilazano. O tratamento substitui muitos dos grupos hidroxila da superfície da sílica pirogênica por grupos trimetilsilil, o que torna a sílica extremamente hidrofóbica. (CABOT, 2015) A nanosílica silanizada tem sido empregada em adesivos, selantes, tintas, toners e para fabricação de produtos de cuidados de pele e beleza. (CABOT, 2015)

Ramzy *et al.*, 2014, Dongli *et al.*, 2013 , Fang *et al.*, 2012, Friedrich *et al.*, 2006, usou sílica nanoparticulada para alterar propriedades mecânicas, térmicas, reológicas e de absorção de umidade em compósitos de matriz polimérica.

Neste contexto, utilizou-se a nanosílica silanizada como compatibilizante para avaliar a melhoria nas propriedades mecânicas e aumento da hidrofobicidade das blendas.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Obter blendas de PEBD e TPS com composição que apresente propriedades similares ao do PEBD, porém com características biodegradáveis.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter um polímero biodegradável a base de amido termoplástico com características hidrofóbicas utilizando nanosílica silanizada;
- Estudar as propriedades de absorção e solubilidade em água e ângulo de contato do amido modificado;
- Avaliar a influência da quantidade de nanosílica e glicerol na obtenção do amido hidrofóbico utilizando planejamento estatístico e otimizar as condições de processamento;
- Preparar blendas de amido modificado e PEBD para avaliar suas propriedades mecânicas, morfológicas e térmicas;
- Avaliar a influência da adição de nanosílica silanizada nas propriedades mecânicas, de absorção e solubilidade em água, ângulo de contato e biodegradabilidade das blendas de PEBD/TPS.

4 MATERIAIS E MÉTODO

4.1 MATERIAIS

- Amido de mandioca doado pela INPAL S.A. Indústria Química, localizada na região de São Tomé – Paraná;
- Nanosílica Silanizada (nSS) TS-530 da CAB-O-SIL®;
- Glicerol (Nuclear);
- Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) cedido pela Gaplast Indústria e Comércio de Artefatos Plásticos, localizada em Maringá;
- Terra preta adubada.

4.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE AMIDO PLASTIFICADO

Para produzir um polímero biodegradável com características hidrofóbicas foi utilizada a técnica de extrusão. Quarenta e oito horas antes de processar as amostras na extrusora, o amido puro foi macerado com glicerol. Após vinte quatro horas, parte deste material foi separado e macerado novamente com diferentes proporções de nanosílica silanizada conforme Tabela 4.2. Em seguida, as amostras foram processadas em uma extrusora de rosca dupla MiniLab II HAAKE Rheomex CTW 5. A velocidade de extrusão foi mantida entre 50 e 100 rpm e a temperatura foi de 140 °C. Após a extrusão obteve-se o amido termoplástico em formato de pellets para ser analisado através do estudo fatorial 2^2 com ponto central para determinar a influência da quantidade de nSS e glicerol nas amostras extrudadas.

4.2.1 Planejamento Fatorial

Foi utilizado neste estudo o planejamento fatorial completo 2^2 com ponto central, variando-se os níveis quantidade de nSS e glicerol, para avaliar a influência e interação desses fatores na obtenção do TPS com características hidrofóbicas. Os dados estatísticos foram analisados usando o programa de computador Design-Expert®. Na Tabela 4.1 são apresentados os níveis inferiores (-1) e superiores (+1) e os pontos centrais (0) das variáveis Nanosílica Silanizada (A) e Glicerol (B). Todos os experimentos foram realizados em duplicata e em ordem aleatória, o que gerou um total de 12 experimentos,

como mostrado na Tabela 4.2. Nesta tabela também são apresentadas as nomenclaturas de cada amostra e as condições utilizadas para cada experimento.

Tabela 4.1 Fatores e níveis dos fatores utilizados no planejamento fatorial 2^2 completo para o amido hidrofóbico

Fator	Nome	Unidade	Tipo	Nível (-1)	Nível (0)	Nível (+1)
A	Sílica	%	numérica	1,0	3,0	5,0
B	Glicerol	%	numérica	30,0	35,0	40,0

Tabela 4.2 Planejamento fatorial completo 2^2 , estudo em duplicata com ponto central

Amostras	Fatores	
	A	B
	Sílica [%]	Glicerol [%]
TPS_30G/1Si 01	(-1) 1,0	(-1) 30,0
TPS_30G/1Si 02	(-1) 1,0	(-1) 30,0
TPS_30G/5Si 01	(+1) 5,0	(-1) 30,0
TPS_30G/5Si 02	(+1) 5,0	(-1) 30,0
TPS_40G/1Si 01	(-1) 1,0	(+1) 40,0
TPS_40G/1Si 02	(-1) 1,0	(+1) 40,0
TPS_40G/5Si 01	(+1) 5,0	(+1) 40,0
TPS_40G/5Si 02	(+1) 5,0	(+1) 40,0
TPS_35G/3Si 01	(0) 3,0	(0) 35,0
TPS_35G/3Si 02	(0) 3,0	(0) 35,0
TPS_35G/3Si 03	(0) 3,0	(0) 35,0
TPS_35G/3Si 04	(0) 3,0	(0) 35,0

As amostras processadas geraram resultados para o planejamento fatorial através dos ensaios de absorção e solubilidade em água e ângulo de contato. Também foi realizada microscopia eletrônica de varredura (MEV) para analisar a morfologia e a dispersão da nSS na amostra e análise gravimétrica.

4.2.2 Caracterização do Amido

4.2.2.1 Absorção de Água

O ensaio de absorção de água foi realizado em triplicata para o TPS puro e para o TPS com compatibilizante nSS. As amostras foram secas até a massa constante em

dessecador com sílica gel, depois deste processo as amostras foram mantidas em um ambiente com a umidade controlada em 75% de acordo com a norma ASTM-E-104-85. As massas das amostras foram analisadas de forma cronológica até manter-se constante. Assim, a medida de absorção de água foi calculada pela Equação 4.1 e pela ponderação dos resultados de três amostras de cada formulação.

$$Ab_{H_2O} (\%) = \left(\frac{M_U - M_S}{M_S} \right) \times 100 \quad \text{Equação 4.1}$$

Em que:

- Ab_{H_2O} é absorção de água do polímero em porcentagem;
- M_U é a massa úmida do polímero em intervalos sucessivos de tempo;
- M_S é a massa seca do polímero

4.2.2.2 Solubilidade em Água

A análise de solubilidade em água foi realizada em triplicata, seguindo o método proposto por GONTARD *et al.*, 1994. As amostras foram secas em estufa de circulação e renovação de ar por um período de 24 horas, a 105°C, após o processo a massa seca inicial foi obtida. As amostras foram imersas em 50 ml de água destilada, mantidas sob agitação constante por 48 horas à temperatura ambiente (~30°C). Após esse período, os fragmentos de filme restantes foram então retirados do banho e secos em estufa (105°C, 24 horas) para determinação da massa seca final. A solubilidade foi expressa de acordo com a Equação 4.2:

$$\text{Material Solubilizado} (\%) = \frac{M_{Si} - M_{Sf}}{M_{Sf}} \times 100 \quad \text{Equação 4.2}$$

Em que:

- M_{Si} é a massa seca inicial da amostra;
- M_{Sf} é a massa seca final da amostra.

4.2.2.3 Ângulo de Contato

Para avaliação do ângulo de contato foi necessário obter filmes a partir dos pellets de TPS. Para obtenção dos filmes utilizou-se uma prensa hidráulica com aquecimento, no qual as amostras foram aquecidas por três minutos à temperatura de 140°C e em seguida

foram submetidas à pressão de 1.10^3 kgf/cm^2 e permaneceram sob esta condição até o filme polimérico retornar a temperatura ambiente.

O ângulo de contato com água é uma técnica utilizada para observar a hidrofobicidade de materiais, o qual determina o grau de caráter hidrofílico-hidrofóbico por meio do ângulo estabelecido entre a gota d' água e a superfície do material, sendo que quanto maior o ângulo formado maior será a hidrofobicidade do material. (LONG *et al.*, 2005)

4.2.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A superfície de fratura das amostras foi investigada utilizando um equipamento marca Shimadzu, modelo SS550. As amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido e posteriormente recobertas por uma fina camada de ouro.

4.2.2.5 Análise Gravimétrica

A quantidade de cinzas presente em cada amostra foi determinada por gravimetria. As amostras de TPS foram calcinadas para a aferição da quantidade de cinzas de nanosílica silanizada adicionadas em cada uma das amostras analisadas.

4.2.2.6 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) das partículas de nanosílica silanizada foi realizada no equipamento Shimadzu TGA-50, operando com uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ na faixa de temperatura de $25 - 1000^\circ\text{C}$, com fluxo de nitrogênio de $20 \text{ ml}/\text{min}$.

4.3 PREPARAÇÃO DAS BLENDA DE TPS/PEBD

As blendas com polietileno de baixa densidade (PEBD) e TPS foram obtidas em uma segunda etapa de extrusão, processando misturas nas proporções em massa descritas na Tabela 4.3 entre o polietileno e o TPS puro e com TPS modificado com nSS. O TPS utilizado para produção das blendas continha amido puro e com adição de 5% de partículas de nSS, ambos com 30% de glicerol.

Tabela 4.3 Nomenclatura para as diferentes formulações dos materiais e blendas

Amostras	Proporção em massa		
	PEBD [% m/m]	Amido Plastificado [% m/m]	Amido Plastificado com Sílica [% m/m]
TPS	-	100	-
PEBD	100	-	-
PE80A20	80	20	-
PE80AS20	80	-	20
PE60A40	60	40	-
PE60AS40	60	-	40
PE40A60	40	60	-
PE40AS60	40	-	60

Os pellets das amostras descritas na Tabela 4.2 foram cortados em dimensões semelhantes aos grãos de PEBD virgem para serem processados e fundidos na extrusora. A mesma foi parametrizada conforme descrito na seção 4.2 e transferidos diretamente para a máquina injetora para moldar os corpos de prova.

4.3.1 Processo de Injeção

Os corpos de prova para os ensaios mecânicos foram obtidos pelo processo de injeção utilizando a máquina injetora Thermo Scientific, modelo Mini Jet D638. A pressão de injeção foi de 500 bar durante 20 segundos em temperatura de 140 °C. A pressão de recalque foi de 300 bar durante 15 segundos. A notação adotada para os corpos de prova foi mantida a mesma informada na Tabela 4.3.

4.3.2 Caracterização das Blendas

Os ensaios de absorção e solubilidade em água das blendas PEBD/TPS foram realizados conforme procedimentos descritos nos itens 4.2.2.1 e 4.2.2.2.

4.3.2.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise de DSC foi obtido das blendas e das amostras de PEBD e TPS. Os ensaios foram realizados sob atmosfera de nitrogênio, taxa de aquecimento de 10°C/min, na faixa de temperatura de 25 – 300°C utilizando o equipamento SHIMADZU DSC50.

4.3.2.2 Difração de Raios-X (DRX)

As amostras de PEBD, TPS e suas formulações de blendas foram caracterizados por difração de raios-X utilizando equipamento Shimadzu D600 utilizando fonte de Cu, tensão de 40 kV, corrente de 35 mA em velocidade de 5°/min para traçar um gráfico Intensidade x Ângulo de Espalhamento.

4.3.2.3 Resistência à Tração

Os ensaios de tração foram realizados na máquina universal de ensaios - EMIC DL 10.000 com uma célula de carga de 5.000 N, velocidade de garra de 50 mm/min, segundo a norma ASTM D-638. Para cada formulação realizaram-se oito ensaios.

4.3.2.4 Resistência à Flexão

No ensaio de flexão seguiu-se a norma ASTM D – 790-00, método A, modo três pontas. Foram realizados oito ensaios para cada amostra, utilizando um equipamento EMIC DL 10.000, uma célula de carga de 10.000 N, com distância entre os suportes de 63 mm e velocidade de 20 mm/min.

4.3.2.5 Resistência ao Impacto Izod

Para os ensaios de impacto os corpos de prova foram entalhados e os testes realizados segundo a norma ASTM D 256-00, método A. Foram realizados cinco ensaios para cada amostra em um equipamento CEAST, modelo Resil Impactor Junior, com pêndulo de 2,7 J.

4.3.2.6 Dureza Shore D

As medições de dureza foram feitas em um durômetro digital Woltest, modelo GSD 702D, seguindo a norma ASTM 7456 obtendo-se os valores na escala Shore D, medindo-se sete pontos em cada amostra. Foi aplicada uma carga de cinco quilos durante 15 segundos de indentação.

4.4 TESTE DE BIODEGRADABILIDADE

O teste de biodegradabilidade foi realizado através da exposição dos materiais ao meio ambiente. Para isso, as amostras foram enterradas a uma profundidade de 30 cm em

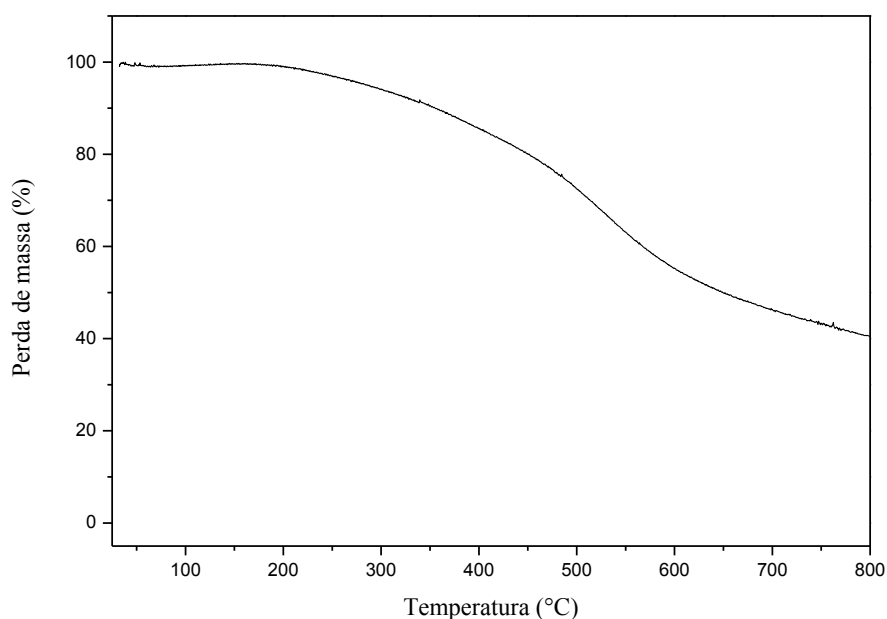
terra preta adubada. Após trinta e sessenta dias os corpos de provas foram retirados da terra e secos em estufa a 60°C. Ao final destes períodos analisou-se o impacto da exposição ambiental nas blendas através das técnicas de microscopia eletrônica de varredura e ensaio de resistência a tração e módulo de elasticidade.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA NANOSÍLICA SILANIZADA (nSS)

A análise termogravimétrica foi realizada para avaliar a estabilidade térmica das nanopartículas de sílica e possibilitar a escolha da melhor temperatura de processamento das blendas poliméricas. A curva de TG da nSS está apresentada na Figura 5.1, pode-se observar um estágio de degradação ocorrendo entre 190°C a 818°C referente à decomposição da matéria orgânica presente na capa da nSS, sendo que apresenta um $T_{máx}$ (temperatura onde a velocidade de perda de massa é máxima) em 532°C, temperatura elevada devido à estabilidade da ligação Si-CH₃. A quantidade de resíduo é referente ao óxido de silício.

