

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS PBAT-
AMIDO/CASCA DE ARROZ**

Joyce Batista Azevedo

CAMPINA GRANDE
NOVEMBRO/2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS PBAT-
AMIDO/CASCA DE ARROZ**

Joyce Batista Azevedo

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

Orientador: Prof^ª. Dr^ª. Laura Hecker de Carvalho

Co-orientador: Prof. Dr. Eduardo Luis Canedo

CAMPINA GRANDE
NOVEMBRO/2013

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

A994d Azevedo, Joyce Batista.
Desenvolvimento e caracterização de compósitos PBAT – amido/casca de arroz/ Joyce Batista Azevedo. – 2013.
159 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

"Orientação: Prof^a. Dr^a. Laura Hecker de Carvalho, Prof. Dr. Eduardo Luis Canedo".
Referências.

1. Compósitos. 2. PBTA-Amido. 3. Casca de Arroz. 4. Processamento. I. Carvalho, Laura Hecker de. II. Canedo, Eduardo Luis. III. Título.

CDU 667.7(043)

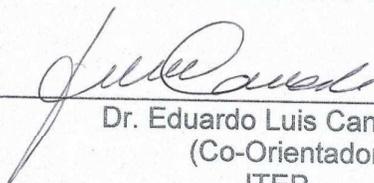
DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS PBAT-AMIDO/CASCA DE ARROZ

Joyce Batista Azevedo

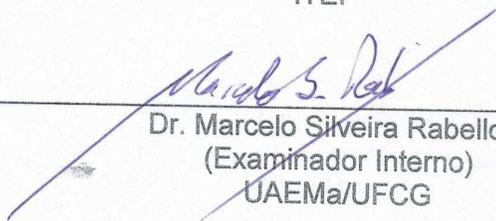
Tese aprovada em 14 de novembro de 2013, pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:



Dr^a. Laura Hecker de Carvalho
(Orientadora)
UAEMa/UFCG



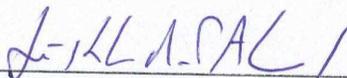
Dr. Eduardo Luis Canedo
(Co-Orientador)
ITEP



Dr. Marcelo Silveira Rabello
(Examinador Interno)
UAEMa/UFCG



Dr^a. Suédina Maria de Lima Silva
(Examinadora Interna)
UAEM/UFCG



Dr. José Roberto Moraes D'Almeida
(Examinador Externo)
DEMM/PUC/RJ



Dr. José Daniel Diniz de Melo
(Examinador Externo)
DEMat/UFRN

DEDICATÓRIA

A Deus, por estar ao meu lado nesta caminhada e ao meu filho Guilherme.

VITAE DO CANDIDATO

- Engenheira de Materiais pela UFCG (2006)
- Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFCG (2009)
- Professora Assistente na Faculdade de Tecnologia SENAI CIMATEC

AGRADECIMENTOS

A Deus, por sempre guiar as etapas da minha vida proporcionando vitórias tão importantes.

Ao meu filho Guilherme, por ter mim ensinado o verdadeiro significado do amor. Para ele dediquei cada minuto deste trabalho e por ele tive forças para continuar quando muitos achavam que não iria conseguir.

Ao meu marido Wagner, pela dedicação incondicional, pela compreensão, pelo companheirismo e pelo incentivo. Por estar ao meu lado em todos os momentos. Por ser um pai maravilhoso, fortalecendo a nossa família mesmo quando precisei mim ausentar para dedicar o nosso tempo a esta pesquisa e realização de um sonho.

Aos meus pais, Rosângela e Otílio, eles são os verdadeiros vencedores e me ensinaram a lutar por meus objetivos, a valorizar a honestidade e ter orgulho das minhas conquistas.

À minha irmã Luanna, minha sobrinha Marina e meu cunhado Will, que mesmo a distância nunca deixaram de acreditar no meu potencial.

À Professora Laura Hecker de Carvalho pela parceria, pela confiança e por ter aceitado este desafio junto comigo.

Ao Professor Eduardo Canedo, pela dedicação a este trabalho, pela orientação aos sábados, domingos e madrugadas. Por ter acreditado e não ter desistido deste trabalho.

A Faculdade de Tecnologia SENAI CIMATEC nas pessoas de Alex Santos e Josiane Dantas, pelo apoio e incentivo, por ter acreditado no meu potencial e assim ter proporcionado a realização desta pesquisa.

Aos meus amigos de trabalho, Rômulo Farias, Zora Ionara, Pollyana Melo, Vicente Araujo e Everton Silva. A todos pela ajuda incondicional em todos os momentos desta etapa da minha vida.

À Basf e Corn Products nas pessoas de Julio Harada e Dirce Jacomo, pelo fornecimento da matéria prima.

À Cerealista Polisul pela casca de arroz disponibilizada.

À Eng. Pâmela Cipriano, pelos testes reológicos realizados na UFMG.

À Danielle Cibele pelos ensaios de DSC.

À Maria do Bonconselho, Vithória Duarte e João Emídio pelo apoio na parte experimental desenvolvida na UFCG. Sem vocês não teria conseguido em tão pouco tempo realizar esta etapa.

À Marivaldo Silva pelo apoio nos ensaios de biodegradação.

Às professoras Yêda Almeida e Gloria Vinhas do Departamento de Química da UFPE pela realização e considerações do Teste de Sturm.

À Marcelo Ueki da UFS pelos ensaios de flexão.

À Marcia, secretária do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, pela atenção.

Ao programa de pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, por permitir a realização deste trabalho com tanta qualidade e apoio de todo o seu corpo de qualificados docentes, sempre tão amigos.

A todos, que direta ou indiretamente contribuíram no meu crescimento pessoal e profissional através da realização deste trabalho.

Desenvolvimento e Caracterização de Compósitos PBAT-Amido/Casca de Arroz

RESUMO

Compósitos obtidos a partir de uma blenda comercial de PBAT-amido e casca de arroz (CA) foram desenvolvidos e caracterizados. A partir deste trabalho foi possível realizar um levantamento das propriedades mecânicas e de biodegradação deste material com diferentes concentrações de CA em dois tipos de processamento. Os insumos foram caracterizados através de suas propriedades reológicas, térmicas e morfológicas. Após esta etapa, foram definidos parâmetros para o processamento de formulações com 10, 20 e 30% em massa de CA em misturador interno e extrusora dupla rosca corrotacional. Os compósitos PBAT-amido/CA foram caracterizados por meio do estudo das propriedades reológicas, térmicas, mecânicas, morfológicas e de biodegradação. Análise de MEV indicam que as partículas de carga foram adequadamente molhadas pela matriz e que a adesão carga/matriz é boa, o que se refletiu nas propriedades mecânicas dos sistemas. Os resultados mostraram que o módulo elástico dos compósitos foi afetado pelo tipo de processamento empregado, sendo maior para os sistemas processados em extrusora dupla-rosca. A resistência ao impacto diminuiu significativamente e a resistência a tração aumentou moderadamente com o teor de casca de arroz, independente do tipo de processamento. A avaliação dos resultados obtidos com as análises de DSC indicou que a adição de CA nos compósitos extrudados altera a temperatura de cristalização, atribuível ao efeito nucleante causado pela maior dispersão da carga neste tipo de processamento. Os ensaios de avaliação da biodegradação por perda de massa indicam que o ataque dos microorganismos ocorre preferencialmente na matriz. No entanto, o ambiente utilizado no teste Sturm, para avaliação da biodegradação, foi favorável a biodegradação das amostras com casca de arroz.

Palavras-chave: Compósitos, PBAT-amido, casca de arroz, processamento

Development and Characterization of Composite PBAT- starch/rice husk

ABSTRACT

Composites made with a commercial blend of PBAT-starch as the matrix and rice husk (RH) as filler were obtained and characterized. The mechanical properties and biodegradation of composites with different RH contents, obtained by two different processing methods, were determined. Both matrix and filler were characterized with respect to their rheological, thermal and morphological characteristics and the data was used to determine the parameters employed for processing composites with 10, 20 and 30% w/w rice husk in an internal mixer and in a twin-screw corotating extruder. The rheological, thermal and mechanical properties as well as the morphological and biodegradation characteristics of PBAT-starch/RH composites were determined. SEM analysis indicates that filler particles were satisfactorily wetted by the matrix and that matrix/filler adhesion is good, which reflected on the systems' mechanical properties. Results indicate that elastic modulus was affected by the processing method adopted, being higher for the composites processed by twin-screw extrusion. Impact strength significantly decreased and tensile strength moderately increased with filler content, regardless of the processing method employed. DSC analysis indicates that RH addition on extruded composites leads to higher crystallization temperatures, which can be attributed to a nucleating effect of the better dispersed filler obtained by the extrusion process. Biodegradation determined by weight loss of samples buried in soil, indicates that microorganisms preferentially degrade the matrix. However, when biodegradation was determined using the Sturm method, both matrix and filler were degraded and CO₂ evolution increased with rice husk content.

Keywords: Composites, PBAT-starch, rice husk, processing.

PUBLICAÇÕES

Congressos:

AZEVEDO, J. B.; CANEDO, L. E. ; CARVALHO, L. H. ; SANTOS, Z. I. G. ; FARIAS, R. F. ; BARBOSA, J. D. V.. Caracterização do Ecobras e da Casca de arroz para produção de compósitos. In: 20º CBECIMAT, 2012, Joinville- SC. Anais do 20º CBECIMAT, 2012.

AZEVEDO, J. B.; SANTOS, M. V. O; CARVALHO, L. H.; CANEDO, L. E. . Utilização de medidas de índice de fluidez para avaliação da influencia da umidade no ecobras utilizado na obtenção de compósitos com casca de arroz. In: Congresso Regional de Polímeros, 2012, Natal-RN. Anais do 1º Congresso Regional de Polímeros, 2012.

AZEVEDO, J.B.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, L. E.; VITORINO, M. B. Avaliação dos parâmetros de extrusão na obtenção de compósitos PBAT/Amido/Casca de Arroz. In: 12º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2013, Florianópolis- SC. Anais do 12º CBPOL, 2013.

AZEVEDO, J.B.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, L. E.; VITORINO, M. B. Efeito da concentração de casca de arroz nas propriedades mecânicas de compósitos com PBAT/amido. In: 12º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2013, Florianópolis- SC. Anais do 12º CBPOL, 2013.

Periódicos:

Joyce Batista Azevedo, Laura Hecker de Carvalho, Eduardo Luis Canedo, Maria do Bom conselho Vitorino. Efeito da concentração de fibra e do tipo de processamento nas propriedades térmicas e mecânicas de compósitos PBAT-Amido/Casca de arroz. *Artigo submetido à Revista Polímeros Ciência e Tecnologia em outubro de 2013.*

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	iii
VITAE DO CANDIDATO.....	v
AGRADECIMENTOS	i
RESUMO.....	iii
ABSTRACT	iv
PUBLICAÇÕES.....	v
SUMÁRIO.....	i
LISTA DE TABELAS	iv
LISTA DE FIGURAS.....	vi
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xi
1.0 INTRODUÇÃO	1
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	5
2.1. Polímeros Biodegradáveis	5
2.1.1. Classificação dos Polímeros Biodegradáveis.....	7
2.1.2. Biodegradação	8
2.1.3. Poliésteres biodegradáveis	10
2.1.4. Blenda PBAT/Amido.....	12
2.2. Fibras Naturais.....	16
2.2.1. Estrutura e propriedades das fibras naturais.....	17
2.2.2 Casca de Arroz.....	21
2.3. Características de compósitos poliméricos.....	24
2.3.1. Compósitos com Polímeros Biodegradáveis e Fibras Naturais.....	26
2.4. Preparação de compósitos poliméricos com fibras naturais	28
2.4.1. Extrusão de compósitos	34
2.4.1.1. Extrusora dupla rosca	35
2.4.1.2. Elementos de roscas	39
2.4.2. Misturador interno	41
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ESPECÍFICA.....	46

4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	60
4.1. Materiais	60
4.1.1. Matriz	60
4.1.2. Fase dispersa.....	60
4.2. Métodos	61
4.2.1. Preparação dos compósitos.....	61
4.2.2. Injeção dos corpos de prova	63
4.2.3. Caracterização dos compósitos e seus constituintes.....	64
4.2.3.1. Caracterização Térmica	64
4.2.3.2. Caracterização Reológica	65
4.2.3.3. Espectroscopia no infravermelho (FTIR).....	66
4.2.3.4. Classificação granulométrica.....	66
4.2.3.5. Densidade	66
4.2.3.6. Análise química	67
4.2.3.7. Microscopia óptica (MO).....	67
4.2.3.8. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	67
4.2.3.9. Propriedades Mecânicas.....	67
4.2.3.10. Biodegradação	69
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	74
5.1. Caracterização dos insumos	74
5.1.1. PBAT/amido	74
5.1.2. Casca de arroz.....	81
5.2. Processamento	91
5.2.1. Processamento no misturador interno.....	91
5.2.2. Processamento na extrusora dupla rosca.....	94
5.3. Efeito da concentração da fibra e do tipo de processamento na estrutura e propriedades dos compósitos	97
5.3.1 Avaliação do índice de fluidez.....	97
5.3.2. Caracterização térmica	100
5.3.3. Propriedades mecânicas.....	117
5.3.4. Microscopia óptica (MO)	122

5.3.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	124
5.3.6. Biodegradação	128
6. CONCLUSÕES	134
7. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS.....	136
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	137
Apêndice 1. Valores numéricos da viscosidade.	154
Apêndice 2. Correções da viscosidade.	156
Apêndice 3: Correlação da viscosidade.	161
Apêndice 4: Curvas obtidas no ensaio de tração dos compósitos PBAT- amido/casca de arroz.	164
Anexo 1: Ficha técnica Ecobras RD 704.....	166

LISTA DE TABELAS

Tabela 2. 1- Composição química de fibras vegetais.....	20
Tabela 2. 2- Propriedades mecânicas de compósitos com diferentes matrizes e fibras	28
Tabela 2. 3- Classificação de extrusoras dupla rosca.....	37
Tabela 4. 1 - Principais propriedades do Ecobras RD 704	60
Tabela 4. 2 - Configuração da rosca (fundo escuro: seções de mistura).....	63
Tabela 4. 3 - Faixas de temperatura utilizadas no ensaio de TG	64
Tabela 5. 1 – Dados numéricos da termogravimetria do PBAT/amido puro antes do processamento.....	75
Tabela 5. 2 – Índice de Fluidez para o PBAT/amido em diferentes temperaturas e acondicionamentos	77
Tabela 5. 3 – Parâmetros MFI_0 e β para PBAT-amido em diferentes condições de acondicionamentos.	78
Tabela 5. 4– Dados numéricos da termogravimetria da casca de arroz	82
Tabela 5. 5- Classificação granulométrica da casca de arroz micronizada.....	83
Tabela 5. 6 - Parâmetros do modelo log-normal para a distribuição de tamanhos de partículas na casca de arroz	85
Tabela 5. 7- Composição química da casca de arroz	86
Tabela 5. 8- Composição química da casca de arroz fornecida pela Cerealista Polissul	87

