

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DESENVOLVIMENTO DE COMPOSTOS POLIMÉRICOS BIODEGRADÁVEIS  
MODIFICADOS COM CARGAS E FIBRAS NATURAIS VEGETAIS

Marilia Motomura Gonçalves Vieira

São Carlos  
2010



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E**  
**ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**DESENVOLVIMENTO DE COMPOSTOS POLIMÉRICOS BIODEGRADÁVEIS  
MODIFICADOS COM CARGAS E FIBRAS NATURAIS VEGETAIS**

Marilia Motomura Gonçalves Vieira

Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em Ciência  
e Engenharia de Materiais como requisito  
parcial à obtenção do título de MESTRE  
EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Elias Hage Júnior  
Agência Financiadora: CNPq

São Carlos  
2010

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

V658dc

Vieira, Marília Motomura Gonçalves.

Desenvolvimento de compostos poliméricos biodegradáveis modificados com cargas e fibras naturais vegetais / Marília Motomura Gonçalves Vieira. -- São Carlos : UFSCar, 2010.

162 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2010.

1. Compósitos poliméricos. 2. Polímeros biodegradáveis. 3. Ecoflex. 4. Ecobras. I. Título.

CDD: 620.118 (20ª)





## DEDICATÓRIA

Às pessoas que são a minha estrutura e fazem cada dia da minha vida valer a pena: minha família – meus pais e meus irmãos –, sempre. E meus amigos, uma segunda família que tive a sorte de encontrar.

## VITAE DO CANDIDATO

Engenheira de Materiais pela UFSCar (2007).



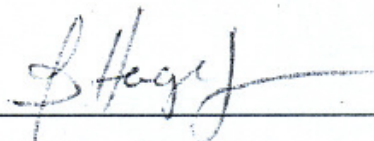


MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO  
DE

MARILIA MOTOMURA GONÇALVES VIEIRA

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO  
CARLOS, EM 02 DE AGOSTO DE 2010.

BANCA EXAMINADORA:

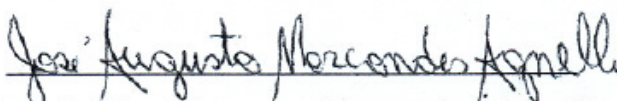


---

Prof. Dr. Elias Hage Júnior

Orientador

PPG-CEM - UFSCar



---

Prof. Dr. José Augusto Marcondes Agnelli

PPG-CEM - UFSCar



---

Prof.ª Dr.ª Elisabete Frollini

IQSC - USP



## AGRADECIMENTOS

Antes de tudo, devo agradecer meus pais, por todo apoio e incentivo que sempre me deram. Mais ainda nessa fase do mestrado.

Agradeço ao Professor Elias pela orientação, pelos conselhos, pela paciência e compreensão nesses anos.

Professor Agnelli, pela disponibilidade de ajuda e prontidão extraordinárias.

Malu, sempre resolvendo com eficiência os problemas relativos ao laboratório.

Os técnicos do laboratório de Polímeros do DEMa, Lourival e Mário. A ajuda de vocês foi essencial no desenvolvimento desse trabalho.

O pessoal do laboratório de Polímeros Biodegradáveis: Suzan, Osvaldo e Sr. Elias; pela ajuda constante, não só no ensaio de biodegradação, mas também nos imprevistos do dia-a-dia (como expulsar aranhas armadeiras e cobras cascavéis do local do ensaio).

Aos amigos que me ajudaram na realização de algumas caracterizações: Joice, Gustavo, Vanessa, Fabio e Juliano.

À minha companheira de projeto, Aline, pela ajuda e dedicação em várias etapas do trabalho.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

À Corn Products Brasil e à BASF pelo fornecimento dos materiais.

E ainda, mas não menos importante, à minha irmã, Marina – pelo incondicional apoio e confiança; e também pela ajuda na edição das fotos e na revisão ortográfica da dissertação.



## RESUMO

Em virtude de preocupações de caráter ambiental e também econômico, o estudo e a utilização de matérias-primas naturais de fontes renováveis vêm crescendo de forma muito significativa nos últimos anos. A utilização de polímeros biodegradáveis tem mostrado ser alternativa complementar aos materiais utilizados em aplicações de vida útil curta, pelo fato de poderem ser biodegradados em solo após o seu descarte. Ainda, o desenvolvimento de compósitos fabricados com matrizes de polímeros biodegradáveis e reforços de fibras naturais é objeto de estudo recente e tem recebido bastante aceitação para aplicações descartáveis, visto que são considerados os materiais menos agressivos ao meio ambiente. Levando esses fatores em consideração, o presente trabalho visou desenvolver e caracterizar compostos de polímero biodegradável (Ecobras<sup>®</sup>) carregado e/ou reforçado com cargas ou fibras naturais vegetais (casca de mandioca, fibra de coco micronizada e farinha de madeira). Os compostos foram caracterizados reologicamente, termicamente, mecanicamente, estruturalmente, morfológicamente e quanto à sua biodegradação. A incorporação das cargas aumentou a viscosidade da matriz, tornando seu processamento mais difícil, e modificou as propriedades mecânicas dos compostos, sem alterar suas propriedades térmicas. A adição das cargas elevou o módulo de elasticidade dos compostos em pelo menos 50% em relação à matriz pura, diminuindo, contudo, a sua deformação na ruptura. Diante do comportamento térmico da matriz e dos compostos, as cargas naturais foram consideradas inertes. No entanto, as cargas apresentaram pobre adesão interfacial com a matriz polimérica – o que pode ser melhorado através da utilização de agentes compatibilizantes ou do tratamento superficial das cargas. Todos os compostos apresentaram boa taxa de biodegradação, que se mostrou dependente da adição das cargas naturais (que retardam a biodegradação).



## **DEVELOPMENT OF BIODEGRADABLE POLYMERIC COMPOUNDS MODIFIED WITH NATURAL VEGETABLE FILLERS AND FIBERS**

### **ABSTRACT**

Due to environmental and economical concerns, the study and utilization of raw materials coming from natural renewable resources have grown significantly in the last years. The utilization of biodegradable polymers has shown to be a complementary alternative to those materials used in short term applications, due to the fact that they can be biodegraded in soil after thrown away. Besides that, the development of composite materials made of biodegradable polymers and natural fibers reinforcements is a recent object of study and has received great acceptance to disposable applications because these are considered the least aggressive materials to the environment. Taking this into consideration, this work aimed to develop and characterize compounds of biodegradable polymer (Ecobras<sup>®</sup>) filled and/or reinforced with natural vegetable fillers or fibers (cassava peel, micronized coconut fiber and wood flour). The compounds were characterized in respect to their properties: rheological; thermal; mechanical; structural; morphological and in respect to their biodegradation behavior. The incorporation of the fillers raised the viscosity of the polymeric matrix, making it a bit more difficult to be processed; and changed the mechanical properties of the compounds, without changing their thermal properties. By adding the fillers to the polymeric matrix, the elastic module of the compounds rose at least 50% in respect to the one of the matrix; and the elongation at break decreased. The fillers were considered inert when it comes to thermal properties. However, the fillers showed a poor interfacial adhesion with the polymeric matrix – which can be improved by using compatibilizers agents or making superficial treatment to the fillers. All compounds presented great biodegradation rate, which appeared to be dependent on the addition of fibers and fillers (that postpone biodegradation).





## PUBLICAÇÕES

- Vieira, M.M.G.; Sugano, A.T.; Hage Junior, E. – Influence of natural organic fibers and fillers on mechanical and thermal properties of biodegradable compounds. In: Polymer Processing Society 26<sup>th</sup> Annual Meeting. Banff (Canada). Julho, 2010.
- Vieira, M.M.G.; Sugano, A.T.; Hage Junior, E.; Agnelli, J.A.M. – Study of the biodegradation behavior of green composites. In: 7<sup>th</sup> International Symposium on Natural Polymers and Composites. Gramado-RS. Setembro, 2010 (Aceito).
- Vieira, M.M.G.; Sugano, A. T.; Hage Junior, E. – Influência da adição de farinha de madeira no comportamento mecânico e termomecânico do composto polimérico Ecobras<sup>®</sup>. In: 19<sup>o</sup> CBECiMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Campos do Jordão-SP. Novembro, 2010 (Aceito).



## ÍNDICE DE ASSUNTOS

BANCA EXAMINADORA .....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
ÍNDICE DE TABELAS .....	xvii
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xxi
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xxvii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 Ecoflex®.....	5
2.2 Amido.....	7
2.3 Composto Polimérico Ecobras®.....	9
2.4 Polímeros Biodegradáveis.....	10
2.5 Biodegradação de Polímeros.....	12
2.6 Avaliação da Biodegradação.....	14
2.7 Cargas vegetais / Fibras Naturais.....	16
2.8 Compósitos e Compostos Poliméricos.....	20
2.8.1 Definições e Características.....	20
2.8.2 Tipos de cargas.....	21
2.8.3 Interface / Interfase.....	22
2.8.4 Preparação de compostos poliméricos com cargas naturais.....	24
2.9 Revisão Bibliográfica.....	25
2.9.1 Sistema plástico / amido.....	25
2.9.2 Polímeros biodegradáveis reforçados com cargas naturais / vegetais.....	29
Ecoflex® e outras cargas.....	29
Fibra de coco e outros polímeros.....	31
Farinha de madeira e outros polímeros.....	31

2.9.3 Poliolefinas reforçadas com cargas naturais / vegetais.....	36
Fibra de coco.....	36
Farinha de madeira.....	38
2.9.4 Análise da Biodegradação do Ecoflex® .....	39
3 MATERIAIS E MÉTODOS .....	41
3.1 Materiais.....	41
3.1.1 Ecoflex® .....	41
3.1.2 Amido de milho.....	41
3.1.3 Ecobras® .....	41
3.1.4 Casca de mandioca.....	42
3.1.5 Fibra de coco.....	42
3.1.6 Farinha de madeira.....	42
3.2 Preparação das cargas e do Ecobras® .....	42
3.3 Preparação dos compostos de Ecobras® com as cargas.....	43
3.4 Preparação dos corpos de prova.....	46
3.5 Caracterização da matéria-prima e dos compostos.....	47
3.5.1 Caracterização Reológica – Reometria de Torque.....	47
3.5.2 Caracterização Reológica – Reometria Capilar.....	48
3.5.3 Caracterização Térmica – DSC.....	49
3.5.4 Caracterização Térmica – TG.....	50
3.5.5 Ensaio termomecânicos.....	51
3.5.5.1 Vicat.....	51
3.5.5.2 HDT.....	52
3.5.6 Ensaio mecânicos de curta duração.....	52
3.5.6.1 Tração.....	53
3.5.6.2 Impacto.....	53
3.5.7 Caracterização estrutural – FTIR.....	54
3.5.8 Caracterização morfológica – MEV.....	55
3.5.9 Microanálise das cargas.....	55
3.5.10 Ensaio de Biodegradação.....	56
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	59

4.1	Análise reológica através de Reometria de Torque.....	59
4.2	Análise reológica através de Reometria Capilar.....	61
4.3	Análise térmica através de Calorimetria Exploratória.....	63
4.3.1	Fusão e Cristalização.....	63
4.3.2	OIT.....	72
4.4	Análise térmica através de Termogravimetria.....	74
4.4.1	Amido de milho e cargas naturais.....	74
4.4.2	Ecoflex <sup>®</sup> e Ecobras <sup>®</sup> .....	78
4.4.3	Compostos biodegradáveis Ecobras <sup>®</sup> + cargas.....	82
4.5	Análise do comportamento termomecânico das amostras.....	86
4.5.1	Vicat.....	86
4.5.2	HDT.....	88
4.6	Comportamento mecânico sob curta duração.....	89
4.6.1	Tração.....	89
4.6.2	Resistência ao Impacto.....	91
4.7	Análise da caracterização estrutural – FTIR.....	92
4.8	Análise morfológica dos materiais e dos compostos.....	95
4.8.1	Amido de milho.....	95
4.8.2	Casca de mandioca.....	95
4.8.3	Fibra de coco.....	96
4.8.4	Farinha de madeira.....	97
4.8.5	Ecoflex <sup>®</sup> .....	97
4.8.6	Ecobras <sup>®</sup> .....	98
4.8.7	Ecobras <sup>®</sup> + 20% CM.....	99
4.8.8	Ecobras <sup>®</sup> + 20% FC.....	99

4.8.9 Ecobras <sup>®</sup> + 20% FM.....	100
4.8.10 Ecobras <sup>®</sup> + 10% FM.....	101
4.9 Microanálise das cargas.....	101
4.10 Análise da biodegradação dos materiais e dos compostos.....	105
4.10.1 Análise visual.....	105
4.10.1.1 Ecoflex <sup>®</sup> .....	105
4.10.1.2 Ecobras <sup>®</sup> .....	106
4.10.1.3 Ecobras <sup>®</sup> + 20% CM.....	107
4.10.1.4 Ecobras <sup>®</sup> + 20% FC.....	108
4.10.1.5 Ecobras <sup>®</sup> + 20% FM.....	109
4.10.1.6 Ecobras <sup>®</sup> + 10% FM.....	110
4.10.2 Perda de massa.....	111
4.10.3 Alteração de propriedades mecânicas sob tração.....	114
4.10.3.1 Ecoflex <sup>®</sup> .....	115
4.10.3.2 Ecobras <sup>®</sup> .....	116
4.10.3.3 Ecobras <sup>®</sup> + 20% CM.....	118
4.10.3.4 Ecobras <sup>®</sup> + 20% FC.....	119
4.10.3.5 Ecobras <sup>®</sup> + 20% FM.....	121
4.10.3.6 Ecobras <sup>®</sup> + 10% FM.....	122
4.10.4 Análise morfológica dos materiais e dos compostos sob biodegradação.....	124
4.10.4.1 Ecoflex <sup>®</sup> .....	124
4.10.4.2 Ecobras <sup>®</sup> .....	125
4.10.4.3 Ecobras <sup>®</sup> + 20% CM.....	127
4.10.4.4 Ecobras <sup>®</sup> + 20% FC.....	128

4.10.4.5 Ecobras® + 20% FM.....	130
4.10.4.6 Ecobras® + 10% FM.....	131
5 CONCLUSÕES.....	133
6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	135
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	137
ANEXO A.....	143
ANEXO B.....	147
ANEXO C.....	151
ANEXO D.....	159
ANEXO E.....	161





## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Comparativo entre as propriedades mecânicas do Ecoflex <sup>®</sup> e das principais poliolefinas.....	6
Tabela 2.2 - Valores de densidade e propriedades mecânicas de fibras naturais e fibras convencionalmente utilizadas como reforço em compósitos.....	18
Tabela 2.3 - Efeito da incorporação de fibra de linho nas propriedades mecânicas do Ecoflex <sup>®</sup> .....	30
Tabela 2.4 - Avaliação do efeito da incorporação de farinha de madeira nas propriedades mecânicas.....	34
Tabela 3.1 - Propriedades do Ecoflex <sup>®</sup> FBX 7011.....	41
Tabela 3.2 - Perfil de temperatura para extrusão dos compostos poliméricos biodegradáveis.....	45
Tabela 3.3 - Condições de processamento (extrusão) dos compostos de Ecobras <sup>®</sup> .....	45
Tabela 3.4 - Perfil de temperatura para injeção dos corpos de prova.....	46
Tabela 3.5 - Condições de injeção.....	47
Tabela 4.1 - Valores de torque e temperatura obtidos em t = 10 minutos.....	60
Tabela 4.2 - Valores de consistência (m) e índice de potência (n) para os compostos biodegradáveis.....	62
Tabela 4.3 - Temperaturas de transição e valores de entalpia obtidos por DSC.....	63
Tabela 4.4 - Principais eventos térmicos via análise termogravimétrica.....	75
Tabela 4.5 - Principais eventos térmicos via análise termogravimétrica.....	78
Tabela 4.6 - Principais eventos térmicos via análise termogravimétrica.....	83
Tabela 4.7 - Ponto de amolecimento Vicat.....	87
Tabela 4.8 - Temperatura de deflexão ao calor do Ecobras <sup>®</sup> e seus compostos.....	88
Tabela 4.9 - Propriedades mecânicas em tração dos compostos biodegradáveis.....	89

Tabela 4.10 - Grupos químicos presentes nos componentes do amido.....	92
Tabela 4.11 - Grupos químicos presentes na estrutura do Ecoflex® .....	92
Tabela 4.12 - Grupos químicos presentes na estrutura do Ecobras® .....	92
Tabela 4.13 - Medidas de massa (g) dos corpos de prova submetidos ao ensaio de biodegradação.....	111
Tabela 4.14 - Porcentagem de massa perdida devido ao ensaio de biodegradação.....	113
Tabela 4.15 - Evolução do comportamento mecânico sob tração do Ecoflex® .....	115
Tabela 4.16 - Evolução do comportamento mecânico sob tração do Ecobras® .....	116
Tabela 4.17 - Evolução do comportamento mecânico sob tração do Ecobras® + 20%CM.....	118
Tabela 4.18 - Evolução do comportamento mecânico sob tração do Ecobras® + 20%FC.....	120
Tabela 4.19 - Evolução do comportamento mecânico sob tração do Ecobras® + 20%FM.....	121
Tabela 4.20 - Evolução do comportamento mecânico sob tração do Ecobras® + 10%FM.....	123
Tabela D.1 - Propriedades mecânicas em tração para o Ecoflex® .....	159
Tabela D.2 - Propriedades mecânicas em tração para o Ecobras® .....	159
Tabela D.3 - Propriedades mecânicas em tração para o Ecobras® + 20%CM.....	160
Tabela D.4 - Propriedades mecânicas em tração para o Ecobras® + 20%FC.....	160
Tabela D.5 - Propriedades mecânicas em tração para o Ecobras® + 20%FM.....	160
Tabela D.6 - Propriedades mecânicas em tração para o Ecobras® + 10%FM.....	160
Tabela E.1 - Relação e porcentagem dos compostos metálicos presentes no amido.....	161

Tabela E.2 - Relação e porcentagem dos compostos metálicos presentes na casca de mandioca.....	161
Tabela E.3 - Relação e porcentagem dos compostos metálicos presentes na fibra de coco.....	162
Tabela E.4 - Relação e porcentagem dos compostos metálicos presentes na farinha de madeira.....	162



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Estrutura química do Ecoflex® .....	5
Figura 2.2 - Representação da estrutura molecular da amilose.....	7
Figura 2.3 - Representação da estrutura molecular da amilopectina.....	8
Figura 2.4 - Tipos de regiões interfaciais em compósitos com fibra de vidro.....	23
Figura 2.5 - Módulo dos filmes PBSA/amido em função do teor de amido.....	26
Figura 2.6 - Deformação na ruptura dos filmes de PBSA/amido em função do teor de amido.....	26
Figura 2.7 - Micrografias da blenda 80/20 PBSA/amido.....	27
Figura 2.8 - Reação de transesterificação entre MTPS e PBAT.....	28
Figura 2.9 - Comparação entre a morfologia da blenda binária 50/50 TPS/PBAT.....	29
Figura 2.10 - Estrutura de fendas tubulares observada na farinha de madeira.....	32
Figura 2.11 - Composto contendo 60% em massa de fibra de madeira (fratura da fibra).....	33
Figura 2.12 - Possível reação entre a FM e o (PCL-g-MA).....	34
Figura 2.13 - Efeito do teor de fibra na resistência à tração e no módulo.....	35
Figura 2.14 - Deformação na ruptura em função do teor de fibra no compósito.....	35
Figura 2.15 - Irregularidades no tamanho/forma das fibras (sem lignina) e sua distribuição na matriz de polipropileno (com 20% em massa de lignina).....	37
Figura 2.16 - Evolução da adesão interfacial em função do agente compatibilizante em compósitos 70/30 PP/FC.....	38
Figura 2.17 – Biodegradação do Ecoflex após 60 dias de ensaio.....	40

Figura 3.1 - Desfilamentizador de fibras vegetais.....	43
Figura 3.2 - Perfil de rosca utilizado na extrusão dos compostos poliméricos biodegradáveis.....	44
Figura 3.3 - Etapas de montagem do aquário.....	56
Figura 4.1 - Curvas de reometria de torque Haake para os polímeros base e os compostos biodegradáveis.....	60
Figura 4.2 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento (corrigida) para os compostos biodegradáveis.....	61
Figura 4.3 - Curva DSC comparativa para o amido de milho, Ecoflex <sup>®</sup> e Ecobras <sup>®</sup> .....	65
Figura 4.4 - Curva DSC comparativa para o Ecobras <sup>®</sup> , Ecobras <sup>®</sup> + 20% CM e a casca de mandioca.....	67
Figura 4.5 - Curva DSC comparativa para o Ecobras <sup>®</sup> , Ecobras <sup>®</sup> + 20% FC e a fibra de coco.....	69
Figura 4.6 - Curva DSC comparativa para o Ecobras <sup>®</sup> , Ecobras <sup>®</sup> + 20% FM, Ecobras <sup>®</sup> + 10% FM e a farinha de madeira.....	71
Figura 4.7 - Curva de DSC de estabilidade à oxidação para o Ecoflex <sup>®</sup> e cálculo do OIT.....	72
Figura 4.8 - Curvas de DSC com avaliação da degradação por oxidação para os compostos poliméricos biodegradáveis.....	74
Figura 4.9 - Curva de TG do amido de milho.....	75
Figura 4.10 - Curva de TG da casca de mandioca.....	76
Figura 4.11 - Curva de TG da fibra de coco.....	77
Figura 4.12 - Curva de TG da farinha de madeira.....	77
Figura 4.13 - Curva de TG do Ecoflex <sup>®</sup> .....	79
Figura 4.14 - Curva de TG do Ecobras <sup>®</sup> .....	79
Figura 4.15 - Curva de TG comparativa entre amido de milho, Ecoflex <sup>®</sup> e Ecobras <sup>®</sup> .....	80
Figura 4.16 - Curva de TG do Ecobras <sup>®</sup> para determinação da sua composição.....	81
Figura 4.17 - Curva de TG comparativa do amido de milho puro (não modificado) e do Ecoflex <sup>®</sup> puro.....	82

Figura 4.18 - Curva de TG do Ecobras <sup>®</sup> + 20%CM.....	83
Figura 4.19 - Curva de TG do Ecobras <sup>®</sup> + 20%FC.....	84
Figura 4.20 - Curva de TG do Ecobras <sup>®</sup> + 20%FM.....	85
Figura 4.21 - Curva de TG do Ecobras <sup>®</sup> + 10%FM.....	85
Figura 4.22 - Curva de TG para o Ecobras <sup>®</sup> e seus compostos com cargas naturais.....	86
Figura 4.23 - Ponto de amolecimento Vicat para os compostos biodegradáveis.....	87
Figura 4.24 - Temperatura de deflexão ao calor para os compostos biodegradáveis.....	88
Figura 4.25 - Curva extrapolada para os valores de módulo de elasticidade das cargas puras.....	90
Figura 4.26 - Curvas médias de tração para os compostos biodegradáveis.....	90
Figura 4.27 - Resistência ao Impacto Izod com entalhe para os compostos biodegradáveis.....	91
Figura 4.28 - Espectro de infravermelho para o amido.....	93
Figura 4.29 - Espectro de infravermelho para o Ecoflex <sup>®</sup> .....	93
Figura 4.30 - Espectro de infravermelho para o Ecobras <sup>®</sup> .....	94
Figura 4.31 - Micrografia obtida em MEV para o Amido de Milho.....	95
Figura 4.32 - Micrografia obtida em MEV para a Casca de Mandioca.....	96
Figura 4.33 - Micrografia obtida em MEV para a Fibra de Coco.....	96
Figura 4.34 - Micrografia obtida em MEV para a Farinha de Madeira.....	97
Figura 4.35 - Micrografia obtida em MEV para o Ecoflex <sup>®</sup> .....	98
Figura 4.36 - Micrografia obtida em MEV para o Ecobras <sup>®</sup> .....	98
Figura 4.37 - Micrografia obtida em MEV para o Ecobras <sup>®</sup> + 20%CM.....	99
Figura 4.38 - Micrografia obtida em MEV para o Ecobras <sup>®</sup> + 20%FC.....	100
Figura 4.39 - Micrografia obtida em MEV para o Ecobras <sup>®</sup> + 20%FM.....	100
Figura 4.40 - Micrografia obtida em MEV para o Ecobras <sup>®</sup> + 10%FM.....	101
Figura 4.41 - Microanálise por EDS do amido de milho.....	102
Figura 4.42 - Microanálise por EDS da casca de mandioca.....	102
Figura 4.43 - Microanálise por EDS da fibra de coco.....	103

Figura 4.44 - Microanálise por EDS da farinha de madeira.....	104
Figura 4.45 - Análise visual dos corpos de prova de Ecoflex <sup>®</sup> após ensaio de biodegradação, nos tempos de zero dia a 180 dias.....	105
Figura 4.46 - Análise visual dos corpos de prova de Ecobras <sup>®</sup> após ensaio de biodegradação, nos tempos de zero dia a 180 dias.....	106
Figura 4.47 - Análise visual dos corpos de prova de Ecobras <sup>®</sup> + 20%CM após ensaio de biodegradação, nos tempos de zero dia a 180 dias.....	107
Figura 4.48 - Análise visual dos corpos de prova de Ecobras <sup>®</sup> + 20%FC após ensaio de biodegradação, nos tempos de zero dia a 180 dias.....	108
Figura 4.49 - Análise visual dos corpos de prova de Ecobras <sup>®</sup> + 20%FM após ensaio de biodegradação, nos tempos de zero dia a 180 dias.....	109
Figura 4.50 - Análise visual dos corpos de prova de Ecobras <sup>®</sup> + 10%FM após ensaio de biodegradação, nos tempos de zero dia a 180 dias.....	110
Figura 4.51 - Avaliação da biodegradação por perda de massa, em unidades de massa (gramas) ao longo do tempo.....	112
Figura 4.52 - Avaliação da biodegradação por perda de massa, em porcentagem de massa perdida ao longo do tempo.....	114
Figura 4.53 - Comportamento mecânico sob tração do Ecoflex <sup>®</sup> submetido ao ensaio de biodegradação de até 180 dias.....	116
Figura 4.54 - Comportamento mecânico sob tração do Ecobras <sup>®</sup> submetido ao ensaio de biodegradação de até 180 dias.....	117
Figura 4.55 - Comportamento mecânico sob tração do Ecobras <sup>®</sup> + 20%CM submetido ao ensaio de biodegradação de até 180 dias.....	119
Figura 4.56 - Comportamento mecânico sob tração do Ecobras <sup>®</sup> + 20%FC submetido ao ensaio de biodegradação de até 180 dias.....	120
Figura 4.57 - Comportamento mecânico sob tração do Ecobras <sup>®</sup> + 20%FM submetido ao ensaio de biodegradação de até 180 dias.....	122
Figura 4.58 - Comportamento mecânico sob tração do Ecobras <sup>®</sup> + 10%FM submetido ao ensaio de biodegradação de até 180 dias.....	123
Figura 4.59 - Análise morfológica pós-biodegradação para o Ecoflex <sup>®</sup> .....	125



Figura 4.60 - Análise morfológica pós-biodegradação para o Ecobras <sup>®</sup> .....	127
Figura 4.61 - Análise morfológica pós-biodegradação para o Ecobras <sup>®</sup> + 20%CM.....	128
Figura 4.62 - Análise morfológica pós-biodegradação para o Ecobras <sup>®</sup> + 20%FC.....	129
Figura 4.63 - Análise morfológica pós-biodegradação para o Ecobras <sup>®</sup> + 20%FM.....	131
Figura 4.64 - Análise morfológica pós-biodegradação para o Ecobras <sup>®</sup> + 10%FM.....	132
Figura A.1 - Curva de reometria de torque para o Ecoflex <sup>®</sup> .....	143
Figura A.2 - Curva de reometria de torque para o Ecobras <sup>®</sup> .....	144
Figura A.3 - Curva de reometria de torque para o Ecobras <sup>®</sup> + 20 % CM.....	144
Figura A.4 - Curva de reometria de torque para o Ecobras <sup>®</sup> + 20% FC.....	145
Figura A.5 - Curva de reometria de torque para o Ecobras <sup>®</sup> + 20% FM.....	145
Figura A.6 - Curva de reometria de torque para o Ecobras <sup>®</sup> + 10% FM.....	146
Figura B.1 - Curva de viscosidade para o Ecoflex <sup>®</sup> .....	147
Figura B.2 - Curva de viscosidade para o Ecobras <sup>®</sup> .....	148
Figura B.3 - Curva de viscosidade para o Ecobras <sup>®</sup> + 20% CM.....	148
Figura B.4 - Curva de viscosidade para o Ecobras <sup>®</sup> + 20% FC.....	149
Figura B.5 - Curva de viscosidade para o Ecobras <sup>®</sup> + 20% FM.....	149
Figura B.6 - Curva de viscosidade para o Ecobras <sup>®</sup> + 10% FM.....	150
Figura C.1 - Curva DSC para o Ecoflex <sup>®</sup> .....	151
Figura C.2 - Curva DSC para o Ecobras <sup>®</sup> .....	152
Figura C.3 - Curva DSC para o Ecobras <sup>®</sup> + 20% CM.....	152
Figura C.4 - Curva DSC para o Ecobras <sup>®</sup> + 20% FC.....	153
Figura C.5 - Curva DSC para o Ecobras <sup>®</sup> + 20% FM.....	153
Figura C.6 - Curva DSC para o Ecobras <sup>®</sup> + 10% FM.....	154
Figura C.7 - Curva DSC para o Amido de milho.....	154
Figura C.8 - Curva DSC para a Casca de mandioca.....	155
Figura C.9 - Curva DSC para a Fibra de coco.....	155
Figura C.10 - Curva DSC para a Farinha de madeira.....	156

Figura C.11 - Curvas de DSC com avaliação da degradação por oxidação para os compostos poliméricos biodegradáveis.....157

## SÍMBOLOS E ABREVIações

CM = casca de mandioca

Eco20cm = composto biodegradável de Ecobras<sup>®</sup> + 20% de casca de mandioca

Eco20fc = composto biodegradável de Ecobras<sup>®</sup> + 20% de fibra de coco

Eco20fm = composto biodegradável de Ecobras<sup>®</sup> + 20% de farinha de madeira

Eco10fm = composto biodegradável de Ecobras<sup>®</sup> + 10% de farinha de madeira

FC = fibra de coco

FM = farinha de madeira

HDPE = polietileno de alta densidade

LDPE = polietileno de baixa densidade

m = consistência

MTPS = amido termoplástico modificado com anidrido maleico

n = índice de potência

PBAT = poli(adipato-co-tereftalato de butileno)

PBSA = poli(succinato adipato de butileno)

PBSC = poli(succinato de butileno-carbonato de butileno)

PCL = policaprolactona

PCL-g-MA = policaprolactona enxertada com anidrido maleico

PE = polietileno

PET = poli(tereftalato de etileno)

PLA = poli(ácido láctico)

PLGA = poli(ácido láctico-co-ácido glicólico)

PP = polipropileno

PPC = poli(propileno carbonato)

PS = poliestireno

PVC = poli(cloreto de vinila)

T<sub>g</sub> = temperatura de transição vítrea (°C)

T<sub>c</sub> = temperatura de cristalização (°C)

T<sub>m</sub> = temperatura de fusão cristalina (°C)

TPS = amido termoplástico

ΔH<sub>c</sub> = entalpia de cristalização (J/g)

ΔH<sub>m</sub> = entalpia de fusão (J/g)



## 1 INTRODUÇÃO

Até o fim da I Guerra Mundial (1914-1918), uma quantidade significativa das *descobertas* na área de polímeros foi por acaso, através de procedimentos empíricos. Somente em 1920, Staudinger, cientista alemão, propõe a teoria da macromolécula. Essa ideia foi fortemente combatida na época, mas, em 1953, Staudinger recebeu o Prêmio Nobel de Química pela contribuição importante para a ciência e tecnologia de polímeros. [1]

Com o advento da II Guerra Mundial (1939-1945), houve uma enorme aceleração do desenvolvimento dos polímeros sintéticos. Como exemplo, podemos citar o desenvolvimento da borracha sintética SBR pela Alemanha, por razão do fechamento de suas fronteiras com os países fornecedores de borracha natural. [1]

Ao fim da II Guerra Mundial os polímeros revolucionaram o cenário dos materiais, sendo capazes de substituir alguns metais e cerâmicas, com propriedades satisfatórias e com um custo reduzido. [2] Dentre essas propriedades pode-se citar boas propriedades mecânicas, baixa densidade, isolamentos térmicos e elétricos; destacando sua imensa versatilidade em aplicações.

O petróleo é uma fonte de matéria-prima para polímeros exaurível e poluidora da natureza, e desde a década de 1980 vem havendo uma grande conscientização em relação ao meio ambiente e uma ampla busca por materiais alternativos que apresentem durabilidade durante o uso e menor impacto ambiental após o descarte. [2]

Os polímeros têm sido empregados em quase todos os setores da economia, tanto como alternativa para os demais materiais devido ao alto custo ou escassez dos mesmos quanto pelas melhores propriedades físico-químicas apresentadas. [3] No entanto, a aplicação de polímeros sintéticos derivados do petróleo acarreta grande impacto ambiental, devido ao enorme volume descartado anualmente.

Nos Estados Unidos da América, em 2002 foram despejados mais de 160 milhões de toneladas anuais de lixo sólido no meio ambiente. Dessa massa total, 7% correspondem a plásticos, o que em volume equivale à quantia de

30%. Cada habitante norte-americano descartou 70 kg de lixo plástico nesse ano. Na Europa, foram 38 kg anuais e, no Brasil, algo da ordem de 10 kg anuais por habitante. Na cidade de São Paulo, são produzidas 12.000 ton/dia de lixo, das quais cerca de 10% são constituídas de material plástico. Os problemas decorrentes da poluição ambiental gerada pelo lixo plástico têm levado a comunidade científica a refletir sobre possíveis alternativas para a questão. Para o gerenciamento do lixo plástico produzido em sociedade, a biodegradação é uma das alternativas que têm sido propostas. [4] Os resíduos poliméricos são preocupantes e podem levar até centenas de anos para se decompor. O tratamento após o descarte é, antes de tudo, uma questão cultural e algumas soluções para este problema ambiental são: reciclar, incinerar ou utilizar polímeros biodegradáveis. [3]

Em virtude de preocupações de caráter ambiental e também econômico, o estudo e a utilização de matérias-primas a partir de fontes renováveis vêm crescendo de forma muito significativa nos últimos anos. O interesse em polímeros biodegradáveis tem crescido muito em nível mundial. Apesar disso, o alto custo de produção dos biodegradáveis em comparação aos plásticos convencionais ainda tem se constituído num problema a ser resolvido. Quando comparado ao polímero convencional, o alto custo na produção de polímeros biodegradáveis dificulta muito o seu emprego para a maioria das indústrias. O polietileno de baixa densidade amplamente utilizado em embalagens custa em média US\$ 2/kg, enquanto um polímero biodegradável custa de US\$ 5 a US\$ 8/kg. [5]

Os bioplásticos (classe de materiais formada pelos polímeros biodegradáveis, entre outros) estão ganhando uma fatia cada vez maior no mercado. Suas principais aplicações estão nas indústrias alimentares e de embalagens. As cifras da indústria a partir de 2009 apresentaram um crescimento no setor de bioplásticos, e prevêem um crescimento médio anual de 13% até 2014. [6]

Os polímeros biodegradáveis apresentam-se como uma alternativa ambientalmente correta para a sociedade, uma vez que são produzidos a partir de matérias-primas predominantemente renováveis e não são de origem

petroquímica. Podem ser utilizados na confecção de embalagens e materiais descartáveis e até mesmo para a preparação de micro e nanocápsulas para liberação controlada de fármacos. [7]

A utilização de polímeros biodegradáveis tem mostrado ser alternativa complementar aos materiais utilizados – como, por exemplo, as poliolefinas –, principalmente em embalagens, pelo fato de poderem ser compostados e biodegradados após o seu descarte. Ainda, o desenvolvimento de compósitos fabricados com matrizes de polímeros biodegradáveis e reforços de fibras naturais é objeto de estudo recente e tem recebido boa aceitação, visto que são considerados os materiais menos agressivos ao meio ambiente. As fibras naturais são materiais que ocorrem em grande quantidade na natureza, sendo consideradas fontes ilimitadas e de baixo custo como matéria-prima.

Levando esses fatores em consideração, o presente trabalho visou desenvolver e caracterizar compostos a partir do composto polimérico biodegradável (Ecobras<sup>®</sup> – composto termoplástico biodegradável obtido a partir da blenda de um poliéster biodegradável fabricado pela BASF (Ecoflex<sup>®</sup>) e um polímero vegetal (amido de milho)) carregado e/ou reforçado com cargas ou fibras naturais vegetais (casca de mandioca, fibra de coco e farinha de madeira).

O objetivo principal deste projeto foi incorporar cargas à base de resíduos naturais vegetais no composto termoplástico biodegradável Ecobras<sup>®</sup>, a fim de modificar sua rigidez e sua resistência mecânica, melhorando suas propriedades para possibilitar a fabricação de peças moldadas por injeção e assim a sua participação de forma mais competitiva no mercado de *commodities*. Ainda, o trabalho teve como finalidade maximizar a concentração de componentes biodegradáveis obtidos de fontes renováveis no composto modificado de Ecobras<sup>®</sup>, tornando-o, além de biodegradável, também um produto constituído predominantemente de matérias-primas obtidas a partir de fontes renováveis, cumprindo assim o seu papel de sustentabilidade com o meio ambiente.





## 2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Ecoflex<sup>®</sup>

O Ecoflex<sup>®</sup> (PBAT – poli(adipato-co-tereftalato de butileno)), marca registrada da empresa BASF, é um copoliéster alifático-aromático estatístico [8] produzido através da polimerização randômica dos oligômeros de diésteres de ácido adípico/butanodiol e ácido tereftálico/butanodiol [9]. Seus monômeros são 1,4-butanodiol, ácido adípico e ácido tereftálico. Uma representação de sua estrutura química é apresentada na Figura 2.1 [10].

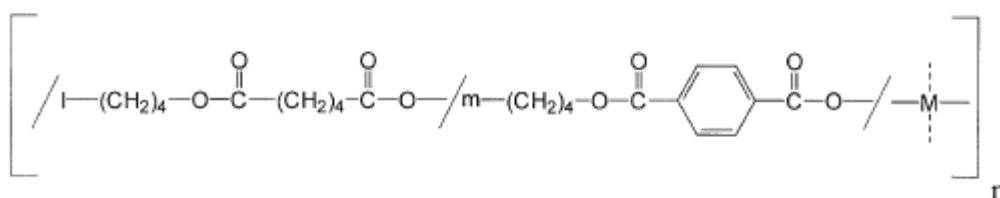


Figura 2.1: Estrutura química do Ecoflex<sup>®</sup>. (M: componentes modulares, por exemplo: monômeros com ramificações ou extensores de cadeia).

Algumas características do Ecoflex<sup>®</sup> se aproximam do polietileno de baixa densidade (LDPE) em função de sua elevada massa molar e de sua estrutura molecular de cadeia longa e ramificada [8]. Algumas de suas características são apresentadas na Tabela 2.1, assim como sua comparação com as poliolefinas.

O Ecoflex<sup>®</sup> foi desenvolvido especialmente para aplicações em filmes flexíveis. Esses filmes podem ser empregados em embalagens alimentícias, inclusive para itens congelados, apresentando resistência adequada à gordura, à ruptura, à umidade e à variação de temperatura. Por ser um polímero totalmente biodegradável, os filmes de Ecoflex<sup>®</sup> abriram um novo horizonte para o descarte de embalagens: embalagens compostas de Ecoflex<sup>®</sup> e amido ou papel podem ser descartadas como adubo [12].

As condições de processamento dos filmes de Ecoflex<sup>®</sup>, sejam eles monocamadas ou compostos com papel, são muito similares aos de LDPE.

Assim, para a fabricação dos filmes de Ecoflex<sup>®</sup> pode-se utilizar os mesmos equipamentos de fabricação de filmes de PE [12].

Tabela 2.1: Comparativo entre as propriedades mecânicas do Ecoflex<sup>®</sup> e das principais poliolefinas [8,11,3].

<b>Polímero / Propriedade</b>	<b>Ecoflex<sup>®</sup> (filmes)</b>	<b>LDPE</b>	<b>HDPE</b>	<b>PP</b>
Módulo de elasticidade (MPa)	80 <sup>[3]</sup> *	170 <sup>[11]</sup>	830 <sup>[11]</sup>	1400 <sup>[11]</sup>
Resistência no escoamento (MPa)	35 – 44 <sup>[8]</sup>	9 – 14 <sup>[11]</sup>	26 - 36 <sup>[11]</sup>	31 – 37 <sup>[11]</sup>
Resistência na ruptura (MPa)	36 – 45 <sup>[8]</sup>	14 <sup>[11]</sup>	28 <sup>[11]</sup>	34 <sup>[14]</sup>
Deformação na ruptura (%)	560 - 710 <sup>[8]</sup>	> 90 <sup>[11]</sup>	15 - 100 <sup>[11]</sup>	10 - 700 <sup>[11]</sup>

\* Módulo de elasticidade obtido para o Ecoflex<sup>®</sup> injetado.

A combinação do Ecoflex<sup>®</sup> com amido de milho, ou seja, o composto comercial Ecobras<sup>®</sup>, apresenta grande versatilidade. Ele pode ser utilizado em embalagens flexíveis e peças injetadas, tais como: filmes para produção de sacolas plásticas, rótulos, fraldas, filmes para cobrir as plantas com camadas de matéria vegetal (*mulch films*), saquinhos para mudas, tampas de caneta, papéis laminados, tubetes para reflorestamento, entre outros [13]. E ainda estão em desenvolvimento “grades” (tipos) para injeção-sopro e termoformagem.

## 2.2 Amido

O amido é uma mistura de duas macromoléculas de origem natural que ocorre largamente em vegetais cultivados para alimentação. A sua produção é realizada a partir de produtos agrícolas como batata, milho ou arroz. Nessas plantas, o amido é produzido na forma de grânulos que variam de tamanho e composição, dependendo do tipo de produto agrícola [14].

O amido é composto por duas macromoléculas naturais, cujas estruturas podem ser observadas nas Figuras 2.2 e 2.3. Uma delas, denominada amilose, é linear e cristalina, e se apresenta na composição, na maioria das vezes, com uma porcentagem em massa da ordem de 20%, é solúvel em água fervente e possui massa molar média da ordem de  $5 \times 10^6$  g/mol. O segundo composto do amido é denominado amilopectina e representa aproximadamente 80% da composição em massa. Este é ramificado, insolúvel em água fervente e apresenta massa molar no intervalo de  $1 \times 10^8$  a  $4 \times 10^8$  g/mol. A estabilidade térmica do amido não é alta. Em temperaturas maiores que  $150^\circ\text{C}$  as ligações presentes nas cadeias começam a se romper e em temperaturas acima de  $250^\circ\text{C}$  os grânulos colapsam [14].

O amido é formado por grânulos que diferem quanto ao tamanho, propriedades e aparência. O interior do grânulo é composto por regiões amorfas e cristalinas alternadas, a camada cristalina é formada por moléculas de amilopectina radialmente orientadas e a região amorfa contém as ramificações. A localização exata das moléculas de amilose é desconhecida, mas acredita-se que estejam dispersas majoritariamente na região amorfa e entre as moléculas de amilopectina. A cristalinidade do grânulo de amido deve-se basicamente a amilopectina e gira em torno de 15% e 45%. [3]

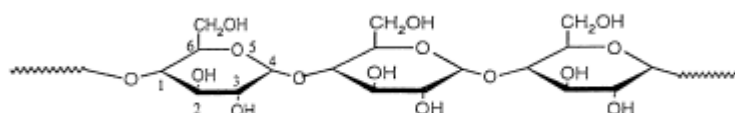


Figura 2.2: Representação da estrutura molecular da amilose.

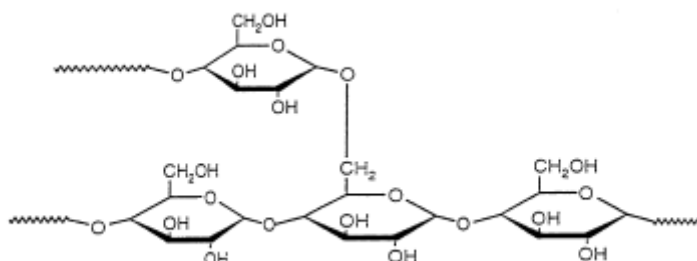


Figura 2.3: Representação da estrutura molecular da amilopectina.

O amido pode ser processado como termoplástico, assim como pode ser incorporado como carga vegetal em plásticos tradicionais. O material pode ser utilizado na produção de filmes de grande interesse na indústria de embalagens para alimentos [14]. Para que o amido se torne termoplástico, a sua estrutura cristalina deve ser destruída sob pressão, aquecimento, trabalho mecânico e com o uso de plastificantes no processamento, tais como glicerina ou outros polióis [15]. Este processo é conhecido como *gelatinização*.

A *gelatinização* do amido pode levar à perda de organização natural das cadeias, mudando assim sua cristalinidade. [14] O processo de *gelatinização* corresponde à destruição da estrutura granular, no qual ligações de hidrogênio fracas entre as cadeias de amilose e amilopectina são rompidas e os grãos de amido começam a intumescer e formar soluções viscosas. Este intumescimento e aumento de viscosidade estão relacionados com a quantidade de água presente. [3]

A incorporação do amido como carga em termoplásticos, devido ao seu consumo por micro-organismos resultante do aumento na área superficial criado pelos seus grânulos, leva à formação de vazios com consequente aumento na porosidade e perda da integridade física da matriz polimérica [15]. O amido tem sido considerado um polímero atrativo, devido ao seu baixo custo e bom desempenho em misturas com polímeros sintéticos [14]. Estudos [15] mostraram que a mistura na forma de blendas do amido com poliésteres alifáticos, como é o caso do Ecobras<sup>®</sup>, melhora a processabilidade e a biodegradabilidade de tais polímeros, em função do teor e do tipo de amido utilizado.

As indústrias de alimentos são as maiores consumidoras de amido nos países desenvolvidos. As indústrias de alimentos empregam o amido para diversos fins, tais como *espessantes* em sopas, caldos e molhos de carne, formador de gel em balas, pudins, estabilizantes em molhos de saladas, entre outros. As indústrias têxteis utilizam a goma de amido para garantir maior resistência aos fios e as indústrias de papel empregam o amido como adesivo de fibras de celulose. Além dos usos já citados, o amido tem sido utilizado como matéria-prima na elaboração de compostos farmacêuticos, na produção de resinas naturais e na elaboração de materiais termoplásticos biodegradáveis. O amido também é muito empregado na produção de produtos expandidos, como por exemplo, produtos de enchimento e utensílios alimentares descartáveis. [3]

Os filmes à base de amido e poliésteres termoplásticos formam produtos biodegradáveis e compatíveis. Estes filmes podem ser utilizados na fabricação de sacolas plásticas, embalagens de produtos de consumo (papel de seda, embalagem de revistas e filmes com bolhas), embalagens alimentares (sacos de frutas, hortaliças e produtos de panificação), artigos de higiene (fraldas, cotonetes e palitos de dentes) e sacos de lixo orgânico. [3]

### **2.3 Composto Polimérico Ecobras®**

O produto Ecobras®, marca registrada da empresa Corn Products [13], é um composto termoplástico biodegradável obtido a partir da blenda de um poliéster biodegradável fabricado pela BASF (Ecoflex®) e um polímero vegetal (amido de milho). É um plástico que utiliza matéria prima de fonte renovável e é biodegradável. Possui o selo “*Compostable*” concedido pelo BPI (Biodegradable Products Institute) [16] aos produtos que atendem aos requisitos da norma ASTM D6400, que avalia a biodegradação propriamente dita, através da conversão do carbono em CO<sub>2</sub> e biomassa, presença de metais pesados no produto, toxicidade residual do material durante o processo de biodegradação e o desempenho do adubo produzido em teste de

crescimento de plantas. O Ecobras<sup>®</sup> ajuda a balancear o ciclo do carbono por ter em sua composição pelo menos 50% de matéria-prima de fonte renovável. Neste ciclo, o período de consumo, descarte e decomposição do produto final é equilibrado em relação ao tempo de produção de sua matéria-prima.

Em poucos meses e em condições de compostagem, os micro-organismos presentes no solo propiciam a biodegradação completa do material, resultando somente em água, CO<sub>2</sub> e biomassa. Além de ser ambientalmente amigável, o Ecobras<sup>®</sup> oferece vantagens adicionais. Ele pode ser processado em equipamentos tradicionais de transformação e aditivado com pigmentos, anti-derrapante, *anti-fogging* e *anti-blocking*. A aditivação requer que os *masterbatches* sejam produzidos com a própria resina, para evitar que as propriedades de biodegradabilidade e *compostagem* sejam comprometidas [13].

## 2.4 Polímeros Biodegradáveis

Todos os materiais plásticos são degradáveis, embora o mecanismo e a cinética de degradação possam variar. A maior parte dos plásticos se degradará por meio de fragmentação das cadeias de polímeros quando expostas à luz ultravioleta (UV), oxigênio ou calor elevado e sob cisalhamento. A biodegradação, no entanto, só ocorre quando micro-organismos vivos quebram as cadeias de polímeros consumindo o polímero como fonte de alimento. Muitos plásticos ditos biodegradáveis, no entanto, não são completamente consumidos por microorganismos. Os plásticos biodegradáveis não podem simplesmente ser descartados na natureza ou em aterros, pois não há ambiente propício para sua degradação nesses locais. O melhor destino para os plásticos biodegradáveis é a compostagem. [17]

Segundo a ASTM (American Society for Testing and Materials), Norma D 883, polímeros biodegradáveis são polímeros degradáveis nos quais a degradação resulta primariamente da ação de micro-organismos, tais como bactérias, fungos e algas de ocorrência natural. Ultimamente, tem crescido o interesse mundial em relação aos polímeros biodegradáveis, principalmente

quando se considera o desenvolvimento de novos produtos que provoquem menor impacto ambiental. Alguns exemplos de polímeros biodegradáveis: compostos de celulose, poli(álcool vinílico), polilactatos, poliésteres como o poli( $\epsilon$ -caprolactona) e o poli( $\beta$ -hidroxibutirato-co-valerato) [14].

A maioria dos compostos de alta massa molar que apresentam biodegradabilidade são poliésteres. A principal razão é que as estruturas desses materiais são facilmente atacadas por fungos através de hidrólise [14]. Os poliésteres biodegradáveis são polímeros que possuem ligações ésteres hidrolisáveis. A família de poliésteres é dividida em dois grandes grupos: poliésteres alifáticos e poliésteres aromáticos. Enquanto poliésteres aromáticos como o PET exibem excelentes propriedades mecânicas, são, por outro lado, resistentes ao ataque de microorganismos. Os poliésteres alifáticos, ao contrário, são em sua maioria biodegradáveis, mas suas aplicações são limitadas devido a propriedades mecânicas inferiores [3].

Poliésteres alifáticos sintéticos, como o Ecoflex<sup>®</sup>, ou seja, um copoliéster alifático-aromático, são obtidos a partir de dióis e de ácidos carboxílicos via polimerização por condensação. Eles são totalmente biodegradáveis em água e solo, mas são mais caros e exibem propriedades mecânicas inferiores quando comparados aos polímeros convencionais, como o PE [3]. Os poliésteres em geral podem oferecer uma grande variedade de propriedades, apresentando-se como plásticos rígidos altamente cristalinos e também como polímeros dúcteis. As propriedades terapêuticas descobertas em certos poliésteres estimularam sua produção em escala industrial, principalmente na forma de fios para suturas e cápsulas de comprimidos [14].

Os polilactatos são derivados do amido, através do processo de fermentação do material bruto por enzimas seletivas, como amilase ou glucoamilase, para a glucose, com posterior fermentação da glucose a ácido láctico pelos lactobacilos. Este grupo de polímeros (onde se encaixa o PLA) apresenta expectativa de competir com as *commodities* e com o PET. Suas aplicações já atingem grande número de produtos, como, por exemplo: embalagens de agrotóxicos, graxas/lubrificantes, pinos cirúrgicos, fios para suturas, entre outros [14].

Os polímeros derivados de ácido láctico e glicólico têm recebido muita atenção nas pesquisas de polímeros biodegradáveis alternativos, sendo que já obtiveram aprovação pelo *Food and Drug Administration* (FDA) para a utilização como sistemas de liberação de drogas, existindo diversos estudos demonstrando sua baixa toxicidade. [18] O poli (ácido láctico) (PLA) e o poli (ácido láctico-co-ácido glicólico) (PLGA) são poliésteres relativamente hidrofóbicos, instáveis em condição úmida e biodegradáveis a subprodutos atóxicos (ácido láctico, ácido glicólico, dióxido de carbono e água) e produzidos a partir de recursos renováveis. Com o avanço das pesquisas, esses materiais passaram a despertar o interesse nas áreas médicas e farmacêuticas especialmente devido à possibilidade de serem utilizados em implantes temporários (suturas, grampos, nano-reservatórios para drogas etc). [18]

## 2.5 Biodegradação de Polímeros

A degradação de um polímero é um processo ocasionado por vários fatores, que o levam a perder algumas de suas propriedades físico-químicas. Nesse processo, em geral, ocorre cisão da cadeia polimérica e também a modificação da estrutura no retículo cristalino. Os fatores que podem provocar a degradação de um polímero podem ser decorrentes do processamento e dos efeitos ambientais sobre o mesmo [14].

Os principais mecanismos de degradação de um polímero são [14]:

- ✓ Degradação térmica: é a ruptura das ligações químicas devido ao efeito da temperatura em ausência de oxigênio [19];
- ✓ Degradação termo-oxidativa: esta degradação é iniciada por processos térmicos e ocorre em presença de oxigênio ou outros oxidantes. Ocorre durante o uso ou processamento do polímero [19];
- ✓ Degradação por macro-organismos: quando um polímero é ingerido por um ser vivo, as reações mecânicas decorrentes da mastigação provocam a quebra de cadeias poliméricas, acelerando o processo de degradação;



- ✓ Fotodegradação: quando as quebras de cadeias poliméricas e degradação dos polímeros são decorrentes, principalmente, da presença de radiação ultravioleta;
- ✓ Degradação química: é a reação entre polímero e um agente químico, implicando na cisão das cadeias poliméricas;
- ✓ Degradação abiótica: é a degradação na qual não se faz necessária a presença de seres vivos. Há dois tipos: degradação por hidrólise – comum em polímeros com grupos  $-\text{COO}-$ , e degradação por oxidação – comum em polímeros com ligações duplas. Ambas mais facilitadas nas regiões amorfas dos polímeros (podendo progredir para regiões cristalinas);
- ✓ Degradação por hidrólise: é muito comum para poliésteres. Os produtos desta reação também podem acelerar a hidrólise, agindo como catalisadores;
- ✓ Degradação por oxidação: comum em polímeros com duplas ligações olefínicas e baixa cristalinidade. Este tipo de degradação envolve três estágios: iniciação, propagação e terminação;
- ✓ Degradação microbiológica (biodegradação): ocorre em polímeros, que, em contato com o meio ambiente, são atacados por fungos e bactérias, degradando o material polimérico e formando materiais mais simples.
  - ação de fungos: agem sobre os materiais poliméricos, em condições ideais de temperatura e umidade, num processo aeróbico, liberando gás carbônico e devolvendo compostos nitrogenados ao solo. A radiação ultravioleta inibe a ação de fungos.
  - ação de bactérias: agem sobre os materiais poliméricos, tanto em condições aeróbicas como anaeróbicas, quebrando as cadeias poliméricas para a obtenção de nutrientes.

Polímeros contendo ligações hidrolisáveis ao longo da cadeia, isto é, ligações amida, éster e uréia, são suscetíveis à biodegradação por microorganismos. A presença de anéis aromáticos na cadeia polimérica influencia na

taxa de biodegradação dos polímeros, ou seja, polímeros alifáticos tendem a degradar hidroliticamente mais rapidamente que polímeros aromáticos [3].

Regiões amorfas degradam mais rapidamente em relação às regiões cristalinas, ou seja, os micro-organismos degradam de maneira seletiva. Sendo a região amorfa menos ordenada e com menor empacotamento das cadeias, ela está mais suscetível ao ataque de enzimas e micro-organismos. De uma maneira geral, quanto mais cristalino for um polímero, menor será a sua taxa de degradação [3].

Os polímeros sintéticos comuns têm unidades repetitivas curtas, apresentam regularidade e maior cristalinidade, tornando os grupos hidrolisáveis inacessíveis às enzimas e micro-organismos, acarretando uma menor biodegradabilidade. Já os polímeros sintéticos com unidades repetitivas muito longas podem ser mais biodegradáveis, pois apresentam cristalinidade menor [3].

A ação de micro-organismos sobre os polímeros pode determinar sua degradação. Como há maiores dificuldades para a ação dos micro-organismos sobre os polímeros sintéticos, o uso de misturas de polímeros naturais com polímeros sintéticos vem crescendo, uma vez que a ação dos micro-organismos sobre os polímeros de origem natural tende a ser mais eficaz [14].

O Ecoflex<sup>®</sup> pode sofrer três tipos de degradação: térmica, enzimática e hidrolítica [3].

## **2.6 Avaliação da Biodegradação**

As áreas marítimas, os solos, a água de esgoto e o adubo representam ambientes biológicos complexos, nos quais está presente um grande número de micro-organismos de diferentes espécies e gêneros, que exibem um largo espectro de habilidades polímero-degradativas, variando da completa degradação de um polímero em um ambiente até a degradação nula do polímero em outro meio [14].

Para um polímero biodegradável ser utilizado em determinada aplicação, ele deve degradar no meio em que terá seu destino final, ou seja, no ambiente ao qual será destinado após descarte, e não necessariamente degradar em qualquer outro meio [14].

A ASTM, através do Comitê para Plásticos Degradáveis Ambientalmente, tem proposto vários métodos de análise e acompanhamento da biodegradação de polímeros, dentre eles: [14]

- ✓ Degradação *in situ* dos plásticos;
- ✓ Degradação dos plásticos em um ambiente simulado de “aterro”;
- ✓ Degradação dos plásticos num ambiente marítimo simulado;
- ✓ Determinação da biodegradação aeróbia dos plásticos (Teste de Sturm);
- ✓ Determinação da biodegradação anaeróbia dos plásticos;
- ✓ Exposição dos plásticos a um ambiente simulado de solo;
- ✓ Determinação da degradação dos plásticos por micro-organismos.