Figura 5.1 Análise termogravimétrica (TG) das partículas nanosílica silanizada



5.2 ANÁLISE FATORIAL DO AMIDO MODIFICADO COM NANOSÍLICA

As respostas obtidas nos ensaios de absorção, solubilidade em água e ângulo de contato utilizados no delineamento experimental 2² com ponto central (Tabela 4.2) estão apresentadas na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 Respostas obtidas nos experimentos do planejamento fatorial completo 2²

AMOSTRAS	FATORES		RESPOSTAS		
	A Nanosílica [%]	B Glicerol [%]	Absorção de água [%]	Solubilidade [%]	Ângulo de contato [graus]
TPS_30G/1Si 01	(-1) 1,0	(-1) 30,0	16,9 ± 0,11	37,7±1,5	66,5 ± 1,7
TPS_30G/1Si 02	(-1) 1,0	(-1) 30,0	16,5 ± 0,37	33,6±0,8	70,0 ± 1,0
TPS_30G/5Si 01	(+1) 5,0	(-1) 30,0	17,0 ± 0,14	31,2 ± 0,7	91,8 ± 1,6
TPS_30G/5Si 02	(+1) 5,0	(-1) 30,0	17,0 ± 0,41	29,7 ± 0,7	83,6 ± 2,4
TPS_40G/1Si 01	(-1) 1,0	(+1) 40,0	19,8 ± 0,07	45,0 ± 0,3	85,4 ± 1,0
TPS_40G/1Si 02	(-1) 1,0	(+1) 40,0	20,0 ± 0,06	40,7 ± 0,8	80,0 ± 2,0
TPS_40G/5Si 01	(+1) 5,0	(+1) 40,0	19,5 ± 0,03	42,8 ± 1,5	89,1 ± 2,0
TPS_40G/5Si 02	(+1) 5,0	(+1) 40,0	19,1 ± 0,08	36,2 ± 0,5	87,3 ± 1,0
TPS_35G/3Si 01	(0) 3,0	(0) 35,0	18,5 ± 0,04	35,3 ± 0,7	72,5 ± 2,3
TPS_35G/3Si 02	(0) 3,0	(0) 35,0	17,4 ± 0,24	38,0 ± 0,4	83,7 ± 1,6
TPS_35G/3Si 03	(0) 3,0	(0) 35,0	18,5 ± 0,06	38,1 ± 2,2	81,2 ± 2,2
TPS_35G/3Si 04	(0) 3,0	(0) 35,0	18,3 ± 0,08	30,2 ± 1,9	77,5 ± 2,5

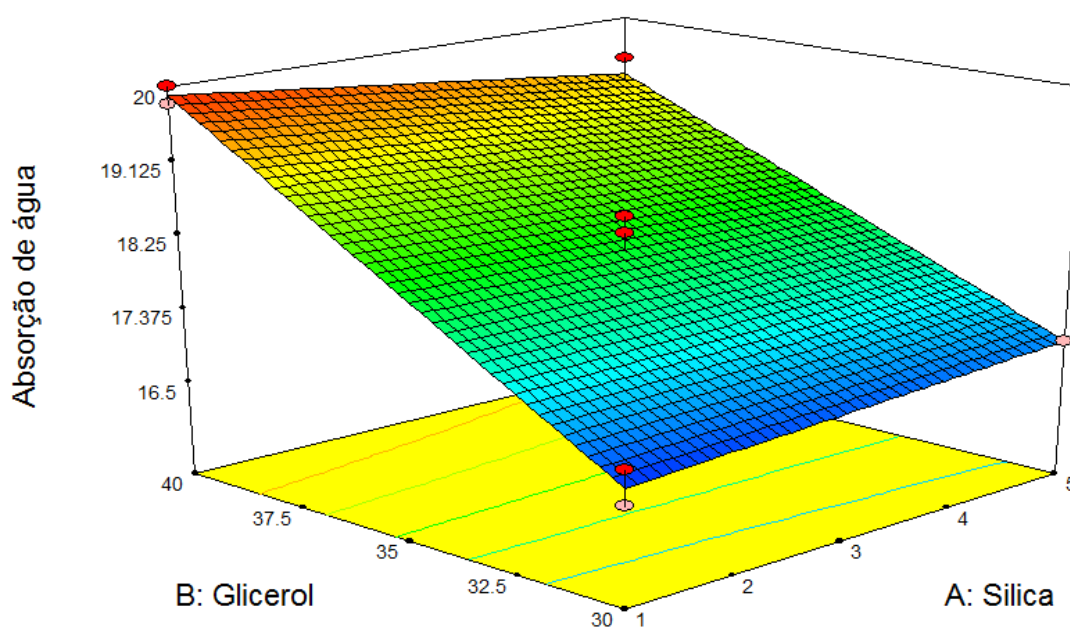
Os efeitos principais das variáveis, quantidade de nanosílica (A) e porcentagem de glicerol (B), assim como a combinação entre os fatores, nos valores de solubilidade, absorção e ângulo de contato, conforme planejamento descrito na Tabela 5.1 foram avaliados no software Design-Expert[®]. Para avaliar a confiabilidade dos modelos propostos utilizou-se a análise de variância (ANOVA), a partir da ANOVA observou-se que todos os modelos (Tabela 5.2, 5.3 e 5.4) ajustam-se bem aos dados experimentais, não apresentando falta de ajuste significativo.

Pela análise de variância do fatorial 2² para os dados do ensaio de absorção de água apresentada na Tabela 5.2, observa-se que a variável B – quantidade de glicerol apresentou-se estatisticamente significativa (p-valor <0,05), assim, quanto maior a quantidade de glicerol utilizada para a plastificação do amido, maior quantidade de água é absorvida. Já a variável A (quantidade de nSS) e a interação entre os fatores AB não são estatisticamente significativos para o modelo, pois pelo teste F apresentam p-valor muito maior que 0,05. Na Figura 5.2 é apresentada a superfície de resposta obtida para o modelo. Pode-se confirmar um aumento significativo na absorção de água com um acréscimo na porcentagem de glicerol.

Tabela 5.2 ANOVA obtida para o planejamento composto central com ajuste para os dados obtidos no ensaio de absorção de água

Absorção de água	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados	Valor F	Valor P
Modelo	15,57	3	5,19	36,07	0,0001
<i>A (Sílica)</i>	0,045	1	0,045	0,31	0,5935
<i>B (Glicerol)</i>	15,12	1	15,12	105,09	< 0,0001
<i>AB</i>	0,40	1	0,40	2,81	0,1374
<i>Erro Puro</i>	1,01	7	0,14		
Total	16,59	11			

Figura 5.2 Superfície de resposta obtida no fatorial 2^2 para o ensaio de absorção de água

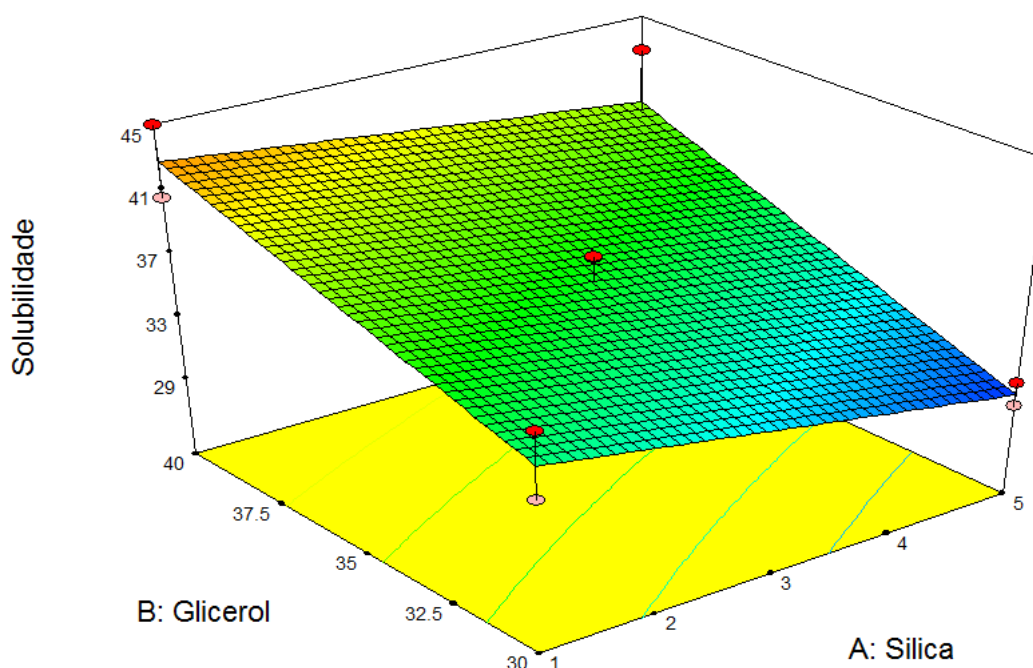


A Tabela 5.3 apresenta análise de variância do fatorial 2^2 para o ensaio de solubilidade. Observa-se que a variável A e a interação entre os fatores AB não apresentam nível de significância para o modelo (p -valor $>0,05$). Já a variável B apresentou-se estatisticamente significativa. Na Figura 5.3 é apresentada a superfície de resposta obtida, nota-se um aumento significativo da solubilidade do TPS com um acréscimo na porcentagem de glicerol.

Tabela 5.3 ANOVA obtida para o planejamento composto central com ajuste para o ensaio de solubilidade

Solubilidade	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados	Valor F	Valor P
Modelo	170,47	3	56,82	4,86	0,0391
<i>A (Silica)</i>	36,42	1	36,42	3,11	0,1210
<i>B (Glicerol)</i>	132,28	1	132,28	11,31	0,0120
<i>AB</i>	1,78	1	1,78	0,15	0,7083
<i>Erro Puro</i>	81,89	7	11,70	0,66	
Total	260,03	11			

Figura 5.3 Superfície de resposta obtida no fatorial 2^2 para o ensaio de solubilidade



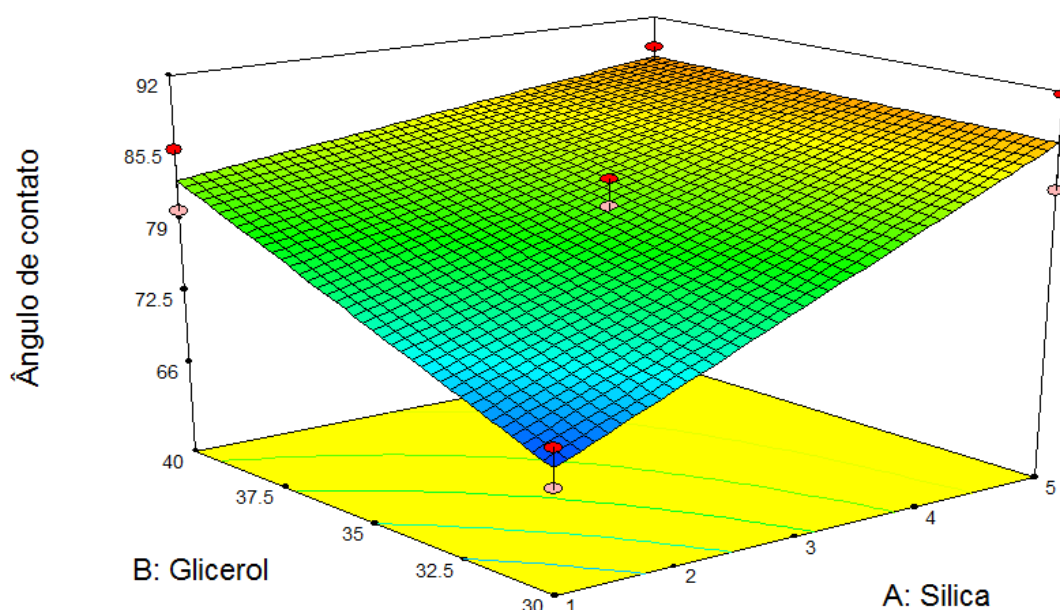
Análise de variância do fatorial 2^2 gerada a partir dos dados do ensaio de ângulo de contato (Tabela 5.4) apresenta significância estatística tanto para a nSS (variável A) como para o glicerol (variável B). Entretanto, observa-se que a quantidade de nSS teve maior influência para modelo, pois pelo teste F nota-se um p-valor muito menor que 0,05. Na superfície de resposta ilustrada na Figura 5.4 observa-se que valores maiores de ângulo de contato são obtidos com cerca de 5% de nSS. A inserção de grupamentos apolares, presentes na nSS e na superfície do TPS faz com que o ângulo de contato aumente. (THIRÉ; SIMÃO; ANDRADE, 2003) Desta forma, ocorre uma mudança das suas características de hidrofobicidade.

O maior valor de ângulo de contato foi de $91,8^\circ$ para a amostra TPS_30G/5Si, valor 33,3% superior quando comparado ao do TPS puro ($61,2^\circ$).

