

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

**“Desenvolvimento de compósitos poliméricos baseados em  
matriz biodegradável e nanozeólitas”**

**FÁBIO PLOTTEGHER\***

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de São Carlos, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de **Mestre em Química**, com ênfase em Físico-Química.

**Orientador: Dr. Cauê Ribeiro de Oliveira**

**\*Bolsista CAPES**

**SÃO CARLOS – SP**

**2010**

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

P729dc

Plotegher, Fábio.

Desenvolvimento de compósitos poliméricos baseados em matriz biodegradável e nanozeólitas / Fábio Plotegher. -- São Carlos : UFSCar, 2010.  
68 f.

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

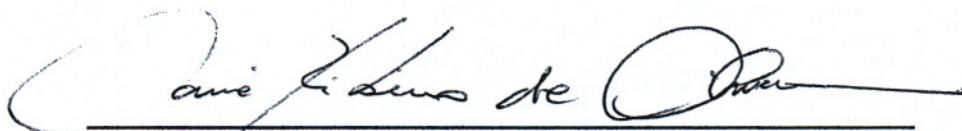
1. Físico-química. 2. Zeólita. 3. ZSM-5. 4. Compósitos. 5. Amido termoplástico. I. Título.

CDD: 541.3 (20ª)

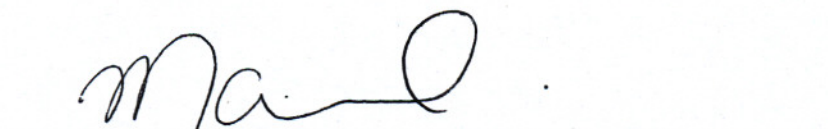
**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
*Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia*  
*Departamento de Química*  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**  
**Curso de Mestrado Acadêmico**

---


*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de dissertação de mestrado acadêmico do candidato **Fábio Plotegher**, realizada em 27 de setembro de 2010:*

  
\_\_\_\_\_

Dr. Cauê Ribeiro de Oliveira

  
\_\_\_\_\_

Profa. Dra. Mariselma Ferreira

  
\_\_\_\_\_

Prof. Dr. Emerson Rodrigues de Camargo

*Dedico este trabalho primeiramente a Deus, minha força maior. Aos meus pais, Reinã e Lenice, pelo apoio incondicional, dedicação e compreensão, em todos os passos de minha vida. Ao meu irmão Fernando por fazer parte desta família maravilhosa.*

*“A mente que se abre a uma nova idéia,  
jamais voltará ao seu tamanho original”*

*(Albert Einstein).*

## AGRADECIMENTOS

- ✓ Este trabalho só pôde ser realizado por meio da colaboração, tanto profissional, como afetiva de muitas pessoas. Aqueles que, de alguma forma contribuíram para a construção deste trabalho, quero expressar meus sinceros agradecimentos.
- ✓ A Deus, por ser minha força maior, obrigado por cada dia de minha vida.
- ✓ Aos meus pais, Reinã e Lenice, pelo apoio nas horas mais difíceis de minha vida, pelos conselhos e compreensão nas decisões que tomei, pelo amor que nunca me faltou, muito obrigado, eu amo vocês.
- ✓ Ao meu irmão Fernando, por completar a nossa família, deixando-a mais forte e feliz a cada dia.
- ✓ Aos meus grandes amigos, Paulo Mayer, Helton Scherer, Bernardo Ordonez, Edgar Chassot, Wilkson Sidney e Rodrigo Azevedo que, apesar da distância, nunca faltaram em minha vida e sempre estão dispostos a dividir uma boa conversa e uma gelada.
- ✓ À Fundação Pio XII de Barretos, em especial aos Dr. Gilberto Colli e Dra. Iara Zapparoli, pelo atendimento, atenção e profissionalismo sem igual.
- ✓ Aos amigos(as), Fábio Mostasso, Daniel Turini, Mariangela Hungria, Eriana Barreto, Ligia Schueire, Lílian Mostasso, Elen de Paula, Taila Vedovati e Alan Alves Pereira, que fiz em Londrina e estão sempre presentes.
- ✓ Aos professores do Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina que me ensinaram muito sobre essa ciência fabulosa: a Química.
- ✓ Ao Dr. Cauê Ribeiro de Oliveira pela orientação, oportunidade, ensinamentos, paciência e, sobretudo pela confiança depositada em minha pessoa. Muito obrigado!
- ✓ Aos professores Dra. Lúcia Helena Mascaro Sales (DQ-UFSCar), Dr. André Farias de Moura (DQ-UFSCar), Dra. Mariselma Ferreira (UFABC) e Dr. Emerson Rodrigues de Camargo (DQ-UFSCar), pelas contribuições nas bancas de qualificação e defesa do mestrado.

- ✓ A minha “irmãzinha” Ediane Scherer, por me receber em São Carlos e pelas ajudas com as zeólitas.
- ✓ Ao amigo Thiago Faheina, pelo apoio e esclarecimento de dúvidas sobre as zeólitas que surgiram durante o processo deste trabalho.
- ✓ À Mariana C. M. Carneiro, pelas explicações e a valiosa ajuda nas análises estatísticas.
- ✓ Ao LIEC, em especial aos técnicos Adriana e Rorivaldo pelas análises de BET e MEV, prestadas com muita agilidade.
- ✓ Ao Lúcio e Ulisses, por montarem comigo a república e dividir as dívidas, piadas e noites de estudo em claro, e geladas no “bar do toco”.
- ✓ Aos colegas das oficinas mecânicas, Jorge e Godoy (EMBRAPA), e Oscar (DEQ-UFSCar), pela ajuda na construção dos reatores hidrotérmicos.
- ✓ Aos colegas de grupo: Tânia “feia”, Gabi Byzinsky, Gabi “big head”, Rogério “royal”, Elias “maluco”, Vagner “romerito”, Henrique “piauí”, Rodrigo, Eduardo, Marcos “goiaba”, Adriel “johnny”, Bruno, Juliano “torrinha”, Elaine “doida”, Vanessa, César, Fause, Márcia, Juliano e Waldir, por formarem uma equipe científica de muita competência.
- ✓ Aos amigos fixos do happy-hour de quinta “15 pras 6”: Giovanni e Mattêo.
- ✓ Aos colegas da Embrapa: Francielli, Cristiany, Caroline, Clarisse, Rafaella, Alexandra, Tassiane, Juliana, Thais, Fabiana, Gabi, Jackeline, Francys, Fernanda, Maria Alice, Lílian, Elisangela, Eliangela, Martinha, Willian, Matheus e Humberto, pela alegria do dia-a-dia e divisão de conhecimentos.
- ✓ Aos funcionários e técnicos dos laboratórios da Embrapa, em especial, a Silviane, Adriana, Joana e Renê que dão suporte e integram o grupo de pesquisa.
- ✓ Ao Programa de Pós Graduação em Química da UFSCar, professores e funcionários, em especial às secretárias Cristina, Luciani e Ariane, pela prestatividade e esclarecimentos.
- ✓ A CAPES, pela bolsa concedida.

## RESUMO

DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS BASEADOS EM MATRIZ BIODEGRADÁVEL E NANOZEÓLITAS: As exigências do mercado atual fazem com que a agroindústria brasileira busque melhorias nos processos e novos materiais a fim de diminuir o desperdício, a poluição e a contaminação biológica. Principalmente materiais que sejam mais facilmente degradados por meio da ação de microorganismos ou fatores abióticos. Sabe-se que os plásticos sintéticos atuais são de difícil degradação e uma alternativa para a diminuição do seu uso e por consequência a contaminação do meio ambiente é a introdução de plásticos biodegradáveis tal como o amido termoplástico (TPS). Sendo assim, objetivou-se neste trabalho o desenvolvimento de nanocompósitos de TPS, buscando condições para a incorporação de nanozeólitas (ZSM-5) que pudessem conferir propriedades relacionadas ao controle de hidrofiliicidade. O trabalho teve início na construção de reatores hidrotérmicos para a padronização da zeólita. O gel de síntese teve como base uma proporção molar já estudada ( $\text{Al}_2\text{O}_3:60\text{SiO}_2:11\text{TPAOH}:900\text{H}_2\text{O}$ ). O tratamento hidrotérmico foi feito de cinco formas diferentes, variando temperatura (100, 150 e 200°C) e tempo (24, 48 e 72 horas). As cinco amostras foram caracterizadas por difração de raios X, fisissorção de nitrogênio, análise de tamanho de partículas por espalhamento de luz e microscopia eletrônica de varredura de alta resolução. A melhor condição de formação da fase zeolítica foi de 200°C por 24 horas. Esta síntese foi repetida e caracterizada por quatro vezes para a obtenção das 27g de nanozeólitas a serem utilizadas na obtenção do compósito polimérico. As composições de amido termoplástico e nanozeólita foram feitas em um reômetro de torque com proporções em massa de 0, 2, 4, 6, 8 e 10% de ZSM-5 em TPS, mantendo fixa a massa final da mistura em 45 g. As análises termogravimétricas dos filmes mostraram que o aumento da carga de nanozeólita na matriz polimérica não houve mudanças nas temperaturas dos eventos em que ocorrem as perdas de massa. Os resultados das análises térmicas dinâmico-mecânica mostraram que não houve variações significativas nas temperaturas de transições vítreas tanto do glicerol como do amido, que foram influenciadas pelo aumento da relação glicerol/amido. As análises de resistência à tração mecânica mostraram que até 6% de zeólita adicionada não há comprometimento das propriedades mecânicas dos filmes, já acima ocorre um abaixamento no módulo elástico do compósito e consequentemente um aumento na deformação do material causado também pela variação na relação entre glicerol e amido. A análise estatística de variância para esse experimento comprovou essa suposição. A pervaporação ao vapor de água mostrou que o aumento da carga de zeólita na matriz polimérica facilitou a passagem de água pela matriz polimérica, isto devido à presença dos canais característicos da zeólita. A análise estatística de variância mostrou que a variação mais significativa foi a de 10% de zeólita adicionada. Por meio desses estudos pode-se observar que é possível a incorporação de zeólita em amido termoplástico utilizando os mesmos equipamentos utilizados no processamento dos plásticos sintéticos. Esse estudo também mostrou que a incorporação da zeólita modificou a hidrofiliicidade do material facilitando a passagem do vapor de água através dos canais da zeólita.



## ABSTRACT

DEVELOPMENT OF POLYMER COMPOSITES BASED ON BIODEGRADABLE MATRIX AND NANOZEOLITES: The current market demands make with what Brazilian agribusiness search improvements in processes and new materials to reduce waste, pollution and biological contamination. Mainly materials that more are easily degraded by the action of microorganisms or abiotic factors. It is known that the synthetic plastics are difficult to degrade and one alternative to decrease their use and hence the contamination of the environment is the introduction of biodegradable plastics such as thermoplastic starch (TPS). Thus, this study aimed to develop nanocomposites of TPS, seeking conditions for the incorporation of nanozeolites (ZSM-5) that could confer properties related to control hydrophilicity. The work started in the construction of hydrothermal reactors for the standardization of zeolite. The synthesis gel was based on a molar ratio that has been already studied ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ :  $60\text{SiO}_2$ :  $11\text{TPAOH}$ :  $900\text{H}_2\text{O}$ ). The hydrothermal treatment was done in five different ways, varying temperatures (100, 150 and 200°C) and time (24, 48 and 72 hours). The five samples were characterized by X-ray diffraction, nitrogen physisorption, particle size analysis by light scattering and scanning electron microscopy at high resolution. The best condition of formation of zeolite phase was 200°C for 24 hours. This synthesis was repeated and characterized by four times to obtain 27g of nanozeolites to be used to obtain the composite processing. The compositions of thermoplastic starch and nanozeolite were made in a torque rheometer with mass ratios of 0, 2, 4, 6, 8 and 10% ZSM-5 TPS, keeping fixed the final mass of the mixture, 45 g. Thermogravimetric analysis of films showed that the increased load of nanozeolites in the matrix polymer did not cause change in the temperatures of the events that occur in the mass losses. The results of dynamic mechanical thermal analysis showed no significant variations in glass transition temperatures of the glycerol and starch, which were influenced by the increase of ratio glycerol / starch. The analysis of tensile mechanics showed that up to 6% zeolite added there is no impairment of mechanical properties of films, above this value occurs a lower elastic modulus of the composite and consequently an increase in the deformation of the material also caused by variations in the relationship between ratio glycerol and starch. Statistical analysis of variance for this experiment confirmed the previous supposition. The pervaporation water vapor showed that the increased load of zeolite in the polymer matrix facilitated the passage of water through the polymer matrix due to the presence of the channels characteristic of the zeolite. Statistical analysis of variance showed that the most significant change was the 10% zeolite added. Through these studies we can see that it is possible to incorporate zeolite in thermoplastic starch using the same equipment used in processing of synthetic plastics. This study also showed that the incorporation of zeolite modified the hydrophilicity of the material facilitating the passage of water vapor by the matrix polymer by channels of zeolite.

## PUBLICAÇÕES DESTE TRABALHO

### Comunicado técnico.

PLOTEGHER, F.; RIBEIRO, C.; **Síntese e caracterização da zeólita ZSM-5, para o uso em sistemas de adsorção química.** Comunicado técnico n° 107, São Carlos – SP, 2009.

### Resumos expandidos em anais de congressos.

PLOTEGHER, F.; RIBEIRO, C.; **Synthesis and characterization of zeolite ZSM-5 for use in chemical adsorption systems in agriculture.** Apresentado no International Conference on Food and Agriculture Applications of Nanotechnologies, NanoAgri 2010, Águas de São Pedro – SP, 2010.

PLOTEGHER, F.; RIBEIRO, C.; **Study on incorporation of nanozeolite ZSM-5 in thermoplastic starch.** Apresentado no International Conference on Food and Agriculture Applications of Nanotechnologies, NanoAgri 2010, Águas de São Pedro – SP, 2010.

PLOTEGHER, F.; RIBEIRO, C.; **Síntese e caracterização da zeólita MFI tipo ZSM-5, para o uso em sistemas de troca iônica e adsorção química.** Apresentado na 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia – SP, 2010.

PLOTEGHER, F.; RIBEIRO, C.; **Síntese e caracterização da zeólita tipo ZSM-5, utilizando reator hidrotermal e reagentes de baixo custo.** Apresentado no V Workshop da Rede de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio, São Carlos – SP, 2009.

## ÍNDICE

<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	<b>vi</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>viiviii</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ix</b>
<b>PUBLICAÇÕES DESTE TRABALHO</b> .....	<b>x</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	<b>xiii</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS</b> .....	<b>xiii</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS</b> .....	<b>xvi</b>
<b>CAPÍTULO I</b> .....	<b>1</b>
Introdução .....	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO II</b> .....	<b>3</b>
Revisão Bibliográfica .....	<b>3</b>
2.1 – Polímeros Biodegradáveis.....	<b>3</b>
2.2 – O Amido Granular .....	<b>5</b>
2.3 – O Amido Termoplástico (TPS).....	<b>7</b>
2.4 – Nanocompósitos.....	<b>8</b>
2.5 – As Zeólitas – História, Estrutura e Principais Características .....	<b>10</b>
<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>18</b>
<b>CAPÍTULO III</b> .....	<b>19</b>
Materiais e Métodos .....	<b>19</b>
3.1 – Reator Hidrotérmico e Controlador de Temperatura .....	<b>19</b>
3.2 – Padronização da Síntese da Zeólita NaZSM-5 .....	<b>21</b>
3.2.1 – Cristalinidade por Difração de Raios X (DRX).....	<b>22</b>
3.2.2 – Área Superficial por Fisissorção de Nitrogênio .....	<b>23</b>
3.2.3 – Tamanho de Partículas por Espalhamento Dinâmico de Luz .....	<b>23</b>
3.2.4 – Morfologia por Microscopia Eletrônica de Varredura .....	<b>24</b>
3.3 – Misturas de Amido Termoplástico e Zeólita .....	<b>25</b>
3.3.1 – Preparação dos Filmes e Corpos de Prova .....	<b>27</b>
3.3.2 – Análise Termogravimétrica (TGA) .....	<b>28</b>
3.3.3 – Análise Térmica Dinâmico – Mecânica (DTMA).....	<b>28</b>
3.3.4 – Análise de Resistência Mecânica .....	<b>29</b>

3.3.5 – Permeabilidade a Vapor de Água .....	30
<b>CAPÍTULO IV.....</b>	<b>32</b>
Resultados e Discussão .....	32
4.1 – Construção dos Reatores Hidrotérmicos .....	32
4.2 – Caracterização da Zeólita ZSM-5 .....	33
4.2.1 – Difração de Raios X.....	33
4.2.2 – Fissiorção de Nitrogênio .....	36
4.2.3 – Tamanho de Partículas por Espalhamento Dinâmico de Luz.....	37
4.2.4 – Morfologia das Amostras por Microscopia Eletrônica de Varredura.....	38
4.2.5 – A Síntese I de 200 °C por 24 horas.....	41
4.3 – Misturas de Amido Termoplástico e Zeólitas .....	42
4.3.1 – Os Filmes e Corpos de Prova .....	42
4.3.2 – Análise Termogravimétrica.....	44
4.3.3 – Caracterização Térmica Dinâmico - Mecânica (DMTA).....	47
4.3.4 – Testes de Tração Mecânica .....	50
4.3.5 – Teste de Pervaporação a Vapor de Água .....	54
<b>CAPÍTULO V.....</b>	<b>56</b>
Conclusões Gerais .....	56
<b>CAPÍTULO VI .....</b>	<b>57</b>
Sugestões para Trabalhos Futuros .....	57
<b>CAPÍTULO VII.....</b>	<b>58</b>
Referências Bibliográficas .....	58
<b>ANEXO I.....</b>	<b>67</b>
Dados dos Resultados do Teste de Tração Mecânica .....	67

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 2.1:</b> Estrutura multiescalar do amido: (a) grânulos de amido, (b) anéis de crescimento amorfo e cristalino, (c) lamelas cristalinas e amorfas, (d) blocos de crescimento, (e) duplas hélices de amilopectina formando lamelas cristalinas, (f) outra representação dos nanocristais de amilopectina, (g) estrutura molecular da amilopectina e (h) estrutura molecular da amilose. (adaptado de LE CORRE et al, 2010).	5
<b>Figura 2.2:</b> Representação estrutural química da amilose.	6
<b>Figura 2.3:</b> Representação estrutural química da amilopectina.	6
<b>Figura 2.4:</b> Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura, o amido granular e a fase contínua do amido termoplástico após processamento (adaptado de CORRADINI et al, 2007).	7
<b>Figura 2.5:</b> Possíveis dispersões de partículas lamelares na matriz polimérica: nos nanocompósitos em que as partículas são esfoliadas é, de longe, o sistema com melhores resultados se comparado as partículas floculadas (adaptado de LE CORRE et al, 2010).	9
<b>Figura 2.6:</b> Esquema ilustrativo de uma unidade básica de construção das zeólitas.	11
<b>Figura 2.7:</b> Esquema ilustrativo mostrando as unidades básicas na estrutura de zeólitas e o cátion ( $M^+$ ) compensando a carga negativa gerada ao redor do átomo de Al (MARTINS e CARDOSO, 2006).	12
<b>Figura 2.8:</b> Estruturas das zeólitas LTA (linde type A), MFI (ZSM-5), FAU (faujasite) e DON (UTD-1) respectivamente, e seus anéis com 8, 10, 12 e 14 átomos T. (BAERLOCHER et al., 2001, McCUSKER et al, 2001).	13
<b>Figura 2.9:</b> A organização dos tetraedros $TO_4$ na formação da estrutura da zeólita ZSM-5. (a) Lâminas, (b) agrupamento das lâminas (BAERLOCHER et al. 2001).	15
<b>Figura 2.10:</b> Estrutura tridimensional de poros na zeólita ZSM-5 (a) (adaptado de SCHERER, 2009), (b) estrutura tridimensional feita por computação gráfica (RÖHN, 2008).	16
<b>Figura 3.1:</b> Modelo esquemático dos jarros e tampa com termopar do sistema hidrotermal montado.	19
<b>Figura 3.2:</b> Vista superior do bloco de aquecimento.	20
<b>Figura 3.3:</b> Esquema do circuito interno da unidade de controle de potência.	21
<b>Figura 3.4:</b> Vista da câmara interna do misturador Haake e seus rotores.	26
<b>Figura 3.5:</b> Molde para preparação de corpos de prova para ensaios mecânicos de tensão x deformação (adaptado de TEIXEIRA, 2007).	27
<b>Figura 3.6:</b> Modelo esquemático (corte transversal) e fotografia lateral e superior do sistema montado.	31

<b>Figura 4.1:</b> Parte do sistema hidrotermal construído: (a) autoclave e (b) bloco de aquecimento.....	32
<b>Figura 4.2:</b> Controlador de potência, vista interna (a) e o sistema montado em teste a 200°C (b). .....	33
<b>Figura 4.3:</b> Perfil padrão da zeólita MFI - ZSM-5 (TREACY e HIGGINS, 2001; BAERLOCHER e McCUSKER, 2008) e padrões obtidos dos difratogramas das cinco condições de síntese propostas. ....	34
<b>Figura 4.4:</b> Distribuição do tamanho de partículas por espalhamento dinâmico de luz. ....	37
<b>Figura 4.5:</b> Micrografias da síntese I, de maior intensidade dos picos de difração. ....	39
<b>Figura 4.6:</b> Micrografias da síntese II, agregados de partículas disformes. ....	39
<b>Figura 4.7:</b> Micrografias da síntese IV, agregados de partículas disformes com alta rugosidade. ....	40
<b>Figura 4.8:</b> Micrografias da síntese III, partículas cristalinas em meio à sílica amorfa. ....	40
<b>Figura 4.9:</b> Micrografias da síntese V, partículas cristalinas em meio à sílica amorfa. ....	40
<b>Figura 4.10:</b> Difratograma de raios x da mistura final das repetições da síntese I.....	41
<b>Figura 4.11:</b> Micrografias da mistura final das repetições da síntese I.....	42
<b>Figura 4.12:</b> Reometria das composições durante o processamento.....	43
<b>Figura 4.13:</b> Corpos de prova utilizados nas análises de DMTA. ....	43
<b>Figura 4.14:</b> Corpos de prova utilizados nas análises de tração mecânica.....	44
<b>Figura 4.15:</b> Filmes das composições de amido/ZSM-5.....	44
<b>Figura 4.16:</b> Análise termogravimétrica (ATG) e derivada da massa (DTG) do amido in natura.....	45
<b>Figura 4.17:</b> Análise termogravimétrica (ATG) e derivada da massa (DTG) das composições de amido termoplástico com zeólita.....	46
<b>Figura 4.18:</b> Curvas Tan $\delta$ das análises de DMTA das composições. ....	48
<b>Figura 4.19:</b> Comportamento térmico dinâmico mecânico das composições....	49
<b>Figura 4.20:</b> Comportamento termoplástico em um ensaio mecânico.....	50
<b>Figura 4.21:</b> Curvas de tensão-deformação para as composições de amido termoplástico e zeólitas. ....	52
<b>Figura 4.22:</b> Valores médios dos parâmetros analisados das composições no teste de tração mecânica. ....	53
<b>Figura 4.23:</b> Análise estatística de variância para o experimento de tração mecânica. ....	54
<b>Figura 4.24:</b> Análise estatística de variância para o experimento de pervaporação. ....	55

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 2.1:</b> Característica de amidos de várias fontes naturais (VALDEJAO e JANSON, 1996; ALVÉROUS, 2004). .....	5
<b>Tabela 3.1:</b> Condições dos tratamentos hidrotérmicos de síntese da zeólita. ...	22
<b>Tabela 3.2:</b> Quantidade dos componentes das misturas. ....	26
<b>Tabela 4.1:</b> Propriedades de superfície das amostras sintetizadas. ....	36
<b>Tabela 4.2:</b> Tamanho estimado das partículas. ....	38
<b>Tabela 4.3:</b> Regiões de variação da massa do amido in natura. ....	45
<b>Tabela 4.4:</b> Massa residual das composições de TPS/ZSM-5. ....	47
<b>Tabela 4.5:</b> Permeabilidade a vapor de água, valores médios. ....	54

**LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS**

$\lambda$  – Comprimento de onda

$\phi$  – Diâmetro

AIP – Isopropóxido de alumínio

ASTM – American Society for Testing and Materials

DMTA – Análise Térmica Dinâmico – Mecânica

DTG – Derivada da curva TG

E' – Módulo elástico

E'' – Módulo de dissipação

FEG – Field emission gun.

LIEC – Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

P – Pressão

PLA – Poli (ácido láctico)

P<sub>o</sub> – Pressão inicial

rpm – Revoluções por minuto

tan  $\delta$  – Tangente de perda

TEOS – Tetraetilortosilicato

T<sub>g</sub> – Temperatura de transição vítrea

TGA – Análise termogravimétrica

TPABr – Brometo de tetrapropilamônio

TPAOH – Hidróxido de tetrapropilamônio

TPS – Amido termoplástico (Thermoplastic Starch)

WVTR – Water vapor transmission rate

$\theta$  – Ângulo de Bragg



## CAPITULO I

### INTRODUÇÃO

As atuais exigências de mercado fazem com que a agroindústria brasileira busque melhorias nos processos de produção, visando melhorias na produtividade, qualidade e competitividade. Internacionalmente, as exigências são ainda maiores e em muitos casos ultrapassam as características do produto em si, englobando os processos de produção, tendo a diminuição dos impactos ambientais como um fator preponderante para o consumidor final. Paralelamente, o foco em procedimentos industriais de sanidade e redução de contaminação biológica, principalmente na indústria alimentícia, vem se destacando tanto na mídia quanto em trabalhos de pesquisa (PADULA e CUERVO, 2004). Na indústria de polímeros esta é uma preocupação legítima, tanto pelo alto uso de embalagens para alimentos, como pelo fato de serem, muitas vezes estáveis, gerando resíduos de difícil degradação. Alguns podendo levar mais de 100 anos para sua completa degradação (CANTO, 1996). São, portanto, potenciais vetores de proliferação de microorganismos quando contaminados, quer seja na produção quanto no seu uso.