Nestes métodos, diferentes parâmetros de medição podem ser utilizados, tais como [14]:

- ✓ Consumo de O<sub>2</sub>: o sistema é constituído por um manômetro e um frasco fechado contendo bactéria, meio inorgânico e o polímero. A partir desse sistema é possível calcular a quantidade de O<sub>2</sub> consumido pelas bactérias e comparar este valor com o de um frasco contendo apenas a bactéria e o meio inorgânico;
- ✓ Produção de CO<sub>2</sub>: este método tem o objetivo de medir a produção de CO<sub>2</sub> em função do tempo para a análise de processos biodegradativos. Esses métodos são denominados Teste de Sturm;
- ✓ Análise de superfície: a partir deste método é possível analisar a textura do material polimérico, utilizando para isso equipamentos adequados, tais como: um relógio indicador, um medidor de contornos, o projeto de perfis e um rugosímetro;
- ✓ Teste enzimático: para este ensaio utiliza-se microscopia eletrônica e ótica, perda de massa e cromatografia para acompanhar a

biodegradabilidade de polímeros submetidos a um meio de cultura contendo enzimas isoladas;

- ✓ Perda de massa: este método consiste em avaliar a perda de massa de um material polimérico submetido às mais diversas condições de biodegradação;
- ✓ Alterações nas propriedades: esses métodos avaliam mudanças nas propriedades mecânicas, óticas e elétricas dos polímeros submetidos ao ataque de micro-organismos. Os polímeros sintéticos são resistentes aos ataques biodegradativos, mas seus aditivos não o são. O ataque de micro-organismos causa perda dos aditivos, mudança de massa molar, bem como perda de propriedades.

## **2.7 Cargas vegetais / Fibras naturais**

A busca pela utilização de materiais provenientes de fontes renováveis tem crescido muito ultimamente devido à preocupação com o meio ambiente em relação à preservação dos recursos naturais e à incorporação do conceito de reciclagem na consciência coletiva. Além disso, a utilização de matérias-primas naturais visa à redução de custos de produção.

As fibras naturais são aquelas encontradas na natureza e utilizadas “in natura” ou após beneficiamento. As fibras naturais se dividem, quanto à origem, em animal, vegetal e mineral.

A utilização das fibras naturais de origem vegetal como reforço para materiais poliméricos se justifica pela enorme variedade de plantas possíveis de serem pesquisadas e por se tratar de uma fonte de recurso inesgotável. As propriedades físicas (Tabela 2.2) das fibras naturais são determinadas principalmente pela composição física e química das mesmas, tais como: estrutura das fibras, conteúdo de celulose, ângulo das fibrilas, secção transversal, grau de polimerização. A estrutura física pode ser modificada utilizando tratamento com álcalis e a estrutura química através do processo de acetilação. A aplicação das fibras naturais como reforço em materiais compósitos requer, assim como no caso das fibras de vidro, uma forte adesão

entre as fibras e a matriz polimérica, independente do tipo de matriz (termofixa, termoplástica, biodegradável). Esses processos de modificação da estrutura das fibras naturais promovem uma melhora na adesão fibra-matriz, alterando, entre outras coisas, o caráter hidrofílico das fibras naturais de modo que os efeitos da umidade no compósito sejam reduzidos. A acetilação garante às fibras naturais propriedades hidrofóbicas [20].

Em geral, as principais vantagens das fibras naturais vegetais são [20]:

- ✓ Fibras de vegetais são materiais renováveis e sua disponibilidade pode ser considerada ilimitada;
- ✓ Quando plásticos reforçados com fibras naturais são descartados, após sua utilização, e submetidos a processos de incineração ou simplesmente abandonados em aterros, a quantidade de CO<sub>2</sub> liberada pelas fibras naturais é neutra em relação à quantidade absorvida durante seu crescimento (produção da planta);
- ✓ As fibras naturais são menos abrasivas que as fibras artificiais usualmente utilizadas como reforço, como, por exemplo, fibra de vidro, e assim geram um menor desgaste dos equipamentos envolvidos no seu processamento;
- ✓ Compósitos reforçados com fibras naturais, que utilizam matrizes biodegradáveis, são considerados os materiais menos agressivos ao meio ambiente e podem ser compostados ao final de sua utilização.

As fibras e cargas naturais vegetais, originadas ou não de resíduos, citadas na literatura especializada como potenciais modificadores de polímeros termoplásticos são [21]:

- ✓ Fibras nativas brasileiras: sisal, coco, juta, rami, curauá, fibra de bagaço de cana-de-açúcar e soja;
- ✓ Fibras do exterior: *kenaf*, *fique* e *hemp*;
- ✓ Amidos;
- ✓ Resíduos de madeira: os resíduos de madeira são comercialmente denominados farinha de madeira ou pó de madeira;
- ✓ Casca de arroz.

É extremamente importante destacar que, com exceção dos amidos, da farinha de madeira, do sisal e da fibra de bagaço de cana-de-açúcar, as outras fibras e cargas naturais não têm uma produção em grande escala. As fibras naturais não têm regularidade na sua qualidade. Devido a essa falta de regularidade, as fibras devem ser especialmente preparadas e/ou modificadas antes de serem utilizadas como reforço, de forma a se obter [20]:

- ✓ Homogeneização das propriedades das fibras;
- ✓ Boa adesão entre a fibra e a matriz;
- ✓ Resistência à umidade;

Tabela 2.2: Valores de densidade e propriedades mecânicas de fibras naturais e fibras convencionalmente utilizadas como reforço em compósitos [20].

<b>Fibra</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Alongamento (%)</b>	<b>Tensão na ruptura (MPa)</b>	<b>Módulo de Young (GPa)</b>
Algodão	1,5 – 1,6	7,0 – 8,0	287 – 597	5,5 – 12,6
Juta	1,3	1,5 – 1,8	393 – 773	26,5
Rami	-	3,6 – 3,8	400 – 938	61,4 – 128
Linho	1,5	2,7 – 3,2	345 – 1035	27,6
Sisal	1,5	2,0 – 2,5	511 – 635	9,4 – 22
Fibra de coco	1,2	3,0	175	4,0 – 6,0
Vidro-E	2,5	2,5	2000 – 3500	70,0
Vidro-S	2,5	2,8	4750	86,0
Aramida (normal)	1,4	3,3 – 3,7	3000 – 3150	63,0 – 67,0
Carbono	1,4	1,4 – 1,8	4000	230,0 – 240,0

As fibras vegetais são adequadas para o reforço de polímeros devido à sua elevada resistência, dureza e baixa densidade [20]. Vários produtos que empregam fibras naturais vegetais estão sendo desenvolvidos, principalmente para peças de acabamento interno de veículos (liberação de odores), onde outras propriedades mecânicas, térmicas e acústicas são relevantes; no setor de embalagens (inclusive alimentícias) e na indústria de móveis.

Algumas fibras ocorrem espontaneamente na natureza e/ou são cultivadas como atividade agrícola [21]. O tipo de vegetação, de clima e a idade da planta influenciam na estrutura e nas propriedades das fibras, bem como na sua composição química [20]. Os componentes básicos das fibras naturais são: celulose, hemicelulose e lignina. No que diz respeito às suas propriedades físicas [20], essas fibras podem ser então denominadas de celulósicas (celulose – polímero linear de condensação que consiste de unidades d-anidroglicopiranosose [20] – é o principal componente de todas as fibras naturais vegetais) ou lignocelulósicas (contendo lignina – polímero polifenólico natural). O campo de emprego das fibras naturais é bastante amplo, abrangendo aplicações clássicas na indústria têxtil, o uso como reforço em matrizes poliméricas termoplásticas e termofixas e, mais recentemente, as utilizações como materiais absorventes de metais pesados no tratamento de resíduos industriais, entre outras aplicações [21].

O processamento de compostos termoplásticos modificados com fibras vegetais é bastante complexo devido à natureza higroscópica e hidrofílica das fibras lignocelulósicas. A tendência das fibras lignocelulósicas em absorver umidade irá gerar a formação de vapores durante o processamento. Para artigos moldados pelo processo de injeção, a formação de gases trará problemas porque as substâncias voláteis ficam aprisionadas dentro da cavidade durante o ciclo de moldagem por injeção. Se o material não for adequadamente seco, antes do processamento, haverá a formação de um produto com porosidade e com microestrutura semelhante a um expandido estrutural. Esta distribuição de porosidade é influenciada pelas condições de processamento e, conseqüentemente, trará comprometimento às propriedades mecânicas do material modificado. A presença de água absorvida pode

também agravar a degradação térmica do material celulósico. A degradação hidrolítica, que é acentuada quando a temperatura do polímero fundido alcança os 200°C, é acompanhada pela liberação de voláteis [21]. A baixa estabilidade térmica das fibras naturais (máximo de 230°C) atua como um fator limitante na escolha das matrizes poliméricas possíveis de serem utilizadas nos compósitos, pois a temperatura de processamento do polímero não pode ultrapassar essa temperatura. Com isso, os principais polímeros empregados são poliolefinas (PP, PE).

Diversas técnicas adicionais têm sido sugeridas para melhorar as propriedades de plásticos modificados com fibras lignocelulósicas. A adição de auxiliares de processamento, tais como estearato de cálcio e ceras de polietileno, e de compatibilizantes como polímeros funcionalizados, facilita a processabilidade e/ou introduz maior polaridade no composto polimérico, promovendo maior dispersibilidade das fibras lignocelulósicas [21].

## **2.8 Compósitos e Compostos Poliméricos**

### **2.8.1 Definições e Características**

Compósitos são definidos como materiais constituídos de duas ou mais fases distintas, com uma interface definida entre elas. Esta definição é geralmente usada para materiais contendo reforços caracterizados por uma alta razão de aspecto, ou seja, razão do comprimento pelo diâmetro ou espessura, tais como os casos de reforços fibrosos. A incorporação desses materiais em matrizes termoplásticas resulta em melhores propriedades térmicas e mecânicas (possivelmente anisotrópicas) [22]. Compostos são definidos como uma mistura de materiais (no caso, poliméricos) com cargas ou aditivos em busca da modificação de algumas de suas propriedades e/ou da redução de custos.

A matriz, na maioria dos casos, é responsável pela transferência da carga aplicada para o reforço, pela distribuição da tensão entre os elementos de reforço, pela proteção do reforço contra “ataques ambientais” e pelo posicionamento do material de reforço. Ao mesmo tempo, o papel do reforço é



o de suportar a carga aplicada, devido a sua maior rigidez e resistência comparadas às da matriz termoplástica. A interface, por sua vez, tem o papel de transferir a tensão da matriz para o reforço [22].

Para que as propriedades desejadas em um material compósito sejam alcançadas, cada elemento constituinte (matriz, reforço e a interface formada) deve apresentar características apropriadas. Assim, as propriedades dos compósitos dependerão das propriedades e características dos seus constituintes, da concentração relativa, da eficiência no processo de preparação, do processo de transformação, em assegurar a melhor morfologia no compósito final e das características da interface [23].

De forma geral, a incorporação de fibras de reforço e cargas em termoplásticos apresenta vantagens, dentre as quais as seguintes características são principais [23]:

- (a) Aumento no módulo de elasticidade/rigidez do compósito;
- (b) Aumento na resistência mecânica (tração, flexão e compressão) resultante da transferência da tensão aplicada ao compósito da matriz para a fibra, através da interface, e às vezes aumento de tenacidade/resistência ao impacto pela dissipação de energia causada pelo *arrancamento* e/ou desacoplamento das fibras;
- (c) Aumento na temperatura de distorção térmica (HDT).

### **2.8.2 Tipos de cargas**

As cargas podem ser definidas como materiais sólidos, não solúveis, que são adicionados aos polímeros em quantidades suficientes para diminuir custos e/ou alterar suas propriedades. Podem ser classificadas quanto à sua forma geométrica, particuladas ou fibrosas; quanto à sua capacidade de reforço, ativa (reforçativa) ou inerte (enchimento); quanto à sua natureza química, orgânica ou inorgânica; ou quanto à sua origem, natural ou sintética [19].

As principais características que definem o desempenho de uma carga são: razão de aspecto, tamanho médio e distribuição do tamanho de partículas, área superficial específica, natureza química (composição e pureza química) da superfície e fração volumétrica de empacotamento [24].

A razão de aspecto, ou seja, a relação comprimento/diâmetro da partícula é, talvez, o parâmetro mais importante para promover uma característica de reforço. Quanto maior a razão de aspecto, maior é a probabilidade de a carga fibrosa atuar como uma carga reforçativa [24].

O tamanho médio das partículas e a distribuição de tamanho de partículas influenciam tanto nas propriedades mecânicas como reológicas do compósito. Excesso de partículas grosseiras ou excesso de partículas extremamente finas pode prejudicar as propriedades reológicas, ocasionando problemas tanto de dispersão da carga como de processabilidade dos materiais carregados [25].

O conhecimento da natureza química da superfície também nos dá uma ideia da compatibilidade química entre a carga e a matriz [24].

### **2.8.3 Interface / Interfase**

A interface pode ser definida como uma superfície ou uma região monocamada que delimita o contato entre duas fases distintas (Figura 2.4 “a”). Já a interfase pode ser definida como uma região entre duas fases que apresenta características distintas destas e que forma, com cada uma delas, uma interface, ou seja, a interfase é uma nova fase na região entre as duas fases principais (Figura 2.4 “b”). [26]

A adesão reforço-matriz é provavelmente um dos principais fatores que influencia as propriedades mecânicas de compósitos poliméricos, visto que a região interfacial é a principal responsável pela transferência da solicitação mecânica da matriz para o reforço. Entretanto, se não houver adesão entre as fases, pode atuar como região de formação de vazios e iniciação de falhas que comprometem o desempenho mecânico final do compósito polimérico.

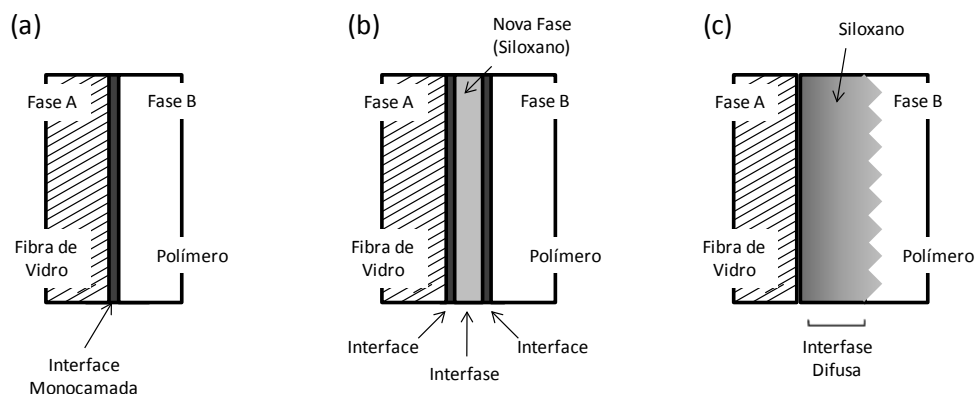


Figura 2.4 - Tipos de regiões interfaciais em compósitos com fibra de vidro [26].

A interação entre os componentes na região interfacial depende na prática de dois fatores: o grau de contato (molhabilidade) das superfícies na interface e as forças coesivas ou de adesão nessa região [27]. Estes fatores são interdependentes, pois se não houver suficiente área de contato entre os componentes, será difícil assegurar uma boa adesão entre as fases.

O nível de adesão entre as fases pode ser avaliado qualitativamente pela resistência à tração do compósito. Caso esta propriedade seja superior à do polímero puro, significa que a matriz transferiu tensão para a fase dispersa. Esta transferência de tensão ocorre através da interface, como resultado de deformação elástica longitudinal entre a carga e a matriz e do contato por fricção entre os componentes [19].

Os agentes de acoplagem têm sido utilizados para melhorar a interação interfacial. Estes proporcionam boas ligações químicas ou físicas entre as superfícies do reforço e da matriz polimérica. Além dos agentes de acoplagem e os tratamentos superficiais feitos nas fibras, tem-se como alternativa o uso de copolímeros enxertados, como agentes compatibilizantes, que atuam alterando a estrutura química da matriz funcionalizada, com a presença de grupos funcionais polares, aumentando assim a interação interfacial entre a matriz e a carga [25].

#### **2.8.4 Preparação de compostos poliméricos com cargas naturais**

Compostos de matrizes termoplásticas reforçados com cargas naturais geralmente são fabricados com termoplásticos cujas temperaturas de processamento não ultrapassem os 200°C, pois essa é a temperatura crítica de degradação das fibras naturais. As matrizes mais utilizadas até o momento são: PE, PP, PS e PVC.

Propriedades das fibras como razão de aspecto e interface fibra-matriz governam as propriedades do composto termoplástico. A adesão superficial entre a fibra e o polímero exerce um papel importante na transmissão de tensão da matriz para a fibra, e contribui, portanto, para o desempenho do compósito. Outro aspecto importante é a estabilidade térmica das fibras. As fibras naturais são materiais lignocelulósicos e se constituem basicamente de lignina, hemicelulose e celulose. As paredes das células das fibras sofrem pirólise com o aumento da temperatura de processamento e contribuem para a sua carbonização. As camadas carbonizadas ajudam as fibras lignocelulósicas a se isolarem e as previnem de posterior degradação térmica. Com isso, parâmetros chave no desenvolvimento de compostos carregados com fibras naturais são: (i) estabilidade térmica das fibras; (ii) adesão superficial característica das fibras; (iii) dispersão das fibras na matriz termoplástica [28].

Interações fibra-fibra e fibra-matriz desempenham importante papel nas propriedades do compósito. Muitas vezes, observa-se que essas fibras não funcionam como reforço efetivo devido à fraca adesão fibra-matriz na interface. Feixes de fibras celulósicas hidrofílicas ainda tendem a se agregar e, portanto não se dispersam bem na matriz polimérica hidrofóbica, não sendo atingida uma distribuição uniforme das fibras na matriz. As características superficiais da fibra são importantes para a transferência de tensão da matriz para a mesma. Pré-tratamento da fibra com aditivos adequados no processamento podem levar a uma boa dispersão e um aumento significativo nas propriedades mecânicas do compósito [28].

## 2.9 Revisão Bibliográfica

O presente trabalho visou desenvolver e caracterizar compostos de polímero biodegradável (Ecobras<sup>®</sup>) carregado e/ou reforçado com cargas ou fibras naturais vegetais (casca de mandioca, fibra de coco e farinha de madeira). Para tanto, foram revisados artigos relacionados a essa área de interesse, que dão enfoque à incorporação de fibras naturais no Ecoflex<sup>®</sup> (polímero sintético base do Ecobras<sup>®</sup>) e em outros polímeros biodegradáveis, em comparação ao reforço de poliolefinas (PP e PE) com fibras naturais; e à compatibilização/tratamento superficial das fibras buscando melhor adesão com a matriz. Além disso, buscou-se entender um pouco também sobre a biodegradação do Ecoflex<sup>®</sup>, a fim de poder-se prever o comportamento do Ecobras<sup>®</sup>.

### 2.9.1 Sistema plástico / amido

Ratto J. A. et al. [29] estudaram a processabilidade, as propriedades mecânicas e térmicas e a biodegradabilidade de compósitos de um poliéster alifático – poli(succinato adipato de butileno) (PBSA) – com amido de milho na forma de grânulos. Através de análises reológicas, verificou-se que a viscosidade do sistema para teores de amido acima de 30% em massa torna o processamento do compósito difícil. O teor de amido de milho variou de 5% a 30% em massa e os compósitos foram preparados pelo processo de extrusão – sopro.

Na avaliação das propriedades mecânicas, foram utilizadas amostras secas a 55°C e amostras condicionadas em ambientes com umidade relativa entre 30% e 70%. A forma de condicionamento das amostras não mostrou ser um fator relevante nas propriedades mecânicas. Entretanto, no caso de amido gelatinizado, a umidade é um fator crítico. Observou-se ainda que o aumento no teor de amido fez com que aumentasse o módulo do compósito – ou seja, sua rigidez – (em relação ao PBSA puro) e diminuiu a resistência à tração, deformação na ruptura e tenacidade, conforme Figuras 2.5 e 2.6.

O valor máximo de módulo (380 MPa) foi obtido com 25%-30% em massa de amido. Abaixo de 20%, o módulo do compósito não apresentou

diferença em relação ao do PBSA puro. O efeito negativo da adição de amido na deformação na ruptura se mostrou mais presente em baixas concentrações. A queda nos valores de deformação na ruptura é explicada pela fraca adesão entre a carga (amido) e a matriz polimérica (PBSA).

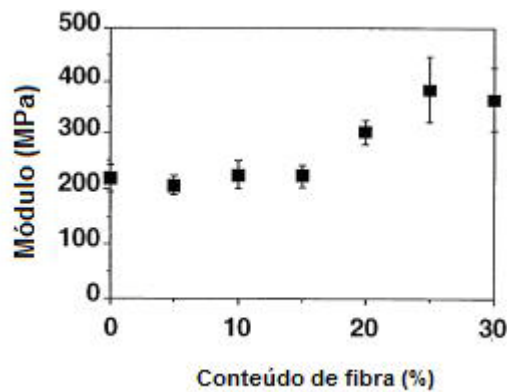


Figura 2.5: Módulo dos filmes PBSA/amido em função do teor de amido [29].

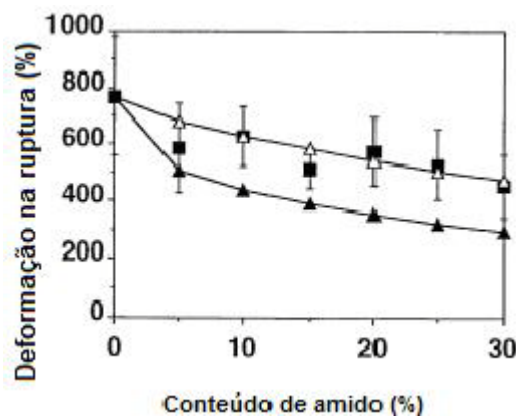


Figura 2.6: Deformação na ruptura dos filmes de PBSA/amido em função do teor de amido (■): valores medidos experimentalmente; (▲): valores previstos para o caso de adesão perfeita; (△): valores previstos para o caso de adesão fraca/nula) [29].

Por *respirometria*, foi possível observar que a incorporação de amido na matriz de PBSA acelera a sua taxa de biodegradação, chegando a um teor ótimo de 20% em massa, a partir do qual ela se estabiliza e o aumento no teor

de amido não gera efeitos significativos na biodegradabilidade do sistema. A degradação ocorreu preferencialmente no amido, como pode ser claramente observado na Figura 2.7, seguido das regiões amorfas do PBSA e finalmente os domínios cristalinos do PBSA.

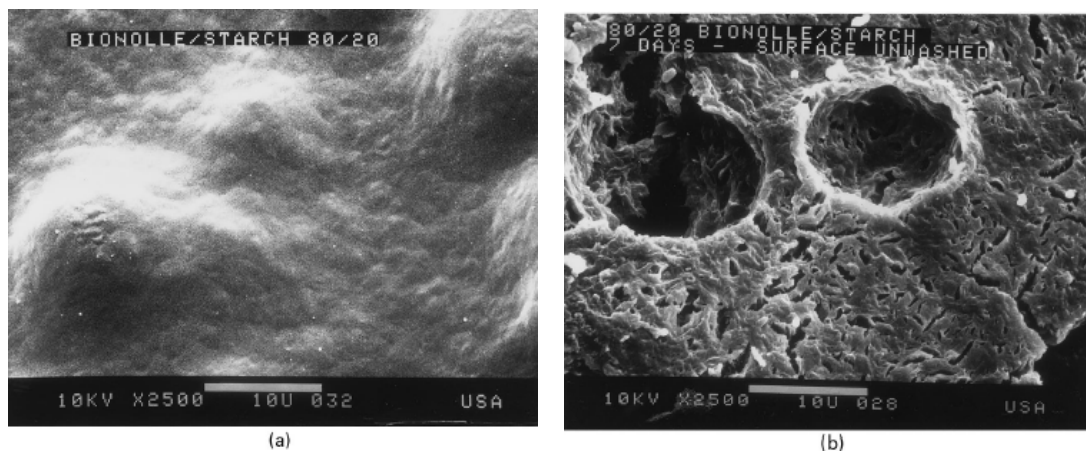


Figura 2.7: Micrografias da blenda 80/20 PBSA/amido (aumento de 2000x): (a) filme não degradado; (b) após teste de sete dias [29].

Como trabalhos futuros, os autores sugeriram a inclusão de compatibilizantes para criar adesão entre o amido e o PBSA, ou ainda o uso de plastificantes que possibilitem a *gelatinização* do amido para que este aja como um termoplástico.

Raquez, J-M. et al [30] estudaram o processo de extrusão reativa entre PBAT (Ecoflex<sup>®</sup>) e amido termoplástico modificado com anidrido maleico (MTPS). O MTPS foi preparado a partir de amido de milho, utilizando glicerol como plastificante e anidrido maleico como agente de esterificação. Através das reações de transesterificação como a da Figura 2.8 foram formados copolímeros enxertados com boas propriedades. Foram avaliadas as propriedades mecânicas e a morfologia dos copolímeros obtidos.

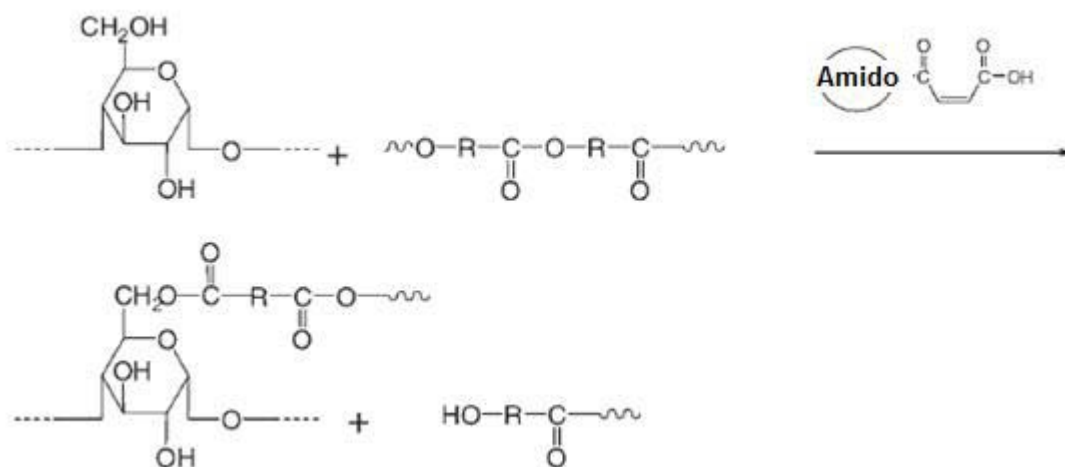


Figura 2.8: Reação de transesterificação entre MTPS e PBAT. [30]

As alterações tanto nas propriedades mecânicas como na morfologia dos copolímeros foram atribuídas à elevada reatividade do MTPS e sua baixa massa molar, que mostrou ser benéfica à mistura de MTPS com PBAT, levando à formação de fortes ligações covalentes entre os componentes e mais completa homogeneização. As propriedades dos copolímeros obtidos a partir de MTPS comparadas àqueles obtidos a partir de TPS foram significativamente maiores. De acordo com os autores, através de análise por microscopia eletrônica de varredura, isso se deve a uma morfologia mais fina da fase dispersa na matriz polimérica, juntamente com um aumento na área interfacial devido à reação de enxertia.

Ren, J. et al [31] verificaram as propriedades mecânicas, reológicas e a morfologia de blendas binárias de PBAT (Ecoflex<sup>®</sup>) e amido de milho, na proporção 50/50, compatibilizadas com grupos funcionais anidrido (1% em massa) ou não. O amido de milho foi modificado com glicerol como plastificante, na proporção de 80/20 amido/glicerol. Com a adição do agente compatibilizante notou-se uma melhora nas propriedades mecânicas, como resistência à tração e deformação na ruptura. Isso se deve à melhora na adesão interfacial entre Ecoflex<sup>®</sup> e amido de milho.

Quanto às propriedades reológicas, as blendas compatibilizadas apresentaram valores de índice de fluidez bem maiores que as não



compatibilizadas. Essa mudança também se explica pela melhor interação interfacial entre o polímero sintético e o amido; visto que os grupos anidrido do compatibilizante reagiram com os grupos hidroxila do amido, formando ligações éster entre os componentes, aumentando assim o índice de fluidez das blendas. Observando a morfologia das blendas não compatibilizadas e comparando-as com as blendas compatibilizadas, pode-se notar que na ausência de compatibilizante a fase do amido é formada de aglomerados dos grânulos de amido, estando somente parcialmente plastificada – não fluído, portanto como um termoplástico. Após a adição de compatibilizante, verifica-se que os grânulos de amido encontram-se praticamente na sua totalidade fundidos e formando uma fase contínua com a matriz de polímero sintético, conforme visualizado na Figura 2.9.

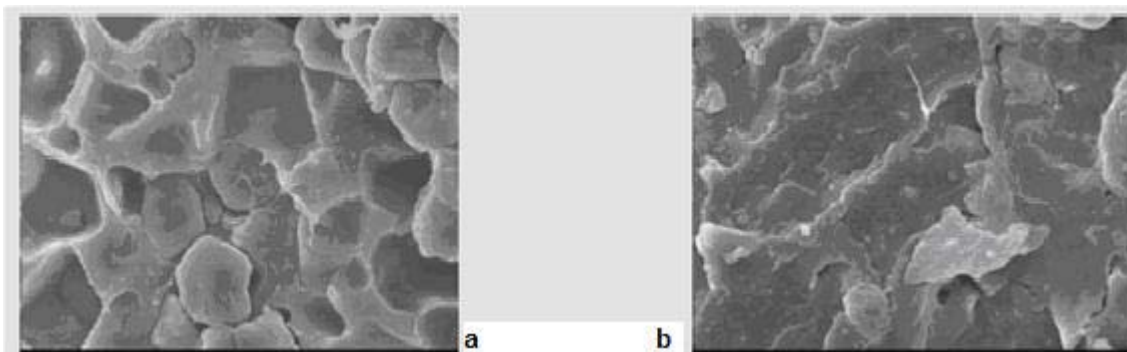


Figura 2.9: Comparação entre a morfologia da blenda binária 50/50 TPS/PBAT: (a) não compatibilizada; (b) compatibilizada. [31]

### 2.9.2 Polímeros biodegradáveis reforçados com cargas naturais / vegetais

#### ✓ Ecoflex® e outras cargas

Bodros E. et al. [32] estudaram as propriedades sob tração de compósitos à base de biopolímeros e fibras naturais. Os materiais utilizados foram fibra de linho e poli (adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT = Ecoflex®), além de outros polímeros biodegradáveis. As propriedades medidas foram comparadas com as de compósitos de PP/fibra de linho. A temperatura de processamento, quando aumentada, melhora o molhamento das fibras de

linho e sua adesão com a matriz polimérica fundida, causando evaporação de água, degradação da cadeia polimérica e oxidação das fibras de linho, fazendo com que suas propriedades mecânicas decaiam. A incorporação de fibra de linho num teor de 30% causou uma melhora nas propriedades mecânicas, como verificado na Tabela 2.3 abaixo.

Tabela 2.3: Efeito da incorporação de fibra de linho nas propriedades mecânicas do Ecoflex<sup>®</sup> [32].

<b>Polímero</b>	<b>Módulo de Young (MPa)</b>	<b>Resistência à tração (MPa)</b>	<b>Deformação na ruptura (%)</b>
Ecoflex <sup>®</sup> puro	62	10	7,0
Ecoflex <sup>®</sup> + 30% fibra de linho	4000	30	2,0

Os resultados mostraram que a fração volumétrica da fibra de linho no compósito tem um efeito bastante significativo nas suas propriedades mecânicas. Com a adição da fibra, o módulo elástico e a resistência à tração aumentaram, enquanto a deformação na ruptura diminuiu. Os biocompósitos apresentaram o mesmo comportamento sob tração que os comumente utilizados compósitos reforçados com fibra de vidro. A máxima tensão suportada pelo material aumenta e, com isso, ocorre um mecanismo de transferência de carga da matriz para a fibra.

Os autores sugerem como trabalhos complementares o estudo da adesão entre a fibra e a matriz e do mecanismo de impregnação da fibra durante o processamento.

É importante observar que os valores de propriedades mecânicas obtidos para o Ecoflex<sup>®</sup> diferem muito em relação à ficha técnica do material. Essa grande divergência nos resultados pode ser atribuída à instabilidade apresentada pelo Ecoflex<sup>®</sup> em termos de armazenamento da resina antes do

processamento (condições específicas de luz, temperatura e umidade devem ser respeitadas).

#### ✓ **Fibra de coco e outros polímeros**

Rout J. et al. [33] investigaram os efeitos de diferentes tratamentos superficiais das fibras e da sua quantidade incorporada no desempenho dos biocompósitos resultantes. Os materiais utilizados foram fibra de coco e o polímero biodegradável poliéster amida. De forma a se obter melhor molhamento das fibras (hidrofílicas) pela matriz (hidrofóbica), essas foram submetidas a diferentes tratamentos superficiais, sendo eles: tratamento com álcalis, cianoetilação, branqueamento e enxertia. Todos os tratamentos resultaram em melhores propriedades mecânicas. No entanto, um aumento de 42% na resistência à tração foi obtido com as fibras cianoetiladas. O tratamento superficial garantiu melhor adesão das fibras com a matriz.

As melhores propriedades mecânicas do compósito foram obtidas com um teor ótimo de 50% de fibra de coco. A queda nas propriedades mecânicas para teores de fibra acima de 60% se deve ao molhamento inadequado das mesmas. A resistência à tração atingiu seu máximo de 28,9 MPa. Ocorreu uma considerável redução na deformação na ruptura, passando de 400% (polímero puro) para 16%-24% (compósito). Esse resultado era esperado, tendo em vista que a deformação na ruptura da fibra de coco sozinha é da ordem de 15%-40%.

Embora poliéster amida já seja um polímero biodegradável, a incorporação de fibra de coco acentuou essa propriedade.

#### ✓ **Farinha de madeira e outros polímeros**

Cunha A. M. et al. [34] avaliaram as propriedades mecânicas de compósitos com matriz polimérica biodegradável (acetato de celulose-amido) e reforço de fibras naturais (farinha de madeira – pinho). Os teores de fibra incorporada na matriz foram: 20,40 e 50% em massa. A matriz e a fibra

apresentaram boa adesão interfacial, que, segundo os autores, se deve à superfície áspera com muitas fendas tubulares da fibra (farinha) de madeira, observada na Figura 2.10. Ainda, como os constituintes da matriz e do reforço (celulose em ambos, e amido na matriz) contém a mesma unidade de glucose e grupos hidroxila suspensos, ligações de hidrogênio podem ocorrer entre eles.



Figura 2.10: Estrutura de fendas tubulares observada na farinha de madeira [34].

A incorporação de 20% em massa de fibra de madeira levou a uma queda acentuada na tenacidade do material, se tratando de um comportamento esperado para compósitos carregados aleatoriamente com pequenas quantidades de fibras com baixa razão de aspecto (comprimento/diâmetro), nas quais pode ocorrer concentração de tensão na vizinhança das partículas. O teor ótimo de fibra encontrado foi 50% em massa, acima disso as propriedades começam a ser deterioradas. Os autores associam esse fato à severa degradação termo-mecânica, assim como o atrito entre as fibras durante o processamento (superaquecimento localizado induzido por fricção). Num composto com 60% em massa de fibra, é possível observar a fratura das fibras na Figura 2.11, embora a adesão entre elas e a matriz seja boa. Isso apoia a ideia de que a diminuição na razão de aspecto das fibras de madeira é o mecanismo dominante responsável pela deterioração das propriedades mecânicas.

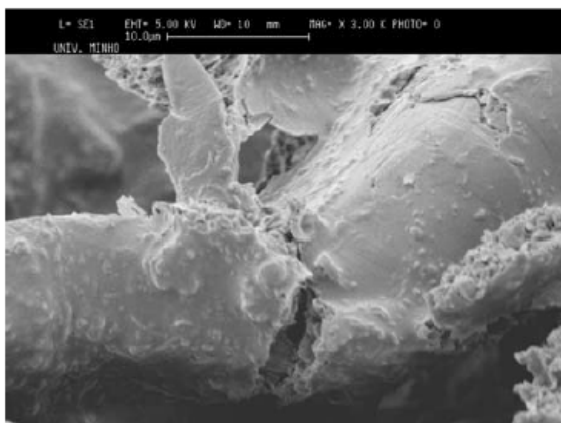


Figura 2.11: Composto contendo 60% em massa de fibra de madeira (fratura da fibra) [34].

Lee S.-H. e Ohkita T. [35] verificaram os efeitos de um agente compatibilizante nas propriedades mecânicas e térmicas de compósitos de matrizes poliméricas biodegradáveis (policaprolactona-PCL- e poli(succinato de butileno-carbonato de butileno – PBSC) e reforço de fibras naturais (farinha de madeira - FM). O compatibilizante utilizado foi (PCL-g-MA), policaprolactona enxertada com anidrido maleico.

Para os compostos FM/PCL foi observada uma queda na resistência à tração e na deformação na ruptura, e um aumento no módulo elástico conforme o teor de FM foi aumentado. O mesmo comportamento foi observado nos compostos FM/PBSC, com exceção do módulo elástico que se manteve praticamente constante até a adição de 50% em massa de FM, quando então apresentou aumento. Não houve melhora nas propriedades mecânicas sem adição do compatibilizante. Adicionando 5% em massa de compatibilizante (PCL-g-MA), a resistência à tração, o módulo de Young e a deformação na ruptura aumentaram (vide Tabela 2.4), tanto para os compostos de FM/PCL como para os de FM/PBSC. Os autores explicam esse aumento em virtude da melhora na adesão superficial, resultante das ligações químicas e físicas entre o grupo anidrido do MA e os grupos OH da FM. A possível reação que ocorre entre eles está ilustrada na Figura 2.12. A adição de FM só apresentou comportamento reforçativo em quantidades acima de 50% em massa, que foi seu teor ótimo.

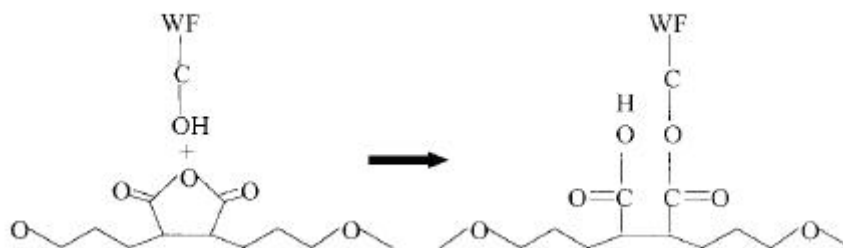


Figura 2.12: Possível reação entre a FM e o (PCL-g-MA) [35].

Tabela 2.4: Avaliação do efeito da incorporação de farinha de madeira nas propriedades mecânicas [35].

Polímero	Módulo de Young (MPa)	Resistência à tração (MPa)	Deformação na ruptura (%)
PCL puro	581	13	4
PCL/FM/(PCL-g-MA)	1011	27	7
PBSC puro	814	17	3
PBSC/FM/(PCL-g-MA)	1007	28	6

Dos resultados conclui-se que o (PCL-g-MA) é um compatibilizante eficiente tanto para os compósitos de FM/PCL como para os de FM/PBSC. Ainda, a sua adição não influenciou nas propriedades de biodegradabilidade dos compósitos.

Ge X.C. et al. [36] estudaram as propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos de poli(propileno carbonato) (PPC) com farinha de madeira (FM), em função do teor de fibra incorporado na matriz. A adição da fibra elevou a resistência à tração e a rigidez do compósito, observados na Figura 2.13, além de melhorar a sua estabilidade térmica, devido à interação entre os grupos carbonila do PPC e os grupos hidroxila da FM via ligações de hidrogênio. Além

disso, devido ao comportamento hidrofílico da farinha de madeira, é de se esperar que sua incorporação aumente significativamente a absorção de água do PPC, melhorando, portanto suas propriedades de biodegradabilidade.

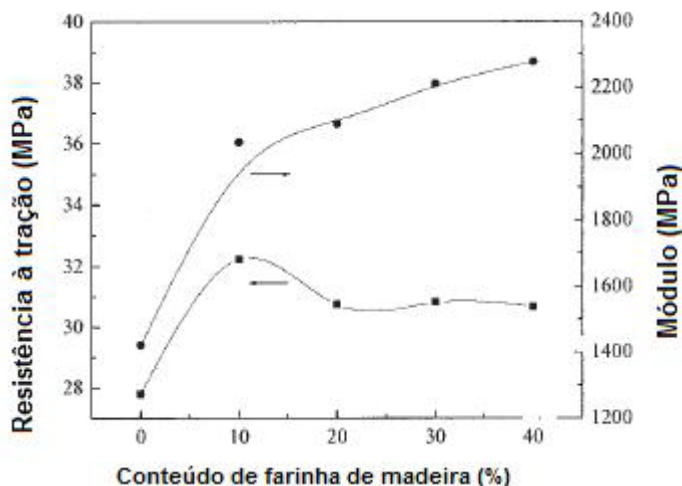


Figura 2.13: Efeito do teor de fibra na resistência à tração e no módulo [36].

A resistência à tração aumenta até os 10% em massa de fibra, diminuindo drasticamente logo em seguida. Segundo os autores, isso se deve à diminuição da adesão interfacial e da homogeneização conforme o teor de fibra aumenta, porque as partículas de carga (fibra) tendem a formar aglomerados devido à presença de lignina e grupos OH na celulose, que se comportam como partículas maiores, reduzindo a adesão superficial efetiva.

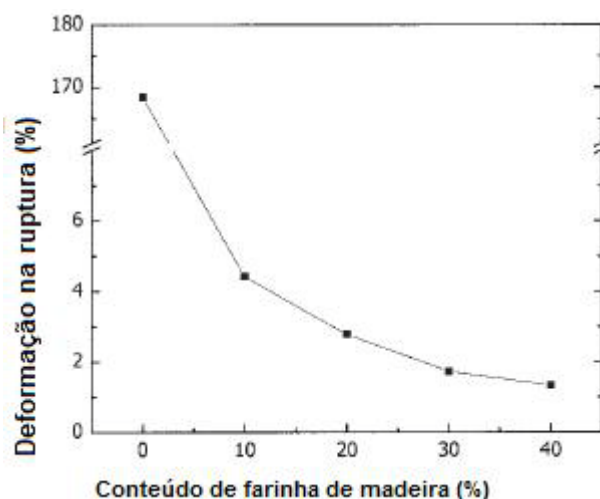


Figura 2.14: Deformação na ruptura em função do teor de fibra no compósito [36].

A drástica queda nos valores de deformação na ruptura do compósito PPC/FM mostrada na Figura 2.14 é explicada pelos autores pelo fato de a FM possuir maior módulo que o PPC.

### **2.9.3 Poliolefinas reforçadas com cargas naturais / vegetais**

#### **✓ Fibra de coco**

Rozman H.D. et al. [37] estudaram os efeitos da lignina como agente compatibilizante nas propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno (PP) com fibra de coco (FC) e ainda compararam seu desempenho com outro agente compatibilizante, o polipropileno modificado com anidrido maleico (Epolene E-43). O efeito da lignina se pronunciou somente nas propriedades de flexão, não alterando o comportamento de tração.

O uso da lignina como compatibilizante melhorou a compatibilidade na região interfacial. No entanto, a melhora na compatibilidade tem seu efeito superado pelas irregularidades de tamanho e distribuição das fibras, que apresentam efeito dominante sobre as propriedades mecânicas do compósito.

As propriedades obtidas nos compósitos compatibilizados com lignina foram inferiores às dos compatibilizados com polipropileno modificado com anidrido maleico, pois a protolignina é um polímero em malha (quando ainda na planta, e não a lignina extraída), enquanto que o Epolene é um composto relativamente mais simples. Ainda, como a lignina foi utilizada *in natura*, existe a possibilidade de que os grupos hidroxila presentes na sua estrutura estejam no estado condensado. Dessa forma, os grupos se encontram menos reativos em relação à fibra de coco quando comparados com o polipropileno modificado com anidrido maleico, que reage efetivamente com os grupos hidroxila. Os teores utilizados de lignina foram: 5, 10, 15 e 20% em massa, enquanto que de Epolene foram 1, 5 e 10% em massa.

O aumento nas propriedades de flexão, de acordo com os autores, se deve ao fato de que a fibra de coco (material lignocelulósico) encontrava-se na forma de fibra (e não particulada), tendo sua razão de aspecto grande influência. O comportamento de tração se manteve praticamente inalterado sob



o efeito da lignina, devido à forma irregular das fibras de coco e sua consequente incapacidade de suportar a transferência de tensão advinda da matriz. A irregularidade na forma e tamanho das fibras observada na Figura 2.15, assim como a sua distribuição na matriz, desempenha um papel mais significativo que a melhora na compatibilidade/adesão interfacial no que diz respeito ao aprimoramento das propriedades, e isso é consequência da tendência das fibras em aglomerarem e atuarem como concentradores de tensão.

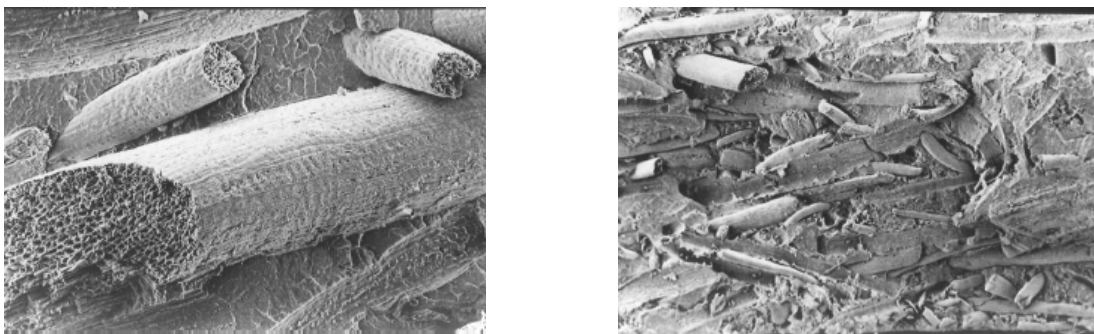


Figura 2.15: Irregularidades no tamanho/forma das fibras (sem lignina) e sua distribuição na matriz de polipropileno (com 20% em massa de lignina) [37].

Leblanc J. L. et al. [38] também verificaram a influência do agente compatibilizante polipropileno enxertado com anidrido maleico nas propriedades de flexão do compósito polipropileno (PP) com fibra de coco (FC). Utilizando conteúdos de fibra fixados em 30% em massa e de compatibilizante de 1, 2 e 3% em massa com relação à quantidade de PP, foi possível observar que a adição das fibras aumentou tanto a resistência quando o módulo de flexão. Em quantidades menores de fibras, ocorre antes uma queda nas propriedades, e somente após uma determinada quantidade é que as propriedades sofrem alterações positivas. Os autores explicam o fato considerando as fibras como elementos estruturais encaixados na matriz polimérica, e em baixas quantidades, a concentração das mesmas não é suficiente para reter as moléculas poliméricas. Com isso, deformações altamente localizadas ocorrem na matriz a baixas tensões, causando desacoplamento da fibra em relação à matriz, deixando esta com fibras aliviadas/frouxas, não reforçativas.

O aumento no módulo de flexão do compósito com a adição do agente compatibilizante se deve à melhora na adesão interfacial entre fibra e matriz que este proporciona; como é possível notar na Figura 2.16. O uso do polipropileno enxertado nos compósitos PP/fibras celulósicas (fibra de coco) traz benefícios em função da reação de esterificação que se acredita ocorrer entre os grupos hidroxila da fibra e a funcionalidade do anidrido do PP enxertado.

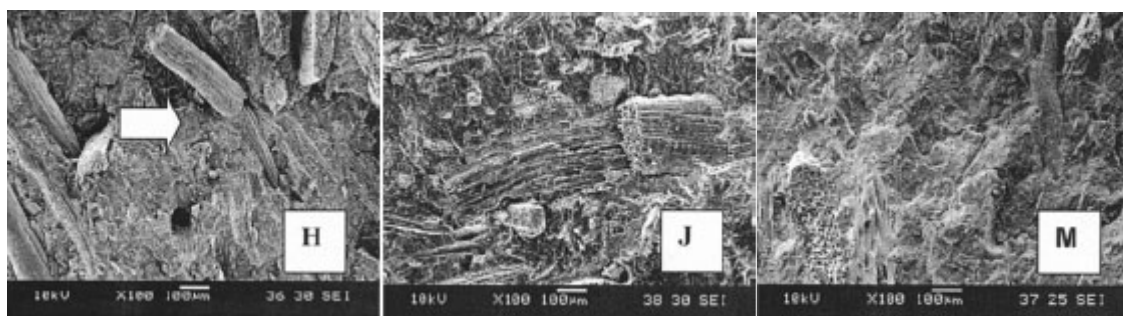


Figura 2.16: Evolução da adesão interfacial em função do agente compatibilizante em compósitos 70/30 PP/FC (H: sem compatibilizante, J: 1% e M: 2%) [38].

#### ✓ Farinha de madeira

Tasdemir M. et al. [39] estudaram compósitos de LDPE e PP com fibra de madeira, com o auxílio de um agente compatibilizante, o polietileno de baixa densidade modificado com anidrido maleico. Os autores verificaram o comportamento dos compósitos em relação às propriedades mecânicas e térmicas. Com o aumento no teor de fibra incorporado em ambas as matrizes, foi possível observar uma redução na resistência à tração, deformação na ruptura, MFI e resistência ao impacto Izod, enquanto que o módulo de elasticidade, dureza Shore D, temperatura de deflexão ao calor HDT aumentaram. O efeito da fibra de madeira nas temperaturas de transição das matrizes LDPE e PP não foi muito significativo. O compatibilizante (polietileno de baixa densidade modificado com anidrido maleico) se mostrou eficiente tanto para os compósitos com matriz de LDPE como para as matrizes de PP,

desenvolvendo uma maior compatibilidade com as superfícies da fibra de madeira.

#### **2.9.4 Análise da biodegradação do Ecoflex®**

Witt U. et al. [10] avaliaram a biodegradabilidade final e o impacto ecotoxicológico dos intermediários de degradação do copoliéster alifático-aromático Ecoflex®. A biodegradação foi avaliada num meio sintético a 55°C por 22 dias, com a bactéria termofílica *Thermomonospora fusca* isolada do material composto. Os resultados indicaram uma despolimerização de 99,9%, e somente os monômeros dos copoliésteres (1,4-butanodiol, tereftalato e adipato) puderam ser identificados por cromatografia gasosa e espectroscopia de massa. Os testes toxicológicos com *Daphnia magna* (“pulgas aquáticas” – crustáceos) e com *Photobacterium phosphoreum* (“bactérias luminescentes”) mostraram que nem para os intermediários de degradação monoméricos nem oligoméricos observaram-se efeitos tóxicos significativos. Portanto, os autores concluíram que não há indícios de riscos ambientais quando Ecoflex® (e copoliésteres do tipo) é submetido a processos de compostagem.

Tan F.T. et al. [9] investigaram a degradação biológica aeróbica do copoliéster alifático-aromático Ecoflex® quando submetido a 29 espécies de bactérias, fungos e leveduras presentes no solo e produtoras de enzimas, em condições ambientais. Os experimentos nessas condições foram comparados com outros estudos já realizados em condições termofílicas que indicaram a degradação completa do material. De acordo com os resultados, o Ecoflex® pode ser degradado por diversos tipos de micro-organismos. No entanto, após 21 dias de teste com exposições às mais potenciais culturas de micro-organismos, somente uma degradação parcial do material foi observada, visivelmente e mecanicamente pelo enfraquecimento das amostras. A perda de massa não foi tão óbvia quanto os aspectos visuais, o que sugere mais amplos mecanismos de ataque microbiais. As bactérias degradaram preferencialmente as ligações éster entre os componentes alifáticos do copolímero e a taxa de

biodegradação dos oligômeros foi maior do que as das cadeias poliméricas. Os intermediários de degradação identificados por cromatografia gasosa e espectrometria de massa foram os monômeros do copoliéster. Portanto, de acordo com os resultados, antes de avaliar a biodegradação é importante avaliar as condições do ensaio. À temperatura ambiente, a biodegradação ocorre mais lentamente do que em sistemas compostos (ambiente adequado de solo / água e temperaturas elevadas de forma a favorecer e acelerar a ação dos micro-organismos).

Pellicano, M. [3] estudou a biodegradação do Ecoflex<sup>®</sup> após um ensaio de biodegradação de 60 a 180 dias em solo composto. A evolução da biodegradação foi avaliada através de análise visual, perda de massa, resistência ao impacto e análise morfológica (MEV) para verificação do ataque dos micro-organismos.

Como mostra a Figura 2.17, após 60 dias de ensaio o Ecoflex<sup>®</sup> já apresenta início de biodegradação, com fragilização dos corpos de prova e mudança de coloração (manchas vermelhas), que indicam a ação do fungo *Serratia marcescens*.

Foi estudado ainda o sistema Ecoflex<sup>®</sup> / amido de milho na proporção 70/30, que ao fim de 180 dias de ensaio foi severamente degradado restando apenas pequenos fragmentos que se desfaziam ao serem manuseados.



Figura 2.17 – Biodegradação do Ecoflex após 60 dias de ensaio ( $a_0$  = zero dia de ensaio,  $a_{60}$  = 60 dias de ensaio).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentadas as matérias-primas utilizadas neste trabalho, bem como a metodologia de preparação dos compostos biodegradáveis e as técnicas empregadas na caracterização dos compostos poliméricos biodegradáveis.

#### 3.1 Materiais

##### 3.1.1 Ecoflex<sup>®</sup>

Neste projeto foi utilizado o Ecoflex<sup>®</sup> FBX 7011 (para filmes) fornecido pela BASF, cujas principais características [8] são apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Propriedades do Ecoflex<sup>®</sup> FBX 7011.

Propriedade	Ecoflex <sup>®</sup> FBX 7011
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	1,25 – 1,27
Índice de fluidez (g/10min) 190°C; 2,16 kg	2,7 – 4,9
Temperatura de fusão cristalina (°C)	110 - 120
Ponto de amolecimento Vicat (°C)	80

##### 3.1.2 Amido de milho

O amido de milho utilizado foi o Amidex<sup>®</sup> 3001 código 600142, produzido e fornecido pela Corn Products Brasil.

Sua utilização foi necessária para efeitos de comparação das propriedades do Ecoflex<sup>®</sup> em relação ao Ecobras<sup>®</sup>, sendo, portanto, somente uma amostra-controle.

##### 3.1.3 Ecobras<sup>®</sup>

Para este trabalho foi utilizado o Ecobras<sup>®</sup> C51M, código Ecobras<sup>®</sup> CM5050, lote 041030, produzido pela BASF e fornecido pela Corn Products

Brasil. O Ecobras<sup>®</sup> é obtido a partir da extrusão reativa do Ecoflex<sup>®</sup> com amido de milho modificado com anidrido maleico.

#### **3.1.4 Casca de Mandioca**

Os resíduos de casca de mandioca foram fornecidos pela Corn Products Brasil na sua forma original / bruta (necessitando de moagem para o processamento). Após a moagem, as granulometrias utilizadas foram abaixo de 500 µm.

#### **3.1.5 Fibra de coco**

Os resíduos de fibras de coco foram fornecidos micronizados pela RS Plásticos (Rio Claro – SP), com granulometria abaixo de 300 µm.

#### **3.1.6 Farinha de madeira**

A farinha de madeira foi fornecida pela PinhoPó – Moagem de Madeiras Ltda. Dois tipos foram utilizados: malha 60 e malha 100, formando um híbrido na porcentagem 50/50. A malha mais fina (100) prioriza o aspecto visual / estético dos compostos, enquanto que a malha mais grossa (60) é a responsável pelo desempenho mecânico (propriedades).

### **3.2 Preparação das cargas e do Ecobras<sup>®</sup>**

Os resíduos de casca de mandioca recebidos na forma bruta passaram por um processo de moagem em um *desfilamentizador* de fibras vegetais (Figura 3.1) e foram posteriormente classificados em um sistema vibratório de peneiras. A moagem e classificação granulométrica dos resíduos de casca de mandioca resultaram em cargas com tamanhos de partícula menor ou igual a 500 µm.



Figura 3.1: Desfilamentizador de fibras vegetais.

Os resíduos de fibras de coco e a farinha de madeira dispensaram o processo de moagem e classificação granulométrica. A fibra de coco já foi fornecida micronizada (granulometria menor ou igual a  $300\mu\text{m}$ ) e a farinha de madeira nas malhas 60 e 100 (denominação da empresa PinhoPó, diferenciando de acordo com a função de cada fibra: aspecto ou desempenho).

O Ecobras<sup>®</sup> foi extrudado antes de ser misturado com as cargas. Este procedimento foi necessário para utilizar uma amostra referência de Ecobras<sup>®</sup> processado nas mesmas condições dos compostos preparados a partir das cargas.

### **3.3 Preparação dos compostos de Ecobras<sup>®</sup> com as cargas**

Para a preparação dos compostos, primeiramente foi necessária uma secagem em estufa, a  $50^{\circ}\text{C}$  por no mínimo 24 horas, tanto do Ecobras<sup>®</sup> como das cargas. A mistura foi realizada numa extrusora rosca dupla da marca Werner & Pfleiderer (W&P), modelo ZSK 30, com diâmetro de rosca de 30mm e L/D igual a 35. Tanto o Ecobras<sup>®</sup> como as cargas foram dosados no funil

superior. O perfil de rosca utilizado foi o da Figura 3.2, que foi especialmente desenvolvido no Laboratório de Polímeros para o processamento do Ecobras®.

O material misturado saiu da extrusora na forma de filamentos e foi resfriado numa banheira de água fria. Os filamentos passaram em seguida por um picotador, obtendo então a forma de grânulos para posterior injeção dos corpos de prova.