Tabela 5.4 ANOVA obtida para o planejamento composto central com ajuste para os resultados de ângulo de contato

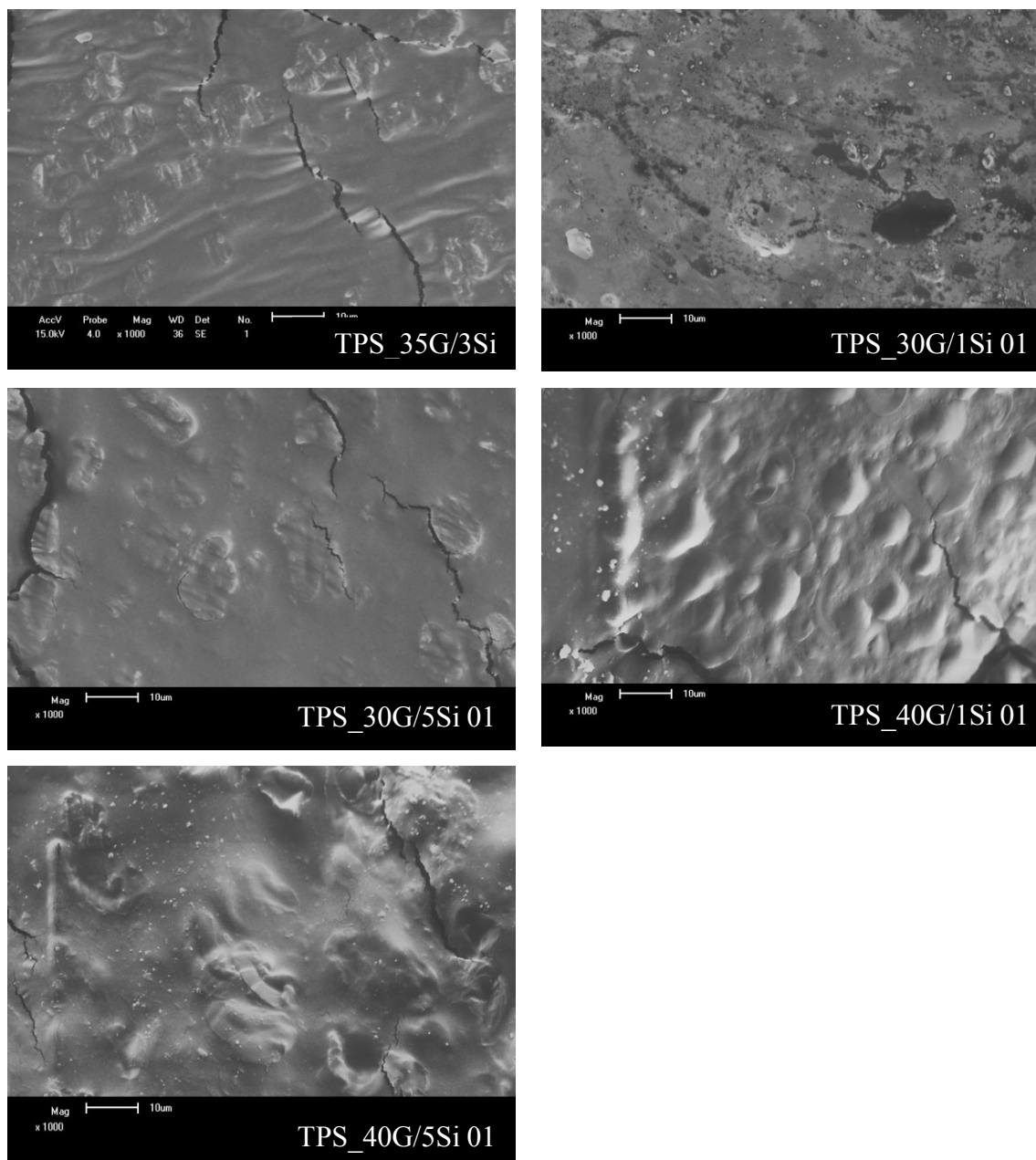
Ângulo de contato	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados	Valor F	Valor P
Modelo	520,30	3	173,43	9,55	0,0072
<i>A (Silica)</i>	311,25	1	311,25	17,15	0,0043
<i>B (Glicerol)</i>	111,75	1	111,75	6,16	0,0421
<i>AB</i>	97,30	1	97,30	5,36	0,0538
<i>Erro Puro</i>	127,07	7	18,15		
Total	671,18	11			

Figura 5.4 Superfície de resposta obtida no fatorial 2^2 para o ensaio de ângulo de contato



Os resultados obtidos no planejamento fatorial podem ser mais bem compreendidos se analisando a morfologia das amostras. Na Figura 5.5 está apresentada a superfície de fratura das amostras de TPS modificados conforme condições apresentadas na Tabela 5.1. Observa-se que a amostra que contém 5% de nSS e 40% de glicerol (TPS_40G/5Si) apresentou uma melhor dispersão de nSS na matriz polimérica. Este resultado justifica os maiores valores de ângulo de contato apresentado por esta amostra. No entanto, para os ensaios de absorção e solubilidade o caráter hidrofílico do glicerol prevaleceu em relação a melhor dispersão e maior quantidade de nSS. Desta forma, como os dois fatores apresentaram-se significativo na definição do caráter hidrofóbico do TPS optou-se por trabalhar com as amostras contendo 5% de nSS e 30% de glicerol na preparação das blendas com polietileno.

Figura 5.5 Microscopia eletrônica de varredura para as formulações geradas pelo estudo fatorial



5.3 ANÁLISE DE CINZAS (GRAVIMÉTRICA)

Os resultados da análise gravimétrica das amostras de TPS com nSS são apresentados na Tabela 5.5. É possível afirmar, pelos resultados do teste de gravimetria que a quantidade de nSS encontrada foi abaixo do valor teórico, sendo que a amostra mais se aproximou do valor teórico foi o TPS_30G/5Si. As outras amostras apresentaram entre 62 a 65% do valor teórico. Este fato pode estar associado à dificuldade de dispersar a nSS na matriz de TPS, além disso, essa perda pode estar atrelada ao processo de extrusão.

Tabela 5.5 Análise gravimétrica das amostras de TPS com nanosílica silanizada

Amostras	Partículas de nanosílica silanizada	
	Valor teórico [%]	Valor Real [%]
TPS_30G/1Si	1	1,05 ± 0,12
TPS_30G/5Si	5	4,00 ± 0,01
TPS_35G/3Si	3	2,50 ± 0,03
TPS_40G/1Si	1	0,84 ± 0,01
TPS_40G/5Si	5	4,06 ± 0,01

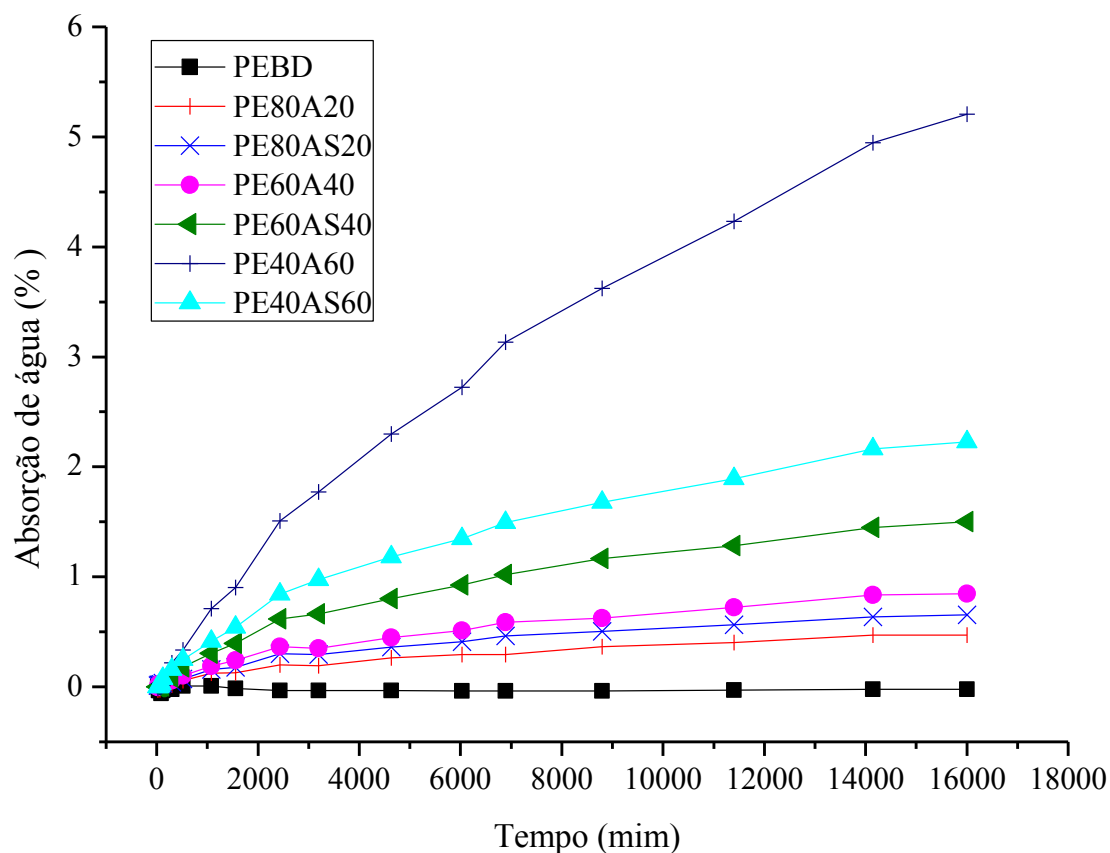
5.4 BLENDDAS DE PEBD E TPS MODIFICADO COM NANOSÍLICA SILANIZADA

O trabalho teve como objetivo preparar blendas poliméricas a base de PEBD e TPS, sendo estes nomeados conforme Tabela 4.3. Os materiais puros de TPS e PEBD foram também caracterizados para efeito de comparação com as blendas. Porém, o TPS puro apresentou dificuldades para ser processado por extrusão e injeção, resultando uma quantidade insuficiente de amostras para realizar todos os ensaios, principalmente os ensaios mecânicos, devido à exigência das dimensões dos corpos de prova.

5.4.1 Análise de Absorção em Água

Na Figura 5.6 são apresentados os resultados de absorção de água no período de 16000 minutos (266,6 horas) de ensaio verificou-se que o PEBD puro não absorveu quantidade significativa de água durante o período. As demais amostras apresentaram valores de absorção baixos entre 0,5 e 1,5%, com pequenas variações no decorrer do tempo. As blendas com maior quantidade de TPS (PE40A60 e PE40AS60) apresentaram um aumento significativo na absorção de água quando comparada com as outras formulações. No entanto, todas as amostras apresentaram absorção de água bem inferior ao TPS puro, que apresenta 18,2% de absorção de água. Outro aspecto a ser observado é que adição de nSS contribuiu como uma barreira para absorção de água, pois a amostra PE40AS60 absorveu 42,6% menos água do que a amostra PE40A60.

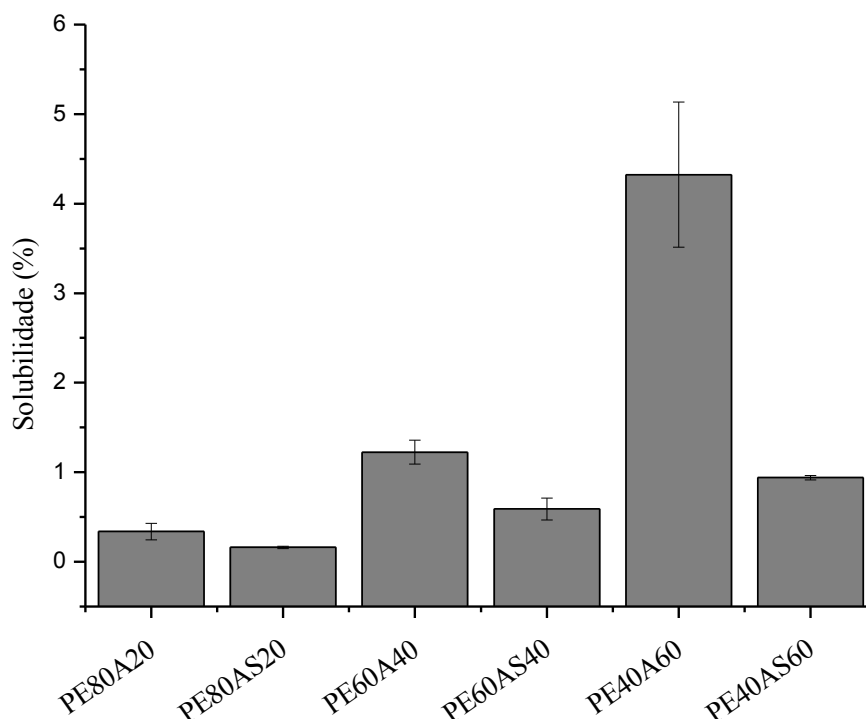
Figura 5.6 Ensaio de absorção de água nas formulações de blendas



5.4.2 Análise de Solubilidade em Água

De acordo com a Figura 5.7, a solubilidade em água diminui com o aumento de polietileno na mistura, o que é esperado, uma vez que o PEBD não apresenta solubilidade em água. O maior valor de solubilidade encontrado foi na blenda PE40A60, cuja sua formulação possui a maior quantidade de TPS puro. Observa-se na Figura 5.7 que todas as blendas compostas com nSS como compatibilizante apresentaram características hidrofóbicas superiores em relação as blenda com TPS puro. Esta diferença é mais evidente com o aumento da quantidade de TPS na amostra. Desta maneira, destaca-se a ocorrência da diminuição do caráter hidrofílico do TPS com a adição de nSS, pois os grânulos deste ficaram protegidos na matriz polimérica do polietileno, indicando uma forte interação.