Atualmente, na área de embalagens, vários estudos estão focados em sistemas poliméricos biodegradáveis como alternativas ambientalmente corretas e adequadas a processos de sanitização, pelo seu rápido descarte. Muitos tipos de polímeros biodegradáveis provenientes da biomassa vêm sendo estudados, tais como: a celulose e seus derivados (REGIANI et al, 2000), o amido (LORCKS, 1998; AVÉROUS, 2004), a quitina e quitosana (OSMAN et al, 2001), que são polímeros naturais baseados em precursores polissacarídicos (AMASS et al, 1998).

No entanto, apesar destes materiais permitirem o descarte direto, a origem natural (vegetal) destes materiais muitas vezes dificulta a padronização de propriedades como resistência mecânica e permeabilidade a gases, sendo freqüentes os problemas relacionados à reprodutibilidade destas propriedades. Uma forma de minimizar esses problemas é a utilização dos polímeros por meio da formação de nanocompósitos (KOJIMA et al, 1993; LAN et al, 1994; SOZER e KOKINI, 2009), que são considerados todos aqueles nos quais duas ou mais fases

de origens distintas coexistem em escala pelo menos micrométrica, com interfaces bem definidas.

Os primeiros estudos foram feitos com sistema polímero-argila, demonstrando excelente ganho nas propriedades mecânicas do novo material (LAN e PINNAVAIA, 1994; WU e LERNER, 2003). Esses ganhos significativos motivaram estudos em outros nanocompósitos, como a adição de nanotubos, nanofibras (SCHMIDT e MALWITZ, 2003), sílica e outras nanopartículas, ainda visando aumento nas propriedades mecânicas finais do compósito (AMALVY et al, 2005; LE CORRE et al, 2010).

Assim, este trabalho é uma contribuição sobre os estudos de formação de nanocompósitos polímero/cerâmica, mais especificamente nanocompósitos de amido termoplástico e zeólitas, a fim de compreender acerca dos fenômenos de interface associados a estes materiais. E, a partir destes conhecimentos, discutir sobre uma possível aplicação desses nanocompósitos carregados com tais partículas. Desta forma, pretende-se contribuir com o conhecimento sobre a físico-química das interfaces material orgânico – inorgânico e adicionalmente, propor alternativas para o uso deste conhecimento em polímeros biodegradáveis.

## Capítulo II

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1 – POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS.

O impacto ambiental oriundo dos resíduos de plásticos é uma preocupação global, e os métodos atuais de eliminação destes plásticos ainda são limitados. A incineração pode gerar gases tóxicos poluindo o ar e os métodos de reciclagem muitas vezes são onerosos e demandam muita energia, se comparados ao processo de fabricação desse material. Além do petróleo, muitos outros recursos naturais são finitos e a cada dia essas reservas ficam mais exauridas. Será importante encontrar materiais duráveis para a substituição aos plásticos sintéticos atuais. O contínuo interesse público para o problema tem estimulado a investigação e o interesse em polímeros biodegradáveis, como uma alternativa aos polímeros de difícil degradação, tais como polietileno e poliestireno, etc. (JANSSEN e MOSCICKI, 2009).

A biodegradação, de modo geral, é um processo natural em que substâncias orgânicas expostas ao ambiente são decompostas em moléculas mais simples e entram novamente nos ciclos naturais, como o do carbono, nitrogênio e enxofre. Na biosfera os agentes responsáveis pelos processos biodegradativos são os microorganismos vivos. O conceito de biodegradabilidade pode ainda considerar fatores abióticos tais como foto-degradação, oxidação e hidrólise, que podem alterar o polímero devido a fatores ambientais (AMASS et al. 1998).

Vários polímeros biodegradáveis veem sendo sintetizados e estudados. Segundo Chandra e Rustgi (1998), eles podem ser classificados em três categorias: polímeros com cadeias carbônicas, polímeros com cadeias hidrolisáveis e os polímeros naturais ou biopolímeros.

Os polímeros com cadeias carbônicas são, na maioria, polímeros vinílicos que não são susceptíveis à hidrólise, sendo degradados por meio de reação de oxidação, geralmente com ação de catalisadores ou grupos fotosensíveis.

Exemplos de polímeros vinílicos degradáveis são poli(álcool vinílico) e poli(acetato de vinila).

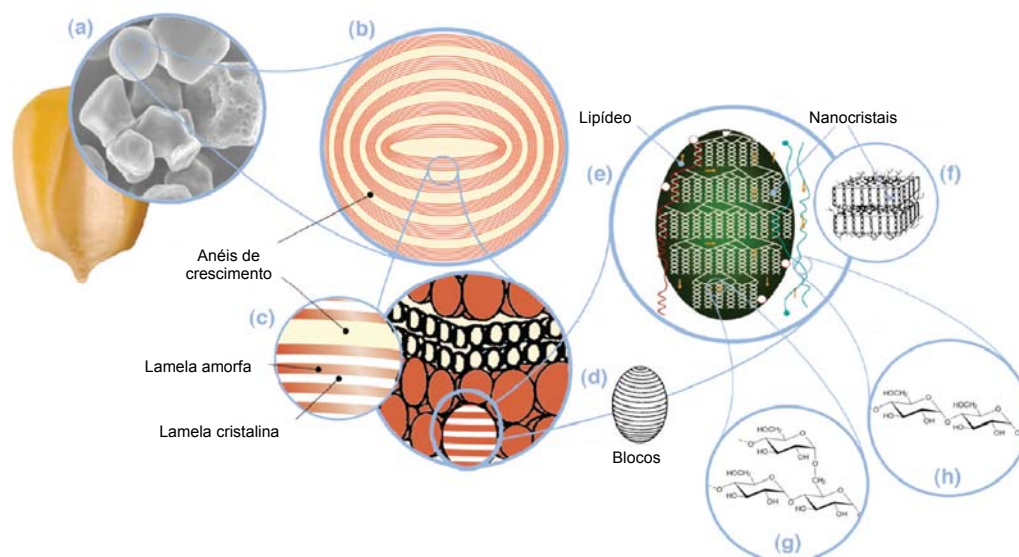
Os polímeros com cadeias hidrolisáveis possuem ao longo de sua cadeia carbônica heteroátomos tais como, oxigênio e nitrogênio. Esses heteroátomos constituem pontos de ataque para que ocorra a quebra da cadeia. São exemplos os poliésteres (PGA e PCL), poliuretanas modificadas, poliureas e polianidridos dentre outros.

Os polímeros naturais ou biopolímeros são definidos como polímeros formados durante os ciclos de crescimento de animais e plantas. Eles são produzidos dentro das células por meio de processos metabólicos (JANSSEN e MOSCICKI, 2009) e dessa classe de polímero provenientes da biomassa, existem importantes exemplos a serem citados:

A celulose é um polímero natural de grande importância industrial, principalmente no setor de embalagens de papel e papelão, na indústria de construção civil e de móveis como madeira (MANO e MENDES, 1999). É um polissacarídeo oriundo de diversas fontes vegetais, como por exemplo, algodão, bagaço de cana-de-açúcar, juta, sisal, madeira, dentre outros (ORTS et al., 2005), sendo a madeira a principal entre estas fontes citadas, com teor de celulose de 45 a 50% em massa. Outro exemplo, o poli(ácido láctico) ou PLA, é um poliéster biodegradável obtido a partir da fermentação de açúcares por bactérias, estão sendo pesquisados para aplicações em medicina e tem por características principais, boa processabilidade e resistência mecânica comparada a alguns polímeros convencionais (MARTIN e AVÉROUS, 2001; KE e SUN, 2003). E o amido é um dos polímeros biodegradáveis mais estudados, é o principal polissacarídeo encontrado em sementes de milho, tubérculos e raízes (batata e mandioca) e caules de outras plantas. É, portanto, oriundo de agro-fontes renováveis podendo ser facilmente obtido. Uma de suas características principais é ser um polímero muito hidrofílico, e tal propriedade influencia negativamente no desempenho mecânico do material (AVÉROUS e HALLEY, 2009).

## 2.2 – O AMIDO GRANULAR.

O amido e a celulose são as principais fontes de polissacarídeo das plantas é encontrado principalmente em sementes, raízes e tubérculos. É formado por grânulos que possuem em sua constituição (98 a 99% da base seca) dois polissacarídeos: a amilose e a amilopectina cuja proporção varia de acordo com a fonte vegetal (VALDEJAO e JANSON, 1996; ALVÉROUS, 2004). A Figura 2.1 mostra esquematicamente a organização dos grânulos e a Tabela 2.1 algumas diferenças entre as várias fontes de amido.

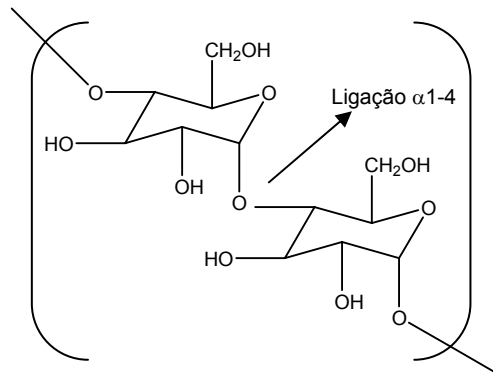


**Figura 2.1:** Estrutura multiescalar do amido: (a) grânulos de amido, (b) anéis de crescimento amorfo e cristalino, (c) lamelas cristalinas e amorfas, (d) blocos de crescimento, (e) duplas hélices de amilopectina formando lamelas cristalinas, (f) outra representação dos nanocristais de amilopectina, (g) estrutura molecular da amilopectina e (h) estrutura molecular da amilose. (adaptado de LE CORRE et al, 2010).

**Tabela 2.1:** Característica de amidos de várias fontes naturais (VALDEJAO e JANSON, 1996; ALVÉROUS, 2004).

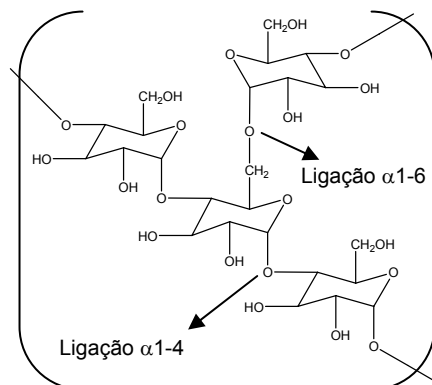
Fonte	Diâmetro do grânulo (µm)	Amilose (% em massa)	Amilopectina (% em massa)
Milho	5-25	26-28	72-73
Trigo	2-35	26-28	71-73
Arroz	3-8	30	70
Mandioca	5-30	14-18	86-82
Batata	15-100	20-25	82-80

A amilose consiste em um polímero essencialmente linear, composto por monômeros glicosídicos unidos por meio das ligações  $\alpha$ 1-4 dissacarídicas (Figura 2.2). Sua massa molar é da ordem de  $10^5$  a  $10^6$ g/mol e apresenta-se na forma helicoidal (Figura 2.1h) o que dificulta sua associação com outras cadeias (BULÉON et al., 1998; TESTER et al., 2004; MITRUS et al., 2009 e TAN et al, 2009).



**Figura 2.2:** Representação estrutural química da amilose.

A amilopectina é uma molécula ramificada maior que a amilose, também formada por unidades glicosídicas que contém a mesma ligação  $\alpha$ 1-4, porém, possuem em sua estrutura, ramificações através de ligações  $\alpha$ 1-6 dissacarídicas (Figura 2.3) e possui massa molecular da ordem de  $10^6$  a  $10^9$ g/mol (BULÉON et al., 1998; TESTER et al., 2004; MITRUS et al., 2009 e TAN et al, 2009).



**Figura 2.3:** Representação estrutural química da amilopectina.

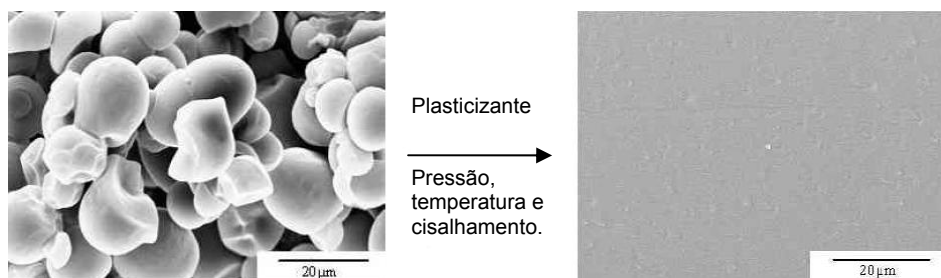
Como mostrado, a presença dos grupos hidroxilas confere ao amido uma alta capacidade hidrofílica. Apesar disto, a sua solubilidade em água fria é baixa devido as fortes ligações de hidrogênio que mantém as cadeias unidas. Porém, na presença da água e aquecimento, a água entra na estrutura dos grânulos e estruturas mais solúveis como a amilose se dissociam e se difundem para fora do grânulo. Este processo é conhecido como gelatinização, onde há um aumento na

viscosidade do meio. Essa temperatura ( $T_{gel}$ ) dependerá da origem botânica do amido ficando entre 60 a 75°C. Ao atingir esta temperatura os grânulos de amido são desestruturados e as regiões cristalinas desaparecem (PENG, 2007 e TAN et al, 2009).

### 2.3 – O AMIDO TERMOPLÁSTICO (TPS).

O amido em sua forma natural granular não possui características termoplásticas. Para adquirir tal característica, é necessário que ocorra a desestruturação dos grânulos e a formação de uma fase contínua como mostrada na Figura 2.4. Para isto, é necessária uma combinação de plastificante (água e/ou glicerol), pressão, energia mecânica (cisalhamento) sob temperaturas entre 90 a 180°C. Assim o material se torna fundido, podendo ser utilizado em equipamentos de injeção, extrusão e sopro, podendo ser moldado como os plásticos sintéticos. A partir desse processamento o amido passa a ser conhecido como amido termoplástico.

Na obtenção do amido termoplástico, utilizam-se técnicas industriais que em muitos casos, são as mesmas utilizadas no processamento dos plásticos comuns tais como: extrusão, injeção e moldagem, e misturadores (LE CORRE et al, 2010). Assim o material fundido passa a ser conhecido como amido termoplástico, TPS (do inglês, thermoplastic starch), amido desestruturado ou amido plastificado (AVÉROUS, 2004).



**Figura 2.4:** Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura, o amido granular e a fase contínua do amido termoplástico após processamento (adaptado de CORRADINI et al, 2007).

A presença de um agente plastificante se faz necessária, pois as temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ), que são as temperaturas que separam o comportamento sólido do comportamento líquido em um sólido amorfo, do grânulo

do amido e a temperatura de fusão do grânulo (seco) são maiores que a temperatura de decomposição. Portanto, o plastificante evita a decomposição do amido antes da desestruturação do grânulo abaixando a temperatura de transição vítrea do amido (NASHED et al, 2003). A água é adicionada na formulação juntamente com o plastificante para atuar mais como um agente de processo, possibilitando o inchaço e posterior desestruturação dos grânulos de amido (HULLEMAN et al, 1999). A resistência e a flexibilidade do amido termoplástico estão diretamente ligadas à adição de plastificantes não aquosos no processamento do material. Os mais utilizados são: açúcares e polióis, tal como o glicerol.

Por ser um material oriundo de agro-fontes renováveis e poder ser processado nos mesmos equipamentos de polímeros sintéticos convencionais, o amido termoplástico surge como uma alternativa ambientalmente correta para substituição parcial dos plásticos sintéticos, em aplicações que não requeiram um tempo longo de uso tais como, embalagens, potes para plantio, pratos descartáveis, etc. (WANG et al., 2003). No entanto como o seu desempenho é limitado, muitas estratégias não têm sido adotadas no intuito de controlar a higroscopicidade e melhorar sua resistência mecânica, para que esse material possa entrar no mercado em substituição aos plásticos sintéticos. Em alguns estudos, foram feitas blendas com outros polímeros (AVÉROUS e FRINGANT, 2001) e até mesmo modificações químicas na estrutura do amido com o objetivo de alterar sua afinidade pela água, devido aos inúmeros grupos hidroxila, porém estas modificações comprometem sua biodegradabilidade além do seu custo/benefício (WILLET et al, 1993). Atualmente, uma das formas mais promissoras na tentativa de controlar a hidrofiliabilidade deste material é o desenvolvimento de nanocompósitos deste polímero natural.

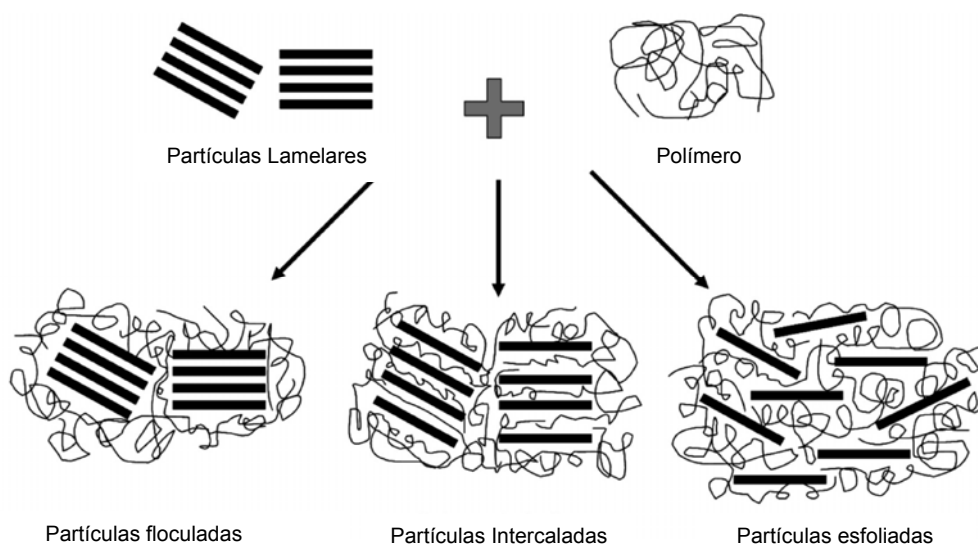
## **2.4 – NANOCOMPÓSITOS.**

Os nanocompósitos são sistemas formados por ao menos dois componentes em que um deles está, necessariamente, em escala nanométrica. Os nanocompósitos em geral, maximizam as propriedades conjugadas dos compósitos convencionais. Os primeiros trabalhos foram iniciados no começo dos anos 90 com estudos sobre incorporação de nanoargilas em polímero, demonstrando ganhos nas



propriedades de resistência mecânica desses novos materiais (WU et al, 1993, LAN et al, 1994).

O grande interesse por sistemas constituídos por argilas deve-se ao fato destas apresentarem ao menos uma dimensão nanométrica, lamelas com espessuras da ordem de 1nm com comprimentos acima dos 50nm (MURRAY, 2000). Isto permite altas áreas de interface com altos graus de interação com o polímero, resultando em um alto grau de reforço para baixas quantidades de argila incorporada como mostra a Figura 2.5.



**Figura 2.5:** Possíveis dispersões de partículas lamelares na matriz polimérica: nos nanocompósitos em que as partículas são esfoliadas é, de longe, o sistema com melhores resultados se comparado as partículas floculadas (adaptado de LE CORRE et al, 2010).

Estes aumentos nas propriedades conjugadas dos nanocompósitos de polímero/cerâmica motivaram, mesmo que minoritariamente, estudos com outros tipos de materiais, tais como: nanofibras de celulose, nanotubos de carbono, sílica nanométrica (AMALVY et al, 2005; LE CORRE et al, 2010). No entanto ainda há necessidade de compreensão dos fenômenos de superfície envolvidos na compatibilização de polímeros hidrofílicos e materiais inorgânicos em nanoescala, visto que até o momento, os estudos são enfocados nas propriedades de sistemas de grande porte.

Nanocompósitos de amido termoplástico com argilas já foram estudados e mostraram melhorias nas propriedades mecânicas, aumentando a resistência a tração e houve também uma diminuição da permeabilidade ao vapor de água (NING et al, 2008 e 2010). Os estudos conduzidos por Corradini (2004)

mostraram modificação nas propriedades mecânicas das blendas formadas por amido termoplástico e zeína. Com o aumento da carga de zeína houve um aumento na rigidez das blendas, causando aumento no módulo de elasticidade aumentando a resistência à tração e diminuindo a deformação por consequência. Já os estudos feitos por Teixeira (2007) mostraram que a incorporação de materiais inorgânicos como alumina e carbeto de silício além de deixarem os compósitos de amido termoplástico mais rígido houve também uma redução no caráter hidrofílico do TPS.

Desses estudos pioneiros pode-se então vislumbrar um cenário favorável quanto à modificação de polímeros naturais hidrofílicos com nanoestruturas que incluem além dos argilominerais, nanopartículas tais como: óxidos magnéticos, óxidos de grande absorção óptica, metálicas e no caso do presente estudo, as Zeólitas.

Esta gama de possibilidades abre perspectivas na obtenção de estruturas poliméricas com múltiplas funcionalidades, na qual os filmes para embalagens é apenas um dos focos dentre os vários possíveis.

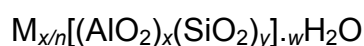
## **2.5 – AS ZEÓLITAS – HISTÓRIA, ESTRUTURA E PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS.**

A história das zeólitas teve início em 1756, quando o mineralogista sueco Axel Fredrick Cronstedt, descobriu a primeira zeólita natural, a *estilbita* ( $\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ), que intumescia quando aquecida. A esta nova classe de material Cronstedt batizou de “*zeólita*”, palavra de origem grega formada a partir dos termos *Zeo* (ferver) e *Lithos* (pedra), que quando aquecidas observava-se a eliminação de vapor de água, proveniente da evaporação de água adsorvida nos microporos deste material (MAESEN et al., 2001; FLANIGEN, 2001; GUISET et al., 2004).

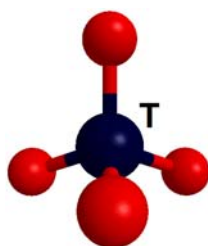
Em 1896, Friedel desenvolveu a idéia de que a estrutura das zeólitas consistia em algum tipo de esponja, depois de observar que vários líquidos como álcoois, clorofórmio e benzeno ficavam ocluídos em zeólitas hidratadas. Em 1909, Grandjean observou que a zeólita *chabazita* adsorvia amônia, ar, hidrogênio e outras moléculas gasosas. Em 1930, Taylor e Pauling determinam as primeiras estruturas cristalográficas de uma zeólita. Em 1932, McBain descreveu que, o termo “peneira

molecular” aplica-se a sólidos capazes de adsorver seletivamente moléculas cujo tamanho permitem sua entrada nos canais. Em meados dos anos 40, Barrer se torna o pioneiro em trabalhos de adsorção e síntese em zeólitas (BARRER, 1943 e 1944), em seguida ele apresenta a primeira classificação das zeólitas baseando-se no tamanho dos poros e em 1948 Barrer apresenta a primeira zeólita sintética, um análogo da zeólita mineral *mordenita* (FLANIGEN, 2001).

Quimicamente, as zeólitas são aluminossilicatos cristalinos hidratados que, geralmente contém metais alcalinos e alcalinos terrosos como compensadores de carga. Em geral, as zeólitas podem ser representadas por uma fórmula estrutural baseada em sua célula cristalográfica unitária, a menor unidade da estrutura representada por:



Sendo  $n$  a valência do cátion  $M$  e  $w$  o número de moléculas de água adsorvidas. A soma de  $x$  e  $y$  representam o número total de tetraedros  $SiO_4$  e  $AlO_4^-$  da cela unitária e  $y/x$  a razão atômica Si/Al, que pode variar desde o valor mínimo 1 até o infinito segundo a regra de Loewenstein. Estruturalmente, as zeólitas possuem um arranjo tridimensional formado a partir de tetraedros  $TO_4$  ( $T = Si$  ou  $Al$ ) como mostrado na Figura 2.6, ligados entre si por meio dos átomos de oxigênio formando subunidades e finalmente, grandes redes constituídas por blocos idênticos, as celas unitárias. (GUISNET e RIBEIRO, 2004).

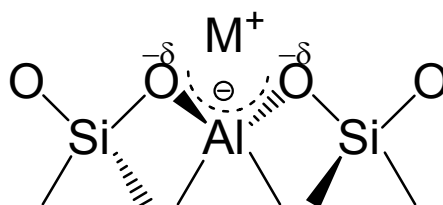


**Figura 2.6:** Esquema ilustrativo de uma unidade básica de construção das zeólitas.

A estrutura básica primária tetraédrica pode levar a formação de redes tridimensionais bastante diversificadas que geram sistemas porosos particulares e tornam as zeólitas importantes em processos de purificação, adsorção e catálise (FLANIGEN, 2001).

A cada unidade básica composta por  $AlO_4^-$  encontrada na rede leva ao surgimento de uma carga negativa, que é contrabalanceada por um cátion  $M^+$  (Figura 2.7). A proporção de alumínio na rede é portanto uma propriedade

extremamente importante, pois, afeta a distribuição da densidade de carga negativa da rede cristalina que, por conseqüência, afeta a capacidade de troca iônica, a densidade e força dos sítios ácidos de Brønsted, como também a estabilidade térmica, hidrofiliicidade/hidrofobicidade das superfícies interna e externa e as dimensões da cela unitária (BRAGA e MORGON, 2007).