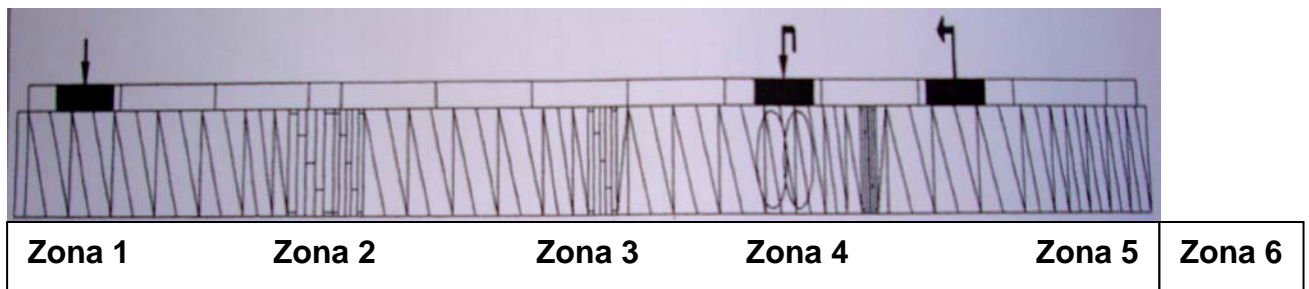


Figura 3.2: Perfil de rosca utilizado na extrusão dos compostos poliméricos biodegradáveis (zona 6 = matriz).

As condições de processamento e os perfis de temperatura obtidos a partir da análise da calorimetria exploratória diferencial (DSC) e da reometria de torque estão descritos nas Tabelas 3.2 e 3.3. A partir da análise de DSC determinou-se a temperatura de processamento, de acordo com a fusão de cada material (Ecoflex® e Ecobras®).

As temperaturas utilizadas foram inferiores às obtidas na reometria de torque a fim de evitar a degradação precoce das fibras naturais, visto que ocorre sobreaquecimento em virtude do trabalho mecânico. Dessa forma, a determinação dessas condições foi ajustada empiricamente, de acordo com trabalhos anteriores realizados com esse material (em convênio com a empresa fornecedora, e sob condições de sigilo industrial) no laboratório de Polímeros, até a obtenção do melhor resultado.



Tabela 3.2: Perfil de temperatura para extrusão dos compostos poliméricos biodegradáveis

Compostos	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5	Zona 6
Ecobras <sup>®</sup> puro	105	110	110	110	110	105
Ecobras <sup>®</sup> + 20% CM	110	110	110	110	110	105
Ecobras <sup>®</sup> + 20% FC	110	110	110	110	110	120
Ecobras <sup>®</sup> + 10% FM	120	120	120	120	120	125
Ecobras <sup>®</sup> + 20% FM	110	110	110	110	110	120

Tabela 3.3: Condições de processamento (extrusão) dos compostos de Ecobras<sup>®</sup>

Compostos	T fundido (°C)	RPM	% torque	Vazão (kg/h)
Ecobras <sup>®</sup> puro	105	150	65	8,0
Ecobras <sup>®</sup> + 20% CM	105	150	65	8,0
Ecobras <sup>®</sup> + 20% FC	110	150	80	8,0
Ecobras <sup>®</sup> + 10% FM	115	150	80	8,0
Ecobras <sup>®</sup> + 20% FM	110	150	80	8,0

### 3.4 Preparação dos corpos de prova

Realizada a extrusão, o composto granulado foi levado à secagem em estufa a 50°C por no mínimo 24 horas antes de ser alimentado na injetora. O equipamento utilizado para injeção dos corpos de prova foi a injetora Arburg Allrounder, modelo 270V/300-120, do tipo rosca recíproca, com diâmetro de rosca de 25 mm e capacidade de fechamento de molde de 30 toneladas. Os corpos de prova foram moldados de acordo com as dimensões especificadas nas normas ASTM D638-08 [40] para ensaios de tração e ASTM D256-06a [41] para ensaios de impacto Izod. As temperaturas utilizadas na injeção, apresentadas na Tabela 3.4, foram determinadas a partir da análise da reometria de torque – sendo inferiores às obtidas nessa análise, para evitar degradação do material; e as condições de injeção apresentadas na Tabela 3.5, tais como a pressão, foram baseadas nos resultados obtidos na análise de reometria capilar. De forma análoga à da extrusão, a determinação dessas condições foi ajustada empiricamente, de acordo com a experiência e com trabalhos anteriores realizados com esse material (em convênio com a empresa fornecedora) no laboratório de Polímeros, até a obtenção do melhor resultado.

Tabela 3.4: Perfil de temperatura para injeção dos corpos de prova.

<b>Compostos poliméricos</b>	<b>Perfil de Temperatura (°C) [Alimentação → Bico de injeção]</b>
Ecoflex <sup>®</sup>	135 / 140 / 145 / 150 / 150
Ecobras <sup>®</sup>	135 / 140 / 145 / 150 / 150
Ecobras <sup>®</sup> + 20% CM	135 / 140 / 145 / 150 / 150
Ecobras <sup>®</sup> + 20% FC	135 / 140 / 145 / 150 / 150
Ecobras <sup>®</sup> + 10% FM	135 / 140 / 145 / 150 / 150
Ecobras <sup>®</sup> + 20% FM	135 / 140 / 145 / 150 / 150

Tabela 3.5: Condições de injeção

<b>Compostos</b>	<b>P<sub>injeção</sub></b> <b>(bar)</b>	<b>V<sub>injeção</sub></b> <b>(cm/s)</b>	<b>P<sub>recalque</sub></b> <b>(bar)</b>	<b>t<sub>recalque</sub></b> <b>(s)</b>	<b>t<sub>resfriamento</sub></b> <b>(s)</b>	<b>T<sub>molde</sub></b> <b>(°C)</b>
Ecoflex <sup>®</sup>	550	12	400	6,0	28	20
Ecobras <sup>®</sup>	550	12	400	6,0	28	30
Ecobras <sup>®</sup> + 20% CM	550	12	400	6,0	28	30
Ecobras <sup>®</sup> + 20% FC	550	12	400	6,0	28	30
Ecobras <sup>®</sup> + 10% FM	550	12	400	6,0	28	30
Ecobras <sup>®</sup> + 20% FM	550	12	400	6,0	28	30

Todas as composições foram processadas seguindo o mesmo perfil de temperatura e sob as mesmas condições de injeção, exceto pelo Ecoflex<sup>®</sup>, que foi injetado com uma menor temperatura de molde, pois apresentou dificuldades de desmoldagem. Além da temperatura de molde mais baixa, foi necessária a utilização de um *spray* desmoldante na cavidade do molde, e os corpos de prova tiveram que ser retirados do molde um a um, manualmente.

### 3.5 Caracterização da matéria-prima e dos compostos

#### 3.5.1 Caracterização Reológica – Reometria de Torque

No processamento de polímeros, as propriedades reológicas dependem tanto dos parâmetros operacionais (temperatura, pressão, vazão etc.) como dos estruturais (massa molar média, distribuição de massa molar etc.). Assim, é recomendável medir propriedades reológicas como a viscosidade nas condições mais próximas ou similares às condições de processamento. O reômetro de torque estuda as propriedades de mistura dos polímeros, a viscosidade do material, além de estudar compósitos e blendas. Os resultados obtidos nos ensaios de reometria de torque são fornecidos na forma de gráficos

de torque *versus* tempo; o torque necessário para fundir, misturar e homogeneizar a amostra é medido. A estabilização do torque seria a resistência ao fluxo (viscosidade) de trabalho do material, ou seja, o ponto no qual ele deveria ser extrudado ou injetado [42].

Na fabricação dos compostos de Ecobras<sup>®</sup> com cargas naturais, a utilização da reometria de torque irá determinar a interação entre os componentes. Caso ocorra compatibilidade entre a matriz e as cargas, a viscosidade do compósito em relação ao polímero puro deve aumentar, registrando um aumento no torque do sistema.

O equipamento utilizado foi um reômetro de torque Haake Rheomix. A temperatura utilizada foi de 120°C, a rotação de 100 rpm e o tempo de mistura de 10 minutos. Para termoplásticos, o volume da câmara é de 69 cm<sup>3</sup>, sendo utilizada em 70% de sua capacidade; e os rotores selecionados foram o Roller. O material foi seco em estufa a 60°C por 24 horas antes do ensaio.

### **3.5.2 Caracterização reológica – Reometria Capilar**

A medida de vazão em um capilar em função da pressão é a técnica mais utilizada para o estudo das propriedades reológicas de polímeros fundidos, sendo esse o tipo de fluxo mais fácil de ser obtido em laboratório, o qual é denominado fluxo capilar, porque é utilizado um tubo de raio pequeno para minimizar os efeitos de aquecimento e a presença de gradientes de temperatura por dissipação viscosa, além dos efeitos inerciais. Geralmente, as medidas feitas com reômetros capilares estão limitadas a taxas de cisalhamento médias e elevadas (acima de 10 s<sup>-1</sup>). Como as taxas de cisalhamento desenvolvidas no processamento de polímeros são elevadas, o uso dessa técnica de medida é bastante útil para avaliar a viscosidade do material durante o processamento [42].

A utilização da reometria capilar é proposta para medir as viscosidades dos componentes do sistema (Ecoflex<sup>®</sup> + amido, Ecobras<sup>®</sup> + cargas) em condições de fluxo cisalhante semelhantes aos encontrados, predominantemente, nos processos de moldagem por injeção.

O equipamento utilizado foi um reômetro capilar adaptado a uma máquina universal de ensaios Instron modelo 4467. A temperatura de execução do ensaio foi de 130°C, tendo o material passado previamente por um processo de secagem em estufa com circulação de ar a 60°C por 24 horas. O capilar utilizado foi de  $L/D = 33$ .

A Reometria Capilar forneceu valores de tensão e velocidade, a partir dos quais foram feitos cálculos para a obtenção da taxa de cisalhamento aparente, taxa de cisalhamento corrigida e viscosidade. A taxa de cisalhamento aparente foi calculada através da Equação 3.1, que relaciona o diâmetro do capilar com o diâmetro do barril. A taxa de cisalhamento corrigida foi calculada através da Equação 3.2, utilizando a correção de Rabinowitsch.

$$\dot{\gamma}_a = \left(\frac{2}{15}\right) V_{xh} \left(\frac{D_d^2}{D_c^3}\right) \quad (3.1)$$

onde  $V_{xh}$  é a velocidade de descida do pistão em cm/min;  $D_d$  é o diâmetro do barril em polegadas e  $D_c$  o diâmetro do capilar em polegadas.

$$\dot{\gamma} = \frac{3n+1}{4n} \dot{\gamma}_a \quad (3.2)$$

De posse dos valores da taxa de cisalhamento corrigida, a viscosidade foi então calculada pela Equação 3.3.

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (3.3)$$

### 3.5.3 Caracterização Térmica – DSC

Na Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), a amostra e uma referência inerte são aquecidas, dentro de uma câmara com temperatura

controlada, sendo medida a diferença de energia fornecida ou retirada da amostra em relação à referência. Através desta técnica, é possível obter as temperaturas de transição dos polímeros  $T_g$ ,  $T_c$  e  $T_m$ ; além disso, a análise de cristalização e de fusão, que pode ser utilizado para o cálculo da porcentagem de cristalinidade.

O equipamento utilizado foi um DSC, modelo Q2000 da marca TA Instruments. Para todas as amostras – cargas puras, Ecobras<sup>®</sup> puro e compostos – foi realizado um aquecimento (de  $-50^{\circ}\text{C}$  a  $220^{\circ}\text{C}$ ), um resfriamento ( $220^{\circ}\text{C}$  a  $-50^{\circ}\text{C}$ ) e um segundo aquecimento (de  $-50^{\circ}\text{C}$  a  $220^{\circ}\text{C}$ ), a uma taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Os dados obtidos foram fornecidos em curvas térmicas, que permitem a avaliação da influência das cargas vegetais na cristalinidade da matriz. Também pode ser verificada, de forma comparativa em relação à matriz pura, a influência das cargas na estabilidade térmica oxidativa dos compósitos. Nesse caso, deve ser feita uma análise de **OIT** (tempo de indução oxidativa), que é a medida relativa da resistência do material à decomposição oxidativa, determinada pelo tempo para que a oxidação ocorra em condições estáveis de temperatura e de fluxo de oxigênio. Para esta análise o equipamento utilizado foi o DSC modelo Q100 da marca TA Instruments. A temperatura de início do ensaio foi de  $50^{\circ}\text{C}$ , a taxa de aquecimento foi de  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ., o fluxo de oxigênio foi de  $50\text{mL}/\text{min}$ , a temperatura máxima utilizada (deve ser maior que o ponto de fusão do polímero:  $200 \pm 20^{\circ}\text{C}$  para poliolefinas) foi de  $200^{\circ}\text{C}$ , visto que o Ecoflex<sup>®</sup> assemelha-se às poliolefinas (LDPE) quanto às propriedades térmicas.

### **3.5.4 Caracterização Térmica – TG**

A termogravimetria (TG) é uma técnica da análise térmica na qual a variação da massa da amostra (perda ou ganho) é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. Esta técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas mantêm sua composição

química, fixa, definida e constante, a temperatura em que começam a se decompor, acompanhar o andamento de reações de desidratação, oxidação, combustão, decomposição etc. [43]

Os experimentos para avaliar as variações de massa de um dado material em função da temperatura são executados mediante uma termobalança (associação forno-balança), que deve permitir o trabalho sob as mais variadas condições experimentais (diferentes atmosferas gasosas e massa de amostra, variadas razões de aquecimento e/ou condições isotérmicas em temperaturas específicas etc.). As curvas geradas fornecem informações quanto à estabilidade térmica da amostra, à composição e à estabilidade dos compostos intermediários e do produto final. Obviamente que, durante os processos térmicos, a amostra deve liberar um produto volátil devido a processos físicos ou químicos, tais como desidratação, vaporização, dessorção, oxidação, redução etc.; ou deve interagir com o gás da atmosfera atuante no interior do forno resultando em processos que envolvem ganho de massa, tais como: absorção, oxidação de ligas ou metais e óleos etc. As variações de massa podem ser determinadas quantitativamente, enquanto outras informações obtidas a partir de uma curva TG são de natureza empírica, visto que as temperaturas dos eventos térmicos são dependentes de parâmetros relacionados às características da amostra e/ou fatores instrumentais. [43]

O equipamento utilizado foi um TG modelo Q50 da TA Instruments. Todas as amostras – cargas puras, Ecoflex<sup>®</sup> puro, Ecobras<sup>®</sup> puro e compostos – foram submetidas às mesmas condições: temperatura máxima de 1000°C a uma taxa de aquecimento de 20°C/min. Os resultados foram obtidos na forma de curvas de perda de massa e da sua derivada.

### **3.5.5 Ensaios termomecânicos**

#### **3.5.5.1 Vicat**

O ensaio Vicat, para medir o ponto de amolecimento do material, foi realizado num equipamento HDT-Vicat tipo 6921, da Ceast. A carga utilizada

foi de 10 N e a taxa de aquecimento de 50°C/h. Os corpos de prova utilizados foram os mesmos do ensaio de impacto (espessura mínima de 3 mm e área mínima de 10 mm<sup>2</sup>). Na extremidade da haste que exerce a tensão foi colocada uma agulha padronizada (área de 1 mm<sup>2</sup>) que atua sob tensão sobre o corpo de prova imerso em óleo, onde a temperatura varia a uma taxa constante. Quando a agulha penetra 1 mm no corpo de prova, é lida a temperatura de amolecimento Vicat. Para cada amostra foram ensaiados três corpos de prova.

A aplicabilidade desse teste é restrita à comparação entre polímeros, delimitando muitas vezes o uso, sob temperatura, dos materiais [44].

Foram realizadas medidas para as amostras de Ecobras<sup>®</sup> tanto puro quanto modificado com as cargas vegetais.

### 3.5.5.2 HDT

Para a realização deste ensaio foi utilizado o mesmo equipamento do ensaio Vicat: HDT-Vicat tipo 6921, da Ceast. Foi necessário calcular o peso necessário para se obter a tensão máxima de 0,45 MPa, de acordo com as dimensões dos corpos de prova (largura e espessura), que foram acondicionados com temperatura e umidade controlada por 48 horas antes da realização do ensaio.

Os corpos de prova foram colocados sobre dois apoios e imersos em óleo. Após a montagem do aparato, a temperatura é variada a uma velocidade constante e quando o corpo de prova deflete em 0,25 mm, lê-se a temperatura de deflexão ao calor, ou, como é também conhecida, temperatura de distorção ao calor [44].

Este ensaio é de fundamental importância, pois revela a temperatura na qual o polímero ou compósito cede sob calor a uma determinada tensão. É útil na comparação do comportamento de vários materiais, sendo muito usado para o controle e desenvolvimento de materiais poliméricos [44].

Foram realizadas medidas para as amostras de Ecobras<sup>®</sup> tanto puro quanto modificado com as cargas vegetais.



### **3.5.6 Ensaios mecânicos de curta duração**

#### **3.5.6.1 Tração**

Os ensaios de tração foram realizados em uma Máquina Universal Instrumentada de Ensaios Instron, modelo 5569, com uma célula de carga de 500 N (e 50 KN para o Ecoflex<sup>®</sup> puro – antes do ensaio de biodegradação), velocidade de 5mm/min, acoplada a um computador contendo o software Merlin série IX, de acordo com a ASTM D638-08 [40]. Este tipo de ensaio avalia o desempenho mecânico dos compósitos, fornecendo como resultado curvas de tensão versus deformação, das quais se podem extrair diversas informações a respeito da resistência mecânica do material, como módulo de elasticidade, resistência ao escoamento, deformação na ruptura, entre outras.

As normas ASTM apresentam especificação para as condições de acondicionamento dos corpos de prova, que são: temperatura de  $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$  e umidade de  $50 \pm 5\%$  por pelo menos 48 horas antes do teste [45]. Os testes foram executados nas mesmas condições de temperatura e umidade.

#### **3.5.6.2 Impacto**

O teste de Impacto Izod mede a energia necessária para a propagação de uma pré-trinca (entalhe) sob condições de carregamento rápido. Os testes de impacto são umas das formas para se avaliar a tenacidade do material, ou seja, a sua capacidade de absorver energia até a sua fratura. Assim, neste ensaio, a resistência ao impacto é quantificada em termos da energia absorvida por unidade de área ou de espessura na secção do plano à frente do entalhe para os corpos de prova entalhados.

Um entalhe com dimensões controladas é feito no corpo de prova, simulando uma trinca. A fratura se inicia nas vizinhanças da ponta do entalhe, e se propaga através da seção transversal da amostra. Este se comporta como um agente concentrador de tensão, minimizando a deformação plástica e reduzindo o espalhamento da energia para a fratura. A energia necessária para romper o corpo de prova é a soma das energias para iniciar e propagar a trinca [1].

O ensaio de Impacto Izod foi realizado em uma máquina Ceast, modelo 6545, segundo a norma ASTM D256-06a [41], utilizando-se um martelo de 2,0 Joules. Foram utilizadas dez amostras, as quais foram precisamente entalhadas numa entalhadeira rotativa.

### 3.5.7 Caracterização estrutural – FTIR

A técnica de espectroscopia de absorção no infravermelho é utilizada para a identificação e/ou determinação de características estruturais dos polímeros. A região de radiação no infravermelho é a faixa do espectro eletromagnético com comprimentos de onda ( $\lambda$ ) entre  $0,78\mu\text{m}$  e  $400\mu\text{m}$ ; sendo esta subdividida em três partes: infravermelho próximo, infravermelho médio e infravermelho afastado. A faixa de maior interesse, onde a maior parte dos espectrofotômetros de infravermelho opera, é o infravermelho médio, isto é, com comprimentos de onda entre  $2,5\mu\text{m}$  e  $50\mu\text{m}$  (ou número de onda entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  e  $200\text{ cm}^{-1}$ ). Quando as macromoléculas de um polímero absorvem radiações na região do infravermelho, esta energia é suficiente para excitar seus estados rotacionais e vibracionais. Esta absorção é quantizada, ocorrendo para comprimentos de onda (ou frequências) bem definidos de acordo com os tipos de átomos e ligações presentes nas moléculas, isto é, depende das massas relativas dos átomos, das constantes de força das ligações e da geometria dos átomos, permitindo assim a identificação das moléculas ou pelo menos dos grupamentos químicos presentes [46].

A análise de espectroscopia no infravermelho foi utilizada na identificação dos grupos funcionais presentes no Ecoflex<sup>®</sup>, no amido e também no composto (Ecobras<sup>®</sup>), sendo assim possível verificar sua composição e possíveis reações entre os componentes.

O equipamento utilizado foi um FTIR Spectrometer modelo Spectrum 1000 da marca Perkin Elmer.

As amostras foram preparadas da seguinte forma: para o amido foram feitas pastilhas de KBr e para o Ecoflex<sup>®</sup> e o Ecobras<sup>®</sup> foram feitos filmes em solução com diclorometano.

### **3.5.8 Caracterização morfológica – MEV**

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é um importante método de caracterização que visa avaliar a morfologia dos compósitos pela obtenção de imagens através de fotomicrografias da superfície fraturada ou perpendicular a ela.

Para análise no microscópio eletrônico, as amostras passam por uma preparação prévia, que envolve criofratura (amostras imersas em nitrogênio líquido por 30 minutos e depois fraturadas, com auxílio de alicate ou entalhador – esse processo leva à máxima fragilização da amostra, e a superfície de fratura é o objeto de análise). A amostra é então recoberta com ouro, com auxílio de injeção de argônio (gás inerte), para garantir que não haverá nenhuma reação entre a amostra polimérica e o meio. As amostras observadas no MEV geralmente são espessas, ou seja, não transparentes ao feixe de elétrons.

O microscópio utilizado foi da marca Philips, modelo XL30 TMP, do Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do DEMa.

### **3.5.9 Microanálise das cargas**

Como as cargas vegetais são de fonte natural e seu fornecimento para pesquisa é na sua forma bruta, estas se encontram acompanhadas de muitas impurezas. A técnica de microanálise, realizada em amostra na forma de pó colado em fita de carbono, no mesmo porta-amostra utilizado para o MEV e simultaneamente a essa análise, possibilitou a verificação da presença de compostos metálicos. A microanálise por raios-X visa determinar a composição elementar da amostra – tanto a quantidade como a distribuição dos elementos químicos presentes.

### 3.5.10 Ensaio de biodegradação

O ensaio de biodegradação foi realizado no laboratório de Polímeros Biodegradáveis, Biocycle (UFSCar – PHB Industrial S.A.), utilizando-se as normas ASTM D6003 e ASTM G160.

O solo – um composto orgânico à base de esterco de aves e materiais orgânicos de origem vegetal – foi fornecido pela Provaso Indústria e Comércio de Fertilizantes Orgânicos S/S Ltda e atende aos requisitos das normas ASTM acima citadas. As amostras foram enterradas em um aquário como o da Figura 3.3 contendo o composto orgânico, de composição conhecida, simulando o ambiente de aterro sanitário, com umidade controlada.

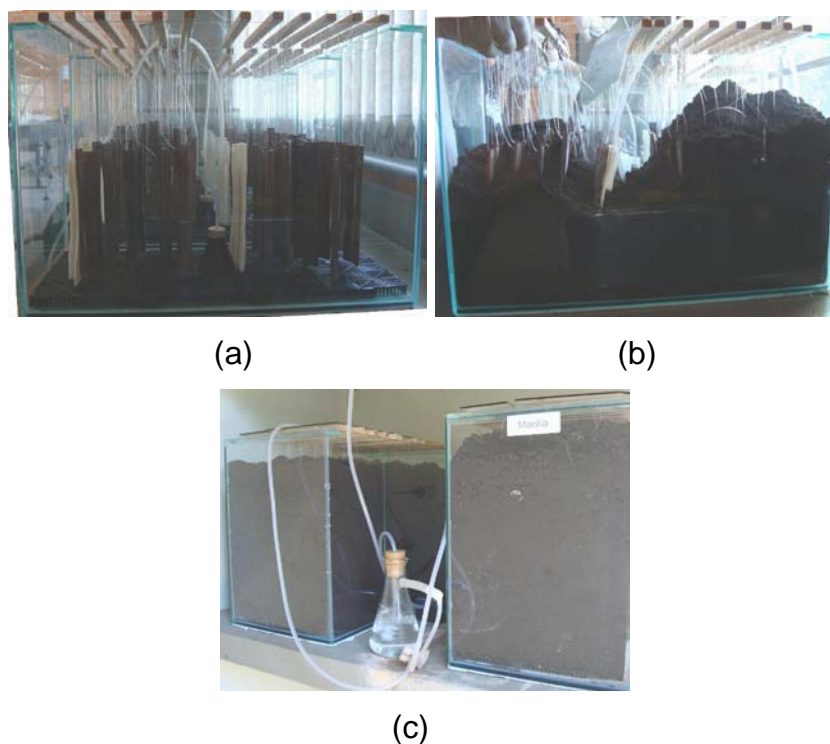


Figura 3.3: Etapas de montagem do aquário: (a) pendurando os corpos de prova e montando sistema de controle de umidade, (b) preenchendo o aquário com solo, (c) aquário conectado ao sistema de controle de umidade e reposição da água perdida por evaporação.

Em intervalos de tempo determinados (30 dias), as amostras foram desenterradas e analisadas em respeito ao seu aspecto visual, perda de massa, alteração nas propriedades mecânicas de tração e morfologia, a fim de verificar a evolução da biodegradação dos compostos.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Análise Reológica através de Reometria de Torque

A reometria de torque possibilitou a verificação da compatibilidade sob mistura entre a matriz polimérica Ecobras<sup>®</sup> e as cargas naturais, através do aumento da viscosidade dos compostos, claramente visualizado na Figura 4.1, que ilustra o aumento do torque para todos os sistemas. No entanto, apesar de compatíveis, não ocorre nenhum tipo de reação entre a matriz e as cargas.

A temperatura na qual ocorre a estabilização do torque é uma indicação da temperatura na qual o material deve ser processado. Contudo, no processo de extrusão foram utilizadas temperaturas mais baixas e próximas à temperatura de fusão do Ecobras<sup>®</sup>, para evitar a degradação prematura das cargas naturais, que apresentam menor estabilidade térmica. Já no processo de injeção as temperaturas utilizadas foram mais próximas às observadas na reometria de torque, visto que o tempo de residência do material no equipamento é menor.

As curvas com as temperaturas de estabilização do torque, assim como o torque obtido para cada composto, estão ilustradas nas Figuras A.1 – A.6 do Anexo A.

Como pode ser observado a partir da Figura 4.1, o aumento no torque é dependente do conteúdo de carga adicionada. A *gelatinização* do amido proporciona a redução do torque do Ecoflex<sup>®</sup> na forma de Ecobras<sup>®</sup>. Para o composto com 10% de farinha de madeira observou-se o menor aumento de torque. Para os compostos com 20% de carga, a casca de mandioca e a fibra de coco apresentaram valores de torque próximos, enquanto que o composto carregado com farinha de madeira teve o torque mais elevado de todos, superando inclusive o do Ecoflex<sup>®</sup> puro; como apresentado na Tabela 4.1.

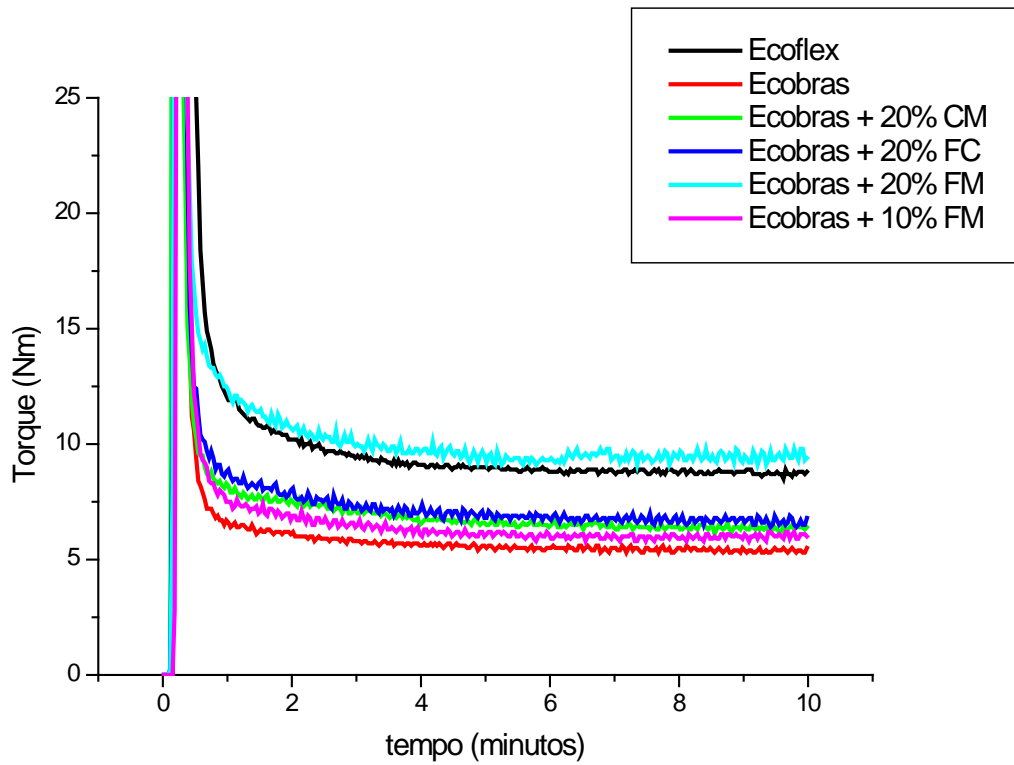


Figura 4.1: Curvas de reometria de torque Haake para os polímeros base e os compostos biodegradáveis. ( $T = 120^{\circ}\text{C}$ )

Tabela 4.1: Valores de torque e temperatura obtidos em  $t = 10$  minutos ( $T = 120^{\circ}\text{C}$ )

<b>t = 10 minutos</b>	<b>Torque (Nm)</b>	<b>Temperatura (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>
Ecoflex <sup>®</sup>	8,8	145
Ecobras <sup>®</sup>	5,4	138
Ecobras <sup>®</sup> + 20% CM	6,4	140
Ecobras <sup>®</sup> + 20% FC	6,7	141
Ecobras <sup>®</sup> + 20% FM	9,5	144
Ecobras <sup>®</sup> + 10% FM	6,1	139



## 4.2 Análise Reológica através de Reometria Capilar

A Reometria Capilar forneceu valores de tensão e velocidade, a partir dos quais foram feitos cálculos para a obtenção da taxa de cisalhamento aparente, taxa de cisalhamento corrigida e viscosidade.

Os valores de viscosidade para os compostos biodegradáveis puros e carregados são visualizados na Figura 4.2. As curvas de viscosidade individuais dos compostos biodegradáveis encontram-se nas Figuras B.1 – B.6 do Anexo B.

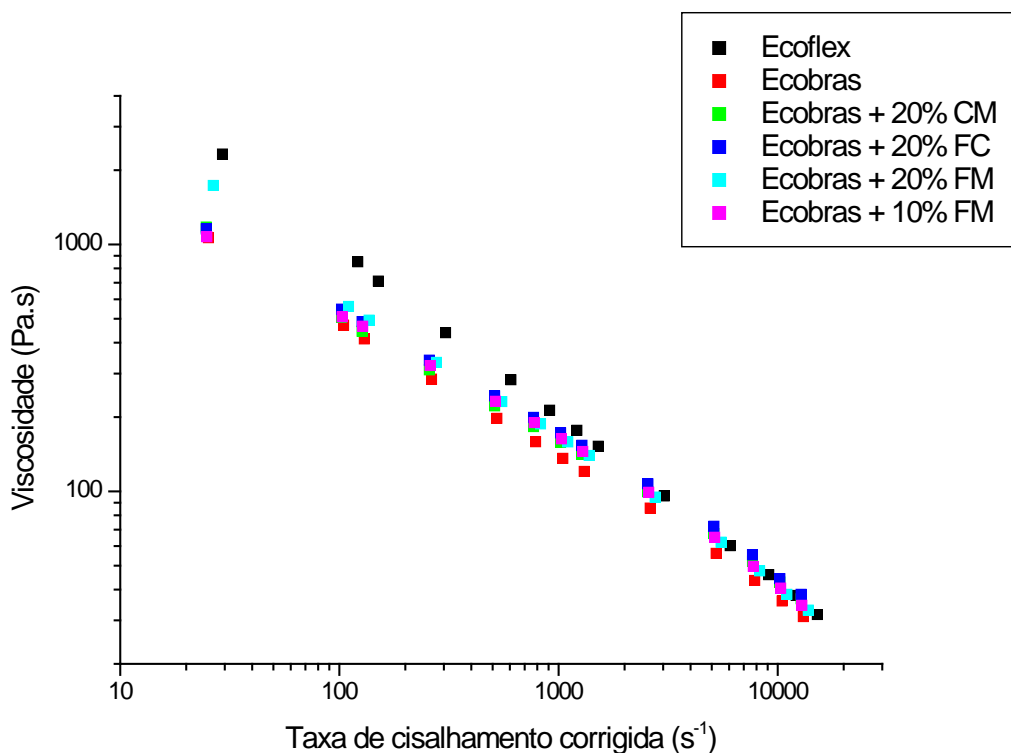


Figura 4.2: Viscosidade em função da taxa de cisalhamento (corrigida) para os compostos biodegradáveis.

Todas as composições apresentaram comportamento pseudoplástico típico, ou seja, a viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento. A pseudoplasticidade dos materiais pode ser verificada na Tabela 4.2 através dos valores de consistência ( $m$ ) e índice de potência ( $n$ ). De acordo com a Lei das Potências, para  $n < 1$  tem-se comportamento pseudoplástico. Com exceção

do Ecoflex<sup>®</sup>, todas as outras composições não apresentaram inchamento, mostrando um comportamento mais viscoso do que elástico; enquanto que o Ecoflex<sup>®</sup> é mais elástico – comportamento semelhante ao de borrachas.

Tabela 4.2: Valores de consistência (m) e índice de potência (n) para os compostos biodegradáveis

<b>Composto biodegradável</b>	<b>m (consistência)</b>	<b>n (índice de potência)</b>
Ecoflex <sup>®</sup>	4,4	0,3
Ecobras <sup>®</sup>	4,5	0,4
Ecobras <sup>®</sup> + 20% CM	4,5	0,5
Ecobras <sup>®</sup> + 20% FC	4,6	0,5
Ecobras <sup>®</sup> + 20% FM	4,7	0,4
Ecobras <sup>®</sup> + 10% FM	4,5	0,5

O Ecoflex<sup>®</sup> apresenta elevada viscosidade a baixas taxas de cisalhamento quando comparado aos compostos biodegradáveis, e a incorporação de amido de milho fez com que sua viscosidade diminuísse – o Ecobras<sup>®</sup> apresenta viscosidade significativamente menor que o Ecoflex<sup>®</sup>. Como o amido de milho utilizado na fabricação do Ecobras<sup>®</sup> é modificado com anidrido maleico, um plastificante de baixa massa molar, a sua incorporação na forma de grânulos desestruturados à matriz polimérica sintética faz com que a viscosidade da mesma diminua.

Já a incorporação de cargas e fibras naturais vegetais à matriz polimérica de Ecobras<sup>®</sup> fez com que a viscosidade dos compostos biodegradáveis aumentasse em relação à matriz pura, comportamento esse que era esperado visto que a incorporação das cargas à matriz polimérica aumenta o cisalhamento sofrido pelo composto biodegradável a baixas taxas de cisalhamento, similares às encontradas durante o processamento.

Devido ao comportamento pseudoplástico exibido por todos os compostos biodegradáveis, o aumento na taxa de cisalhamento acarreta a diminuição da viscosidade, fazendo com que esses valores converjam para um

valor mínimo. Ou seja, a elevadas taxas de cisalhamento, todos os compostos apresentam valores de viscosidade muito próximos.

### 4.3 Análise Térmica através de Calorimetria Exploratória

#### 4.3.1 Fusão e Cristalização

As análises de DSC permitiram a obtenção das temperaturas de transição dos materiais ( $T_g$ : transição vítrea,  $T_c$ : cristalização,  $T_m$ : fusão cristalina), além dos valores de entalpia ( $\Delta H$ ) de fusão e de cristalização, apresentados na Tabela 4.3. As curvas térmicas individuais, com as devidas temperaturas marcadas, encontram-se nas Figuras C.1 – C.10 no Anexo C.

Através da Equação 4.1 seria possível calcular o grau de cristalinidade do polímero na composição dos compostos biodegradáveis e verificar a influência da incorporação das cargas naturais na cristalinidade da matriz polimérica desde que fosse conhecido o  $\Delta H_m^\theta$  para o Ecobras<sup>®</sup>; no entanto, esse valor não foi encontrado na literatura.

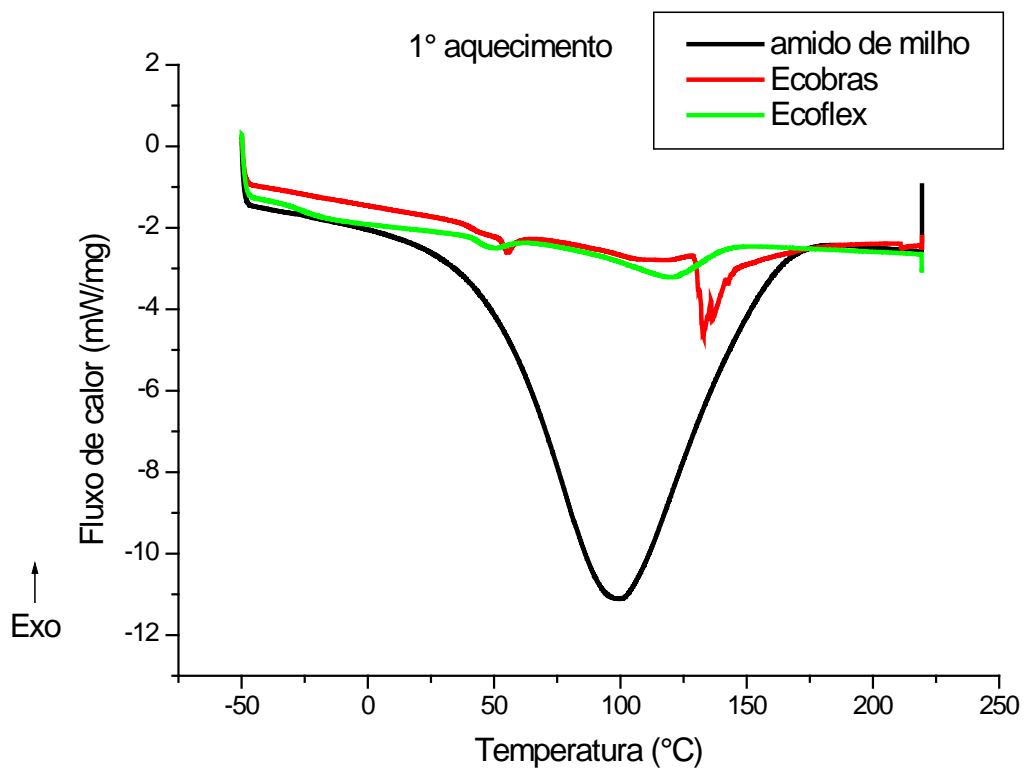
$$X_c (\%) = [\Delta H_m / \Phi \Delta H_m^\theta] \times 100 \quad (4.1)$$

onde  $X_c$  é o grau de cristalinidade do composto,  $\Phi$  a fração em massa de Ecobras<sup>®</sup>,  $\Delta H_m$  o valor da entalpia de fusão cristalina obtida na curva de DSC e  $\Delta H_m^\theta$  o valor da entalpia de fusão para o Ecobras<sup>®</sup> hipoteticamente 100% cristalino.

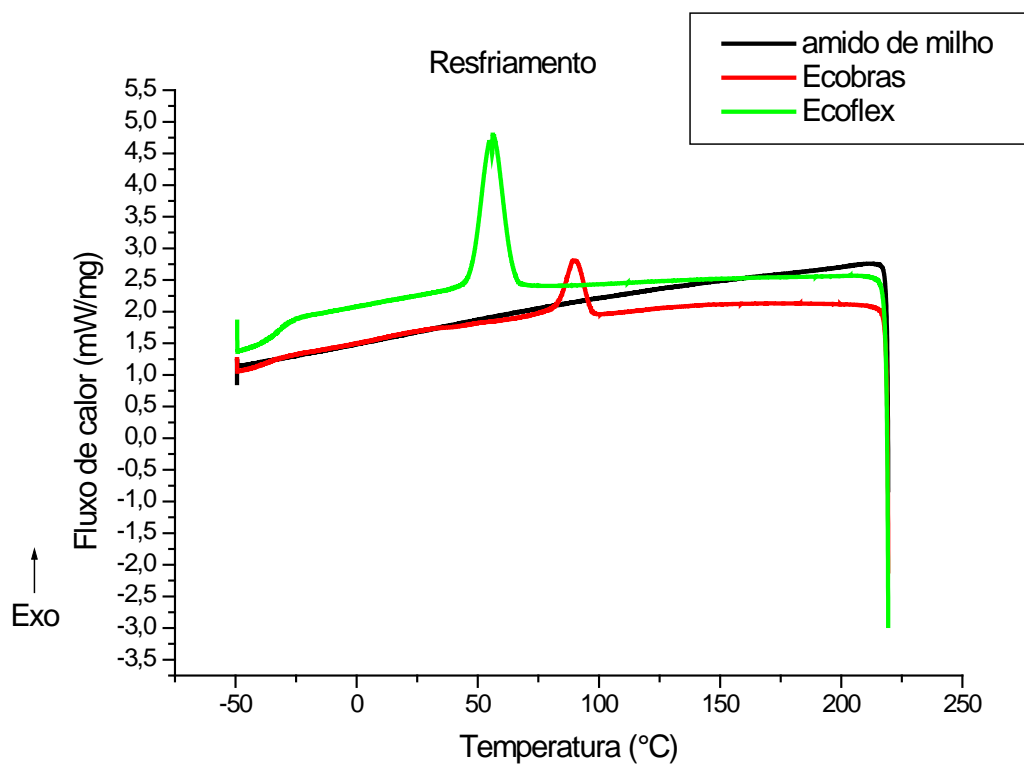
Tabela 4.3: Temperaturas de transição e valores de entalpia obtidos por DSC.

Composto	$T_g$ (°C)	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ 1° aq (J/g)	$\Delta H_m$ 2° aq (J/g)	$\Delta H_c$ (J/g)
Ecoflex <sup>®</sup>	-34	56	50 / 120	1,716 / 20,29	16,31	19,08
Ecobras <sup>®</sup>	-35	91	125	4,570	4,540	8,125
Eco20cm	-38	88	128	10,20	1,924	5,444
Eco20fc	-36	88	128	2,795	1,732	5,648
Eco20fm	-35	89	126	19,44	2,498	5,790
Eco10fm	-37	89	126	4,194	3,769	6,856

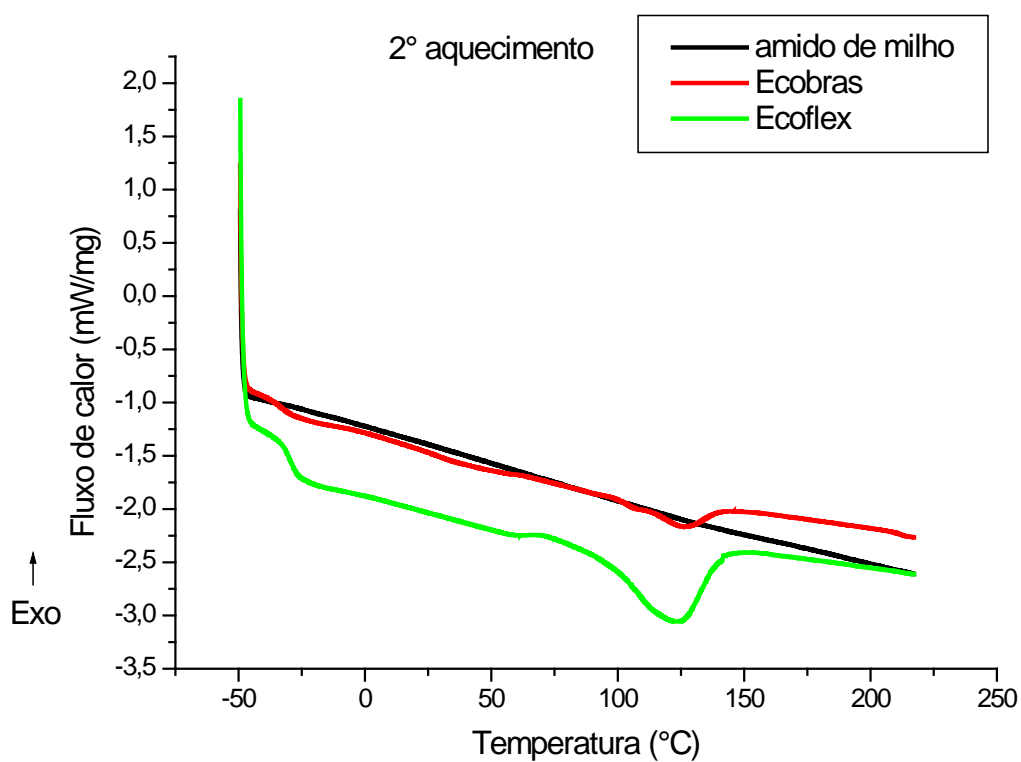
As Figuras 4.3 – 4.6 ilustram os comportamentos térmicos dos compostos biodegradáveis puros e carregados / reforçados. A incorporação das cargas e fibras naturais vegetais de uma forma geral não modificou o comportamento térmico da matriz polimérica Ecobras<sup>®</sup>, sendo consideradas inertes. As cargas apresentaram recristalização muito pequena e o segundo aquecimento causou a destruição de sua ordenação.



[a]



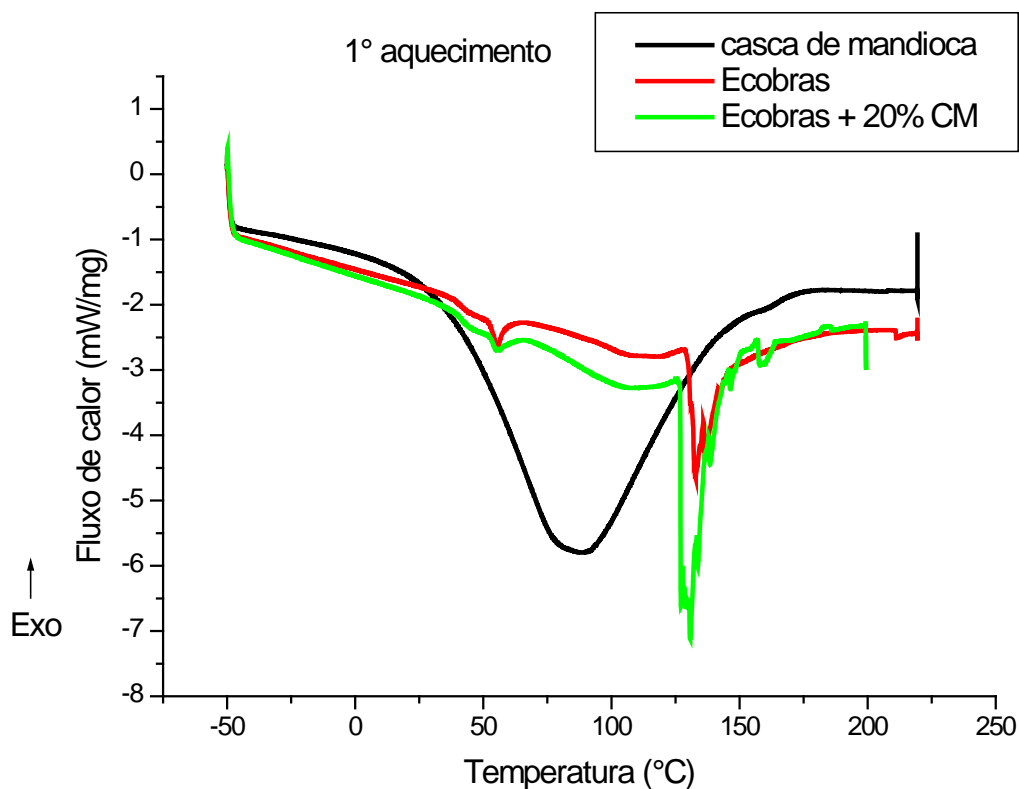
[b]



[c]

Figura 4.3: Curva DSC comparativa para o amido de milho, Ecoflex<sup>®</sup> e Ecobras<sup>®</sup>. [a] primeiro aquecimento; [b] resfriamento; [c] segundo aquecimento.

A  $T_g$  observada para o Ecobras<sup>®</sup> ( $T_g = -30^\circ\text{C}$ ) coincide com a do Ecoflex<sup>®</sup>; dessa forma, a flexibilidade do material é mantida. No caso da  $T_m$ , o Ecoflex<sup>®</sup> apresenta duas fusões: a primeira a  $50^\circ\text{C}$  e a segunda a  $120^\circ\text{C}$ , comportamento este que caracteriza um copolímero, apresentando duas fases semicristalinas. O Ecobras<sup>®</sup>, que apresenta sua curva como uma sobreposição da curva do Ecoflex<sup>®</sup> com a do amido de milho, possui seu pico de fusão cristalina coincidente com o do Ecoflex<sup>®</sup>, ou seja, uma  $T_m = 120^\circ\text{C}$ . Para o Ecoflex<sup>®</sup> ocorre a recristalização da segunda fase, que é acelerada pela incorporação do amido – esse passa a agir então como um agente nucleante. Com isso, a  $T_c$  do Ecobras<sup>®</sup> ( $91^\circ\text{C}$ ) é maior que a do Ecoflex<sup>®</sup> ( $56^\circ\text{C}$ ).



[a]

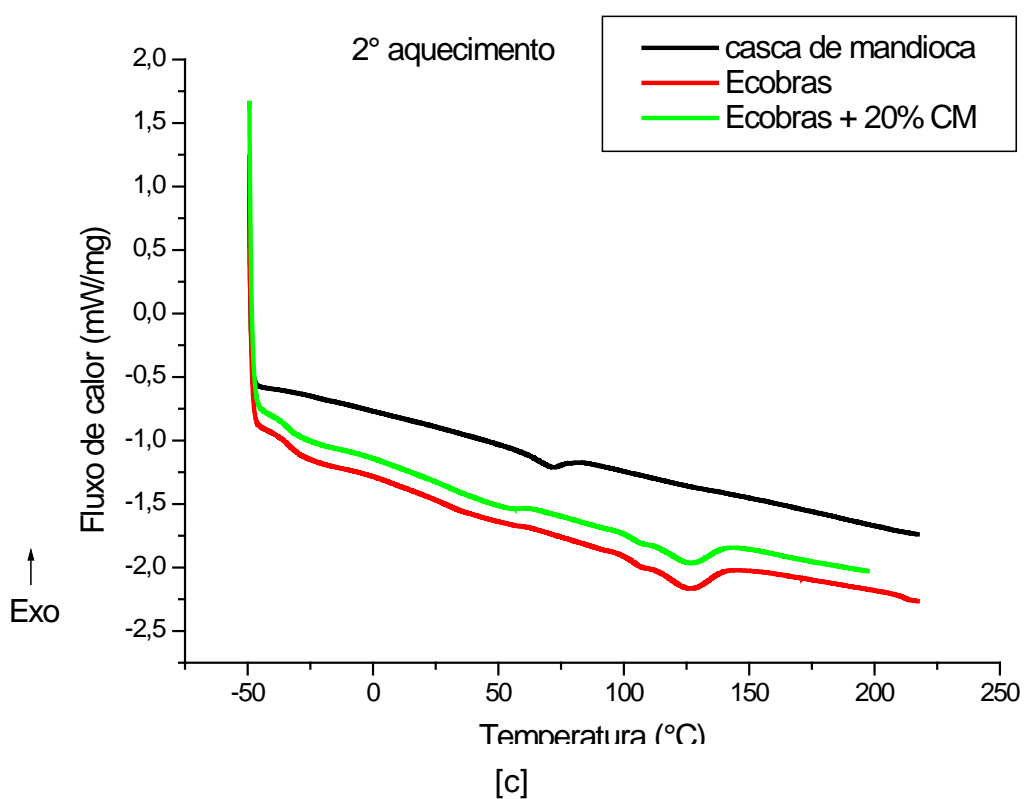
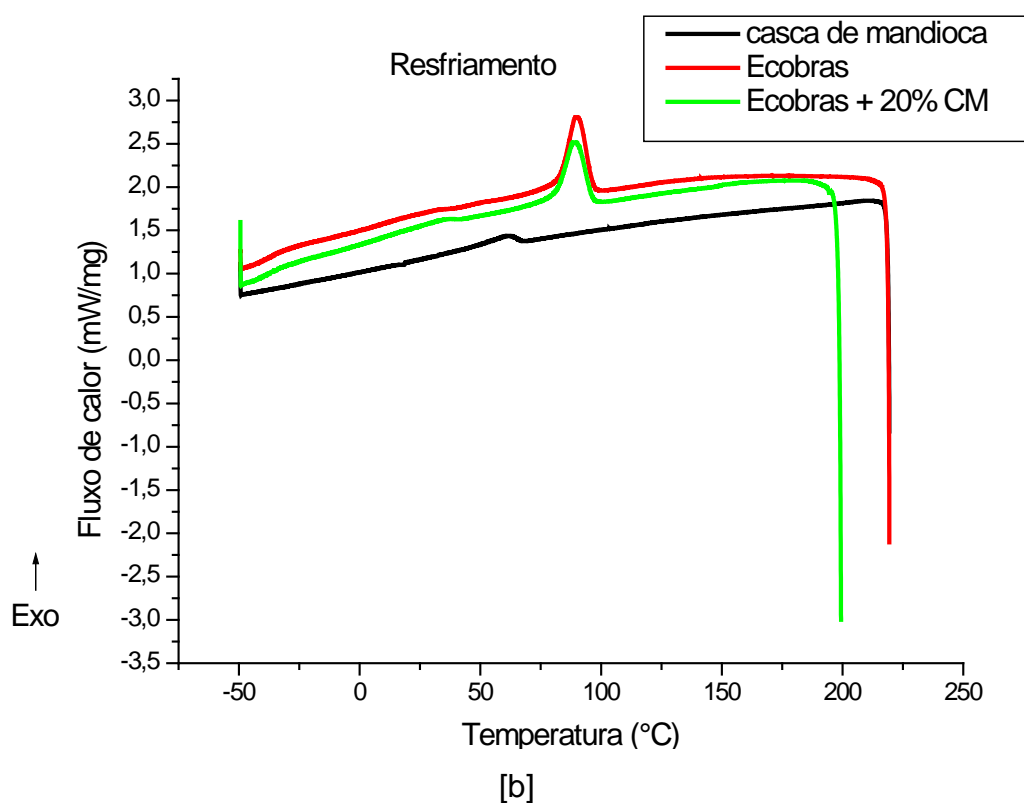
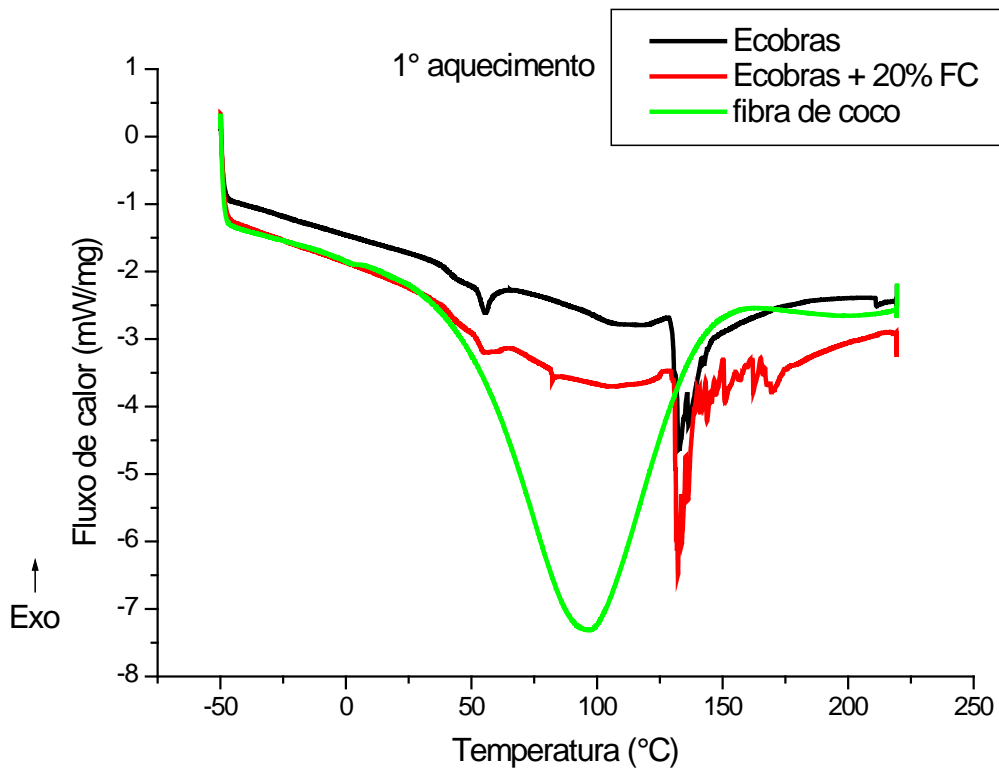


Figura 4.4: Curva DSC comparativa para o Ecobras<sup>®</sup>, Ecobras<sup>®</sup> + 20% CM e a casca de mandioca. [a] primeiro aquecimento; [b] resfriamento; [c] segundo aquecimento.

A adição da casca de mandioca numa concentração de 20% em massa ao Ecobras<sup>®</sup> não alterou significativamente seu comportamento térmico; todas as temperaturas de transição mantiveram-se inalteradas. O pico apresentado pela casca de mandioca no primeiro aquecimento pode estar relacionado à perda de água.