Figura 5.7 Ensaio de solubilidade nas formulações de blendas

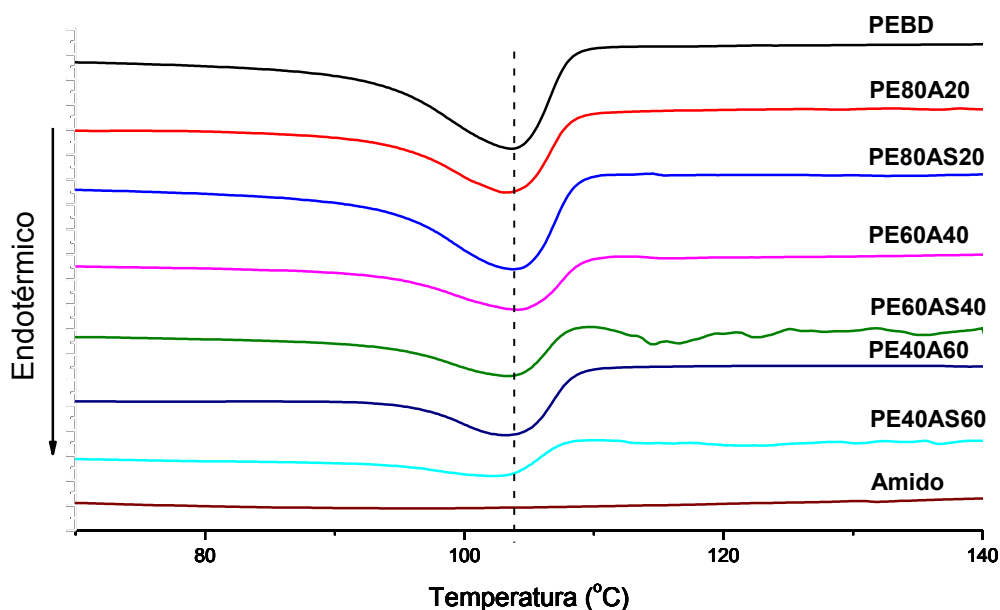


5.4.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Analisando as curvas de DSC na Figura 5.8, verifica-se as transições térmicas para o PEBD, TPS e suas respectivas formulações de blendas. Referente ao processo de fusão do PEBD notou-se a presença de picos endotérmicos em torno de 104 °C. A adição de TPS e nSS nas formulações não alteraram consideravelmente a temperatura de fusão das blendas, fenômeno também encontrado em estudo realizado com poliestireno (PS) e TPS. (CHANG; KARIM; SEOW, 2006)

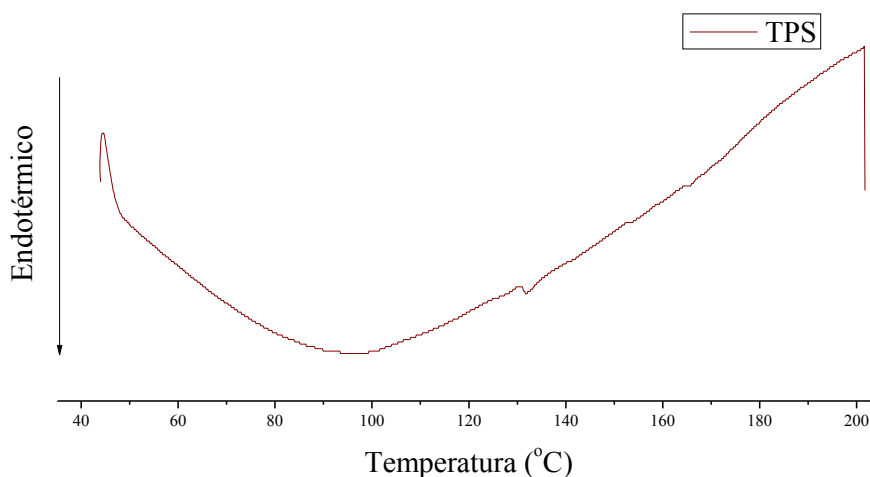
Na Figura 5.8, observa-se a presença de alguns picos menores após a temperatura de 110 °C, possivelmente as cadeias menores dos dois componentes fundiram a temperaturas inferiores, sendo que as mesmas possuíam energia suficiente para provocar a formação do pico. Entretanto, essa alteração pode estar relacionada a concentração de compatibilizante, uma vez que as amostras contendo partículas de nSS apresentaram maior variação, principalmente na blenda PE60AS40.

Figura 5.8 Curvas de DSC das amostras analisadas



A curva de DSC do TPS foi ampliada e ilustrada na Figura 5.9, pode-se notar que o pico endotérmico em 95 °C, que pode estar relacionado ao processo de gelatinização do amido, processo no qual os grânulos de amido são aquecidos na presença de água fazendo com que os grânulos de amido inchem, quebrando a organização cristalina e formando regiões amorfas. (GOZZO, 2008; PIMENTEL, 2007)

Figura 5.9 Curva de DSC ampliada para amostra de TPS



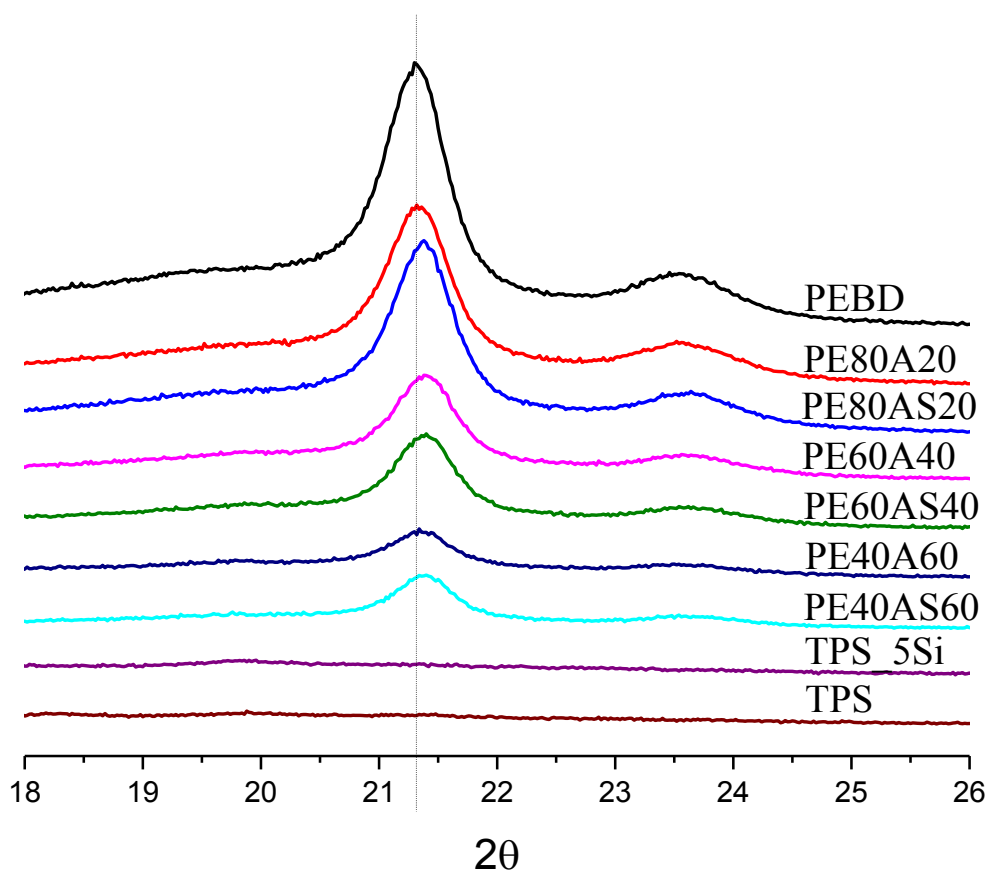
5.4.4 Difração de Raios-X (DRX)

Como pode ser observado na Figura 5.10, o difratograma de raio-X do PEBD apresenta dois picos intensos nos ângulos de incidência 2θ de $21,4^\circ$ e $23,7^\circ$ que são

correspondentes aos planos cristalinos (110) e (200), respectivamente. No estudo com blendas de TPS e PEBD compatibilizadas com ácido cítrico notou-se que o PEBD apresentou pico de maior intensidade no ângulo de incidência de 22° , valor próximo ao resultado encontrado neste trabalho. (MIRANDA; CARVALHO, 2011)

Para as formulações de blendas, nota-se que ocorre uma redução da intensidade dos picos à medida que aumenta a concentração de TPS puro e de TPS com nanopartículas de nSS na blenda. Nota-se também que a adição de nSS nas blendas não incidiu em mudanças expressivas na difração padrão e na intensidade dos picos. Esse fenômeno também foi observado na pesquisa de Miranda e Carvalho (2011) mesmo utilizando compatibilizantes distintos.

Figura 5.10 Curvas de DRX das amostras analisadas

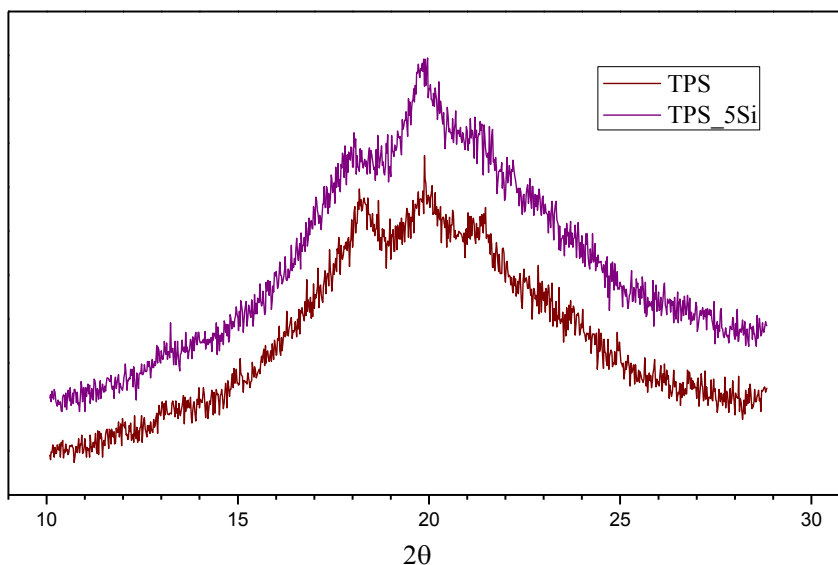


Para melhor visualização dos picos das amostras de TPS puro e de TPS com nSS, estas foram ampliadas e apresentadas na Figura 5.11.

De acordo com a literatura o amido de mandioca apresenta cristalinidade tipo C (combinação do tipo A + B), com picos de incidência próximos de 2θ de $15,3^\circ$; $17,3^\circ$; $18,3^\circ$; 22° e $23,5^\circ$. (HUANG *et al.*, 2007; ZOBEL, 1998) Conforme Figura 5.11, pode-se notar a

presença destes picos no difratograma do amido de mandioca. Pequenas variações destes valores no ângulo de 2θ podem estar atrelados ao processo de extrusão. Da Róz *et al.* (2012) estudou blendas de TPS com 30% de glicerol e copolímero de etileno-acetato de vinilo modificados por hidrólise e observou na análise de difração de raios-X que o pico principal do ângulo de difração do TPS foi de $19,7^\circ$, corroborando com este estudo.

Figura 5.11 Curvas de DRX ampliada para amostra de TPS e TPS_5Si



5.4.5 Ensaio de Tração

O comportamento mecânico dos materiais pode ser marcado pela resposta que este apresenta frente a ação de uma força. Quando uma força é exercida sobre um corpo sólido, este tenderá a sofrer uma deformação. Segundo Callegarin (1997), filmes obtidos a partir de polímeros naturais apresentam valores baixos de resistência mecânica, comparativamente com os materiais sintéticos. No entanto, é possível melhorar o desempenho mecânico dos polímeros naturais através de misturas com materiais sintéticos, desde que estes apresentem uma boa interação. Nas Figura 5.12, 5.13 e 5.14 estão apresentados os resultados obtidos a partir dos ensaios de resistência a tração para as blendas PEBD/TPS. Na Figura 5.12 têm-se os valores para a tensão na força máxima, que mostra uma diminuição gradativa dos valores de tensão para as blendas com o aumento da quantidade de TPS, ficando mais evidente na blenda PE40A60. Este fato corrobora com estudo realizado por Rosa, Franco e Calil (2001) que preparou diversas misturas poliméricas, contendo diferentes teores de amido, com Policaprolactona (PCL),

Polihidróxibutirato (PHB) e um copolímero Poli (hidróxibutirato-co-valerato) (PHBV) na qual a incorporação do amido, de uma maneira geral, reduziu os valores da tensão de tração na ruptura. Em outro trabalho com blendas de amido de mandioca e PHBV/Ecoflex®, notou-se que a adição de 30% de amido de mandioca à blenda PHBV/Ecoflex® (70/30) fragiliza o composto polimérico, sendo que a adição de amido leva a uma redução das propriedades mecânicas (aumento do módulo de elasticidade e diminuição da tensão de ruptura). (PELLICANO; PACHEKOSKI; AGNELLI, 2009)

É possível observar que para as amostras que contêm o compatibilizante a resistência a tração é sempre superior a mesma formulação sem a adição de nSS, indicando uma melhor interação entre o TPS e o PEBD. Isso pode ser verificado na blenda PE80AS20 que obteve no ensaio de tração o melhor resultado para tensão na força máxima (8,5 Mpa), valor 25,4% inferior ao do PEBD puro analisado (11,4 Mpa).

Nos resultados obtidos para a variação do alongamento na ruptura (Figura 5.13) observa-se uma diminuição nos valores de alongamento quando é adicionada uma proporção maior de amido. A adição de nSS faz com que haja um aumento na rigidez das blendas comparativamente as blendas preparadas sem adição de nSS. Como consequência deste resultado, os valores de módulo elástico aumentam conforme eleva-se a dosagem de nSS (Figura 5.14). Na pesquisa realizada por Chow *et al.* (2003) com Poliamida 6 (PA6)/Polipropileno (PP)/argila sem e com o compatibilizante de polipropileno enxertado com anidrido maléico (PPgMA) observaram que há o aumento do módulo e da resistência à tração e conseqüentemente da rigidez do sistema com o aumento do teor de argila e com a adição do PPgMA.