**Figura 2.7:** Esquema ilustrativo mostrando as unidades básicas na estrutura de zeólitas e o cátion ( $M^+$ ) compensando a carga negativa gerada ao redor do átomo de Al (MARTINS e CARDOSO, 2006).

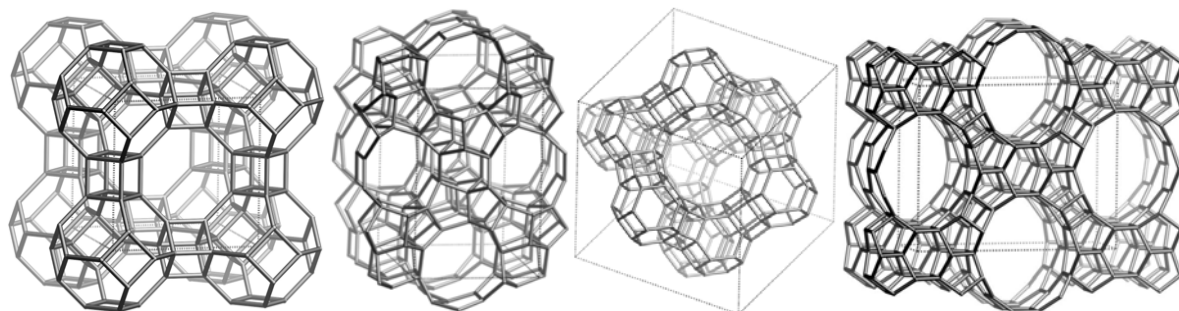
As zeólitas possuem uma estrutura porosa e uma rede de canais que permite a passagem de massa através dos espaços intracristalinos. No entanto, essa passagem é delimitada pelo diâmetro desses poros. Só poderão entrar ou sair do espaço intracristalino moléculas cujas dimensões são inferiores a um dado valor crítico, variando de uma zeólita a outra (GIANETTO, 1990).

A separação por adsorção, bem como a catálise, requer a difusão das moléculas através dos microporos das zeólitas. Assim, só se trabalha com zeólitas cujas aberturas de poros tenham pelo menos 8 átomos T ( $T = \text{Si}$  ou  $\text{Al}$ ), definidos pelo número de átomos T (8, 10, 12 e 14 átomos) presentes nas aberturas dos poros (GUINET e RIBEIRO, 2004), como demonstrado na Figura 2.8. A rigor, somente aluminossilicatos podem ser denominados de zeólitas, entretanto, devido à grande diversidade de composições disponíveis convencionou-se chamar a grande família de materiais micro e mesoporosos de peneiras moleculares (LUNA e SCHUCHARDT, 2001).

Desta forma, os microporos das peneiras moleculares podem ser classificados como:

- pequenos: aberturas com 8 átomos T, com diâmetro livre de 0,3 a 0,45nm.
- médios: aberturas com 10 átomos T, com diâmetro livre de 0,45 a 0,6nm.
- grandes: aberturas com 12 átomos T, com diâmetro livre de 0,6 a 0,8nm.
- supergrandes: aberturas com 14 átomos T, com diâmetro livre de 0,7 a 1nm.

Peneiras moleculares com poros maiores que 2,0 nm são classificadas como materiais mesoporosos (LUNA e SCHUCHARDT, 2001).



**Figura 2.8:** Estruturas das zeólitas LTA (linde type A), MFI (ZSM-5), FAU (faujasite) e DON (UTD-1) respectivamente, e seus anéis com 8, 10, 12 e 14 átomos T. (BAERLOCHER et al., 2001, McCUSKER et al, 2001).

As zeólitas naturais são formadas a partir da precipitação de fluídos contidos nos poros existentes em rochas sedimentares, por meio de ocorrências hidrotérmicas ou mesmo atividades vulcânicas. As condições de temperatura, pressão, disponibilidade dos íons, atividade iônica e pressão parcial do vapor d'água são alguns fatores que determinam a formação dos diferentes tipos de zeólitas naturais. (LUZ, 1995).

Os primeiros estudos publicados com zeólitas sintéticas foram feitos por Barrer meados da década de 40 do século XX. Esses estudos pioneiros inspiraram vários outros pesquisadores e empresas, tal como Robert Milton da companhia Linde Division of Union Carbide Corporation, que iniciou seus estudos sobre zeólitas sintéticas para utilização na separação e purificação do ar. Entre 1949 e 1954, Milton e colaboradores descobriram uma série de zeólitas com poder comercial significativo, as zeólitas tipo A, X e Y. Em 1954 a Union Carbide já comercializava zeólitas sintéticas para uso industrial, com destaque para o uso em separação e purificação. A primeira aplicação foi para secagem de gás refrigerante e gás natural. Em 1959, a Union Carbide comercializa o primeiro processo de separação em massa baseado em peneiras moleculares. Em 1962 a Mobil Oil introduz a zeólita X como catalizador para craqueamento de petróleo e em 1969 a mesma Mobil, introduz no mercado uma nova classe de zeólitas com alto grau de sílica em sua estrutura, a zeólita Beta e a Zeolite Socony Mobil – 5 ou ZSM-5 que revolucionaram o mercado e as pesquisas com relação ao craqueamento de petróleo e catálise, devido a sua alta seletividade em forma, alta estabilidade térmica e eficiência na conversão catalítica. Desde a sua introdução como uma nova classe

de material em 1954, o mercado comercial e de pesquisa com zeólitas sintéticas e peneiras moleculares tem crescido imensamente (SHERMAN, 1999; FLANIGEN, 2001; GUINET e RIBEIRO, 2004).

Atualmente, as principais aplicabilidades das zeólitas são como trocadores iônicos em detergentes, adsorventes, separação de gases, agricultura, horticultura e principalmente nas indústrias de refino do petróleo e petroquímica. (MAESEN e MARCUS, 2001).

As estimativas da *United States Geological Survey* são de que a produção anual mundial de zeólitas naturais esteja entre 2,5 e 3 milhões de toneladas, sendo que desse total aproximadamente 70% é obtida pela China (VIRTA, 2009). No Brasil, não se tem notícia de exploração comercial de zeólitas naturais, existem apenas alguns estudos sobre a ocorrência desse mineral (LUZ, 1995). Estes estudos demonstram que na bacia do Paraná, é possível encontrar vários tipos de zeólitas (analcima, chabazita, clinoptilolita, estilbita, dentre outras). No estado do Maranhão, está localizado o principal depósito de zeólita natural já encontrado no Brasil, tendo a estilbita como a forma de zeólita predominante (REZENDE e ANGÉLICA, 1991).

Segundo Virta (2009), nos Estados Unidos, as zeólitas naturais já são utilizadas em várias aplicações na agroindústria, principalmente em alimentação animal, cama para animais, purificação de água, controle de odor, aplicações em horticultura, absorção de óleo e gases, carreador de pesticidas, tratamento de efluentes, dessecante e em aquicultura, sendo que os quatro primeiros usos corresponderam a aproximadamente 80% do total comercializado.

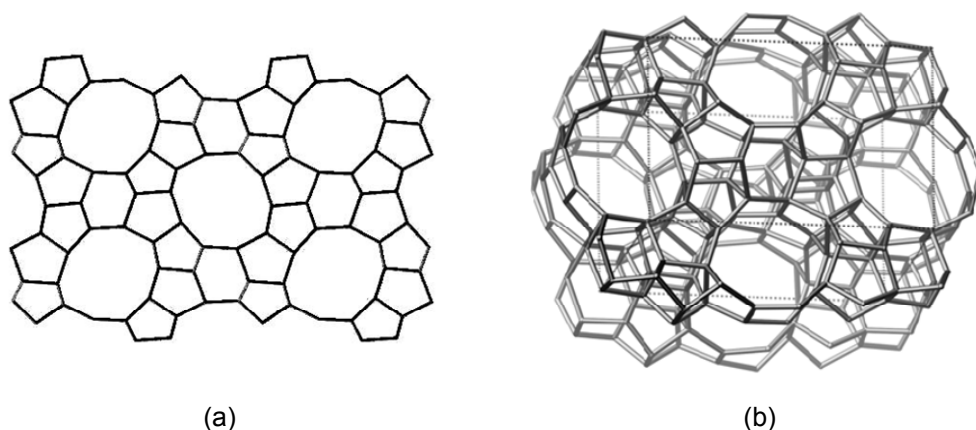
Assim, a utilização desse material na agricultura se dá devido à sua capacidade de troca iônica e a retenção de água livre nos canais. São conhecidos estudos sobre melhoria da eficiência do uso de nutrientes na agricultura utilizando as zeólitas, especialmente para melhor aproveitamento do nitrogênio e nitratos e na redução das perdas por lixiviação de cátions trocáveis tais como potássio, fósforo, cobalto, molibdênio etc. (GÜL et al., 2005; ROLIM et al., 2007; BERNARDI et al., 2008).

Algumas metodologias de sínteses tentam, em parte, imitar os processos naturais que ocorrem nas rochas abissais da litosfera. Um dos mais promissores é a síntese via hidrotérmico, no qual se podem controlar diversos

fatores como tempo de síntese, temperatura, pressão, concentração, pH, tamanho de partícula dentre outros (JANSEN e WILSON, 2001; BARRER, 1982). Sabe-se que existem cerca de 40 tipos diferentes de zeólitas naturais e dessas apenas algumas são exploradas, como a mordenita, chabazita, erionita e philipsita. Pelo lado das zeólitas sintéticas o número de espécies já passa dos 130 tipos, devido a necessidade de melhoria nos processos de catálise além dos inúmeros compostos orgânicos que podem ser utilizados como direcionadores de rede na obtenção de um novo tipo de zeólita (GUINET e GILSON, 2002).

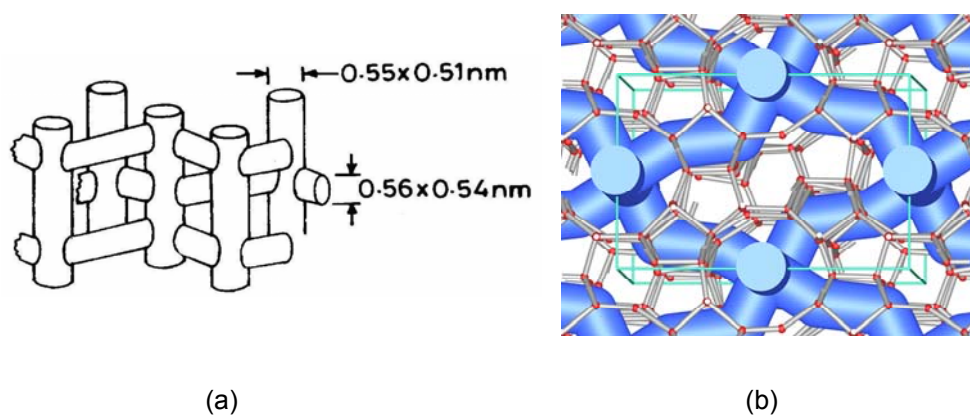
A Zeolite Socony Mobil 5 ou ZSM-5, utilizada para no desenvolvimento deste trabalho, foi produzida pela Mobil Oil em 1969, caracteriza-se por possuir altos teores de silício, podendo a razão Si/Al variar de 11 a valores acima de 8000 (SCHERZER, 1989). Sua cela unitária apresenta a seguinte fórmula:  $M_n Al_n Si_{96-n} O_{192.16} H_2O$ , onde  $M$  é o cátion de valência  $n$  (GUINET e RIBEIRO, 2004; BAERLOCHER et al. 2001).

Sua rede cristalina contém tetraedros de Si e Al que se ligam formando anéis de cinco membros, quando esses anéis se conectam, formam dois tipos de canais interligados. Esses canais possuem aberturas delimitadas por anéis de 10 membros cada. Um dos canais sinusoidais possui abertura quase circular com abertura que varia entre 0,54 x 0,56 nm, paralelo à direção cristalográfica [010]. O outro canal possui uma abertura elíptica de 0,51 x 0,55 nm, paralelos à direção [100], Figura 2.9.



**Figura 2.9:** A organização dos tetraedros  $TO_4$  na formação da estrutura da zeólita ZSM-5. (a) Lâminas, (b) agrupamento das lâminas (BAERLOCHER et al. 2001).

A interconexão dos canais possui um diâmetro de 0,9 nm e, provavelmente, é onde se encontram os sítios ativos mais fortes com atividade mais pronunciada. A zeólita ZSM-5 não possui cavidades (tal como a cavidade  $\alpha$  da LTA) e seu sistema tridimensional de canais é apresentado na Figura 2.10 (OLSON et al, 1981; BAERLOCHER et al. 2001).



**Figura 2.10:** Estrutura tridimensional de poros na zeólita ZSM-5 (a) (adaptado de SCHERER, 2009), (b) estrutura tridimensional feita por computação gráfica (RÖHN, 2008).

A zeólita ZSM-5 com grau elevado de alumina é normalmente sintetizada na forma NaZSM-5 (ROBSON e LILLERUD, 2001), onde o sódio é o metal que compensa a carga da rede cristalina e, pode ser transformada na forma ácida por troca iônica com soluções ácidas ou, mais comumente, com solução amoniacal seguida de tratamento térmico.

Atualmente, as suas principais aplicações são na indústria devido à sua alta seletividade em determinadas reações catalíticas e ao alto grau de estabilidade térmica e ácida. Ela é utilizada na síntese de combustíveis sintéticos (gasolina a partir de metanol), no refino de petróleo (craqueamento e desparafinação) e na petroquímica (isomerização de xilenos e síntese do etilbenzeno) (GUISNET e RIBEIRO, 2004).

A escolha de uma zeólita sintética como a ZSM-5 para a realização deste trabalho foi primeiramente porque ela é amplamente conhecida na literatura e possui várias rotas possíveis de síntese para a obtenção da fase zeolítica. Outro importante fator foi poder controlar a distribuição do tamanho de partículas bem como os contra íons utilizados que fazem à estabilização da rede cristalina e são responsáveis pela adsorção de água, estes são fatores de difícil controle em zeólitas



naturais. Porém o fato mais importante é a não existência até o momento de trabalhos publicados relacionados a compósitos contendo zeólitas.

## OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi estudar a incorporação de nanozeólitas em amido termoplástico a fim de conferir ao compósito formado propriedades de controle de hidrofobicidade.

Para tanto, definiram-se um conjunto de metas específicas, como segue:

Desenvolver um sistema hidrotérmico de menor capacidade para avaliar rapidamente as melhores condições de síntese de uma nanozeólita ZSM-5, partícula escolhida para modificação do polímero.

Desenvolver uma metodologia de incorporação de nanozeólitas em amido termoplástico por reometria de torque, simulando as condições de um processo de mistura por extrusão.

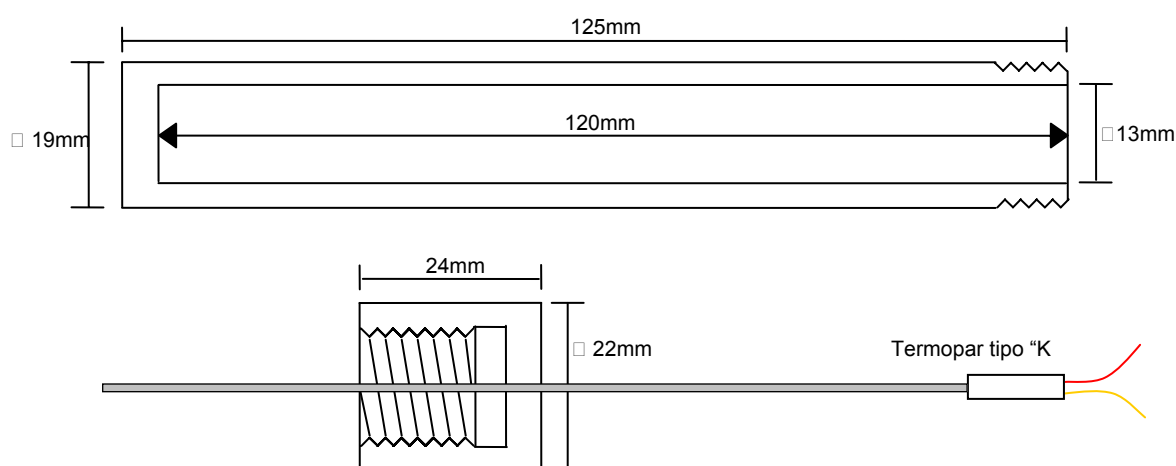
Caracterizar as propriedades dos materiais sintetizados e do nanocompósito, descrevendo por técnicas estatísticas, quais as propriedades do TPS foram efetivamente modificadas no novo compósito.

## CAPÍTULO III

### MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 – REATOR HIDROTÉRMICO E CONTROLADOR DE TEMPERATURA.

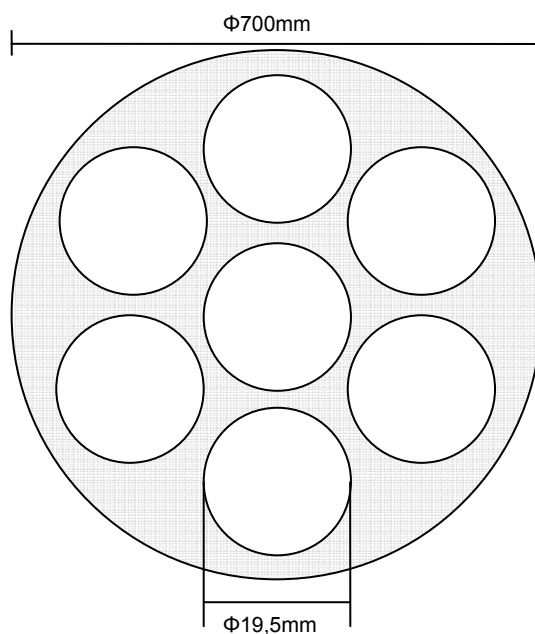
O reator hidrotérmico foi projetado no intuito de poder fazer várias sínteses ao mesmo tempo, ganhando tempo na obtenção de resultados. As autoclaves do reator hidrotermal foram construídas com barras de aço inoxidável 304, com 19 mm de diâmetro, a rosca “macho” com passo de 3 mm e a usinagem do furo interno foi feita com broca de 13 mm a 600 rpm em um torno mecânico Nardini® Nodus, utilizando óleo de corte para refrigeração do sistema evitando a queima da pastilha usada na usinagem do material. A Figura 3.1 mostra o projeto das autoclaves. As tampas foram feitas a partir de barras de aço inoxidável 304 sextavada com 22 mm de espessura, foram usinadas da mesma forma que o jarro da autoclave, as roscas “fêmea” foram feitas com passo de 3 mm. Em uma das tampas foi feito um furo central de 3,1 mm de espessura onde foi passado e soldado o corpo de um termopar tipo “K” ( $-270^{\circ}\text{C}$  a  $1370^{\circ}\text{C}$ ) Exacta®, para servir de sonda ao controlador de temperatura.



**Figura 3.1:** Modelo esquemático dos jarros e tampa com termopar do sistema hidrotermal montado.

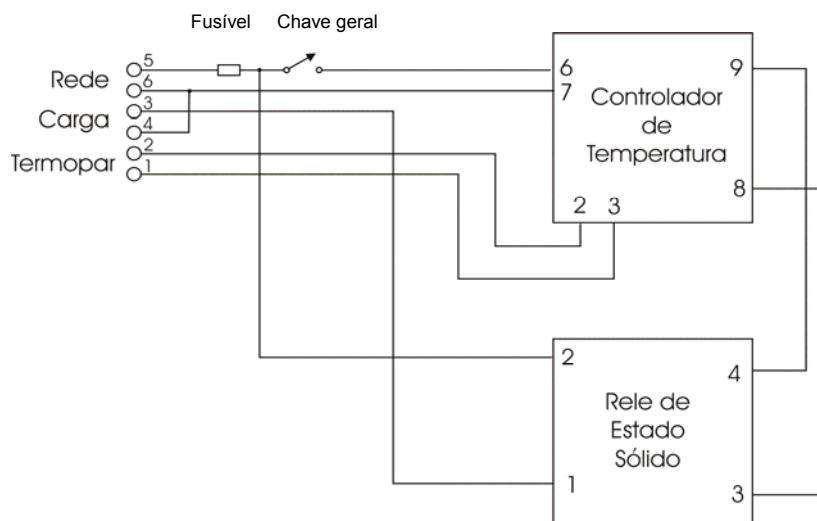
O bloco de aquecimento foi construído a partir de uma barra de alumínio de 750 mm de diâmetro. Foi feita uma usinagem a 600 rpm para rebaixar o

diâmetro para 700 mm, garantindo assim a instalação da resistência elétrica do controlador de temperatura e os furos para alojamento dos jarros foram feitos em uma Fresadora PROMIL® com broca de 19,5 mm de diâmetro como mostra a Figura 3.2.



**Figura 3.2:** Vista superior do bloco de aquecimento.

A unidade de controle de potência foi montada em uma caixa plástica e nela instalado um controlador programável de temperatura modelo CNT120 Incon®, um relé de estado sólido Incon® de 40 A, dissipador de calor de alumínio, chave geral e fusível de segurança do sistema. Os componentes foram interligados conforme circuito mostrado na Figura 3.3, além dos componentes internos, o controlador de potência possui ainda, um plug para tomada com tensão de trabalho de 220 V e uma resistência tipo “coleira” Fraellio® de 50 mm de altura, 65 mm de diâmetro de 300 W de potência, para aquecimento controlado dos reatores.



**Figura 3.3:** Esquema do circuito interno da unidade de controle de potência.

### 3.2 – PADRONIZAÇÃO DA SÍNTESE DA ZEÓLITA NaZSM-5.

A zeólita NaZSM-5 foi sintetizada baseada na metodologia proposta por Van Grieken et al. (2000) e Aguado et al (2004). A proporção molar utilizada pelos autores foi de:  $\text{Al}_2\text{O}_3:60\text{SiO}_2:11\text{TPAOH}:900\text{H}_2\text{O}$ .

O gel foi preparado utilizando fontes alternativas de alumínio ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), hidróxido ( $\text{NaOH}$ ) e do direcionador de rede ( $\text{TPABr}$ ) diferentemente do proposto pelos autores ( $\text{AIP}$  e  $\text{TPAOH}$ ). Em um béquer, foram dissolvidas 2,92 g de hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$  - Synth, 97%) em 108 mL de água deionizada, em seguida foram adicionados 4,5 g de nitrato de alumínio nona hidratado ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  - Synth, 98%) como fonte de alumínio. Terminada a dissolução, adicionou-se 19,45 g do direcionador de rede Brometo de tetrapropilamônio ( $\text{TPABr}$  - Aldrich, 98%), por fim, foram adicionados 91 mL de tetraetilortosilicato ( $\text{TEOS}$  - Merck, 98%) como fonte de silício.

O gel foi envelhecido por 48 horas à temperatura ambiente (tempo maior do que o encontrado na literatura), coberto por um filme plástico, e sob forte agitação, para garantir a hidrólise do  $\text{TEOS}$  e obtenção de equilíbrio da solução. Ao fim do envelhecimento, o gel foi transferido para o novo reator hidrotérmico construído e as condições do tratamento mostradas na Tabela 3.1 foram definidas por meio de um planejamento multi-variado baseado nos tempos e temperaturas

mínimos e máximos encontrados na literatura (GRIEKEN et al. 2000; JANSEN et al, 2001; AGUADO et al. 2004; TOSHEVA e VALTCHEV, 2005; MIGNONI et al. 2007).

**Tabela 3.1:** Condições dos tratamentos hidrotérmicos de síntese da zeólita.

Condição	Temperatura (°C)	Tempo (horas)	Aquecimento (°C/min)
I	200	24	5
II	100	24	5
III	150	48	5
IV	100	72	5
V	200	72	5

Todas as condições sob pressão autógena.

O material obtido de coloração branca foi filtrado e lavado com água deionizada até que a água de lavagem estivesse com pH próximo ao neutro. Foi seco em estufa a 110°C por 24 horas, depois desta etapa foi possível observar que o pó era finamente dividido. O material então foi calcinado a 550°C por 6 horas, com rampa de 10°C/min, após resfriamento as amostras foram acondicionadas em pequenos frascos. As cinco amostras de zeólitas obtidas, referentes às cinco diferentes condições de tratamento hidrotérmico, foram caracterizados por difração de raios X, fisissorção de nitrogênio, tamanho de partículas por espalhamento dinâmico de luz e microscopia eletrônica de varredura de alta definição.

### 3.2.1 – CRISTALINIDADE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Independentemente da aplicação de qualquer material zeolítico sintetizado, é necessário verificar se a amostra contém apenas o material desejado, se não contém fases indesejáveis ou mesmo material amorfo. Essa verificação é feita por difração de raios X, tendo cada estrutura zeolítica um difratograma bem definido (GUINET e RIBEIRO, 2004). Os difratogramas de cada zeólita natural ou sintética estão catalogados na literatura e servem de comparação para se identificar e confirmar uma determinada fase e estrutura cristalina de um material em estudo (TREACY e HIGGINS, 2001).

As análises de difração de raios X foram realizadas no Laboratório de Técnicas Nucleares da EMBRAPA – Instrumentação Agropecuária, por meio do método do pó em um difratômetro Shimadzu LabX XDR-6000, operado com

radiação Cu- $k\alpha$  de  $\lambda = 1,54056\text{\AA}$ , tensão de 30 kV, corrente de 30mA, com velocidade contínua de  $2^\circ(2\theta)/\text{min}$ , com variação do ângulo na faixa de 5 a  $35^\circ(2\theta)$ .