[a]



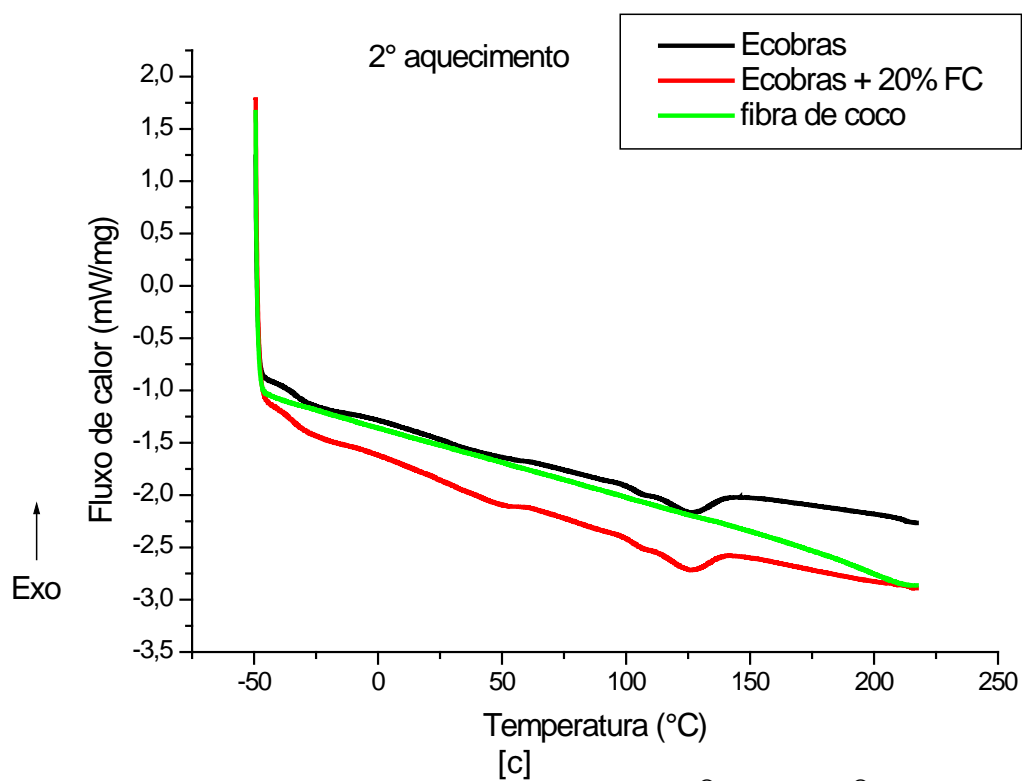
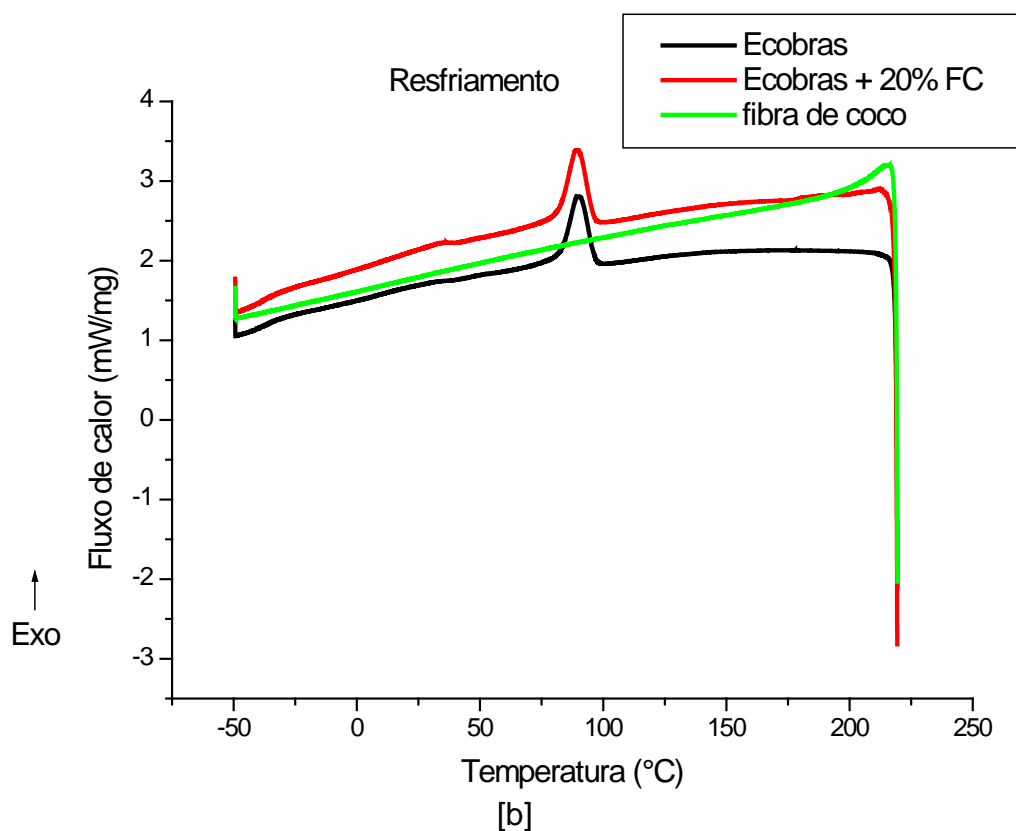
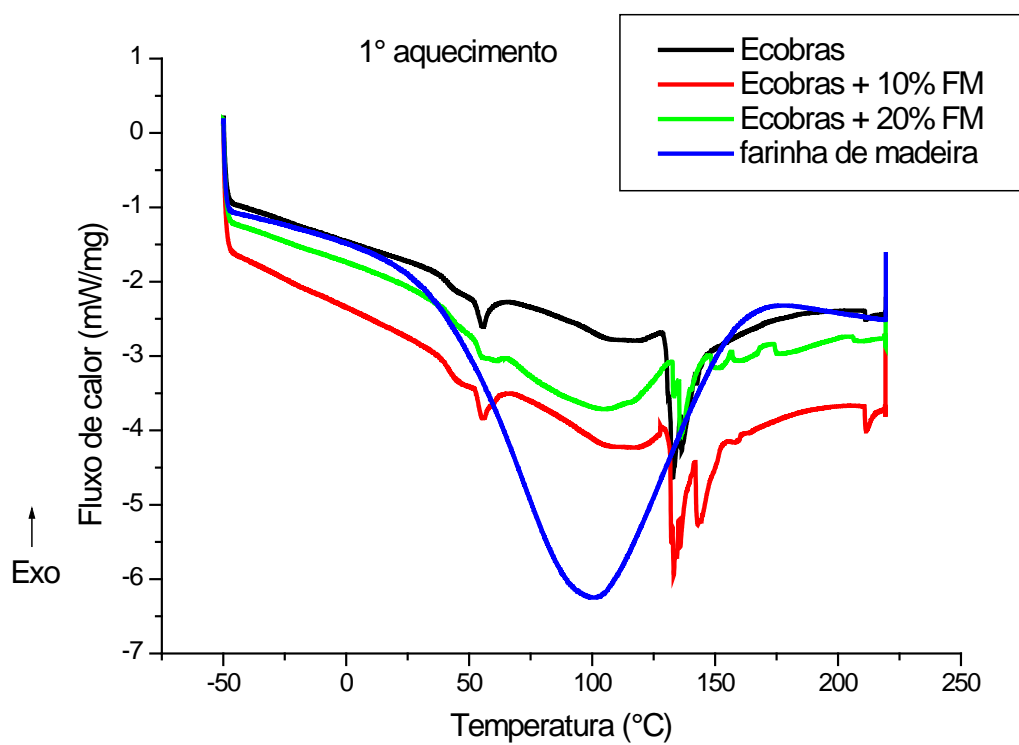
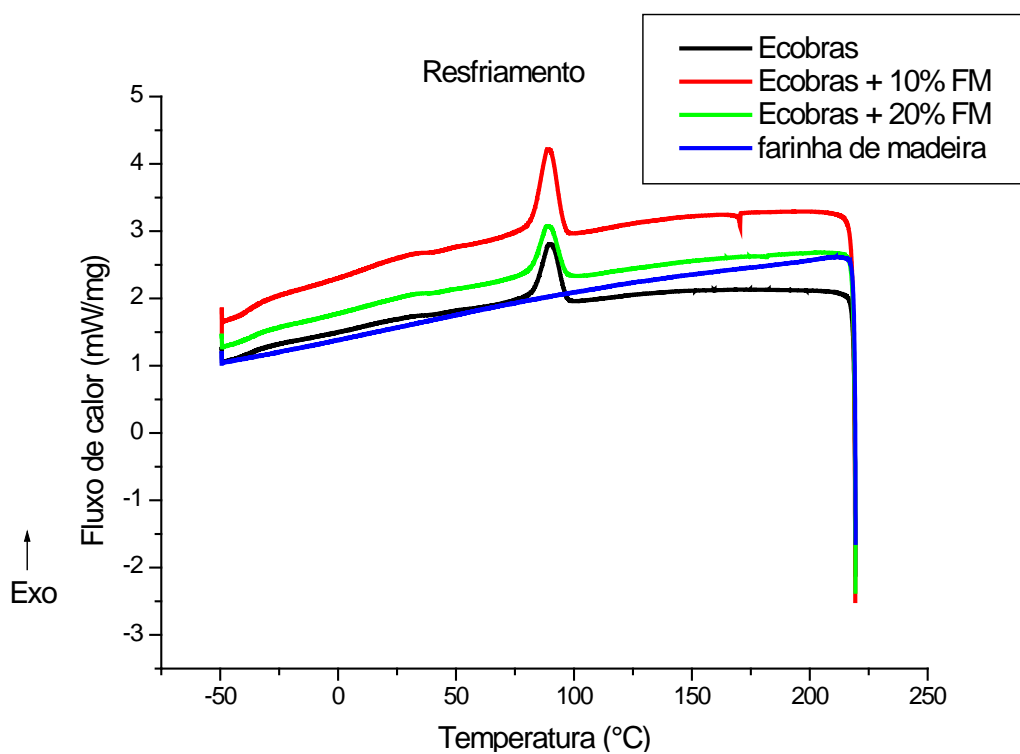


Figura 4.5: Curva DSC comparativa para o Ecobras<sup>®</sup>, Ecobras<sup>®</sup> + 20% FC e a fibra de coco. [a] primeiro aquecimento; [b] resfriamento; [c] segundo aquecimento.

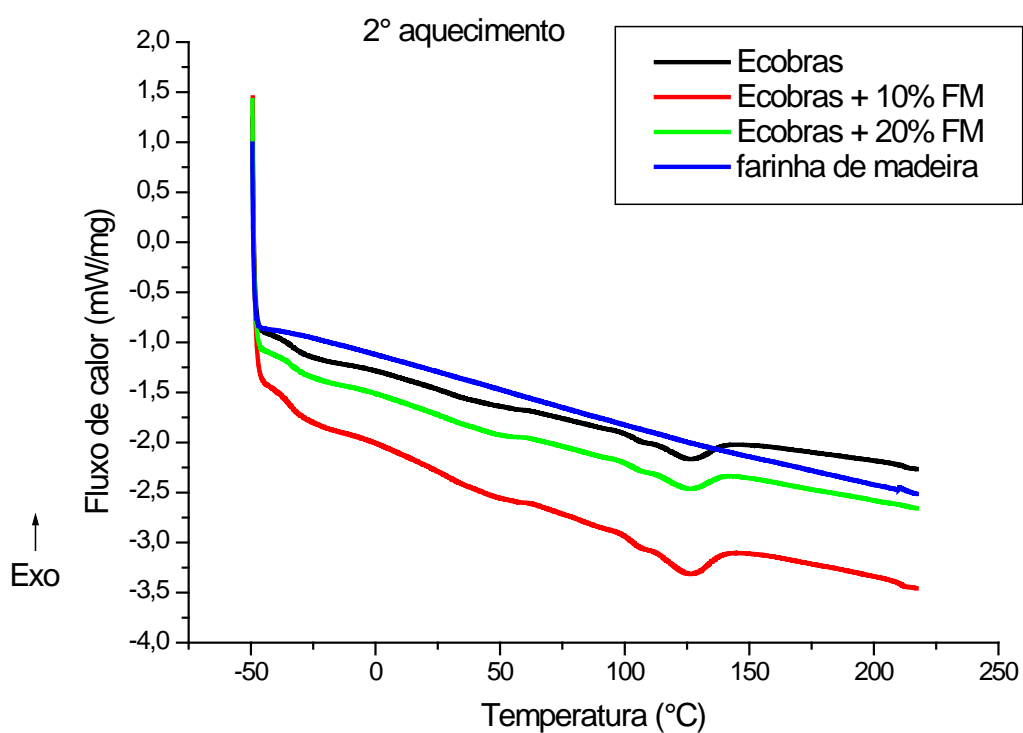
A fibra de coco, assim como a casca de mandioca, não modificou o comportamento térmico da matriz polimérica Ecobras<sup>®</sup> e apresentou perda de água no primeiro aquecimento.



[a]



[b]



[c]

Figura 4.6: Curva DSC comparativa para o Ecobras<sup>®</sup>, Ecobras<sup>®</sup> + 20% FM, Ecobras<sup>®</sup> + 10% FM e a farinha de madeira. [a] primeiro aquecimento; [b] resfriamento; [c] segundo aquecimento.

O comportamento térmico do Ecobras<sup>®</sup> manteve-se inalterado também com a adição de farinha de madeira, tanto na concentração de 10% como de 20% em massa. No entanto, pode-se comparar o composto de Ecobras<sup>®</sup> + 20%FM em relação ao Ecobras<sup>®</sup> + 10%FM: quanto maior a concentração de cargas, maior é a “barriga” na curva de aquecimento, o que acarreta maior interferência no comportamento térmico – mesmo essa interferência sendo muito pequena, há uma diferença entre elas.

#### 4.3.2 OIT

Através da análise do tempo de indução oxidativa foi possível observar que somente o Ecoflex<sup>®</sup> apresentou degradação oxidativa, num tempo de 5,61 minutos, como visualizado na Figura 4.7.

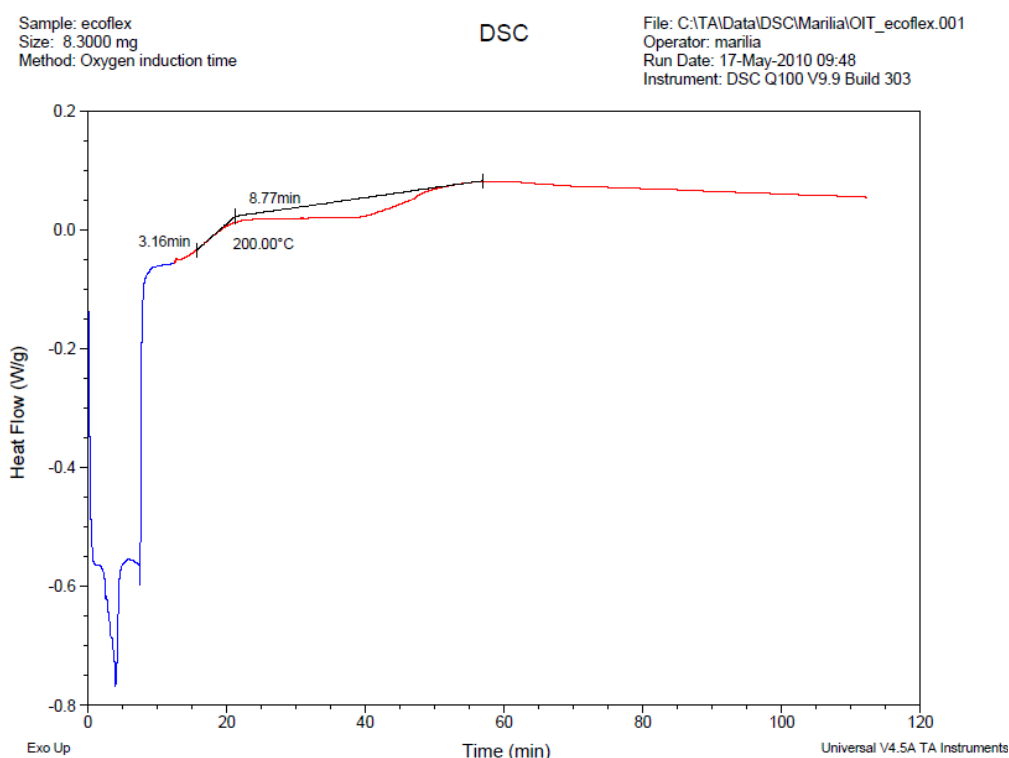
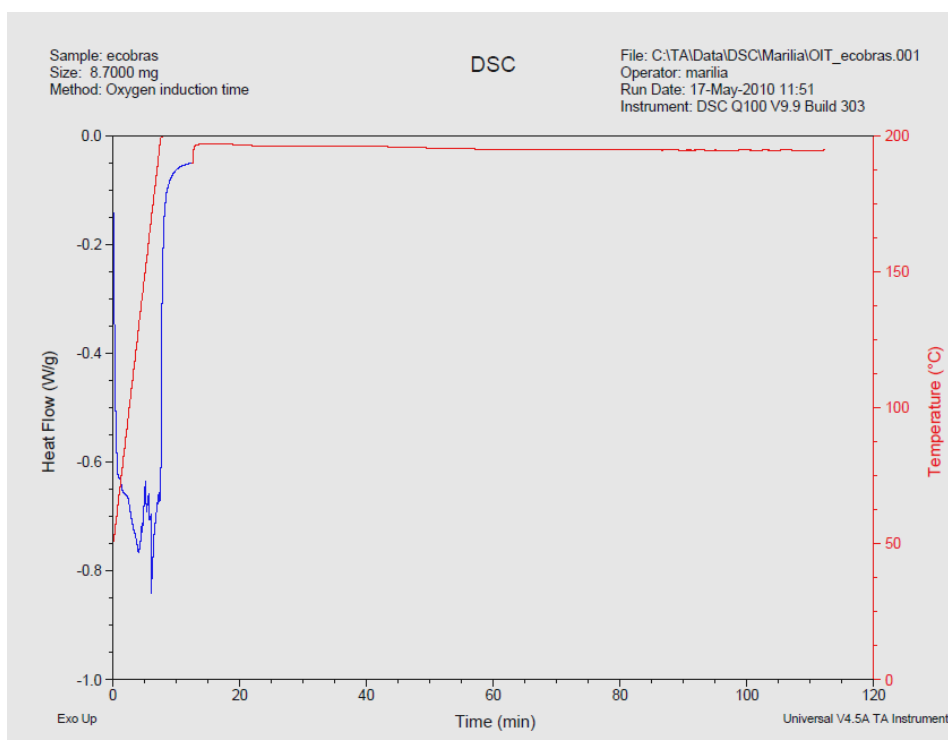


Figura 4.7: Curva de DSC de estabilidade à oxidação para o Ecoflex<sup>®</sup> e cálculo do OIT.

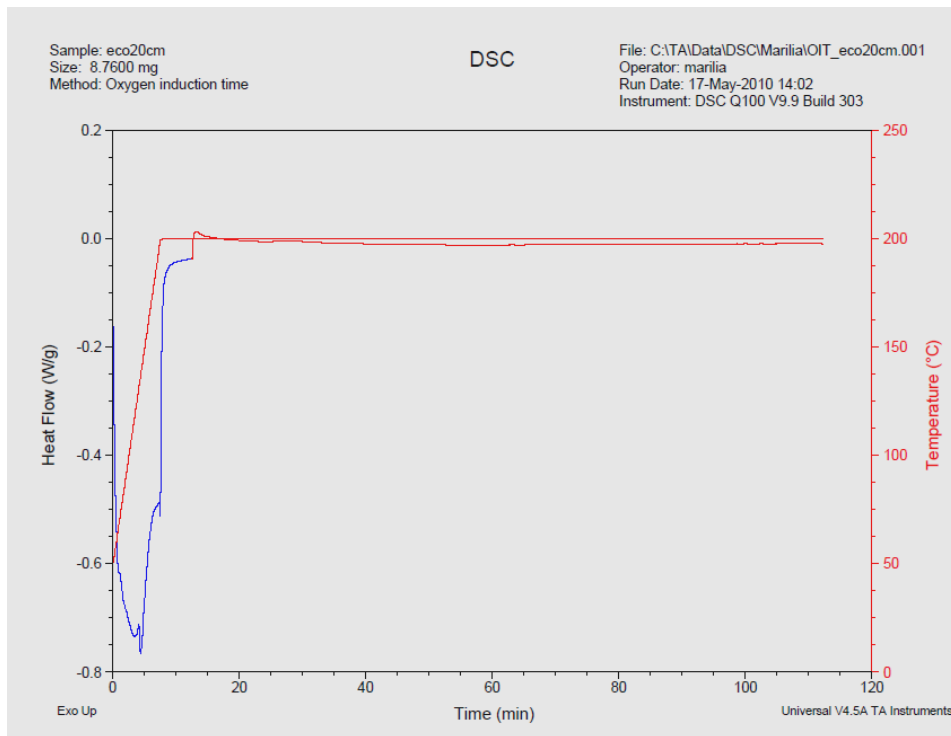
Para o Ecobras<sup>®</sup>, e seus respectivos compostos com cargas naturais; não foi identificada a degradação oxidativa, ocorrendo somente o mecanismo

de degradação térmica, devido à temperatura de ensaio (200°C) ser muito superior à de fusão (120°C). A Figura 4.8 ilustra as curvas de DSC com avaliação do tempo de indução oxidativa comparativa entre Ecobras<sup>®</sup> e Ecobras<sup>®</sup> + 20%CM. As curvas de Ecobras<sup>®</sup> carregado com fibra de coco e farinha de madeira encontram-se na Figura C.11 do Anexo C.

O fato de o Ecoflex<sup>®</sup> apresentar degradação por oxidação, e o Ecobras<sup>®</sup> não, justifica-se pela baixa temperatura de decomposição do amido, que a 150°C já apresenta rompimento das cadeias e a 250°C o colapso de seus grânulos. A incorporação do amido de milho na matriz polimérica de Ecoflex<sup>®</sup>, resultando no composto polimérico biodegradável Ecobras<sup>®</sup>, fez com que a estabilidade térmica desse último fosse comprometida, ou seja, o composto não se apresenta tão estável termicamente quanto a matriz pura. A incorporação de cargas naturais ao Ecobras<sup>®</sup> não altera sua estabilidade térmica, não ocorrendo também degradação oxidativa para os compostos carregados.



[a]



[b]

Figura 4.8: Curvas de DSC com avaliação da degradação por oxidação para os compostos poliméricos biodegradáveis ([a] Ecobras<sup>®</sup>; [b] Ecobras<sup>®</sup> + 20%CM).

#### 4.4 Análise Térmica através de Termogravimetria

Através da termogravimetria foi possível analisar quantitativamente a variação de massa das cargas naturais (como recebidas, sem passar por secagem), dos polímeros puros e dos compostos biodegradáveis; além de avaliar sua estabilidade térmica, degradação, decomposição, perda de umidade e liberação de voláteis. Ainda foi possível utilizar esta técnica para quantificar a composição do Ecobras<sup>®</sup>, obtendo as porcentagens de Ecoflex<sup>®</sup> e de amido de milho.

##### 4.4.1 Amido de milho e cargas naturais

As Figuras 4.9 – 4.12 ilustram o comportamento do amido de milho e das cargas naturais vegetais quando submetidos à análise termogravimétrica.

A Tabela 4.4 apresenta os principais eventos observados na análise termogravimétrica.

Tabela 4.4: Principais eventos térmicos via análise termogravimétrica.

Carga natural	Perda de massa inicial (%)	T perda de massa inicial (°C)	T pico (°C)	T pico (°C)	T pico (°C)
Amido de milho	11,43	61,5	313		
Casca de mandioca	7,59	61,5	302		
Fibra de coco	5,63	57,7	172	279	337
Farinha de madeira	4,05	43,5	362,6		

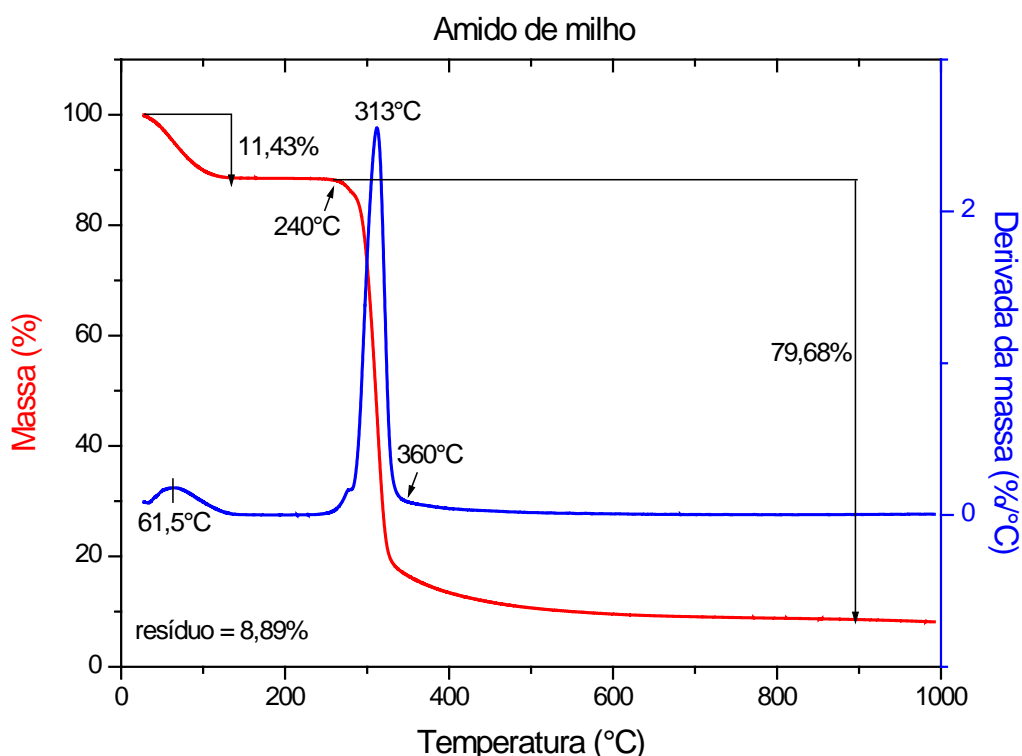


Figura 4.9: Curva de TG do amido de milho

A partir da Figura 4.9 é possível observar que o amido de milho apresenta 79,68% de amido e 11,43% de água em sua composição. O amido de milho inicia seu processo de decomposição aos 240°C e termina aos 360°C, quando se encontra já completamente destruído.

A casca de mandioca perde umidade (7,59%) a partir dos 45°C. O início da decomposição se dá em 209°C e o término em 482°C. Sua perda de massa é da ordem de 75%. O comportamento da casca de mandioca é semelhante ao do amido de milho.

A fibra de coco apresenta peculiaridades no comportamento, diferenciando-se das demais cargas que são semelhantes entre si. Ela apresenta dois picos (279°C e 337°C) que indicam a presença de seus três componentes (celulose, hemicelulose e lignina). O primeiro pico refere-se à celulose e à hemicelulose, que apresentam temperaturas de decomposição muito próximas, e o segundo é referente à lignina. A partir dos 36°C a fibra de coco começa a perder umidade (5,63%); e a decomposição se inicia aos 206°C e termina aos 412°C. A perda de massa ultrapassa os 72%.

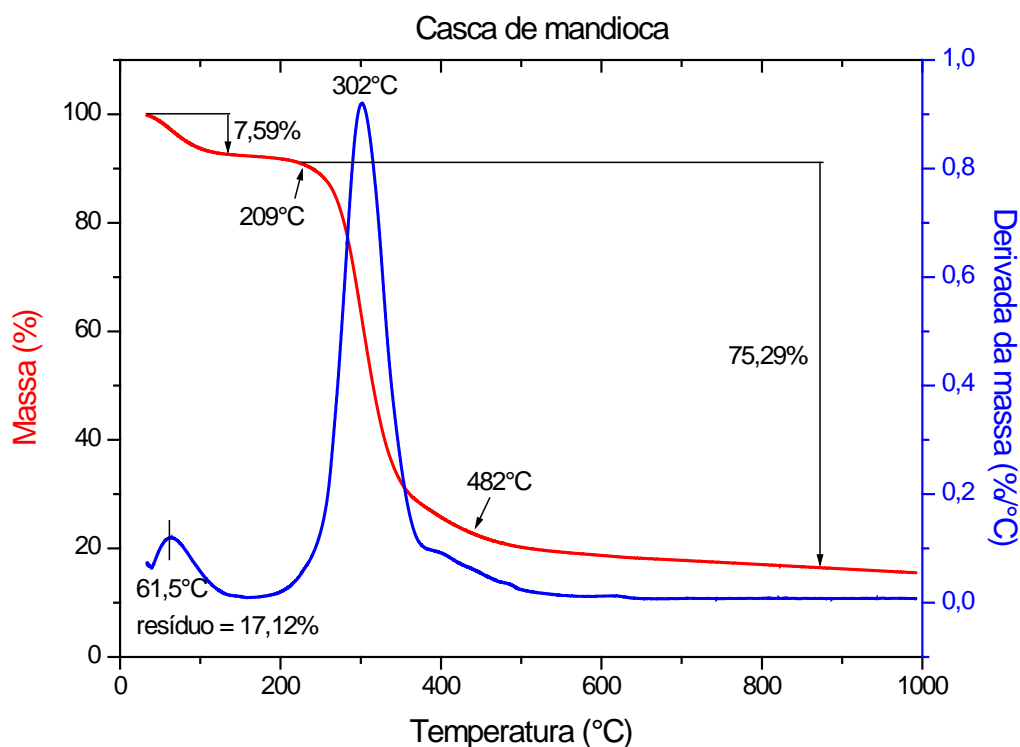


Figura 4.10: Curva de TG da casca de mandioca



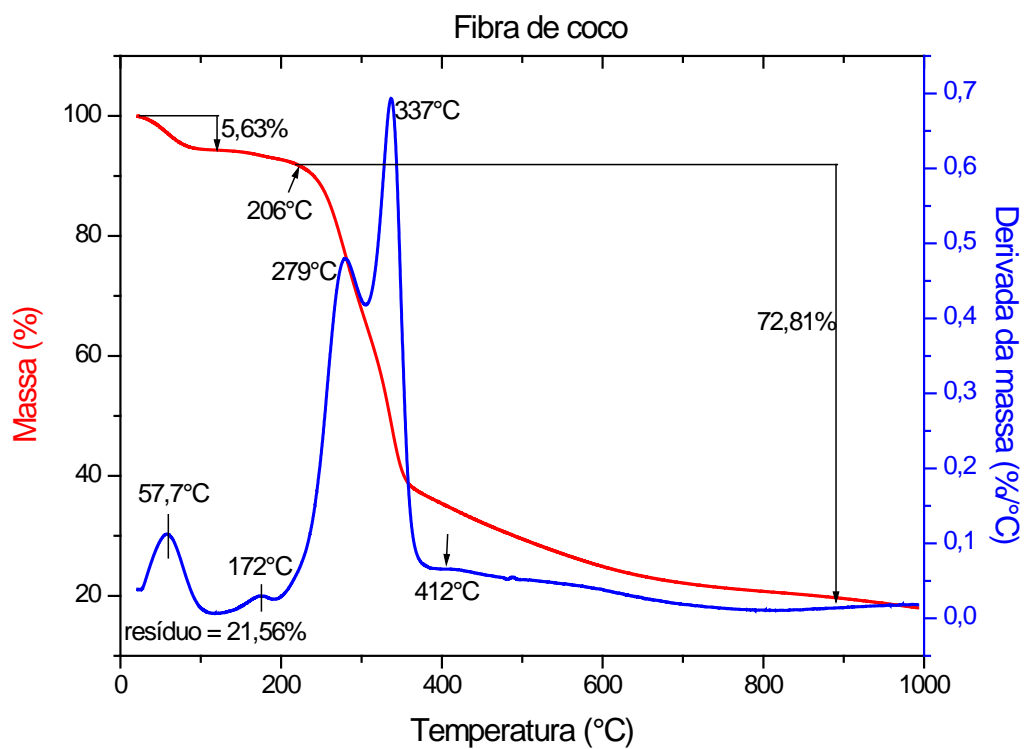


Figura 4.11: Curva de TG da fibra de coco

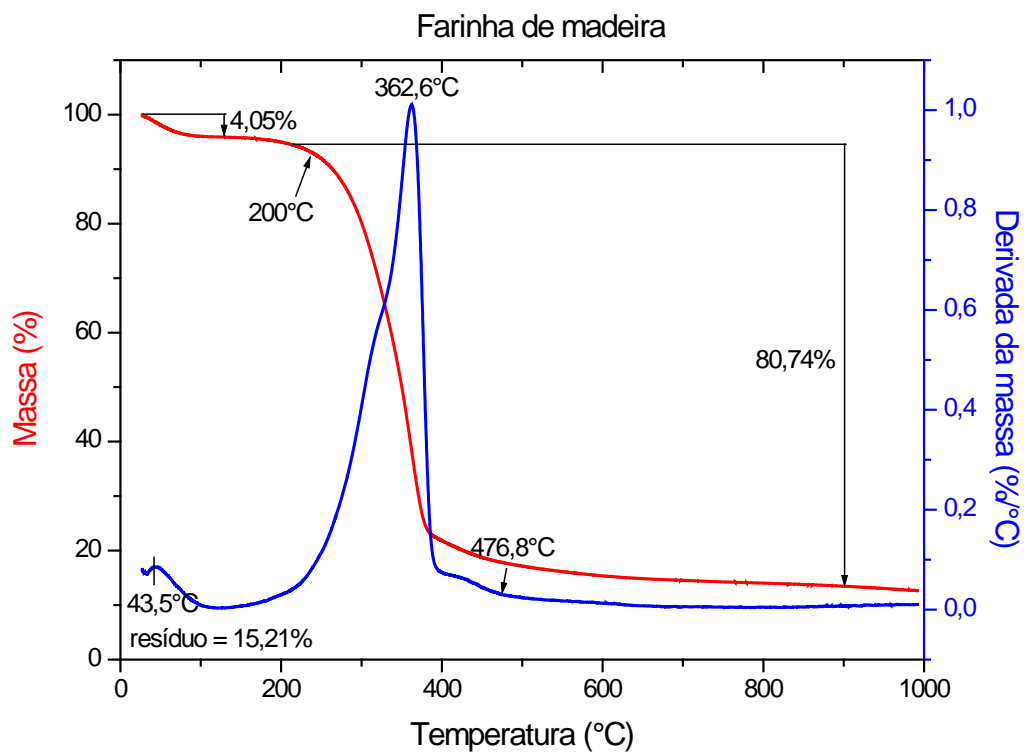


Figura 4.12: Curva de TG da farinha de madeira

A farinha de madeira mostra comportamento semelhante ao do amido de milho e da casca de mandioca. A perda de umidade se dá aos 40°C (4,05%), a decomposição tem início aos 200°C e fim aos 476°C. A farinha de madeira apresenta mais de 80% de perda de massa.

#### 4.4.2 Ecoflex<sup>®</sup> e Ecobras<sup>®</sup>

As curvas de análise termogravimétrica para o Ecoflex<sup>®</sup> e o Ecobras<sup>®</sup> estão ilustradas nas Figuras 4.13 e 4.14.

A Tabela 4.5 apresenta os principais eventos observados na análise termogravimétrica.

O Ecoflex<sup>®</sup> inicia sua degradação em 300°C e termina em 485°C. Já o Ecobras<sup>®</sup> libera voláteis em torno de 120°C e começa a perder massa em 218°C e termina em 508°C. Ambos apresentaram mais de 90% de perda de massa.

Tabela 4.5: Principais eventos térmicos via análise termogravimétrica.

<b>Polímero</b>	<b>Perda de massa inicial (%)</b>	<b>T pico (°C)</b>	<b>T pico (°C)</b>
Ecoflex <sup>®</sup>	0	400	
Ecobras <sup>®</sup>	0	320	402

A curva do Ecobras<sup>®</sup> mostra claramente uma sobreposição entre a curva do amido de milho e a do Ecoflex<sup>®</sup>, com a presença dos dois picos característicos individuais: 320°C para o amido de milho e 402°C para o Ecoflex<sup>®</sup>. Ainda, é possível observar que a estabilidade térmica do Ecobras<sup>®</sup> é adquirida do Ecoflex<sup>®</sup>, pois o amido de milho encontra-se plastificado.

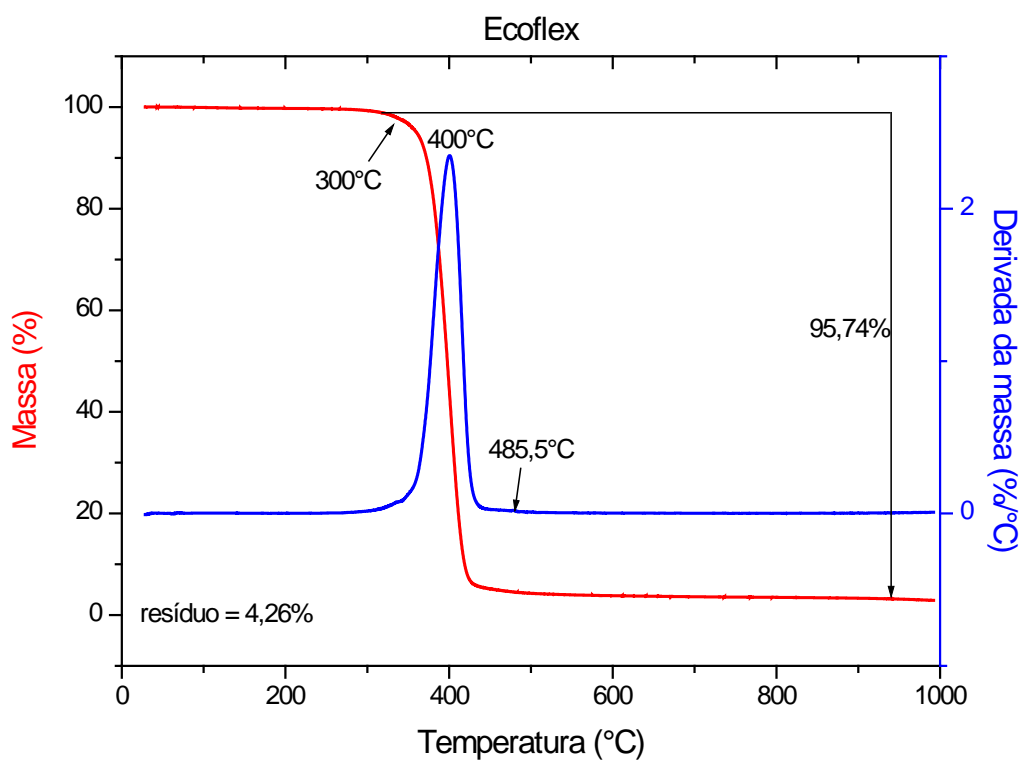


Figura 4.13: Curva de TG do Ecoflex®

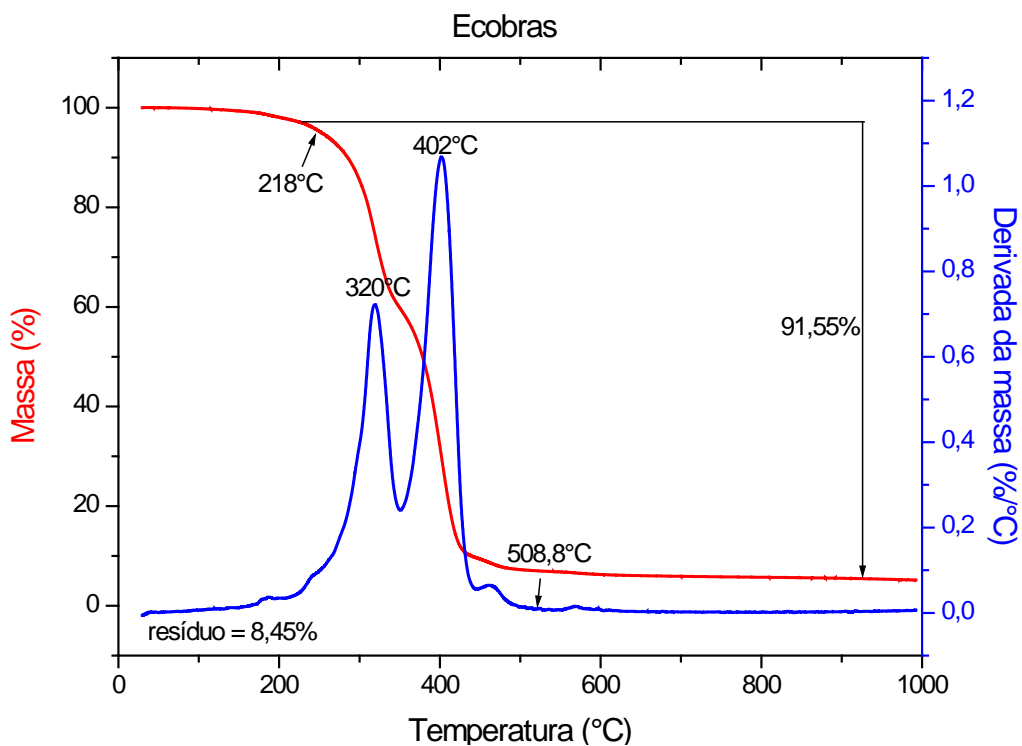


Figura 4.14: Curva de TG do Ecobras®

A partir da Figura 4.15 é possível fazer uma análise comparativa da estabilidade térmica do amido de milho, do Ecoflex<sup>®</sup> e do Ecobras<sup>®</sup>. Fica evidente que a incorporação de amido de milho ao Ecoflex<sup>®</sup> deteriorou a sua estabilidade térmica, pois o Ecobras<sup>®</sup> inicia sua decomposição aos 218°C, enquanto o Ecoflex<sup>®</sup> puro só inicia aos 300°C.

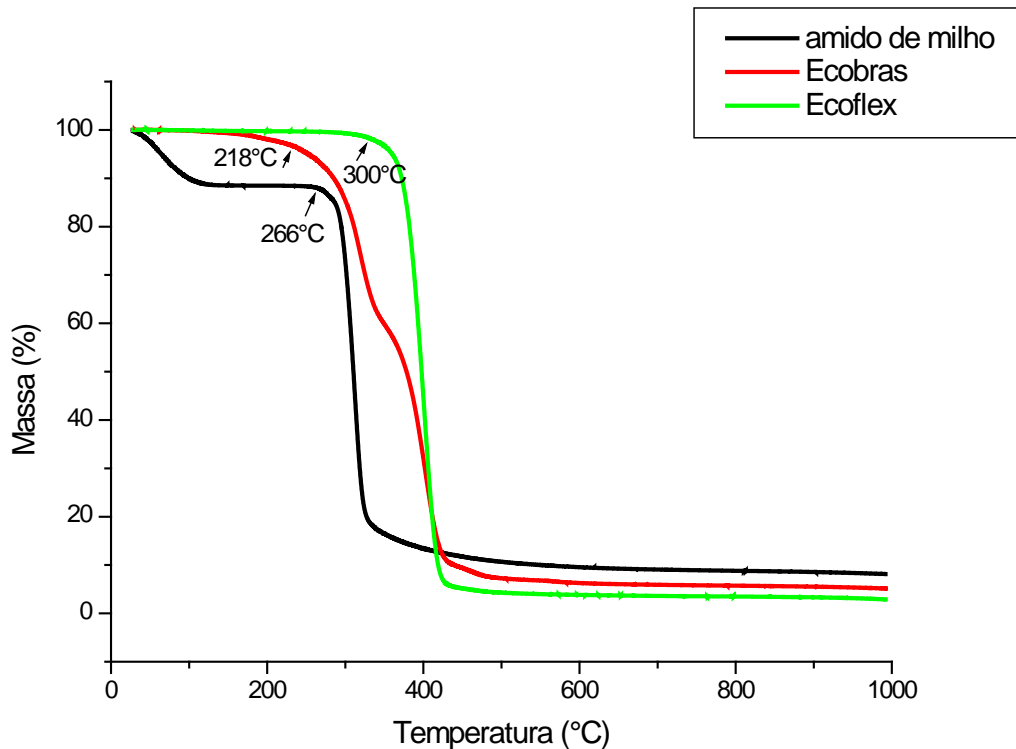


Figura 4.15: Curva de TG comparativa entre amido de milho, Ecoflex<sup>®</sup> e Ecobras<sup>®</sup>.

Analisando a relação entre as alturas dos picos correspondentes ao amido de milho e ao Ecoflex<sup>®</sup> a partir de uma linha base na Figura 4.16, foi possível estimar a composição do Ecobras<sup>®</sup>. A Figura 4.17 ilustra as curvas de TG comparativas para o amido de milho puro (não modificado) e para o Ecoflex<sup>®</sup>.

Considerando-se a presença somente de amido de milho e Ecoflex<sup>®</sup> na formulação do Ecobras<sup>®</sup>, calculou-se através de uma regra de três que o amido de milho encontra-se na concentração de 40% e o Ecoflex<sup>®</sup> representa 60% da composição do Ecobras<sup>®</sup>.

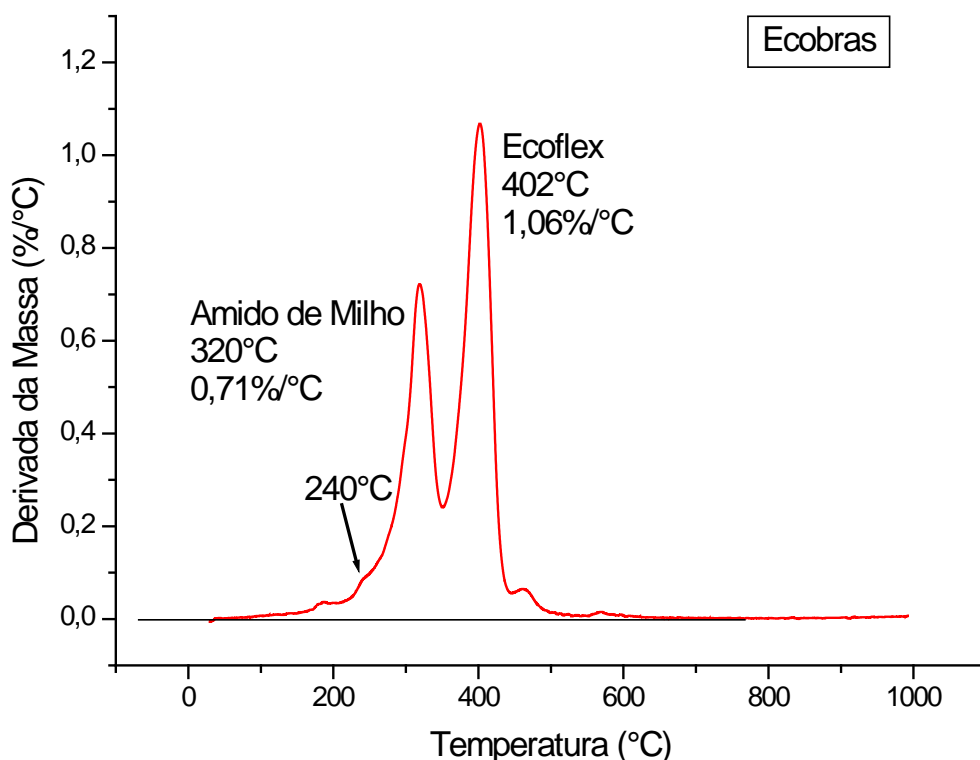


Figura 4.16: Curva de TG do Ecobras<sup>®</sup> para determinação da sua composição.

No entanto, como o processamento do Ecobras<sup>®</sup> acontece através de extrusão reativa entre o Ecoflex<sup>®</sup> e o amido de milho modificado com anidrido maleico, deve-se levar em consideração a porcentagem de anidrido maleico adicionada. E, de acordo com o fornecedor do Ecobras<sup>®</sup>, este lote apresenta-se na proporção 50/50 de Ecoflex<sup>®</sup>/amido de milho. A concentração de anidrido maleico incorporada ao amido de milho não é possível de ser encontrada, pois não se conhece o mecanismo de incorporação do mesmo. É importante ressaltar que o primeiro pico corresponde ao amido de milho puro, não incluindo o anidrido maleico.

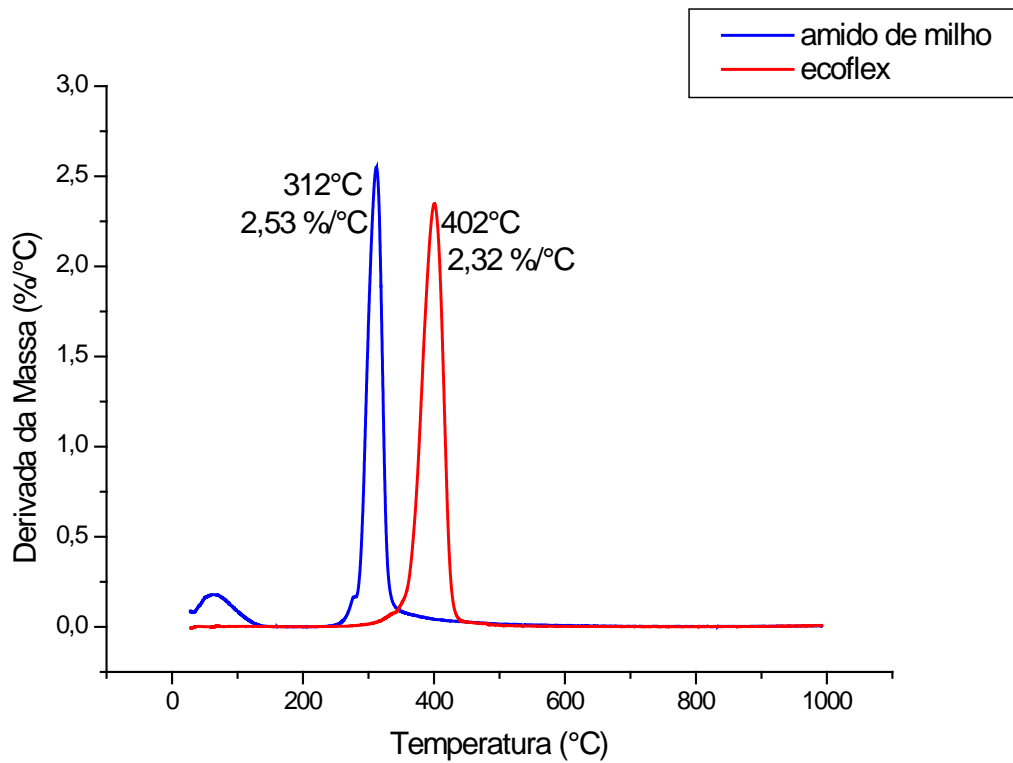


Figura 4.17: Curva de TG comparativa do amido de milho puro (não modificado) e do Ecoflex<sup>®</sup> puro.

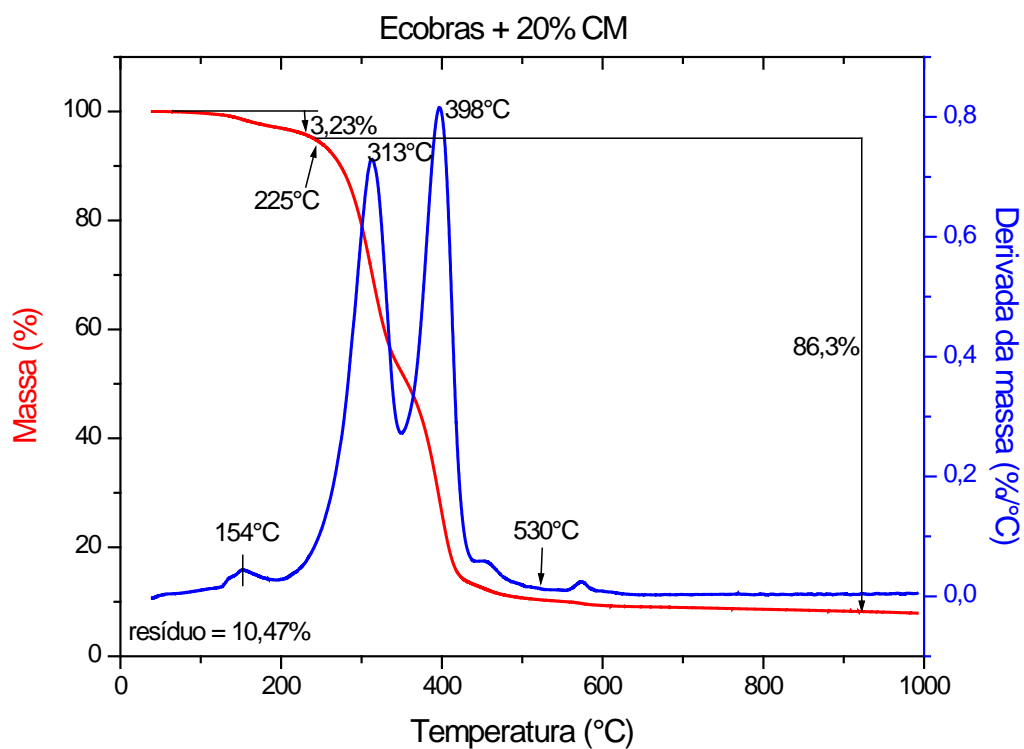
#### 4.4.3 Compostos biodegradáveis Ecobras<sup>®</sup> + cargas

A avaliação da influência das cargas sobre a estabilidade térmica e degradação do Ecobras<sup>®</sup> pode ser verificada nas Figuras 4.18 – 4.21 que ilustram as curvas termogravimétricas para os compostos biodegradáveis carregados.

A Tabela 4.6 apresenta os principais eventos observados na análise termogravimétrica.

Tabela 4.6: Principais eventos térmicos via análise termogravimétrica.

Composto biodegradável	Perda de massa inicial (%)	T perda de massa inicial (°C)	T pico (°C)	T pico (°C)	T pico (°C)
Ecobras <sup>®</sup> + 20%CM	3,23	154	313	398	
Ecobras <sup>®</sup> + 20%FC	3,16	140	313	350	394
Ecobras <sup>®</sup> + 20%FM	4,20	321	364	398	
Ecobras <sup>®</sup> + 10%FM	4,35	318	364	398	

Figura 4.18: Curva de TG do Ecobras<sup>®</sup> + 20%CM

O composto biodegradável de Ecobras<sup>®</sup> + 20% CM apresenta uma menor distância entre os picos, o que evidencia a maior concentração (60%) de cargas (amido de milho e casca de mandioca) em relação ao Ecoflex<sup>®</sup> (40%). A incorporação da casca de mandioca não alterou significativamente a estabilidade térmica do Ecobras<sup>®</sup>, a temperatura de início de decomposição manteve-se na mesma faixa de 220°C.

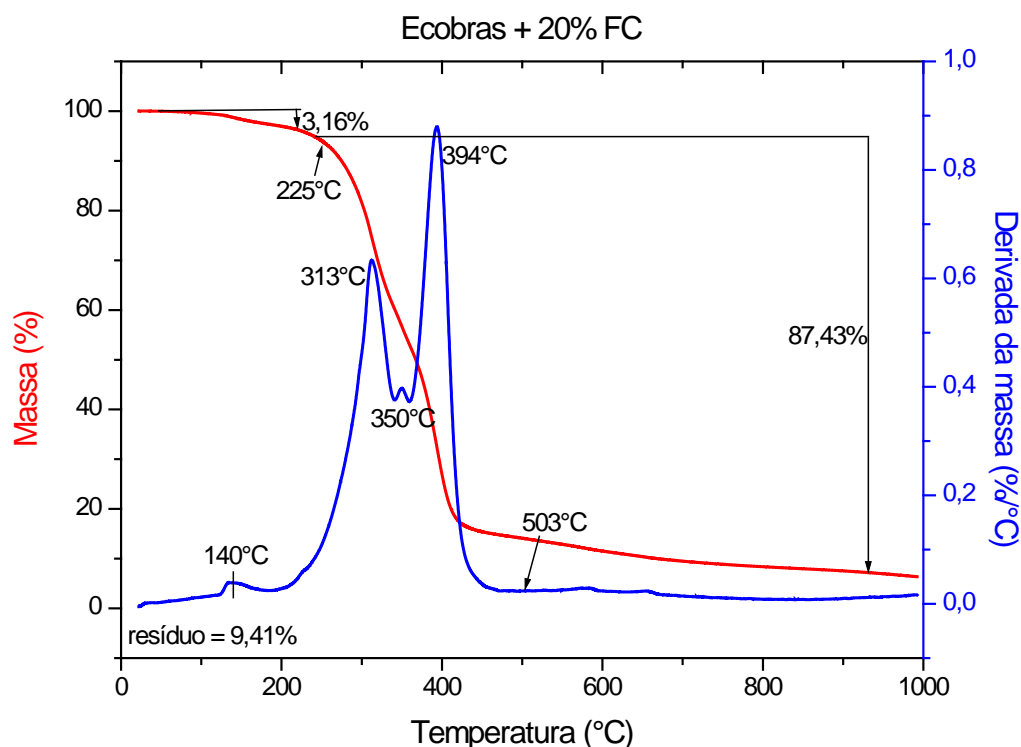


Figura 4.19: Curva de TG do Ecobras<sup>®</sup> + 20%FC

A incorporação da fibra de coco, assim como a casca de mandioca, não modificou a estabilidade térmica do Ecobras<sup>®</sup>, iniciando a perda de massa ainda em torno de 220°C.

A farinha de madeira, assim como as outras duas cargas, pode ser considerada inerte em relação ao Ecobras<sup>®</sup>, pois não alterou seu comportamento térmico – a estabilidade térmica manteve-se constante com início da perda de massa aos 220°C. A presença de um terceiro pico (364°C) evidencia a presença da farinha de madeira.