Tabela 5. 9- Processamento dos compósitos PBAT/amido/casca de arroz.....	96
Tabela 5. 10 – Índice de Fluidez para compósitos PBAT-amido/casca de arroz.	98
Tabela 5. 11- Resultados DSC para amostras PBAT/amido com casca de arroz obtidas por extrusão.....	109
Tabela 5. 12- Resultados DSC para amostras PBAT/amido com casca de arroz obtidas em misturador interno.....	110
Tabela 5. 13 – Dados numéricos da termogravimetria do PBAT-amido/casca de arroz processados no misturador interno.....	113
Tabela 5. 14 - Dados numéricos da termogravimetria do PBAT-amido/casca de arroz processados no extrusora.....	116
Tabela 5. 15 - Resistência à tração para compósitos PBAT-amido/casca de arroz.....	117
Tabela 5. 16 - Módulo elástico para compósitos PBAT-amido/casca de arroz	119
Tabela 5. 17 - Resistência ao impacto dos compósitos PBAT-Amido/Casca de Arroz	121
Tabela 5. 18 – Taxa de biodegradação de compósitos PBAT-amido/casca de arroz.....	131

LISTA DE FIGURAS

Figura 2. 1- Classificação dos polímeros biodegradáveis	8
Figura 2. 2- Representação do processo de biodegradação em polímeros.....	10
Figura 2. 3- Família dos Poliésteres Biodegradáveis	12
Figura 2. 4- Estrutura molecular do Ecoflex	13
Figura 2. 5 - Estrutura molecular amilose	14
Figura 2. 6 - Estrutura molecular da amilopectina.....	15
Figura 2. 7 - Estrutura de uma fibra vegetal (Silva et al., 2009).....	19
Figura 2. 8 - Estrutura da casca de arroz: (i) epiderme externa; (ii) fibra esclerênquima; (iii) célula parênquima; (iv) epiderme interna.....	23
Figura 2. 9 - Morfologia da casca de arroz: a) Micrografia da casca de arroz indicando natureza fibrosa; b) Micrografia da casca de arroz exibindo camada externa com sílica.	23
Figura 2. 10 - Parâmetros de processos e dos materiais que influenciam na dispersão de partículas em polímeros.	30
Figura 2. 11- Mecanismos de distribuição e dispersão em misturas.....	33
Figura 2. 12 - Vista lateral e corte transversal de extrusora dupla rosca corrotacional entrelaçada	38
Figura 2. 13 - Efeito autolimpante na extrusora dupla rosca corrotacional: o vértice P da rosca 2 raspa a face BC do filete da rosca 1.....	38
Figura 2. 14 - Elementos de transporte de um (a), dois (b) e três (c) filetes.	40

Figura 2. 15 - Elementos de malaxagem com cinco discos bilobulares com ângulos de 45° (a) e 90° (b).	40
Figura 2. 16 - Misturador interno.	42
Figura 2. 17 – Comportamento torque em função do tempo no misturador interno processando um polímero semicristalino.	43
Figura 2. 18 – Tipos de rotores utilizados em misturadores internos em escala de laboratório	45
Figura 4. 1- Configuração do perfil de rosca da extrusora dupla rosca utilizada para produção dos compósitos PBAT/Amido/casca de arroz (diagrama exportado do Software WinTXS, versão 3).	62
Figura 4. 2 – Corpos de provas enterrados em Becker para análise de biodegradação.	70
Figura 4. 3- Estufa de biodegradação	70
Figura 5. 1- Curva termogravimétrica para PBAT-amido puro antes do processamento.....	74
Figura 5. 2- Espectro de FTIR obtido para o PBAT/amido.....	76
Figura 5. 3- Avaliação do índice de Fluidez do PBAT/amido em função da temperatura de medição e acondicionamento da amostra.	78
Figura 5. 4 - Viscosidade do PBAT/amido, corrigida pela pseudoplasticidade do fundido e os efeitos de entrada e saída do capilar, em função da taxa de cisalhamento a 160 e 180°C.	80
Figura 5. 5- Curva termogravimétrica para a casca de Arroz.....	82
Figura 5. 6– Histograma da distribuição de tamanho de partículas da casca de arroz micronizada.....	85

Figura 5. 7-Micrografias de casca de arroz micronizada com diferentes ampliações.....	88
Figura 5. 8- Micrografia da casca de arroz utilizando a técnica de EDS.....	90
Figura 5. 9- Torque em função do tempo para compósitos PBAT/amido/casca de arroz.....	91
Figura 5. 10- Temperatura da câmara de processamento em função do tempo de processamento para compósitos PBAT/amido/casca de arroz.....	92
Figura 5. 11 - Torque corrigido a 170°C versus tempo de processamento para todas as amostras.....	93
Figura 5. 12- Torque relativo em função do tempo de processamento para compósitos PBAT/amido/casca de arroz.	95
Figura 5. 13- Energia mecânica específica em função da concentração de casca de arroz.....	97
Figura 5. 14- Índice de Fluidez para compósitos PBAT-amido/casca de arroz obtidos em: a)Misturador interno; b) Extrusora dupla rosca.....	98
Figura 5. 15- Fluxo de energia como função do tempo para compósitos PBAT/amido/CA processados em: a) misturador interno; b) extrusora.....	100
Figura 5. 16- Fluxo de energia como função do tempo para: a) PBAT/amido puro (EB); b) PBAT/amido com 10% de casca de arroz (EB/10%CA).	101
Figura 5. 17- Fluxo de energia em função da temperatura durante a cristalização para: a) PBAT/amido puro (EB) e b) PBAT/amido com 10% de casca de arroz (EB/10%CA) processados em misturador interno e extrusora.	102
Figura 5. 18- Efeito do teor de carga na cristalização a partir do fundido para compósitos PBAT/amido/CA processados na extrusora.....	103

Figura 5. 19- Efeito do teor de carga na segunda fusão para compósitos PBAT/amido/CA processados na extrusora.....	103
Figura 5. 20- Fração cristalizada durante o resfriamento como função da temperatura para formulações de PBAT/amido e casca de arroz.....	106
Figura 5. 21- Taxa de cristalização em função do tempo para formulações de PBAT/amido e casca de arroz.....	107
Figura 5. 22- Curvas termogravimétrica de compósitos PBAT/amido/casca de arroz obtidos em misturador interno.....	111
Figura 5. 23- Curvas termogravimétrica de compósitos PBAT/amido/casca de arroz obtidos em extrusora.....	115
Figura 5. 24 - Resistência à tração para compósitos PBAT-amido/casca de arroz.....	117
Figura 5. 25 – Interface de compósito obtido em Misturador Interno: a) EB/20% CA; b)EB/30%.....	118
Figura 5. 26- Módulo elástico para compósitos PBAT-amido/casca de arroz .	119
Figura 5. 27- Resistência ao impacto dos compósitos PBAT-Amido/Casca de Arroz.	121
Figura 5. 28- Micrografias óticas de compósitos PBAT/amido/casca de arroz obtidos em misturador interno: a) 10% casca de arroz; b) 20% casca de arroz e c) 30% casca de arroz.	122
Figura 5. 29- Micrografias óticas de compósitos PBAT/amido/casca de arroz obtidos em extrusora: a) 10% casca de arroz; b) 20% casca de arroz e c) 30% casca de arroz.....	123
Figura 5. 30- Micrografias de compósitos PBAT/amido/casca de arroz obtidos em misturador interno com diferentes concentrações: a) 10% casca de arroz; b) 20% casca de arroz e c) 30% casca de arroz.....	124

Figura 5. 31- Micrografias de compósitos PBAT/amido/casca de arroz obtidos em extrusora com diferentes concentrações: a) 10% casca de arroz; b) 20% casca de arroz e c) 30% casca de arroz.	125
Figura 5. 32- Micrografia PBAT/amido puro processado em extrusora.....	126
Figura 5. 33- Detalhe da interface de compósitos PBAT/amido com 10% de casca de arroz obtido em misturador interno.	127
Figura 5. 34- Interface PBAT/amido/casca de arroz em compósitos com 20% de fibra processados em: a) Misturador interno; b) Extrusora.	127
Figura 5. 35 - Perda de massa para em função do tempo de biodegradação em solo.	129
Figura 5. 36 – Morfologia de amostras do polímero puro e dos compósitos submetidos a biodegradação por 5 meses: a) EB Puro; b)EB/10% CA; c)EB/20%CA; d)EB/30%CA	130
Figura 5. 37 – Produção de CO ₂ em função do tempo de biodegradação para compósitos PBAT-amido/Casca de arroz.	131
Figura 5. 38–Flora microbiana presente no solo	133

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Símbolos:

B	Parâmetro de distribuição log-normal
c	Taxa de fusão/cristalização (min^{-1})
D_0	Mediana
D_{LG}	Média
E	Energia específica (kW/kg)
E_0	Calor latente de mudança de fase (mJ)
G	Vazão mássica (kg/h)
$I_{máx}$	Intensidade de corrente máxima (A)
J	Fluxo de energia no DSC (mW)
J_0	Linha de base no DSC (mW)
m	Massa (g)
N	Velocidade de rotação (rpm)
t	Tempo (s)
T	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
T_0	Temperatura de referência
T_g	Temperatura de transição vítrea ($^{\circ}\text{C}$)
T_m	Temperatura de fusão cristalina ($^{\circ}\text{C}$)
W	Potência (W)
w	Fração mássica (adimensional)
Z	Torque (Nm)
Z	Torque (Nm)
$Z_{máx}$	Torque máximo (Nm)
α_T	Fator de descolamento térmico
β	Coeficiente de temperatura da viscosidade
η	Índice de pseudoplasticidade - lei da potência (adimensional)
η_0	Viscosidade limite em baixas taxas de cisalhamento

λ	Tempo característico
σ_{LG}	Desvio padrão
ΔH	Calor latente específico de fusão/cristalização (J/g)
ΔH_m°	Calor latente de fusão do polímero 100% cristalino (J/g)
ϕ	Taxa de aquecimento/resfriamento (°C/min)
τ	Tempo medido desde o início do evento no DSC (min)
Δm	Perda de massa
$T_{1/2}$	Temperatura média
ΔT	Variação de temperatura

Abreviaturas:

ASTM	American Society of Testing and Materials
CA	Casca de arroz
CIMATEC	Centro Integrado de Manufatura e Tecnologia
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
EB	Ecobras
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva
EVA	Etileno acetate de vinila
FTIR	Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier
IF	Índice de Fluidéz
KB	Kneading block (bloco de malaxagem)
L/D	Razão entre comprimento e diâmetro da câmara
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MFI	Índice de Fluidéz
MO	Microscopia ótica
PBAT	poli(tereftalato de butileno-co-adipato de butineno)
PBS	Poli(sucinato de butileno)

PBTS	Poli(butileno tereftalato-co-sucinato)
PCL	Poli(caprolactana)
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PET	Poli(tereftalato de etileno)
PGA	Poliglicolatos
PHA	Polihidroxicanoatos
PHB	Poli(hidrobutirato)
PHBV	Poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato)
PLA	Poli(ácido láctico)
PLLA	Poli(ácido láctico levogiro)
PP	Polipropileno
SE	Screw element (elemento de rosca de transporte)
TG	Termogravimetria
UAEMa	Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais
UFCG	Universidade Federal de Campina Grande
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais

1.0 INTRODUÇÃO

O atual sistema de produção de materiais poliméricos, baseado no petróleo como fonte de matéria prima principal, desde meados do século 20, principalmente após a II Guerra Mundial é um dos principais ramos do setor industrial. O desenvolvimento neste setor, atrelado à alta produção de polímeros, possui como principais desvantagens a dependência de fonte não renovável de matéria prima e a degradação ambiental causada pelo descarte dos produtos plásticos em geral (Okada, 2002). Diante deste cenário, o setor industrial tem buscado adotar políticas ditas ecologicamente corretas como o uso racional dos recursos naturais, preferencialmente biodegradáveis, na produção de matéria prima para o setor produtivo de plásticos. Neste contexto, uma grande área de pesquisa e desenvolvimento é a produção de matéria prima a partir de fontes renováveis, como os polímeros naturais ou biopolímeros, ou a substituição parcial de materiais sintéticos, como os polímeros, combinados com outros originários de fontes renováveis, por exemplo, utilizando reforço ou carga de origem lignocelulósica (Zanin et al., 2002).

Segundo estabelecido pela ASTM International (American Society for Testing and Materials), polímeros biodegradáveis são polímeros degradáveis nos quais a degradação resulta primariamente da ação de microorganismos tais como bactérias, fungos e algas. Em geral, derivam desse processo CO_2 , CH_4 , componentes celulares microbianos e outros produtos. Biopolímeros, por sua vez, são polímeros manufaturados a partir de uma fonte de carbono renovável - geralmente um carboidrato derivado de plantios comerciais de larga escala como cana de açúcar, milho, batata, trigo e beterraba, ou de um óleo vegetal extraído de soja, girassol, palma ou outra planta oleaginosa - e classificados estruturalmente como polissacarídeos, poliésteres ou poliamidas.

Os polímeros biodegradáveis e/ou biopolímeros apresentam-se como uma alternativa na busca de soluções ambientalmente favoráveis (Bordes et al., 2009). Estas classes de materiais tem gerado um número significativo de pesquisas e tem sido uma alternativa complementar a outros materiais

utilizados, principalmente para atender a demandas específicas, por exemplo, na agricultura e indústrias de embalagens (Manal, et al., 2004).

O crescimento deste mercado é confirmado com o aumento dos números apresentados no setor em que estão inseridos estes materiais. Estima-se que na Europa a produção de polímeros biodegradáveis deve crescer a uma taxa média anual de 31% até 2016 (European Bioplastics, 2013). Em longo prazo, segundo estudo realizado por Kaiser (2012), o consumo de polímeros biodegradáveis deve aumentar dos atuais 10-15% para 25-30% até 2020. É crescente o número de empresas investindo neste mercado e novas aplicações e inovações tem utilizado estes polímeros.

No Brasil essa realidade não é diferente, pois além de ser um dos maiores recicladores do mundo, também lidera os movimentos de inovação na indústria de plásticos, principalmente no desenvolvimento de resinas feitas a partir de fontes renováveis e na busca de novas aplicações utilizando polímeros biodegradáveis (Harada e Manosso, 2011).

Alguns poliésteres são considerados polímeros biodegradáveis por apresentarem uma estrutura que favorece o ataque por fungos através da hidrólise (Smith, 2005). Os poliésteres são divididos em duas grandes classes: poliésteres alifáticos e poliésteres aromáticos.

O PBAT (poli (butileno adipato-co-butileno tereftalato)), de nome comercial Ecoflex®, é produzido pela BASF desde 1997. É classificado como um copoliéster alifático-aromático. Este polímero é obtido a partir de dióis e de ácidos dicarboxílicos via polimerização por condensação (Smith, 2005). Apresenta excelentes propriedades e ampla aplicação quando misturado a outros materiais biodegradáveis, tais como poli (ácido láctico) (PLA), amido de milho e de batata (Yamamoto et. al, 2003).