### **3.2.2 – ÁREA SUPERFICIAL POR FISISSORÇÃO DE NITROGÊNIO.**

A fisissorção de nitrogênio é a técnica mais utilizada para os estudos das características dos poros e áreas superficiais de matérias sólidos particulados. Basicamente, a técnica determina a quantidade de gás adsorvido sobre a superfície do material sólido, estimando-se a área superficial total desta quantidade. A isoterma obtida representa as reais condições do material e nos fornece informações também sobre o volume e tamanho dos poros (GROEN, 2007).

Para a determinação da área superficial relativa das amostras, foram realizadas medidas de fisissorção de  $N_2$  em um equipamento ASAP 2020 da Micromeritics Corporation, instalado no Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA) da EMBRAPA – Instrumentação Agropecuária. A amostra foi previamente seca por  $100^\circ\text{C}$  por 24 horas antes das análises. Foram pesados cerca de 100 mg de amostra e transferidos para o porta amostra. Faz-se um tratamento prévio à temperatura de  $100^\circ\text{C}$  por 2 horas sob vácuo para eliminação de água e gases adsorvidos na amostra. Terminado esse processo, o porta amostra foi transferido para a unidade de adsorção, imerso em nitrogênio líquido e é injetado nitrogênio gasoso em seu interior, dessa forma o nitrogênio se liquefaz entrando em contato com a amostra a pressões relativas ( $P/P_0$ ) variadas.

### **3.2.3 – TAMANHO DE PARTÍCULAS POR ESPALHAMENTO DINÂMICO DE LUZ.**

A técnica de medida de tamanho de partículas por espalhamento de luz consiste em determinar o movimento Browniano das partículas e relacioná-lo com seu tamanho. Essa determinação se faz ao iluminar as partículas com um laser e analisar as flutuações de intensidade de luz espalhadas.

Na prática, as partículas em suspensão num líquido nunca estão paradas, devido ao movimento Browniano. Este movimento ocorre devido à colisão entre as partículas ao acaso, com as moléculas do líquido que envolve a partícula.

Uma característica importante do movimento browniano é que pequenas partículas se movem rapidamente e grandes partículas se movem mais lentamente. A relação entre o tamanho de uma partícula e a sua velocidade devido a este movimento é definida na equação de Stokes-Einstein (1) (HIEMENS e RAJAGOPALAN, 1997 e MAN 0317: Zetasizer Nano User Manual, 2007).

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \quad (1)$$

Onde,  $D$ , é o coeficiente de difusão das partículas,  $k_B$ , é a constante de Boltzmann,  $T$ , a temperatura do meio,  $r$ , o raio hidrodinâmico da partícula no solvente de viscosidade  $\eta$ . Assim, o sistema mede a taxa de flutuação da intensidade de luz espalhada que tem relação com a difusão das partículas no meio e então usa isto para calcular o tamanho médio das partículas.

As amostras foram preparadas segundo sugestões contidas no manual de operação do equipamento. Sendo assim, foram pesadas 1 mg de amostra e dispersa em 10 mL de água deionizada em um béquer, esse por sua vez foi colocado em um ultrassom de ponteira Brasom Digital Sonifier por 5 minutos com amplitude de 50% para uma melhor dispersão das partículas aglomeradas. Após essa dispersão, 1,5mL da suspensão foi transferida para uma cubeta de acrílico e a análise foi feita em um aparelho Zetasizer Nanoseries modelo NanoZS Zen3600 da Malvern Instruments Inc., de laser vermelho com comprimento de onda de 633 nm, com 1 minuto para equilíbrio e 15 ciclos de 10 segundos cada.

#### **3.2.4 – MORFOLOGIA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.**

A microscopia eletrônica de varredura é geralmente utilizada para observações de amostras espessas, ou seja, amostras que não sejam transparentes a elétrons. Basicamente a amostra é submetida a um feixe de elétrons dentro de uma câmara de vácuo e, este feixe é varrido sobre uma área da superfície da amostra gerando a imagem. A preparação foi feita da seguinte forma: cerca de 10 mg de cada amostra foram pesadas e dispersadas em propanona, em seguida foram colocadas em banho de ultra-som por 10 minutos para provocar a desaglomeração das partículas. Utilizando-se de uma micropipeta, foram gotejados alguns microlitros da suspensão sobre um substrato de silício puro e aguardou-se a secagem. Em



seguida esse pedaço foi fixado com fita de carbono sobre um porta amostra de alumínio e para garantir a condutividade elétrica foi usada uma tinta contendo prata para garantir o fechamento do circuito entre o substrato de silício e o porta amostra.

As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico Zeiss Supra 35 FEG instalado no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) do Departamento de Química da UFSCar (DQ/UFSCar). O equipamento foi operado com tensão de 3kV e as imagens foram coletadas utilizando o detector de elétrons secundário.

### **3.3 – MISTURAS DE AMIDO TERMOPLÁSTICO E ZEÓLITA.**

Depois de padronizada a condição de síntese da zeólita ZSM-5, a mesma foi repetida por quatro vezes agora em um reator hidrotérmico de maior capacidade (100 mL) já existente no grupo de pesquisa, a fim de obter uma quantidade suficiente de material (27 g) para fazer as misturas com o amido termoplástico.

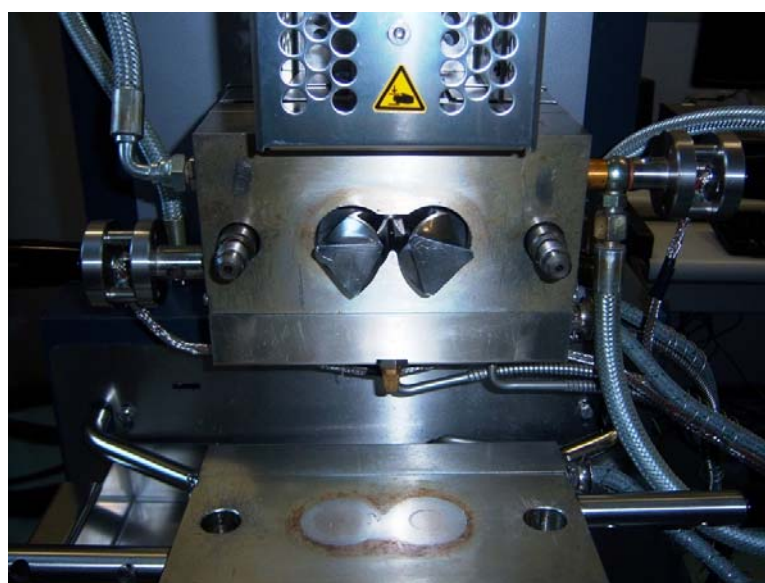
As composições das misturas de TPS/ZSM-5 foram obtidas baseadas em estudos já feitos anteriormente pelo grupo de estudo da EMBRAPA – Instrumentação Agropecuária (CORRADINI, 2004). Para uma massa final de 45 g, a composição foi feita com 30% em massa de glicerol usado como plastificante, 1% em massa de ácido esteárico com função estabilizante e conservante, e o restante da massa em amido e zeólita. Somente no momento do processamento foram adicionadas em cada composição 20% de água deionizada para ajudar no processamento do material e atuar também como plastificante. Foram feitas misturas contendo 0, 2, 4, 6, 8 e 10% de zeólita em amido como mostra a Tabela. 3.2.

**Tabela 3.2:** Quantidade dos componentes das misturas.

Misturas	Componentes				
	Glicerol (g)	Ac. Est.(g)	Amido (g)	ZSM-5 (g)	Glicerol/Amido
<b>TPS - Puro</b>	13,5	0,45	31,05	0	0,435
<b>TPS + 2% Z*</b>	13,5	0,45	30,15	0,9	0,447
<b>TPS + 4% Z*</b>	13,5	0,45	29,25	1,8	0,461
<b>TPS + 6% Z*</b>	13,5	0,45	28,35	2,7	0,476
<b>TPS + 8% Z*</b>	13,5	0,45	27,45	3,6	0,492
<b>TPS + 10% Z*</b>	13,5	0,45	26,55	4,5	0,510

(Z\*) Corresponde a zeólita adicionada

Para obtenção do amido termoplástico (TPS) foi utilizado um misturador de câmara interna HAAKE Polylab OS Rheodrive 4 da Thermo Electron Corporation (Figura 3.4), instalado no Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA) junto a EMBRAPA – instrumentação Agropecuária. Este misturador consiste de dois rotores que giram em sentidos opostos dentro da câmara de mistura com aquecimento controlado. Esse misturador é conectado a um reômetro de torque Rheomix OS que permite observar o comportamento reológico do material (o qual está relacionado à viscosidade do material fundido) Esse equipamento simula as condições de mistura por extrusão utilizando uma menor quantidade de material. As condições de processamento utilizadas foram: 160°C, 200 rpm durante 6 minutos (CORRADINI, 2004).

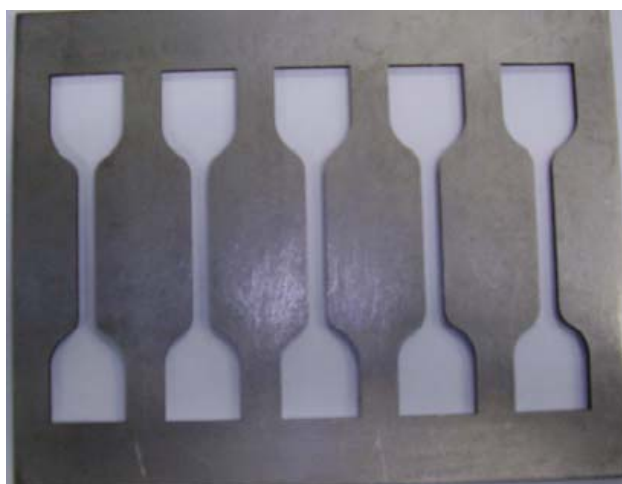


**Figura 3.4:** Vista da câmara interna do misturador Haake e seus rotores.

Após o processamento no HAAKE, o material retirado da câmara foi picado em tamanhos menores para caber nos moldes padronizados no processamento dos corpos de prova a serem utilizados nas análises de tração mecânica, análise térmica dinâmico-mecânica, análise termogravimétrica e também como filme no experimento de permeabilidade a vapor d'água.

### 3.3.1 – PREPARAÇÃO DOS FILMES E CORPOS DE PROVA.

Para fazer as análises dos corpos de prova dos nanocompósitos, as misturas de cada composição obtidas no Haake foram colocadas em moldes de aço inox padronizados segundo normas da ASTM com 2 mm de espessura (Figura 3.5) e moldados em uma termoprensa instalada no Laboratório de Borrachas da EMBRAPA – Instrumentação Agropecuária. As amostras foram: aquecimento por 6 minutos a 160°C para amolecimento do material, uma prensagem de 5 toneladas a 160°C por 2 minutos e por fim, uma prensagem de 10 toneladas a 160°C por mais 2 minutos. Ao fim desse processo a termoprensa é resfriada com água até 80°C para a retirada dos corpos do molde.



**Figura 3.5:** Molde para preparação de corpos de prova para ensaios mecânicos de tensão x deformação (adaptado de TEIXEIRA, 2007).

Terminado esse processo os corpos de prova foram acondicionados em dessecador por 24 horas contendo solução saturada de  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (Vetec, 98%) para manter a umidade relativa interna controlada de 53% (ASTM E 104 – 85).

Os filmes para serem utilizados no experimento de pervaporação foram obtidos da mesma forma que os corpos de prova, utilizando uma termoprensa com

as mesmas condições anteriormente citadas. A diferença foi à utilização de um molde com 0,3 mm de espessura.

### **3.3.2 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).**

As análises térmicas medem algumas propriedades físicas de uma substância em função da variação de temperatura. A análise termogravimétrica é uma das técnicas mais aplicadas para caracterização de termoplásticos. Esta técnica analisa a variação da massa da amostra em relação à temperatura e/ou tempo, permitindo estabelecer faixas de temperatura em que ocorrem modificações químicas, decomposição, desidratação, oxidação, etc. Das curvas TG obtidas, pode-se extrair as curvas DTG, que é a derivada primeira da curva TG. Essa curva apresenta informações mais facilmente visualizáveis e permite determinar temperaturas críticas das transformações ocorridas durante o processo, além de poder calcular a variação de massa e separar reações sobrepostas (MATOS e MACHADO, 2004).

O amido puro sem processamento e cada uma das seis composições de TPS/ZSM-5 foram submetidas à análise termogravimétrica ou seja, onde a amostra é aquecida de maneira controlada e pré-determinada em uma câmara com atmosfera também controlada. As análises foram feitas em um equipamento TA Instruments® modelo TGA-Q500 instalado no Laboratório de Análises Térmicas da EMBRAPA – Instrumentação Agropecuária, para isso, foram pesadas cerca de 15 mg de amostra, esta massa foi transferida para um porta amostra de platina e as condições de análise foram: aquecimento até 700 °C com rampa de 10 °C/min sob atmosfera oxidante de ar sintético com fluxo de 60 mL/min.

### **3.3.3 – ANÁLISE TÉRMICA DINÂMICO – MECÂNICA (DTMA).**

A análise térmica dinâmico-mecânica é uma técnica usada na caracterização de polímeros por meio da detecção dos processos de relaxação, tanto macroscópico quanto molecular. Esta técnica fornece informações sobre o módulo elástico ( $E'$ ), módulo de dissipação ( $E''$ ) e do amortecimento mecânico

( $\tan\delta=E''/E'$ ) de um material quando sujeito a uma perturbação mecânica. Uma das aplicações mais comuns desta técnica é na determinação da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), pois apresenta vantagem de ser um método direto de medição, permitindo determinar transições secundárias relacionadas às relaxações de grupos laterais das cadeias poliméricas. Essas temperaturas de transição podem ser definidas por meio de máximos nas curvas de amortecimento. (CANEVAROLO, 2004).

As análises foram feitas em um equipamento TA Instruments® modelo DMA-Q800 instalado no Laboratório de Análises Térmicas da EMBRAPA – Instrumentação Agropecuária, foi utilizada geometria retangular “Dual Cantilever”, com deformação senoidal no modo flexão de 3 pontos e as condições padronizadas foram: perturbação senoidal com frequência de 1 Hz, amplitude de 20  $\mu\text{m}$ , com taxa de aquecimento de 2  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , variando de  $-120^{\circ}\text{C}$  até  $150^{\circ}\text{C}$ .

#### **3.3.4 – ANÁLISE DE RESISTÊNCIA MECÂNICA.**

O comportamento mecânico de um material reflete a relação entre sua resposta ou deformação a uma carga ou forma que esteja sendo aplicada sobre ele. Propriedades mecânicas importantes como resistência, dureza, ductilidade e rigidez podem ser verificadas nos ensaios mecânicos. Se uma carga é que se altera de maneira constante e lenta ao longo do tempo e é aplicada uniformemente sobre uma seção reta de um membro, o comportamento mecânico pode ser verificado mediante ensaio de tensão-deformação. A carga é aplicada uniaxialmente ao longo do eixo mais comprido de um corpo de prova. Durante o ensaio a deformação fica confinada a região central, mais estreita, do corpo de prova. (CALLISTER Jr, 2002).

Os ensaios de resistência mecânica frente à tração foram feitos segundo norma internacional ASTM D 638 – 08 (materiais tipo II). Empregou-se uma máquina EMIC DL 3000 com célula de carga de 50 kgf, com velocidade de teste de 50 mm/min, o ensaio foi encerrado após a fratura do material. Foram ensaiadas 8 corpos de prova de cada composição de ZSM-5/TPS.

Dos resultados obtidos foram extraídos os dados de tensão elástica, deformação elástica e o módulo de elasticidade ou de *Young*. Para diferenciação entre as composições de ZSM-5/TPS foram feitos testes estatísticos de Student-

Newman-Keuls (equivalente ao teste paramétrico de Tukey), Para identificação dos pares de diferença. Em todos os testes foi utilizado um nível de significância de 5%. O software utilizado para aplicação dos testes foi o BioEstat 5.0 de distribuição gratuita, obtido através do portal do Instituto de Desenvolvimento Sustentável Mamirauá, disponível em: <[www.mamiraua.org.br](http://www.mamiraua.org.br)>.

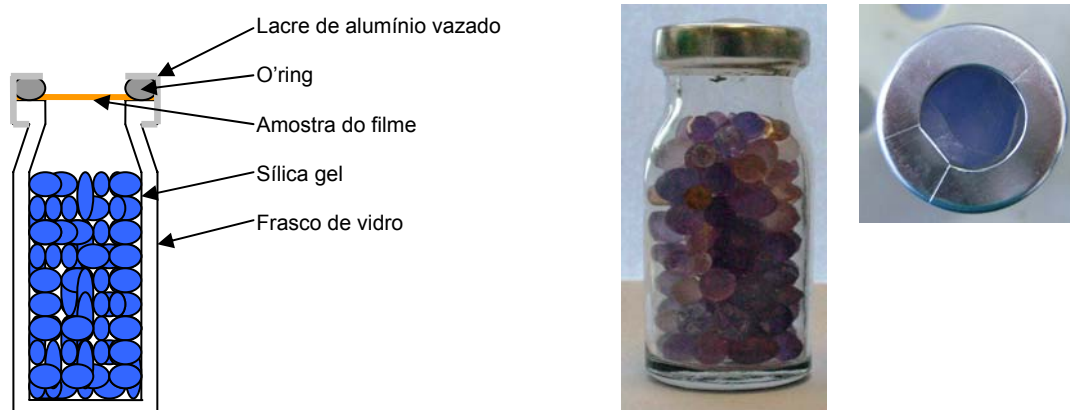
### **3.3.5 – PERMEABILIDADE A VAPOR DE ÁGUA**

O teste de permeabilidade a vapor de água foi feito por meio do método gravimétrico estático adaptado da norma internacional ASTM E 96 / E96 M – 05, (NING et al, 2009). Este método consiste em selar um recipiente contendo uma substância dessecante com uma amostra do material em estudo, acondicionando em um frasco com umidade relativa e temperatura controlada. O ganho de massa do frasco devido à absorção do vapor de água é registrado em função do tempo de condicionamento. E assim pode-se determinar a taxa de transferência de água através do material estudado.

O sistema montado para o estudo de permeabilidade constituiu-se de aproximadamente 5 g de sílica gel ativada (200 °C) seca dentro de um pequeno frasco (penicilina de 7 mL) que foram tampados com as amostras dos filmes das composições propostas 0, 2, 4, 6, 8 e 10% de zeólita em TPS.

As amostras foram cortadas em formato circular com 20 mm de diâmetro e aproximadamente 0,3 mm de espessura. Foi utilizada cola de silicone para selar o sistema, um anel de borracha para evitar que o filme descolasse da boca do frasco e um lacre de alumínio vazado no centro para permitir a passagem do vapor de água unindo todo o sistema como mostrado na Figura 3.6.

Foram feitos 5 sistemas de cada composição ZSM-5/TPS e mais 5 sistemas com filme de PVC comercial como comparativo. Todos os pequenos sistemas foram acondicionados em um dessecador contendo solução saturada de cloreto de sódio (NaCl, Synth 98%), para promover uma umidade relativa de 75% ±3, este parâmetro e a temperatura foram monitorados por meio de um Termo-higrômetro Minipa MT 240 O ganho de massa de cada sistema foi monitorado por meio de uma balança analítica com precisão de 0,00001 g a cada 24 horas por 40 dias.



**Figura 3.6:** Modelo esquemático (corte transversal) e fotografia lateral e superior do sistema montado.

A partir dos dados coletados, foram construídos gráficos de variação de massa em função do tempo (*g/dia*). A partir da região linear de cada curva foi obtido o coeficiente linear que taxa de transmissão de vapor de água (*WVT*) corrigido pela área (*A em m<sup>2</sup>*) de transferência disponível para o transporte de vapor de água, como mostra a equação (2):

$$WVT = (\Delta_m / \Delta_t) / A \quad (2)$$

Onde  $\Delta_m$ , corresponde à variação da massa em gramas e  $\Delta_t$ , o tempo em dias. Aplicando a 1ª Lei de Fick, podemos determinar o coeficiente de permeabilidade ao vapor de água,  $P_w$  (g/Pa.dia.m), através da equação (3):

$$P_w = [WVT / S(R_1 - R_2)].x \quad (3)$$

Onde  $S$  é a pressão de saturação do vapor de água (*Pa*), na temperatura que foi executada o teste,  $R_1$ , é a umidade relativa do dissecador (72%±3),  $R_2$ , a umidade relativa dentro da célula do sistema (0%) e  $x$  é a espessura do filme (*m*) (ASTM E 96 / E96 M, 2005 e NING et al, 2009).

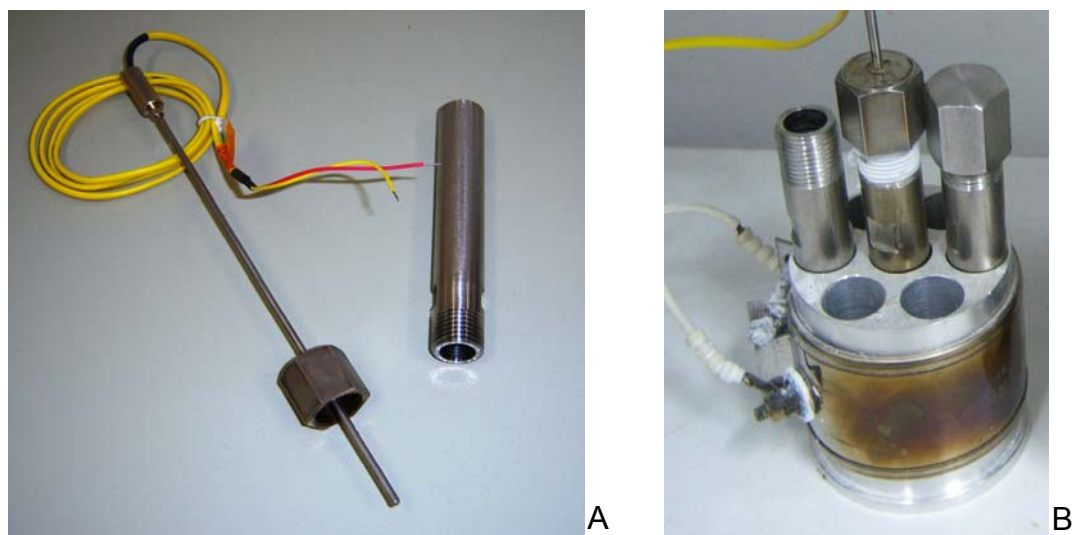
## CAPÍTULO IV

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados referentes à construção dos reatores hidrotérmicos e controlador de temperatura, padronização e caracterização da zeólita ZSM-5, preparação das composições e caracterização dos filmes de TPZ/ZSM-5 preparados estão apresentados, analisados e discutidos neste capítulo.

#### 4.1 – CONSTRUÇÃO DOS REATORES HIDROTÉRMICOS.

Nas Figuras 4.1a e 4.1b, são apresentados a autoclave do reator hidrotérmico construído com o termopar tipo “K” utilizado como sonda, soldado no centro da tampa e o bloco de aquecimento de alumínio para 7 autoclaves com a resistência tipo “coleira” para aquecimento presa ao bloco de aquecimento.



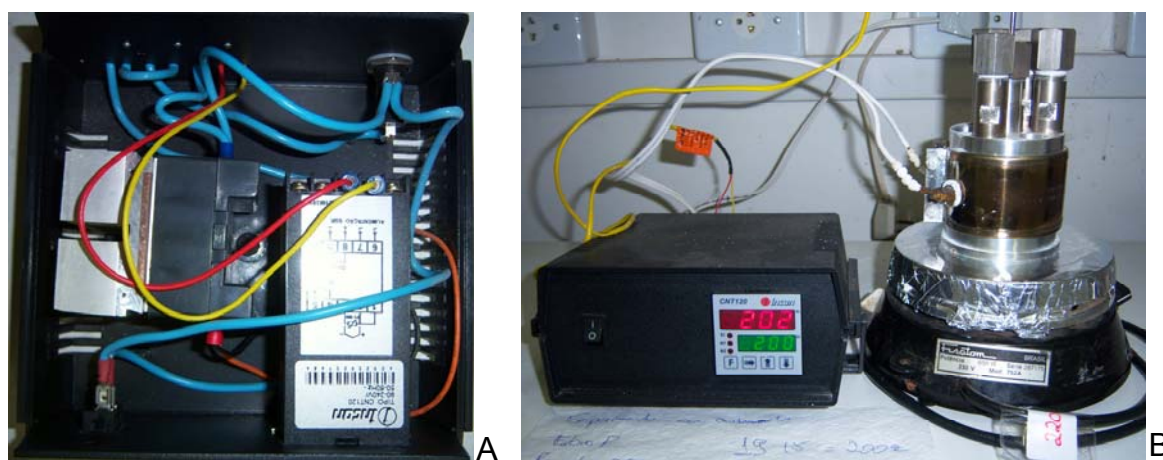
**Figura 4.1:** Parte do sistema hidrotérmico construído: (a) autoclave e (b) bloco de aquecimento.

O circuito do controlador de potência montado com dissipador de calor acoplado ao relê de estado sólido está mostrado nas Figuras 4.2a e 4.2b, está apresentado o sistema em fase de teste. Foram feitas calibrações da sonda com



dois termômetros de mercúrio Incoterm® e um calibrador portátil microprocessado CAPO 10 da Ecil®. Após o sistema calibrado foram feitos testes de vedação com o ring de silicone e elastômero, as autoclaves foram aquecidas até 200°C com água deionizada em seu interior e mantidas nessa temperatura por no mínimo 12 horas.