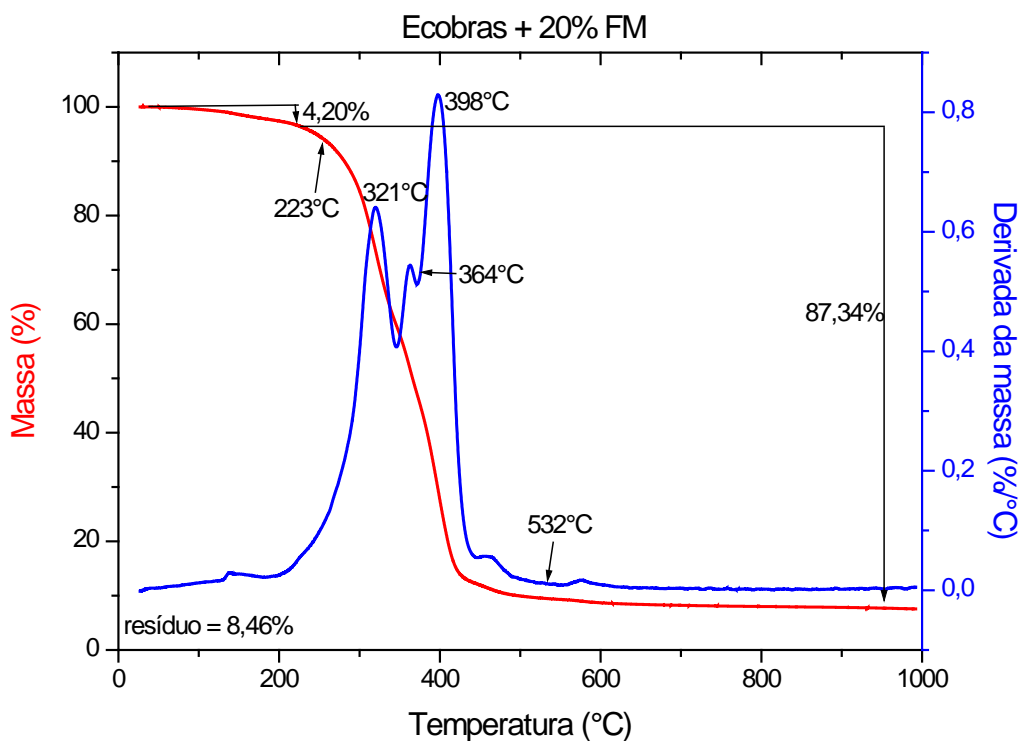


Figura 4.20: Curva de TG do Ecobras<sup>®</sup> + 20%FM

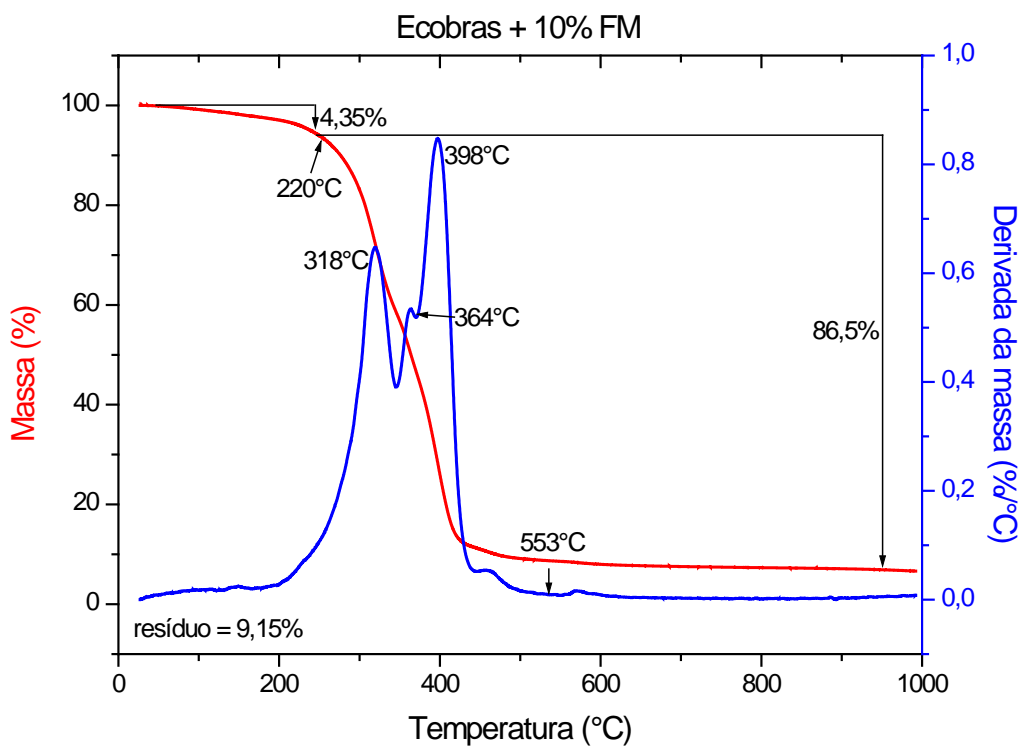


Figura 4.21: Curva de TG do Ecobras<sup>®</sup> + 10%FM

A incorporação de farinha de madeira em menor concentração (10%) também não alterou a estabilidade térmica da matriz Ecobras<sup>®</sup>.

A Figura 4.22 ilustra de forma geral o comportamento de todas as cargas naturais vegetais em relação à estabilidade térmica do Ecobras<sup>®</sup>. Fica claro que as cargas são consideradas inertes, pois não interferiram na temperatura de início de degradação da matriz polimérica.

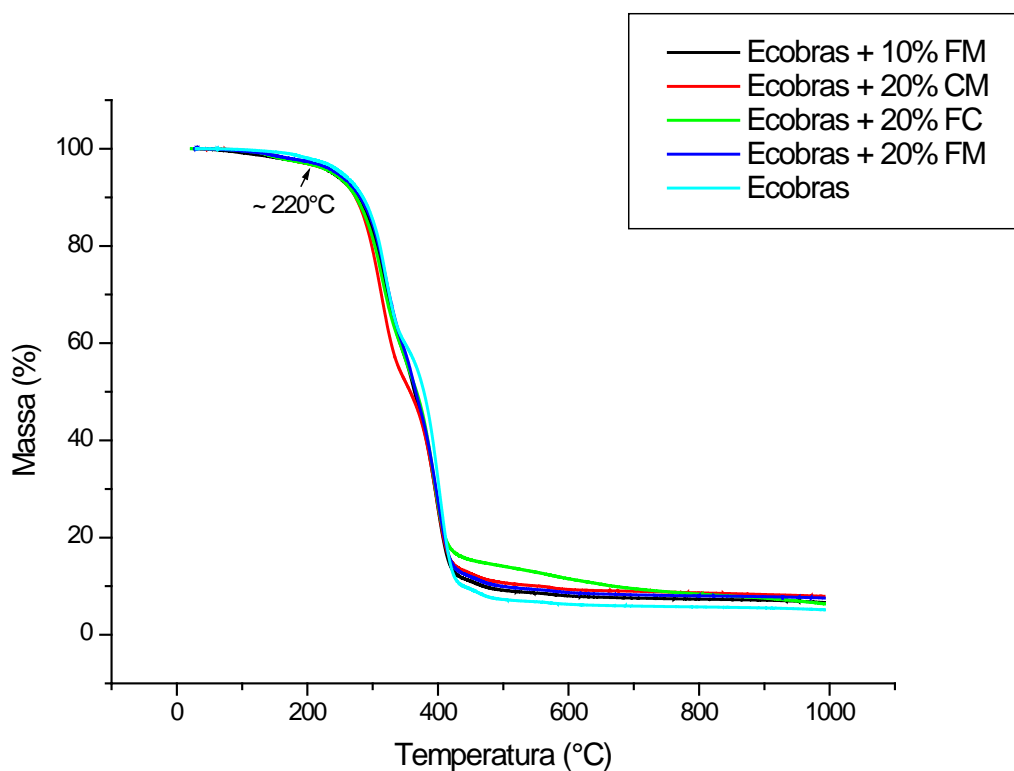


Figura 4.22: Curva de TG para o Ecobras<sup>®</sup> e seus compostos com cargas naturais

## 4.5 Análise do comportamento termomecânico das amostras

### 4.5.1 Vicat

Os resultados da análise do ponto de amolecimento Vicat descritos na Tabela 4.7 e ilustrados na Figura 4.23 mostram que a incorporação das cargas

naturais vegetais ao composto polimérico Ecobras<sup>®</sup> aumenta a sua temperatura Vicat, devido ao aumento na rigidez dos compostos.

No entanto, a incorporação de amido de milho ao Ecoflex<sup>®</sup>, resultando no Ecobras<sup>®</sup>, diminuiu a temperatura Vicat do mesmo. Isso se deve à presença do plastificante no amido de milho, que antecipa o amolecimento do Ecobras<sup>®</sup> quando fundido. No entanto, à temperatura ambiente, o Ecobras<sup>®</sup> encontra-se mais rígido, possui maior módulo de elasticidade que o Ecoflex<sup>®</sup>.

Tabela 4.7: Ponto de amolecimento Vicat

Compostos poliméricos	Vicat (°C)
Ecoflex <sup>®</sup>	95,6 ± 0,9
Ecobras <sup>®</sup>	84,0 ± 0,5
Ecobras <sup>®</sup> + 20%CM	87,4 ± 0,3
Ecobras <sup>®</sup> + 20%FC	86,6 ± 0,2
Ecobras <sup>®</sup> + 10%FM	89,0 ± 0,3
Ecobras <sup>®</sup> + 20%FM	92,5 ± 0,7

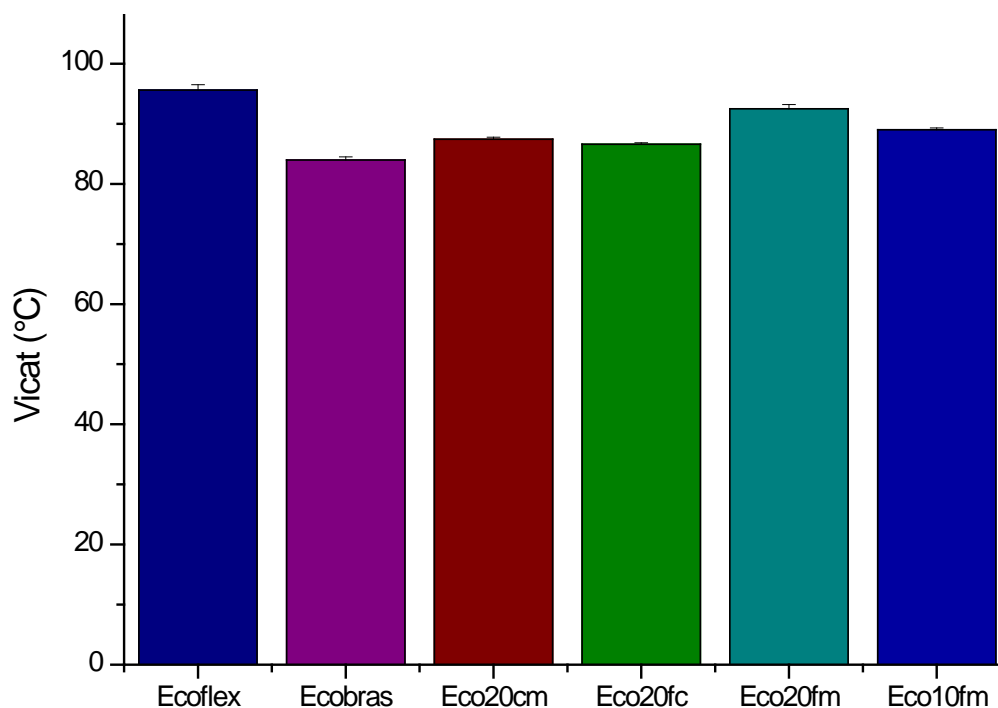


Figura 4.23: Ponto de amolecimento Vicat para os compostos biodegradáveis.

#### 4.5.2 HDT

A análise do comportamento térmico do Ecobras<sup>®</sup> e seus compostos em relação à distorção térmica; pode ser observada na Tabela 4.8.

A incorporação das cargas naturais vegetais à matriz polimérica de Ecobras<sup>®</sup> fez com que seu valor de temperatura de deflexão ao calor HDT aumentasse, como está ilustrado na Figura 4.24. Esse resultado era esperado, visto que as cargas diminuem a flexibilidade do material.

Tabela 4.8: Temperatura de deflexão ao calor do Ecobras<sup>®</sup> e seus compostos.

Compostos poliméricos	HDT (°C)
Ecoflex <sup>®</sup>	48,5 ± 0,4
Ecobras <sup>®</sup>	54,0 ± 0,2
Ecobras <sup>®</sup> + 20%CM	56,2 ± 0,4
Ecobras <sup>®</sup> + 20%FC	57,8 ± 0,1
Ecobras <sup>®</sup> + 10%FM	59,1 ± 0,5
Ecobras <sup>®</sup> + 20%FM	69,4 ± 1,2

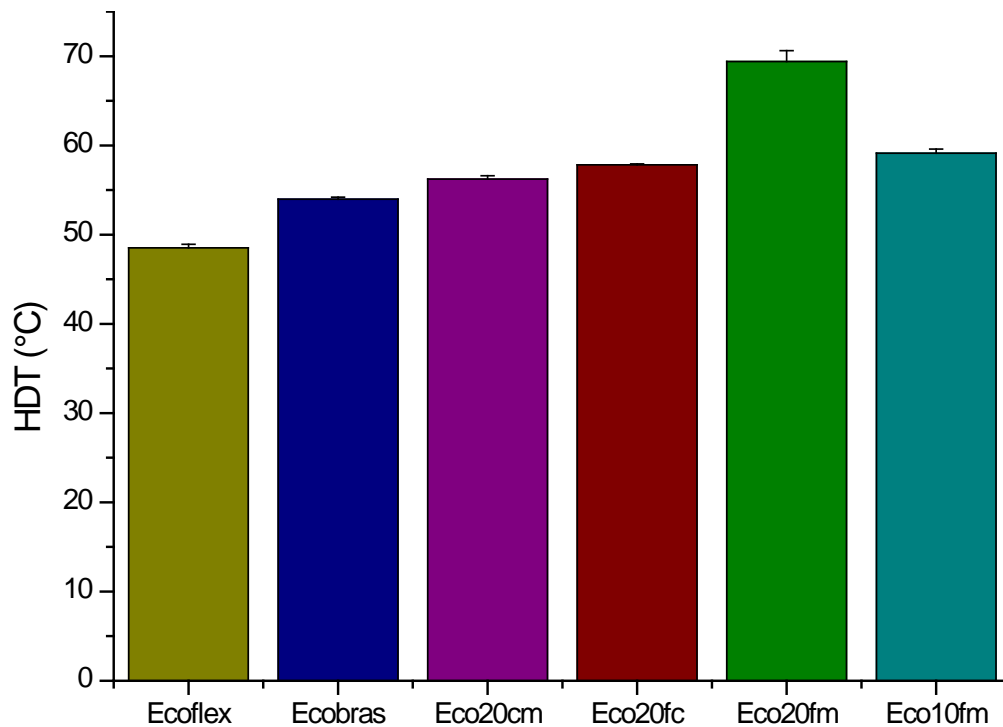


Figura 4.24: Temperatura de deflexão ao calor para os compostos biodegradáveis.

## 4.6 Comportamento mecânico sob curta duração

### 4.6.1 Tração

A influência da incorporação das cargas vegetais naturais nos compostos biodegradáveis de Ecobras<sup>®</sup> pode ser notada na Tabela 4.9 através do aumento no módulo de elasticidade e da diminuição na deformação na ruptura. No Anexo D encontram-se as Tabelas D.1 – D.6 com todas as propriedades mecânicas sob tração dos compostos biodegradáveis.

O aumento no módulo de elasticidade se deve à maior rigidez das cargas comparadas à matriz. Através de uma extrapolação das curvas de módulo de elasticidade, como é visualizado na Figura 4.25, fez-se uma estimativa dos módulos das cargas, que se apresentaram muito superiores ao do Ecobras<sup>®</sup> puro.

A drástica queda na deformação na ruptura, claramente visualizada na Figura 4.26, se deve à pobre adesão interfacial entre as cargas (fase dispersa) e a matriz polimérica. A falta de adesão leva ao desacoplamento da carga quando o material é solicitado em tração, diminuindo assim a sua capacidade de deformação.

Tabela 4.9: Propriedades mecânicas em tração dos compostos biodegradáveis.

Composto	Resistência à tração no escoamento (MPa)	Deformação na ruptura (%)	E (MPa)
Ecoflex <sup>®</sup>	15 ± 0,2	372 ± 1,9	96
Ecobras <sup>®</sup>	12 ± 0,2	11 ± 5,7	350
Ecobras <sup>®</sup> + 20%CM	10 ± 0,4	5 ± 0,6	528
Ecobras <sup>®</sup> + 20%FC	11 ± 0,2	4 ± 0,2	606
Ecobras <sup>®</sup> + 20%FM	13 ± 0,3	3 ± 0,1	982
Ecobras <sup>®</sup> + 10%FM	12 ± 0,1	5 ± 0,2	636

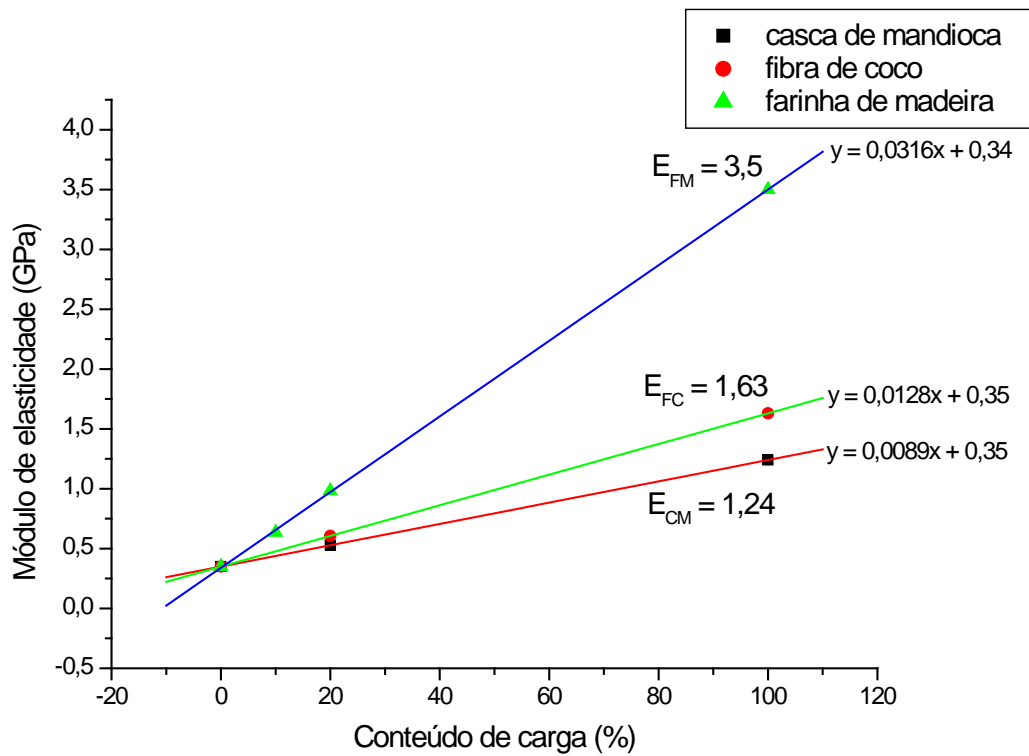


Figura 4.25: Curva extrapolada para os valores de módulo de elasticidade das cargas puras.

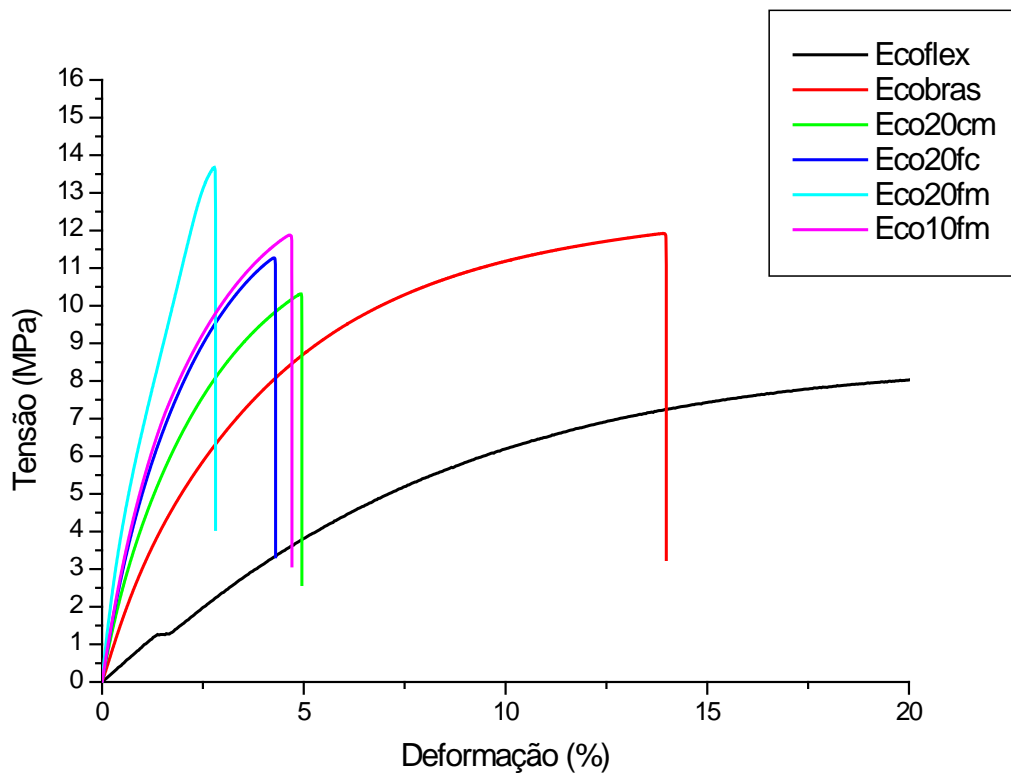


Figura 4.26: Curvas médias de tração para os compostos biodegradáveis. (Deformação do Ecoflex® diminuída para efeito de comparação).

#### 4.6.2 Resistência ao Impacto

A incorporação das cargas naturais vegetais ao composto polimérico Ecobras<sup>®</sup> diminuiu a sua resistência ao impacto Izod com entalhe, como pode ser observado na Figura 4.27, resultado esse que era esperado visto que as cargas aumentam a rigidez do composto, ao mesmo tempo em que aumentam sua fragilidade, inferiorizando assim suas propriedades mecânicas.

A quantidade de carga incorporada influencia bastante nas propriedades, como pode se observar comparando o composto com 10% de farinha de madeira com o composto com 20% de farinha de madeira. Ambos apresentaram queda na propriedade quando comparados com o Ecobras<sup>®</sup>, no entanto o composto com menor quantidade de carga apresentou menor queda, tendo resistência ao impacto maior do que a do composto com o dobro de carga.

No caso do Ecoflex<sup>®</sup>, a resistência ao impacto Izod com entalhe é caracterizada como NB (*non-breakable*). Por se tratar de um material extremamente flexível, a energia necessária para sua ruptura é muito maior do que a imposta pelo martelo do teste de impacto, não sendo possível medi-la.

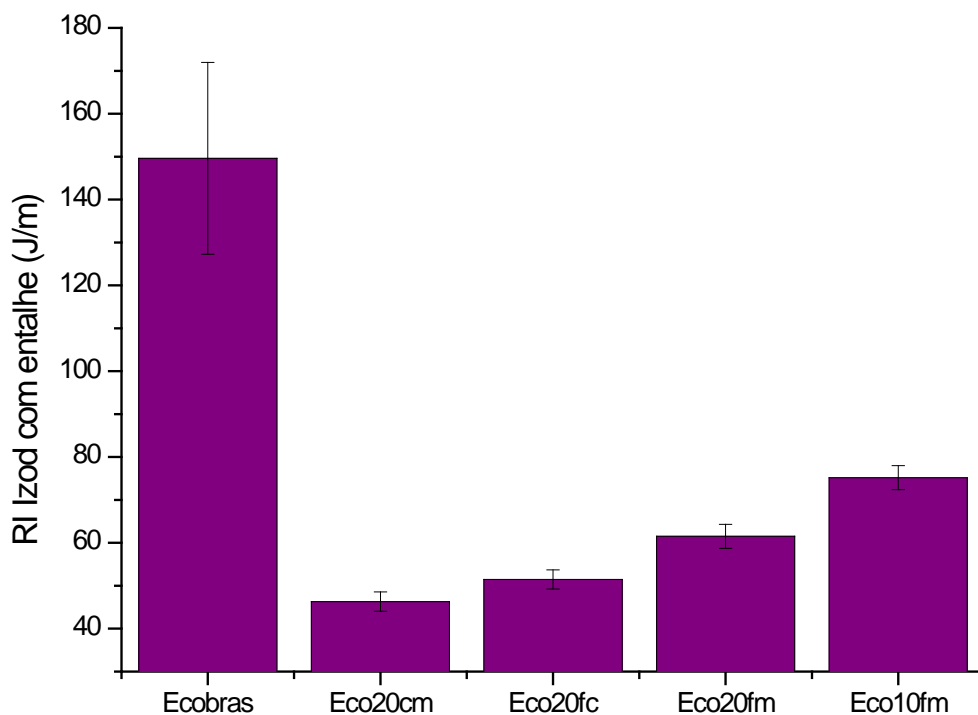


Figura 4.27: Resistência ao Impacto Izod com entalhe para os compostos biodegradáveis.

#### 4.7 Análise da caracterização estrutural – FTIR

A espectroscopia de absorção no infravermelho possibilitou a identificação [47] dos grupos químicos (Tabelas 4.10 – 4.12) presentes nos componentes do amido, no Ecoflex<sup>®</sup> e no Ecobras<sup>®</sup>. Através da comparação dos espectros (Figuras 4.28 – 4.30) e em função da sensibilidade da técnica (limite de detecção), não foram detectadas possíveis reações entre os componentes do Ecobras<sup>®</sup>.

Tabela 4.10: Grupos químicos presentes na estrutura dos componentes do amido

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Grupo químico
3200 - 3600	O-H álcool
2913	C-H alcanos cíclicos
1154	Em pares, essas bandas representam a ligação C-O do éter
1005	

Tabela 4.11: Grupos químicos presentes na estrutura do Ecoflex<sup>®</sup>

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Grupo químico
2960	=C-H anel aromático
1723	C=O éster aromático
1464	C-H alifáticos
727	(C-H <sub>2</sub> ) n>4 alifáticos

Tabela 4.12: Grupos químicos presentes na estrutura do Ecobras<sup>®</sup>

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Grupo químico
3400	O-H (amido)
2900-3000	Anel aromático (Ecoflex <sup>®</sup> ); C-H (amido)
1723	C=O éster aromático (Ecoflex <sup>®</sup> )
1458	C-H metileno (Ecoflex <sup>®</sup> )
1030	C-O éter (amido)
727	(C-H <sub>2</sub> ) n>4 alifáticos



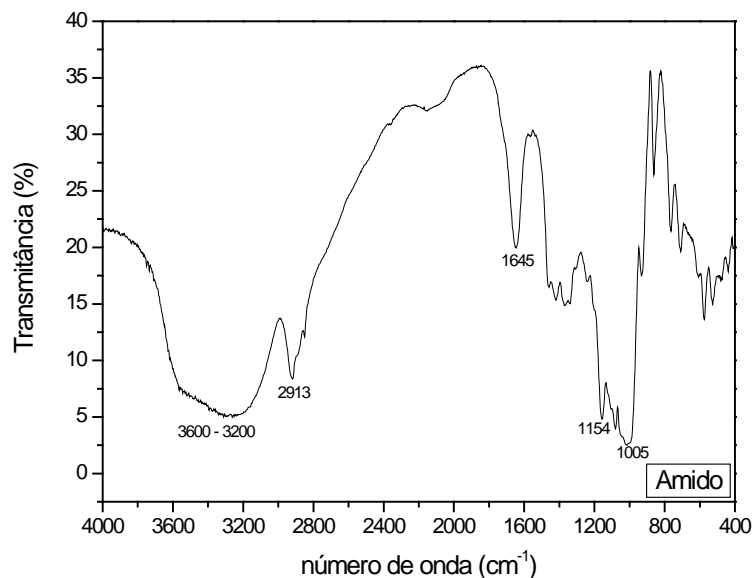


Figura 4.28: Espectro de infravermelho para o amido.

No espectro do amido foi possível identificar a banda larga na região de  $3600 - 3200 \text{ cm}^{-1}$  que corresponde à ligação O-H do álcool. Essa banda apresenta uma certa particularidade em relação ao seu formato e sua largura que a diferencia das demais: depende da quantidade de pontes de hidrogênio formadas na molécula. A próxima banda foi a de  $2913 \text{ cm}^{-1}$ , representando a ligação C-H dos alcanos cíclicos. As bandas  $1154 \text{ cm}^{-1}$  e  $1005 \text{ cm}^{-1}$  em pares se devem à ligação C-O do éter.

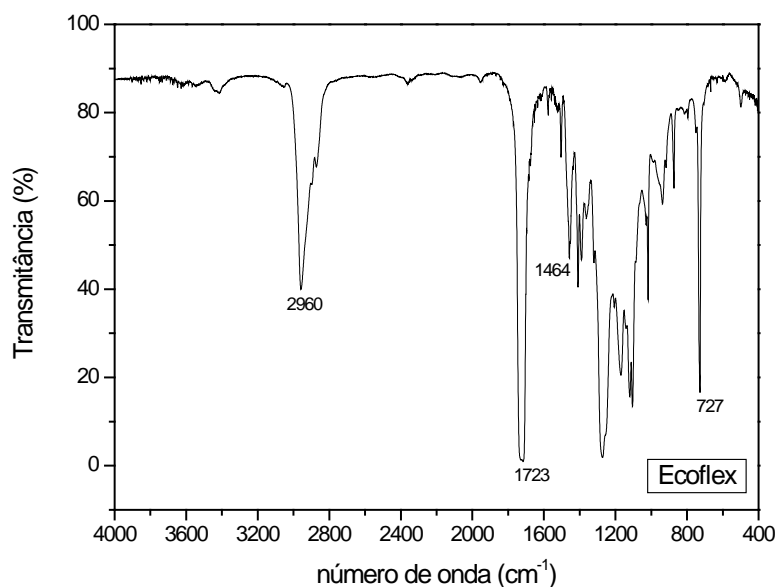


Figura 4.29: Espectro de infravermelho para o Ecoflex<sup>®</sup>.

Analisando o espectro do Ecoflex<sup>®</sup>, identifica-se a primeira banda 2960  $\text{cm}^{-1}$  correspondente ao anel aromático (ligação =C-H, carbono  $\text{sp}^2$  C-H). A banda 1723  $\text{cm}^{-1}$  representa a carbonila do éster aromático. Já no número de onda 1464  $\text{cm}^{-1}$  tem-se a banda representativa da ligação C-H para os alifáticos ( $\text{CH}_2$  metileno). A última banda indicada, a de 727  $\text{cm}^{-1}$ , deve-se à ligação C-H<sub>2</sub> dos alifáticos.

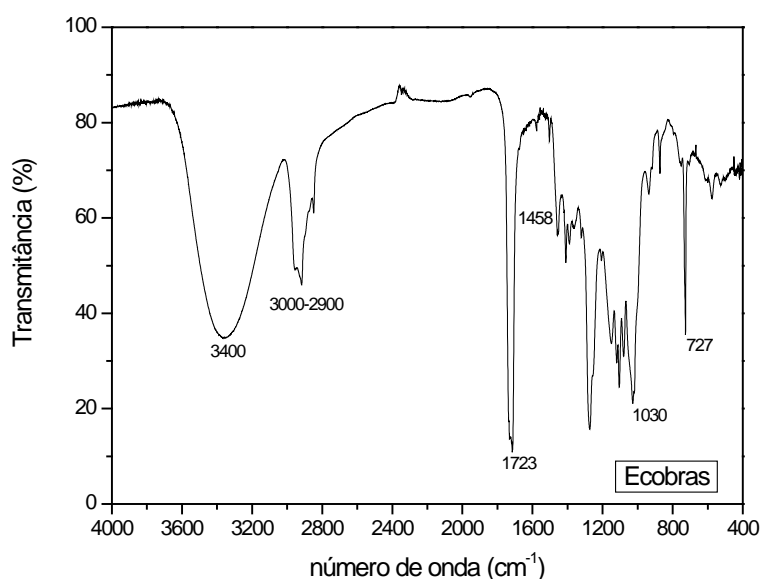


Figura 4.30: Espectro de infravermelho para o Ecoflex<sup>®</sup>.

O espectro do Ecoflex<sup>®</sup> é o mais complexo, visto que é uma soma das contribuições dos espectros de amido e Ecoflex<sup>®</sup>. Era de se esperar que as mesmas bandas presentes nos seus componentes fossem encontradas nele. A banda 3400  $\text{cm}^{-1}$  corresponde ao O-H do amido. A de 3000-2900  $\text{cm}^{-1}$  é proveniente do anel aromático do Ecoflex<sup>®</sup>, bem como das ligações C-H do ciclo do amido. A banda de 1723  $\text{cm}^{-1}$  é exatamente a mesma presente no Ecoflex<sup>®</sup>, da carbonila do éster aromático. A banda de 1458  $\text{cm}^{-1}$  vem do Ecoflex<sup>®</sup>, das ligações C-H do metileno. A banda 1030  $\text{cm}^{-1}$  caracteriza a ligação C-O do éter do amido. E novamente aparece a banda de 727  $\text{cm}^{-1}$  das ligações C-H<sub>2</sub> dos alifáticos.

## 4.8 Análise morfológica dos materiais e dos compostos

A Microscopia Eletrônica de Varredura possibilitou a visualização da estrutura morfológica de todos os componentes isolados assim como dos compostos biodegradáveis. As Figuras 4.31 – 4.40 em seguida, todas com aumento de 500x, mostram cada uma dessas estruturas.

### 4.8.1 Amido de milho

O amido de milho apresenta em sua morfologia a formação de aglomerados, e aparece na forma de partículas semi-arredondadas, com ordem de tamanho variando de 5  $\mu\text{m}$  a 20  $\mu\text{m}$  de diâmetro de partícula.

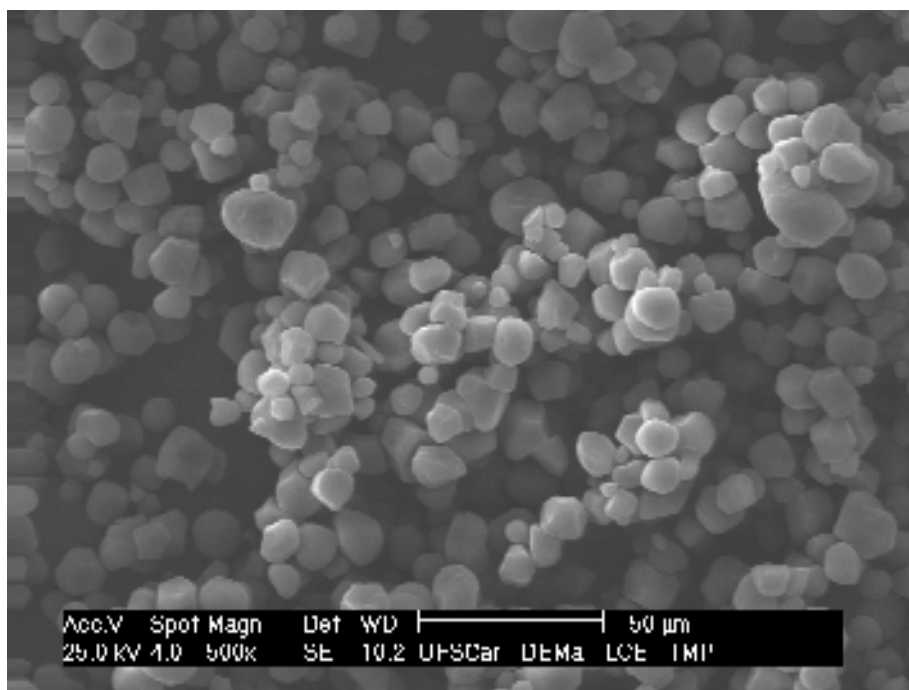


Figura 4.31: Micrografia obtida em MEV para o Amido de Milho.

### 4.8.2 Casca de mandioca

A casca de mandioca, assim como o amido de milho, apresenta partículas de formato arredondado e formação de aglomerados.

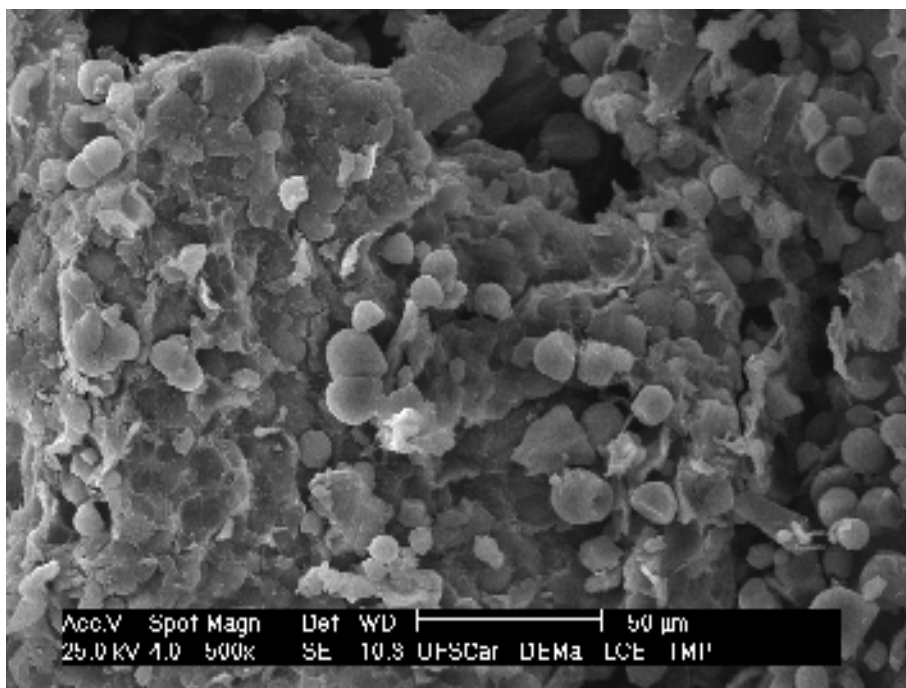


Figura 4.32: Micrografia obtida em MEV para a Casca de Mandioca.

#### 4.8.3 Fibra de coco

A fibra de coco possui formato mais alongado e menos arredondado, apresentando também em sua morfologia a formação de aglomerados, devido às suas partículas extremamente finas.

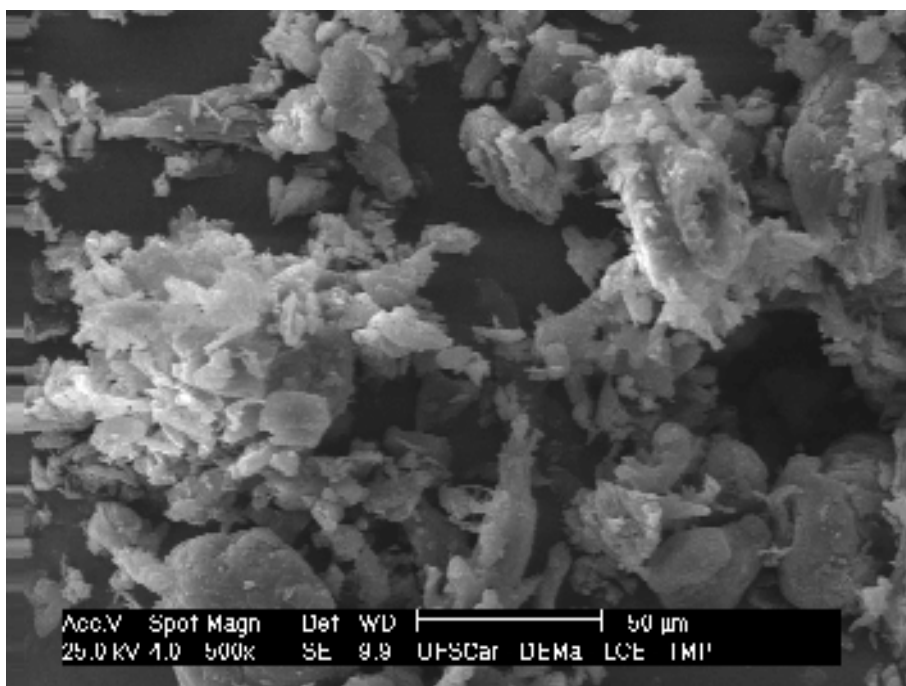


Figura 4.33: Micrografia obtida em MEV para a Fibra de Coco.

#### 4.8.4 Farinha de madeira

A farinha de madeira é a carga que mais se aproxima ao formato de uma fibra, podendo-se evidenciar na sua morfologia uma relação entre o comprimento e o diâmetro das partículas (razão de aspecto das fibras). No entanto, por se tratar de um híbrido (farinha de madeira malha 60 – grossa - e malha 100 – fina -, na proporção 50/50), aparecem também algumas partículas de tamanho menor e formato mais arredondado. A distribuição de tamanho de partículas não é homogênea, prevalecendo as de maior tamanho, em formato de fibra.

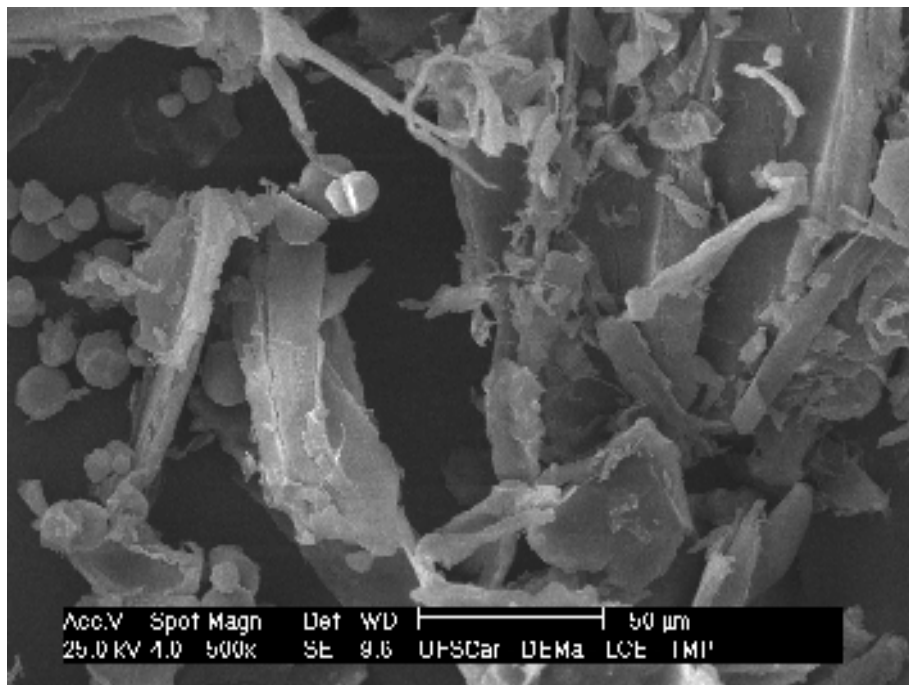


Figura 4.34: Micrografia obtida em MEV para a Farinha de Madeira.

#### 4.8.5 Ecoflex<sup>®</sup>

A morfologia do Ecoflex<sup>®</sup> apresenta-se de forma homogênea, mostrando uma superfície lisa.

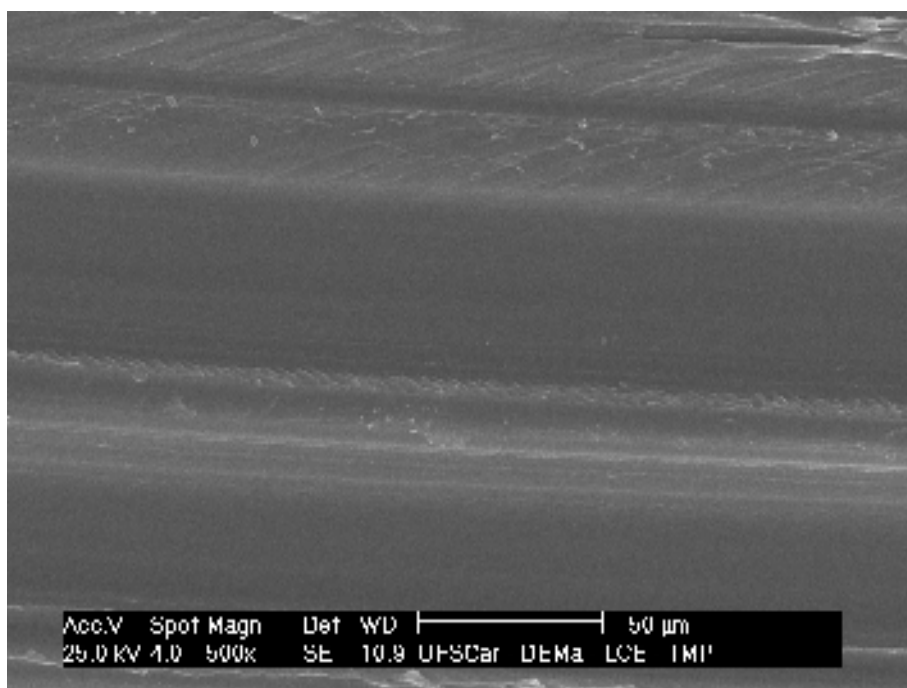


Figura 4.35: Micrografia obtida em MEV para o Ecoflex®.

#### 4.8.6 Ecobras®

A adesão interfacial entre carga e matriz não é muito boa; sendo possível notar que algumas partículas de amido não se encontram envolvidas pela matriz de Ecoflex®.

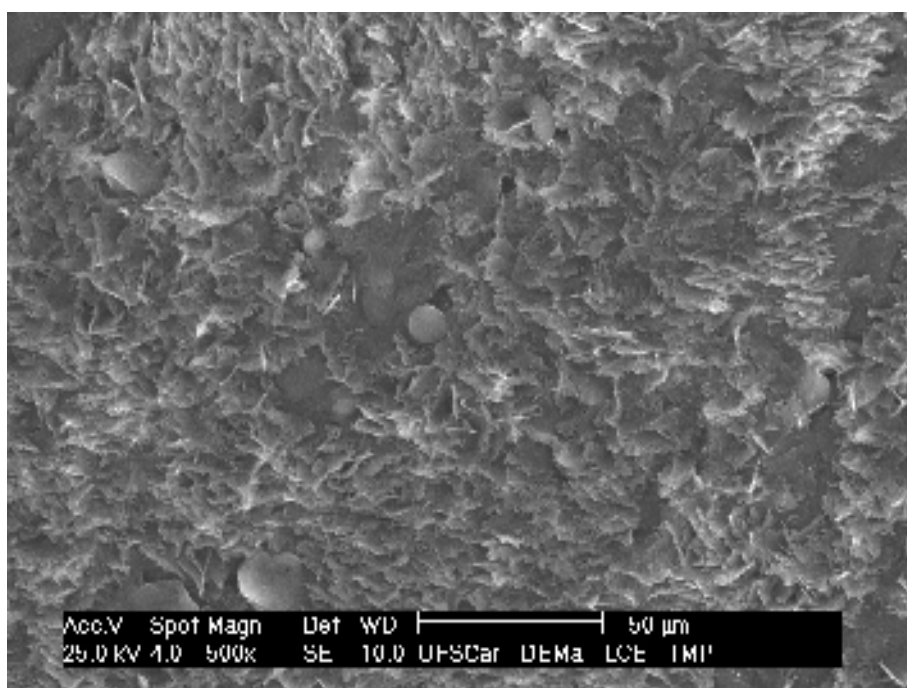


Figura 4.36: Micrografia obtida em MEV para o Ecobras®.

#### 4.8.7 Ecobras<sup>®</sup> + 20% CM

No composto Ecobras<sup>®</sup> + 20%CM observa-se que além da falta de adesão entre o Ecoflex<sup>®</sup> e o amido de milho do Ecobras<sup>®</sup>, há ainda a falta de adesão entre a matriz polimérica Ecobras<sup>®</sup> com a casca de mandioca. As partículas arredondadas da casca de mandioca encontram-se dispersas pela matriz, porém sem interação com a mesma.

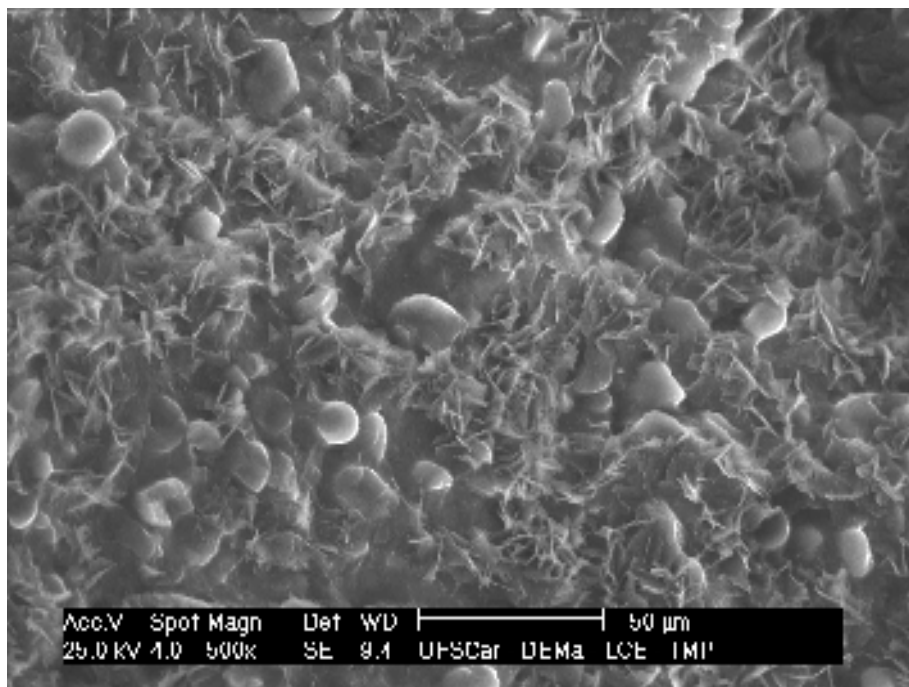


Figura 4.37: Micrografia obtida em MEV para o Ecobras<sup>®</sup> + 20%CM.

#### 4.8.8 Ecobras<sup>®</sup> + 20% FC

A fibra de coco apresentou melhor distribuição e dispersão na matriz de Ecobras<sup>®</sup> quando comparada com a casca de mandioca. Ainda assim, a adesão interfacial entre carga e matriz permanece fraca.

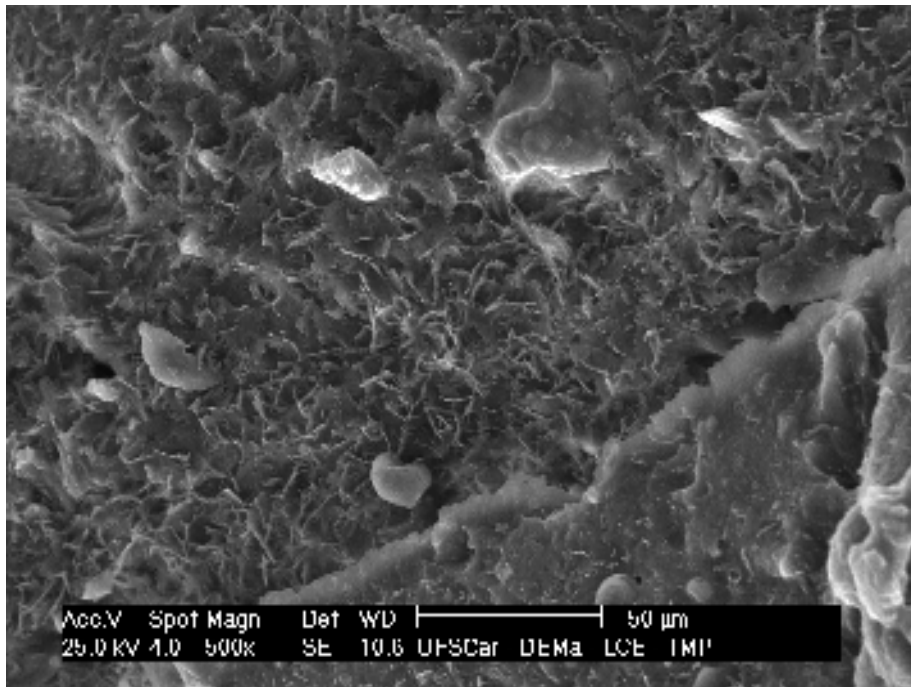


Figura 4.38: Micrografia obtida em MEV para o Ecobras® + 20%FC.

#### 4.8.9 Ecobras® + 20% FM

O composto de Ecobras® + 20%FM mostrou que a farinha de madeira apresentou boa distribuição e dispersão na matriz polimérica. No entanto, assim como as outras cargas, não apresentou boa adesão interfacial.

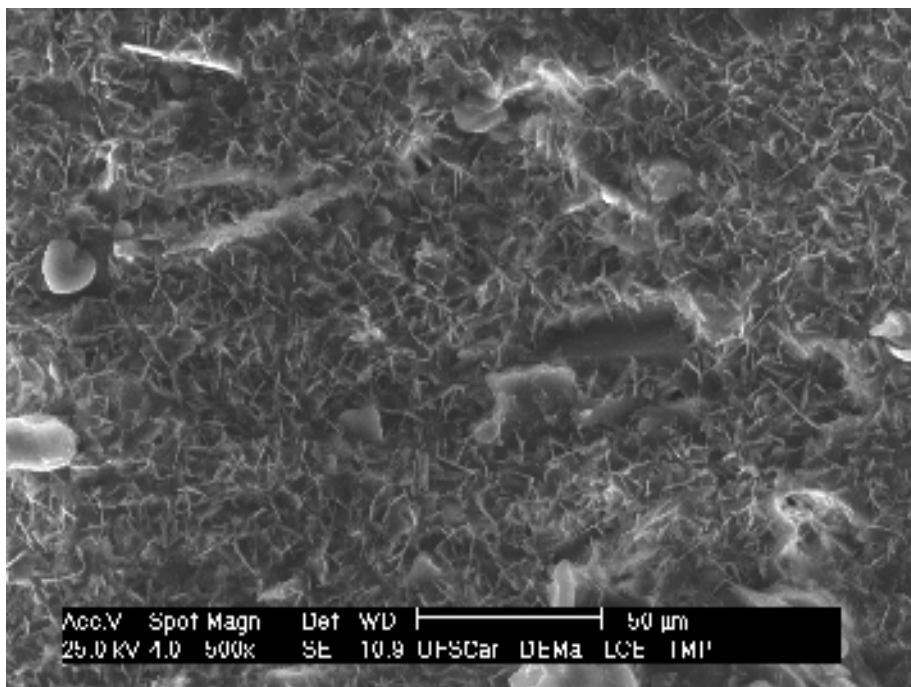


Figura 4.39: Micrografia obtida em MEV para o Ecobras® + 20%FM.



#### 4.8.10 Ecobras<sup>®</sup> + 10% FM

O composto de Ecobras<sup>®</sup> + 10%FM, comparado ao de 20%FM, não apresentou boa distribuição nem boa dispersão na matriz, mostrando inclusive a formação de alguns aglomerados da carga e a presença de fibras em tamanhos maiores, que não sofreram redução de tamanho devido a cisalhamento no processamento.

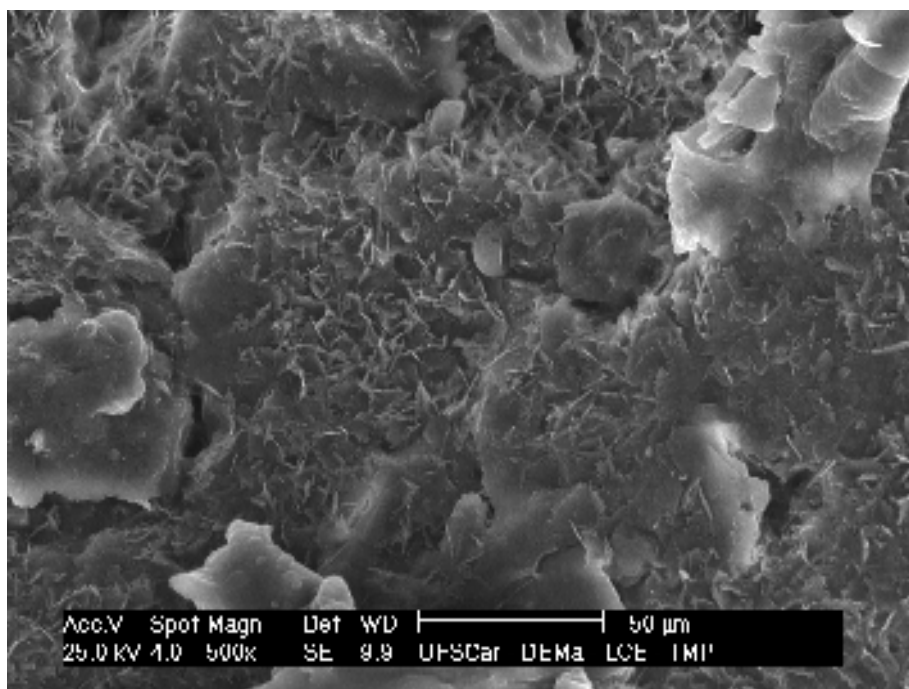


Figura 4.40: Micrografia obtida em MEV para o Ecobras<sup>®</sup> + 10%FM.

Para melhor adesão interfacial entre as cargas / fibras e a matriz, seria necessário o tratamento superficial das cargas / fibras ou a utilização de um compatibilizante no sistema.

#### 4.9 Microanálise das cargas

O amido de milho e as cargas vegetais (casca de mandioca, fibra de coco e farinha de madeira) foram analisados por EDS (Energy Dispersive Spectrometer), vide Figuras 4.41 – 4.44, a fim de constatar a presença de

compostos metálicos (elementos pesados). Os principais elementos buscados foram: sódio, cálcio, magnésio, alumínio e silício.

Segundo Jústiz-Smith, N.G. et al. (2008) [48], a presença de traços desses elementos nas fibras aumenta sua fragilidade, conseqüentemente, valores baixos (muito menores que 10% - para cada elemento) são preferidos. Para todas as cargas, os picos relativos ao ouro se devem ao recobrimento metálico feito nas amostras a fim de serem analisadas por raios-X (EDS).

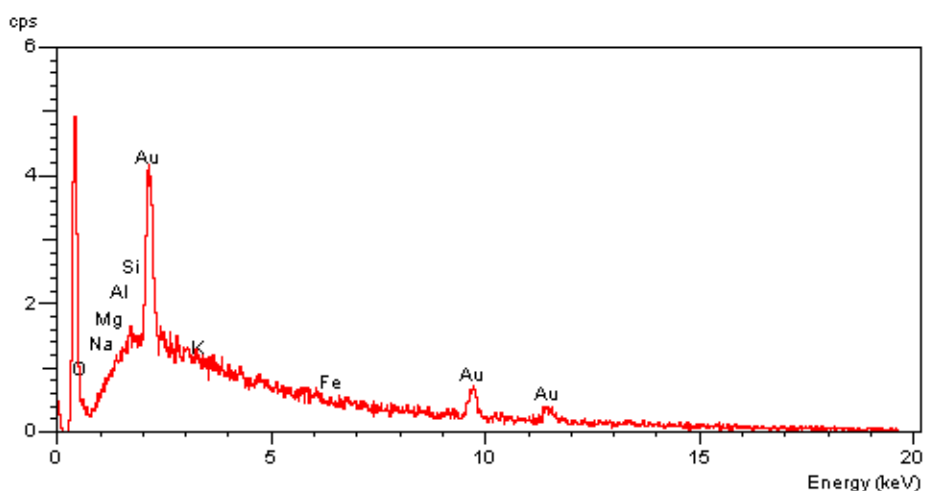


Figura 4.41: Microanálise por EDS do amido de milho.