Em 2007 a empresa alemã BASF lançou no mercado o Ecobras™, polímero desenvolvido em parceria com a Corn Products que combina o PBAT com um polímero vegetal à base de amido de milho. A blenda PBAT/ amido de milho possui na sua composição mais de 50 % de matéria-prima de fonte renovável, o que ajuda a balancear o ciclo de carbono ao equilibrar o tempo de produção da matéria-prima dos plásticos ao tempo de consumo do produto

plástico. Segundo Harada (2008), o Ecobras™ decompõe-se em poucas semanas e comporta-se como um composto orgânico padrão durante o processo de decomposição. No entanto, poucos estudos foram realizados com a blenda na sua forma comercial (Vieira, 2010; Oliveira 2009; Alves et al. 2012; Bonze & Larroza 2012); em sua maioria os estudos se limitam à avaliação do PBAT com o amido de milho na forma de blenda produzido em escala laboratorial (Pelicano, 2008, Raquezet al., 2008; Ren et al., 2009; Mohanty & Nayak, 2010; Olivato et al. 2011; Stagner et al. 2012; Brandelero et al. 2013).

Em algumas aplicações, verifica-se limitações quanto ao uso de polímeros biodegradáveis, principalmente quando existe a necessidade de melhores propriedades térmicas e mecânicas. Para promover melhorias nas propriedades desse tipo de sistemas poliméricos, tem-se buscado utilizar tecnologias como a nanotecnologia e a manufatura de compósitos com fibras lignocelulósicas (Satyanarayana, 2009). O desenvolvimento de compósitos fabricados com matrizes de polímeros biodegradáveis e reforços de fibras naturais é objeto de estudo recente e tem recebido boa aceitação, visto que as fibras naturais são materiais que ocorrem em grande quantidade na natureza, sendo considerados de fontes ilimitadas e de baixo custo como matéria prima (Vieira, 2010). Muitos estudos utilizando fibras naturais na produção de compósitos tendo como matriz um polímero biodegradável mostram que, em geral, estes materiais apresentaram ganho de propriedades (Macedo et al., 2007; Kobayashi e Agneli, 2008; Morreale et al., 2008; Sykacek et al., 2009; Singh, et al. 2010).

Esta nova geração de compósitos de polímeros biodegradáveis, contribuem para o desenvolvimento sustentável, gerando produtos ecologicamente corretos que são potenciais competidores em aplicações diversas, tais como, embalagens, partes automotivas, móveis e bens de consumo, mercado hoje dominado por produtos derivados de petróleo (Mohanty et al., 2005).

Entre as fibras naturais utilizadas na produção destes produtos a casca de arroz tem apresentado enorme potencial tecnológico além de atender as novas políticas ambientais e estarem abundantemente disponíveis. Segundo

informações da Conab (Companhia Nacional de Abastecimento) para a safra brasileira 2011/12 o Brasil colheu 11,6 milhões de toneladas de arroz e cerca de 20% do peso corresponde à casca (Conab, 2012).

A casca de arroz é essencialmente um material lignocelulósico, embora possua concentrações menores de lignina e hemicelulose, quando comparadas com a concentração presente na farinha de madeira. Possui uma alta concentração de sílica, material inorgânico que pode aumentar em até 50°C a temperatura de processamento de compósitos com casca de arroz comparando com as temperaturas necessárias à obtenção de compósitos utilizando farinha de madeira (Ferran, 2005).

Para a obtenção de compósitos utilizando fibras naturais, é importante que se compreenda a relação entre os parâmetros dos materiais envolvidos, os parâmetros de processamento e as propriedades desejadas no produto final. Segundo Godavarti, (2005), estes são fatores primordiais para o sucesso na obtenção de compósitos poliméricos com boas propriedades. Ao se trabalhar com uma matriz polimérica e com uma fase dispersa de fibra natural, deve-se considerar, durante o processamento, vários fatores como: degradação térmica, temperatura do processo, velocidade da rosca e composição da mistura. Além disso, o tipo de processo empregado na obtenção destes materiais deve atender aos critérios de desempenho do produto, custo e facilidade de fabricação.

Os objetivos deste trabalho foram a obtenção e caracterização de compósitos PBAT-amido/casca de arroz visando oferecer um panorama geral do assunto. Para tanto, realizou-se uma avaliação do tipo de processamento e do teor de casca nas suas propriedades mecânicas e de biodegradabilidade. O uso de casca de arroz como elemento de reforço é uma forma de reaproveitamento de um resíduo agrícola e os compósitos produzidos não só são ecologicamente viáveis, mas também podem contribuir para a pesquisa acadêmica, já que são poucos os trabalhos realizados com estes materiais na forma de compósitos.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Polímeros Biodegradáveis

A atual conscientização da importância de se preservar o meio ambiente, bem como legislações ambientais mais restritivas têm estimulado a sociedade e a indústria a incentivar, pesquisar e utilizar materiais menos impactantes, tais como os biomateriais e os materiais biodegradáveis, nas mais variadas aplicações. Os materiais poliméricos que apresentam estas características têm sido uma alternativa para possíveis problemas de eliminação de resíduos plásticos convencionais. Estes polímeros foram utilizados industrialmente pela primeira vez na década de 1980 na produção de filmes e outros artigos moldados e desde então constituem um mercado em constante crescimento (Mohanty, et al. 2000).

O mercado mundial de polímeros biodegradáveis quando comparado com os polímeros convencionais é relativamente recente. No entanto, o crescimento deste mercado é confirmado com o aumento dos números apresentados no setor em que estão inseridos estes materiais. Segundo dados da European Bioplastics (2013) em 2011 a produção de polímeros biodegradáveis na Europa foi de 1,2 milhões de toneladas, sendo que estima-se um acréscimo na capacidade de produção em até 5 vezes maior até 2016.

No Brasil o mercado ainda se mostra incipiente e possui muitas dificuldades a serem superadas, como o aumento da conscientização da utilização destes polímeros em aplicações convencionais e o alto custo quando comparado as resinas convencionais (Lancellotti, 2010).

Verifica-se que os polímeros biodegradáveis possuem várias definições em função da sua aplicação. Segundo Luckachan&Pillai (2011), estas definições estão sendo adotadas por instituições diferentes a depender do interesse ao qual o polímero nelas se destina.

Rosa e colaboradores (2003) definem polímeros biodegradáveis como polímeros cuja degradação ocorre inicialmente através da ação de microorganismos tais como bactérias, fungos e algas, sendo que a maioria dos produtos comuns dessa degradação são o CO₂, CH₄, componentes

microbianos e outros produtos. A biodegradação, no entanto, só ocorre quando microorganismos vivos quebram as cadeias de polímeros consumindo o polímero como fonte de alimento (Vieira, 2010).

Já Albertsson, citado por Luckachan&Pillai (2011) define polímeros biodegradáveis como materiais cujas propriedades físicas e químicas se deterioram quando descartados, com concomitante redução da sua massa molecular. A redução das propriedades ocorre devido à presença de microorganismos em ambientes aeróbicos e anaeróbicos, auxiliado por reações químicas como oxidação fotoquímica e hidrólise para formação de CO₂, H₂O, CH₄ e outros produtos de baixa massa molar.

Visando padronizar as diversas definições até então estabelecidas, a ASTM International (ASTM D883, 2008) define polímeros biodegradáveis como polímeros degradáveis nos quais a degradação resulta primariamente da ação de micro-organismos de ocorrência natural tais como bactérias, fungos e algas. Esta norma estabelece ainda outras definições relacionadas a biodegradação como:

- Plástico biodegradável: plástico no qual a degradação resulta da ação de micro-organismos de ocorrência natural, como fungos ou bactérias;
- Plástico compostável: plástico que por meio de processos biológicos durante a compostagem origina CO₂, água, compostos inorgânicos e biomassa em uma taxa consistente com outro material compostável conhecido (amido e celulose), não deixando nenhum resíduo visível ou tóxico;
- Compostagem: processo de tratamento que controla a decomposição e transformação biológica do material biodegradável em substâncias semelhantes e substâncias húmicas chamadas de compostos;
- Plástico degradável: plástico que tem significativa mudança em sua estrutura química quando submetido a condições ambientais específicas, resultando na perda de algumas propriedades que podem ser medidas por métodos apropriados (padrões) para plásticos, com a aplicação em um determinado período de tempo.

Atualmente, diversos plásticos com características de biodegradação já estão disponíveis no mercado tais como polihidroxicarboxilatos (PHAs), os poli(ácido lático) (PLA), os poliglicolatos (PGA) e os poli(hidrobutirato) (PHB) (Sridewi et al., 2006; Suriyamongkol et al., 2007).

2.1.1. Classificação dos Polímeros Biodegradáveis

Classificar polímeros biodegradáveis não é fácil, uma vez que estes podem ser organizados de acordo com a sua composição química, método de síntese, método de processo, importância econômica e aplicação (Clarival&Halleux, 2005).

Quanto à sua origem, os polímeros biodegradáveis podem ser naturais ou sintéticos (Satyanarayana et al., 2009). Além disso, segundo Viana (2011), do ponto de vista químico, os polímeros de origem natural podem ser classificados em seis subgrupos: (i) polissacarídeos, ex: celulose e lignina; (ii) proteínas, ex: gelatina; (iii) lipídios, ex: óleos de planta; (iv) poliésteres produzidos por micro-organismos, ex: poli(hidroxiacetato) - PHA; (v) poliésteres sintetizados a partir de monômeros bioderivados, ex: poli(ácido lático) – PLA, e (vi) polímeros variados, ex: borrachas naturais. Os polímeros de origem sintética incluem quatro subgrupos: (i) poliésteres alifáticos, ex: poli(caprolactona) - PCL; (ii) blendas de poliésteres aromáticos, ex: poli(butileno tereftalato-co-succinato) – PBTS; (iii) poli(álcool vinílico) e (iv) poliolefinas modificadas com agentes específicos sensíveis à temperatura ou à luz.

Quanto à síntese destes polímeros Perrine et al. (2009) classificam-nos em quatro diferentes categorias: (i) polímeros de biomassa, ex: celulose; (ii) polímeros obtidos por produção microbiana, ex: PHB; (iii) polímeros quimicamente sintetizados usando monômeros obtidos de fontes renováveis, ex: PLA e (iv) polímeros obtidos de recursos fósseis.

A classificação dos polímeros biodegradáveis foi representada por Avérous (2008) conforme a Figura 2. 1. Nesta classificação os polímeros biodegradáveis são divididos em dois grupos e quatro famílias diferentes em função da sua fonte de obtenção. Os principais grupos são: (i) polímeros de

fontes renováveis (polissacarídeos, proteínas, etc) e (ii) poliésteres biodegradáveis (PLA, PHA, copoliésteres alifáticos e aromáticos).

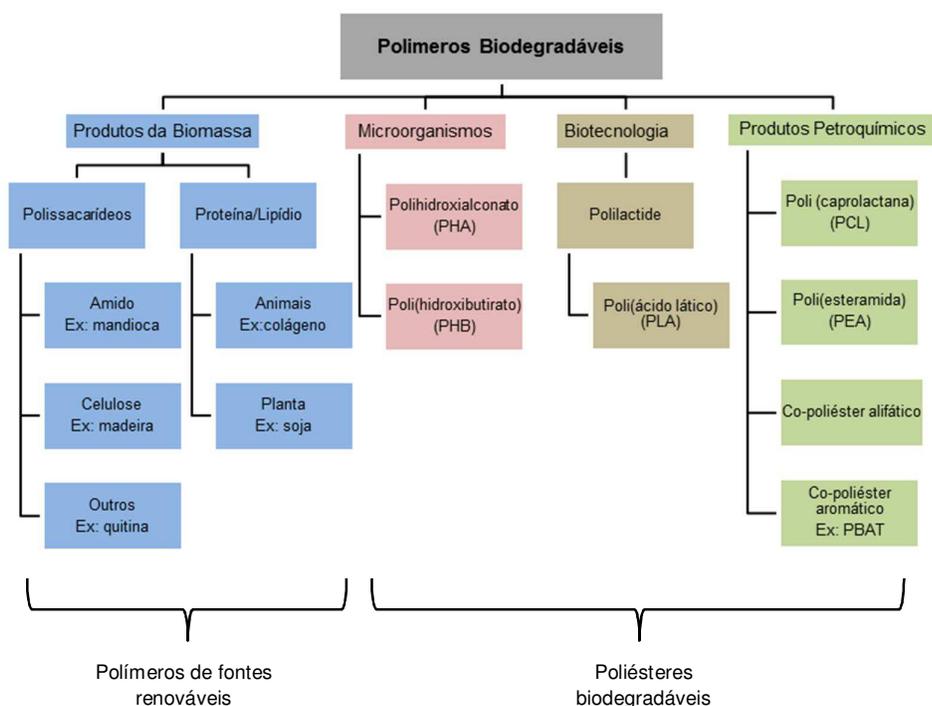


Figura 2. 1- Classificação dos polímeros biodegradáveis (Adaptado de Avérous, 2008).

Comercialmente, já estão disponíveis misturas de polímeros biodegradáveis de diferentes origens. Estas são formuladas de forma a oferecer melhores propriedades com uma quantidade menor de materiais de alto custo. Pode-se destacar, nestas misturas, o uso de amido com poliésteres alifáticos, poli(ácido láctico), poli(caprolactana) ou acetato de celulose. Nestes casos, as propriedades do amido (material de baixo custo) são melhoradas pela adição controlada de polímeros biodegradáveis (Smith, 2005).

2.1.2. Biodegradação

Degradação é o termo aplicado a qualquer mecanismo que possa alterar/destruir as propriedades de um polímero. Existem inúmeros

mecanismos de degradação de polímeros, entre eles estão a fotodegradação, oxidação, termodegradação, degradação mecânica, hidrólise, biodegradação (Fechine, 2010).

Especificamente, o processo de biodegradação pode ser definido como sendo um processo de degradação resultante da ação de micro-organismos que ocorrem naturalmente, tais como bactérias, fungos e algas (Kasirajan & Ngouajio, 2012).

A biodegradação em polímeros pode ocorrer tanto na presença como na ausência de oxigênio, denominadas de biodegradação aeróbica e anaeróbica, respectivamente. Este processo acontece em duas etapas (Figura 2.2). A primeira etapa corresponde à despolimerização das macromoléculas, ocorre por meio da quebra das ligações o que resulta na fragmentação do polímero. Acontece fora do micro-organismo devido ao tamanho da cadeia polimérica e a natureza insolúvel de muitos polímeros. Reações abióticas em enzimas extracelulares são responsáveis pela quebra das cadeias poliméricas, aumentando a área de contato entre o polímero e o micro-organismo (Fechine, 2010; Luckachan & Pillai, 2011; Denchev, 2007).

A segunda etapa do processo de biodegradação consiste na mineralização dos fragmentos oligoméricos, onde estes são transportados para o interior dos micro-organismos onde são transformados em biomassa. Durante o processo de mineralização são produzidos gases (CO_2 , CH_4 , N_2 e H_2), água, sais e novas biomassas. O processo de biodegradação ou mineralização é finalizado quando não existe mais resíduo, ou seja, o produto inicial é completamente convertido em gases e sais (Fechine, 2010; Luckachan & Pillai, 2011; Denchev, 2007).