Figura 5.12 Ensaio de resistência a tração: tensão máxima na ruptura

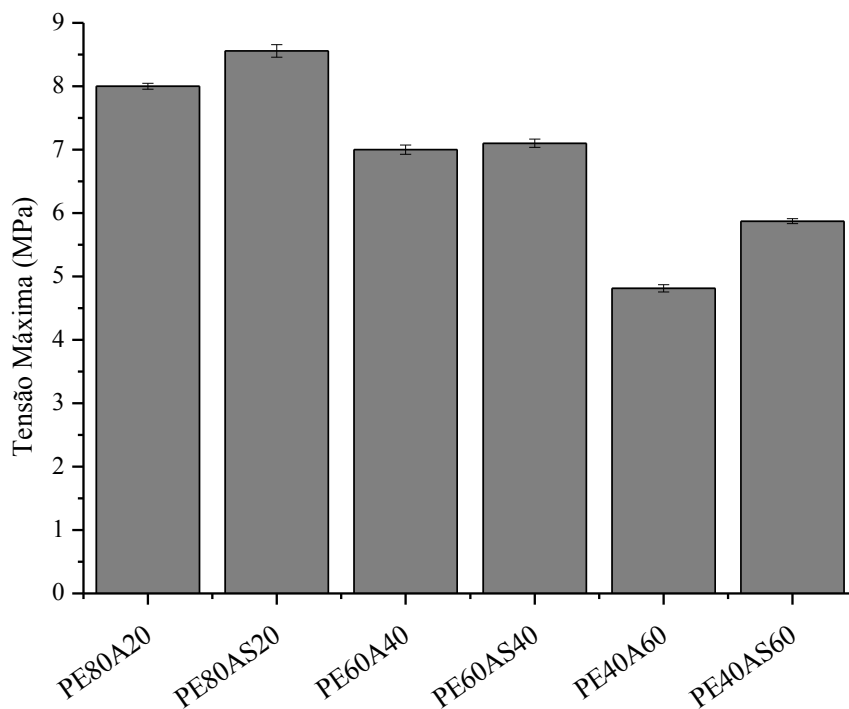


Figura 5.13 Ensaio de resistência a tração: alongamento na ruptura

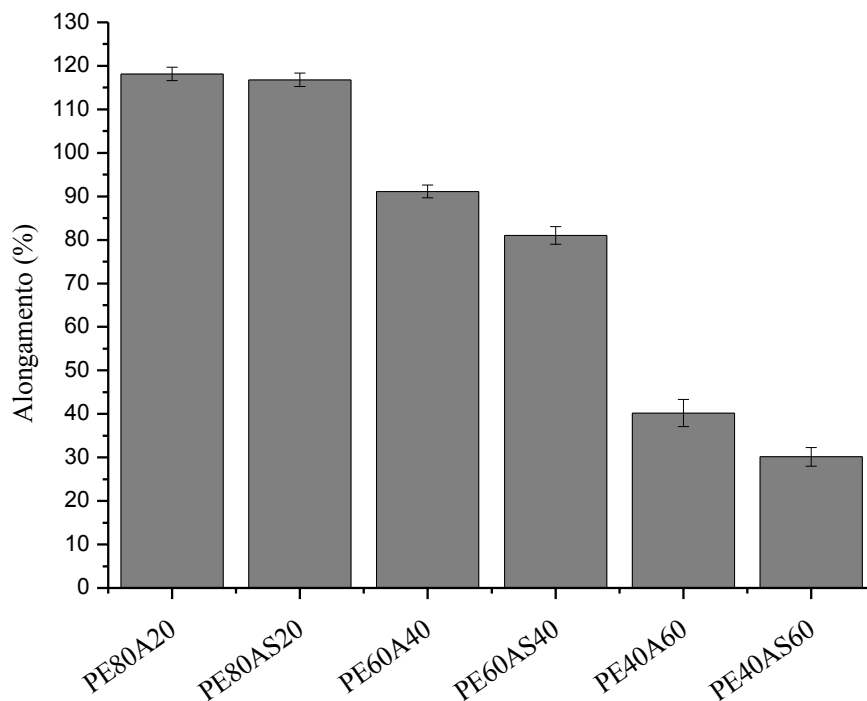
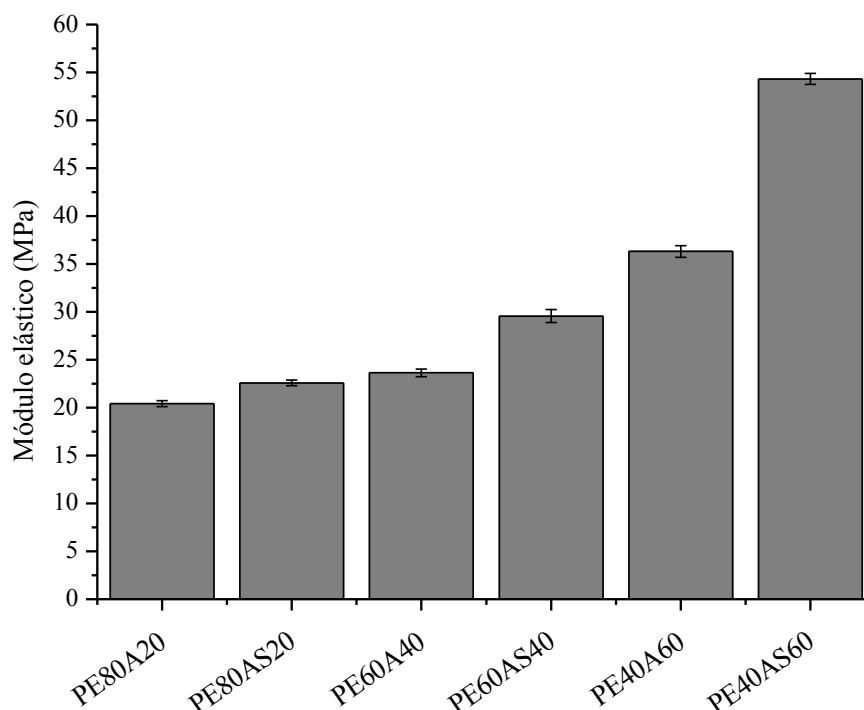


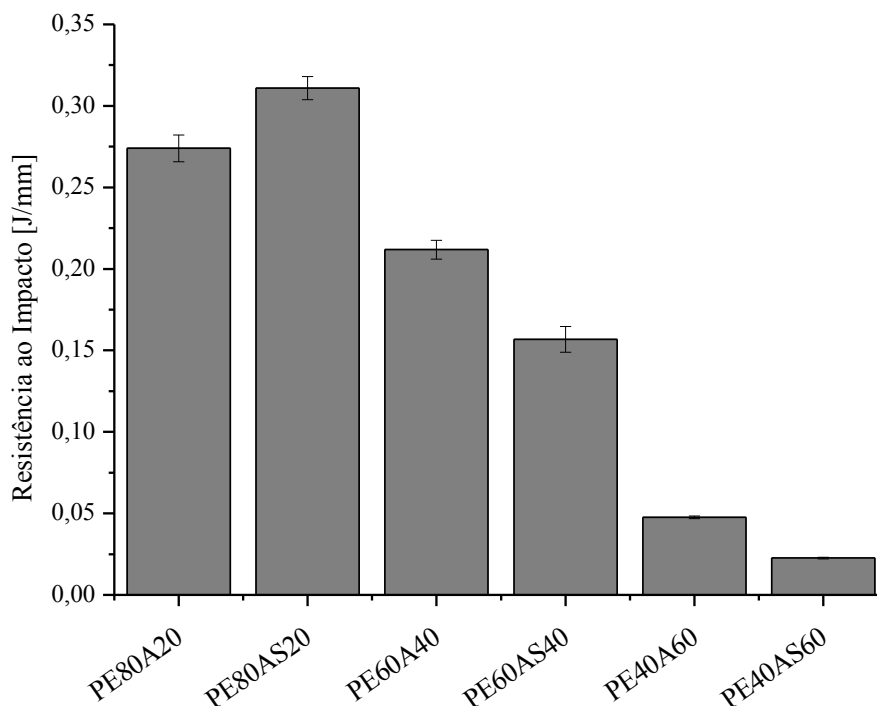
Figura 5.14 Ensaio de resistência a tração: módulo de elasticidade



5.4.6 Ensaio de Impacto

Os resultados de resistência ao impacto das blendas estão apresentados na Figura 5.15, onde um aumento nos valores de resistência pode ser observado para a amostra PE80AS20 quando comparada a amostra sem adição de nSS. Este aumento pode ser explicado devido a maior compatibilidade entre o polietileno e o TPS quando há presença de nSS. Entretanto, quando a porcentagem de TPS na blenda é aumentada ocorre um decréscimo nos valores de resistência ao impacto, que ocorre devido à alta quantidade de nSS presente. Grandes quantidades de nSS faz com que o material se torne mais rígido, conseqüentemente menos resistente ao impacto, que ocorre devido à alta quantidade de nSS presente. Grandes quantidades de nSS faz com que o material se torne mais rígido, conseqüentemente menos resistente ao impacto. Isto se deve à adição de cargas rígidas na matriz dúctil que tende a fragilizar o material. As cargas atuam como pontos de concentração de tensão, restringindo a mobilidade da matriz, evitando a deformação plástica. Este resultado está de acordo outros com trabalhos que utilizam cargas inorgânicas em polipropileno. (ASUKE *et al.*, 2012; FUAD *et al.*, 1995; RAMOS *et al.*, 1993)

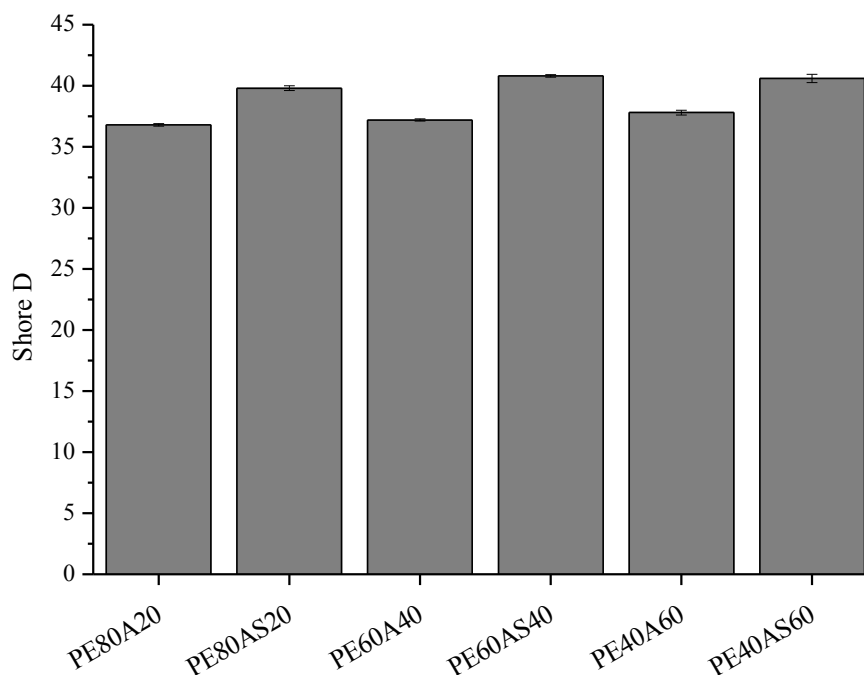
Figura 5.15 Ensaio de resistência ao impacto Izod nas formulações de blendas



5.4.7 Análise de Dureza

Na Figura 5.16 são apresentados os resultados do ensaio de dureza Shore D. Observa-se que a inclusão de nSS gera uma pequena melhora nesta propriedade em todas as proporções. Estes valores de dureza Shore apresentados para as blendas estão entre os valores de dureza dos polímeros puros, o polietileno apresenta dureza de 38,2 e o TPS 46,4.

Figura 5.16 Ensaio de dureza Shore D nas formulações de blendas



5.4.8 Ensaio de Flexão

Os resultados obtidos a partir do ensaio de resistência a flexão estão apresentados nas Figura 5.17 e 5.18. Observa-se que a nSS contribuiu para o aumento da tensão máxima de flexão em todas as formulações de blendas, ou seja, as amostras PE80AS20, PE60AS40 e PE40AS60 são mais resistentes a esforços de flexão quando comparadas as amostras nas mesmas proporções, mas sem a adição de nSS. Esta diferença é mais evidente para a amostra PE40AS60 que apresentou resistência à flexão 18,64% maior do que a blenda PE40A60 (Figura 5.17). Os resultados de módulo de flexão (Figura 5.18) indicam que a adição de nSS nas blendas torna o material mais rígido. Assim, maiores valores de módulo de flexão podem ser observados para as blendas PE40AS60 e PE60AS40 quando comparadas as amostras PE40A60 e PE60A40, respectivamente. No entanto, para os materiais que contém 80% de polietileno e 20% de TPS, um comportamento contrário foi observado.

Figura 5.17 Ensaio de flexão: tensão máxima na flexão

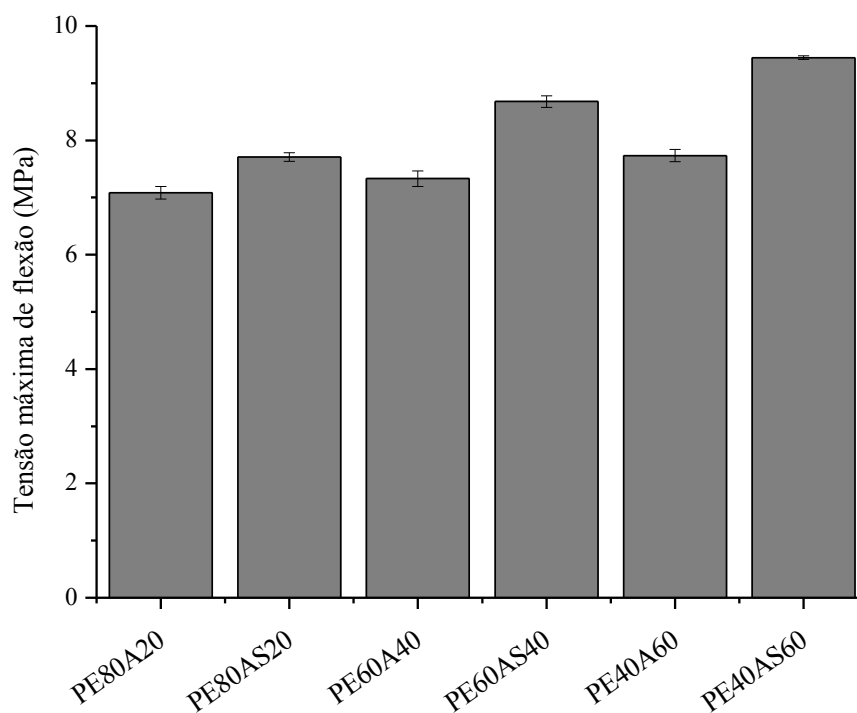
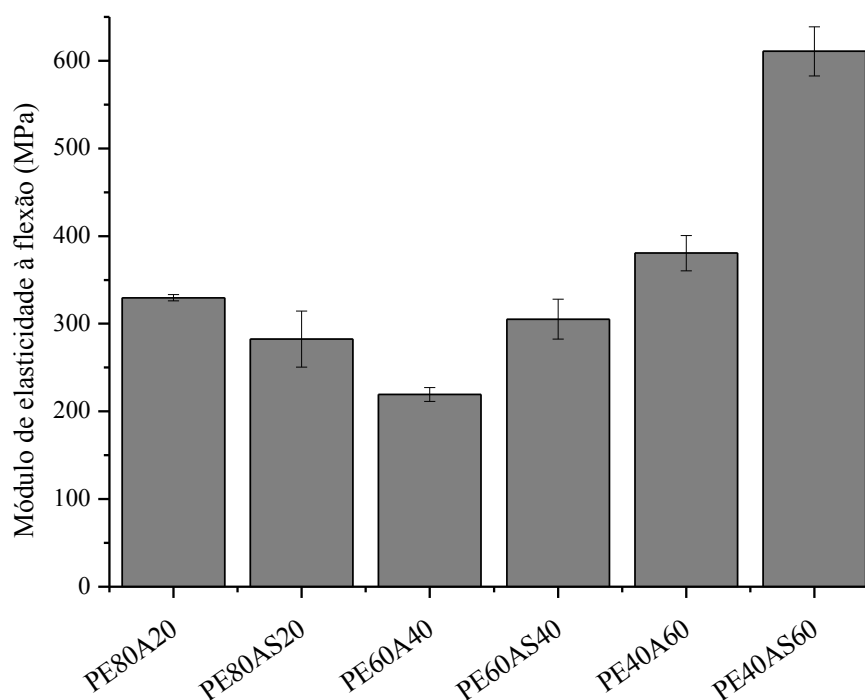