Na composição do amido, encontram-se os elementos: oxigênio, sódio, magnésio, alumínio, silício, potássio e ferro.

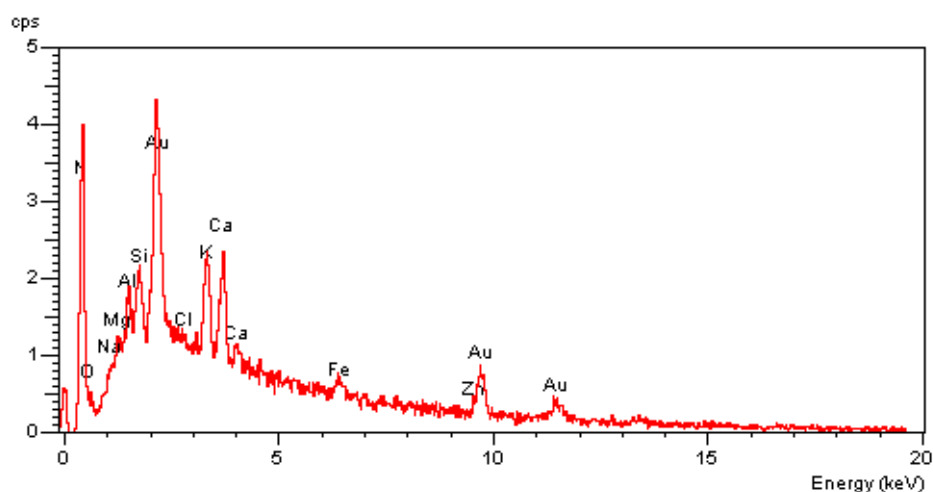


Figura 4.42: Microanálise por EDS da casca de mandioca.

Na casca de mandioca estão presentes: oxigênio, sódio, magnésio, alumínio, silício, cloro, potássio, cálcio e ferro. Os elementos presentes na casca de mandioca podem variar de acordo com a espécie de mandioca e, conseqüentemente, sua região de cultivo - solos diferentes apresentam diferentes composições químicas e propiciam variadas condições de cultivo.

De acordo com a Embrapa [49], a mandioca é originária da América do Sul e atualmente é produzida em mais de 80 países, sendo que o Brasil representa 15% da produção mundial. A mandioca é cultivada em pequenas áreas com baixo nível tecnológico e é de fácil adaptação, sendo cultivada em todos os estados brasileiros. Levando em consideração a diversidade de clima e vegetação que o Brasil apresenta, a região de cultivo influencia muito nas propriedades finais da mandioca. Portanto, seria necessário conhecer a espécie e a procedência da mandioca utilizada, bem como as suas condições de cultivo (tipo de solo); a fim de poder fazer uma análise mais aprofundada da sua composição química.

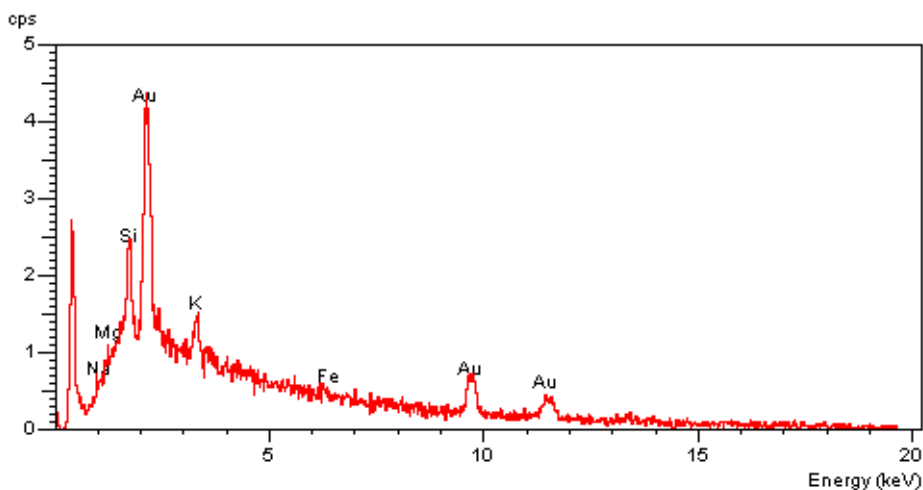


Figura 4.43: Microanálise por EDS da fibra de coco.

Na fibra de coco encontram-se os seguintes elementos: sódio, magnésio, silício, potássio e ferro. Monteiro, S.N. et al. (2008) [50] em estudos anteriores encontraram protuberâncias ricas em silício na superfície da fibra de coco, no entanto, nesse trabalho associaram as protuberâncias observadas na sua superfície aos picos de cálcio. Essa diferença encontrada pode ser

justificada pela diferença no solo onde os cocos foram cultivados. No Brasil, segundo a Embrapa [51], a produção de coco está distribuída por quase todo o território nacional, com exceção dos estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina, em função das suas limitações climáticas durante parte do ano.

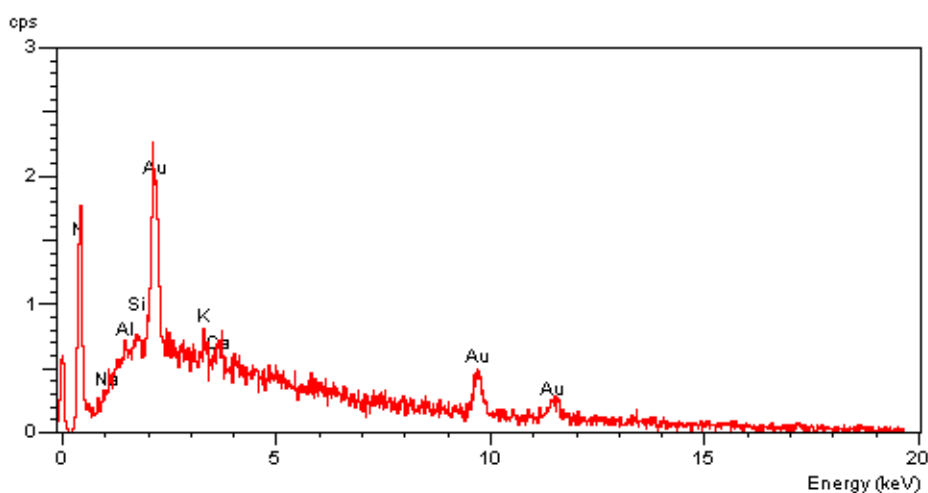


Figura 4.44: Microanálise por EDS da farinha de madeira.

Na composição da farinha de madeira entram os elementos: sódio, alumínio, silício, potássio e cálcio.

A utilização da técnica de Microanálise por EDS na análise quantitativa não é muito representativa, visto que nem todos os elementos são reconhecidos nessa faixa de energia, alguns picos são tão pequenos que não são definidos. Mesmo a amostra estando em pó e condicionada no vácuo, pode ocorrer contaminação da amostra por outros componentes, como o próprio recobrimento, que causa interferência nos resultados (o pico relativo ao ouro confunde-se com o do fósforo).

Uma composição aproximada com os possíveis elementos identificados é fornecida na análise, como verificado nas Tabelas E.1 – E.4 do Anexo E.

## 4.10 Análise da biodegradação dos materiais e dos compostos

### 4.10.1 Análise visual

Os corpos de prova, após serem desenterrados, lavados e secos em estufa por 24h a 60°C, foram fotografados de forma a acompanhar visualmente a evolução da biodegradação. A biodegradação, a olho nu, ficou mais do que evidente. Alguns apresentaram maior propensão à biodegradabilidade e outros foram mais resistentes, como se observa nas Figuras 4.45 – 4.50.

#### 4.10.1.1 Ecoflex®

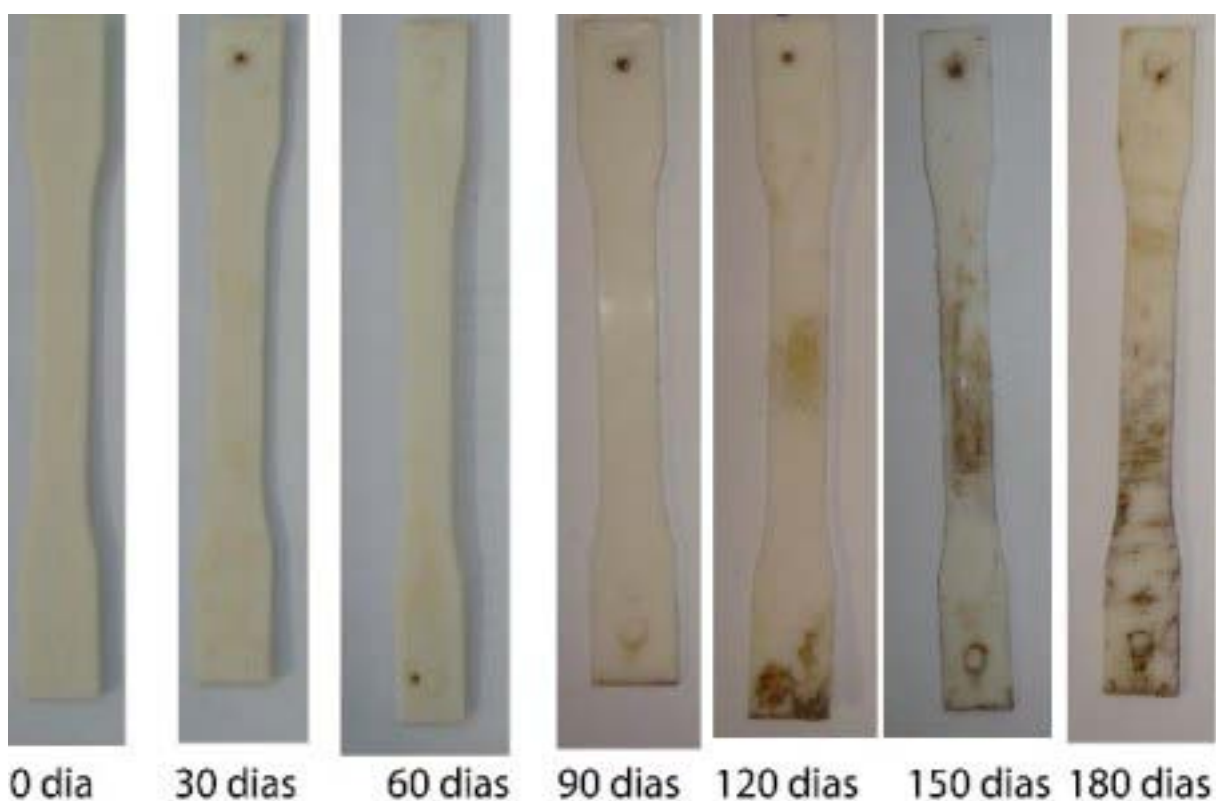


Figura 4.45: Análise visual dos corpos de prova de Ecoflex® após ensaio de biodegradação, nos tempos de zero dia a 180 dias.

É possível observar que o Ecoflex® mantém-se praticamente inalterado até os 90 dias de ensaio. A partir de 120 dias, os corpos de prova passam a

apresentar manchas marrons provenientes da ação de colônias de microorganismos em sua superfície, e a sua textura passa a ficar rugosa.

#### 4.10.1.2 Ecobras®

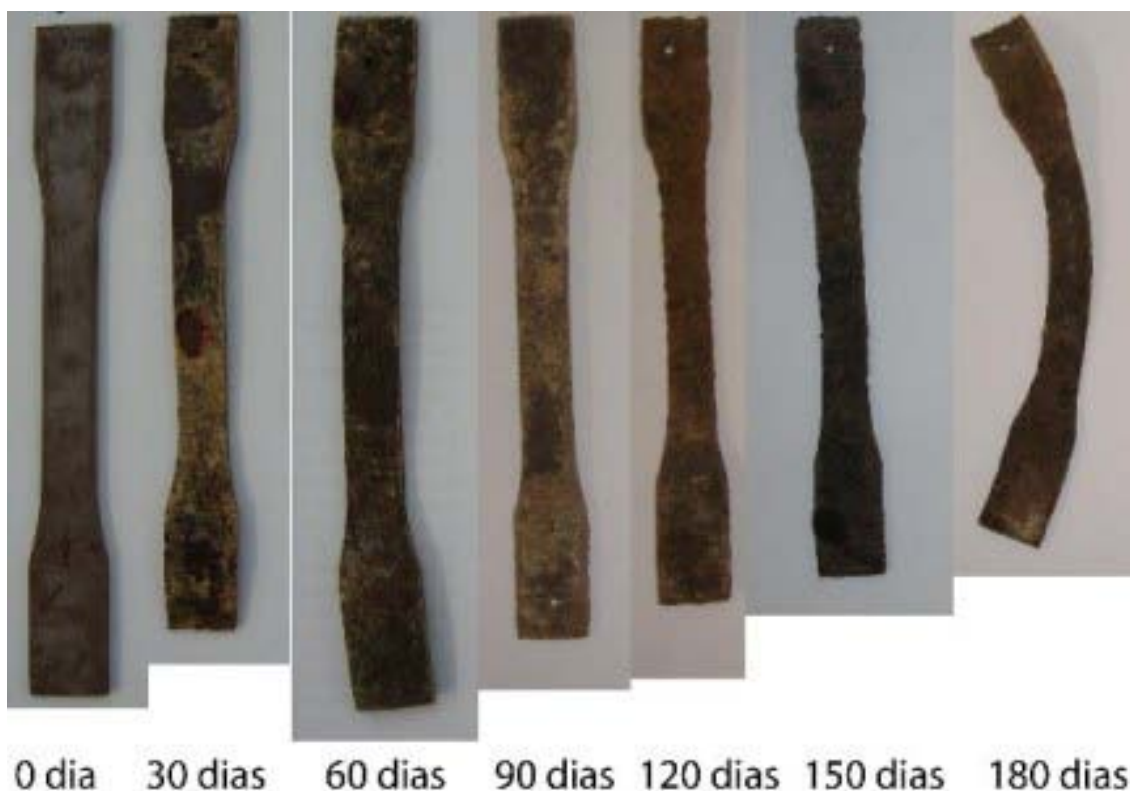


Figura 4.46: Análise visual dos corpos de prova de Ecobras® após ensaio de biodegradação, nos tempos de zero dia a 180 dias.

Já nos primeiros 30 dias de ensaio, o Ecobras® apresentou manchas vermelhas na sua superfície, evidenciando a ação de fungos, bactérias e outros microorganismos. A evolução da biodegradação fica evidente quando se observa a alteração dimensional dos corpos de prova; desde a primeira retirada eles já apresentaram significativo encolhimento. Além disso, a textura do corpo de prova passou de lisa a rugosa.

#### 4.10.1.3 Ecobras<sup>®</sup> + 20% CM



0 dia 30 dias 60 dias 90 dias 120 dias 150 dias 180 dias

Figura 4.47: Análise visual dos corpos de prova de Ecobras<sup>®</sup> + 20%CM após ensaio de biodegradação, nos tempos de zero dia a 180 dias.

O composto de Ecobras<sup>®</sup> + 20%CM apresentou manchas marrons e amarelas devido à ação dos microorganismos, como fungos e bactérias. A textura dos corpos de prova se apresentou muito rugosa e desde a primeira retirada (30 dias) os corpos de prova sofreram alteração dimensional; tanto no comprimento como na largura e na espessura.

#### 4.10.1.4 Ecobras<sup>®</sup> + 20% FC

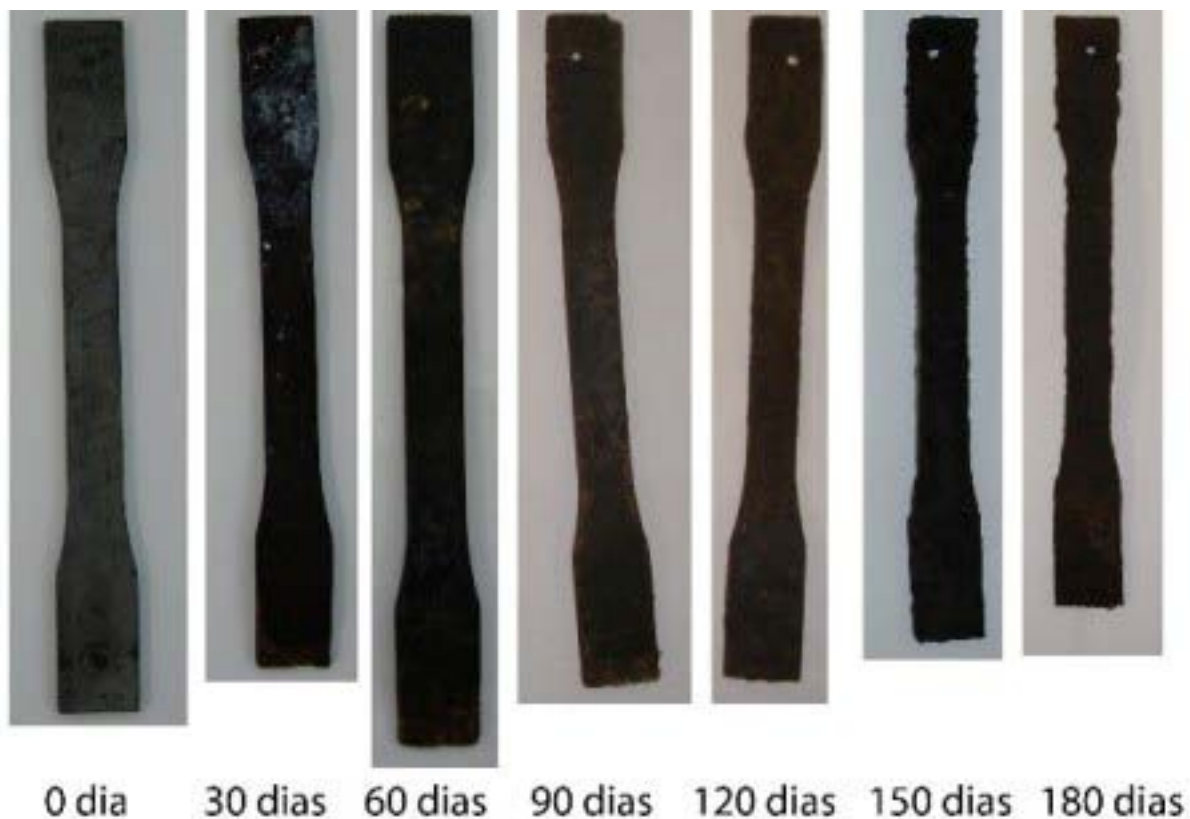


Figura 4.48: Análise visual dos corpos de prova de Ecobras<sup>®</sup> + 20%FC após ensaio de biodegradação, nos tempos de zero dia a 180 dias.

Na primeira retirada, 30 dias de ensaio, o composto Ecobras<sup>®</sup> + 20%FC mostrou manchas brancas em sua superfície, e pouco ou quase nenhum encolhimento. Nas retiradas seguintes notou-se uma evolução lenta da biodegradação, observando apenas a rugosidade da superfície.



#### 4.10.1.5 Ecobras<sup>®</sup> + 20% FM

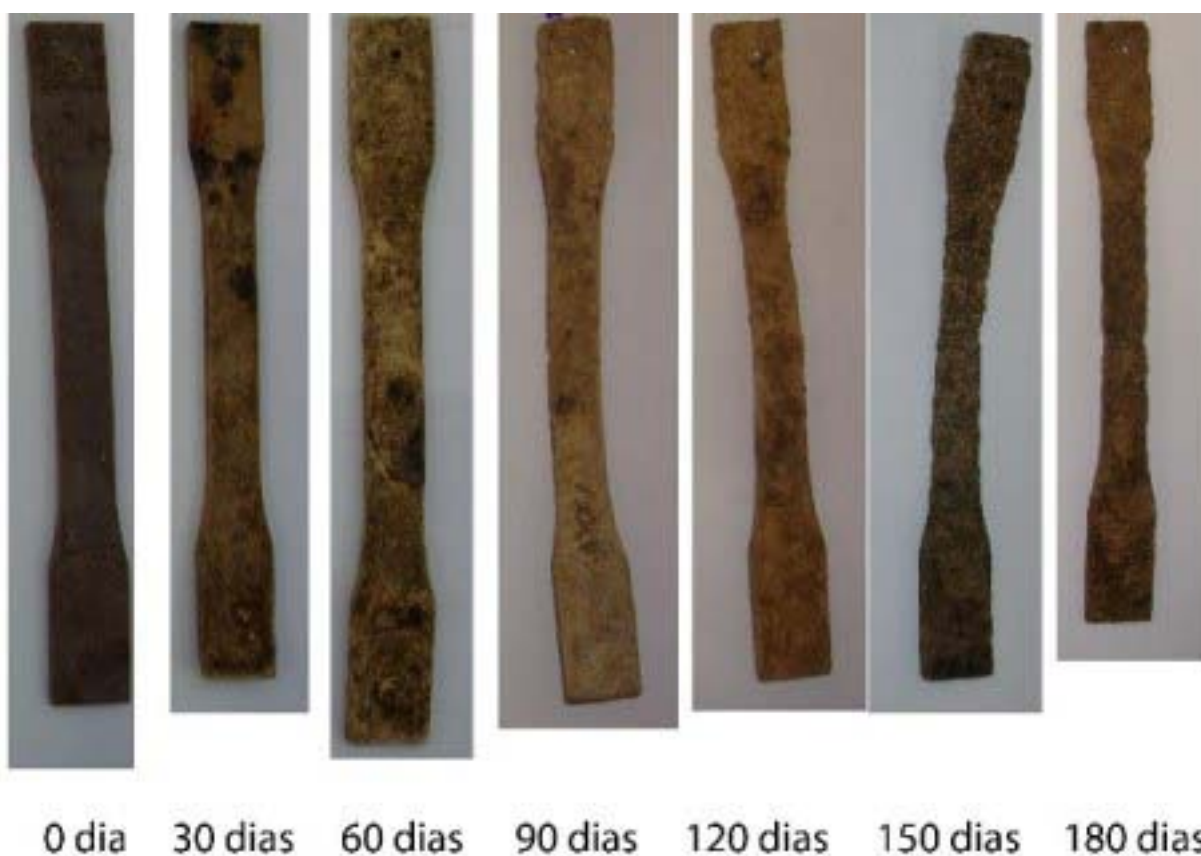


Figura 4.49: Análise visual dos corpos de prova de Ecobras<sup>®</sup> + 20%FM após ensaio de biodegradação, nos tempos de zero dia a 180 dias.

O composto Ecobras<sup>®</sup> + 20%FM apresentou manchas vermelhas e marrons na primeira e na segunda retirada, que mostram a ação localizada dos microorganismos. Os corpos de prova sofreram alteração dimensional nas três direções: comprimento, largura e espessura. A rugosidade superficial dos corpos de prova é evidente, notando-se ainda claramente o desacoplamento das fibras da farinha de madeira, que já não se encontram presas ao corpo de prova.

#### 4.10.1.6 Ecobras<sup>®</sup> + 10% FM

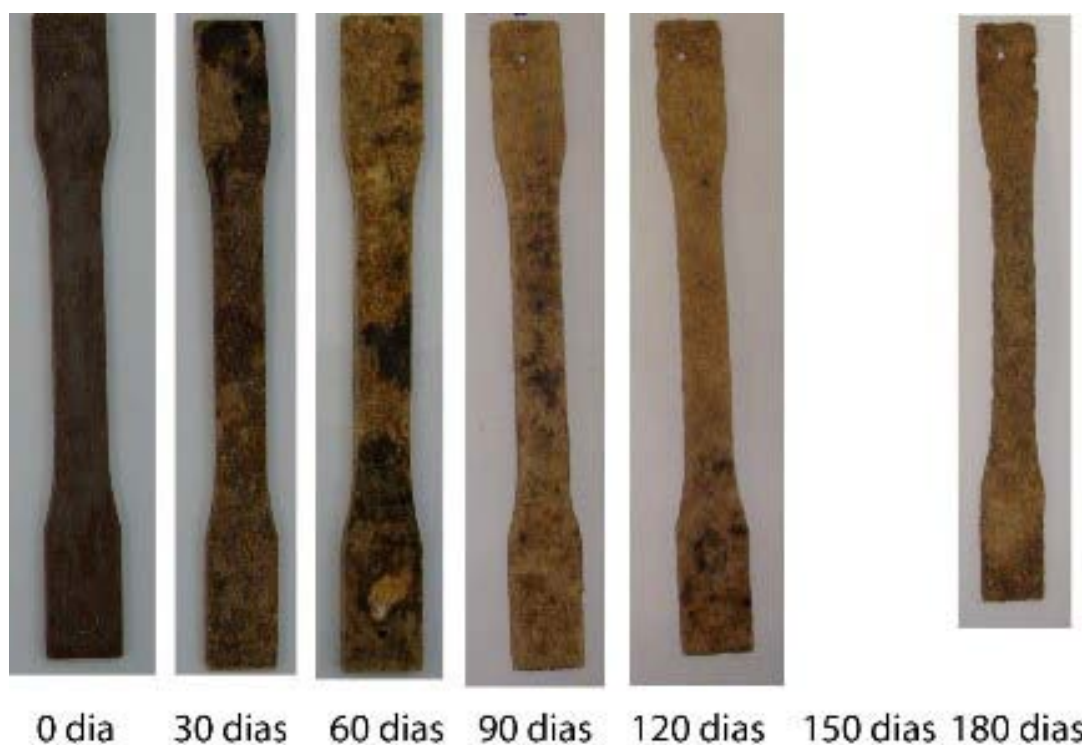


Figura 4.50: Análise visual dos corpos de prova de Ecobras<sup>®</sup> + 10%FM após ensaio de biodegradação, nos tempos de zero dia a 180 dias.

A biodegradação do composto Ecobras<sup>®</sup> + 10%FM ocorre de forma mais agressiva quando comparada à do composto carregado com o dobro de fibra. Isso se deve ao fato da biodegradação ocorrer preferencialmente na matriz polimérica Ecobras<sup>®</sup>, enquanto as cargas sofrem desacoplamento da matriz e demoram mais tempo para se degradar. A presença de manchas escuras – vermelhas e marrons – se dá logo nas primeiras retiradas; e a evolução da biodegradação é visualizada pelo encolhimento dos corpos de prova e alteração da sua textura superficial, que passa de lisa a rugosa. Observa-se ainda o desacoplamento das fibras da farinha de madeira, que se soltaram facilmente do corpo de prova (sendo possível senti-las na mão ao segurar o corpo de prova, como se estivessem esfarelando).

#### 4.10.2 Perda de massa

A avaliação da biodegradação por perda de massa mostrou ser um método muito simples e eficaz. A cada retirada dos corpos de prova (inicialmente com 3,2 mm de espessura) do aquário, estes tiveram suas massas medidas, conforme verificado na Tabela 4.13. Os resultados podem ser visualizados na Figura 4.51, com as respectivas massas referentes aos tempos de ensaio.

Tabela 4.13: Medidas de massa (g) dos corpos de prova submetidos ao ensaio de biodegradação.

<b>Tempo (dias)</b>	<b>Ecoflex<sup>®</sup></b>	<b>Ecobras<sup>®</sup></b>	<b>Ecobras<sup>®</sup> + 20%CM</b>	<b>Ecobras<sup>®</sup> + 20%FC</b>	<b>Ecobras<sup>®</sup> + 20%FM</b>	<b>Ecobras<sup>®</sup> + 10%FM</b>
0	9,9	10,9	11,2	11,1	11,2	11,1
30	9,8 ± 0,0	7,7 ± 0,2	7,6 ± 0,1	8,9 ± 0,1	8,3 ± 0,1	8,2 ± 0,2
60	9,8 ± 0,0	7,1 ± 0,2	6,4 ± 0,3	8,4 ± 0,2	7,3 ± 0,1	7,7 ± 0,2
90	9,7 ± 0,4	5,6 ± 0,2	5,2 ± 0,2	7,2 ± 0,1	6,0 ± 0,1	6,5 ± 0,1
120	9,7 ± 0,3	4,4 ± 0,7	3,1 ± 0,4	6,2 ± 0,2	5,3 ± 0,0	5,3 ± 0,2
150	9,7 ± 0,0	4,3 ± 0,1	2,8 ± 0,7	5,5 ± 0,2	4,4 ± 0,0	4,83*
180	9,7 ± 0,0	2,0 ± 0,0	1,78*	5,3 ± 0,1	4,8 ± 0,0	4,5 ± 0,0

\* valores estimados em relação à média (não foram retirados corpos de prova em condições de serem medidos nessas datas).

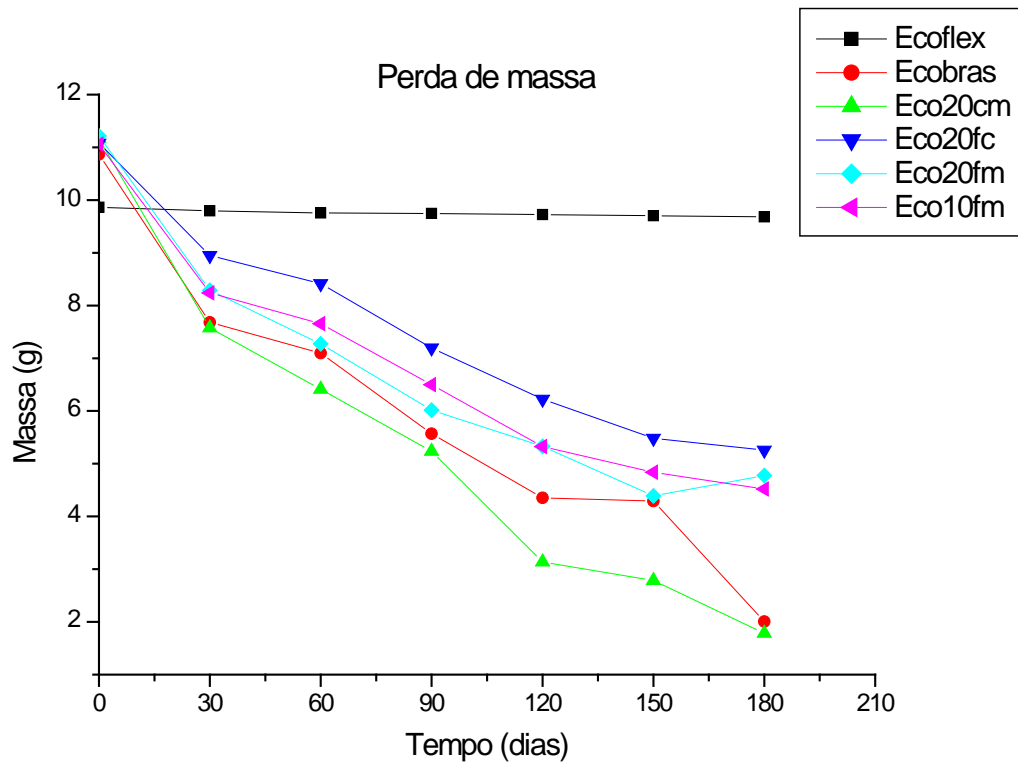


Figura 4.51: Avaliação da biodegradação por perda de massa, em unidades de massa (gramas) ao longo do tempo.

O Ecoflex<sup>®</sup> manteve a sua massa praticamente constante ao longo de todo o ensaio. Para obter a despolimerização de 99,9% em 22 dias alcançada por Witt U. et al. [10] seria necessário realizar o ensaio em condições controladas de temperatura (55°C) e num meio isolado de microrganismos específicos.

Os compostos de Ecobras<sup>®</sup> com cargas naturais mostraram-se mais resistentes à biodegradação que a matriz polimérica pura, com exceção do composto com 20% de casca de mandioca (Eco20cm), que foi o que apresentou maior perda de massa dentre todos.

Como a casca de mandioca apresenta estrutura muito similar ao amido de milho e como a biodegradação ocorre preferencialmente no polímero e posteriormente no desacoplamento das fibras; o composto Eco20cm apresentou maior perda de massa que a própria matriz polimérica por conter

maior quantidade de matéria-prima de fonte natural com maior susceptibilidade à biodegradação.

Para análise quantitativa, a Tabela 4.14 apresenta a biodegradação em porcentagens de massa perdida, ilustrada na Figura 4.52.

Tabela 4.14: Porcentagem de massa perdida devido ao ensaio de biodegradação

<b>Tempo (dias)</b>	<b>Ecoflex®</b>	<b>Ecobras®</b>	<b>Ecobras® + 20%CM</b>	<b>Ecobras® + 20%FC</b>	<b>Ecobras® + 20%FM</b>	<b>Ecobras® + 10%FM</b>
0	0%	0%	0%	0%	0%	0%
30	0,67%	29,33%	32,16%	19,21%	26,10%	25,47%
60	1,08%	34,69%	42,59%	24,04%	35,16%	30,75%
90	1,18%	48,76%	53,12%	35,04%	46,35%	41,22%
120	1,41%	59,94%	71,92%	43,83%	52,51%	51,83%
150	1,60%	60,53%	75,07%	50,52%	60,85%	56,25%*
180	1,84%	81,55%	84,01%*	52,54%	57,41%**	59,12%

\* valores estimados em relação à média, devido à ausência de corpos de prova em condições de serem medidos nessas datas.

\*\* valor não esperado.

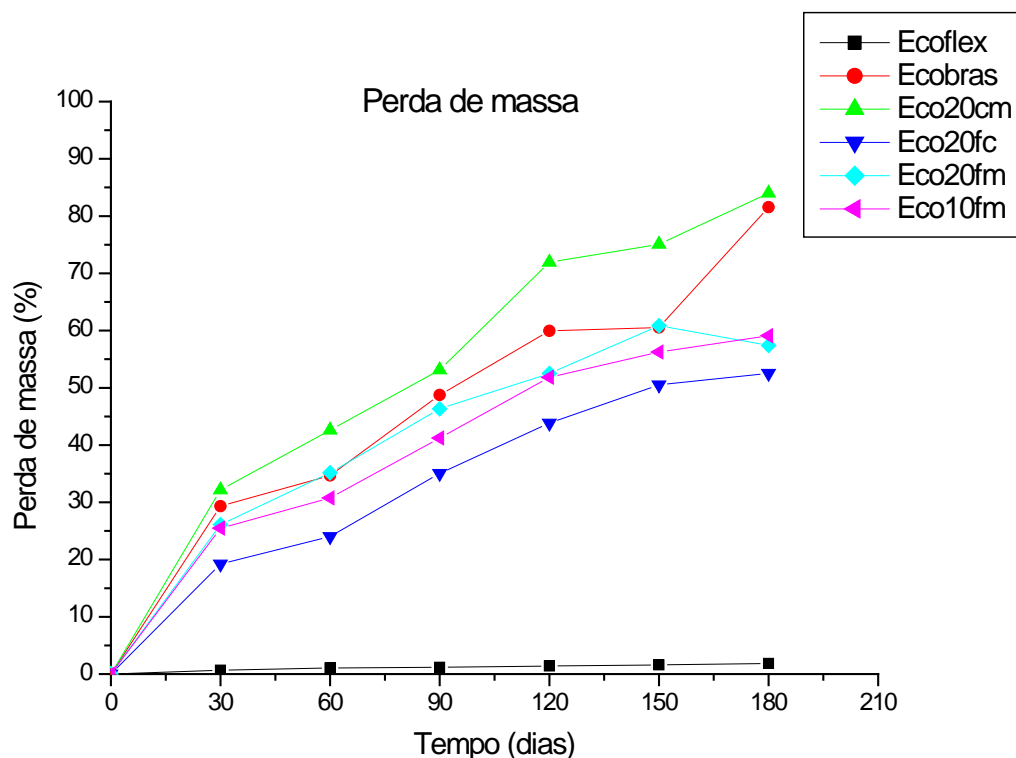


Figura 4.52: Avaliação da biodegradação por perda de massa, em porcentagem de massa perdida ao longo do tempo.

#### 4.10.3 Alteração de propriedades mecânicas sob tração

No período total de 180 dias do ensaio de biodegradação, a cada 30 dias cinco corpos de prova (de acordo com a norma ASTM D638 [40]) de cada composto foram desenterrados e ensaiados mecanicamente sob tração, a fim de avaliar a alteração de suas propriedades em consequência da biodegradação. Nas Tabelas D.1 – D.6 do Anexo D encontram-se todas as propriedades mecânicas sob tração dos compostos obtidas mês a mês após o ensaio de biodegradação.

#### 4.10.3.1 Ecoflex®

Os corpos de prova de Ecoflex® foram ensaiados a princípio ( $t = 0$  dia) com a célula de carga de 50kN. Após 90 dias de ensaio, a célula de carga de 500N foi utilizada, como para os demais compostos.

A evolução do comportamento mecânico do Ecoflex® submetido ao ensaio de biodegradação pode ser verificada na Tabela 4.15 e visualizada na Figura 4.53.

Tabela 4.15: Evolução do comportamento mecânico sob tração do Ecoflex®.

<b>Tempo (dias)</b>	<b>Resistência à tração na ruptura (MPa)</b>	<b>Deformação na Ruptura (%)</b>	<b>Módulo de elasticidade (MPa)</b>
0	14,8 ± 0,2	372,1 ± 1,9	96
30	14,0 ± 0,3	374,0 ± 23,9	88
60	13,1 ± 0,9	270,1 ± 78,6	100
90	8,4 ± 1,5	95,2 ± 5,9	93
120	6,3 ± 2,2	24,6 ± 15,9	90
150	2,4 ± 0,1	13,9 ± 4,3	70
180	1,1 ± 0,1	15,0 ± 6,9	60

Nota-se que houve uma diminuição em todas as suas propriedades mecânicas: tensão e deformação no escoamento; tensão e deformação na ruptura; e módulo de elasticidade. A queda nas propriedades foi suave até os 60 dias de ensaio. Após 90 dias, o Ecoflex® apresentou queda drástica nas propriedades, diminuindo sua deformação na ruptura inicial ( $t = 0$  dias) de 400% para 100%, ou seja, uma queda de 75% na propriedade. A deformação na ruptura se manteve na ordem de 25% dos 120 aos 180 dias de ensaio. Porém, a tensão no escoamento e na ruptura diminuíram de 7 MPa em 120 dias para 1 MPa no final do ensaio.

Pode-se concluir que o limite de tolerância à biodegradação do Ecoflex® para preservação de suas propriedades foi de 60 dias no máximo.

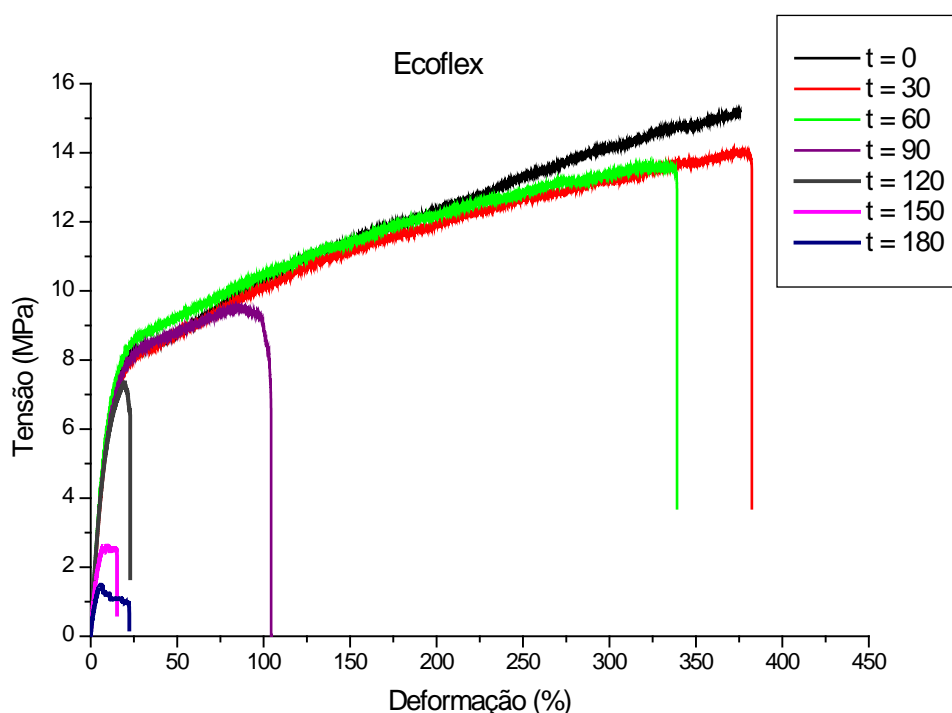


Figura 4.53: Comportamento mecânico sob tração do Ecoflex<sup>®</sup> submetido ao ensaio de biodegradação de até 180 dias.

#### 4.10.3.2 Ecobras<sup>®</sup>

A Figura 4.54 ilustra o comportamento mecânico do Ecobras<sup>®</sup> em função do tempo do ensaio de biodegradação, e a Tabela 4.16 mostra a alteração de suas propriedades mecânicas sob tração.

Tabela 4.16: Evolução do comportamento mecânico sob tração do Ecobras<sup>®</sup>.

Tempo (dias)	Resistência à tração na ruptura (MPa)	Deformação na Ruptura (%)	Módulo de elasticidade (MPa)
0	9,5 ± 4,8	11,1 ± 5,7	350
30	3,4 ± 0,3	5,2 ± 0,6	100
60	3,3 ± 0,3	3,3 ± 0,5	132
90	1,2 ± 0,1	3,1 ± 0,4	36
120	0,002 ±	0 ±	30



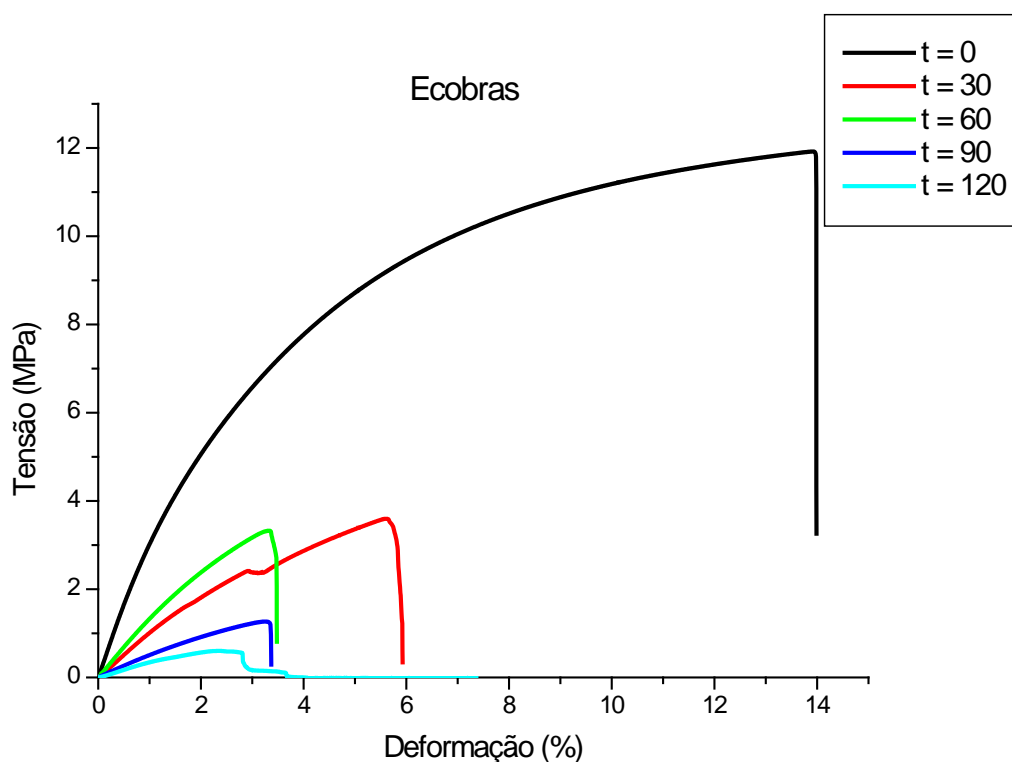


Figura 4.54: Comportamento mecânico sob tração do Ecobras<sup>®</sup> submetido ao ensaio de biodegradação de até 180 dias.

Logo nos primeiros 30 dias de ensaio o Ecobras<sup>®</sup> apresentou uma queda muito brusca em suas propriedades mecânicas, reduzindo-as à metade do seu valor inicial. De 30 a 60 dias, a queda foi notada apenas na deformação na ruptura, mantendo a tensão de ruptura praticamente constante. De 60 a 90 dias a deformação na ruptura manteve-se inalterada, diminuindo somente a tensão de ruptura a um terço do valor. Após os 120 dias de ensaio, os corpos de prova já estavam muito degradados e fragilizados, e o ensaio de tração durou somente frações de minuto até a ruptura dos mesmos. Por isso, com 120 dias os valores das propriedades já estão reduzidos a menos de 10% do valor inicial (t = 0 dias). Os corpos de prova retirados a 150 e 180 dias de ensaio não puderam ser ensaiados, pois o encolhimento apresentado pelos mesmos devido à biodegradação impediu seu posicionamento e fixação nas garras da máquina de ensaios (Instron).

#### 4.10.3.3 Ecobras<sup>®</sup> + 20% CM

O Ecobras<sup>®</sup> + 20%CM apresentou queda constante na tensão de ruptura. No entanto, no que se refere à deformação de ruptura, o seu comportamento foi atípico, como pode ser verificado na Figura 4.55. A deformação na ruptura cai à metade nos primeiros 30 dias, aumenta gradativamente aos 60 dias e aos 90 dias, caindo novamente aos 120 dias. Porém, o valor da deformação na ruptura aos 120 dias continua maior que aos 30 dias.

Esse comportamento pode ser explicado pela grande dispersão dos resultados de deformação na ruptura obtidos no ensaio de tração, como pode ser verificado na Tabela 4.17. Com uma faixa larga de desvio, os valores inferiores obtidos para 30 e 60 dias se tornam muito próximos.

A impossibilidade de ensaiar os corpos de prova após 120 dias de ensaio de biodegradação é a mesma relatada anteriormente para o Ecobras<sup>®</sup>.

Tabela 4.17: Evolução do comportamento mecânico sob tração do Ecobras<sup>®</sup> + 20%CM.

<b>Tempo (dias)</b>	<b>Resistência à tração na ruptura (MPa)</b>	<b>Deformação na Ruptura (%)</b>	<b>Módulo de elasticidade (MPa)</b>
0	10,3 ± 0,4	4,9 ± 0,6	528
30	2,9 ± 0,7	2,1 ± 0,8	180
60	2,8 ± 1,1	2,3 ± 1,0	162
90	2,1 ± 0,3	3,3 ± 0,2	64
120	1,4 ± 0,5	2,4 ± 0,8	65

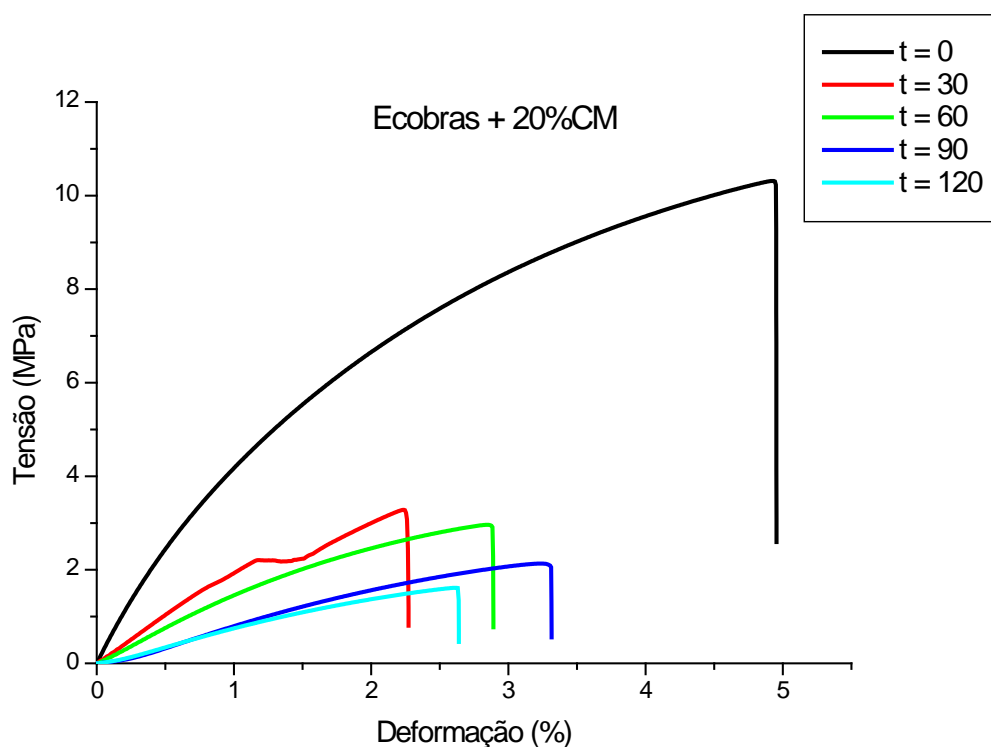


Figura 4.55: Comportamento mecânico sob tração do Ecobras<sup>®</sup> + 20%CM submetido ao ensaio de biodegradação de até 180 dias.

#### 4.10.3.4 Ecobras<sup>®</sup> + 20% FC

Os corpos de prova de Ecobras<sup>®</sup> + 20%FC apresentaram boa estabilidade dimensional mesmo após os 180 dias de ensaio, e o seu comportamento mecânico visualizado na Figura 4.56 foi o mais constante dentre todos os compostos; a queda nas propriedades aconteceu de forma gradativa em relação ao tempo, conforme Tabela 4.18.

Tabela 4.18: Evolução do comportamento mecânico sob tração do Ecobras<sup>®</sup> + 20%FC.

Tempo (dias)	Resistência à tração na ruptura (MPa)	Deformação na Ruptura (%)	Módulo de elasticidade (MPa)
0	11,3 ± 0,2	4,3 ± 0,2	606
30	6,5 ± 0,4	3,0 ± 0,2	348
60	6,3 ± 0,3	2,7 ± 0,3	408
90	3,3 ± 0,5	1,9 ± 0,3	250
120	1,0 ± 0,2	0,9 ± 0,2	136
150	1,1 ± 0,1	1,1 ± 0,1	96
180	0,3 ± 0,0	0,3 ± 0,1	90

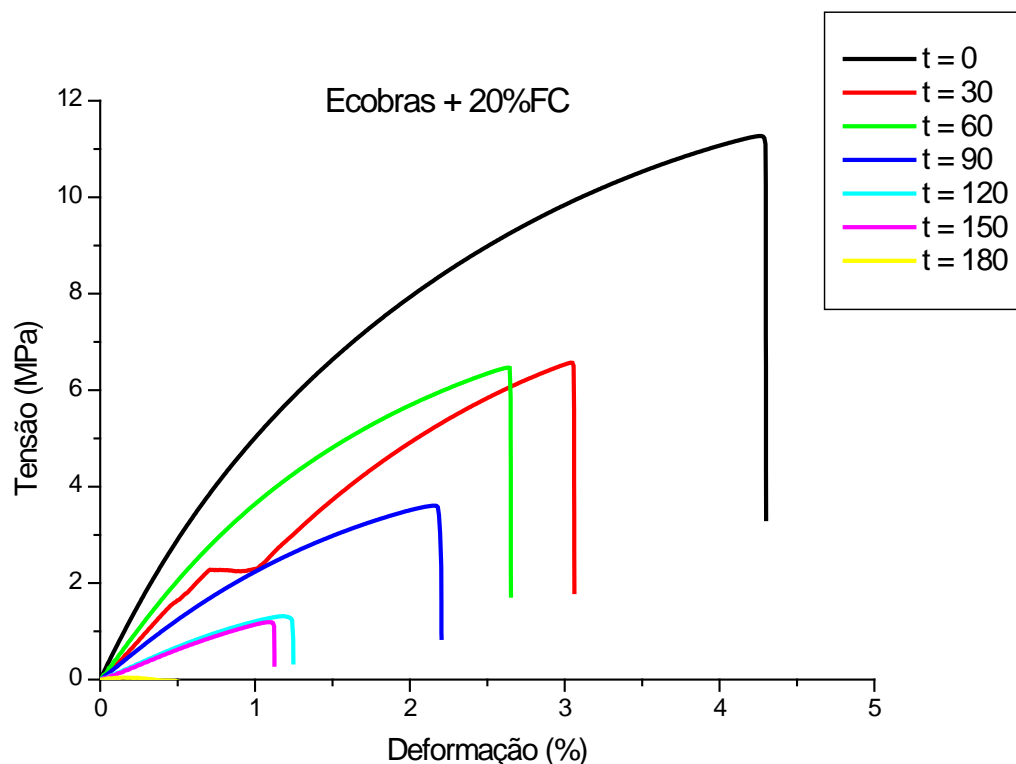


Figura 4.56: Comportamento mecânico sob tração do Ecobras<sup>®</sup> + 20%FC submetido ao ensaio de biodegradação de até 180 dias.

#### 4.10.3.5 Ecobras<sup>®</sup> + 20% FM

Para o composto de Ecobras<sup>®</sup> + 20%FM, com exceção da deformação na ruptura aos 30 dias de ensaio maior que a inicial no  $t = 0$  do ensaio, o comportamento mecânico foi padrão: as quedas nas propriedades foram se agravando ao longo do tempo, porém de forma gradativa, como se observa na Figura 4.57. A Tabela 4.19 apresenta a alteração das propriedades mecânicas sob tração ao longo do tempo de ensaio.

Tabela 4.19: Evolução do comportamento mecânico sob tração do Ecobras<sup>®</sup> + 20%FM.

<b>Tempo (dias)</b>	<b>Resistência à tração na ruptura (MPa)</b>	<b>Deformação na Ruptura (%)</b>	<b>Módulo de elasticidade (MPa)</b>
0	13,1 ± 0,4	2,8 ± 0,1	982
30	7,0 ±	2,8 ±	560
60	4,4 ± 0,4	2,4 ± 0,3	302
90	1,6 ± 0,3	1,7 ± 0,4	130
120	1,4 ±	1,4 ±	120
150	0,6 ±	0,9 ±	80
180	0,4 ±	0,7 ±	80

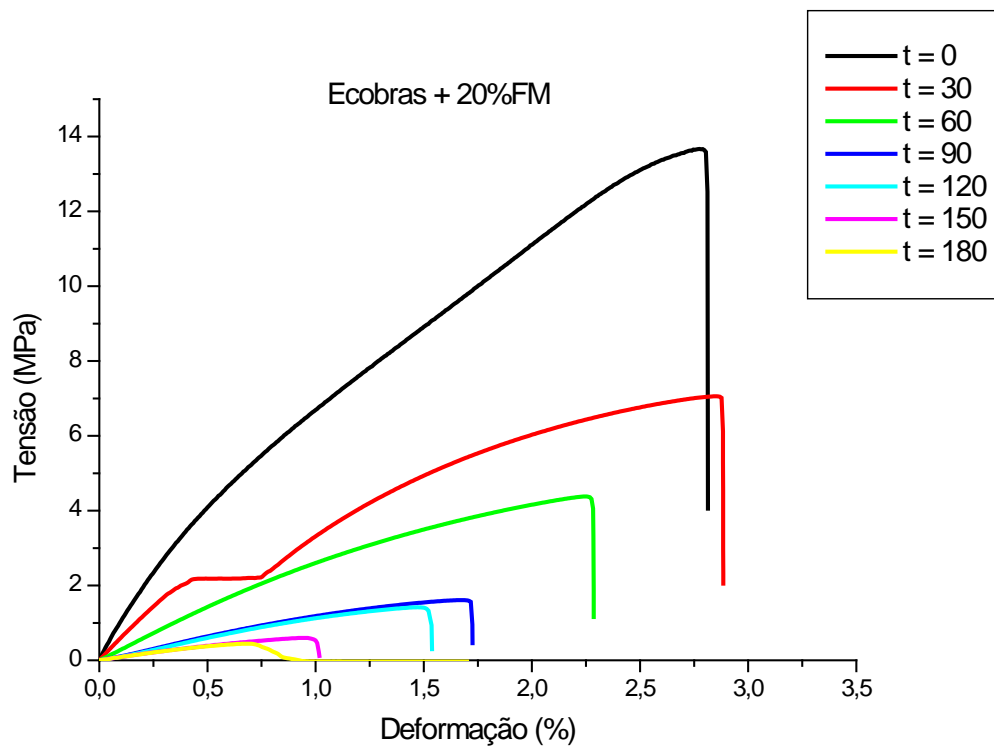


Figura 4.57: Comportamento mecânico sob tração do Ecobras<sup>®</sup> + 20%FM submetido ao ensaio de biodegradação de até 180 dias.

#### 4.10.3.6 Ecobras<sup>®</sup> + 10% FM

O comportamento mecânico do composto Ecobras<sup>®</sup> + 10%FM, de acordo com a Figura 4.58, mostrou inicialmente maiores quedas na deformação na ruptura e posteriormente na tensão de ruptura. As duas propriedades não variaram simultaneamente, enquanto uma diminuiu, a outra se manteve praticamente constante, como mostra a Tabela 4.20. O corpo de prova referente ao ensaio de 150 dias não foi retirado do aquário em condições de ser ensaiado.

Tabela 4.20: Evolução do comportamento mecânico sob tração do Ecobras<sup>®</sup> + 10%FM.