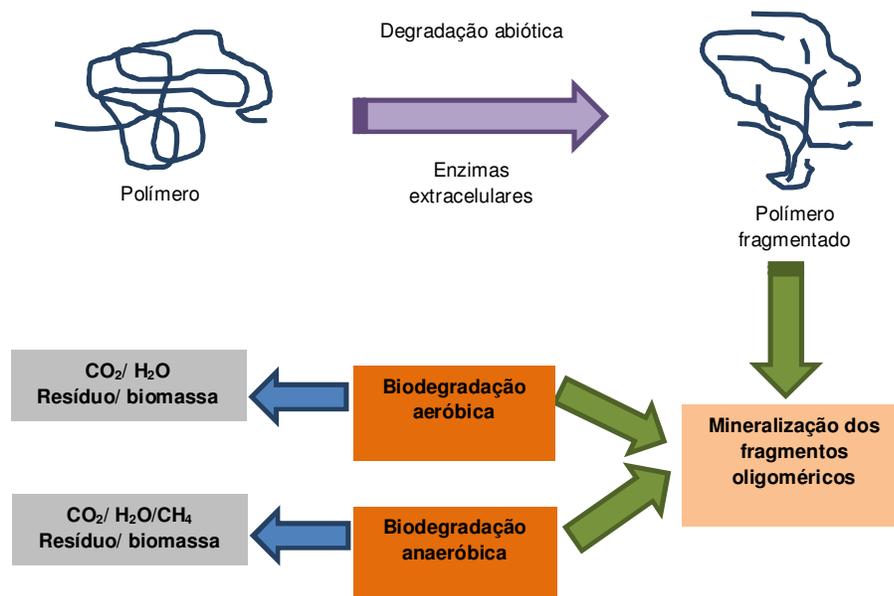


Figura 2. 2- Representação do processo de biodegradação em polímeros (Adaptado de Luckachan & Pillai, 2011)

Segundo Denchev (2007), existem três elementos essenciais para que ocorra a biodegradação; são eles:

- Micro-organismos: responsáveis pelas ações metabólicas para síntese de enzimas específicas que conseguem dar início ao processo de despolimerização e mineralizam os monômeros e oligômeros formados por este processo;
- Fatores ambientais: são essenciais para o favorecimento da ocorrência da biodegradação. Incluem temperatura, sais e umidade;
- Substrato: corresponde principalmente à estrutura do polímero, incluindo os tipos de ligações químicas, o nível de ramificação e de polimerização, hidrofobicidade, distribuição de massa molar, cristalinidade, entre outros.

2.1.3. Poliésteres biodegradáveis

Dentre os polímeros biodegradáveis, os poliésteres representam uma ampla família. Estes materiais estão no mercado desde 1973, quando a poli (caprolactona) – PCL foi apresentada como um material polimérico que possuía

sua degradação acelerada em ambientes bioativos como o solo. E desde então vários outros poliésteres com características biodegradáveis estão em desenvolvimento (Gross & Bhanu, 2002).

Os poliésteres biodegradáveis são polímeros que possuem ligações éster hidrolisáveis e, por este motivo, são facilmente atacados por fungos através de hidrólise (Rosa & Filho, 2003). A família dos poliésteres é dividida em dois grandes grupos: poliésteres alifáticos e poliésteres aromáticos. Os poliésteres aromáticos como o poli (tereftalato de etileno) (PET) exibem excelentes propriedades mecânicas e são resistentes ao ataque de microorganismos. Por sua vez, os poliésteres alifáticos, têm suas aplicações limitadas devido às suas baixas propriedades mecânicas, porém são, em sua maioria, biodegradáveis (Pellicano, 2008).

Na família dos poliésteres alifáticos, pode-se encontrar polímeros de origem natural, de origem sintética ou aqueles que se originam de polímero natural. Entre os poliésteres alifáticos de origem natural temos os polihidroxi alcanoatos (PHA) como o poli(hidroxi butirato) – PHB e o poli (hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) – PHBV; os de origem sintética incluem o poli(sucinato de butileno) – PBS e a poli (ϵ -caprolactana) - PCL e, dentre os que se originam de polímero natural tem-se o poli (ácido láctico) - PLA. Na família dos poliésteres aromáticos pode-se encontrar aqueles como: o poli(tereftalato de etileno) - PET e o poli(butileno tereftalato-co-adipato) – PBAT. Os copolímeros são classificados separadamente (Clarival & Halleux, 2005). A Figura 2. 3 apresenta a família dos poliésteres biodegradáveis.

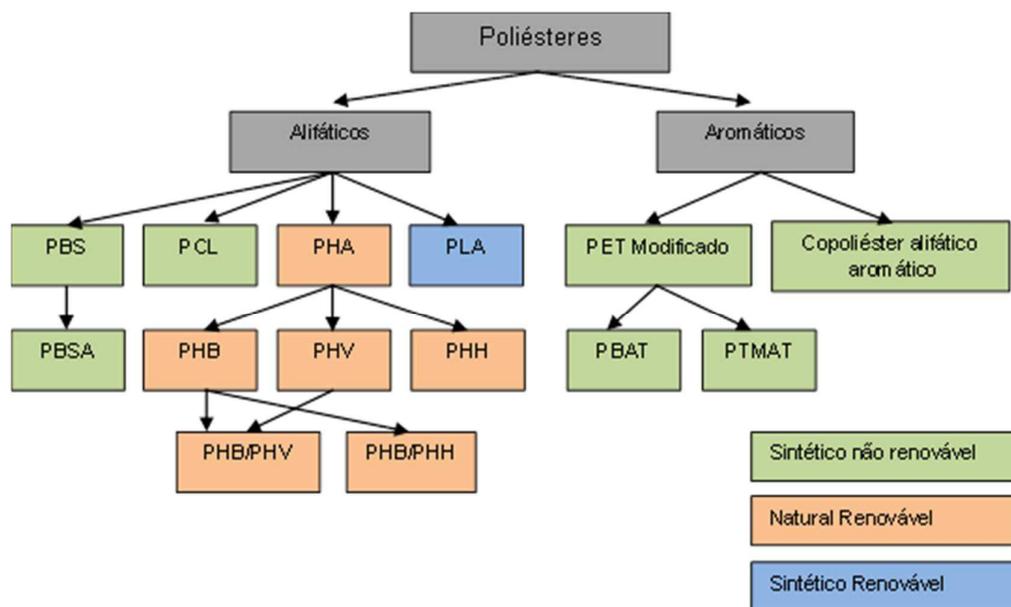


Figura 2. 3- Família dos Poliésteres Biodegradáveis (Adaptado de Kasirajan & Ngouajio, 2012)

2.1.4. Blenda PBAT/Amido

A blenda de copoliéster alifático aromático poli(tereftalato de butileno-co-adipato de butineno) - PBAT e amido de milho modificado com plastificante tem por nome comercial Ecobras. Este produto foi lançado comercialmente em 2007 pela BASF e sua concepção se deve principalmente à capacidade de mistura observada no PBAT, bem como à melhora na processabilidade e na biodegradabilidade deste polímero na forma de blenda quando misturado com amido (Vieira, 2010).

O Ecobras possui um total de 50% de matéria prima de fonte renovável na sua composição, o que ajuda a balancear o ciclo de carbono equilibrando o tempo de produção da resina com o tempo de consumo do produto obtido a partir dela (Harada, 2008). Este polímero pode ser processado em equipamentos tradicionais de transformação de injeção e extrusão podendo ainda ser aditivado com pigmentos e agentes anti-derrapante, anti-chama e anti-bloqueio (Kloss, 2007). Entre as principais aplicações deste polímero estão a fabricação de filmes para embalagens (embalagens flexíveis, fraldas, sacolas

promocionais, filmes agrícolas) e tubetes para reflorestamentos (Manosso, 2009).

O copoliéster que compõe a blenda, o PBAT poli(tereftalato de butileno-co-adipato de butineno), de nome comercial Ecoflex, marca registrada da empresa BASF, é um copoliéster alifático-aromático estatístico obtido a partir de butanodiol e de ácidos adípico e tereftálico via polimerização por condensação (Smith, 2005). A Figura 2. 4 mostra a estrutura molecular deste polímero.

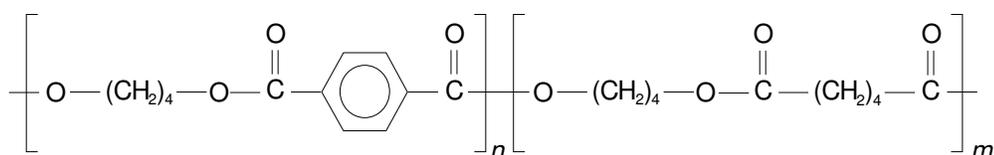


Figura 2. 4- Estrutura molecular do Ecoflex

O Ecoflex foi desenvolvido especialmente para aplicações em filmes flexíveis, que são totalmente biodegradáveis, o que facilita a decomposição após o descarte de embalagens. É um polímero que apresenta características de processamento semelhante ao PEBD (polietileno de baixa densidade), sendo possível utilizar os mesmos equipamentos de fabricação de filmes de polietileno (Yamamoto et. al, 2003). Segundo Witt et al. (2001) este copoliéster supera as desvantagens observadas em outros materiais alifáticos, pois combina boas propriedades mecânicas com biodegradabilidade.

O PBAT também oferece propriedades de barreira especiais como, por exemplo, alta permeabilidade ao vapor de água, o que predestina seu uso em embalagens de frutas e vegetais, nas quais ajuda a evitar o crescimento de fungos. Suas propriedades de barreira e, sobretudo, sua compostabilidade, devem ser levadas em consideração na determinação das suas possibilidades de uso, principalmente em aplicações onde é benéfico dispor de um plástico compostável, resistente ao rasgamento, à prova de água, resistente à perfuração, capaz de receber impressão e permeável ao vapor de água. Ele pode ser usado na confecção de sacolas plásticas que após o uso poderão servir como sacos de lixo para rejeitos orgânicos; para filmes para agricultura e

embalagens para alimentos que podem ser colocadas em recipientes para rejeitos orgânicos juntamente com restos de comida (Reimer et al., 2010).

Além das propriedades citadas acima, o PBAT apresenta uma boa compatibilidade com amido, celulose, lignina, PLA e PHB, o que possibilita misturas que, por um lado, são completamente biodegradáveis e, por outro, contêm uma alta proporção de recursos renováveis (Reimer, et al. 2010).

Dentre os materiais que possuem boa compatibilidade com o PBAT pode-se destacar o amido. O amido é um polímero natural de baixo custo que ocorre em abundância, podendo ser extraído com elevada pureza por processos industriais (Pelicano, 2008). Representa a maior reserva de carboidratos em plantas e pode ser digerido por humanos representando uma das principais fontes de energia (Brito et al. 2011).

A depender da fonte do amido (milho, mandioca, trigo, batata, etc) pode-se encontrar tipos e concentrações diferentes deste polímero (Manosso e Alves, 2009). Habitualmente o amido é composto por duas macromoléculas naturais, amilose e amilopectina, cujas estruturas podem ser observadas nas Figuras 2.5 e 2.6, respectivamente. A amilose possui moléculas essencialmente lineares com massa molecular entre 10^5 e 10^6 g/mol. Em geral, há uma porcentagem em massa da ordem de 20% de amilose no amido . O segundo composto do amido, com 80% de porcentagem em massa na composição, é a amilopectina, polímero de cadeia ramificada que apresenta massa molecular entre 10^6 e 10^8 g/mol e comprimento das ramificações entre 20 e 30 unidades de glicose (Halley, 2005; Rosa et al., 2003).

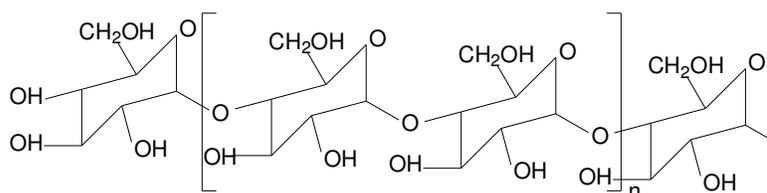


Figura 2. 5- Estrutura molecular amilose

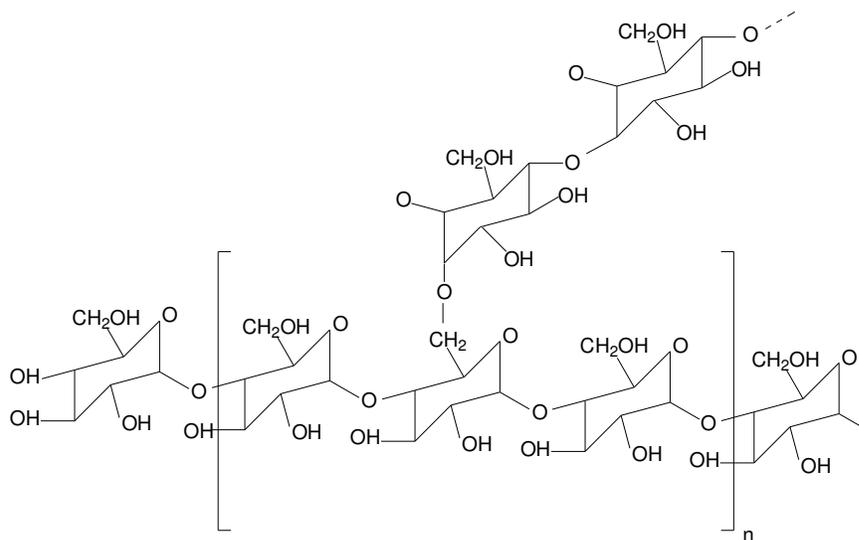


Figura 2. 6- Estrutura molecular da amilopectina

O amido é formado por grânulos que diferem quanto ao tamanho, propriedades e aparência. O interior do grânulo é composto por regiões amorfas e cristalinas alternadas. A camada cristalina é formada por moléculas de amilopectina radialmente orientadas e a região amorfa contém as ramificações. A localização exata das moléculas de amilose é desconhecida, mas acredita-se que estejam dispersas majoritariamente na região amorfa e entre as moléculas de amilopectina. A cristalinidade do grânulo deve-se basicamente à amilopectina e gira em torno de 15 e 45% (Pelicano, 2008).

As moléculas de amido têm dois importantes grupos funcionais: o grupo $-OH$ que é susceptível a reações de substituição, e o grupo $C-O-C$ que é susceptível à quebra de cadeias, ocasionando a degradação (Chandra et al., 1998 citado por Pellicano, 2008).

Segundo Lourdin, et al. (1995) o uso de amido na matriz sintética do polímero começou nos anos 70. Os primeiros estudos foram baseados em introduzir o amido na matriz em quantidades abaixo de 10% para manter a estrutura granular intacta. Neste caso, o amido era somente um componente susceptível à degradação enzimática, sem afetar as propriedades mecânicas do produto final.

O amido pode ser processado como termoplásticos, assim como pode ser incorporado como carga vegetal em plásticos tradicionais. Os grãos de

amido são processados geralmente por aquecimento em meio aquoso, o que resulta em sua gelatinização. Este processo resulta na perda de ordem molecular e fusão dos cristalitos do amido. O processo de gelatinização não ocorre sem a presença de um plastificante, devido à temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de fusão (T_m) do amido puro e seco serem maiores que sua temperatura de decomposição. A água tem sido o plastificante mais comum usado no processamento do amido, entretanto seu uso isolado apresenta desvantagens. A água pode escapar rapidamente do produto, causando a fragilização do mesmo. Assim, outros plastificantes como glicóis e açúcares podem ser adicionados ao produto para reduzir sua T_g e aumentar a sua ductilidade (Chiou et al., 2005).