Figura 5.18 Ensaio de flexão: módulo elástico à flexão

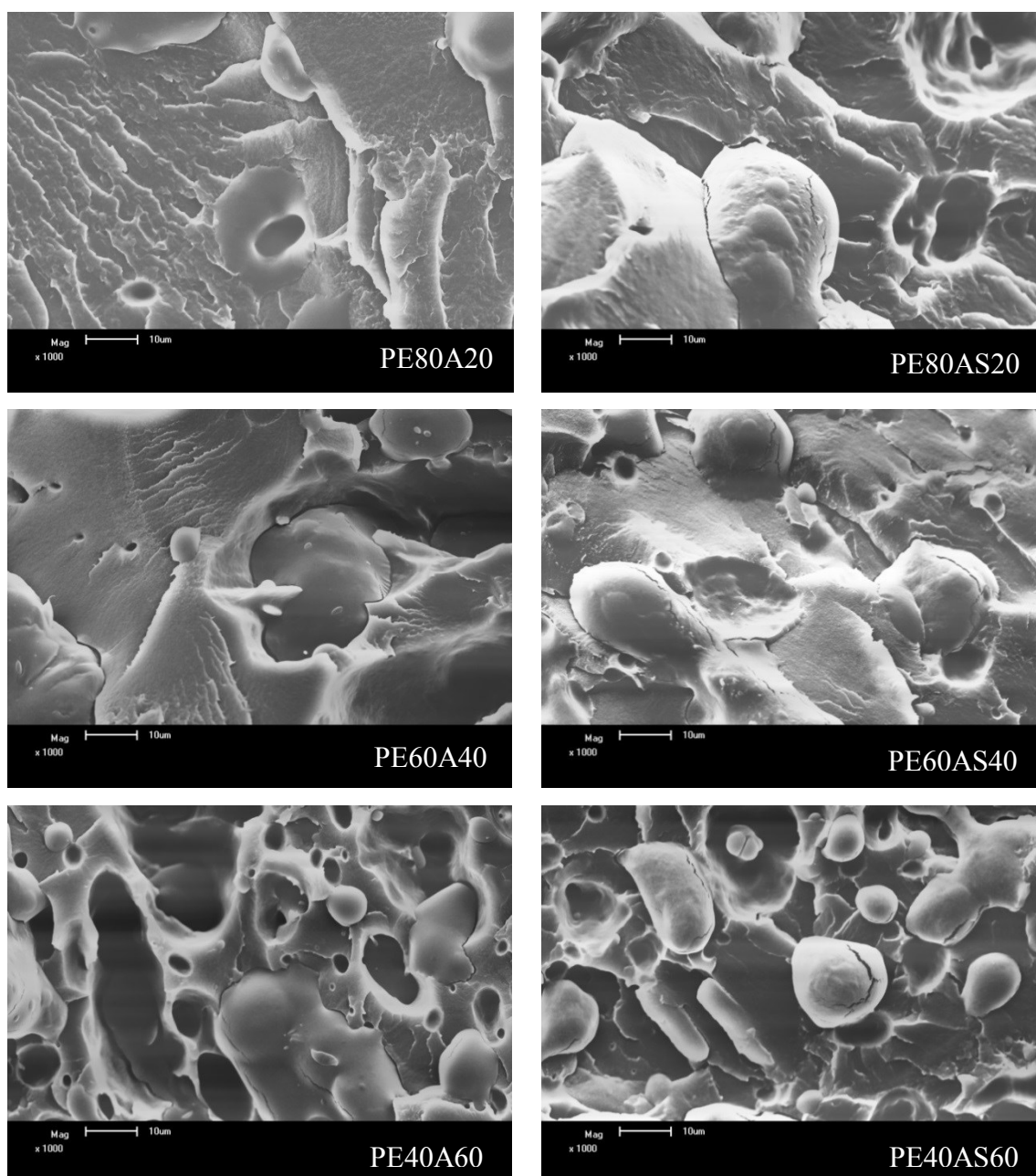


5.4.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das Blendas

A morfologia das blendas foi analisada por meio de microscopia eletrônica de varredura realizada nas superfícies de fratura criogênica (Figura 5.19). As amostras

PE80A20 e PE80AS20 apresentam uma superfície mais lisa e homogênea quando comparada as outras composições, isto ocorre devido à maior quantidade de polietileno na mistura. No entanto, observam-se para todas as formulações que as blendas TPS/PEBD são imiscíveis devido à grande diferença de polaridade, sendo que o amido constitui a fase dispersa do sistema estudado. Um aspecto importante observado, principalmente nas micrografias das amostras contendo 40 e 60% de TPS, é que para as amostras sem a adição de nSS ocorre um número maior de cavidades devido à remoção de uma das fases (amido), o que indica baixa adesão interfacial TPS/PEBD.

Figura 5.19 Microscopia de fratura criogênica para as formulações de blendas



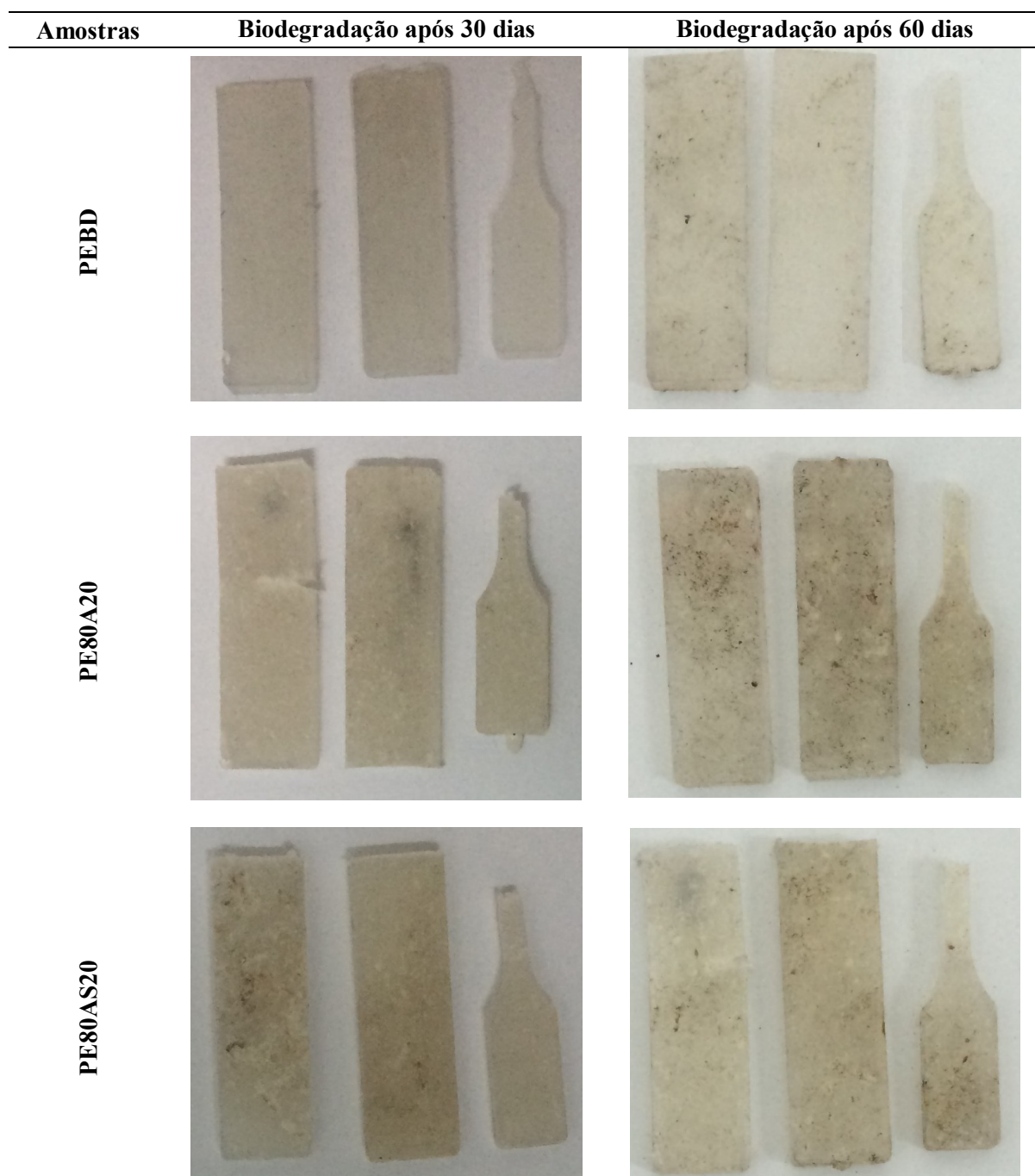
5.5 ENSAIO DE BIODEGRADAÇÃO

Degradação de polímeros é qualquer reação destrutiva que pode ser causada por agentes químicos, físicos ou mecânicos. Esse fenômeno causa uma modificação irreversível nas propriedades dos materiais poliméricos, pois este processo de modificação física ou química do material é causado pela ação de micro-organismos, sob certas condições de calor, umidade, luz, oxigênio, nutrientes orgânicos e minerais adequados. (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006)

As poliolefinas que são derivadas do petróleo, como o polietileno é de difícil degradação, a adição de amido a estes polímeros petroquímicos é considerada uma alternativa viável para acelerar o ataque de micro-organismos e garantir, pelo menos, uma biodegradação parcial. Os micro-organismos consomem o amido circundante, o polímero sintético perde a sua integridade estrutural. Esse processo faz com que haja deterioração das propriedades mecânicas, facilitando a quebra do material por outros mecanismos de degradação. (SCHLEMMER; SALES; RESCK, 2010)

Para avaliar o processo de degradação nas blendas o material foi aterrado por 30 e 60 dias, as fotografias dos materiais após estes períodos estão apresentadas na Figura 5.20, em que a primeira e segunda coluna de figuras corresponde as amostras biodegradadas após 30 dias e 60 dias respectivamente. Análises mecânicas e de microscopia eletrônica de varredura foram utilizadas para verificar a ocorrência de degradação do material, assim como a influência da nSS nesse processo.

Figura 5.20 Fotografia das amostras aterradas 30 e 60 dias



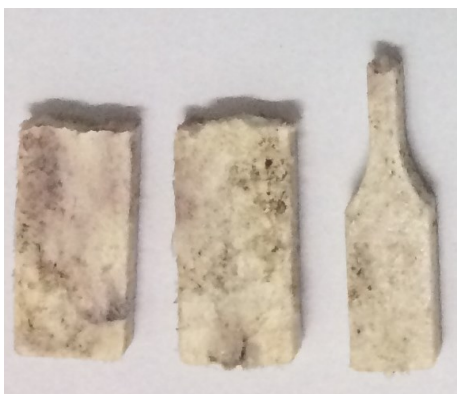
PE60A40



PE60AS40



PE40A60



PE40AS60



Os resultados obtidos na análise de resistência a tração estão apresentados na Figura 5.21. No gráfico representado na Figura 5.21, observa-se os valores de tensão máxima obtido para os corpos de prova das blendas após sua injeção (0 dias), com 30 e 60 dias aterradas. Nota-se que ocorreu uma diminuição nesses valores com o aumento do tempo de exposição ao solo, para a maioria das formulações. A redução da resistência a tração se dá devido à cisão (ruptura) das cadeias poliméricas. De acordo com Kiatkamjornwonget *et al.* (1999), o consumo do amido da blenda é o primeiro passo para iniciar a fragmentação e a consequente degradação do polímero sintético. Para os resultados de módulo elástico (Figura 5.22), ocorreu uma diminuição drástica nos valores para as blendas poliméricas, ou seja, com tempo de exposição ambiental o material perde a rigidez, o que também se justifica pela cisão das cadeias moleculares. Para o polietileno puro a variação nas propriedades mecânicas é menos acentuada, tanto para os valores de tensão máxima como para o módulo elástico, a resistência do polietileno ao ataque de micro-organismo é devido principalmente a sua repelência à água e seu alto peso molecular.

Figura 5.21 Resistência a tração após biodegradação: Tensão máxima na ruptura

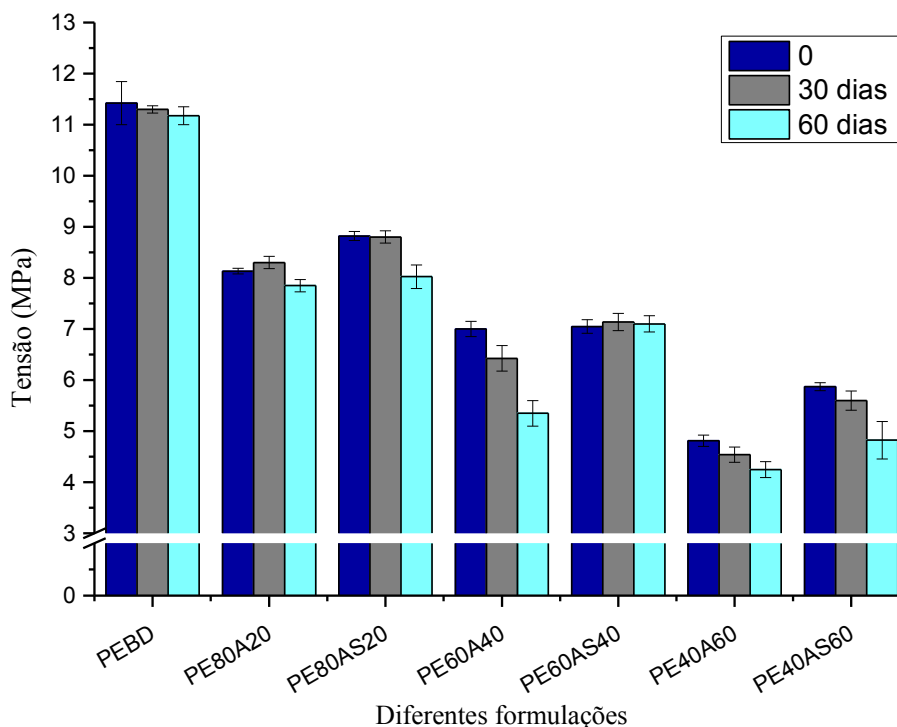
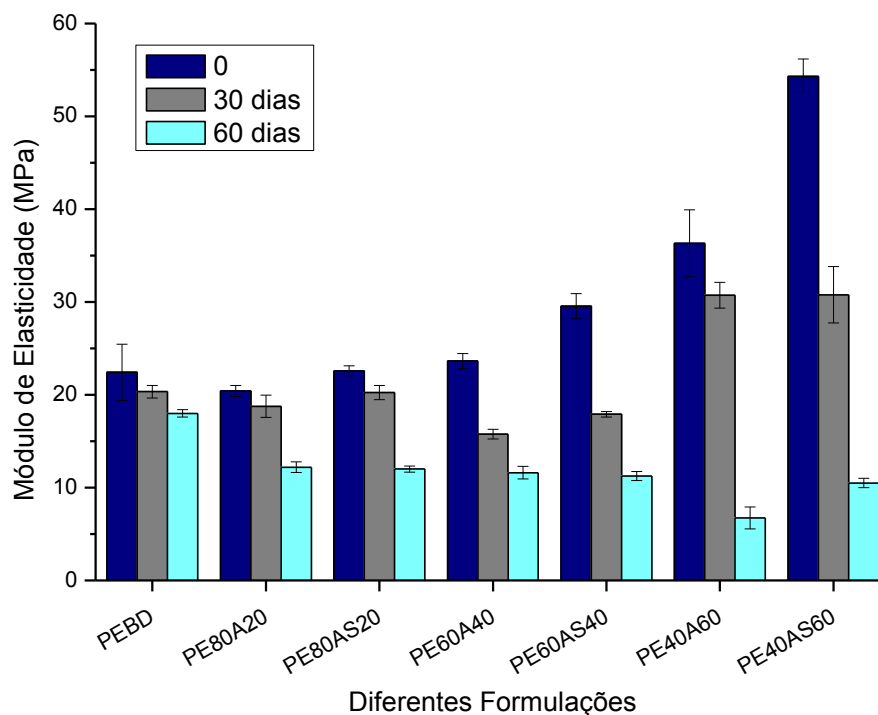