Tempo (dias)	Resistência à tração na ruptura (MPa)	Deformação na Ruptura (%)	Módulo de elasticidade (MPa)
0	11,9 ± 0,1	4,7 ± 0,2	636
30	4,7 ± 0,3	3,0 ± 0,3	260
60	4,9 ± 0,6	1,8 ± 0,3	464
90	2,0 ± 0,5	1,0 ± 0,3	248
120	1,5 ± 0,4	0,9 ± 0,2	207
150	-	-	-
180	0,6 ±	0,5 ±	120

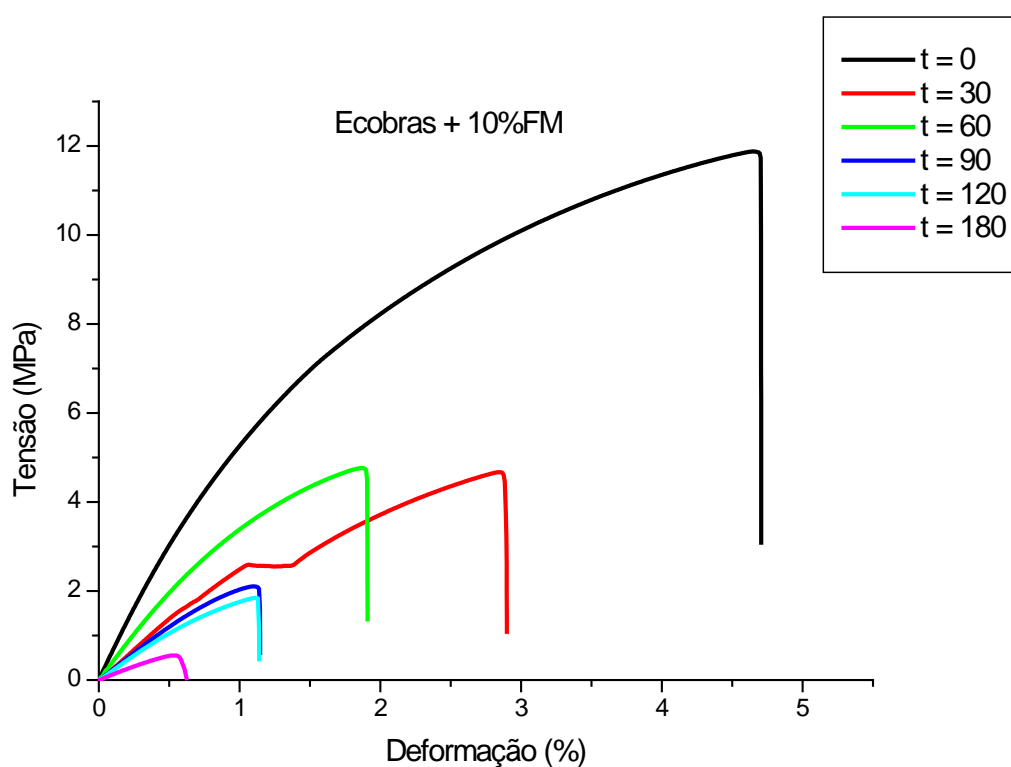
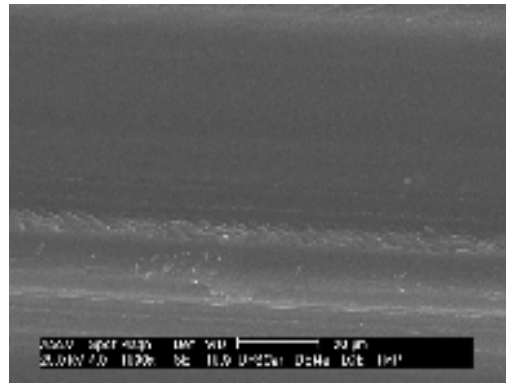


Figura 4.58: Comportamento mecânico sob tração do Ecobras<sup>®</sup> + 10%FM submetido ao ensaio de biodegradação de até 180 dias.

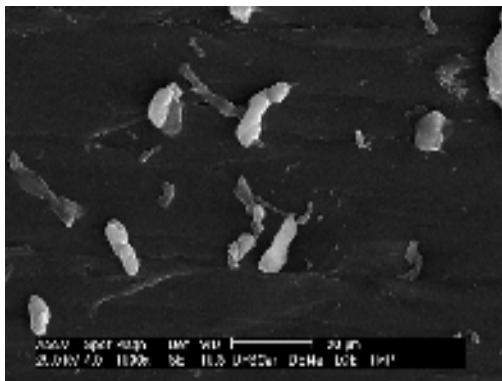
#### 4.10.4 Análise morfológica dos materiais e dos compostos sob biodegradação

A cada retirada dos corpos de prova do aquário (30 dias), após a análise visual, perda de massa e avaliação das propriedades mecânicas em tração; os compostos poliméricos biodegradáveis foram também avaliados quanto à sua morfologia pós-biodegradação no MEV, de acordo com as Figuras 4.59 – 4.64 que seguem; todas aumentadas em 1000x.

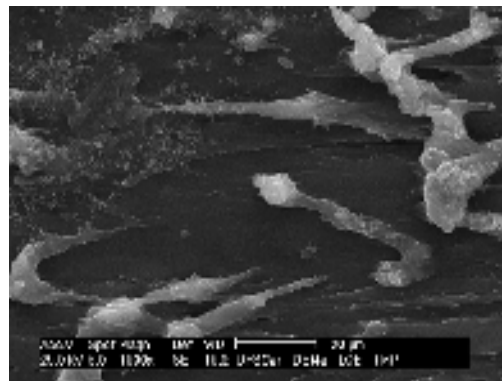
##### 4.10.4.1 Ecoflex®



[a]



[b]



[c]



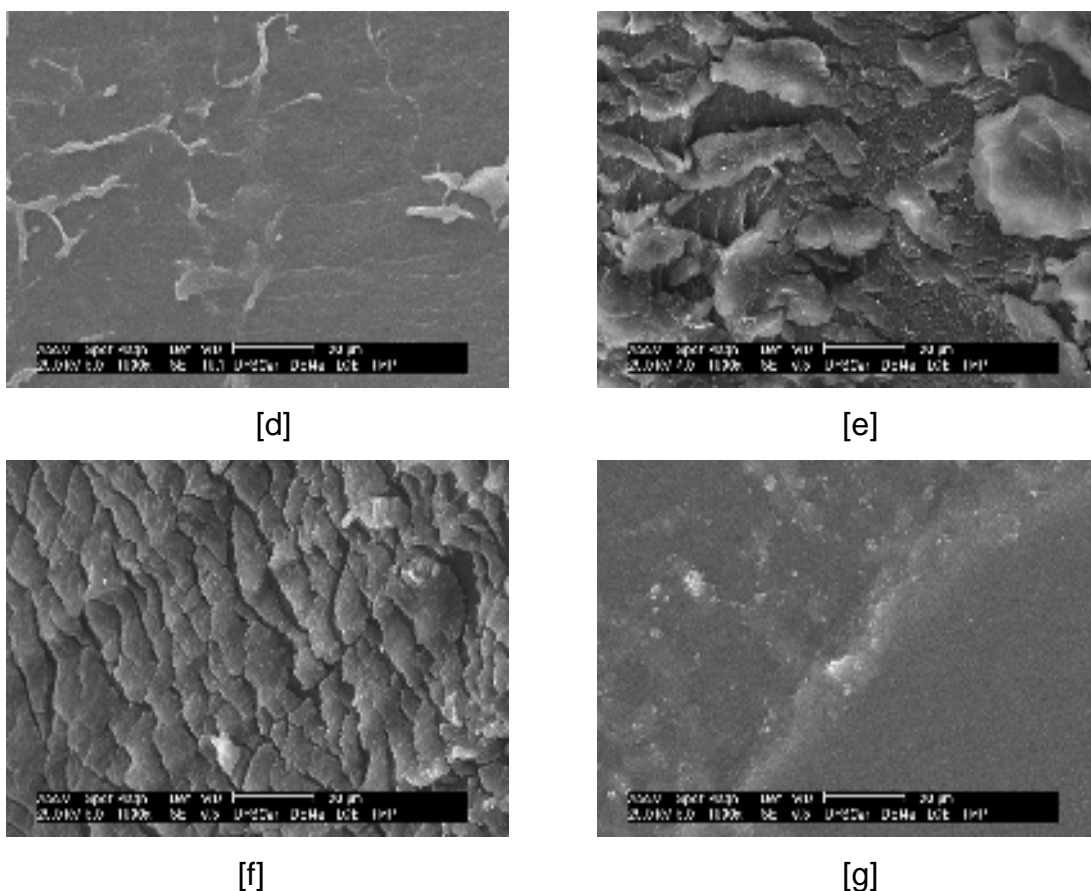
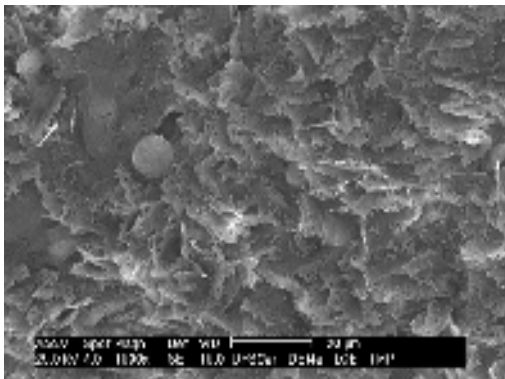


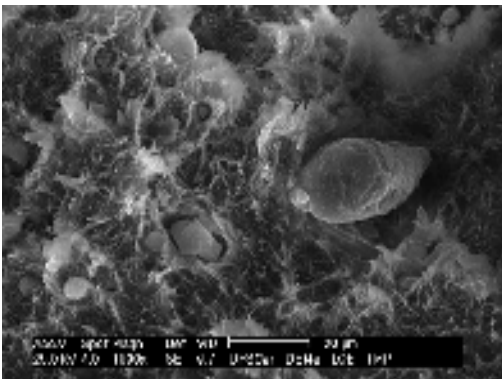
Figura 4.59: Análise morfológica pós-biodegradação para o Ecoflex<sup>®</sup> ([a] t = 0 dia, [b] t = 30 dias, [c] t = 60 dias, [d] t = 90 dias, [e] t = 120 dias, [f] t = 150 dias, [g] t = 180 dias).

O Ecoflex<sup>®</sup> apresentou certa resistência à biodegradação em todo o período do ensaio, tendo sido o que menos perdeu massa. Nos primeiros meses é possível notar a presença de microorganismos na sua estrutura. No entanto, a ação dos microorganismos é lenta e causa baixo impacto, tanto visual como de propriedades. Para maiores resultados de biodegradação, como Witt U. et al. [10] observaram despolimerização de 99,9% em 22 dias, seria necessário um ambiente propício como o que foi utilizado em seu estudo: temperatura controlada de 55°C e isolamento da bactéria no solo composto.

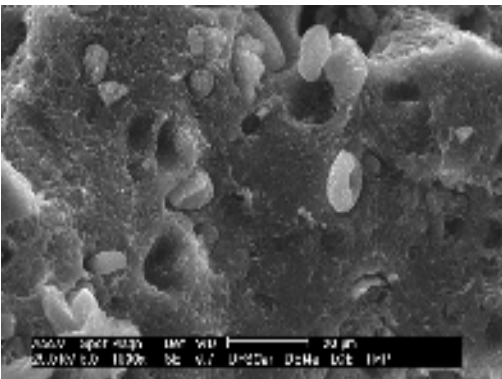
#### 4.10.4.2 Ecobras<sup>®</sup>



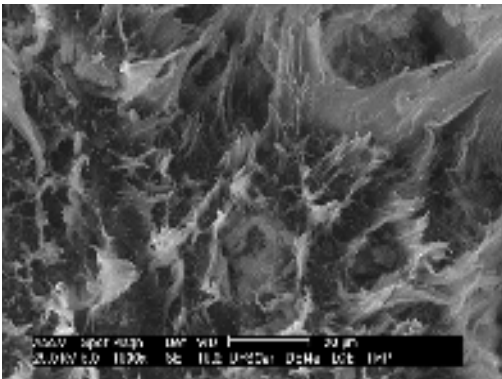
[a]



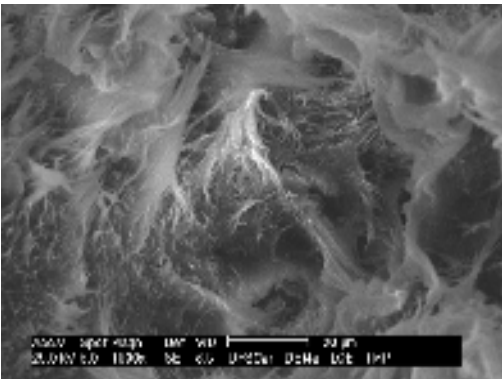
[b]



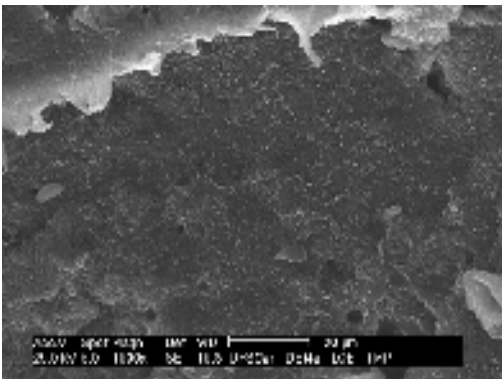
[c]



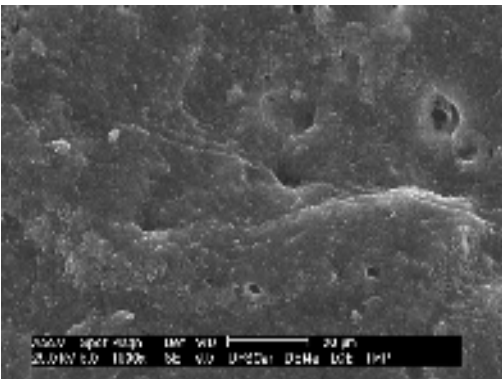
[d]



[e]



[f]

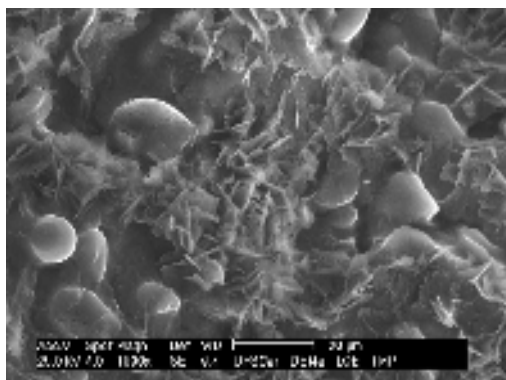


[g]

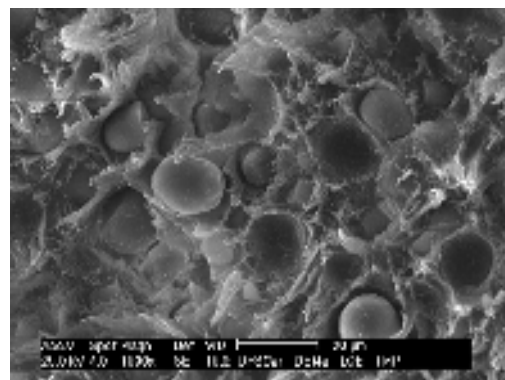
Figura 4.60: Análise morfológica pós-biodegradação para o Ecobras<sup>®</sup> ([a] t = 0 dia, [b] t = 30 dias, [c] t = 60 dias, [d] t = 90 dias, [e] t = 120 dias, [f] t = 150 dias, [g] t = 180 dias).

Pela análise da morfologia do Ecobras<sup>®</sup> - pré e pós-ensaio de biodegradação - foi possível notar que primeiramente ocorre o desacoplamento das moléculas de amido de milho da matriz polimérica de Ecoflex<sup>®</sup>. A partir de 120 dias de ensaio já não se observa mais a presença das moléculas de amido, ocorrendo a degradação preferencial da matriz polimérica.

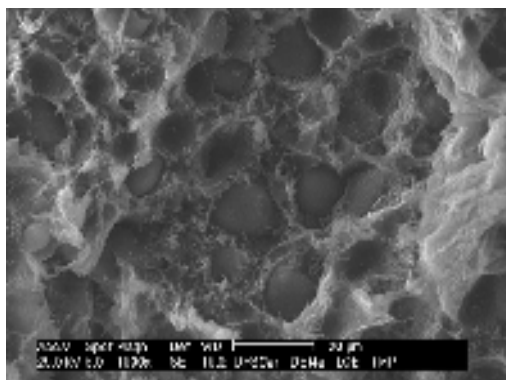
#### 4.10.4.3 Ecobras<sup>®</sup> + 20% CM



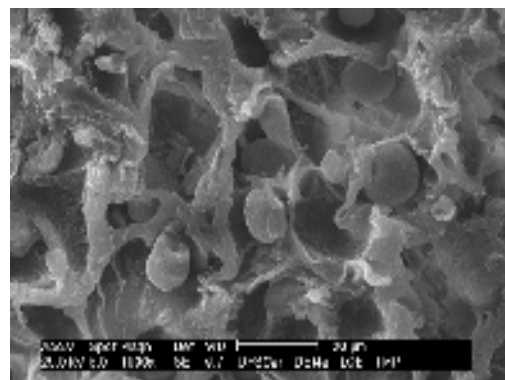
[a]



[b]



[c]



[d]

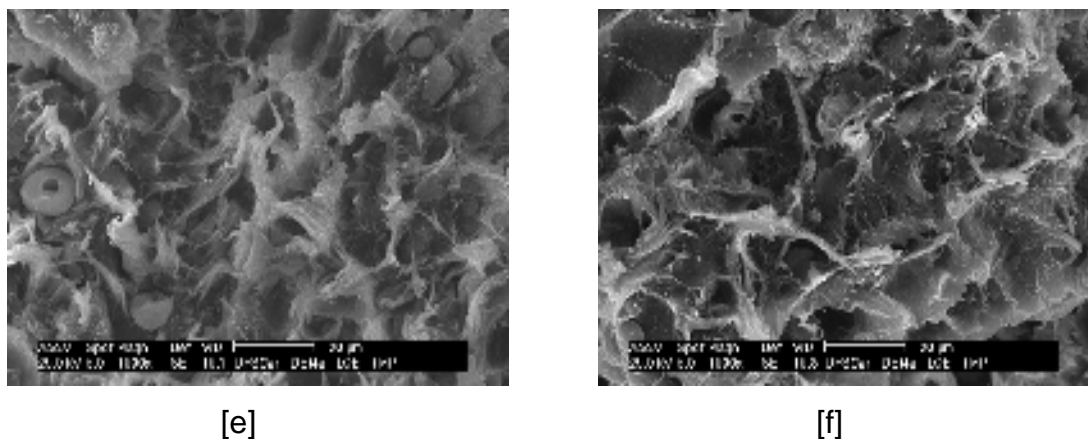
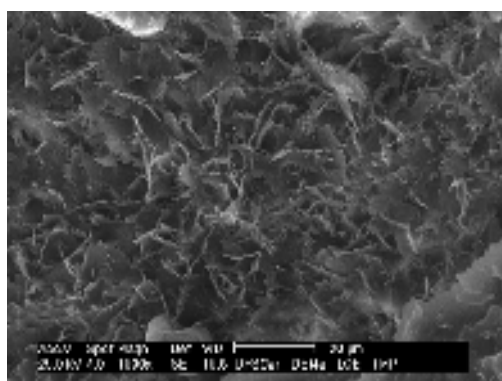


Figura 4.61: Análise morfológica pós-biodegradação para o Ecobras<sup>®</sup> + 20%CM ([a] t = 0 dia, [b] t = 30 dias, [c] t = 60 dias, [d] t = 90 dias, [e] t = 120 dias, [f] t = 150 dias).

O composto de Ecobras<sup>®</sup> + 20%CM apresenta morfologia semelhante ao Ecobras<sup>®</sup> puro, visto que a estrutura da casca de mandioca é similar à do amido de milho. A ação dos microorganismos se deu da mesma forma: primeiro o desacoplamento das cargas (amido de milho e casca de mandioca), e por fim a degradação da matriz polimérica. Como a concentração de cargas naturais (60%) é maior que a de polímero (40%), a taxa de biodegradação foi bastante acelerada nesse caso, devido ainda à similaridade de estrutura e composição da casca de mandioca com o amido de milho (ambos são materiais lignocelulósicos).

#### 4.10.4.4 Ecobras<sup>®</sup> + 20% FC



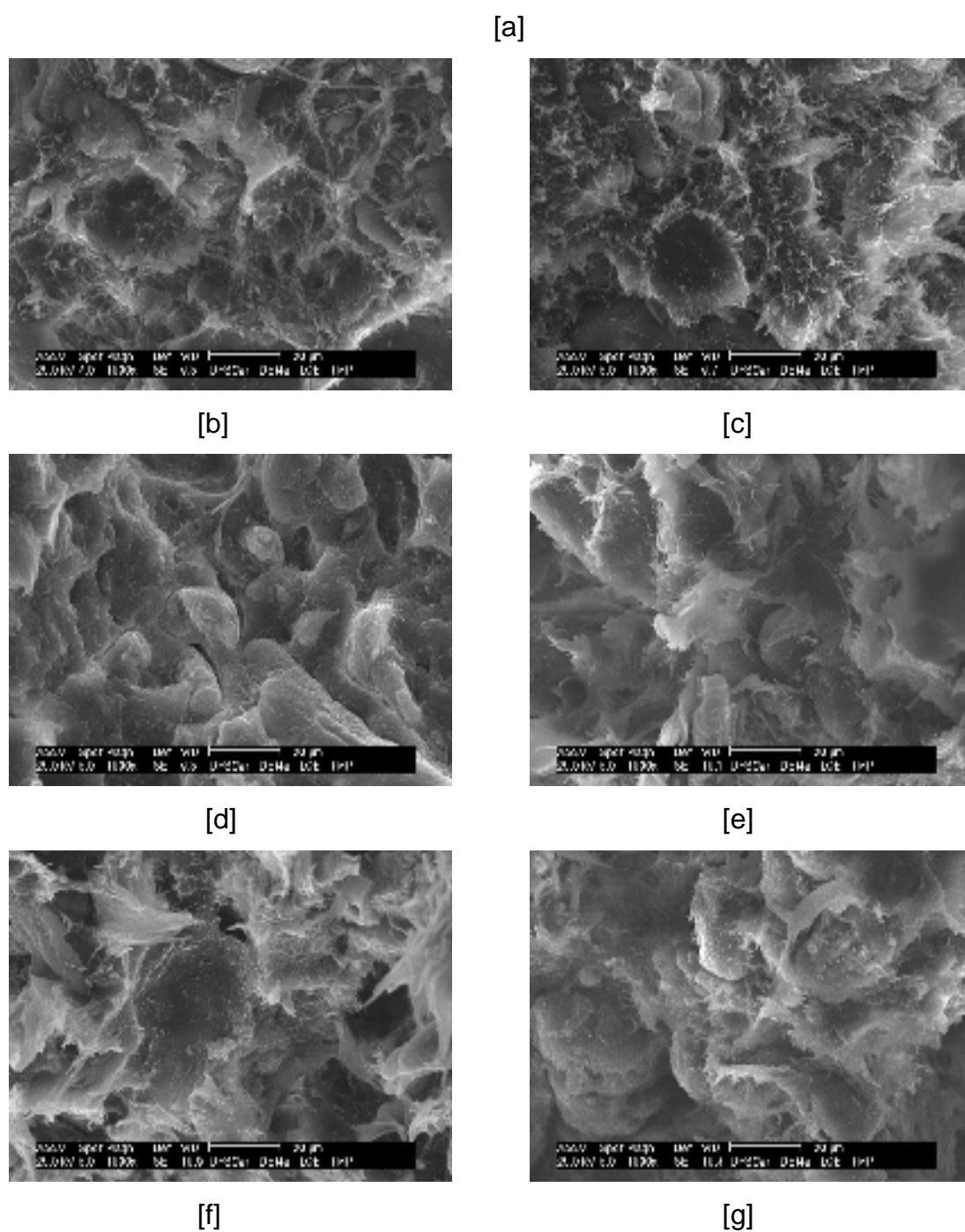
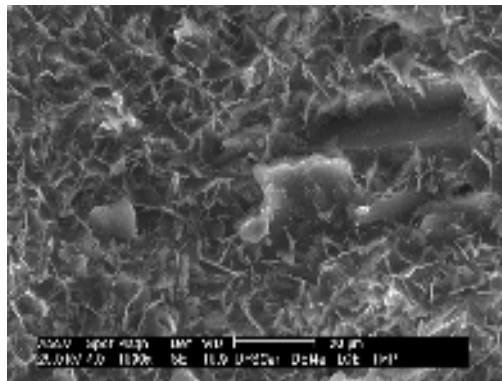


Figura 4.62: Análise morfológica pós-biodegradação para o Ecobras<sup>®</sup> + 20%FC ([a] t = 0 dia, [b] t = 30 dias, [c] t = 60 dias, [d] t = 90 dias, [e] t = 120 dias, [f] t = 150 dias, [g] t = 180 dias).

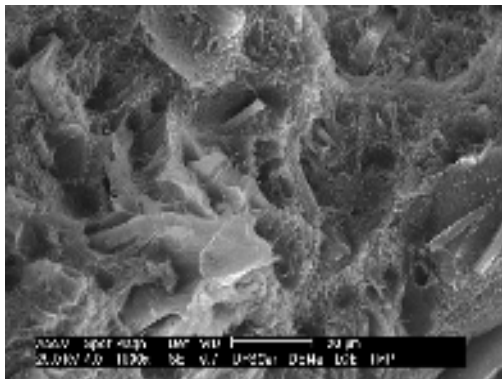
A fibra de coco se mostrou como a carga natural mais resistente à biodegradação. Pelo acompanhamento de sua morfologia pós-ensaio em solo compostado verifica-se que não houve muita alteração de sua estrutura,

ocorrendo o princípio de desacoplamento da fibra de coco apenas após 90 dias de ensaio. Antes disso, ocorreu o desacoplamento somente das moléculas de amido. A fibra de coco isoladamente não sofreu significativa biodegradação, sendo o composto de Ecobras<sup>®</sup> + 20%FC menos resistente somente que o Ecoflex<sup>®</sup> puro.

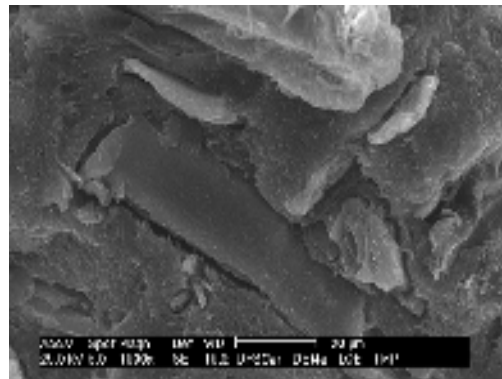
#### 4.10.4.5 Ecobras<sup>®</sup> + 20% FM



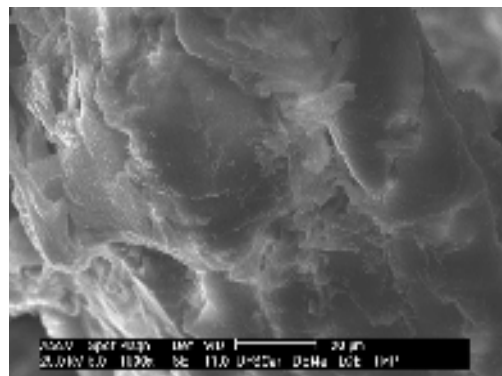
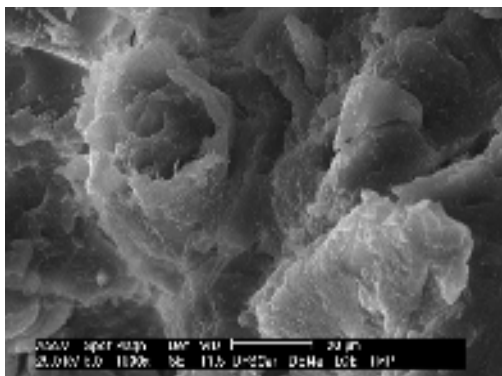
[a]



[b]



[c]



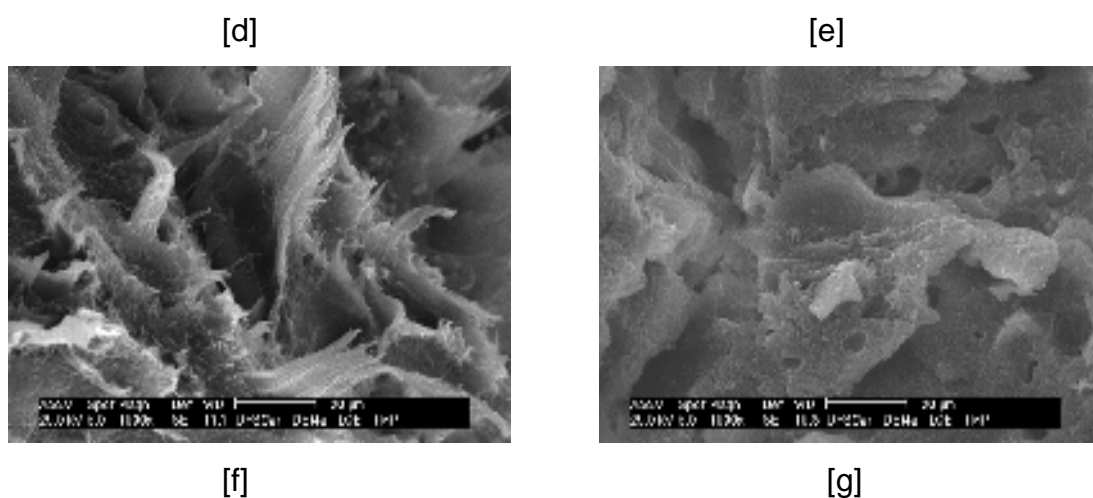
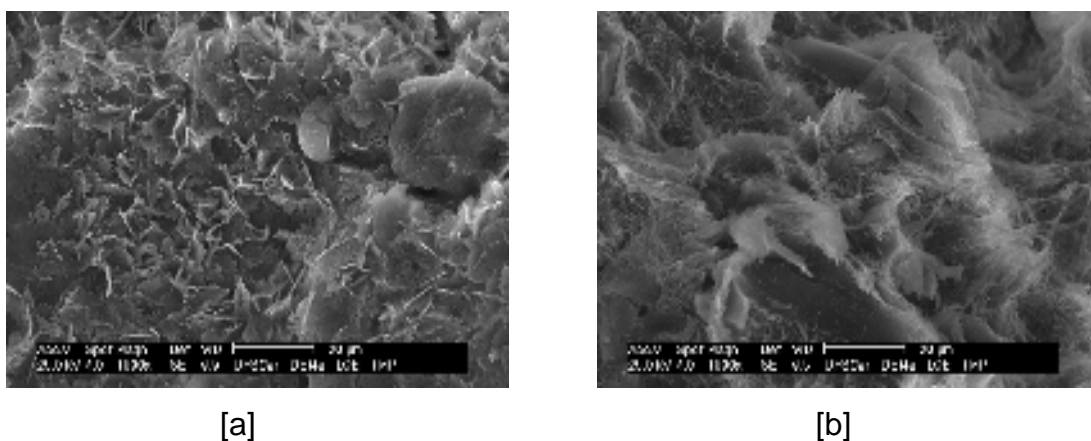
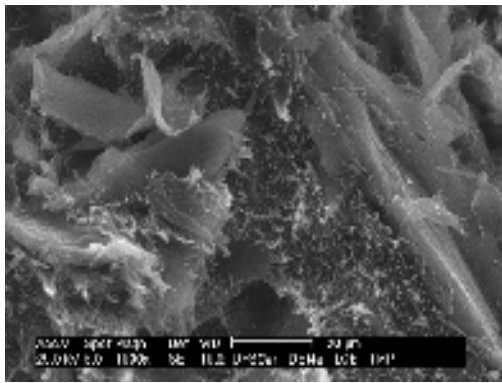


Figura 4.63: Análise morfológica pós-biodegradação para o Ecobras<sup>®</sup> + 20%FM ([a] t = 0 dia, [b] t = 30 dias, [c] t = 60 dias, [d] t = 90 dias, [e] t = 120 dias, [f] t = 150 dias, [g] t = 180 dias).

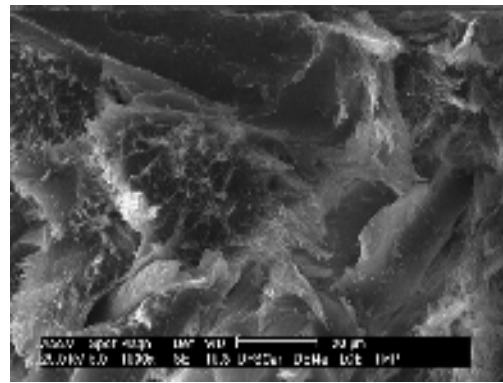
A degradação ocorre preferencialmente no Ecobras<sup>®</sup> e a farinha de madeira sofre desacoplamento de suas fibras em relação à matriz. Após 90 dias de ensaio observa-se que a fibra encontra-se em processo de delaminação de sua estrutura.

#### 4.10.4.6 Ecobras<sup>®</sup> + 10% FM

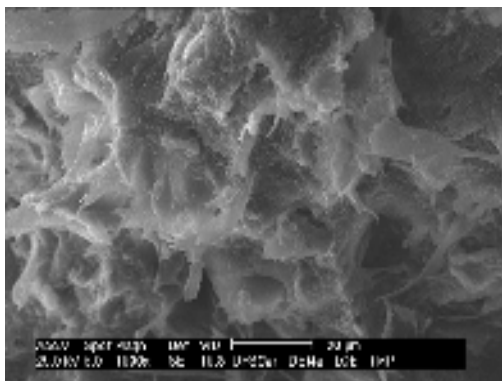




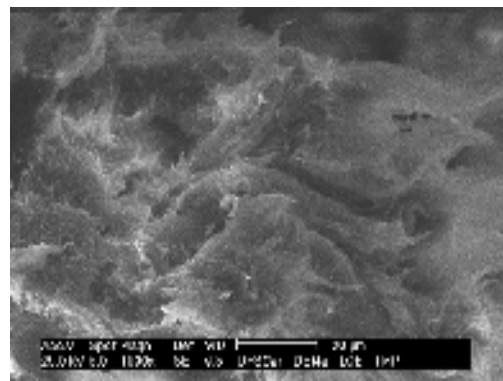
[c]



[d]



[e]



[f]

Figura 4.64: Análise morfológica pós-biodegradação para o Ecobras<sup>®</sup> + 10%FM ([a] t = 0 dia, [b] t = 30 dias, [c] t = 60 dias, [d] t = 90 dias, [e] t = 120 dias, [f] t = 180 dias).

A incorporação de farinha de madeira em menor proporção mostrou um comportamento de biodegradação mais agressivo em relação à composição com o dobro de carga. Isso pode ser explicado pela maior facilidade de desacoplamento das fibras, que em menor quantidade são retiradas mais rapidamente; restando apenas a matriz polimérica na segunda etapa do processo de biodegradação.



## 5 CONCLUSÕES

De acordo com o objetivo inicial desta dissertação de mestrado, foi possível concluir que a incorporação de matérias-primas de fonte natural renovável em grande quantidade é possível, totalizando mais da metade da composição do composto biodegradável. Neste estudo concluímos que para o polímero biodegradável Ecobras<sup>®</sup> na proporção de 50/50 Ecoflex<sup>®</sup>/amido de milho, o limite de incorporação de cargas é de 20% em massa; o que leva a um total de 60% de matéria-prima natural e 40% de polímero sintético. Acima de 20%, a incorporação das cargas torna o processamento muito difícil, pois, como pôde ser verificado pelas análises reológicas, as cargas aumentam a viscosidade dos compostos em relação à matriz pura.

Ainda através das análises reológicas e de termogravimetria, foi possível confirmar a presença de um plastificante de baixa massa molar no amido de milho – a viscosidade do Ecobras<sup>®</sup> se mostrou muito inferior à do Ecoflex<sup>®</sup>, devido à incorporação do amido na forma de grânulos desestruturados na presença desse plastificante que diminui a viscosidade.

Em relação às propriedades térmicas, as cargas apresentaram comportamento inerte; não alterando as temperaturas de transição e nem a temperatura de início de decomposição do Ecobras<sup>®</sup> puro.

Como o objetivo principal do trabalho era o de modificar a rigidez e a resistência mecânica do Ecobras<sup>®</sup>, pode-se afirmar que o objetivo foi alcançado. Os compostos carregados apresentaram um aumento no módulo de elasticidade em relação à matriz pura, devido à maior rigidez apresentada pelas cargas. No entanto, houve uma diminuição na deformação na ruptura devido à pobre adesão interfacial entre carga e matriz, que foi evidenciada nas análises de MEV. O composto carregado com 20% de farinha de madeira apresentou o maior módulo de elasticidade.

Além da modificação nas propriedades mecânicas, os compostos mostraram ótimo comportamento de biodegradação; que ocorreu preferencialmente na matriz simultaneamente ao desacoplamento das cargas, que são mais resistentes à ação dos microorganismos. Por isso, quanto maior a quantidade de carga, mais lenta será a taxa de biodegradação. O composto

que sofreu biodegradação mais intensa foi o carregado com casca de mandioca (devido à sua estrutura similar à do amido, que sofre biodegradação preferencial na matriz), e o mais resistente foi aquele carregado com fibra de coco.

## 6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Para dar continuidade a este trabalho, ficam as seguintes sugestões:

- ✓ Utilização de agente compatibilizante, visando melhorar a adesão interfacial entre carga e matriz;
- ✓ Estudar com maior profundidade as propriedades mecânicas e térmicas das cargas naturais;
- ✓ Incorporar outros tipos de cargas naturais na forma de fibras, como: bambu, sisal, juta, casca de arroz, entre outras;
- ✓ Variar o teor de carga incorporada, a fim de verificar a sua influência nas propriedades dos compostos;
- ✓ Realizar outros tipos de ensaios de biodegradação;
- ✓ Variar a espessura dos corpos de prova utilizados nos ensaios de biodegradação;
- ✓ Utilizar condições mais agressivas de ensaio de biodegradação (temperatura e umidade);
- ✓ Fazer análises com o Ecoflex<sup>®</sup> em tempos maiores de exposição (1 ano).



## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Canevarolo, S.V. – *Ciência dos Polímeros*, 1ª Ed, Editora Artliber, São Carlos, 2004
- [2] Callister Junior, W. D. - *Materials science and engineering: an introduction* – 3 ed, USA, Wiley, 1994, p 2-17
- [3] Pellicano, M. – *Desenvolvimento e caracterização de blendas PHBV/Ecoflex® e suas modificações com amidos* – Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa), Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos, 2008.
- [4] Rosa, D.S.; Chui, Q.S.H.; et al. – *Avaliação da Biodegradação de Poli-b-(Hidroxibutirato), Poli-b-(Hidroxibutirato-co-valerato) e Poli-e-(caprolactona) em solo compostado* - *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 12, p. 311-317, 2002.
- [5] Pellicano, M.; Pachekoski, W.; et al.. – *Influência da adição de amido de mandioca na biodegradação da blenda polimérica PHBV/Ecoflex®* - *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 19, p. 212-217, 2009
- [6] [www.bi-me.com](http://www.bi-me.com) (Business Intelligence Middle East) (15/4/2010)
- [7] [www.ipt.br](http://www.ipt.br) (15/4/2010)
- [8] Ecoflex® – Product Information ([www.basf.com](http://www.basf.com))
- [9] Tan, F. T., Cooper, D. G., Et al. – *Biodegradation of a synthetic co-polyester by aerobic mesophilic microorganisms*. *Polymer Degradation and Stability*. Vol 93, p. 1479-1485, 2008.
- [10] Witt, U., Einig, T., et al. *Biodegradation of aliphatic-aromatic copolyesteres: evaluation of the final biodegradability and ecotoxicological impact of degradation intermediates*. *Chemosphere*. Vol 44, p. 289-299, 2001.
- [11] Hage Júnior, E. – *Contrato de Desenvolvimento Tecnológico Corn Products Brasil/UFSCar* – Relatório Técnico Final, 2009.
- [12] [www.basf.com.br](http://www.basf.com.br) (acesso janeiro/2009)
- [13] [www.cornproducts.com.br](http://www.cornproducts.com.br) (acesso janeiro/2009)
- [14] Rosa, D. S. & Pantano Filho, R. – *Biodegradação: um ensaio com polímeros*. Itatiba, SP. Moara Editora, 2003.

- [15] Scott, G., Gilead, D. – *Degradable Polymers: Principles & Applications* – Chapman & Hall, First Edition, London, 217 p., 1995.
- [16] <http://www.bpiworld.org/BPI-Public/Approved/3.html> (28/06/2010)
- [17] [http://www.inp.org.br/pt/informe-se\\_PlasticoBio.asp](http://www.inp.org.br/pt/informe-se_PlasticoBio.asp) (15/4/2010)
- [18] Soares, A.Q., Oliveira, L.F., et al.. – *Polímeros biodegradáveis: Novas perspectivas para as ciências farmacêuticas* – Revista Eletrônica de Farmácia, v 2, p. 202-205, 2005.
- [19] Rabello, M.S. – *Aditivação de Polímeros*, SP, Artliber Editora, 2000.
- [20] Bledzki, A.K., Gassan, J. – *Composites reinforced with cellulose based fibres* – Progress in Polymer Science, v 24, p. 221-274, 1999.
- [21] Kobayashi, M. – *Desenvolvimento do compósito de PHB modificado com fibra de bagaço de cana-de-açúcar e caracterização de seu comportamento sob biodegradação* – Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa), Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos, 2006.
- [22] Paul, D.R., Bucknall, C.B. – *Polymer Blends, vol.2: Performance*, John Wiley & Sons, N.Y., 2000.
- [23] Cruz, M.C.A. – *Correlações entre Propriedades Dinâmico-Mecânicas e Durabilidade sob Fadiga Mecânica em Compósitos de Polipropileno/Polipropileno Maleificado/Fibra de Vidro* - Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa), Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos, 2006.
- [24] Rossi, R.A. - *O desempenho de espécies minerais em promover características de reforço em termoplásticos* – I Congresso Brasileiro de Polímeros, SP, pg 454-459, 1991.
- [25] Razzino, C.A. – *Influência de modificações interfaciais nas propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno com farinha de madeira* – Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa), Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos, 2004.

- [26] Barboza, A.P. – *Influência de Compatibilizantes Interfaciais nas Propriedades Mecânicas de Compósitos de PET Reciclado/Fibra de Vidro* - Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa), Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos, 2003.
- [27] Hage Júnior, E. – *Compósitos e Blendas Poliméricas*. Apostila do Curso do Instituto Latino Americano de Tecnologia, Campinas, 1989.
- [28] Saheb, D.N., Jog, J.P. – *Natural Fiber Polymer Composites : A Review* – *Advances in Polymer Technology*, v 18, No 4, p. 351-363, 1999.
- [29] Ratto, J.A., Stenhouse, P.J. et al. – *Processing, performance and biodegradability of a thermoplastic aliphatic polyester/starch system* – *Polymer*, v 40, p. 6777-6788, 1999.
- [30] Raquez, J-M.; Nabar, Y.; et al. – *In situ compatibilization of maleated thermoplastic starch/polyester melt-blends by reactive extrusion* – *Polymer Engineering and Science*, p. 1747-1754, 2008
- [31] Ren, J.; Fu, H.; et al. – *Preparation, characterization and properties of binary and ternary blends with thermoplastic starch, poly(lactic acid) and poly(butylene adipate-co-terephthalate)* – *Carbohydrate Polymers*, v. 77, p. 576-582, 2009
- [32] Bodros, E., Pillin, I. et al. – *Could biopolymers reinforced by randomly scattered flax fibre be used in structural applications?* – *Composites Science and Technology*, v 67, p. 462-470, 2007.
- [33] Rout, J., Misra, M., et al. – *Novel eco-friendly biodegradable coir-polyester amide biocomposites: fabrication and properties evaluation* – *Polymer Composites*, v 22, n 6, p. 770-778, 2001.
- [34] Cunha, A.M., Liu, Z.Q., et al. – *Preparation, processing and characterization of biodegradable wood flour/starch – cellulose acetate compounds* – *Journal of Materials Science*, v 36, p. 4903-4909, 2001.
- [35] Lee, S.-H., Ohkita, T. – *Mechanical and thermal flow properties of wood flour – biodegradable polymer composites* – *Journal of Applied Polymer Science*, v 90, p. 1900-1905, 2003.

- [36] Ge, X.C., Zhu, Q., et al. – *Fabrication and characterization of biodegradable poly(propylene carbonate)/wood flour composites* – Journal of Applied Polymer Science, v 99, p. 782-787, 2006.
- [37] Rozman, H.D., Tan, K.W., et al. – *The effect of lignin as a compatibilizer on the physical properties of coconut fiber – polypropilene composites* – European Polymer Journal, v 36, p. 1483-1494, 2000.
- [38] Leblanc, J.L., Furtado, C.R.G., et al. – *Investigating polypropylene – green coconut fiber composites in the molten and solid states through various techniques* – Journal of Applied Polymer Science, v 102, p. 1922-1936, 2006.
- [39] Tasdemir, M., Biltekin, H., et al. – *Preparation and characterization of LDPE and PP – wood fiber composites* – Journal of Applied Polymer Science, v 112, p. 3095-3102, 2009.
- [40] ASTM D638-96 – *Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics*, Annual Book of ASTM Standards, Section 8.1, 1996.
- [41] ASTM D256-93a – *Standard Test Method for Impact Resistance of Plastics and Insulating Materials*, Annual Book of ASTM Standards, Section 8.1, 1996.
- [42] Bretas, R. E. S., D'Ávila, M. A. – *Reologia de Polímeros Fundidos* – EDUFSCar, 2ª edição, São Carlos, 2005.
- [43] Matos, J. R.; Machado, L. D. B. – *Análise Térmica – Termogravimetria* – In: *Técnicas de Caracterização de Polímeros* - Artliber Editora, São Paulo - SP, p.212-213, 2004
- [44] Manrich, S. – *Processamento de Termoplásticos* – Artliber Editora, p. 60-61, São Carlos, 2005.
- [45] Canto, L.B.;Pessan, L.A. – *Resistência à tração, flexão e compressão* – In: *Técnicas de Caracterização de Polímeros*, Artliber Editora, São Paulo - SP, 2004, p.345.
- [46] Bordin, F.C. – *Compatibilização Interfacial Reativa e Não-Reativa na Tenacificação de Blendas de Poliestireno/Borrachas estireno (etileno-butileno) estireno* - Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais - Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa), Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos, 1997.



- [47] Pavia, D.L.; Lampman, G.M.; Kriz, G.S. – *Introduction to Spectroscopy* – 2 ed, Saunders College Publishing, Washington, pg 14-95,1996.
- [48] Jústiz-Smith, N.G.; Virgo, G.J.; et al. – *Potential of Jamaican banana, coconut coir and bagasse fibres as composite materials* – *Materials Characterization*, v. 59, p. 1273-1278, 2008
- [49] [www.cnpmf.embrapa.br](http://www.cnpmf.embrapa.br) (02/06/2010)
- [50] Monteiro, S.N.; Terrones, L.A.H.; et al. – *Mechanical performance of coir fiber/polyester composites* – *Polymer Testing*, v. 27, p. 591-595, 2008
- [51] <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/> (06/06/2010)



## ANEXO A

Reometria de Torque Haake: Curvas de torque e temperatura.

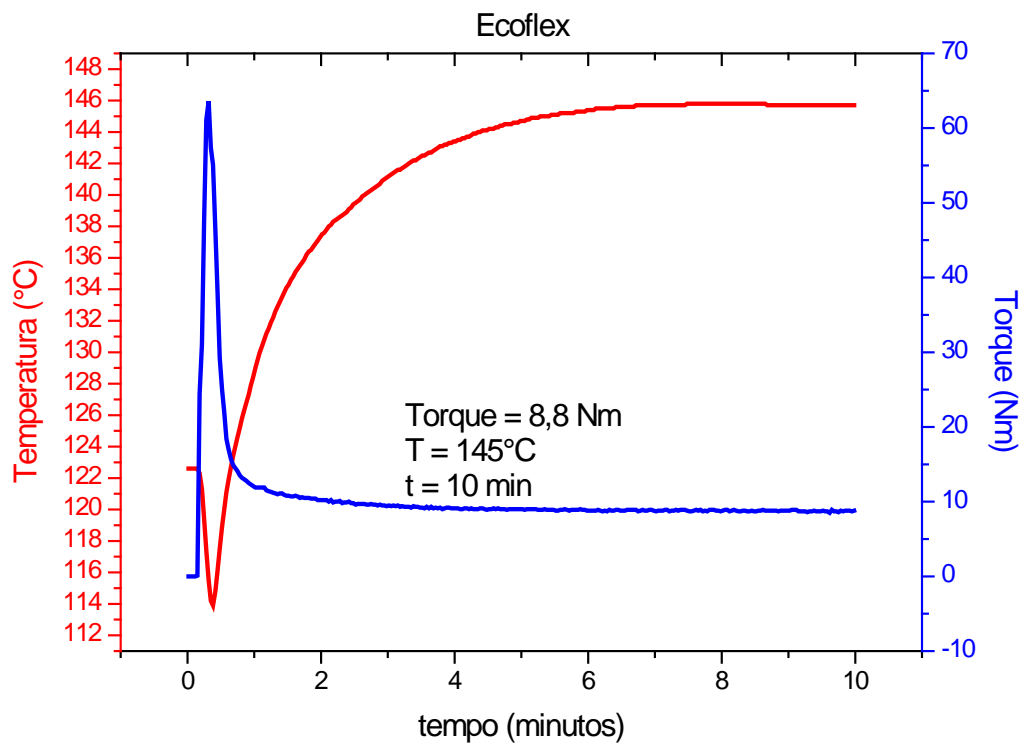
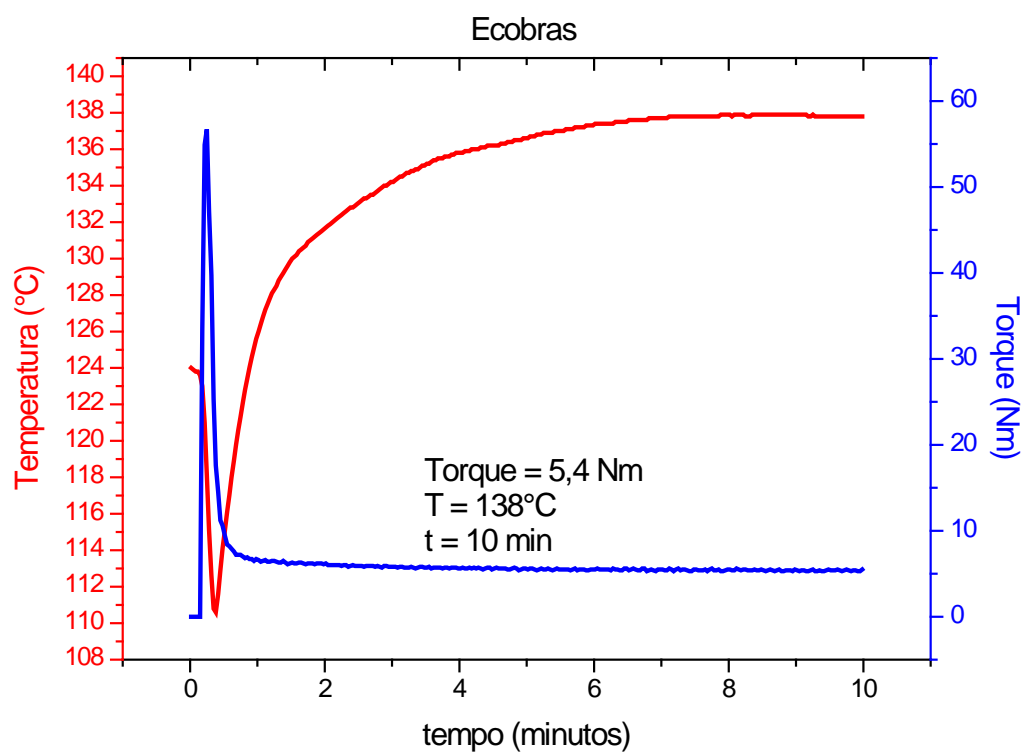
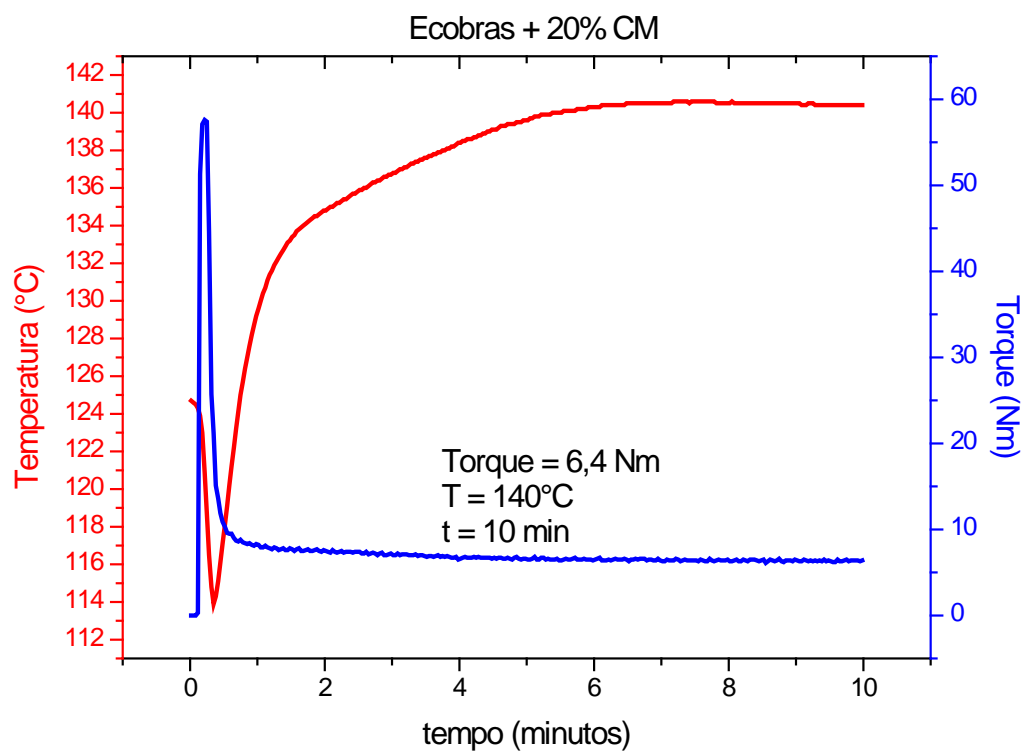


Figura A.1: Curva de reometria de torque para o Ecoflex<sup>®</sup>.

Figura A.2: Curva de reometria de torque para o Ecobras<sup>®</sup>.Figura A.3: Curva de reometria de torque para o Ecobras<sup>®</sup> + 20 % CM.

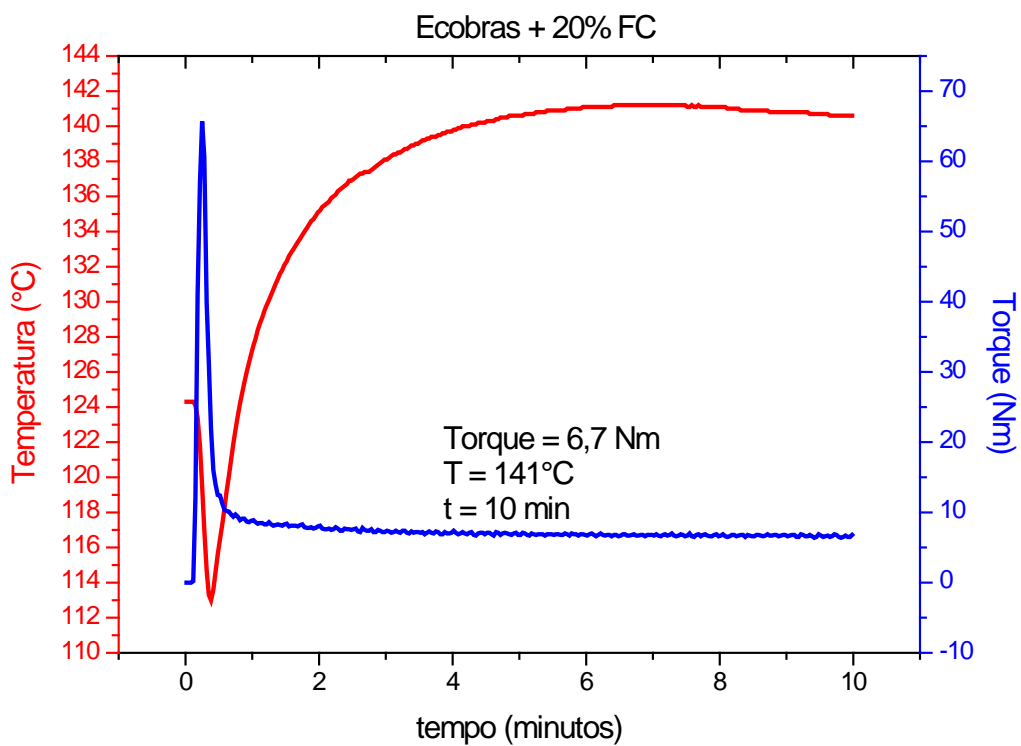


Figura A.4: Curva de reometria de torque para o Ecobras<sup>®</sup> + 20% FC.

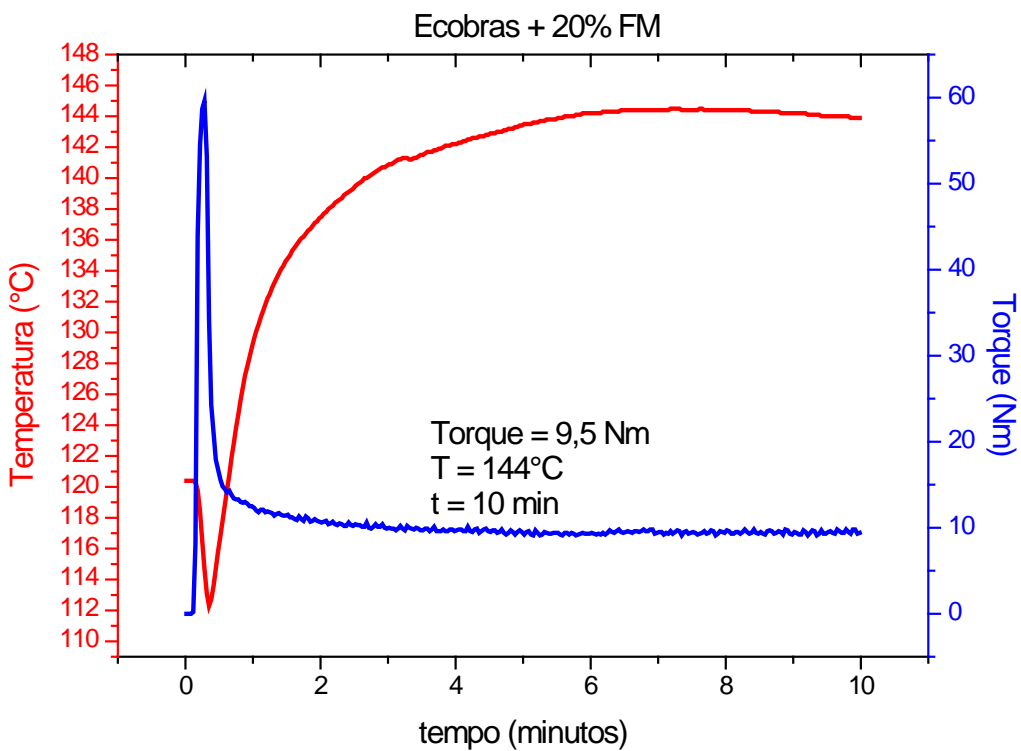


Figura A.5: Curva de reometria de torque para o Ecobras<sup>®</sup> + 20% FM.