Ainda segundo Chiou et al. (2005) para obtenção de produtos com aceitação comercial, o amido deve ser modificado ou misturado a outros polímeros para melhorar suas propriedades e minimizar sua sensibilidade à água. Diante disto, o uso de PBAT com o amido busca melhorar esta propriedade aumentando a resistência à água necessária para muitas aplicações. Filmes feitos com esse material mostram boas propriedades mecânicas, características anti-estáticas e boa permeabilidade ao oxigênio e vapor d'água, podendo ainda ser impressos e selados (Yamamoto et al., 2003).

2.2. Fibras Naturais

O uso de fibras naturais como carga em polímeros visando a substituição de reforços convencionais tem se tornado fonte de pesquisas e desenvolvimento que busca garantir a preservação ambiental, mantendo o padrão dos produtos convencionalmente obtidos com matérias primas de fontes não renováveis.

Verifica-se, após longo tempo de desenvolvimento tecnológico, que em várias aplicações as fibras artificiais como de carbono e vidro estão sendo substituídas pelas fibras naturais. Este fato é notável, por exemplo, na indústria automobilística, que vem utilizando as fibras naturais, em forma de compósitos, na fabricação de diversas peças (Bledzki et al., 2002; Silva et al., 2009).

Para Faruk et al. (2012) o maior desafio em trabalhar com fibras naturais, como reforço para compósitos, é a sua grande variação nas propriedades e características. As propriedades de um biocompósito são influenciadas por variáveis como o tipo e as condições ambientes originárias das fibras, o método de processamento e as modificações que podem ser realizadas nas fibras.

Fibras naturais são encontradas na natureza e utilizadas *in natura* ou após beneficiamento. Quanto à sua origem, as fibras naturais podem ser vegetais, animais ou minerais. Verifica-se que existe um destaque maior para as fibras naturais de origem vegetal, em razão da enorme variedade de espécies passíveis de serem pesquisadas (Silva et al., 2009).

As plantas de onde podem ser extraídas as fibras vegetais são classificadas como primária e secundária em função da utilização da fibra. Plantas primárias são cultivadas exclusivamente para extração da fibra, enquanto que plantas secundárias são plantas em que as fibras são produzidas como um subproduto. Juta e sisal são exemplos de plantas primárias. Abacaxi, coco, casca de arroz, banana são exemplos de plantas secundárias (Faruk et al. 2012).

As fibras vegetais podem ser agrupadas em: (i) fibras de caule, ex: juta, banana, linho, cânhamo; (ii) fibras de folha, ex: abacaxi, sisal, caroá; (iii) fibras de fruto ou semente, ex: algodão, mamona, coco; (iv) fibras de núcleo, ex: linho e juta; (v) fibra de grãos, ex.: trigo, milho e arroz; (vi) outros tipo, ex: madeira e raízes (George et al., 2001; Faruk et al., 2012).

Segundo Bledzki & Gassan (1999) entre as principais vantagens em se utilizar as fibras naturais vegetais está a grande disponibilidade destes materiais, pois são de fontes renováveis. As fibras naturais são menos abrasivas que as fibras artificiais o que resulta em um menor desgaste dos equipamentos envolvidos no seu processamento.

2.2.1. Estrutura e propriedades das fibras naturais

As fibras naturais, de modo geral, têm uma estrutura celular complexa podendo ser, consideradas como compósitos de fibrilas de celulose mantidas

de forma coesa por uma matriz constituída de lignina e hemicelulose, cuja função é agir como barreira natural à degradação microbiana, além de servir como proteção mecânica (Jayaraman, 2003).

A celulose é um polissacarídeo linear com alta massa molecular, que apresenta uma estrutura empacotada devido às suas cadeias muito orientadas. É responsável pela rigidez da planta devido ao seu módulo elástico elevado, que pode variar entre 40 e 130 GPa. Em contraste, a hemicelulose, é um polissacarídeo ramificado que contém um grande número de grupos hidroxila. Por causa de sua formação ramificada e estrutura química complexa, apresenta maior polaridade que a celulose. A lignina é a mais complexa das três estruturas; é um polímero aromático e não cristalino, de natureza hidrofóbica. Por causa de sua baixa polaridade, a lignina se comporta como um agente de acoplamento em compósitos com polímeros apolares (Ferran, et al. 2005).

Cada fibra lignocelulósica tem uma estrutura de camadas complexas (Figura 2. 7) constituída por uma parede primária fina, inicialmente depositada durante o crescimento das células, que circunda uma parede secundária. Por sua vez, a parede secundária é constituída por três camadas, onde a camada intermediária determina as propriedades mecânicas da fibra e consiste em uma série de microfibrilas, helicoidalmente formadas por longas cadeias de celulose e organizadas no sentido da fibra. Tais microfibrilas têm o diâmetro de 10 a 30 nm e são resultado do empacotamento de 30 a 100 cadeias de celulose estendidas (Fakirov e Bhattacharyya, 2007; John e Thomas, 2008; Silva et al., 2009).

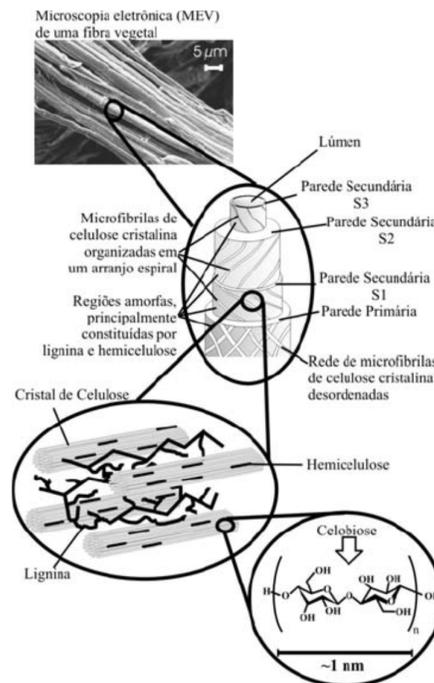


Figura 2. 7 - Estrutura de uma fibra vegetal (Silva et al., 2009).

Uma das desvantagens observadas nas fibras lignocelulósicas é a variação das propriedades, mesmo se tratando de uma mesma espécie. Essas características podem ser explicadas pelas diferenças estruturais da fibra devido às condições ambientais globais durante o crescimento. Sendo assim, a composição química da fibra varia de planta para planta e no interior de diferentes partes da mesma planta.

As propriedades químicas das fibras vegetais são influenciadas pelo tempo de crescimento da planta, pela classificação botânica e pela altura do caule. Segundo Faruk et al. 2012, fibras de raízes e caule possuem um maior teor de lignina quando comparada aos outros tipos de fibras.

A Tabela 2. 1 apresenta a composição química de algumas fibras vegetais.

Tabela 2. 1- Composição química de fibras vegetais.

Fibra	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina(%)
Bagaço de cana	55,2	16,8	25,3
Bambu	26-43	30	21-31
Linho	71	18,6-20,6	2,2
Juta	61-71	14 – 20	12 - 13
Sisal	65	12	9,9
Casca de coco	32-43	0,15 - 0,25	40 - 45
Curauá	73,6	9,9	7,5
Palha de trigo	38-45	15 -31	12 - 20
Casca de arroz	35-45	19 -25	20

Fonte: Adaptado (Faruk et al. 2012)

A natureza hidrofílica também é um grande problema para as fibras contendo celulose. Esta propriedade é função da porosidade da fibra e apresenta forte influência nas propriedades mecânicas de produtos que utilizam a fibra vegetal como reforço (Bledzki et al. 2002).

Devido à falta de regularidade e natureza hidrofílica apresentada pelas fibras, elas devem ser especialmente preparadas e/ou modificadas antes de serem utilizadas, de forma a se obter homogeneização das suas propriedades, boa adesão entre a fibra e a matriz e resistência à umidade (Bledzki &Gassan,1999).

Visando ampliar o uso de fibras naturais em compósitos, buscando sempre a melhoria no desempenho destes materiais, é essencial que se conheça as características das fibras. O poder de reforço de uma fibra natural em um compósito polimérico depende de vários fatores; entre os relacionados com a fibra temos: composição química, as dimensões das células, o ângulo microfibrilar, a presença de defeitos, propriedades físicas e mecânicas da fibra, e a interação entre a fibra e o polímero (Faruk et al. 2012).

Comparativamente, as fibras vegetais possuem resistência à tração e módulo de elasticidade mais baixos que a fibra de vidro, no entanto, a densidade do vidro é bem mais alta. A resistência e o módulo específico de algumas fibras naturais são comparáveis à fibra de vidro. Isto se torna particularmente importante, pois o peso de uma estrutura constituída com estes materiais pode ser reduzido sem perda nas propriedades (Mohanty et al. 2005).

2.2.2 Casca de Arroz

Entre as fibras vegetais utilizadas na produção de compósitos com matriz polimérica, a casca de arroz tem apresentado enorme potencial tecnológico, além de atender às novas políticas ambientais e estarem abundantemente disponíveis. A casca de arroz é gerada durante o processo de beneficiamento do arroz, o qual é o principal alimento de muitas nações como a Índia, o Japão e o Brasil.

Segundo informações da Companhia Nacional de Abastecimento (Conab), para a safra brasileira 2011/12 o Brasil colheu cerca de 11,6 milhões de toneladas de arroz e cerca de 20% do peso correspondem à casca (Conab, 2012).

Há pouco tempo quase todo esse material era destinado apenas para as lavouras e fundo de rios, num descarte prejudicial e criminoso. Atualmente esta casca tem sido utilizada como fonte de energia no próprio beneficiamento do arroz, na geração de energia em fornos de usinas termoelétricas, durante a remoção de sílica e nanosílica, na germinação de sementes e formação de mudas de vegetais superiores.

A casca de arroz é um revestimento ou capa protetora formada durante o crescimento dos grãos de arroz. Removidas durante o refino do arroz, estas cascas possuem baixo valor comercial, pois possuem um elevado teor de sílica e ainda não possuem valor nutritivo, não sendo possível a sua utilização como alimentação humana ou animal (Ferro, 2009). Possui características de uma fibra dura e de natureza abrasiva, o que a torna resistente ao desgaste e, quando a degradação ocorre, acaba contribuindo para a geração de solo arenoso e de pouca produtividade (Diniz, 2005). É essencialmente um material lignocelulósico, embora possua concentrações menores de lignina e hemicelulose, quando comparadas com a concentração presente na farinha de madeira. Possui um valor em torno de 15% de sílica na sua composição o que pode proporcionar a obtenção de compósitos com melhores propriedades mecânicas e térmicas quando comparados a compósitos obtidos com farinha de madeira. Estes materiais, no entanto, devem apresentar menores propriedades de impacto devido à rigidez da casca (Ferran et al., 2005).

A composição química da casca de arroz varia de amostra para amostra. Este fato se deve a variações como o tipo de arroz, a safra, o uso de fertilizantes e as condições climáticas e geográficas. Govindarao (1980) citado por Chandrasekhar et al. (2003), analisou dados referentes à composição química da casca de arroz em diversos países. Segundo aquele autor, a casca de arroz possui uma composição química básica com 20% de lignina, 38% de celulose e 18% de hemicelulose.

Segundo Fávaro (2007) a casca de arroz tem baixa densidade e peso específico, apresenta um alto poder energético, já que contém quase 80% de seu peso em carbono. Suas cinzas são compostas basicamente de sílica e, portanto, bastante alcalinas.

A casca de arroz é composta basicamente de quatro camadas estruturais fibrosas, esponjosas ou celulares, que são altamente silicosas: (i) epiderme externa, coberta com uma espessa cutícula de células silificadas onde é encontrada a espícula (pêlo); (ii) esclerênquima ou fibra hipoderme, com paredes espessas lignificadas e silificadas; (iii) célula parênquima esponjosa e iv) epiderme interna com células geralmente isodiamétricas (Ferro, 2009).

Dentre as camadas, a sílica encontra-se mais concentrada na epiderme externa e uma pequena quantidade se encontra na camada interna. A sílica presente na casca está na forma amorfa e hidratada como sílica gel e se encontra ainda nos espaços do tecido epidérmico (Rambo, 2009).

A Figura 2. 8 ilustra a estrutura da casca de arroz conforme camadas descritas acima.

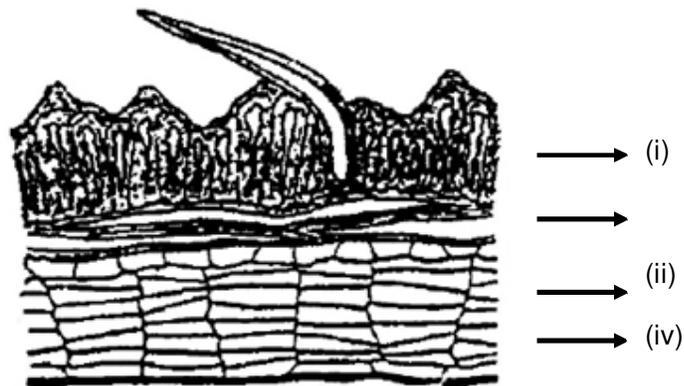
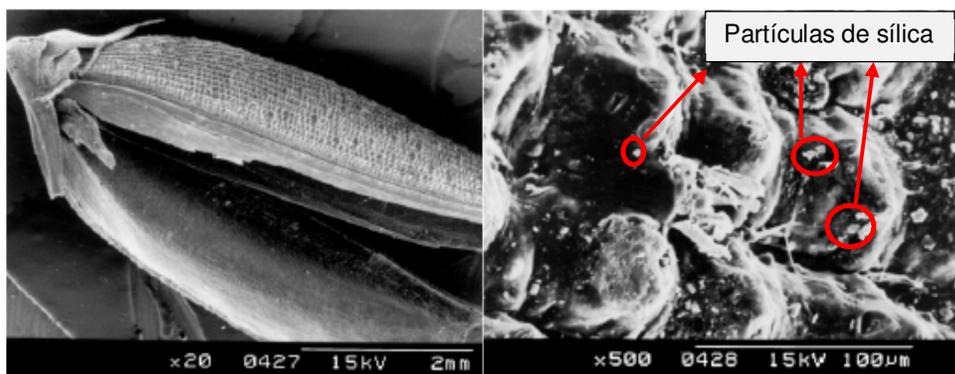


Figura 2. 8- Estrutura da casca de arroz: (i) epiderme externa; (ii) fibra esclerênquima; (iii) célula parênquima; (iv) epiderme interna. Adaptado: Ferro, 2009.

A morfologia da casca de arroz foi estudada por vários autores (Chandrasekhar et al. 2003; Fávaro et al. 2010; Carvalho et al. 2011; Della et al. 2006; Ndazi et al. 2007). As análises mostram que a casca apresenta uma estrutura fibrosa com uma combinação de sílica e material orgânico em uma composição não uniforme. A sílica é observada em todas as partes da casca de arroz, no entanto existe uma maior concentração na epiderme externa. A Figura 2. 9 mostra a micrografia da casca de arroz, é possível observar uma estrutura fibrosa com presença de sílica na parte externa da casca como indicado.