Ao fim dos testes o melhor sistema de vedação encontrado foi um anel de elastômero de 2 mm de espessura com fita de teflon colocada sobre a rosca de cada autoclave.



**Figura 4.2:** Controlador de potência, vista interna (a) e o sistema montado em teste a 200°C (b).

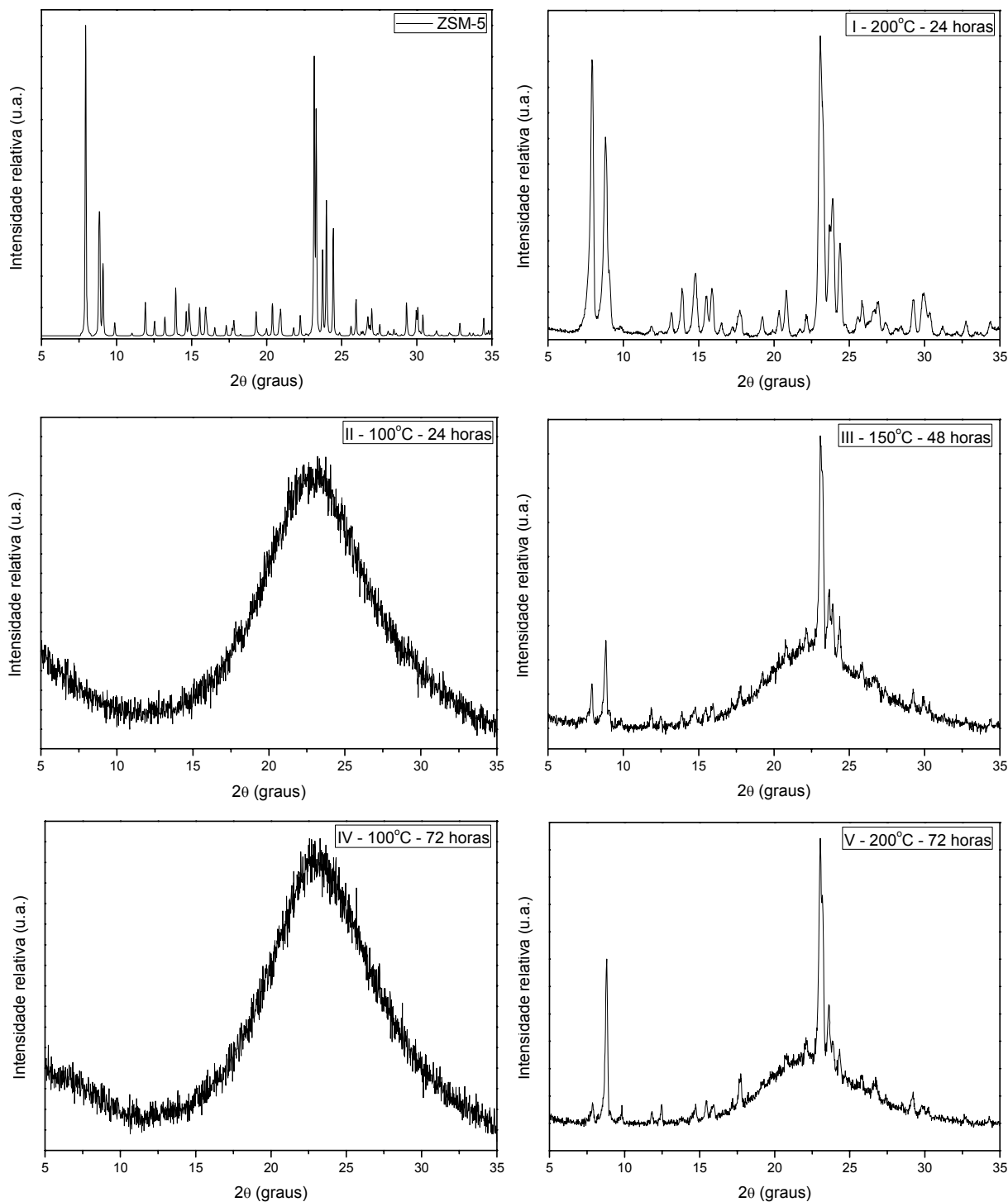
## 4.2 – CARACTERIZAÇÃO DA ZEÓLITA ZSM-5.

### 4.2.1 – Difração de raios X.

A Figura 4.3 mostra o perfil padrão dos picos de 5 a 35 graus  $2\theta$  do difratograma da zeólita ZSM-5, utilizada como comparativo de fase com os difratogramas das amostras obtidas nas 5 diferentes condições de síntese propostas. Este perfil foi gerado e está disponível no site da International Zeolite Association de acesso livre.

Após a calcinação das amostras, a formação da estrutura da zeólita ZSM-5 foi comprovada através da difração de raios X. A Figura 4.3 mostram os padrões obtidos dos difratogramas das cinco condições de síntese propostas no trabalho. Os resultados obtidos mostraram que nem todas as condições de síntese

(temperatura e tempo) propostas foram favoráveis para a formação da fase zeolítica da ZSM-5, indicando o material é obtido apenas em tempos e ou temperaturas específicos para as condições de gel e sistema hidrotérmico utilizados em sua obtenção.



**Figura 4.3:** Perfil padrão da zeólita MFI - ZSM-5 (TREACY e HIGGINS, 2001; BAERLOCHER e McCUSKER, 2008) e padrões obtidos dos difratogramas das cinco condições de síntese propostas.

Nota-se que o padrão do difratograma de raios X da condição de síntese I com temperatura de 200°C e tempo de 24 horas (pressão autógena de 21,5 bar), foi a mais bem sucedida entre as cinco condições propostas, mostrando a formação de um material cristalino e tendo os perfis dos picos de difração do material condizentes com os picos do padrão de difração de raios X apresentado na Figura 4.3 e na literatura (TREACY e HIGGINS, 2001; BAERLOCHER e McCUSKER, 2008).

As condições de sínteses II de 100°C por 24h e IV de 100°C por 72h (ambas com pressão autógena de 1bar), mostraram que não houve formação da fase zeolítica, o difratograma mostra a presença de uma banda entre  $2\theta \approx 18$  e  $27^\circ$ , corresponde à sílica amorfa. Estudos mostram que temperaturas muito baixas influenciam o processo de nucleação de formação do cristal (CHENG et al, 2008), mas pode-se obter a fase com temperaturas mais baixas, por exemplo, de 70°C (AGUADO et al, 2004). Porém, o tempo de síntese passa a ser muito longo, chegando a passar dos 10 dias de síntese (MINTOVA et al, 1992; AGUADO et al, 2004; LI et al, 2005 e MIGNONI et al, 2007).

As condições das sínteses III de 150°C por 48h (pressão autógena de 6bar) e V de 200°C por 72h (pressão autógena de 21,5 bar) mostram que existem partículas cristalinas e que correspondem ao perfil de picos do difratograma da zeólita ZSM-5, porém sua identificação é mais difícil devido a presença da banda de sílica amorfa nos difratogramas apresentados.

Estudos feitos por Chao et al, (1980), Mintova et al, (1992), Kim et al, (2004) e Cheng et al, (2008) sobre cinética e condições de síntese para zeólita ZSM-5, mostraram que qualquer mudança de reagente precursor, reator hidrotérmico, proporções molares, agitação, tempos, temperaturas e outros, afetam a cinética de formação da zeólita, mudam o tamanho de cristal, morfologia e até mesmo favorecer a formação de outra fase zeolítica. Segundo os autores, dentro da autoclave, sob pressão, temperatura, pode ocorrer à dissolução do material já formado e por permanecer mais tempo sob condições extremas pode ocorrer a formação de outra fase como mordenita e keatita, como mostraram os estudos feitos por Kalipcilar e Culfaz (2001), Cheng et al (2008) e Kang et al, (2009).

Esses estudos levam a crer que sejam esses fatores que influenciaram a não formação da fase na condição V, pois, apesar de ter a mesma temperatura da

síntese I (de melhor resultado), porém, com tempo longo de 72 horas, pode ter feito com que as estruturas formadas fossem destruídas, para a formação de uma nova. Outro detalhe é a redução da intensidade dos picos de difração se comparados com a síntese I.

#### 4.2.2 – Fissiorção de nitrogênio.

A Tabela 4.1 mostra os resultados obtidos quanto à área superficial relativa para as amostras produzidas, por meio das isotermas de BET.

Sabe-se que a área externa de um sólido é composta por todos os poros que não são considerados microporos, aqueles internos da amostra. Para as amostras em que houve a formação da fase zeolítica (amostras I, III e V), completa ou parcialmente, comprovadas pelos difratogramas de raios X, após passarem pelo processo de calcinação, houve um aumento significativo dos valores da área superficial.

**Tabela 4.1:** Propriedades de superfície das amostras sintetizadas.

<b>Amostras</b>	<b>A<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>A<sub>ext</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>A<sub>int</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Aumento (%)</b>
<b>I</b>	250	21	229	1090
<b>II</b>	24	22	2	9
<b>III</b>	48	27	21	77
<b>IV</b>	66	60	6	10
<b>V</b>	77	15	62	413

A<sub>BET</sub> – Área superficial específica (m<sup>2</sup>/g), A<sub>ext</sub> – Área superficial externa (m<sup>2</sup>/g), A<sub>int</sub> – Área superficial interna (m<sup>2</sup>/g), [A<sub>BET</sub> = A<sub>ext</sub> + A<sub>int</sub>].

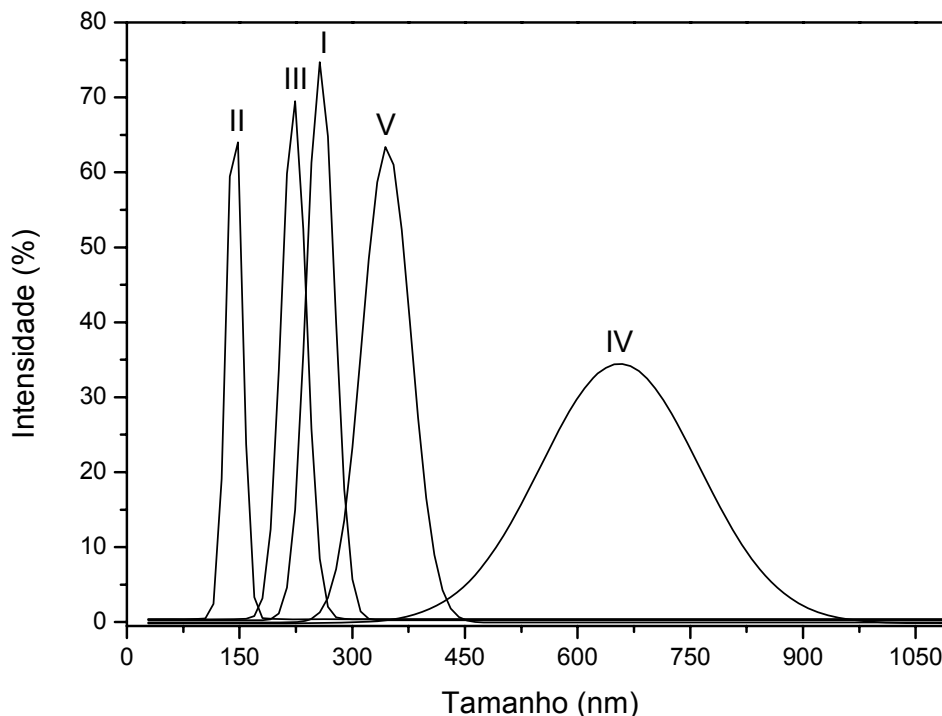
Este grande aumento pode ser explicado pela própria estrutura interna da zeólita, pois a formação da fase zeolítica implica na formação dos canais sinusoidais bidimensionais característicos da zeólita ZSM-5, e estes canais antes da calcinação estão obstruídos pelo direcionador de rede (*TPABr*) utilizado na síntese da mesma. Após calcinar o material, esse direcionador é completamente removido do interior dos canais, revelando assim uma área interna anteriormente inacessível. São esses canais, agora desobstruídos, que dão as propriedades de seletividade de

forma, adsorção, hidrofiliçidade, trocas iônicas dentre outras, podendo este material ser empregado em segmentos medicinais, laboratoriais, industriais e agroindustriais.

#### 4.2.3 – Tamanho de partículas por espalhamento dinâmico de luz.

A figura 4.4 mostra os resultados da distribuição do tamanho de partículas obtido para as cinco amostras calcinadas. Nota-se que as distribuições de tamanho médio das partículas são muito maiores que os tamanhos de cristalito Tabela 4.2, calculados através da equação de Scherrer (4) que relaciona a largura pela meia altura dos picos de difração de raios X com o tamanho de cristalito, que é a menor partícula possível, não necessariamente igual ao tamanho real da partícula (CULLITY, 2001).

$$t = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta_B} \quad (4)$$



**Figura 4.4:** Distribuição do tamanho de partículas por espalhamento dinâmico de luz.

As distribuições de tamanho de partículas, bem como os tamanhos de cristalito, indicam a formação de um material em escala nanométrica, outro fator a se

destacar é que os resultados da distribuição são maiores que os calculados pela equação de Scherrer (4), indicando que as partículas do material estão aglomeradas umas as outras.

Sabe-se que a área superficial antes da calcinação das partículas revela a contribuição da área externa das partículas, através desses valores, podemos inferir tamanhos equivalentes das partículas, para isso utiliza-se a seguinte equação:

$$D = \frac{6}{\Delta_s \cdot \rho} \quad (5)$$

Onde o D é o diâmetro médio,  $\Delta_s$ , é a área superficial e  $\rho$ , a densidade do material, como mostrados na Tabela 4.2.

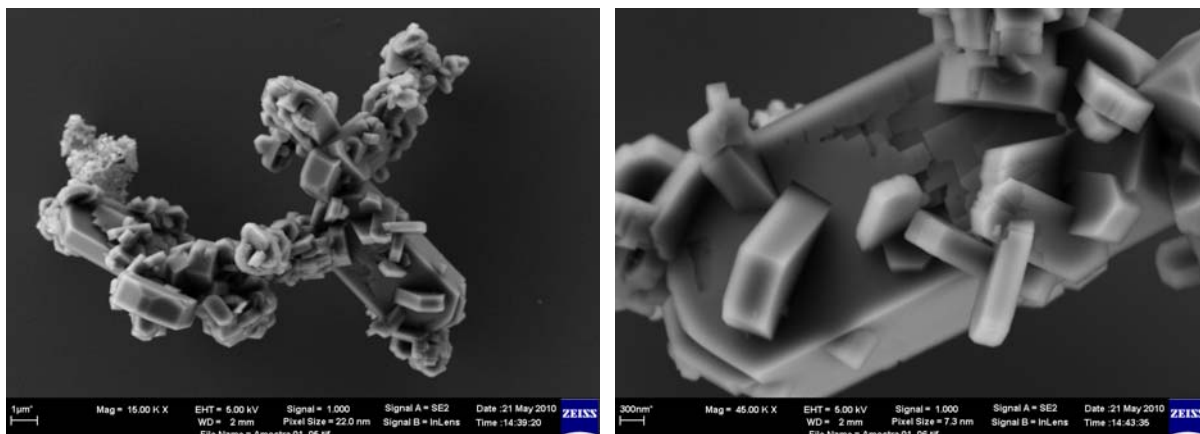
**Tabela 4.2:** Tamanho estimado das partículas.

Amostra	Diâmetro equivalente (nm)	Cristalito por Scherrer (nm)
I	128	30 ± 6
II	123	---
III	99	29 ± 8
IV	44	---
V	179	41 ± 7

Por esta definição pode-se afirmar que o tamanho das partículas ou os aglomerados médios são coerentes com relação à área superficial obtida, porém se comparados com o espalhamento de luz, os valores não concordam. Isto indica que houve realmente a formação de aglomerados maiores que não foram desagregados com o tratamento de ultrassom feito nas amostras antes das análises, como é o caso da distribuição obtida para a amostra IV.

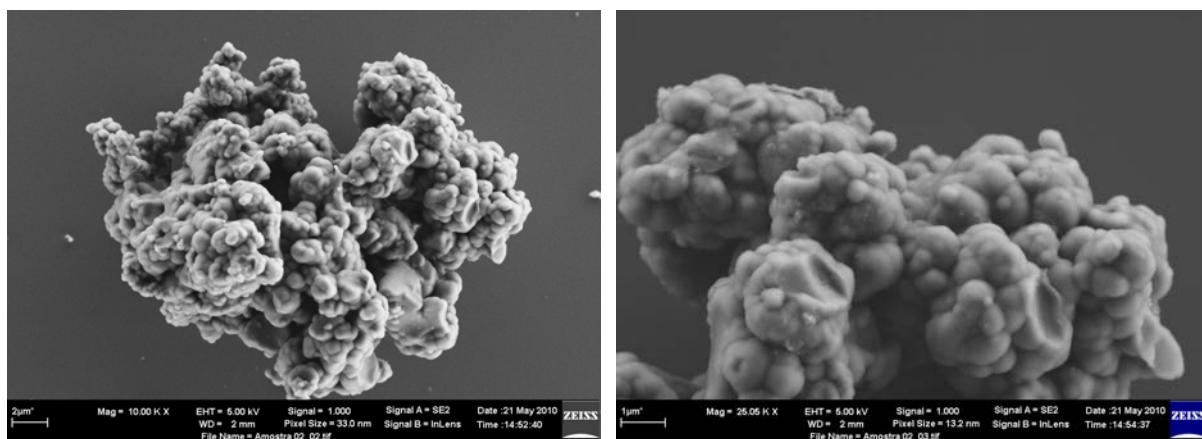
#### 4.2.4 – Morfologia das amostras por microscopia eletrônica de varredura.

Foram feitas micrografias das cinco amostras, a Figura 4.5 mostra o resultado das micrografias feitas para a síntese I, que houve a formação de fase zeolítica e com a maior área superficial relativa, nota-se a formação de aglomerados formados por partículas cristalinas ortorrômbicas bem definidas de tamanhos variados.

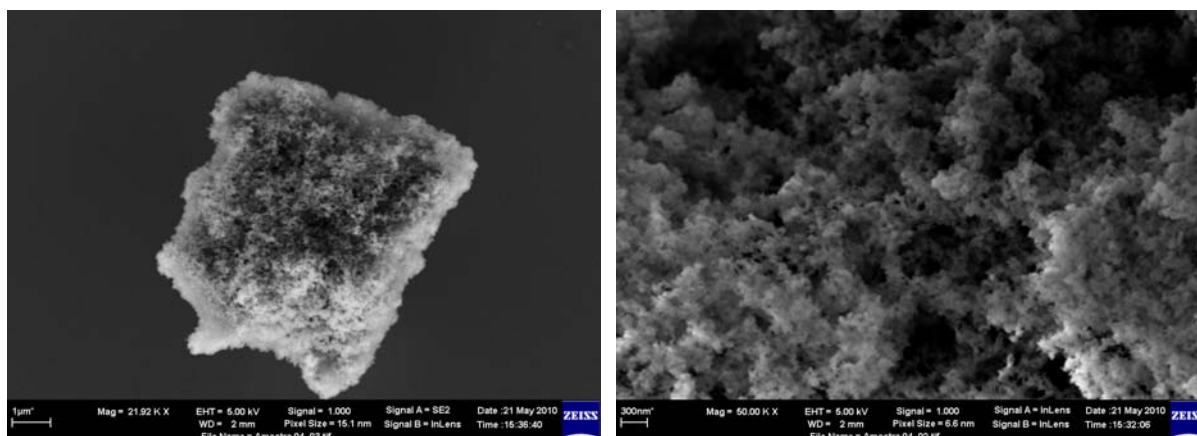


**Figura 4.5:** Micrografias da síntese I, de maior intensidade dos picos de difração.

Segundo os resultados dos difratogramas de raios X das amostras II e IV, não houve formação da fase zeolítica para ambas as condições de síntese, as micrografias apresentadas na Figura 4.6 e 4.7 respectivamente, mostram partículas disformes e agregados maiores. Observando as micrografias da amostra IV, podemos compreender melhor os resultados obtidos da área externa por BET e do tamanho de partícula por espalhamento de luz. Em ambos os casos foram os maiores valores dentre as cinco condições. As micrografias mostram a formação de partículas ou aglomerados muito grandes e a ampliação ao lado mostra que a superfície possui uma alta rugosidade se comparada com qualquer outra condição de síntese, o que contribuiu para esta ter o maior valor de área superficial antes da calcinação.

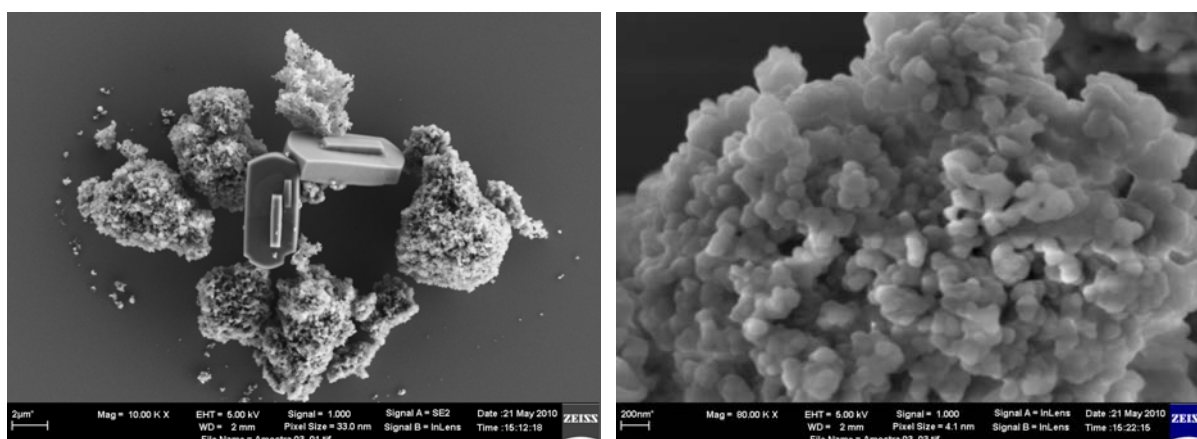


**Figura 4.6:** Micrografias da síntese II, agregados de partículas disformes.

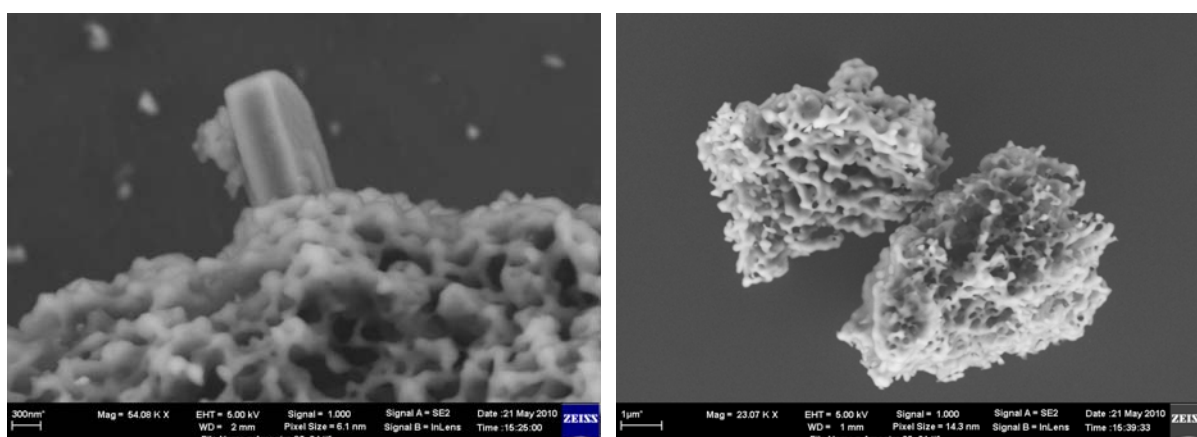


**Figura 4.7:** Micrografias da síntese IV, agregados de partículas disformes com alta rugosidade.

Para a síntese III e V, em que os difratogramas mostram que houve formação de fase cristalina, porém, existe uma banda larga característica de sílica amorfa que mascara os picos das partículas cristalinas. A Figura 4.8 e 4.9 exemplificam bem o resultado obtido por DRX. Nessas micrografias são mostradas partículas cristalinas em meio a partículas disformes, provavelmente sílica amorfa, ao lado uma ampliação de um agregado das partículas de sílica amorfas.



**Figura 4.8:** Micrografias da síntese III, partículas cristalinas em meio à sílica amorfa.



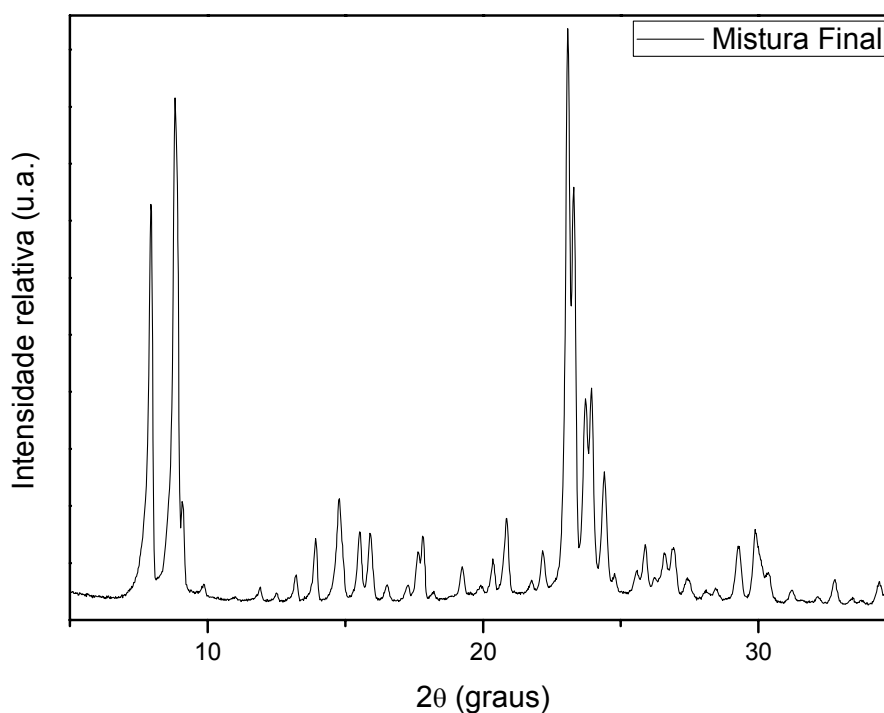
**Figura 4.9:** Micrografias da síntese V, partículas cristalinas em meio à sílica amorfa.