Figura 5.22 Resistência a tração após biodegradação: Módulo de elasticidade

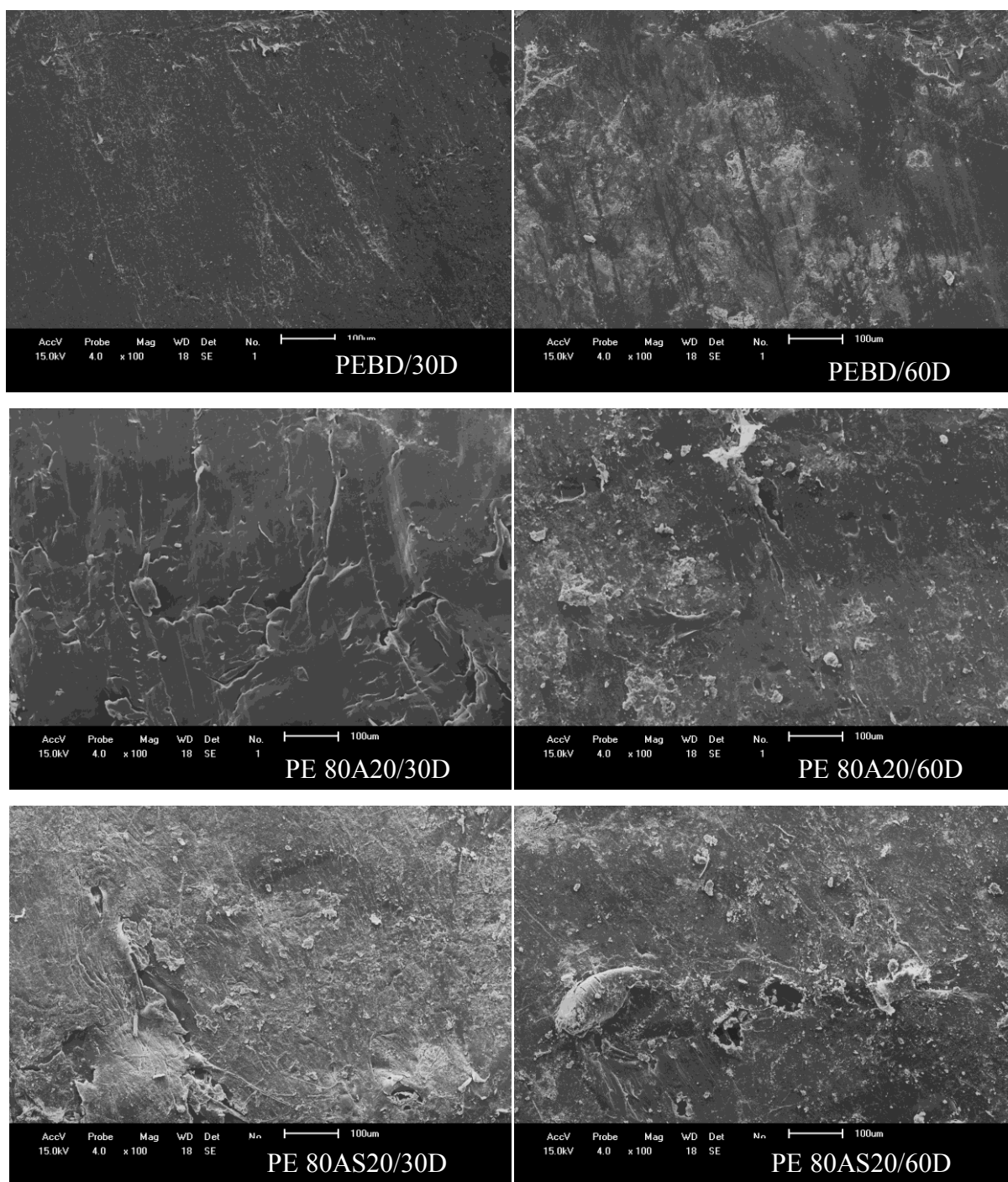


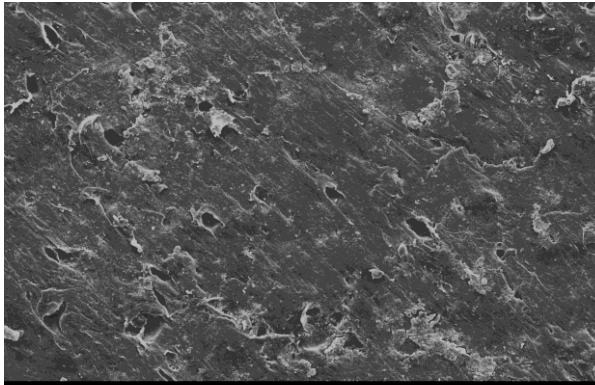
A superfície dos corpos de prova foi analisada por microscopia eletrônica de varredura na Figura 5.23. Observa-se pouco efeito visual da degradação ambiental sobre a superfície do PEBD puro. Em contrapartida, para as blendas aterradas por 30 ou 60 dias há grande concentração de defeitos na superfície da amostra. Defeitos como: fissuras e buracos agem como pontos de tensão, assim as peças onde se tem uma maior ocorrência dessas imperfeições têm-se uma perda nas propriedades mecânicas.

O aparecimento das fissuras é descrito na literatura em amostras de polipropileno como consequência da quimio-cristalização. (MAIA; DE PAOLI, 2000; RABELLO; WHITE, 1997; RABELLO; WHITE, 1996) Essa é a cristalização secundária que acontece durante a degradação devido às reações de cisão de cadeia que liberam segmentos menores com maior mobilidade e que podem cristalizar sobre cristais pré-existentes. A degradação do polietileno pode ocorrer por foto-oxidação que conduz a produção de aldeído, cetonas e ácidos carboxílicos. (FÁVARO *et al.*, 2007) A biodegradação ocorre preferencialmente na superfície. A existência de água acelera o processo de biodegradação, visto que os micro-organismos dependem da água para sua sobrevivência. Assim, quanto maior a porcentagem de TPS na blenda maior a ocorrência de defeitos na superfície do material, o que está de acordo com os resultados dos ensaios de absorção e solubilidade em água. Outro fator que contribui para a fissuração do polímero é o consumo de TPS da blenda,

pois este é consumido, pelo menos em parte, por micro-organismo, que faz com que ocorra a fragmentação do PE. Provavelmente a ausência total de amido provocaria a perda da integridade estrutural do plástico, com conseqüente maior deterioração das propriedades mecânicas das blendas. Porém, respostas mais conclusivas só poderão ser obtidas após as amostras serem submetidas a um teste mais longo.

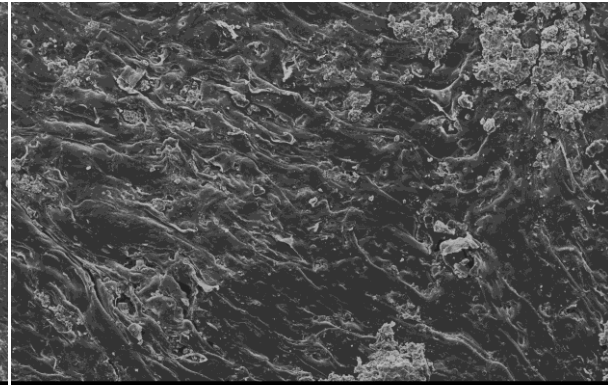
Figura 5.23 Microscopia Eletrônica de Varredura para a superfície das blendas após ensaio de biodegradação





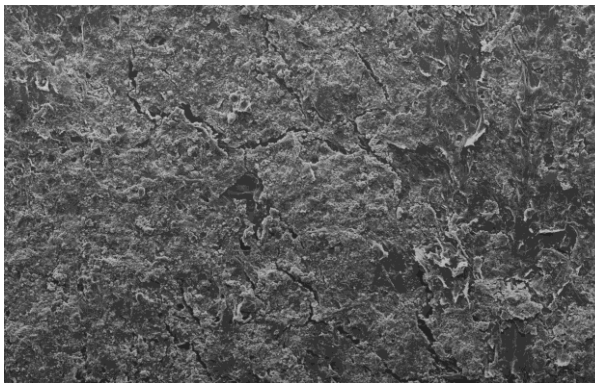
AccV Probe Mag WD Det No. | 100um
15.0kV 4.0 x 100 17 SE

PE 60A40/30D



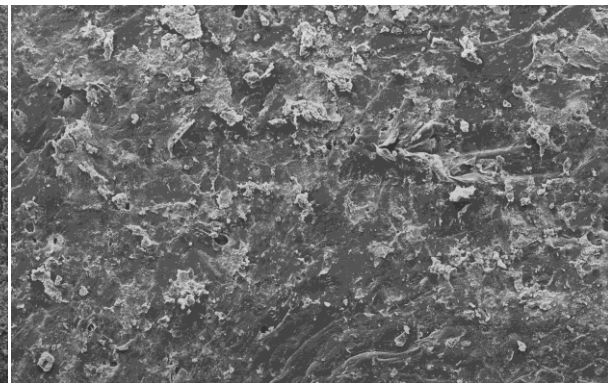
AccV Probe Mag WD Det No. | 100um
15.0kV 4.0 x 100 17 SE

PE 60A40/60D



AccV Probe Mag WD Det No. | 100um
15.0kV 4.0 x 100 17 SE

PE 60AS40/30D



AccV Probe Mag WD Det No. | 100um
15.0kV 4.0 x 100 18 SE

PE 60AS40/60D

6 CONCLUSÃO

A partir do planejamento fatorial completo 2^2 com ponto central avaliou que os dois fatores, quantidade de glicerol e quantidade de nSS, influenciam no caráter hidrofóbico do amido, sendo que o glicerol tem uma maior influência nas características relacionadas ao bulk do polímero, apresentado maior absorção de água e maior solubilidade com o aumento da quantidade do plastificante glicerol. Já a quantidade de nSS tem uma maior influência nas características relacionadas à superfície, assim ocorre um aumento significativo nos valores de ângulo de contato com a adição de 5% de nSS. Dessa forma a amostra escolhida para produzir as blendas foi de TPS com 30% de glicerol e 5% nSS com base nos ensaios citados acima.

Em relação à absorção de água, observa-se que PEBD puro absorveu uma quantidade insignificante quando comparada as blendas com TPS. Quanto à blenda PE40AS60, nota-se que a nSS contribuiu para a redução de absorção de água em torno de 42,6% em relação à de mesma proporção sem nSS. Entretanto nas demais amostras com nSS ocorreu o inverso. Quanto à solubilidade em água nota-se que há uma diminuição desta propriedade com o aumento de PEBD na mistura. Além disso, conclui-se que todas as formulações contendo nSS como compatibilizante apresentaram menor solubilidade quando comparada as blendas de TPS sem o compatibilizante.

A partir dos ensaios de resistência a tração conclui-se que quanto maior a quantidade de TPS menor é a tensão máxima de ruptura e o alongamento, entretanto notou-se que as blendas de mesma proporção com nSS obtiveram um aumento da tensão máxima de ruptura e redução do alongamento. Quanto ao módulo de elasticidade nota-se também que quanto maior a quantidade de TPS e nSS mais rígida é a blenda.

Em relação ao ensaio mecânico de impacto constatou-se que as blendas com maior quantidade de TPS com nSS são menos resistentes ao impacto, entretanto a blenda com melhor desempenho foi a de menor quantidade de TPS contendo nSS. Quanto aos ensaios de dureza e de flexão verifica-se que as blendas com nSS apresentam melhora nestas propriedades quando comparadas as blendas sem nSS, demonstrando que essa substância aumenta a dureza e rigidez dessas amostras.

Por fim conclui-se que a nSS contribui para o aumento da hidrofobicidade do material, além disso, houve um aumento de sua resistência e rigidez verificada nos ensaios de caracterização mecânica.

No ensaio de biodegradação as blendas foram aterradas por 30 e 60 dias e logo após foram analisadas a resistência a tração na qual a tensão máxima diminui de acordo com aumento do tempo de exposição ao solo, para a maioria das formulações. Já para os resultados de módulo elástico observou-se redução drástica nestes valores para as blendas poliméricas. Na microscopia eletrônica de varredura, notou-se pouco efeito visual da degradação ambiental sobre a superfície de PEBD, entretanto para as blendas enterradas por 30 e 60 dias há grande concentração de defeitos na superfície da amostra. Provavelmente a ausência total de TPS provocaria a perda da integridade estrutural do plástico, com conseqüente maior deterioração das propriedades mecânicas das blendas. Porém, respostas mais conclusivas só poderão ser obtidas após as amostras serem submetidas a um teste mais longo.