(a)

(b)

Figura 2. 9- Morfologia da casca de arroz: a) Micrografia da casca de arroz indicando natureza fibrosa; b) Micrografia da casca de arroz exibindo camada externa com sílica (Chandrasekhar et al. 2003).

Ao longo dos anos percebe-se que muitos estudos têm sido realizados procurando tornar viáveis aplicações para as cinzas de casca de arroz, entre os quais podem ser citados a sua utilização como: carga em polímeros, material absorvente, suporte de catalisadores metálicos, síntese de zeólitas, produção de cimento e uso em concreto, produção de carbetos de silício, produção de sílica pura, e produção de diferentes tipos de silicatos. Entretanto, um número restrito de trabalhos tem sido publicado utilizando cascas de arroz como reforço em material compósito polimérico (Fávaro, 2007).

2.3. Características de compósitos poliméricos

Compósitos são materiais com duas ou mais fases em escala macroscópica, obtidos a partir da mistura de dois ou mais materiais distintos, cujas propriedades mecânicas devem ser superiores às dos materiais constituintes (Daniel e Ishai, 1994). As fases que constituem um compósito são definidas como matriz e fase dispersa. No caso de utilizar-se um polímero como matriz este é denominado como compósito polimérico, sendo a matriz responsável pela transferência da carga aplicada para o reforço (fase dispersa), pela distribuição da tensão entre os elementos de reforço, pela proteção do reforço contra ataques ambientais e pelo posicionamento do material de reforço. A fase dispersa, devido à sua maior rigidez e resistência quando comparada com a maioria das matrizes poliméricas, é responsável pelas propriedades mecânicas do compósito, pois cabe à ela suportar a carga aplicada (Daniel e Ishai, 1994; Fakivov e Bhattacharyya, 2007; Vieira, 2010).

Para que as propriedades desejadas em um material compósito sejam alcançadas, cada elemento constituinte (matriz, reforço e interface formada) deve apresentar características apropriadas. Assim, as propriedades dos compósitos dependerão das características dos seus constituintes, da concentração relativa, das características da interface, da eficiência no processo de preparação e do processo de transformação a fim de assegurar a melhor morfologia no compósito final (Cruz citado por Vieira, 2010).

A distribuição da fase dispersa determina a uniformidade ou homogeneidade do sistema. Quanto menos uniforme for à distribuição da fase

dispersa, mais heterogêneo é o material e maior a probabilidade de falha na interface. A geometria e orientação da fase dispersa afetam a anisotropia do sistema (Daniel e Ishai, 1994).

O tamanho médio e a distribuição de tamanho das partículas influenciam tanto as propriedades mecânicas como as reológicas do compósito. Excesso de partículas grosseiras ou excesso de partículas extremamente finas podem prejudicar as propriedades reológicas, ocasionando problemas tanto de dispersão da carga como de processabilidade dos materiais carregados (Rossi, 1991). Entender e prever estes fatores após o processamento é, portanto, de grande importância. Como uma fase dispersa (fibrosa ou particulada) é quebrada dependerá das condições de processamento (cisalhamento, tempo de residência, temperatura, geometria da rosca e outros) e do tipo de fase dispersa (fibrosa ou particulada) (Santos, 2012).

No caso de fase dispersa fibrosa, durante o processamento de um compósito, a fibra sofrerá fortes mudanças devido aos danos que se originam de três principais fatores: (i) interações fibra-fibra, (ii) fibra-equipamento (rosca/canhão), causando colisões e atritos e (iii) interação fibra-matriz, causando principalmente atrito. Assim, as colisões geralmente são responsáveis pela quebra da fibra enquanto que o atrito pode ser o principal responsável pela separação dos feixes de fibras em fibrilas elementares e a desagregação dos feixes e fibras elementares em partículas (Moigne, et al. 2011).

De forma geral, diz-se que a incorporação de partículas em polímeros termoplásticos modifica as propriedades do material, sendo que estas mudanças podem ser benéficas ou não em relação ao polímero puro. Por exemplo, o peso específico do compósito é aumentado com incorporação de todos os tipos de cargas. Porém, cargas leves como microesferas ocas podem reduzir o peso específico dos compósitos (Hancock, 1982).

A interface é outro parâmetro de extrema importância em um material compósito, pois é responsável pela transferência da solicitação mecânica da matriz para a fase descontínua. Para que esta transferência seja eficiente deve haver uma adequada adesão entre as fases. Se não houver esta adesão, este

ponto pode atuar como região de formação de vazios e iniciação de falhas que comprometem o desempenho mecânico do compósito (Chawla, 1998).

O grau de adesão entre as fases pode ser avaliado qualitativamente pela resistência à tração do compósito. Caso esta propriedade seja superior à do polímero puro, significa que a matriz transferiu tensão para a fase dispersa. Esta transferência de tensão ocorre através da interface, como resultado de deformação elástica longitudinal entre a carga e a matriz e do contato por fricção entre os componentes (Rabello, 2007).

2.3.1. Compósitos com Polímeros Biodegradáveis e Fibras Naturais

Os compósitos têm se mostrado como uma das alternativas mais viáveis para o uso de polímeros biodegradáveis, já que existe a possibilidade de melhorar as propriedades físicas e mecânicas de produtos obtidos com estes polímeros a partir da incorporação de um reforço em uma matriz homogênea (Satyanarayana et al., 2009).

Os compósitos com matrizes de polímeros biodegradáveis surgiram como uma forma de substituição dos compósitos poliméricos tradicionais e buscam a redução do impacto ambiental causado pelo descarte rápido de produtos que são usualmente produzidos com estes materiais. Segundo Mohanty et al., (2005) os compósitos podem ser produzidos a partir de fibras naturais com polímeros com ou sem características biodegradáveis. No entanto, os compósitos que combinam fibras naturais e polímeros biodegradáveis apresentam melhores características do ponto de vista ambiental por serem degradáveis e sustentáveis.

Os compósitos utilizando polímeros biodegradáveis e fibras naturais, chamados na bibliografia muitas vezes de “compósitos verdes”, têm sido utilizados com eficácia em muitas aplicações, sejam elas em produtos de rápido descarte, assim como em produtos com vida útil maior. No entanto, verifica-se que existem obstáculos para a comercialização destes materiais, sendo o alto custo da resina biodegradável utilizada no compósito como matriz um dos principais motivos (Jonh & Thomas, 2008).

Segundo Wu (2011), compósitos de polímeros biodegradáveis e fibras naturais apresentam completa degradação no solo ou na compostagem. Estes compósitos têm recebido uma grande atenção, visando o desenvolvimento de materiais que conservem a propriedade de biodegradação e apresentem melhores propriedades mecânicas.

Uma revisão sobre vários estudos que avaliaram as propriedades mecânicas de compósitos com polímeros biodegradáveis e fibras vegetais foi realizada por Koronis et al. (2013). A Tabela 2. 2 mostra resultados apresentados por compósitos com fibras vegetais e matrizes de polímeros biodegradáveis comparado com a matriz de polipropileno. Apesar da difícil avaliação, já que os compósitos foram obtidos por diferentes tipos de processamento, verifica-se que na maioria dos casos, o desempenho dos compósitos com matriz de poli (ácido láctico) (PLA), poli (ácido láctico levógiro) (PLLA) e fibras naturais como linho, rami ou juta assemelham-se aos compósitos tradicionais de polipropileno (PP) com fibra de vidro. O compósito de PLLA reforçado com linho apresenta melhor resultado quando comparado ao compósito de PP com a mesma fibra e com a fibra de vidro.

Tabela 2. 2- Propriedades mecânicas de compósitos com diferentes matrizes e fibras

Compósito	Tensão na ruptura (MPa)	Módulo Elástico (GPa)	Processamento
Amido + 30% juta	26,3 ± 0,55	2,5 ± 0,23	Injeção
PLA + 30% rami	66,8 ± 1,7	Não avaliado	Compressão
PLA + 30% juta	81,9 ± 2,9	9,6 ± 0,36	Injeção
PHBV + 30% juta	35,2 ± 1,3	7 ± 0,26	Injeção
PLLA + 30% linho	~98 ± 12	~9,5 ± 0,5	Compressão
PHB + 30% linho	~40 ± 2,5	4,7 ± 0,3	Compressão
PLA + 30% linho	53 ± 3,1	8,3 ± 0,6	Extrusão + Compressão
PP + 30% linho	29,1 ± 4,2	5 ± 0,4	Extrusão + Compressão
PP + 30% juta	47,9 ± 2,7	5,8 ± 0,47	Injeção
PP + 30% fibra de vidro	82,8 ± 4,0	4,62 ± 0,11	Compressão

Fonte: Adaptado (Koronis et al. 2013)

2.4. Preparação de compósitos poliméricos com fibras naturais

A compreensão do significado dos parâmetros que relacionam material, processamento e o produto final são fatores primordiais para o sucesso na obtenção de compósitos poliméricos com boas propriedades, principalmente com fibras naturais e matriz termoplástica. Ao se trabalhar com uma matriz polimérica e com uma fibra natural como fase dispersa, devem-se considerar vários fatores, como degradação térmica, temperatura do processo, velocidade da rosca e composição da mistura. O tipo de processo que venha a ser utilizado na obtenção destes materiais deve atender aos critérios de desempenho do produto, custo e facilidade de fabricação (Godavarti, 2005).

Ainda segundo Godavarti (2005), a seleção adequada do processo utilizado na obtenção de compósitos poliméricos deve garantir:

- Efetividade na distribuição da fibra na matriz termoplástica;
- Encapsulamento das fibras pelo polímero matriz;
- Acoplamento da fibra na matriz;
- Menor desgaste da fibra durante o processamento;
- Favorecimento na orientação das fibras.

A dispersão das fibras na matriz polimérica tem influência direta sobre as propriedades do compósito. Este parâmetro é controlado no processamento do compósito por fatores reológicos (tensão de cisalhamento, viscosidade da matriz e tempo de residência da matriz) e termodinâmicos (energia e tensão superficial) (Suetsugu, 1994).

Para que se obtenha uma satisfatória dispersão das fibras é necessário que se tenha um nível de tensão de cisalhamento favorável a este processo. Por sua vez, a tensão de cisalhamento necessária no processo de mistura de um compósito com fibra dependerá das condições operacionais, das composições a serem processadas e do equipamento utilizado (Hornsby, 1995). A Figura 2. 10 ilustra a relação entre os parâmetros do material e do processo que influenciam a obtenção de compósitos poliméricos com fibras.

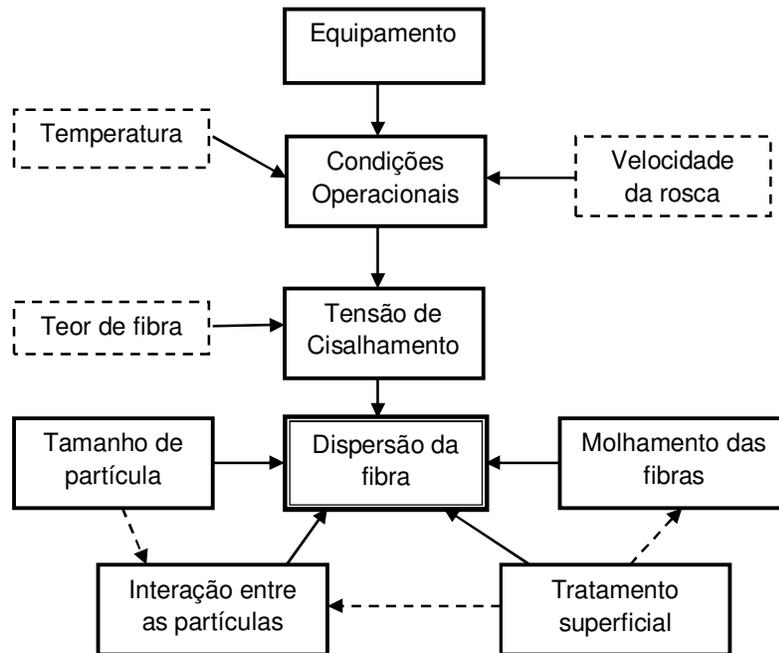


Figura 2. 10- Parâmetros de processos e dos materiais que influenciam na dispersão de partículas em polímeros (Adaptado de Hornsby, 1995).

O processo de incorporação de fibras em uma matriz polimérica fundida é um pouco mais complexo do que os processos de dispersão de cargas isométricas. Contrariamente ao que acontece na dispersão da maioria das cargas e enchimentos, onde se deseja reduzir o tamanho da partícula, no caso de fibras quase sempre se deseja manter a integridade física das fibras. De maneira geral este processo é iniciado pela separação dos agregados de fibras seguido pelo molhamento destas pelo polímero e, por fim, da sua distribuição da maneira mais uniforme possível.

A separação dos agregados de fibras em fibras individuais tem como objetivo separar as fibras ou fibrilas que compõem a carga. É uma etapa do processo essencial para garantir sua boa dispersão na mistura.

A etapa correspondente ao molhamento das fibras pelo polímero fundido é responsável pela interação entre o polímero e a fibra. A estrutura e as propriedades da interface matriz/fibra influenciam significativamente as propriedades finais dos compósitos. A boa adesão interfacial aumenta a transmissão de tensão da matriz para a fibra, aumentando o desempenho mecânico do compósito.

A interação entre os componentes na região interfacial depende, na prática, de dois fatores: o grau de contato (molhabilidade) das superfícies na interface e as forças coesivas ou de adesão nesta região (Vieira, 2010). Uma boa adesão física é controlada por um bom molhamento entre a fibra e a matriz, que por sua vez depende fortemente da energia de superfície dos materiais envolvidos. O estudo da molhabilidade de fibras em diferentes líquidos permite a compreensão da hidrofobicidade e da polaridade superficial apresentada por ela. Através da energia superficial do material é possível determinar o ângulo de contato resultante das interações, desta forma pode-se prever a compatibilidade entre a fibra e a matriz em compósitos (Tran et al., 2011). O molhamento eficiente da fibra pelo polímero remove o ar e recobre toda a superfície da carga com material polimérico (Rabello, 2007).

Geralmente, devido à falta de afinidade entre o polímero e a fibra, a modificação superficial de uma das fases tem grande importância no desenvolvimento de compósitos. Sendo assim, a modificação química da superfície da fibra tem sido o modo mais bem sucedido de unir quimicamente a matriz ao agente de reforço (Rabello, 2007). Esta modificação é realizada com os agentes de acoplamento que promovem a formação de ligações químicas ou físicas entre as superfícies do reforço e da matriz polimérica. Além dos agentes de acoplamento e dos tratamentos superficiais feitos nas fibras, tem-se como alternativa o uso de copolímeros enxertados, como agentes compatibilizantes, que atuam alterando a estrutura química da matriz funcionalizada, aumentando assim a interação interfacial entre a matriz e a carga (Razzino et al 2003).