#### 4.2.5 – A síntese I de 200 °C por 24 horas.

A síntese que obteve melhor resultado foi repetida por quatro vezes, mas, dessa vez em um reator hidrotérmico de maior capacidade (100 mL) já existente no grupo de pesquisa a fim de obter ao menos a quantidade de 27 g de material para fazer as composições com o amido termoplástico. O rendimento médio de material para 100 g de gel é de aproximadamente de 12 g de material seco.

A cada síntese feita, foram coletados difratogramas de raios X para comprovação da fase zeolítica do material. Ao fim das quatro repetições, os pós foram calcinados, misturados e novamente caracterizados por difração de raios X, área superficial relativa por isoterma de BET e microscopia eletrônica de varredura. A área superficial relativa obtida foi de 261,3m<sup>2</sup>/g, as Figuras 4.10 e 4.11 mostram respectivamente o difratograma de raios X e a morfologia das partículas obtidas da mistura final usada na composição com o amido termoplástico. Para o difratograma os picos correspondem ao padrão de picos para a zeólita ZSM-5 (TREACY e HIGGINS, 2001; BAERLOCHER e McCUSKER, 2008). As micrografias mostram os cristais ortorrômbicos bem definidos característicos desse tipo de zeólita. Vale destacar as lâminas que formam a estrutura tridimensional auto organizada da zeólita mostrada na ampliação de uma partícula.



**Figura 4.10:** Difratograma de raios x da mistura final das repetições da síntese I.

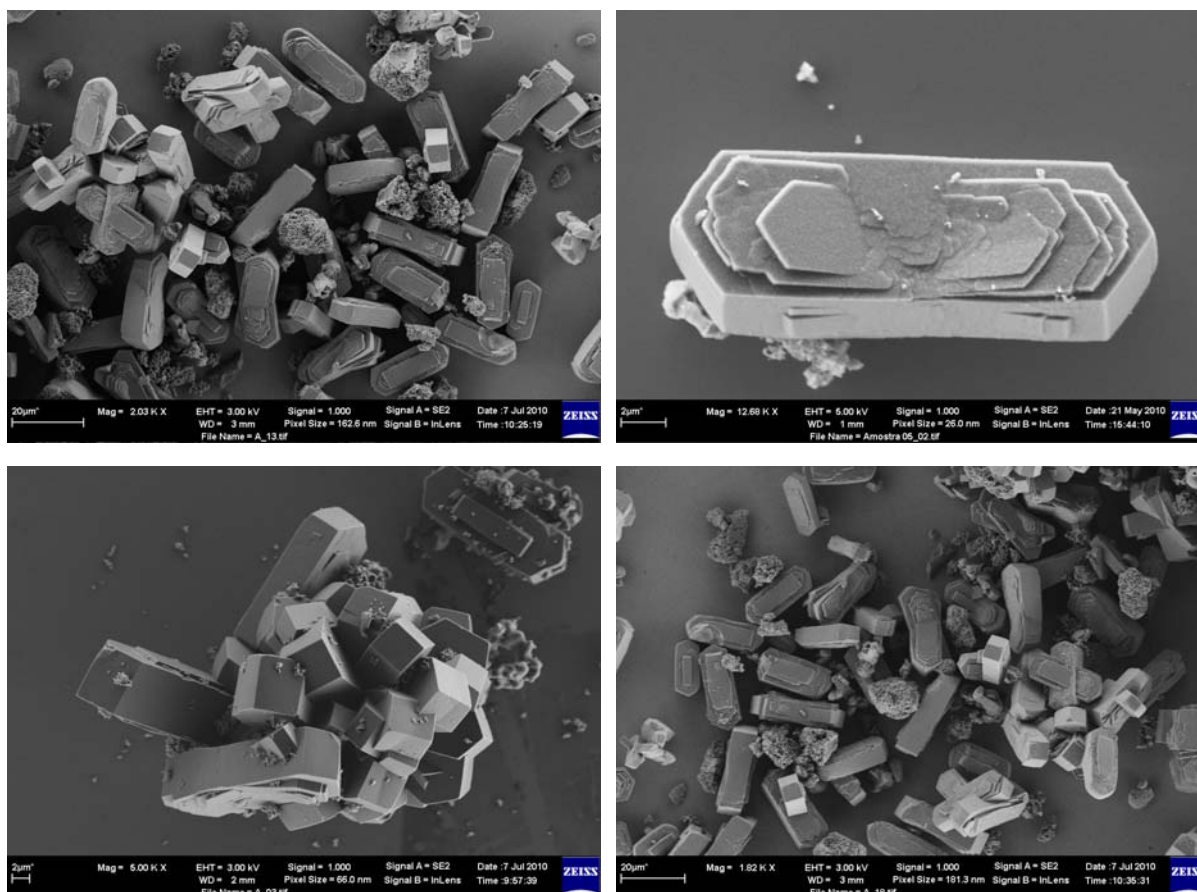


Figura 4.11: Micrografias da mistura final das repetições da síntese I.

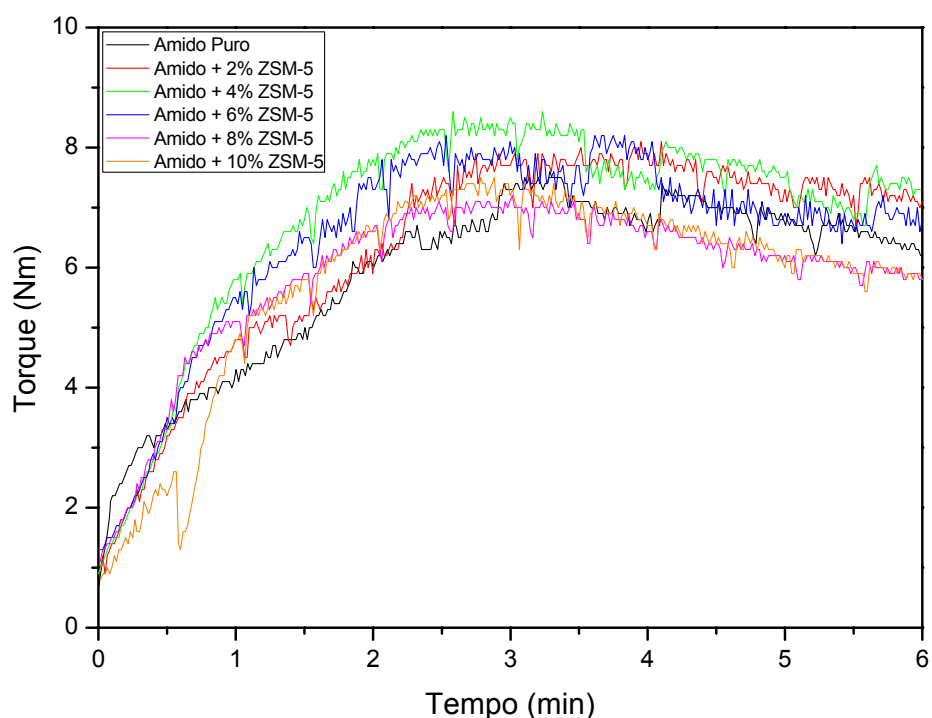
### 4.3 – MISTURAS DE AMIDO TERMOPLÁSTICO E ZEÓLITAS.

#### 4.3.1 – Os filmes e corpos de prova.

O processamento das composições de amido termoplástico e zeólitas no HAAKE mostraram-se mais eficientes a cada aumento de carga de zeólita incorporada. Isto foi visto, pois a massa da composição soltava-se mais facilmente dos rotores e da parede da câmara de mistura.

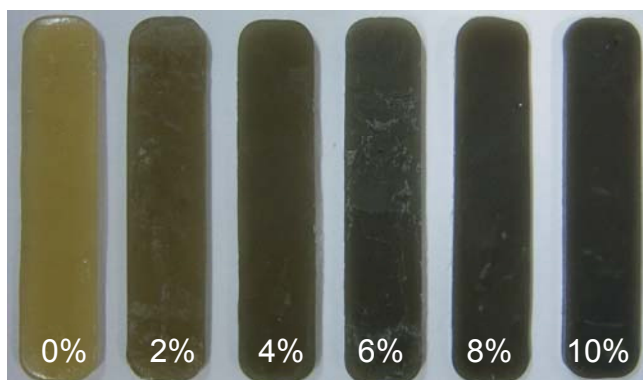
A Figura 4.12, apresenta a variação do torque exercido pela amostra sobre os rotores do equipamento feita por cada uma das composições durante o processamento do material na câmara de mistura. Segundo Bousmina et al, (1999) o aumento do torque é devido à fusão do material, onde ocorre à desestruturação dos grânulos de amido. Passada essa etapa ocorre um leve abaixamento também chamado de estado estacionário, como o processamento foi encerrado em seis

minutos não se pode observar possíveis fenômenos de reticulação ou degradação do material com aumento ou abaixamento do torque respectivamente.

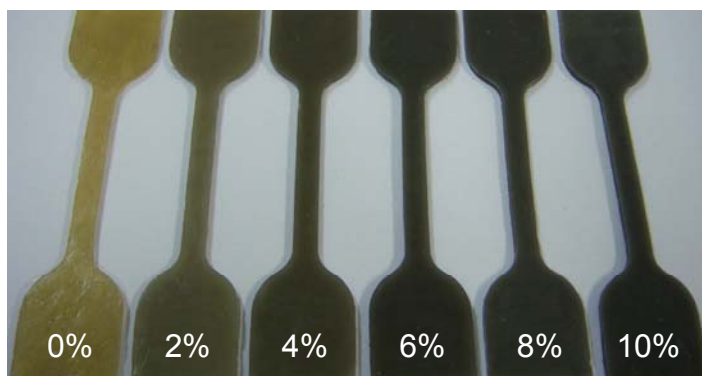


**Figura 4.12:** Reometria das composições durante o processamento.

Depois do processamento os materiais foram picados, colocados em moldes padronizados e levados a termoprensa para obtenção dos corpos de prova como mostrados na Figura 4.13 e 4.14. Depois do acondicionamento à umidade controlada de 53% (ASTM E 104 – 85), foram feitas às análises de DMTA e tração mecânica. Nota-se que com o aumento da carga de zeólita incorporada houve também mudança na coloração do material. Foram feitos dois corpos para o DMTA e oito para a tração mecânica.

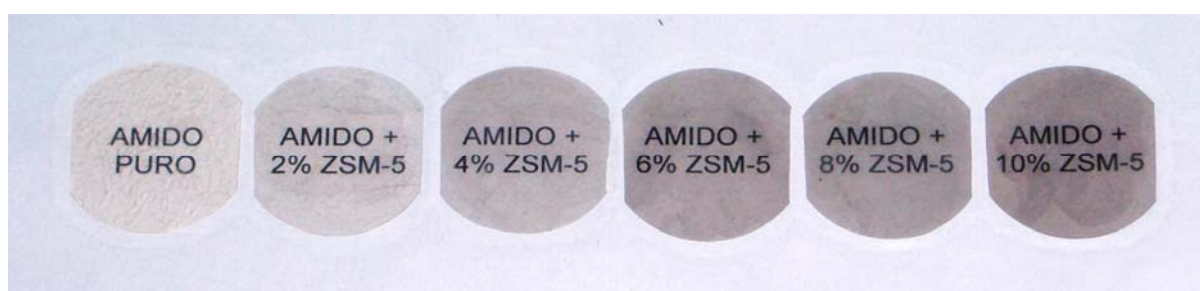


**Figura 4.13:** Corpos de prova utilizados nas análises de DMTA.



**Figura 4.14:** Corpos de prova utilizados nas análises de tração mecânica.

A Figura 4.15 mostra os filmes feitos para o teste de pervaporação a vapor de água, moldados em termoprensa igualmente como os corpos anteriores, com molde de 0,3mm de espessura. Nota-se que mesmo com o aumento da carga de zeólita na matriz polimérica que deixa os filmes com coloração mais escura a transparência dos filmes pode ser notada pela facilidade ao ler os textos de identificação de cada compósito impresso abaixo dos filmes.

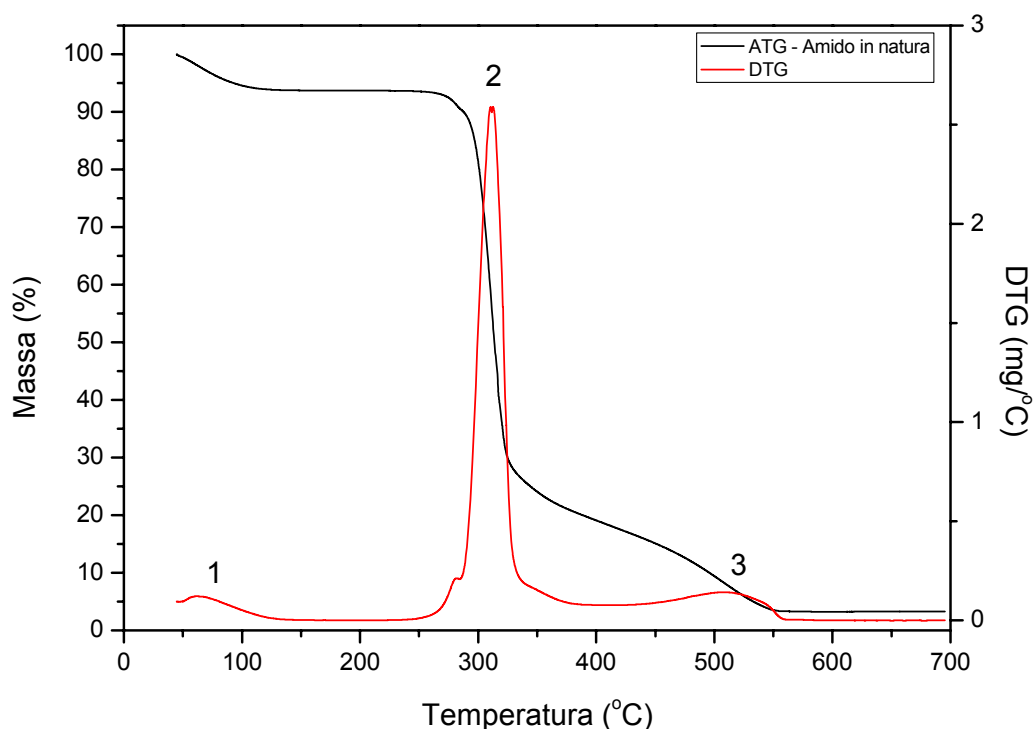


**Figura 4.15:** Filmes das composições de amido/ZSM-5.

### 4.3.2 – Análise termogravimétrica.

Na Figura 4.16 são apresentados os resultados das análises termogravimétricas (ATG/DTG), sob atmosfera oxidante de ar comprimido com aquecimento de 10°C/min do amido in natura utilizado na preparação das composições.

Nota-se que a perda de massa ocorre em três regiões principais: a primeira corresponde à umidade existente no material, de acordo com Aggarwal e Dellimore (1999); a segunda etapa corresponde à decomposição e despolimerização das cadeias do amido; a terceira e última etapa é a liberação do material carbonáceo como descrito por Magoshi e Nakamura (1992).



**Figura 4.16:** Análise termogravimétrica (ATG) e derivada da massa (DTG) do amido in natura.

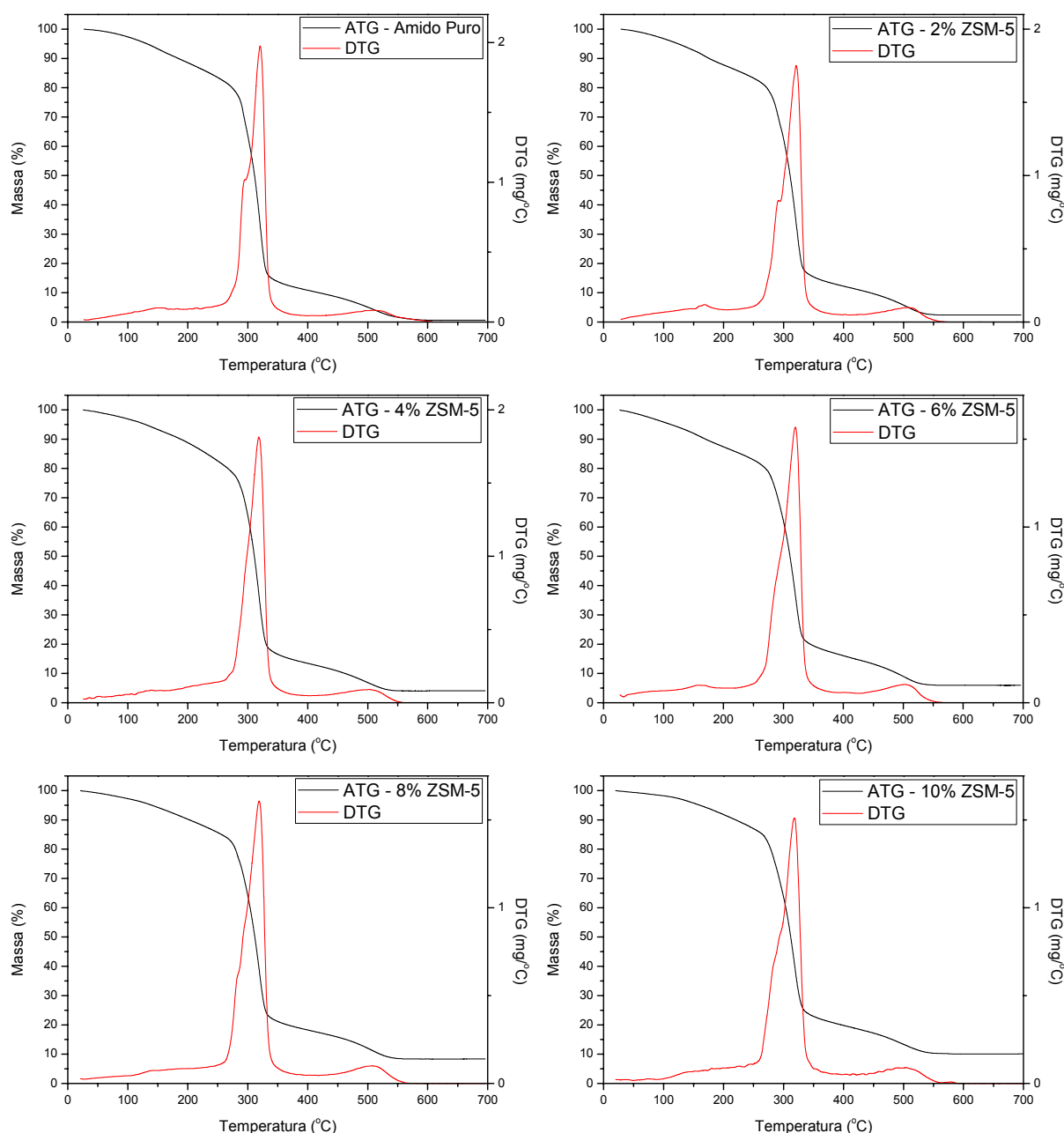
A Tabela 4.3 mostra os valores correspondentes da variação de massa e temperatura para cada uma das regiões citadas.

**Tabela 4.3:** Regiões de variação da massa do amido in natura.

Regiões	Temperatura (°C)	Varição de massa (%)
I	25 - 130	6,4
II	250 - 340	74,3
III	340 - 550	98,9

Através dos dados coletados nas curvas, verificou-se que o material não foi totalmente eliminado. Pode-se explicar isto pelo fato do amido possuir origem natural e dentro de seus grânulos existirem traços de materiais inorgânicos, que não são eliminados durante a análise termogravimétrica.

Na Figura 4.17 estão apresentados os resultados da análise termogravimétrica para cada uma das seis composições feitas. Todas as análises termogravimétricas apresentaram perfis similares de perda de massa, indicando que o aumento da adição de zeólita na matriz polimérica não mudou o mecanismo de perda.



**Figura 4.17:** Análise termogravimétrica (ATG) e derivada da massa (DTG) das composições de amido termoplástico com zeólita.

A Tabela 4.4 mostra os valores residuais da perda de massa para cada composição, já descontados dos resíduos do amido in natura. Esses valores correspondem aproximadamente as quantidades propostas de zeólita adicionada na matriz polimérica em cada composição, mostrando que as condições de processamento garantiram uma boa homogeneidade na distribuição das partículas de zeólita na matriz polimérica. No caso do amido puro, o valor encontrado pode ser explicado pela utilização de desmoldante (silicone líquido) no processamento do material, para facilitar sua remoção da câmara de mistura.

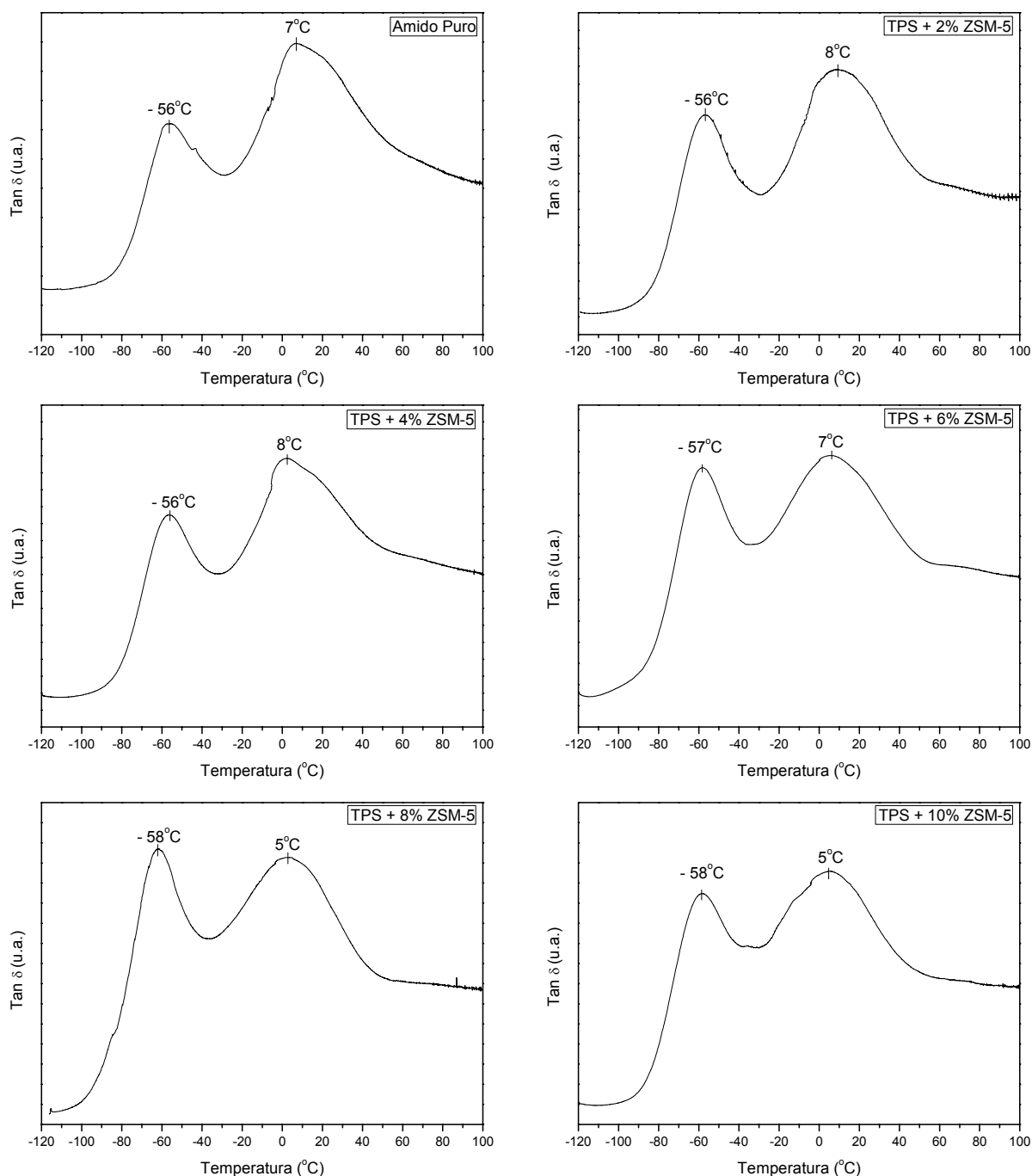
**Tabela 4.4:** Massa residual das composições de TPS/ZSM-5.