REFERÊNCIAS

ALVES, R. M. L.; GROSSMANN, M. V. E.; SILVA, R. S. S. F. Pre-gelatinized starch of *Dioscorea alata* – functional properties. **Food Chemistry**, v. 67, n. 2, p. 123-127, 1999.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE AMIDO DE MANDIOCA – ABAM. Disponível em: <<http://www.abam.com.br/estatisticas-producao.php>>. Acesso em: 26/06/ 2008.

ASUKE, F.; AIGBODION, V. S.; ABDULWAHAB, M.; FAYOMIC, O. S. I.; POPOOLA, A. P. I.; NWOYID, C. I.; *et al.* Effects of bone particle on the properties and microstructure of polypropylene/bone ash particulate composites. **Results in Physics**, v. 2, s. n., p. 135-141, 2012.

AVÉROUS, L. Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: a review. **Journal of Macromolecular Science-Polymer**, v. 44, n. 3, p. 231-274, 2004.

BAKER, A. M. M. *Moderns Plastics Handbook*. 2000. Disponível em: <www.digitalengineeringlibrary.com>. Acesso em: 13/01/2015.

BARRA, G. M. O.; ROEDER, J.; SOLDI, V.; PIRES, A. T. N.; AGNELLI, J. A. M. Blendas de Poliamida 6/Elastômero: Propriedades e Influência da Adição de Agente Compatibilizante. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 2, p. 94-101, 2003.

BASTOS, D. C. **Estudo da Redução da Hidrofilicidade de Filmes Biodegradáveis de Amido de Milho Termoplástico com e sem Reforço de Fibra de Bananeira Através do Tratamento por Plasma de SF₆**. 2010. 109 p. Tese (doutorado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

BILLMEYER, F. W. J. **Textbook of Polymer Science**. New York: Wiley- Interscience. 1984.

BOBBIO, F. O.; BOBBIO, P. A. **Introdução à química de alimentos**. 2.ed. São Paulo: Livraria Varela, 1995. 223 p.

CABOT. Sílica pirogênica hidrofóbica. 2015. Disponível em: <<http://www.cabotcorp.com.br/solutions/products-plus/fumed-metal-oxides/hydrophobic>>. Acesso em: 01/06/2015.

CALLEGARIN, F.; GALLO, J.; DEBEAUFORT, F.; VOILLEY, A. Lipids and biopackaging. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 74, n. 10, p. 1183-1192, 1997.

CERCLÉ, C.; SARAZIN, P.; FAVIS, D. High performance polyethylene/thermoplastic Starch blends through controlled emulsification phenomena. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, n. 1, p. 138-148, 2013.

CHANG, Y. P.; KARIM, A. A.; SEOW, C. C. Interactive plasticizing-antiplasticizing effects of water and glycerol on the tensile properties on tapioca starch films. **Food Hydrocolloids**, v. 20, n. 1, p. 1-8, 2006.

CHOW, W. S.; ISHAK, Z. A. M.; KARGER-KOCSIS, J.; APOSTOLOV, A. A.; ISHIAKU, U. S. Compatibilizing effect of maleated polypropylene on the mechanical properties and morphology of injection molded polyamide 6/polypropylene/organoclay nanocomposites. **Polymer**, v. 44, s.n., p. 7427-7440, 2003.

CORRADINI, E.; MEDEIROS, E. S. de.; CARVALHO, A. J. F.; CURVELO, A. A. S.; MATTOSO, L. H. C. Mechanical and morphological characterization of starch/zein blends plasticized with glycerol. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 101, n. 6, p. 4133-4139, 2006.

CORRADINI, E.; TEIXEIRA, E. M.; AGNELLI, J. A. M.; MATTOSO, L. H. C. **Amido termoplástico**. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2007. 27 p.

DA ROZ, A. L.; CARVALHO, A. J. F.; GANDINI, A.; CURVELO, A. A. S. The effect of plasticizers on thermoplastic starch compositions obtained by melt processing. **Carbohydrate Polymers**, v. 63, n. 3, p. 417-424, 2006.

DOAK, K. W. Ethylene Polymers. In: MARK, H. M.; BIKALES, N. M.; OVERBERG, C. G.; MENGES, G. (Orgs.). **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. New York: John-Wiley & Sons, 1986.

DONGLI, L.; WENCAI, X.; YABO, F.; WEI, S. The Effect of Nano-silica on Rheological Behavior and Toughness of Modified Polypropylene. **Advanced Materials Research**, v. 631-632, s. n., 592-597, 2013.

FANG, L.; ZHENQING, W.; WENYAN, L.; YONGWEI, Q. Effect of Nano-silica on Flexural Properties of Epoxy Resin. **Advanced Materials Research**, v. 383-390, s. n., 3845-3848, 2012.

FÁVARO, S. L.; RUBIRA, A. F.; MUNIZ, E. C.; RADOVANOVIC, E. Surface modification of HDPE, PP, and PET films with KMnO₄/HCl solutions. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, n. 7, p. 1219-1226, 2007.

FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. Polímeros biodegradáveis – uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Química Nova**, v. 29, n. 4, 811-816, 2006.

FRIEDRICH, K.; RONG, M. Z.; ZHANG, M. Q.; RUAN, W. H. Preparation of Nano-silica/ polypropylene Composites Using Reactive Compatibilization. **Key Engineering Materials**, v. 312, s. n., 229-232, 2006.

FUAD, M. Y. A.; ISMAIL, Z.; ISHAK, Z. A. M.; OMAR, A. K. M. Application of Rice Husk Ash as Fillers in Polypropylene: Effect of Titanate, Zirconate and Silane Coupling Agents. **European Polymer Journal**, v. 31, n. 9, p. 885-893, 1995.

GARCIA, M. A. **Desarrollo de recubrimientos de matriz amilósica para vegetales**. 1999. Tese (Doutorado) – Departamento de Química, Facultad de Ciências Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Argentina.

GARRET, R. H.; GRISHAM C. M. **Biochemistry**. 4. ed. Londres: Saunders College, 1995. 1100p.

GONTARD, N.; DUCHEZ, C.; CUQ, J. L.; GUILBERT, S. Edible composite films of wheat gluten and lipids - water-vapor permeability and other physical-properties. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 29, n. 1, p. 39-50, 1994.

GOZZO, A. M. **Comportamento reológico e térmico de sistemas amido de amaranto-caseinato de sódio: efeito da adição de açúcar e tempo de acidificação**. 2008. 348 p. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

HAGE, E.; PESSAN, L. **Aperfeiçoamento em Tecnologia de Plásticos**. Módulo 7: Blendas Poliméricas, São Carlos: ABPol, 2001.

HENRIQUE C. M.; CEREDA M. P.; SARMENTO S. B. S. Características físicas de filmes biodegradáveis produzidos a partir de amidos modificados de mandioca. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 1, p. 231-240, 2008.

HUANG J.; SCHOLS H.A.; JIN Z.; KLAVER R.; VORAGEN A.G.J. Acetyl substitution patterns of amylose and amylopectin populations in cowpea starch modified with acetic anhydride and vinyl acetate. **Carbohydrate Polymers**, v. 67, n. 4, p. 542-550, 2007.

HULL, D. Strength of Unidirectional Laminae. In: _____. **An introduction to composite materials**. New York: Cambridge University Press, 1981. Chapter 7, p. 126-162.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (IUPAC). Polymer blends. 2015. Disponível em: <<http://www.iupac.org>>. Acesso em 10/09/2015.

KIATKAMJORNWONG, S.; SONSUK, M.; WITTAYAPICHET, S.; PRASASSARAKICH, P.; VEJIANUKROH P. C. Degradation of styrene-g-cassava starch filled polystyrene plastics. **Polymer Degradation and Stability**, v. 66, n. 3, p. 323-335, 1999.

LONG, J; HYDER, M. N.; HUANG, R. Y. M.; CHEN, P. Thermodynamic modeling of contact angles on rough, heterogeneous surfaces. **Adv. in Colloid and Interfaces Science**, v. 118, s.n., p. 173-190, 2005.

MAIA, D. R. J.; DE PAOLI, M. A. Embranquecimento do polipropileno isotático injetado contendo TiO₂ como pigmento. **Polímeros: ciência e tecnologia**, v. 10, n. 4, 209-217, 2000.

MALI S.; GROSSMANN M. V. E.; YAMASHITA F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 31, n. 1, p. 137-156, 2010.

MALMONGE, S. M.; BELEM, L. P. Polímeros Biodegradáveis: Modificação, Biodegradação e Aplicações. In: 2º Congresso de Pesquisa da Unimep, 2004, Santa Bárbara D´oeste. **Anais...** 2004.

MATHEW, A. P.; DUFRESNE, A. Plasticized waxy maize starch: effect of polyols and relative humidity on material properties. **Biomacromolecules**, v. 3, n. 5, p. 1101-1108, 2002.

MATSUI, M.; MUNARO, M.; AKCELRUD, L. C. Polyurethane Networks: Correlations Between Physical Properties and Composition. **Journal Polymer Research**, v. 18, s.n., p. 2255-2264, 2011.

MIRANDA, V. R.; CARVALHO, A. J. F. Blendas compatíveis de amido termoplástico e polietileno de baixa densidade compatibilizadas com ácido cítrico. **Polímeros**, v. 21, n. 5, p. 353-360, 2011.

MITRUS, M.; WOJTOWICZ, A.; MOSCICKI, L. Thermoplastic Starch: A green material for various industries. In: JANSSEN, L. P. B. M.; MOSCICKI, L. **Biodegradable Polymers and Their Practical Utility**. [S.l.]: Wiley-VHC, 2009. p.133.

MORTAZAVI, S.; GHASEMI, S.; OROMIEHIE, A. Effect of phase inversion on the physical and mechanical properties of low density polyethylene/thermoplastic starch. **Polymer Testing**, v. 32, n. 3, p. 482-491, 2013.

NETO, R. B. Raio-X In. CANEVAROLO JR., S.V., ed. Técnicas de Caracterização de polímeros. São Paulo: Artiber Editora, 2003, p. 41-60.

OSAWA, S.; YABE, M.; MIYAMURA, M.; MIZUNO, K. Preparation of super-hydrophobic surface on biodegradable polymer by transcribing microscopic pattern of water-repellent leaf. **Polymer Communication**, v. 47, n. 11, p. 3711-3714, 2006.

PELLICANO M.; PACHEKOSKI W.; AGNELLI J. A. M. Influência da adição de amido de mandioca na biodegradação da blenda polimérica PHBV/Ecoflex®. **Polímeros**, 2009, v. 19, n. 3, p. 212-217, 2009.

PIMENTEL T. A. P. F.; DURÃES J. A.; DRUMMOND A. L.; SCHLEMMER D.; FALCÃO R.; SALES M. J. A. Preparation and characterization of blends of recycled polystyrene with cassava starch. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 17, p. 7530-7536, 2007.

RAABE, J. **Deposição de nanosílica (SiO₂) em fibras de celulose para reforço em matriz de amido termoplástico (TPS)**. 2014. 88 p. Dissertação (Mestrado) -Universidade de Lavras, Minas Gerais, 2014.

RABELO, M. S.; WHITE, J. R. Fotodegradação do polipropileno. Um processo essencialmente heterogêneo. **Polímeros**, v. 7, n. 2, p. 47-57, 1997.

RABELO, M. S.; WHITE, J. R. Photodegradation of talc-filled polypropylene. **Polymer Composites**, v. 17, n. 5, p. 691-704, 1996.

RAMOS, S. M. L. S.; CARVALHO, L. H.; SPIETH, E.; RIVADULA, R. S. M. Efeitos da estabilização do Polipropileno nas propriedades térmicas, mecânicas e termo-mecânicas de compósitos de Polipropileno/Atapulgita. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 3, n. 4, p. 26-31, 1993.

RAMZY, A.; BEERMANN, D.; STEUERNAGEL, L.; MEINERS, D.; ZIEGMAN, G. Developing a new generation of sisal composite fibres for usein industrial applications. **Composites Part B: Engineering**, v. 66, s.n., p. 287-298, 2014.

ROSA, D. S.; FRANCO, B. L. M.; CALIL, M. R. Biodegradabilidade e Propriedades Mecânicas de Novas Misturas Poliméricas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, n. 2, p. 82-88, 2001.

SCHLEMMER, D.; SALES, M. J. A.; RESCK, I. S. Preparação, caracterização e degradação de blendas PS/TPS usando glicerol e óleo de buriti como plastificantes. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 20, n. 1, p. 6-13, 2010.

SWACH, E.; AVÉROUS, L. Starch-based biodegradable blends: morphology and interface properties. **Polymer International**, v. 53, n. 12, p. 2115-2124, 2004.

TAGHIZADEH, A.; SARAZIN, P.; FAVIS, B. D. High molecular weight plasticizers in thermoplastic starch/ polyethylene blends. **Journal of Materials Science**, v. 48, n. 4, p. 1799–1811, 2013.

TAGUET, A.; BUREAU, M. N.; HUNEAULT, M. A.; FAVIS, B. D. Toughening Mechanisms in Interfacially Modified HDPE/Thermoplastic Starch Blends. **Carbohydrate polymers**, v. 114, s.n., p. 222-229, 2014.

THAKORE, I. M.; DESAI, S.; SARAWADE, B. D.; DEVI, S. Studies on biodegradability, morphology and thermo-mechanical properties of LDPE/modified starch blends. **European Polymer Journal**, v. 37, n. 1, p. 151-160, 2001.

THERMO ARL-CH PUBLICATION. Basics of X-ray diffraction, USA, 1999.

THIRÉ, R. M. S. M.; SIMÃO, R. A.; ANDRADE, C. T. High resolution imaging of the microstructure of maize starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 54, n. 2, p. 149-158, 2003.

UTRACKI, L. A. **Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics**. New York: Oxford University Press, 1989. 244 p.

UTRACKI, L. A.; WEISS, U. Multiphase polymers blend and ionomers. In: ACS SYMPOSIUM, 1989, Washington. **Books...** Washington, 1989. p. 401-417.

WANG, L. Z.; WHITE, P. J. Structure and properties of amylose, amylopectin and intermediary materials of oat starches. **Cereal Chemistry**, v. 71, n. 3, p. 263-268, 1994.

WIEBECK, H.; HARADA, J. **Plásticos de Engenharia: Tecnologia e Aplicações**. São Paulo: Artliber, 2005. 349 p.

YOUNG, R. J. E.; LOVELL, P.A. **Introduction to polymers**. 2 ed. London: Lovell Chapman and Hall, 1991. 443 p.

ZOBEL, H. F. Molecules to Granules: A Comprehensive Starch Review. **Starch – Stärke**, v. 40, n. 2, p. 44-50, 1998.

ZOBEL, W. Potato starch. In: WHISTLER R. L. **Methods in carbohydrate chemistry**. New York, USA: Academic Press, 1964. v. 4.