As etapas descritas acima, separação e molhamento das fibras ocorrem, em grande parte, simultaneamente. Estes processos devem ser conduzidos de forma que não haja a quebra excessiva das fibras individuais, de modo que são necessárias forças (tensões) baixas ou moderadas.

No estágio de distribuição das fibras na matriz não são necessárias forças específicas, mais sim padrões de escoamento que promovam a distribuição e homogeneização do material. Mesmo assim, a geração dos padrões de escoamento requer forças, pois ocorre durante a movimentação de um fluido

viscoso. Em se tratando de fibras vegetais este balanço é bastante delicado, pois são materiais com baixa estabilidade térmica. Para que o sistema seja sujeito a forças baixas ou moderadas, necessárias para manter a integridade da fibra, são necessárias viscosidades baixas, que se obtêm a temperaturas elevadas, condições essas em que as fibras vegetais são degradadas, comprometendo o comportamento mecânico do compósito.

Durante a mistura da fibra com o polímero, existe uma tendência natural das fibras formarem agregados, que impedem o seu envolvimento completo pela matriz e conseqüentemente gera-se tensões que podem comprometer as propriedades mecânicas dos compósitos. Sendo assim, é importante que as partículas da fibra estejam bem dispersas e bem distribuídas na matriz polimérica.

Segundo Manrich (2005), durante a mistura são aplicadas forças, sobre o fluído polimérico, e este transfere as forças para os componentes do compósito que quebram os aglomerados das fibras. Desta forma, o mecanismo de dispersão é realizado em alguns estágios (Alves, 2010):

- Os aglomerados são encapsulados ou completamente envolvidos pelo polímero fundido;
- As forças de coesão que mantém os aglomerados unidos são superadas pela tensão imposta pelo fluido polimérico, provocando a ruptura dos aglomerados;
- Os fragmentos resultantes são separados e distribuídos na matriz polimérica.

Para sistemas polímeros/cargas, existem dois mecanismos de mistura que ocorrem paralelamente: mistura intensiva ou dispersiva e mistura extensiva ou distributiva. O mecanismo de mistura intensiva envolve a redução no tamanho dos componentes que compõem o sistema, ocorre então uma subdivisão das fases através da quebra dos aglomerados ou das gotas líquidas da carga. Na mistura extensiva ocorre uma reorientação dos elementos, este mecanismo é responsável pela homogeneização do material (Tadmor & Gogos, 2006; Manrich, 2005). A Figura 2. 11 ilustra os mecanismos de dispersão e distribuição em mistura.

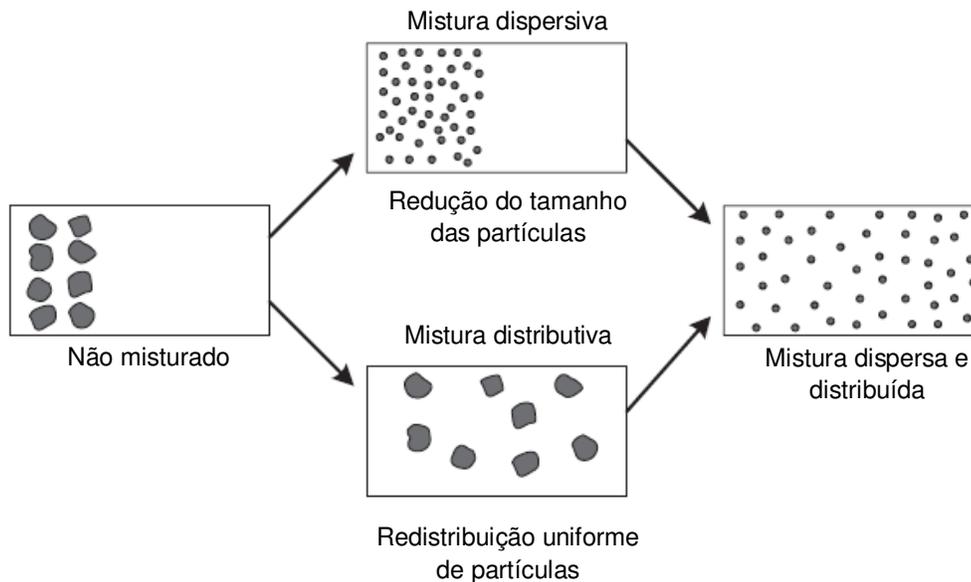


Figura 2. 11- Mecanismos de distribuição e dispersão em misturas. Adaptado de Tadmor & Gogos, (2006).

O nível de dispersão de partículas em uma matriz polimérica é fortemente influenciado pelo método e procedimentos utilizados na etapa de mistura (Suetsugu, 1994). Este parâmetro também depende de requisitos do material a ser disperso e da matriz onde a carga será dispersa, de modo que o grau de dispersão de partículas será determinado pela taxa de cisalhamento aplicada as partículas que, por sua vez, é dependente das condições operacionais do processo e, acima de tudo, do equipamento (Rothon, 1995).

Além das condições operacionais, envolvidas no processo de mistura, a viscosidade da matriz é outro fator importante no processo de dispersão. Em se tratando de polímeros fundidos, verifica-se uma dependência exponencial da viscosidade com a temperatura; viscosidades elevadas são obtidas a baixas temperaturas de processamento e baixas viscosidades a elevadas temperaturas. Uma boa parte da dispersão dos sólidos ocorre ao mesmo tempo em que ocorre a fusão do polímero, quando as temperaturas são as mais baixas possíveis. Uma vez que o polímero funde, a temperatura se eleva, devido ao calor gerado por dissipação viscosa; com o aumento da temperatura a viscosidade reduz e as forças impostas aos aglomerados restantes são menores (Bousmina & Reyna-Valencia, 2009 citado por Alves, 2010).

Após a mistura pode-se considerar ainda outro estágio de processamento em compósitos fibrosos que é a orientação de cargas anisométricas. A orientação das cargas, formalmente, não faz parte do processo de mistura, porém afeta a morfologia e as propriedades do compósito. Esta etapa ocorre geralmente fora da câmara de mistura, na matriz da extrusora ou no molde de injeção.

2.4.1. Extrusão de compósitos

Em geral, os processos de mistura e de conformação dos compósitos poliméricos reforçados com fibras são realizados em duas etapas. Inicialmente se faz a incorporação das fibras à matriz, seguido da moldagem do produto final. Entre os diversos tipos de processos que podem ser empregados em ambas as etapas existem uma tendência, tanto na indústria como no desenvolvimento de trabalhos científicos, de misturar os materiais em extrusora dupla-rosca, seguido da injeção para a obtenção do produto final (Gomide citado por Hillig et al. 2006).

A extrusão é o processo de transformação de plásticos mais importante industrialmente. O termo extrusão refere-se a empurrar ou forçar a saída de um material através de uma matriz (Rauwendaal, 2001). O objetivo do processo de extrusão é simultaneamente homogeneizar e conformar um produto através de processo contínuo. O formato da matriz define a geometria do produto final, que se apresenta na forma de placas e filmes (matriz plana), tubos (matriz anular), barras (matriz cilíndrica) ou outra forma de seção transversal (Canedo, 2010).

O equipamento utilizado neste processo é denominado extrusora. A extrusora nada mais é do que uma bomba de deslocamento positivo gerado através de um gradiente de pressão formado devido a variação de volume do fluido. Uma bomba de engrenagem realiza um trabalho semelhante ao de uma extrusora, no entanto, não é viável tecnicamente nem economicamente para deformação de fluídos de alta viscosidade, como no caso de polímeros (Osswald & Hernández-Ortiz, 2006).

As extrusoras podem ser utilizadas para preparar blendas e compósitos, misturando os componentes. Nesse caso, a pressurização do fundido deixa de ser o objetivo principal do processo. A matriz de extrusão complexa é substituída por uma simples matriz cilíndrica e um granulador, para peletizar o produto. Quando a extrusora é utilizada como misturador contínuo, o desenho da rosca é muito mais elaborado, apropriado para dispersar e distribuir os componentes da blenda ou compósito.

A extrusora monorosca, formada por uma única rosca que gira em um barril cilíndrico coaxial, é amplamente utilizada como bomba no processo de extrusão. Provida de elementos de mistura pode ser utilizada para o processamento de compósitos convencionais com baixo teor de carga, em casos em que o nível de dispersão não é crítico (Rauwendaal, 2001; Alves, 2010).

2.4.1.1. Extrusora dupla rosca

As extrusoras dupla rosca são equipamentos versáteis, bastante utilizados no processamento de materiais onde a homogeneidade de mistura entre os componentes é importante, como compósitos poliméricos com reforços fibrosos e cargas minerais. Neste equipamento têm-se duas roscas em um único barril sendo possíveis muitos arranjos (Rauwendaal, 2001; Canedo, 2010).

Segundo Santos (2005), a extrusora dupla rosca possui inúmeras vantagens quando comparada com a extrusora mono rosca, tais como, ação de mistura mais intensa que na extrusora simples, flexibilidade na configuração da geometria da rosca, dosagem do material em diferentes pontos da extrusora e controle preciso da dosagem através de alimentadores. Verifica-se também que uma quantidade maior de polímero é exposta às paredes aquecidas do barril em função do fundido polimérico contornando todo o canal da rosca de um lado para depois alternar da mesma forma no canal da rosca adjacente a um passo adiante, fornecendo assim maior aquecimento térmico quando comparado a extrusora simples.

O perfil de velocidade é outra diferença que deve ser considerada quando uma extrusora monorosca é comparada com uma dupla rosca. Na extrusora de rosca simples, o perfil é também mais simples, e o polímero fundido faz um movimento em zigue-zague dentro do canal da zona de dosagem, em direção a saída da rosca (Dutra, 2009).

Na extrusora dupla rosca o escoamento regular no canal de uma rosca é alterado cada vez que material passa pela região entre as duas roscas. Nessa zona os elementos materiais são reorientados (misturados) antes de passar para a outra rosca.

Por outro lado, os padrões de fluxo mais complexos que ocorrem na extrusora de rosca dupla são os responsáveis pelas suas vantagens, tais como, boa qualidade de mistura, boa transferência de calor, maior capacidade de fusão, boa capacidade de remoção de gases e bom controle de temperatura do material dentro da extrusora (Rauwendaal, 2001).

Há uma grande variedade de extrusoras dupla rosca. As diferenças entre elas estão relacionadas com o campo de aplicação do equipamento e variam em modelo e princípio de funcionamento da máquina (Rauwendaal, 2001). Na Tabela 2. 3 observa-se a classificação de extrusoras dupla rosca. Esta classificação é baseada principalmente na configuração geométrica das roscas e no grau de entrelaçamento entre elas.

Tabela 2. 3- Classificação de extrusoras dupla rosca

Roscas entrelaçadas	Extrusoras corrotacionais	Extrusora de perfis com baixa velocidade Extrusora de compostos com alta velocidade
	Extrusoras contrarrotacionais	Extrusora cônica para produção de perfis Extrusora paralela para produção de perfis Extrusora de compostos de alta velocidade
Roscas não-entrelaçadas	Extrusoras corrotacionais	Comprimentos de roscas iguais Comprimentos de roscas diferentes
	Extrusoras contrarrotacionais	Não utilizada na prática

Fonte: Adaptado (Rauwendaal, 2001)

Dentre os tipos de extrusoras disponíveis, a que mais se utiliza no processamento de compósitos e blendas é a extrusora dupla rosca corrotativa interpenetrante. Neste equipamento têm-se duas roscas que intercaladas giram no mesmo sentido como ilustrada na Figura 2. 12.

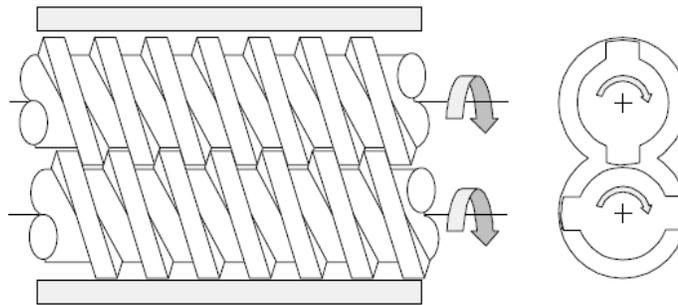


Figura 2. 12- Vista lateral e corte transversal de extrusora dupla rosca corrotacional entrelaçada (Canedo, 2010).

Com a intercalação das roscas, o movimento relativo do filete de uma rosca no canal da outra, funciona com uma pá que empurra o material de forma positiva para frente, alternando de uma rosca para outra e de um canal para o outro, permitindo um transporte mais eficiente, quando comparado àquele das extrusoras mono rosca (Rauwendaal, 2001). Durante o processamento, os filetes também raspam a superfície interna do barril (Figura 2. 13), o que elimina o contato do polímero com esta superfície e conseqüentemente evita ou minimiza a degradação deste material.

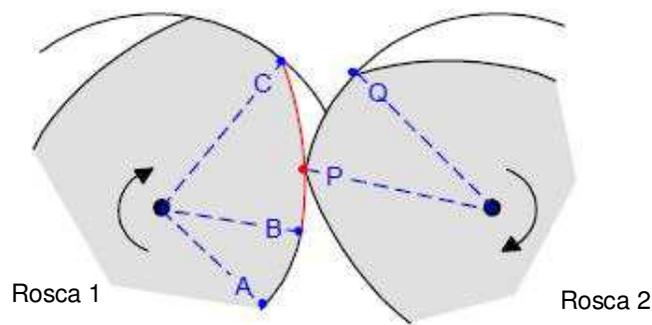


Figura 2. 13- Efeito autolimpante na extrusora dupla rosca corrotacional: o vértice P da rosca 2 raspa a face BC do filete da rosca 1 (Canedo, 2010).

As extrusoras dupla rosca corrotativas são construídas em forma modular, o que permite a montagem de diferentes configurações de roscas a depender dos requisitos específicos do material a ser processado. Esta

versatilidade está relacionada aos elementos que possam vir a compor a rosca, pois estes podem ser combinados de forma a se obter um melhor controle na mistura e cisalhamento.

2.4.1.2. Elementos de roscas

O sistema modular das roscas em extrusoras dupla rosca é uma vantagem que torna o equipamento versátil, permitindo a alteração da configuração da rosca de acordo com a aplicação, sendo possível mudar a sequência, tipo e quantidade dos elementos ao longo do eixo da rosca.

Os principais elementos de rosca incluem os elementos de transporte (ou de condução) e os elementos de malaxagem (blocos de amassamento). Segundo Kolhgruber (2008), muitos outros elementos de rosca podem ser utilizados na composição de um perfil, sendo que estes buscam melhorar o desempenho da extrusora como misturador.

Os elementos de transporte são responsáveis pela condução do material no estado sólido e fundido. Podem ser utilizados com diferentes passos ou ângulos de hélice. O passo da rosca é usado para controlar o grau de enchimento a uma vazão e velocidade constantes. Um passo largo é usado para gerar baixo grau de enchimento na região de abertura de alimentação ou de degasagem, porém o tempo de residência é pequeno. Um passo curto é usado para gerar alto grau de enchimento, maximizando a área de contato do material com a superfície do barril, favorecendo o processo de transferência de calor e a capacidade de bombeamento (Dutra, 2009). A Figura 2. 14 mostra elementos de transporte com quantidade de filetes diferentes.