<b>Composição</b>	<b>Massa residual (%)</b>
<b>Amido Puro</b>	0,12 ± 0,05
<b>2% ZSM-5</b>	1,83 ± 0,1
<b>4% ZSM-5</b>	3,48 ± 0,1
<b>6% ZSM-5</b>	5,33 ± 0,1
<b>8% ZSM-5</b>	7,75 ± 0,1
<b>10% ZSM-5</b>	9,48 ± 0,1

#### 4.3.3 – Caracterização Térmica Dinâmico - Mecânica (DMTA).

O amido termoplástico apresenta como a maioria dos polímeros, comportamento viscoelástico, ou seja, são materiais que possuem características tanto de sólidos elásticos como de fluídos viscosos (CANAVEROLO, 2004). Quando um material é submetido a uma deformação senoidal em uma dada frequência, ocorre uma resposta também senoidal que pode estar em fase ou fora de fase com relação ao estímulo dado. Sabe-se que se o material for elástico a resposta é em fase, porém, para materiais viscoelásticos esta resposta está fora de fase, defasada de um ângulo cuja tangente ( $\tan \delta$ ), equivale a razão entre os módulos de armazenagem ( $E'$ ) e dissipação ( $E''$ ) (LISBÃO, 2009).

As curvas de tangente de perda ( $\tan \delta$ ) obtidas para cada uma das composições, estão apresentadas na Figura 4.18. Esta técnica é muito sensível quanto a movimentos moleculares e pode-se determinar facilmente por meio dos máximos das curvas  $\tan \delta$  as temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) do material. Estas temperaturas são influenciadas pela presença ou não de cargas, plastificantes, cristalinidade do polímero dentre outros (LOTTI e CANEVAROLO, 1998). Todas as seis curvas exibem dois picos distintos: de acordo com os estudos de Lourdin et al, (1997) e Avérous et al, (2000), o primeiro pico em entre  $-55$  e  $-60^\circ\text{C}$ , correspondente à temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do glicerol ou a fases ricas em glicerol. O segundo pico mais largo entre  $0$  e  $20^\circ\text{C}$ , corresponde a transição vítrea do amido.



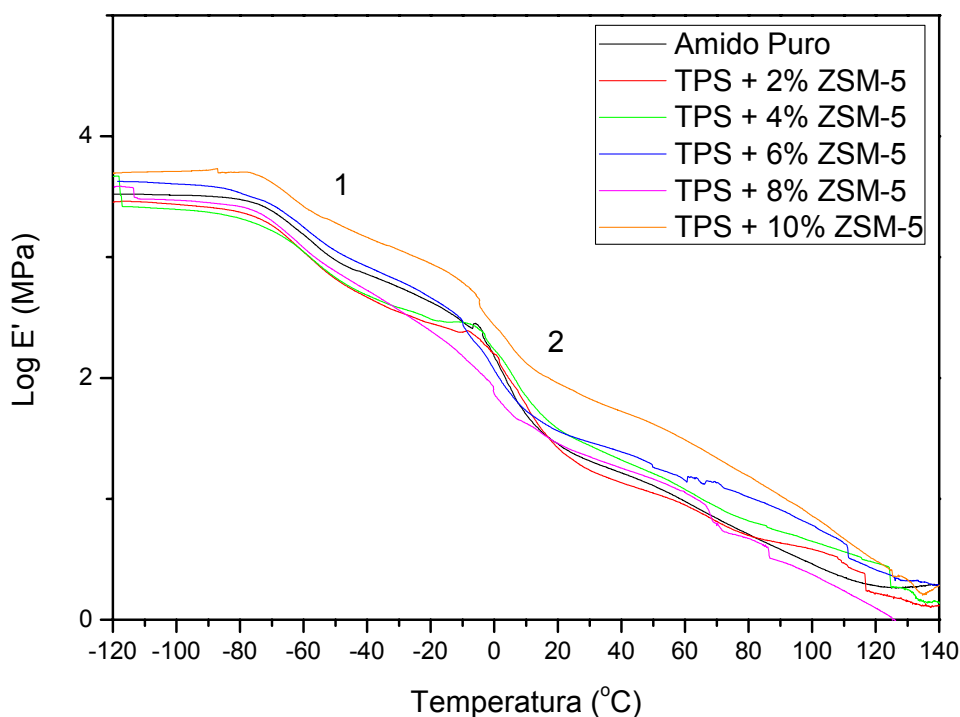
**Figura 4.18:** Curvas  $\text{Tan } \delta$  das análises de DMTA das composições.

Estudos feitos por CORRADINI et al, (2007), mostraram que com o aumento do teor de glicerol na matriz polimérica, causa um abaixamento na temperatura de transição vítrea do termoplástico, primeiro porque a temperatura de transição vítrea do glicerol é mais baixo que a do amido e segundo devido a proporção do glicerol na matriz ser aumentada. Segundo a autora, a variação de 20% de glicerol, chega a causar um abaixamento na temperatura de transição vítrea do amido de aproximadamente  $35^{\circ}\text{C}$ . Os valores de temperaturas mostradas nas curvas  $\text{Tan } \delta$ , mostram que o aumento de carga da zeólita, não influenciou o



comportamento térmico dinâmico mecânico dos nanocompósitos. Mas, temos que levar em consideração que o aumento da proporção glicerol/amido ocorrida nas formulações influenciou também os resultados. Isto pode ser visto pois, ocorreu um leve abaixamento na temperatura de transição vítrea do glicerol, de cerca de 2°C.

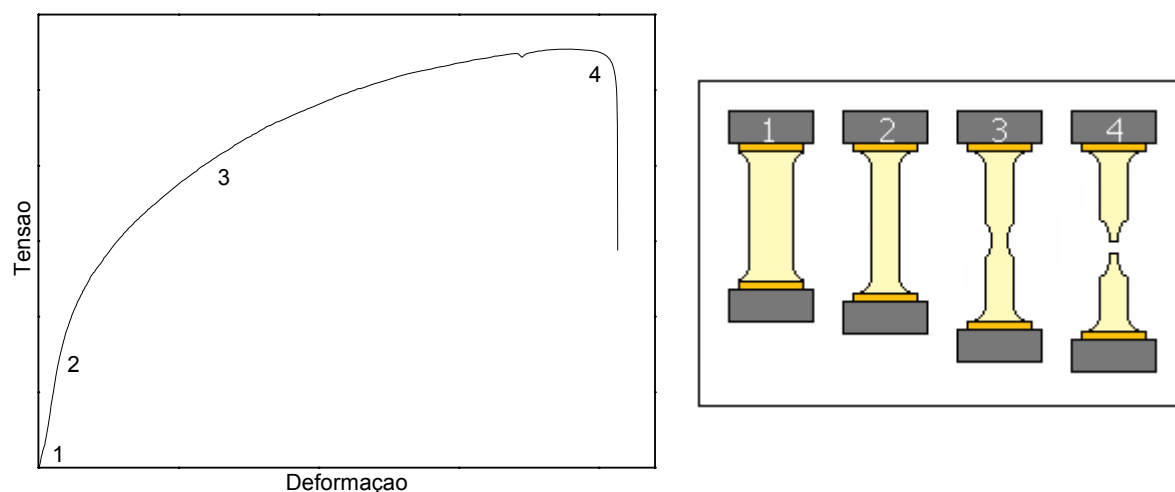
Em geral, os termoplásticos semicristalinos apresentam uma pequena diminuição nos valores do módulo de carga ( $E'$ ) após as transições vítreas, isto ocorre devido aos domínios cristalinos, onde as cadeias estão mais próximas, dificultando seu movimento, impedindo assim uma queda no módulo, ou seja, quanto mais negativa a temperatura, mais rígido o material por consequência maior seu módulo de carga (ASKELAND e PHULE, 2008). A Figura 4.19, mostra o perfil das curvas dos nanocompósitos obtidos. Nota-se dois abaixamentos seguidos que correspondem as temperaturas de transição vítrea do glicerol e amido respectivamente.



**Figura 4.19:** Comportamento térmico dinâmico mecânico das composições.

#### 4.3.4 – Testes de tração mecânica.

Os termoplásticos, tal como o TPS, apresentam fracas propriedades mecânicas se comparadas a outros materiais ou polímeros sintéticos, comportamento não-newtoniano e viscoelástico. O comportamento não-newtoniano é quando a relação entre a tensão de cisalhamento e a deformação não são lineares e o comportamento viscoelástico significa que quando uma tensão é aplicada sobre o plástico ocorre uma deformação elástica e viscosa ao mesmo tempo. Este comportamento está associado à maneira pelas quais as cadeias poliméricas se movem umas em relação às outras. A Figura 4.20 representa o comportamento viscoelástico sobre um corpo de prova. O estado 1 é o corpo em repouso, o 2, corresponde ao comportamento elástico do corpo de prova, ou seja, quando ele é submetido a uma tensão que o deforma causando estiramento e, esta tensão é retirada, a recuperação dessa distorção é imediata, voltando ao estado inicial. O comportamento plástico ou viscoso ocorre quando a tensão ultrapassa o limite de escoamento, ou seja, as cadeias são esticadas, giram e deslizam umas sobre as outras e causam uma deformação permanente ou plástica (CALLISTER, 2002 e ASKELAND e PHULE, 2008), ilustrados pelos itens 3 e 4.



**Figura 4.20:** Comportamento termoplástico em um ensaio mecânico.

Estudos feitos por Corradini (2004 e 2007) e Teixeira (2007), mostraram que o aumento da quantidade de glicerol na matriz polimérica, diminui o módulo elástico e aumenta a deformação do material, ou seja, teores mais altos de plastificante deixam o material mais mole aumentando a sua plasticidade devido ao aumento na mobilidade das cadeias poliméricas. Estudos com outros tipos de

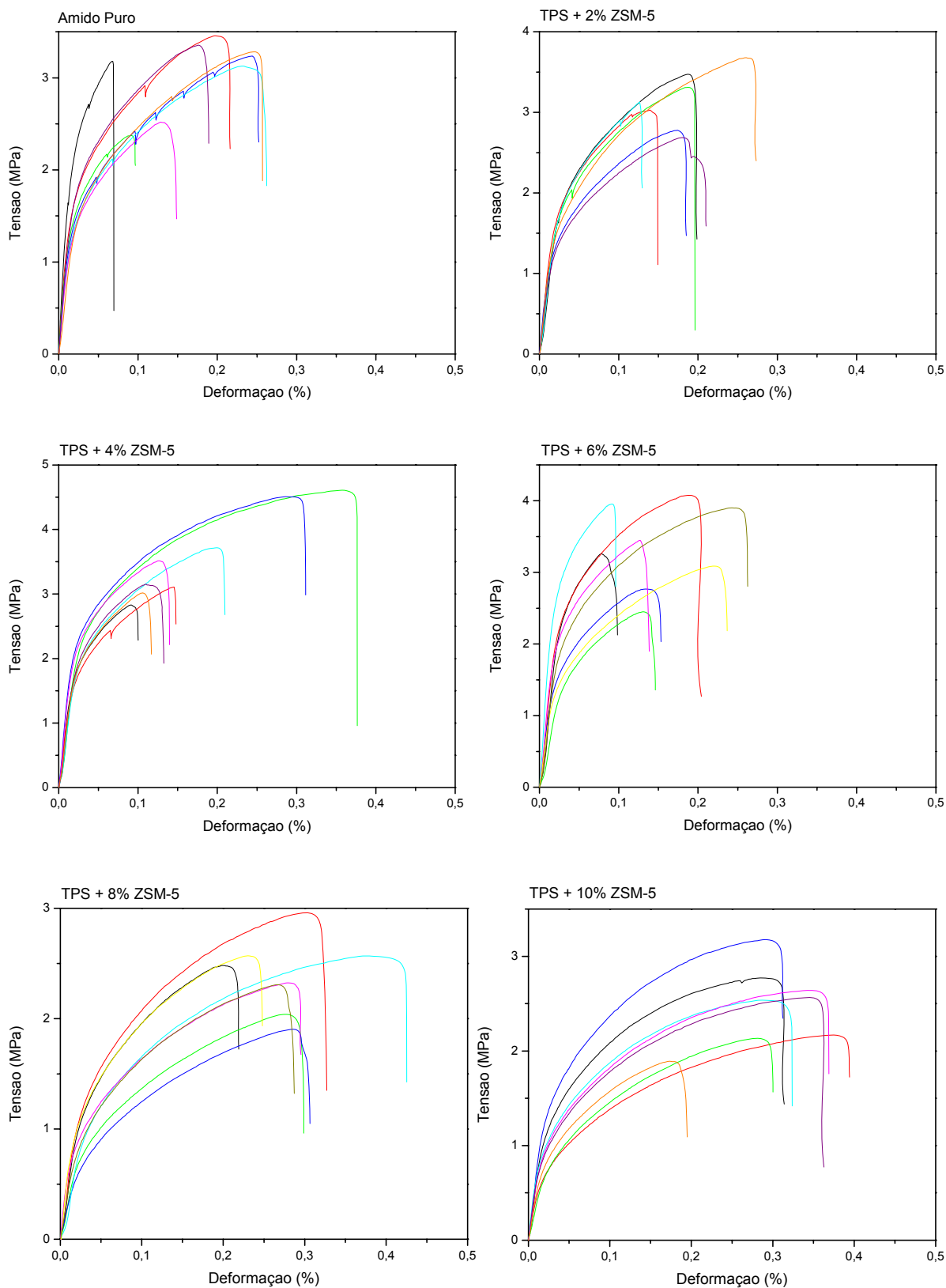
reforços de cadeia como: nanofibras de celulose, nanotubos de carbono, sílica nanométrica (AMALVY et al, 2005; LE CORRE et al, 2010), ou mesmo argilas (NING et al, 2010) mostraram bons ganhos com relação à resistência mecânica do material. Estudos sobre incorporação de zeólitas ainda não estão disponíveis na literatura.

A Figura 4.21, mostra as curvas de tensão por deformação dos corpos de prova feitos para cada composição, que foram acondicionados à temperatura ambiente sob umidade relativa fixa de 53% por 48 horas.

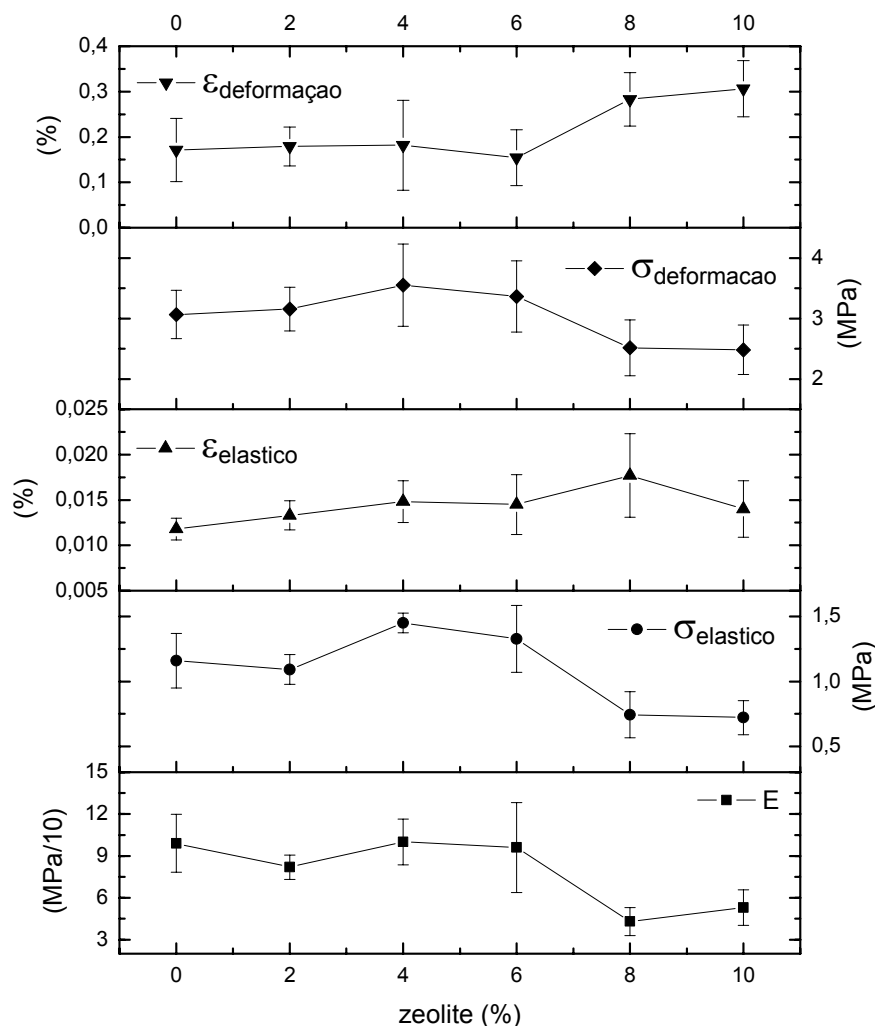
Observando as curvas podemos verificar que apresentam desigualdades entre elas mesmas, não mantendo um padrão. Este problema ocorre no processamento do material, principalmente na moldagem dos corpos de prova na termoprensa, pois, além do molde não ser vazado para deixar o excedente de material sair evitando assim a formação das chamadas “linhas de solda” que aumentam a fragilidade do material no momento da análise de tração. Outro fator é a adesão dos pedaços na refusão para a termoprensagem que pode causar linhas de fraturas dentro do material e por último, mas não menos importante, é a formação de nanocompósitos com partículas floculadas e mal dispersas durante o processamento que acaba fragilizando também o material.

Os dados coletados das curvas utilizados para as análises foram: as tensões ( $\sigma$ ) elásticas e de rupturas, as deformações ( $\epsilon$ ) elásticas e de rupturas e principalmente o módulo elástico ou de Young (E), obtido por meio da razão entre a tensão elástica pela deformação elástica. Os valores obtidos de cada curva para cada um dos itens citados de cada corpo de prova estão disponíveis no Anexo I deste trabalho.

Por meio dos dados coletados, foram feitas análises prévias através das médias e desvios padrão das composições, como mostrado na Figura 4.22. Observa-se que indicam a formação de dois grupos distintos: um que contém o amido puro e as composições até 6% e outro com as composições de 8 e 10% de zeólita adicionada. Porém, não se pode afirmar muito sobre os resultados, com relação se o aumento da carga de zeólita pode acarretar perda ou ganho das propriedades mecânicas. Para isto, foram feitas análises estatísticas de variância dos dados obtidos, para um melhor entendimento acerca dos parâmetros estudados.



**Figura 4.21:** Curvas de tensão-deformação para as composições de amido termoplástico e zeólitas.



**Figura 4.22:** Valores médios dos parâmetros analisados das composições no teste de tração mecânica.

Para obter os resultados obtidos das análises estatísticas, foi aplicado primeiramente o teste de Kruskal Wallis para verificação da normalidade dos resultados obtidos, esse teste constatou que os resultados não são paramétricos (não normais) ou seja, não correspondem a uma distribuição gaussiana, sendo assim foram feitas as análises de variância com o teste de Student-Newman-Keuls que é equivalente ao teste paramétrico de Tukey, as comparações feitas duas a duas com nível de significância de 5%.

A Figura 4.23(A) mostra os resultados dos testes feitos dois a dois. As comparações do módulo de Young (E), tensão ( $\sigma$ ) elástica e de ruptura e deformação ( $\epsilon$ ) de ruptura, formaram os mesmos grupos de diferenciação. Os resultados obtidos comprovaram a suposição anterior de que até 6% de zeólita adicionada que não se pode diferenciar entre ganho e perda das propriedades mecânicas entre os nanocompósitos, sinalizadas por (-), já acima do valor de 6%,

ocorre um abaixamento nas propriedades mecânicas do compósito obtido (+). Os resultados dos testes estatísticos para a deformação ( $\epsilon$ ) elástica mostraram a formação de um grupo diferente do formado pelos outros parâmetros, mostrado na Figura 4.23(B). Este fato pode ter ocorrido de erros experimentais, pois os valores deste parâmetro correspondem à parte inicial linear da curva de cada teste que muitas vezes são difíceis de serem visualizadas.

A							B						
Composição	TPS Puro	TPS + 2% ZSM-5	TPS + 4% ZSM-5	TPS + 6% ZSM-5	TPS + 8% ZSM-5	TPS + 10% ZSM-5	Composição	TPS Puro	TPS + 2% ZSM-5	TPS + 4% ZSM-5	TPS + 6% ZSM-5	TPS + 8% ZSM-5	TPS + 10% ZSM-5
TPS Puro							TPS Puro						
TPS + 2% ZSM-5	-						TPS + 2% ZSM-5	-					
TPS + 4% ZSM-5	-	-					TPS + 4% ZSM-5	+	-				
TPS + 6% ZSM-5	-	-	-				TPS + 6% ZSM-5	+	-	-			
TPS + 8% ZSM-5	+	+	+	+			TPS + 8% ZSM-5	+	+	-	-		
TPS + 10% ZSM-5	+	+	+	+	-		TPS + 10% ZSM-5	-	-	-	-	-	

Figura 4.23: Análise estatística de variância para o experimento de tração mecânica.

#### 4.3.5 – Teste de pervaporação a vapor de água.

A Tabela 4.5 mostra os resultados obtidos do experimento de pervaporação de água. Pode-se observar que ocorre certo aumento do valor do TPS puro para as composições com zeólitas, e o valor que mais destoa dos outros, é a composição com 10% de zeólita.

Tabela 4.5: Permeabilidade a vapor de água, valores médios.

Composição	Permeabilidade a vapor de água ( $P_w$ )		
	Médio ( $10^{-5} \cdot \text{g} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{dia}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ )	Desvio ( $10^{-7} \cdot \text{g} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{dia}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ )	$r^2$
TPS - Puro	3,39	7,4	0.998
TPS + 2% ZSM-5	3,72	3,8	0.997
TPS + 4% ZSM-5	3,83	2,0	0.998
TPS + 6% ZSM-5	3,68	8,8	0.996
TPS + 8% ZSM-5	3,86	6,8	0.995
TPS + 10% ZSM-5	4,57	18,6	0.997
PVC	0,83	5,8	0.998

Este fenômeno pode ser explicado pela própria estrutura da zeólita, que por ser porosa, facilita a difusão da água pela matriz polimérica. Ao contrário, por exemplo, do que ocorre com relação às argilas, que são lamelares e atuam como uma barreira física dentro da matriz polimérica dificultando a passagem da água pela mesma.

Estudos feitos por Ning et al, (2008 e 2010), com nanocompósitos de TPS e argila montmorilonita, mostraram que o aumento da carga diminui a difusão do vapor d'água, chegando a valores de  $1,8 \cdot 10^{-5} \text{g} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{dia}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ . Outra diferenciação são as condições do processamento do amido termoplástico utilizadas pelos autores são diferentes das utilizadas no desenvolvimento deste trabalho. A diferença entre os valores dos compósitos de amido termoplástico com relação ao filme comercial de PVC utilizado como controle, é principalmente pelo PVC ser um material hidrofóbico, dificulta e muito a difusão da água pela matriz polimérica mesmo os filmes de PVC utilizados serem em média, 65% mais finos (0,11mm) que os de TPS (0,31mm).

Para estes resultados também foi feito o teste de Kruskal Wallis para verificação da normalidade dos resultados obtidos, ao contrário dos testes feitos com os resultados obtidos nos testes mecânicos, foi constatado uma normalidade nos resultados da pervaporação, sendo assim, foram análises de variância ANOVA 1 critério, com o teste paramétrico de Tukey, as comparações feitas duas a duas com nível de significância de 5%. A Figura 4.24 mostra o resultado das comparações feitas. A análise estatística mostrou que ocorre diferença apenas na composição com 10%, o que indica que o aumento da carga, facilita a difusão da água pela matriz polimérica. Para as outras composições estatisticamente não ocorre diferenciação.

Composição	TPS Puro	TPS + 2% ZSM-5	TPS + 4 % ZSM-5	TPS + 6 % ZSM-5	TPS + 8 % ZSM-5	TPS + 10 % ZSM-5
TPS Puro						
TPS + 2% ZSM-5	-					
TPS + 4% ZSM-5	-	-				
TPS + 6% ZSM-5	-	-	-			
TPS + 8% ZSM-5	-	-	-	-		
TPS + 10% ZSM-5	+	+	+	+	+	

**Figura 4.24:** Análise estatística de variância para o experimento de pervaporação.

## CAPÍTULO V

### CONCLUSÕES GERAIS

O sistema de reator hidrotérmico de pequeno porte construído se mostrou eficaz para a fase de padronização da zeólita, obtendo rapidamente os resultados com reprodutibilidade.

A obtenção da fase zeolítica da ZSM-5 pode ser feita com reagentes menos nobres. A mudança de certos parâmetros da síntese, como o tratamento hidrotérmico pode comprometer a obtenção da fase zeolítica. A caracterização por difratograma de raios X, fissiorção de nitrogênio e microscopia eletrônica se faz necessária para saber as reais condições do material, a fim de obter o melhor resultado nos sistemas em que ele for empregado.

A incorporação da zeólita ao amido termoplástico pode ser feita com os mesmos equipamentos utilizados para os plásticos sintéticos comuns.

As caracterizações dos nanocompósitos mostraram através das análises de termogravimetria que, o aumento da carga de zeólita não interferiu no mecanismo de perda de massa. As análises de DMTA mostraram que o aumento na carga de zeólita não interferiu com veemência nas temperaturas de transição vítrea do glicerol e amido. Porém vale salientar que houve variação da proporção glicerol amido, e é sabido da literatura que esse aumento causa abaixamento das temperaturas de transição vítrea dos componentes.

As análises estatísticas do teste de tração mecânica mostraram que o aumento da carga de zeólita modificou as propriedades mecânicas do compósito, com cargas incorporadas superiores a 6%. Para esse estudo também houve a variação da razão glicerol e amido que modifica também as propriedades mecânicas do material, deixando-o mais maleável.

As análises estatísticas do experimento de pervaporação a vapor de água mostraram que o aumento da carga de zeólita aumenta a permeabilidade da água pelo material devido à presença dos canais contidos nas partículas de zeólita.