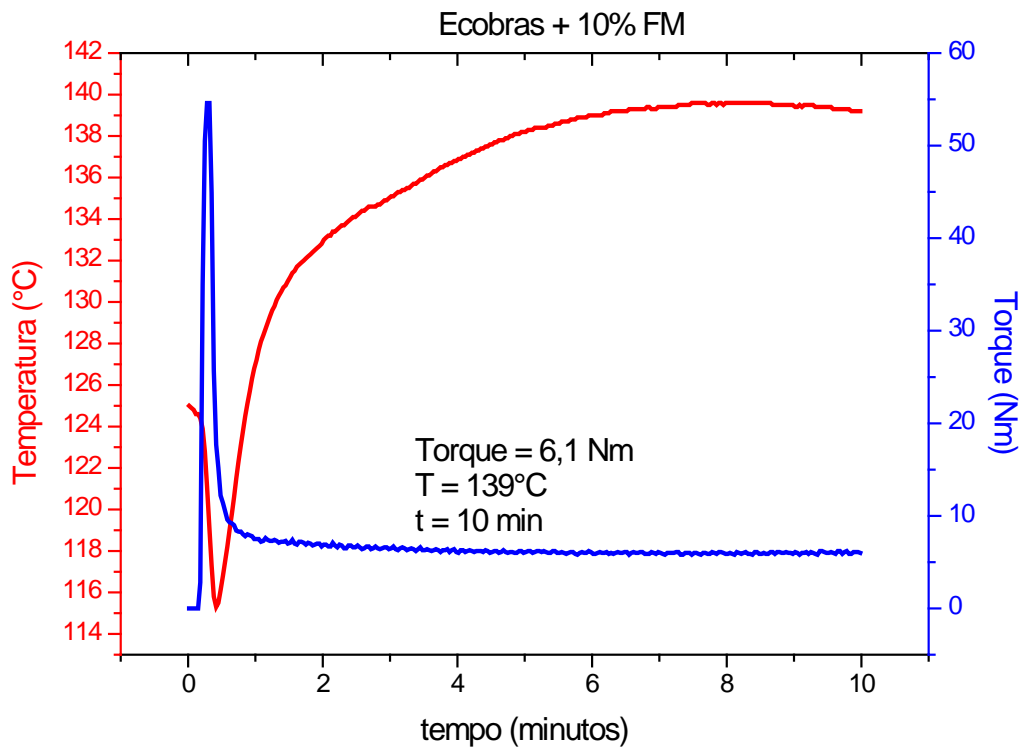


Figura A.6: Curva de reometria de torque para o Ecobras<sup>®</sup> + 10% FM.

**ANEXO B**

**Reometria Capilar:** Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento corrigida para os compostos biodegradáveis.

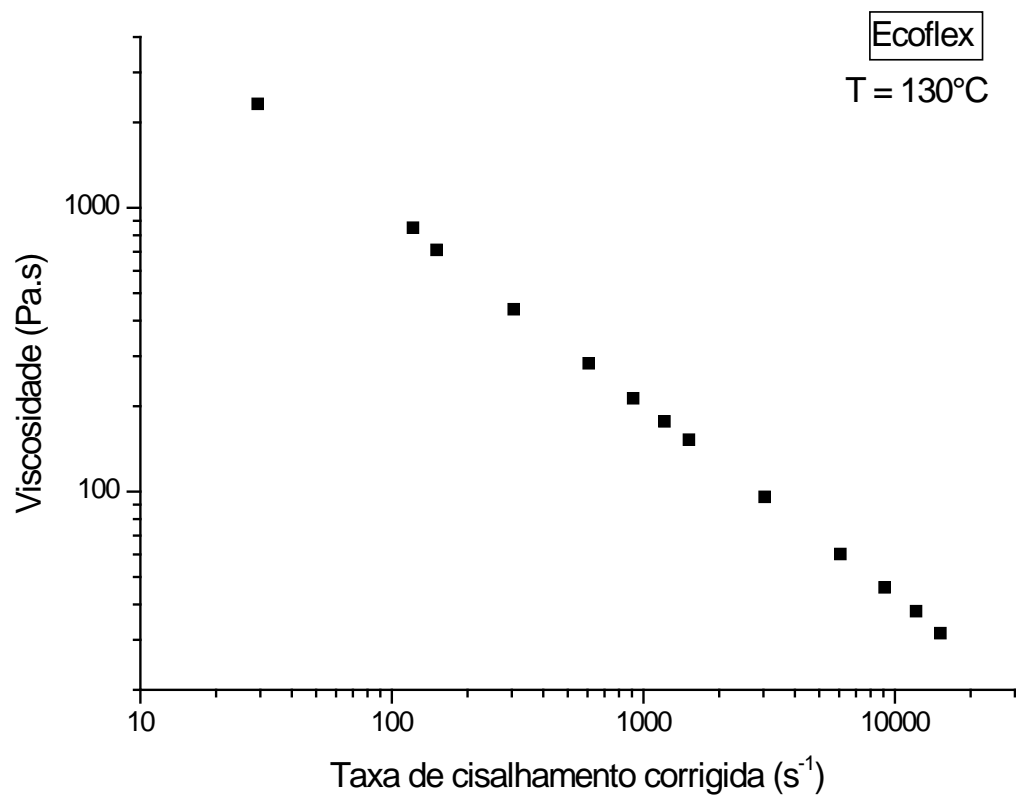
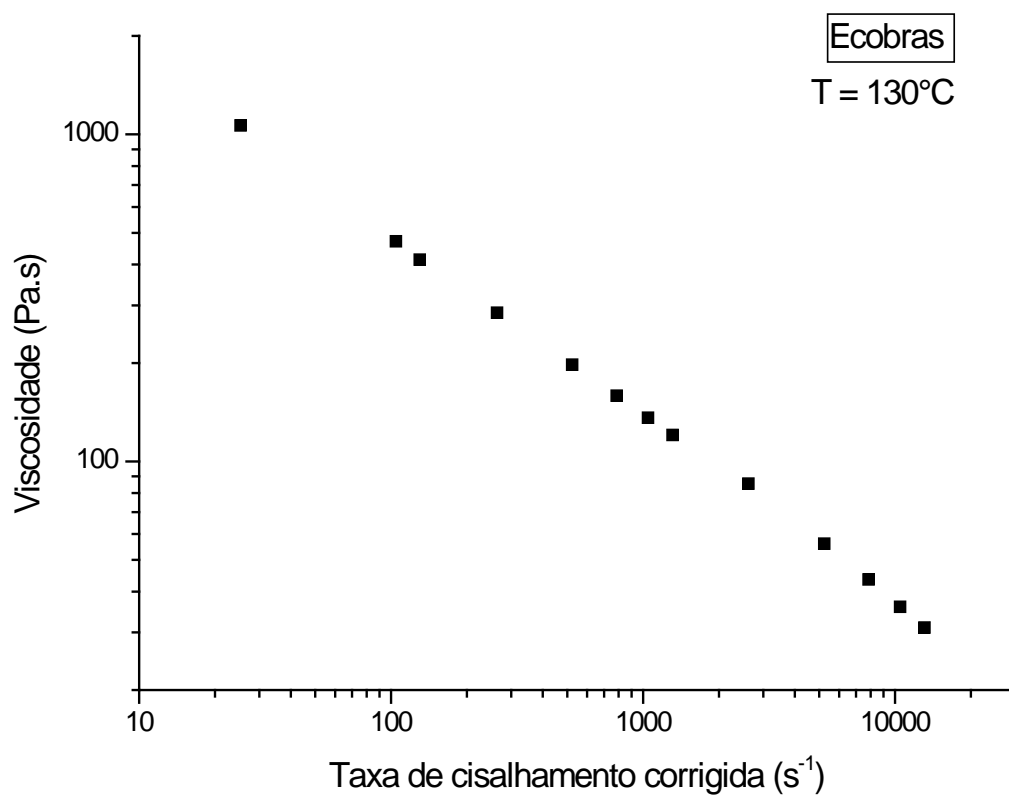
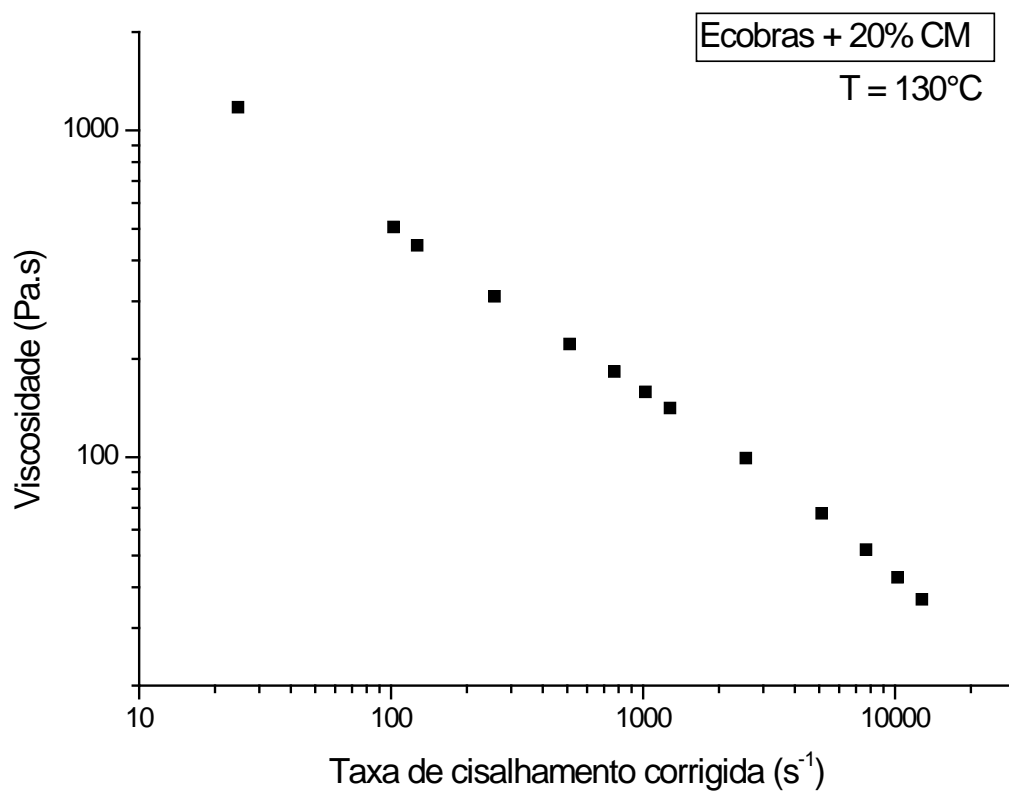


Figura B.1: Curva de viscosidade para o Ecoflex®.

Figura B.2: Curva de viscosidade para o Ecobras<sup>®</sup>.Figura B.3: Curva de viscosidade para o Ecobras<sup>®</sup> + 20% CM.



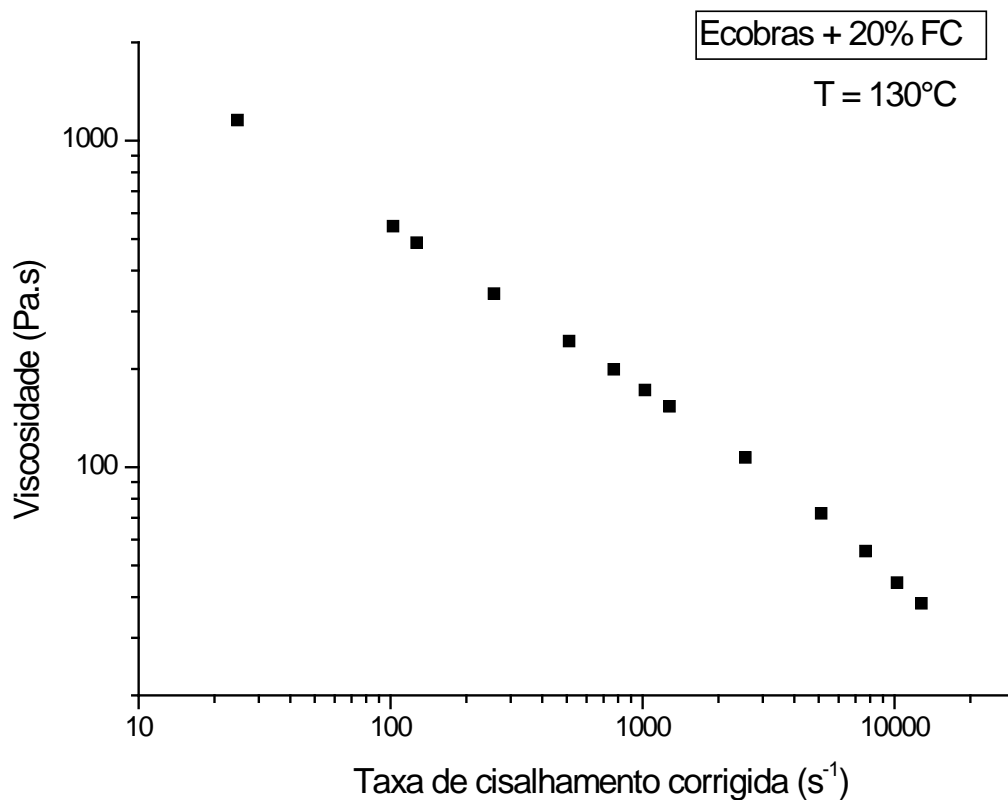


Figura B.4: Curva de viscosidade para o Ecobras<sup>®</sup>+ 20% FC.

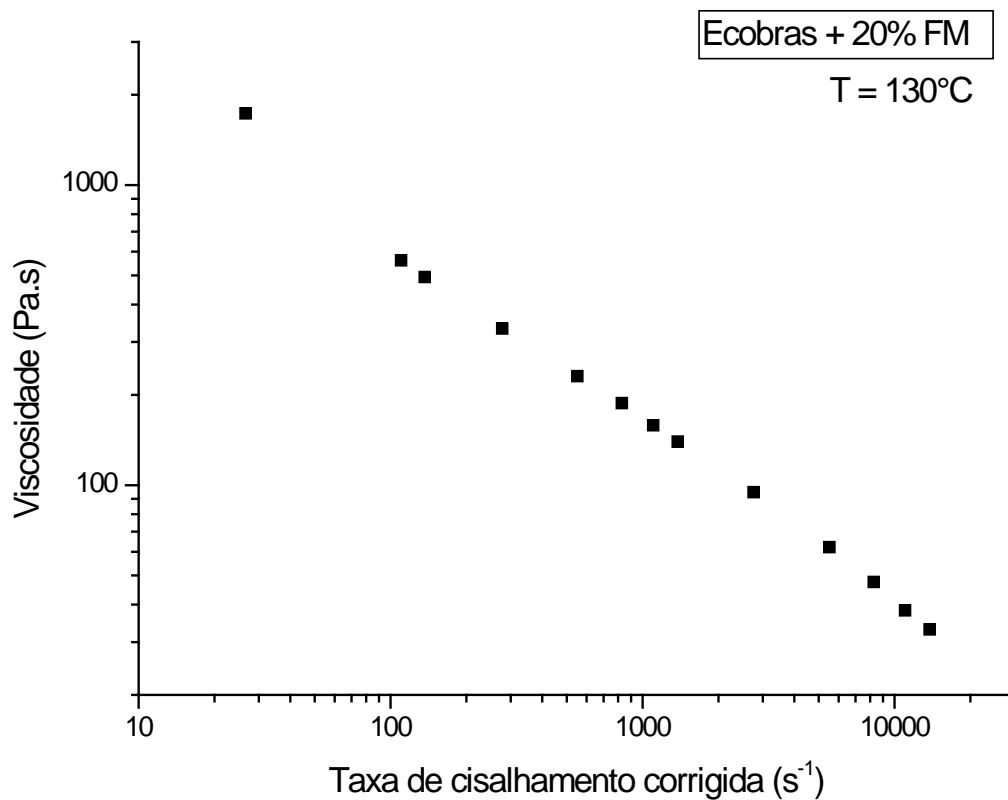


Figura B.5: Curva de viscosidade para o Ecobras<sup>®</sup>+ 20% FM.

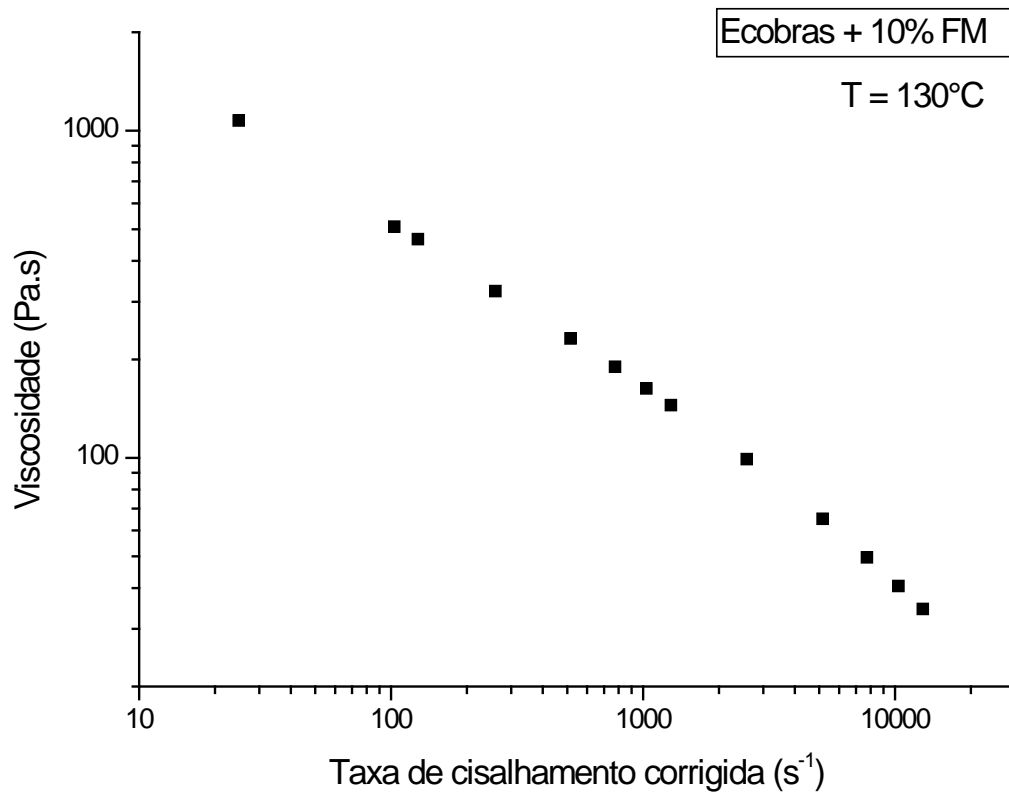


Figura B.6: Curva de viscosidade para o Ecobras<sup>®</sup>+ 10% FM.

**ANEXO C**

**DSC:** Curvas térmicas individuais e respectivas temperaturas de transição. Deve-se ressaltar que os valores de Tg são obtidos na curva do primeiro aquecimento; Tc na curva de resfriamento e Tm na curva do segundo aquecimento.

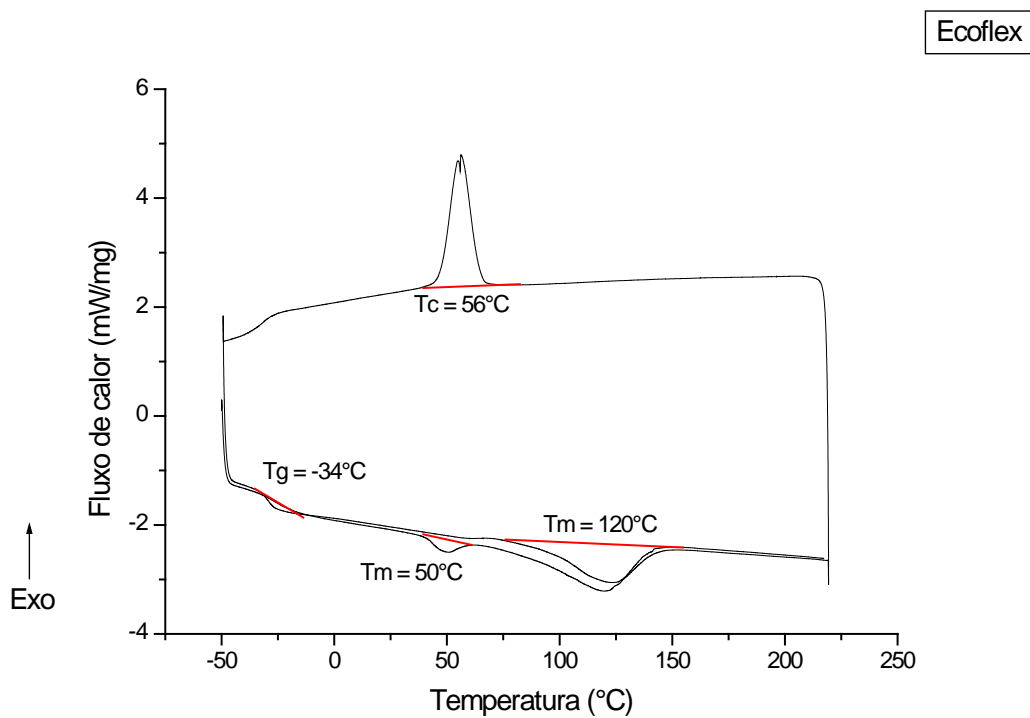
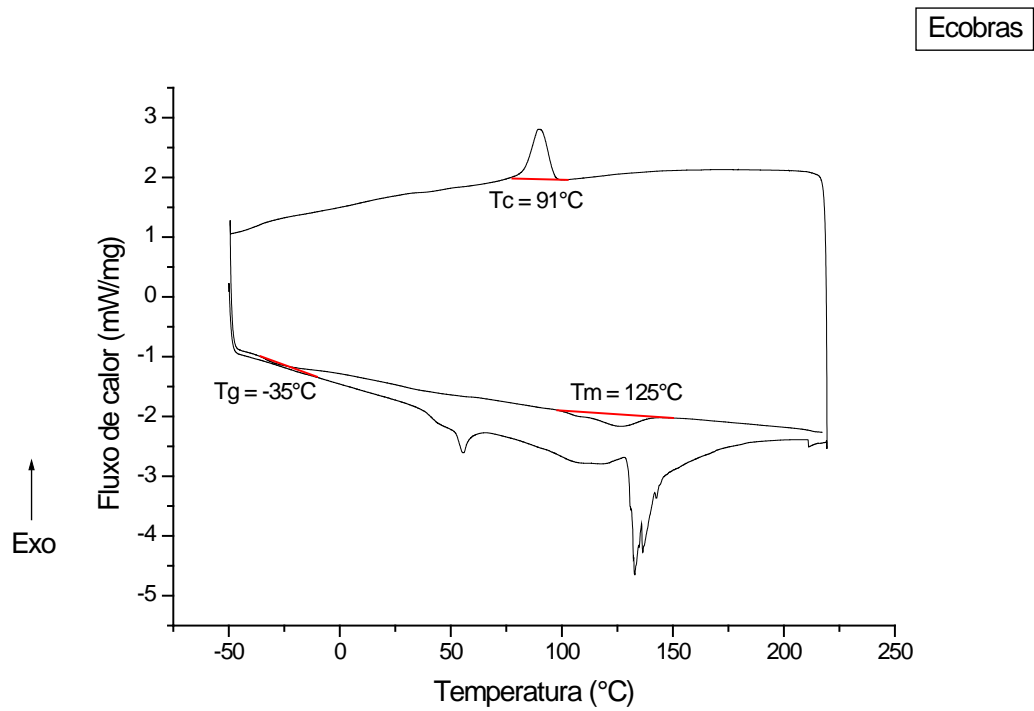
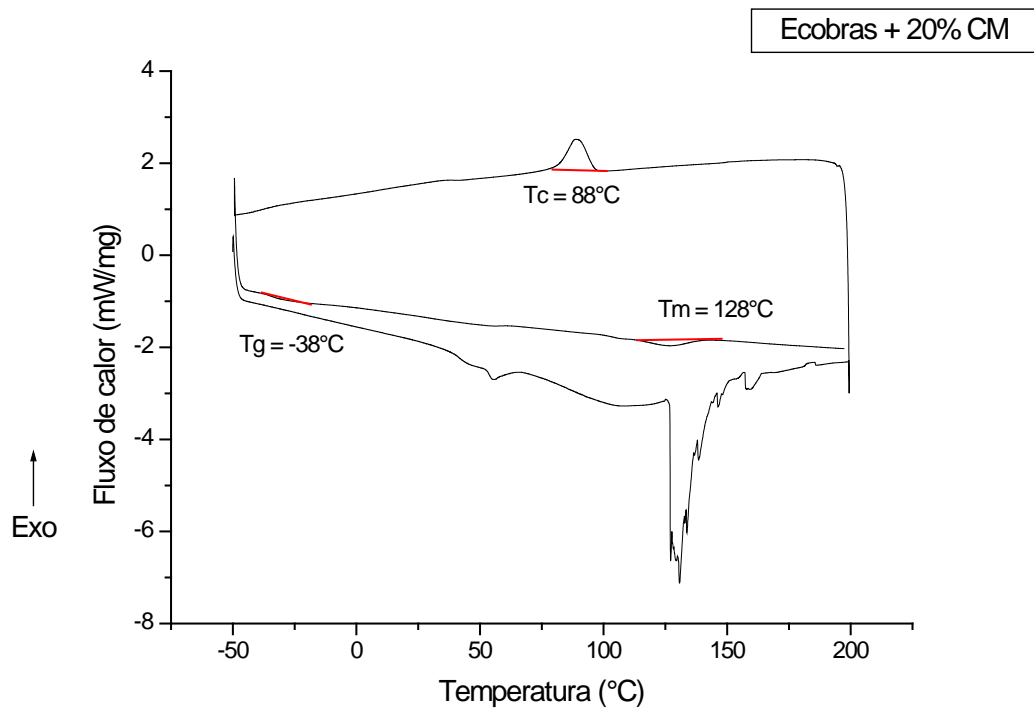
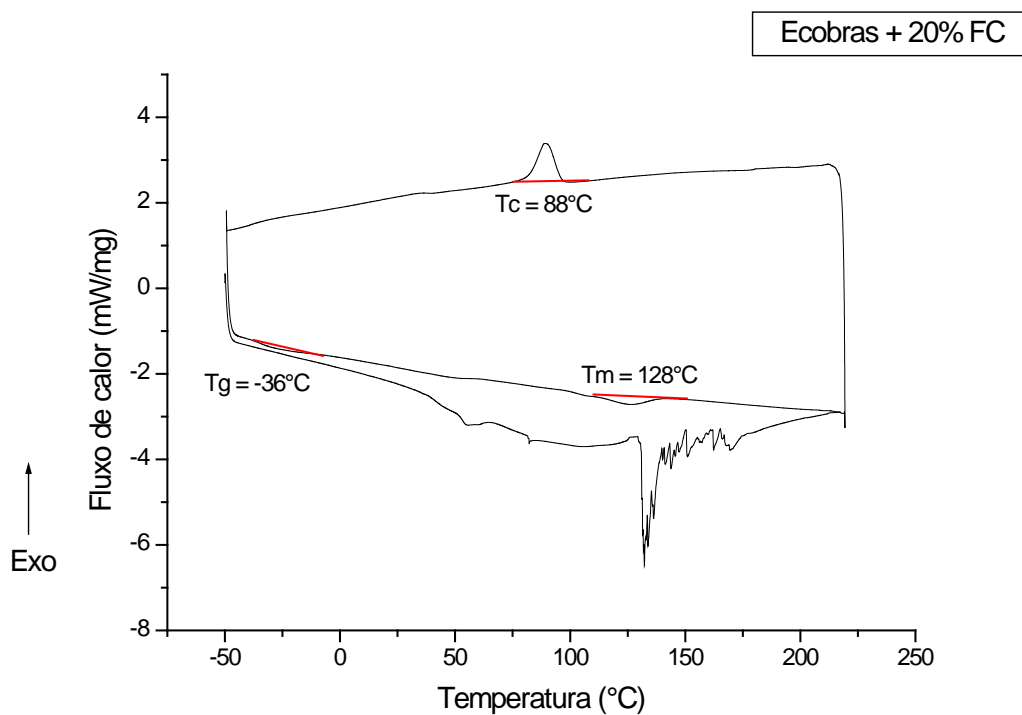
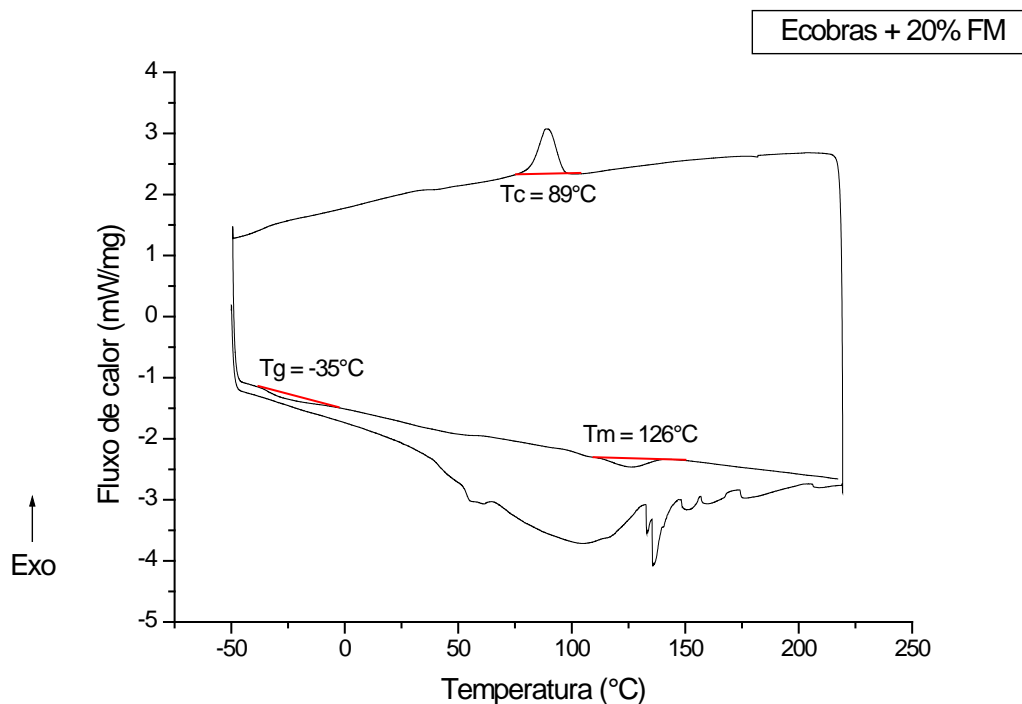


Figura C.1: Curva DSC para o Ecoflex<sup>®</sup>

Figura C.2: Curva DSC para o Ecobras<sup>®</sup>Figura C.3: Curva DSC para o Ecobras<sup>®</sup> + 20% CM

Figura C.4: Curva DSC para o Ecobras<sup>®</sup> + 20% FCFigura C.5: Curva DSC para o Ecobras<sup>®</sup> + 20% FM

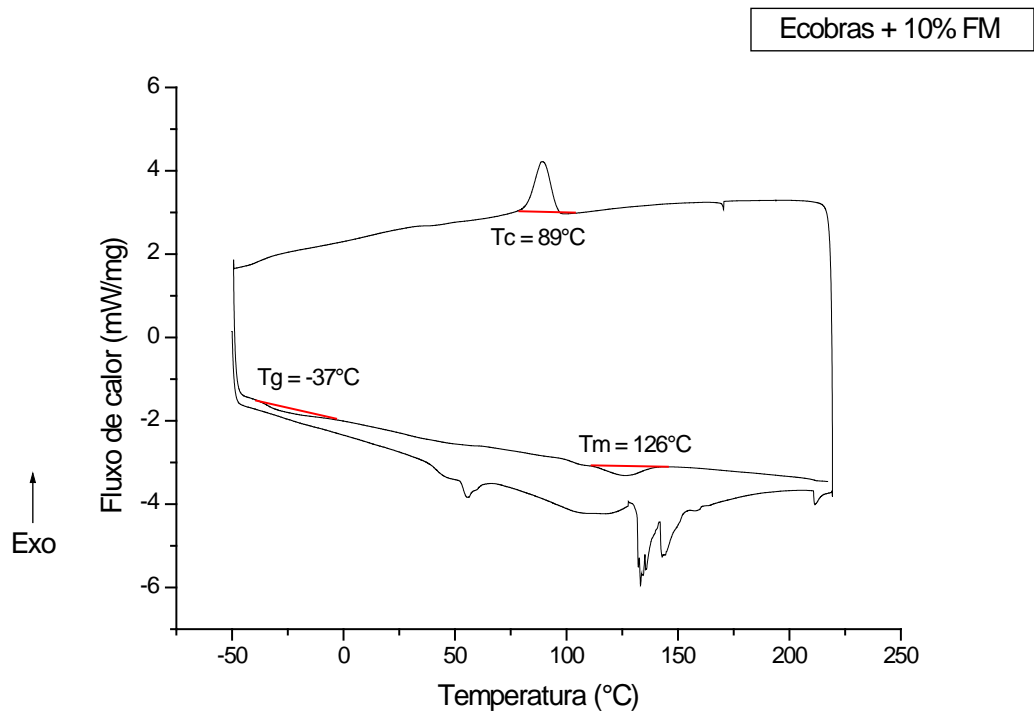
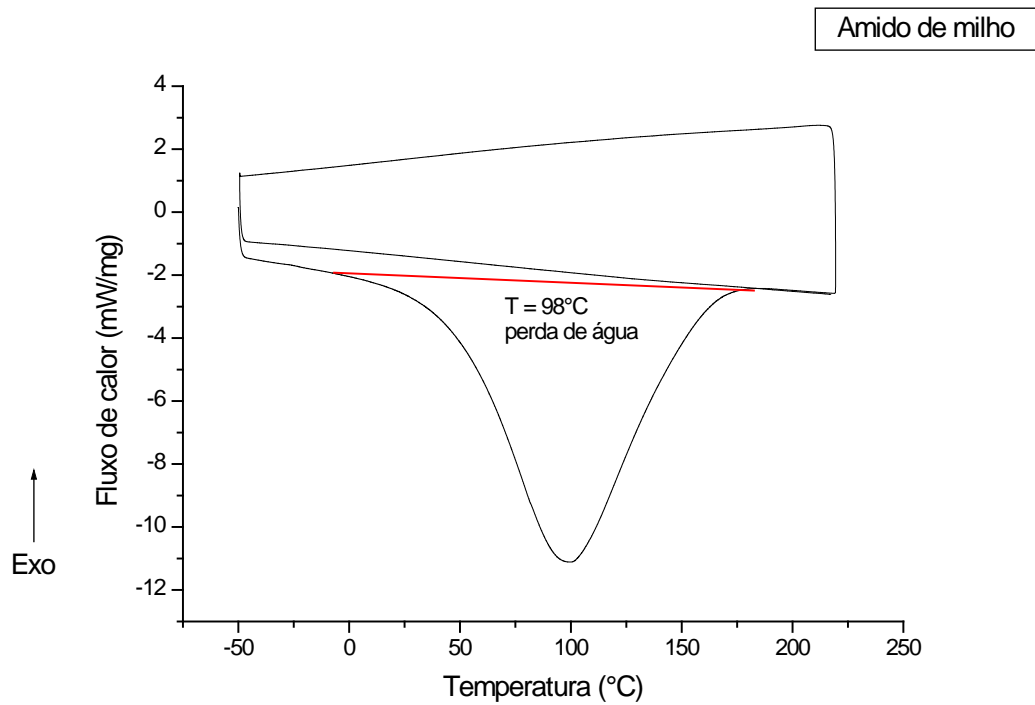
Figura C.6: Curva DSC para o Ecobras<sup>®</sup> + 10% FM

Figura C.7: Curva DSC para o Amido de milho

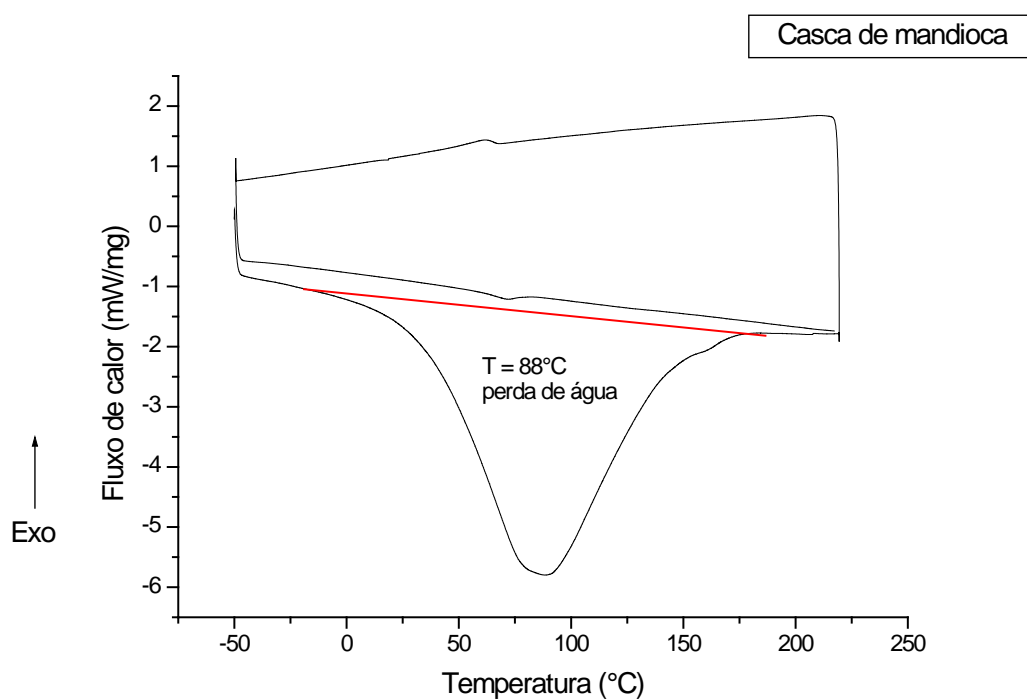


Figura C.8: Curva DSC para a Casca de mandioca

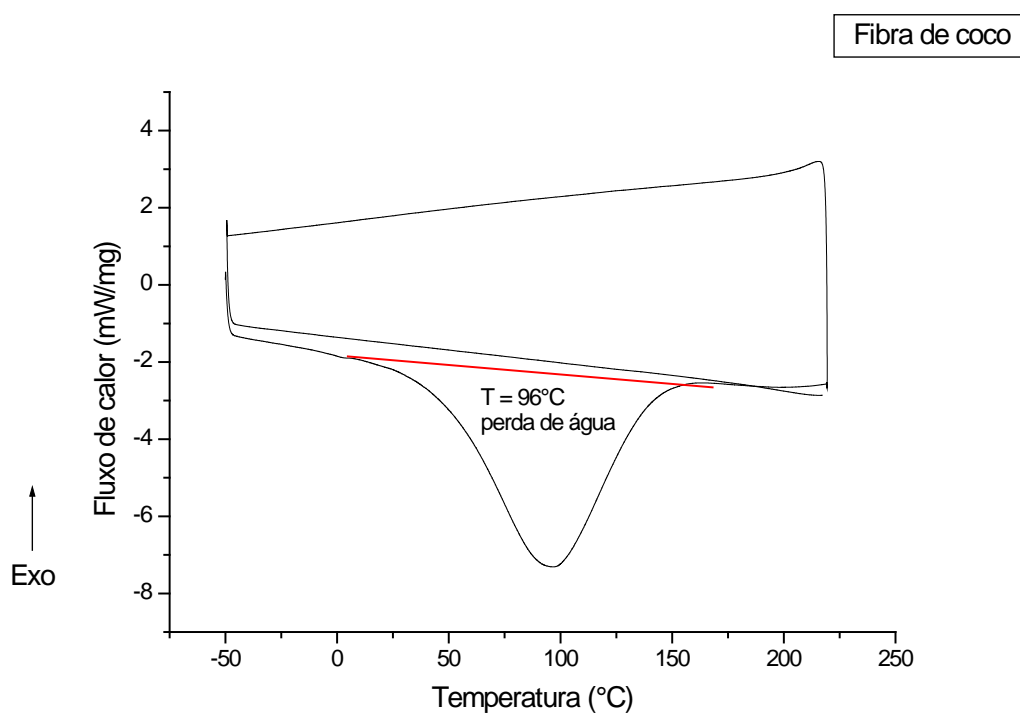


Figura C.9: Curva DSC para a Fibra de coco

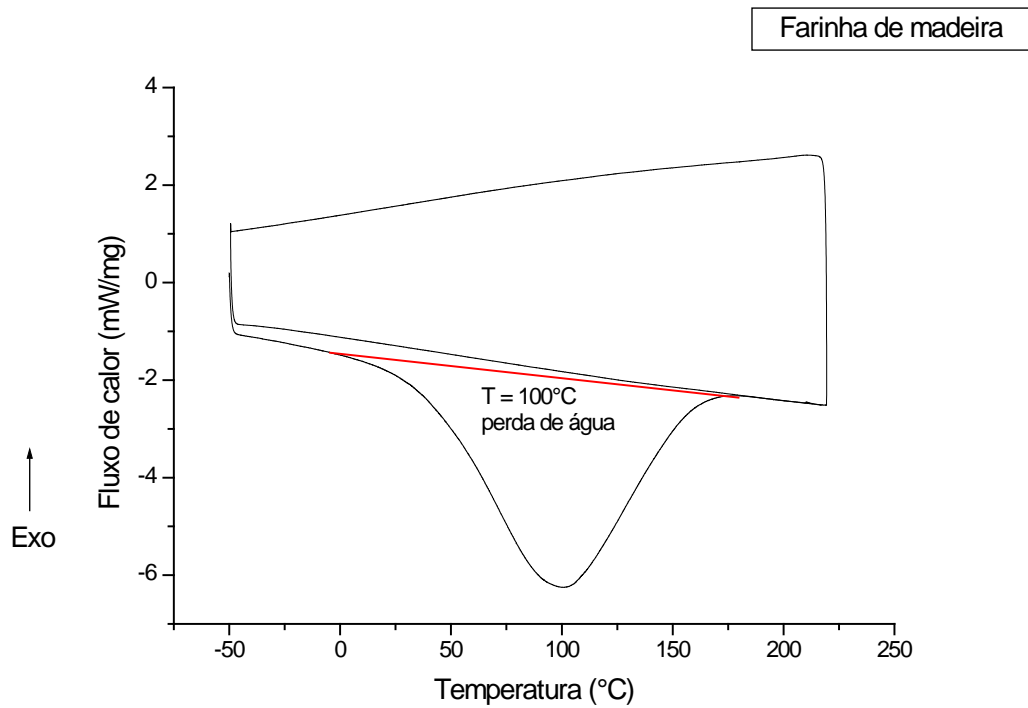
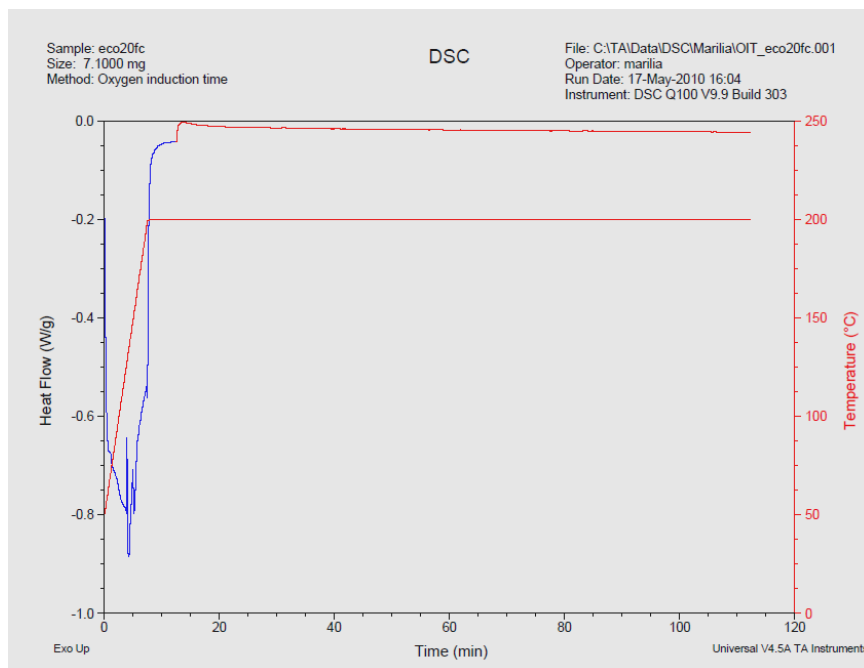


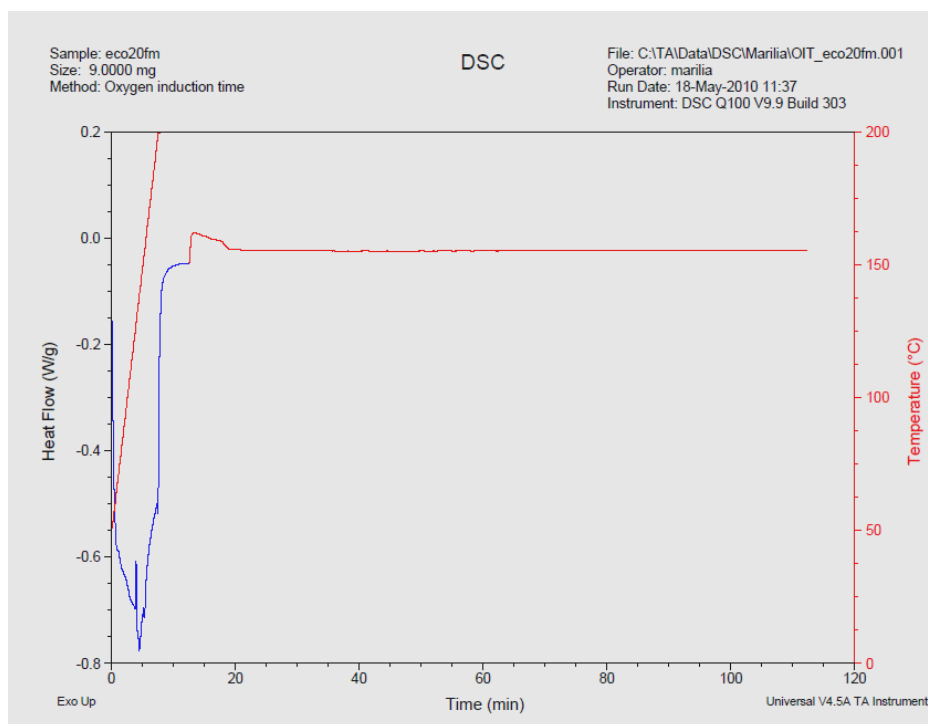
Figura C.10: Curva DSC para a Farinha de madeira

**OIT:** Curvas de DSC com avaliação da degradação por oxidação (tempo de indução oxidativa) para os compostos poliméricos biodegradáveis

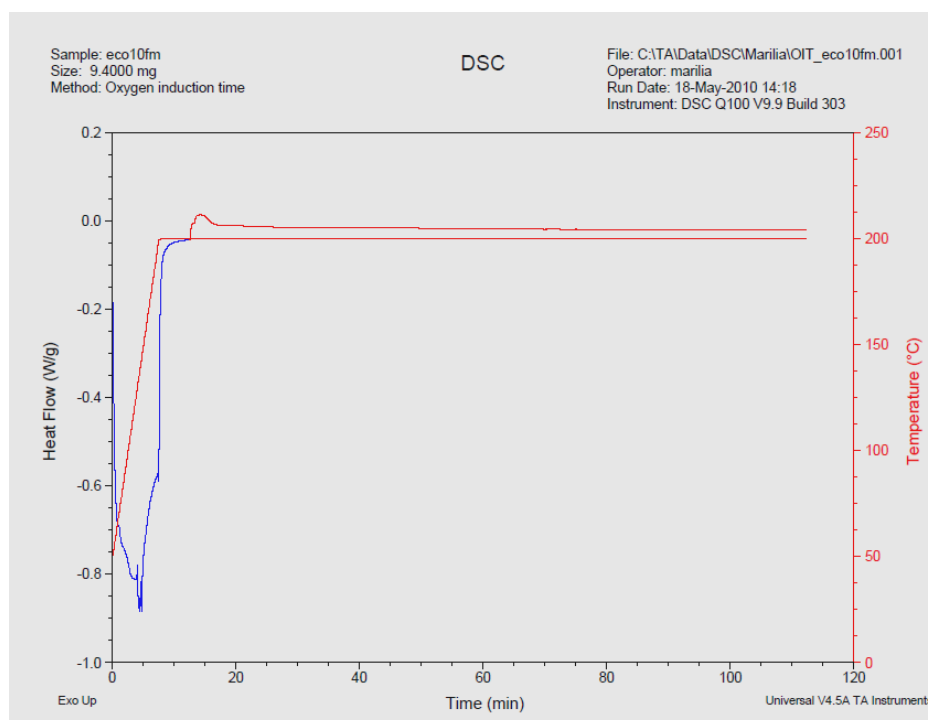


[a]





[b]



[c]

Figura C.11: Curvas de DSC com avaliação da degradação por oxidação para os compostos poliméricos biodegradáveis ([a] Ecobras<sup>®</sup> + 20%FC; [b] Ecobras<sup>®</sup> + 20%FM; [c] Ecobras<sup>®</sup> + 10%FM).



## ANEXO D

**Tração:** Propriedades mecânicas medidas sob tração para todas as composições, em todos os tempos do ensaio de biodegradação (de 0 a 180 dias). Algumas composições apresentam resultado sem o desvio padrão, o que ocorreu devido à falta de corpos de prova após a retirada do aquário, o que limitou o ensaio e a sua realização conforme norma ASTM D638-96 [40]. Nos últimos meses do ensaio de biodegradação algumas composições não foram ensaiadas devido à incapacidade de posicionar e fixar o corpo de prova nas garras da máquina de ensaios Instron; isso justifica a ausência de alguns resultados nas Tabelas D.1 – D.6 abaixo.

Tabela D.1: Propriedades mecânicas em tração para o Ecoflex®.

Ecoflex®	$\sigma_e$ (MPa)	def esc (%)	$\sigma_r$ (MPa)	def rup (%)	E [segm] (MPa)
<b>t = 0</b>	14,9 ± 0,2	375,2 ± 1,2	14,8 ± 0,2	372,1 ± 1,9	96
<b>t = 30</b>	14,0 ± 0,3	376,5 ± 29,1	14,0 ± 0,3	374,0 ± 23,9	88
<b>t = 60</b>	13,2 ± 0,9	267,9 ± 77,0	13,1 ± 0,9	270,1 ± 78,6	100
<b>t = 90</b>	9,3 ± 0,4	73,6 ± 17,9	8,4 ± 1,5	95,2 ± 5,9	93
<b>t = 120</b>	6,5 ± 1,9	22,7 ± 16,9	6,3 ± 2,2	24,6 ± 15,9	90
<b>t = 150</b>	2,6 ± 0,2	9,1 ± 1,1	2,4 ± 0,1	13,9 ± 4,3	70
<b>t = 180</b>	1,4 ± 0,1	5,9 ± 0,2	1,1 ± 0,1	15,0 ± 6,9	60

Tabela D.2: Propriedades mecânicas em tração para o Ecobras®.

Ecobras®	$\sigma_e$ (MPa)	def esc (%)	$\sigma_r$ (MPa)	def rup (%)	E [segm] (MPa)
<b>t = 0</b>	11,9 ± 0,2	13,7 ± 1,4	9,5 ± 4,8	11,1 ± 5,7	350
<b>t = 30</b>	3,4 ± 0,3	5,3 ± 0,6	3,4 ± 0,3	5,2 ± 0,6	100
<b>t = 60</b>	3,3 ± 0,3	3,4 ± 0,4	3,3 ± 0,3	3,3 ± 0,5	132
<b>t = 90</b>	1,2 ± 0,1	3,2 ± 0,4	1,2 ± 0,1	3,1 ± 0,4	36
<b>t = 120</b>	0,6 ±	2,4 ±	0,002 ±	0 ±	30
<b>t = 150</b>	±	±	±	±	±
<b>t = 180</b>	±	±	±	±	±

Tabela D.3: Propriedades mecânicas em tração para o Ecobras<sup>®</sup> + 20%CM.

Eco20cm	$\sigma_e$ (MPa)	def esc (%)	$\sigma_r$ (MPa)	def rup (%)	E [segm] (MPa )
<b>t = 0</b>	10,3 ± 0,4	5,0 ± 0,6	10,3 ± 0,4	4,9 ± 0,6	528
<b>t = 30</b>	3,0 ± 0,7	2,2 ± 0,8	2,9 ± 0,7	2,1 ± 0,8	180
<b>t = 60</b>	2,9 ± 1,1	2,4 ± 1,1	2,8 ± 1,1	2,3 ± 1,0	162
<b>t = 90</b>	2,1 ± 0,3	3,4 ± 0,2	2,1 ± 0,3	3,3 ± 0,2	64
<b>t = 120</b>	1,5 ± 0,6	2,4 ± 0,9	1,4 ± 0,5	2,4 ± 0,8	65
<b>t = 150</b>	±	±	±	±	±
<b>t = 180</b>	±	±	±	±	±

Tabela D.4: Propriedades mecânicas em tração para o Ecobras<sup>®</sup> + 20%FC.

Eco20fc	$\sigma_e$ (MPa)	def esc (%)	$\sigma_r$ (MPa)	def rup (%)	E [segm] (MPa )
<b>t = 0</b>	11,3 ± 0,2	4,4 ± 0,3	11,3 ± 0,2	4,3 ± 0,2	606
<b>t = 30</b>	6,6 ± 0,4	3,1 ± 0,2	6,5 ± 0,4	3,0 ± 0,2	348
<b>t = 60</b>	6,4 ± 0,3	2,8 ± 0,4	6,3 ± 0,3	2,7 ± 0,3	408
<b>t = 90</b>	3,4 ± 0,5	2,0 ± 0,3	3,3 ± 0,5	1,9 ± 0,3	250
<b>t = 120</b>	1,1 ± 0,2	1,0 ± 0,2	1,0 ± 0,2	0,9 ± 0,2	136
<b>t = 150</b>	1,1 ± 0,1	1,2 ± 0,1	1,1 ± 0,1	1,1 ± 0,1	96
<b>t = 180</b>	0,3 ± 0,0	0,4 ± 0,0	0,3 ± 0,0	0,3 ± 0,1	90

Tabela D.5: Propriedades mecânicas em tração para o Ecobras<sup>®</sup> + 20%FM.

Eco20fm	$\sigma_e$ (MPa)	def esc (%)	$\sigma_r$ (MPa)	def rup (%)	E [segm] (MPa )
<b>t = 0</b>	13,2 ± 0,4	2,9 ± 0,1	13,1 ± 0,4	2,8 ± 0,1	982
<b>t = 30</b>	7,1 ±	2,9 ±	7,0 ±	2,8 ±	560
<b>t = 60</b>	4,5 ± 0,4	2,5 ± 0,3	4,4 ± 0,4	2,4 ± 0,3	302
<b>t = 90</b>	1,6 ± 0,3	1,7 ± 0,4	1,6 ± 0,3	1,7 ± 0,4	130
<b>t = 120</b>	1,4 ±	1,5 ±	1,4 ±	1,4 ±	120
<b>t = 150</b>	0,6 ±	0,9 ±	0,6 ±	0,9 ±	80
<b>t = 180</b>	0,4 ±	0,7 ±	0,4 ±	0,7 ±	80

Tabela D.6: Propriedades mecânicas em tração para o Ecobras<sup>®</sup> + 10%FM.

Eco10fm	$\sigma_e$ (MPa)	def esc (%)	$\sigma_r$ (MPa)	def rup (%)	E [segm] (MPa )
<b>t = 0</b>	12,0 ± 0,1	4,8 ± 0,1	11,9 ± 0,1	4,7 ± 0,2	636
<b>t = 30</b>	4,8 ± 0,3	3,1 ± 0,3	4,7 ± 0,3	3,0 ± 0,3	260
<b>t = 60</b>	5,0 ± 0,6	1,8 ± 0,3	4,9 ± 0,6	1,8 ± 0,3	464
<b>t = 90</b>	2,0 ±	1,1 ± 0,3	2,0 ± 0,5	1,0 ± 0,3	248
<b>t = 120</b>	1,5 ± 0,4	1,0 ± 0,2	1,5 ± 0,4	0,9 ± 0,2	207
<b>t = 150</b>	±	±	±	±	±
<b>t = 180</b>	0,6 ±	0,5 ±	0,6 ±	0,5 ±	120

## ANEXO E

**Microanálise das cargas:** As Tabelas E.1 – E.4 a seguir contém as composições aproximadas das cargas naturais levando em conta os elementos identificados em cada uma.

Tabela E.1: Relação e porcentagem dos compostos metálicos presentes no amido.

<b>Elemento</b>	<b>% elemento</b>	<b>% atômica</b>
N	84,2	87,0
O	12,9*	11,6*
Si	2,1	1,1
K	0,6*	0,2*
Ca	0,2*	0,1*
Total	100,0	100,0

Tabela E.2: Relação e porcentagem dos compostos metálicos presentes na casca de mandioca.

<b>Elemento</b>	<b>% elemento</b>	<b>% atômica</b>
N	80,9	90,9
Na	1,2	0,9
Mg	1,2	0,8
Al	2,2	1,3
Si	3,5	1,9
Cl	0,2*	0,1*
K	4,5	1,8
Ca	4,8	1,9
Fe	1,5	0,4
Total	100,0	100,0

Tabela E.3: Relação e porcentagem dos compostos metálicos presentes na fibra de coco.

<b>Elemento</b>	<b>% elemento</b>	<b>% atômica</b>
N	82,4	90,7
O	1,1*	1,1*
Na	1,5*	1,0*
Mg	0,8*	0,5*
Al	0,9*	0,5*
Si	7,1	3,9
Cl	0,3*	0,1*
K	4,1	1,6
Fe	1,9*	0,5*
Total	100,0	100,0

Tabela E.4: Relação e porcentagem dos compostos metálicos presentes na farinha de madeira.

<b>Elemento</b>	<b>% elemento</b>	<b>% atômica</b>
N	90,5	95,6
Na	1,0*	0,6*
Al	1,0*	0,5*
Si	2,6	1,4
K	2,5	0,9
Ca	2,4	0,9
Total	100,0	100,0