## CAPÍTULO VI

### SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estudar o comportamento de outros tipos de zeólita, tais como a LTA (linde type A), FAU (faujasite) e DON (UTD-1), que possuem cavidades alfa ou canais mais largos que a ZSM-5 a fim de estudar melhor a difusão do vapor de água através da matriz polimérica, mas também a permeabilidade a gases que não foi possível de ser feita neste trabalho.

Fazer outras caracterizações e estudos sobre os nanocompósitos TPS/Zeólita tais como microscopia eletrônica de transmissão, FTIR, biodegradabilidade, blendas com outros polímeros, microscopia da fratura do compósito, a fim de se entender melhor as interações e fenômenos de interface entre a zeólita e o amido termoplástico.

## CAPÍTULO VII

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

AGUADO, J.; SERRANO, D. P.; ESCOLA, J. M.; RODRIGUEZ, J. M. Low temperature synthesis and properties of ZSM-5 aggregates formed by ultra-small nanocrystals. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 75, p. 41-49, 2004.

AMALVY, J. I; PERCY, M. J.; ARMES, S.P; LEITE, C.A.; GALEMBECK, F. Characterization of the Nanomorphology of Polymer-Silica Colloidal Nanocomposites Using Electron Spectroscopy Imaging. **Langmuir**, v. 21, p. 1175-1179, 2005.

AMASS, W.; AMASS, A.; TIGHE, B.; A review of biodegradable polymers: uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies. **Polymer International**. v.47, n. 2, p. 89-144, 1998.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E – 104 – 85: Standard practice for maintaining constant humidity by means of aqueous solutions. West Conshohocken, Pennsylvania, United States, 1991.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E 96 / E96 M – 05: Standard test method for water vapor transmission of materials. West Conshohocken, Pennsylvania, United States, 2005.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D – 638 – 08: Standard test for tensile properties of plastics. West Conshohocken, Pennsylvania, United States, 2008.

ASKELAND, D. R.; PHULE, P. P.; **Ciência e Engenharia dos Materiais**. Cengage Learning: São Paulo, p. 492-507, 2008.

AVÉROUS, L.; Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: A review. **Journal of Macromolecular Science-Polymer**, [S. I.], v. C24, p.231-274, 2004.

AVÉROUS, L.; FRINGANT, C.; Association between plasticized starch and polyesters: processing and performances of injected biodegradable systems. **Polymer Engineering and Science**. v. 41, n. 5, p. 727-734, 2001.

AVÉROUS, L.; HALLEY, P. J.; Biocomposites based on plasticizers starch. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**. v. 3, n. 3, p. 289-417, 2009.

AVÉROUS, L.; MORO, L.; DOLE, P.; FRINGANT, C.; Properties of thermoplastic blends: starch-polycaprolactone. **Polymer**. v. 41, p. 4157-4167, 2000.

BAERLOCHER, C. H.; MEIER, W. M.; OLSON, D. H.; **Atlas of zeolite framework types**. 5th ed. [S. I.]: Elsevier, 2001. 308 p.

BAERLOCHER, C. H.; McCUSKER, L. B.; **Database of Zeolite Structures**. [2008]. Disponível em: <<http://www.iza-structure.org/databases/>>. Acesso em: Ago. 2010.

BARRER, R. M.; Occlusion of hydrocarbons by chabazita and analcite. **Transactions of the Faraday Society**. v. 40, p. 195-206, 1943.

BARRER, R. M.; Sorption by gmelinite and mordenite. **Transactions of the Faraday Society**. v. 40, p. 555-564, 1944.

BARRER, R. M.; Syntheses and Reactions of Mordenite. **Journal chemical society**. Londres, p. 2158-2163, 1948.

BARRER, R. M.; **Hydrothermal chemistry of zeolites**. [S. I.]: Academic Press, Londres, 360p. 1982.

BERNARDI, A. C. de C.; MONTE, M. B. de M.; PAIVA, P. R. P.; WERNECK, C. G.; HAIM, P. G.; POLIDORO, J. C.; **Potencial do uso de zeólitas na agropecuária**. São Carlos: Embrapa Pecuária Sudeste, 2008. 46 p. (Documentos. Embrapa Pecuária Sudeste; 85).

BOUSMINA, M.; AIT-KATI, A.; FAISANT, J. B. Determination of shear rate and viscosity from batch mixer data. **Journal of Rheology**, New York, v. 43, p. 415-433, 1999.

BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H.; Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 1, p. 178-188, 2007.

BULÉON, A.; COLONNA, P.; PLANCHOT, V.; BALL, S.; Mini Review: Starch Granules: Structure and biosynthesis. **International Journal of Biological Macromolecules**, Guildford, v. 23, p.85-112, 1998.

CANEVAROLO, S. V.; Análise térmica dinâmico-mecânica. In: CANEVAROLO Jr., S. V.; **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. [S. I.]: Editora Artliber, 2004. p. 263-284.

CANTO, E. L.; **Plástico: bem supérfluo ou mal necessário?** São Paulo, Moderna, 1995, p. 88-90.

CALLISTER Jr, W. D.; **Ciencia e Engenharia de Materiais**. Livros Técnicos e Científicos, 2002, p. 78-106.

CHAO, K. J.; TASI, T. C.; CHEN, M. S.; Kinetic Studies on the Formation of Zeolite ZSM-5. **Journal of the Chemical Society**. v. 77, p. 547-555, 1980.

CHENG, Y.; LIAO, R. H.; LI, J. S.; SUN, X. Y.; WANG, L. J.; Synthesis research of nanosized ZSM-5 zeolites in the absence of organic template. **Journal of Material Processing Technology**. v. 206, p. 445-452, 2008.

CORRADINI, E.; **Desenvolvimento de Blendas Poliméricas de Zeína e Amido de Milho**. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo – USP, São Carlos – SP, 132 f., 2004.

CORRADINI, E., TEIXEIRA, E.M., AGNELLI, J.A.M., MATTOSO, L.H.C.; **Amido termoplástico** – São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2007. 27 p. (Documentos Embrapa Instrumentação Agropecuária; 30).

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of x-ray diffraction**. 3<sup>rd</sup> ed. [S. I.]: Prentice Hall, 2001. p. 167-171.

ENGLAND. Malven Instruments Ltd. 2003, 2004, 2006, 2007, **MAN 0317: Zetasizer Nano User Manual**. England, 2007, 283p.

FLANIGEN, E. M.; Zeolites and Molecular Sieves: An Historical Perspective. In: BEKKUM, H.; FLANIGEN, E. M. V.; JACOBS P. A.; JANSEN, J. C. **Introduction to Zeolite Science and Practice**: [S. I.]: Elsevier, 2001, p. 11-35. (Studies in Surface Science and Catalysis, 137).

FRIEDEL G.; Investigation of the absorption of gases after having been partially deprived of water,(also other zeolites), **The French Society of Mineralogy and Crystallography**, v.19, p-125-154, 1896.

GIANETTO, G.; **Zeolitas**: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales. Caracas: Ediciones Innovación Tecnológica, 1990.

GRANDJEAN, F.; 1909 apud FLANIGEN, E. M. V.; JACOBS P. A.; JANSEN, J. C. **Introduction to Zeolite Science and Practice**: [S. I.]: Elsevier, 2001, p. 11-35. (Studies in Surface Science and Catalysis, 137).

GROEN, J. C.; **Mesoporous Zeolites Obtained by Desilication**, PhD Thesis, Delf University of Technology, The Netherlands, 225f., 2007

GUINET, M.; GILSON, J. P.; Introduction to zeolite science and technology. In: GUINET, M.; GILSON, J. P.; **Zeolite for cleaner technologies**. [S. I.]: Imperial College Press, 2002. p. 1-28.

GÜL, A.; EROGUL, D.; ONGUN, A. R.; Comparison of the use of zeolite and perlite as substrate for crisp-head lettuce. **Scientia Horticulturae**, Amsterdam, v. 106, n. 4, p. 464-471, 2005.

GUINET, M.; RIBEIRO, F. R.; **Zeólitos: um nanomundo a serviço da catálise**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2004. p. 17-40.

GUINESI, L. S.; DA RÓZ, A. L.; CORRADINI, E.; MATTOSO, L. H. C.; TEIXEIRA, E. M.; CUERVOLO, A. A. S.; Kinetics of thermal degradation applied to starches from different botanical origins by non-isothermal procedures. **Thermochimica Acta**, Amsterdam. v. 447, p. 190-196, 2006.

HIEMENS, P. C.; RAJAGOPALAN, R.; **Principles of Colloid and Surface Chemistry**. New York: Marcel Dekker, Inc. 3ra ed, 1997, 703p.

HULLEMAN, S. H. D.; KALISVAART, M. G.; JANSSEN, F. H. P.; FEIL, H.; VLIEGENTHART, J. F.G.; Origins of B-type crystallinity in glycerol-plasticised, compression-moulded potato starches. **Carbohydrate Polymers**. v.39, p. 351-360, 1999.

JANSSEN, L. P. B. M.; MOSCICKI, L. **Thermoplastic Starch: A green material for various industries**. Weinheim: Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009, 258p.

JANSEN, J. C.; WILSON, S. T.; The preparation of oxide molecular sieves: In: BEKKUM, H.; FLANIGEN, E. M. V.; JACOBS P. A.; JANSEN, J. C. **Introduction to Zeolite Science and Practice**: [S. I.]: Elsevier, 2001, p. 175-227. (Studies in Surface Science and Catalysis, 137).

KALIPCILAR, H.; CULFAZ, A.; Influence of Nature of Silica Source on Template-Free Synthesis of ZSM-5. **Crystal Research and Technology**. v. 36, n. 11, p. 1197-1207, 2001.

KANG, N. Y.; SONG, B. S.; LEE, C. W.; CHOI, W. C.; The effect of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> salt on the synthesis of ZSM-5 by template free crystallization method. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 118, p. 361-372, 2009.

KE, T.; SUN, X. S.; Melting behavior and crystallization kinetics of starch and poly (lactic acid) composite. **Journal of Applied Polymers and Science**, v. 89, p. 1203-1210, 2003.

KIM, S. D.; HOH, S. H.; SEONG, K. H.; KIM, W. J.; Compositional and kinetic study on the rapid crystallization of ZSM-5 in the absence of organic template under stirring. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 72, p. 185-192, 2004.

KOJIMA, Y.; USUKI, A.; KAWASUMI, M.; Mechanical – Properties of Nylon 6-Clay Hybrid. **Journal of materials research**, (5): 1185-1189 MAY 1993

LAN, T.; PINNAVAIA, T.J.; Clay-Reinforced Epoxy Nanocomposites. **Chemistry of Materials**, 6, p. 2216-2219, 1994.

LE CORRE, D.; BRAS, J.; DUFRESNE, A.; Starch Nanoparticles: A Review. **Biomacromolecules**. v. 11, n.5, p. 1139-1153, 2010.

LI, Q.; WANG, Z.; HEDLUND, J.; CREASER, D.; ZHANG, H.; ZOU, X.; JAN BONS, A.; Synthesis and characterization of colloidal zoned MFI crystals. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 78, p. 1-10, 2005.

LISBÃO, A. S.; Viscoelasticidade dos polímeros. In: LISBÃO, A. S.; **Estrutura e propriedade dos polímeros**. [S. I.]: EdUFSCar, 2009. p. 121-138.

LOTTI, C.; CANEVAROLO, S. V.; Temperature Calibration of a Dynamic-Mechanical Thermal Analyser. **Polymer Testing**. v. 17, p. 523-530, 1998.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U.; Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 6, p. 885-892, 2001.

LUZ, A. B.; **Zeólitas**: propriedades e usos industriais. Rio de Janeiro: CETEM-CNPq, 1995. (Série Tecnologia Mineral, vol. 68). 35 p.

LORCKS, J. Properties and applications of compostable starch-based plastic material. **Polymer Degradation and Stability**, v.59, n. 1-3, p. 245-249, 1998.

MAESEN, T.; MARCUS, B. The Zeolite Scene – An Overview. In: BEKKUM, H.; FLANIGEN, E. M. V.; JACOBS P. A.; JANSEN, J. C. **Introduction to Zeolite Science and Practice**, Studies in Surface Science and Catalysis, 1-9, 2001.

MANO, E. B.; MENDES, L. C.; **Introdução a Polímeros**. 2 ed: Editora Edgard Blucher Ltda, 1999. 191p.

MARTIN, O.; AVÉROUS, L.; Poly (lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems. **Polymer**, v. 42, p.6209-6219, 2001.

MATOS, J. R.; MACHADO, L. D. B.; Análise térmica – Termogravimetria. In: CANEVAROLO Jr., S. V.; **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. [S. I.]: Editora Artliber, 2004. p. 209-228.

McCUSKER, L. B.; LIEBAU, F.; ENGELHARDT.; Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and Mesoporous materials with inorganic hosts (IUPAC recommendations 2001). **International union of pure and applied chemistry**. v. 73, n. 2, p.381-394, 2001.

McBAIN, J.W.; **The Sorption of Gases and Vapors by Solids**, Rutledge and Sons, London, 1932.

MIGNONI, M. L.; DETONI, C.; PERGHER, S. B. C.; Estudo da síntese da zeólita ZSM-5 a partir de argilas naturais. **Química Nova**. v. 30, n. 1, p. 45-48, 2007.

MILTON, R. M.; Molecular Sieves Science and Technology. In: OCCELLI, M. L.; ROBSON, H. E.; **Zeolite synthesis**. [S. I.]: American Chemical Society, 1989, v.398, p.1-10. (ACS Symposium series).

MINTOVA, S.; VALTCHEV, V.; VULCHEVA, E.; VELEVA, S.; Crystallization kinetics of zeolite ZSM-5. **Zeolites**. v. 12, p. 210-215, 1992.

MITRUS, M.; WOJTOWICZ, A.; MOSCICKI, L.; Biodegradable Polymers and Their Practical Utility. In: JANSSEN, L. P. B. M.; MOSCICKI, L.; **Thermoplastic Starch: A Green Material for Various Industries**: [S. I.]: Wiley-VHC, 2009. p. 1-33.

MURRAY, H. H.; Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview **Applied Clay Science**, 2000, 17, 207-221.

NASHED, G.; RUTGERS, R. P. G.; SOPADE, P. A.; The plasticization effect of glycerol and water on the gelatinization of wheat starch. **Starch/Stärke**. v. 55, p. 131-137, 2003.

NING, W.; XINGXIANG, Z.; NA, H.; SHIHE, B.; Effect of citric acid and processing on the performance of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposites. **Carbohydrate Polymers**. v. 76, p. 68-73, 2008.

NING, W.; XINGXIANG, Z.; NA, H.; A facile method for preparation of thermoplastic starch/urea modified montmorillonite nanocomposites. **Journal of composite materials**. v. 44, n. 1, p. 27-39, 2010.

OLSON, D. H.; KOKOTAILO, G. T.; LAWTON, S. L.; MEIER, W. M.; Crystal structure and structure-related properties of ZSM-5. **Journal of Physical Chemistry**, 85 (15), 2238-2243, 1981.

ORTS, W. J., SHEY, J., IMAM, S. H., GLENN, G. M., GUTTMAN, M. E., REVOL, J. F.; Application of cellulose microfibrils in polymer nanocomposites. **Journal of Polymers and the Environment**. v. 13, n. 4, p. 301-306, 2005.

OSMAN, Z.; IBRAHIM, Z. A.; AROF, A. K.; Conductivity enhancement due to ion dissociation in plasticized chitosan based polymer electrolytes. **Carbohydrate Polymers**, v. 44, n. 2, p. 167-173, 2001.

PADULA, M.; CUERVO, M.; Legislação de embalagem para contato com alimentos: Mercosul e outros países latinoamericanos. **Polímeros**. v.14, n. 1, 2004.

PAULING, L.; The structure of sodalite and helvite, **Zeitschrift für Kristallographie**, v. 74, p-213-225, 1930.

PENG, L.; ZHONGDONG, L.; KENNEDY, J. F.; The study of starch nano-unit chains in the gelatinization process. **Carbohydrate Polymers**. v. 68, p. 360-366, 2007.

REGIANI, A. M.; CURVELO, A. A. S; GANDINI, A.; PAWLICKA, A. Polymer electrolytes derived from hydroxyethylcellulose/polyether films. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 353, p. 181-189, 2000.

REZENDE, N. G. A. M.; ANGÉLICA, R. S.; Sedimentary zeolites in Brazil. **Mineralogica et Petrographica Acta**, Bologna, v. 42, p. 71- 82, 1991.



ROBSON, H.; LILLERUD, K. P.; **Verified Synthesis of Zeolitic Materials**. 2nd ed.: Elsevier, 2001. 265 p.

RÖHN, C.; **Silicatchemie – 8.9.2. Strukturchemie**. [2008]. Disponível em: <[http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/silicate\\_8\\_9.html](http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/silicate_8_9.html)>. Acesso em: Jul. 2010.

ROLIM, J. C.; LOIOLA, A. R.; SILVA, L. R. D.; **Oclusão de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> em poros da zeólita 4: estudo da liberação controlada em água e em solo simulado**. [2007]. Disponível em: < <http://www.abq.org.br/cbq/2007/trabalhos/13/13-497-528.htm>>. Acesso em: Out. 2009.

SCHERER, E. K.; **Transformação de cicloexano e metilcicloexano sobre as zeólitas HMCM-22, HZSM-5 e HUSY – Rendimento e seletividade a hidrocarbonetos leves**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Carlos - SP, 149f., 2009.

SCHERZER, J.; Octane-Enhancing, Zeolitic FCC Catalysts: Scientific and Technical Aspects. **Catalysis Reviews Science and Engineering**, 31 (3), 215-354, 1989.

SCHMIDT, G., MALWITZ, M.M.; Properties of polymer-nanoparticle composites. **Current Opinion in Colloid Interface. Science**, v. 8, n. 1, p. 103-108, 2003.

SHERMAN, J. D.; Synthetic zeolites and other microporous oxide molecular sieves. **National Academy of Sciences of United States of America**, v. 96, n. 7, p. 3471-3478, 1999.

SOZER, N.; KOKINI, J. L.; Nanotechnology and its applications in the food sector. **Trends in Biotechnology**. v. 27, n. 2, p. 82-89, 2009.

TAN, H. Z.; LI, Z. G.; TAN, B.; Starch noodles: history, classification, materials, processing, structure, nutrition, quality evaluating and improving. **Food research international**. v. 42, p.551-576, 2009

TAYLOR, W.H.; The structure of analcime (NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O), **Zeitschrift für Kristallographie**, v.74, p-1, 1930.

TEIXEIRA, E. M.; **Utilização de amido de mandioca na preparação de novos materiais termoplásticos**. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo – USP, São Carlos - SP, 201f., 2007.

TESTER, F. R.; KARKALAS, J.; QI, X.; Starch – composition, fine structure and architecture. **Journal of Cereal Science**. v. 39, p.151-161, 2004.

TREACY, M. M. J.; HIGGINS, J. B. **Collection of the simulated XDR powder patterns for zeolites**. 4 ed. [S. l.]: Elsevier, 2001. p. 236-239.

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

VAN GRIEKEN, R.; SOTELO, J. L.; MENÉNDEZ, J. M.; MELERO, J. A.; Anomalous crystallization mechanism in the synthesis of nanocrystalline ZSM-5. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 39, p. 135-147, 2000.

VIRTA, R. L.; Zeolites: Advance Release. In: ESTADOS UNIDOS. U. S. Geological Survey. **Minerals Yearbook–2008**. [S. l.], 2009. 5 p.

WANG, X. L.; YANG, K. K.; WANG, Y. Z.; Properties of starch blends with biodegradable polymers. **Journal of Macromolecular Science-Polymer Reviews**, [S.l.], v. c43, p.385-409, 2003.

WILLET, J. L.; JASBERG, B. K.; SWANSON, L. L.; Melt rheology of thermoplastic starch. Polymers from Agricultural coproducts: In: ACS Symposium Series. Washington, American Chemical Society, v. 575, p.50-68,1993.

WU, JINGHE.; LERNER, M. Structural, Thermal, and Electrical Characterization of Layered Nanocomposites Derived from Na-Montmorillonite and Polyethers. **Chemistry of Materials**, 5, p. 835-838, 1993.

## ANEXO I

### Dados dos resultados do teste de tração mecânica.

#### Anexo 1: Teste mecânico do amido termoplástico puro.

Corpo	E (MPa)	$\sigma$ elastico	$\epsilon$ elastico	$\sigma$ rompimento	$\epsilon$ rompimento
I	141,4273	1,625	0,01149	3,1810	0,0674
II	105,5844	1,3008	0,01232	3,4566	0,1978
III	104,5490	1,0664	0,0102	2,3729	0,0924
IV	92,2417	1,1069	0,012	3,2359	0,2441
V	87,5965	0,9986	0,0114	3,1267	0,2316
VI	81,4511	1,0833	0,0133	2,5161	0,1313
VII	105,2190	1,1048	0,0105	3,3554	0,1600
VIII	73,9776	0,9913	0,0134	3,2802	0,2461
Média	99,0058	1,1596	0,0118	3,0656	0,1713
Desvio	20,7801	0,2108	0,0012	0,3983	0,0697

#### Anexo 2: Teste mecânico do amido termoplástico com 2% de zeólita.

Corpo	E (MPa)	$\sigma$ elastico	$\epsilon$ elastico	$\sigma$ rompimento	$\epsilon$ rompimento
I	73,3058	0,8870	0,0121	3,4730	0,1869
II	98,6697	1,0755	0,0109	3,0274	0,1389
III	83,8543	1,1740	0,014	3,3090	0,1866
IV	85,0992	1,0297	0,0121	2,7740	0,1723
V	80,3243	1,1888	0,0148	3,1292	0,1264
VI	72,8912	1,0715	0,0147	2,6857	0,1818
VII	83,3836	1,2174	0,0146	3,6783	0,2607
VIII	---	---	---	---	---
Média	82,504	1,09198	0,013314	3,1538	0,1791
Desvio	8,6836	0,114318	0,001582	0,3608	0,0432

#### Anexo 3: Teste mecânico do amido termoplástico com 4% de zeólita.

Corpo	E (MPa)	$\sigma$ elastico	$\epsilon$ elastico	$\sigma$ rompimento	$\epsilon$ rompimento
I	98,6642	1,3517	0,0137	2,8296	0,0914
II	90,4292	1,3275	0,01468	3,1072	0,1455
III	93,6203	1,5335	0,01638	4,6067	0,3607
IV	129,1880	1,5115	0,0117	4,4941	0,3021
V	84,2273	1,4824	0,0176	3,7123	0,2021
VI	122,1026	1,4286	0,0117	3,5148	0,1268
VII	93,2722	1,4737	0,0158	3,1214	0,1208
VIII	89,5298	1,5041	0,0168	3,0178	0,1059
Média	100,129	1,4516	0,0148	3,5505	0,1819
Desvio	16,3798	0,0760	0,0023	0,6780	0,0992

**Anexo 4:** Teste mecânico do amido termoplástico com 6% de zeólita.

Corpo	E (MPa)	$\sigma$ elastico	$\epsilon$ elastico	$\sigma$ rompimento	$\epsilon$ rompimento
I	93,1364	1,6392	0,0176	3,2594	0,078
II	105,4430	1,5711	0,0149	4,07	0,1928
III	52,7871	1,0663	0,0202	2,4473	0,1319
IV	82,2276	1,1923	0,0145	2,763	0,1389
V	162,5248	1,6415	0,0101	3,9527	0,0922
VI	113,4513	1,282	0,0113	3,4474	0,1269
VII	78,9068	0,9816	0,01244	3,0804	0,2249
VIII	84,3514	1,2484	0,0148	3,8947	0,2499
Média	96,6035	1,3278	0,01448	3,3644	0,1544
Desvio	32,3142	0,2590012	0,0032991	0,5888	0,0618

**Anexo 5:** Teste mecânico do amido termoplástico com 8% de zeólita.

Corpo	E (MPa)	$\sigma$ elastico	$\epsilon$ elastico	$\sigma$ rompimento	$\epsilon$ rompimento
I	45,9466	0,9465	0,0206	2,4817	0,2016
II	52,2543	0,904	0,0173	2,9591	0,3037
III	31,6190	0,664	0,021	2,0327	0,2822
IV	31,0423	0,4408	0,0142	1,9024	0,2857
V	32,2386	0,8511	0,0264	2,5499	0,4038
VI	51,9275	0,7166	0,0138	3,3213	0,284
VII	55,0516	0,8533	0,0155	2,568	0,2327
VIII	43,6822	0,5635	0,0129	2,3048	0,2696
Média	42,97	0,742475	0,0177125	2,5150	0,2829
Desvio	10,057	0,177951	0,0046366	0,4636	0,0590

**Anexo 6:** Teste mecânico do amido termoplástico com 10% de zeólita.

Corpo	E (MPa)	$\sigma$ elastico	$\epsilon$ elastico	$\sigma$ rompimento	$\epsilon$ rompimento
I	62,6328	0,8017	0,0128	2,7642	0,2984
II	39,0612	0,5742	0,0147	2,1629	0,3813
III	32,8049	0,6725	0,0205	2,1323	0,2831
IV	72,6585	0,8937	0,0123	3,1767	0,2933
V	56,8836	0,8305	0,0146	2,5294	0,3082
VI	53,2119	0,8035	0,0151	2,6294	0,3564
VII	58,4609	0,6723	0,0115	2,5602	0,3511
VIII	49,7619	0,5225	0,0105	1,8866	0,1803
Média	53,184	0,7213625	0,014	2,4802	0,3065
Desvio	12,742	0,1313717	0,003097	0,4090	0,0619