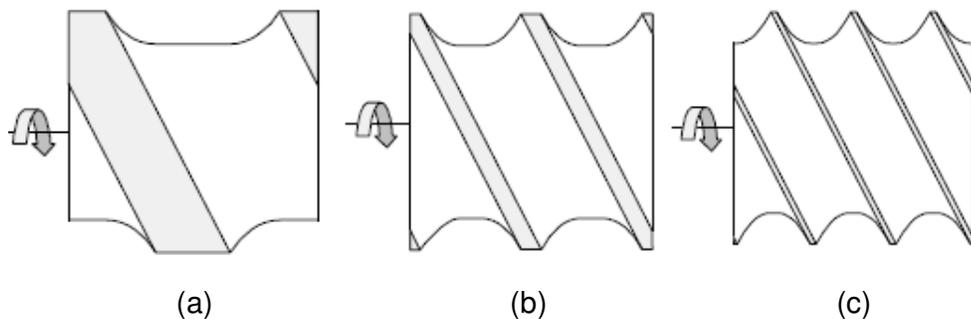


Figura 2. 14- Elementos de transporte de um (a), dois (b) e três (c) filetes. (Canedo, 2010)

Os elementos de malaxagem são os componentes mais característicos da extrusora corrotacional modular, amplamente utilizados nos estágios de fusão e mistura. São elementos constituídos por discos adjacentes, defasados em ângulos que proporcionam altas tensões de cisalhamento e melhor mistura como mostrado na Figura 2. 15.

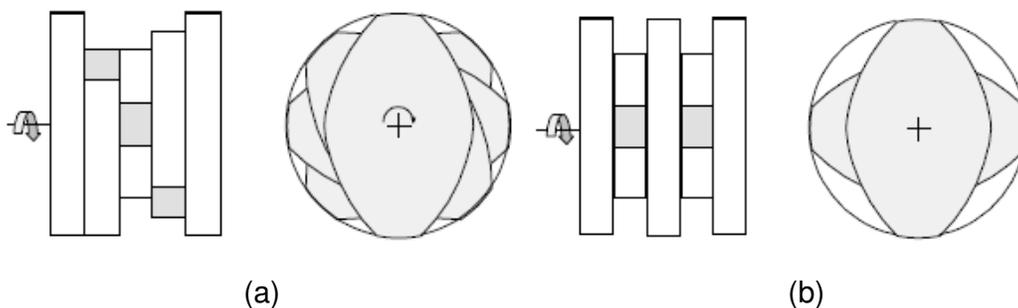


Figura 2. 15- Elementos de malaxagem com cinco discos bilobulares com ângulos de 45° (a) e 90° (b) (Canedo, 2010).

Sucessivos discos permitem a mudança do material para canais adjacentes. A abertura do canal na direção axial é dependente do ângulo entre os discos sucessivos. Aumentando-se o ângulo, melhora-se o desempenho na mistura axial (Dutra, 2009).

Outro fator que influencia a intensidade de mistura provocada por estes elementos é a largura dos discos. Segundo Rauwendaal (2001), discos largos geram um maior cisalhamento favorecendo a fusão ou dispersão de uma segunda fase devido à passagem das partículas através do *gap* (espaço)

existente entre a parede do barril e o elemento de malaxagem. Discos estreitos promovem uma boa mistura distributiva e alta capacidade de transporte.

A mistura distributiva e dispersiva é promovida por elementos de malaxagem. A mistura distributiva ocorre devido ao polímero estar sujeito a uma deformação cisalhante significativa e ao fluxo ser dividido em operações frequentes de reorientação dos elementos de fluido (Alves, 2010).

2.4.2. Misturador interno

Os misturadores internos são equipamentos utilizados no processo descontínuo de mistura em materiais poliméricos. Industrialmente são bastante empregados na incorporação de negro de fumo e demais aditivos em formulações de compostos de borracha. Também são utilizados em escala laboratorial para caracterização de materiais e processos, principalmente por serem versáteis quanto ao tamanho e controle de parâmetros operacionais (Morio, 2013; Alves, 2012; Tadmor & Gogos, 2006).

O misturador interno é formado por uma câmara com seção transversal em forma do número 8 e comprimento 2 a 4 vezes o diâmetro da meia-câmara. Dentro de cada meia-câmara é centrado um rotor com asas que raspam as paredes da câmara. Geralmente os rotores estão posicionados separadamente e giram em sentido contrário, tratando-se de um equipamento contrarrotacional tangencial (não entrelaçado) (Alves, 2012).

O volume da câmara é limitado por um peso flutuante, pistão, que tem a função de comprimir, no momento de sua introdução dentro da câmara, os diferentes ingredientes que venham a ocupar volume no início da mistura (Rocha et al. 2000).

A Figura 2. 16 ilustra as partes integrantes de um misturador (Alves, 2012).

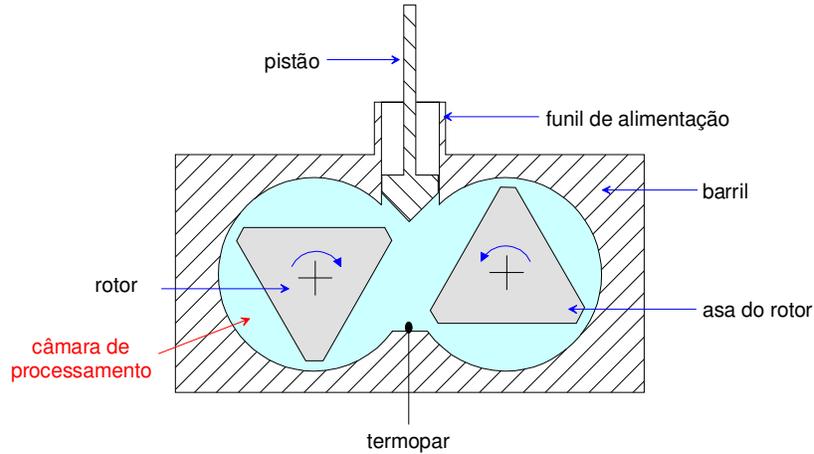


Figura 2. 16- Misturador interno (Alves, 2012).

No misturador, o calor necessário é fornecido pela dissipação de energia mecânica transmitida pelo motor aos rotores. Diversos mecanismos são responsáveis pela transformação da energia mecânica em calor. Essa transformação ocorre principalmente no meio do material, evitando-se assim a ineficiente transmissão de calor por condução (Canedo, 2013).

Integrando o torque em função do tempo é possível avaliar a energia mecânica dissipada no material durante o processo (Alves, 2012):

$$\hat{E} = \frac{2\pi N}{m} \int_0^t Z(t') dt' \quad (1)$$

onde $Z(t')$ é o torque, N é a velocidade nominal dos rotores; t é o tempo de processamento, m é a massa de material na câmara de processamento. Se o torque é medido em N·m, a massa em gramas, o tempo em segundos, e a velocidade de rotação em voltas por segundo, a energia específica (E) fica expressa em J/g = kJ/kg. Uma unidade bastante comum na literatura técnica e kWh/kg (1 kJ/kg = 3600 kWh/kg).

Uma curva característica obtida em um misturador interno mostra o torque em função do tempo (Figura 2. 17).

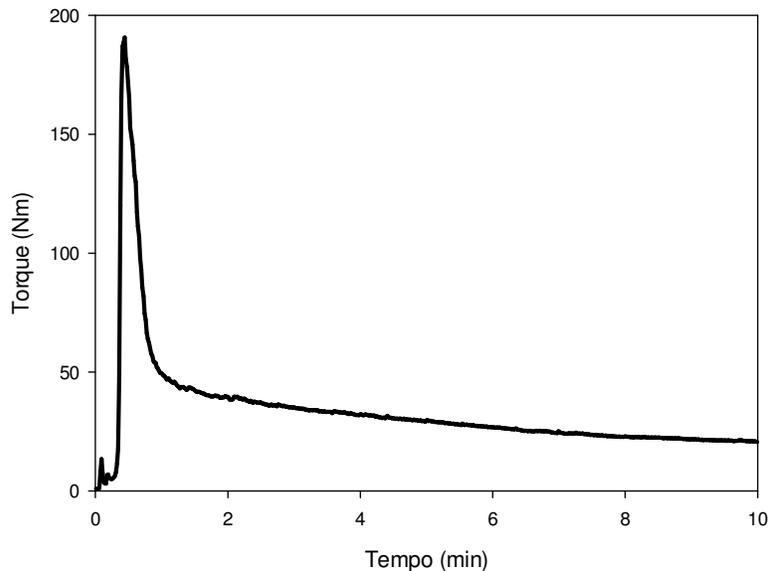


Figura 2. 17– Comportamento torque em função do tempo no misturador interno processando um polímero semicristalino.

Durante o processamento de um polímero puro, na forma de partículas sólidas, o primeiro mecanismo de dissipação de energia é consequência do atrito entre partículas, e entre as partículas e as paredes da câmara de processamento e dos rotores. Este mecanismo, proeminente no início do processamento, ocorre antes da deformação plástica das partículas, já que independe do preaquecimento dos sólidos. Tanto as partículas do polímero quanto as das cargas, se as houver, sofrem atrito e dissipam energia (Canedo, 2013).

Outro mecanismo responsável pela dissipação de energia durante o processamento em misturador interno deve-se a deformação plástica das partículas. Em temperaturas elevadas, mas ainda bastante menores do que o ponto de fusão, as tensões disponíveis no misturador são suficientes para ultrapassar o limite elástico do polímero. Nessas condições, as partículas são deformadas plasticamente. A energia utilizada na deformação sofrida pelas partículas além do limite elástico é irrecuperável: as partículas são irreversivelmente deformadas. Essa energia mecânica é dissipada na forma de calor, que é imediatamente armazenado como energia interna do material, aumentando sua temperatura (Canedo, 2013).

O pico de torque em função do tempo, observado na Figura 2. 17, é resultado da dissipação de energia mecânica pelos dois mecanismos descritos acima.

Com a fusão do polímero os mecanismos mencionados deixam de funcionar, pois são aplicados apenas a sólidos. Sendo assim, o torque decresce. A partir de então o mecanismo de dissipação de energia deve-se ao atrito viscoso entre as camadas do polímero fundido, que escoam devido ao movimento relativo dos rotores em relação às paredes da câmara. Observa-se que neste estágio o torque se mantém praticamente constante, isso se deve a atuação permanente do atrito viscoso.

Através do uso de misturados descontínuos é possível ter um maior controle dos parâmetros durante a mistura, entre estes parâmetros estão (Alves, 2012):

- Temperatura: controlada através de um sistema de aquecimento elétrico e resfriamento pneumático da câmara de processamento;
- Pressão: controlada, com limitações, pela posição do pistão que fecha a câmara de processamento;
- Fator de enchimento: refere-se ao volume da câmara de mistura em cada batelada;
- Velocidade de rotação: controlada em função do tempo;
- Alimentação e tempo de processamento: controlado pelo operador, estabelecido segundo as necessidades do processo.

Os rotores são os componentes mais importantes no misturador interno. Possuem pás, de configuração helicoidal, que promovem a incorporação dos componentes da mistura.

Os misturadores em escala de laboratório possuem rotores intercambiáveis. Modelos de alta intensidade de mistura com três asas por rotor (tipo *roller*), reduzindo o volume livre na câmara de processamento, são apropriados para a dispersão de cargas minerais. Modelos de baixa intensidade, com uma asa por rotor e maior volume livre (tipo *sigma*) podem ser utilizados para a mistura (Alves, 2012). A Figura 2. 18 mostra diferentes geometrias de rotores utilizados em misturadores internos para laboratório.

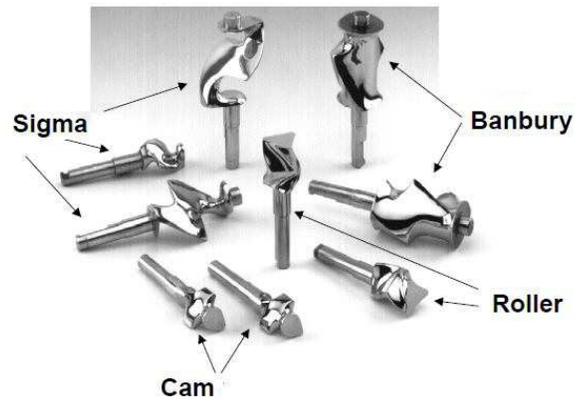


Figura 2. 18– Tipos de rotores utilizados em misturadores internos em escala de laboratório (Alves, 2012)

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ESPECÍFICA

Neste capítulo serão apresentados trabalhos acadêmicos relacionados ao desenvolvimento e caracterização de compósitos tendo como matriz polímeros biodegradáveis e, como carga, fibras naturais. Foram relacionados também trabalhos que analisam o processamento destes materiais. Devido à particularidade da matriz utilizada neste trabalho, PBAT/amido comercial, foram analisadas outras matrizes com características semelhantes à estudada, assim como os compósitos desenvolvidos com o PBAT e o amido separadamente.

Compósitos de PBAT/amido com fibras naturais

Vieira (2010) desenvolveu e caracterizou compósitos de PBAT/amido carregado com fibras naturais vegetais (casca de mandioca, fibra de coco e farinha de madeira). Os compósitos foram obtidos em extrusora dupla rosca e os parâmetros de processamento foram estabelecidos a partir dos ensaios de DSC e reometria de torque da matriz. A caracterização reológica dos compósitos foi realizada através de reometria de torque e de reometria capilar. Os resultados obtidos na reometria de torque mostraram um aumento no torque para todos os sistemas, o que indicou a compatibilidade sob mistura entre a blenda PBAT/amido e as cargas naturais. Segundo o autor, apesar de compatíveis, não ocorreu nenhum tipo de reação entre a matriz e as cargas. Através dos ensaios de reometria capilar foi verificado que as composições PBAT/amido/cargas naturais apresentaram comportamento pseudoplástico. Observou-se também que a incorporação das cargas aumentou a viscosidade da matriz, tornando o processamento dos compósitos mais difíceis e modificando as propriedades mecânicas dos compósitos sem alterar as propriedades térmicas. Quanto à biodegradabilidade, verificou-se que todos os compostos apresentaram boa taxa de biodegradação, sendo que o aumento da concentração de carga resultou em menores taxas de biodegradação.

Oliveira (2009) comparou o desempenho de compósitos reforçados com fibras naturais (sisal e farinha de madeira) obtidos a partir de resinas olefínicas (PP e PEAD) com compósitos obtidos com PBAT/amido. A compatibilidade

relativa entre matrizes e cargas foram avaliadas através da análise comparativa do desempenho mecânico dos compósitos obtidos. Avaliou-se, através de testes de reometria capilar, a sensibilidade da viscosidade dos compósitos com a taxa de cisalhamento e a temperatura. Verificou-se que o compósito com PBAT/amido apresentou o maior aumento da viscosidade com a incorporação das fibras. De maneira geral, os resultados indicaram um melhor desempenho da fibra de sisal em relação à farinha de madeira. A adição de fibra no PBAT/amido resultou em compósitos com desempenho mecânico equivalente aos compósitos utilizando olefínicos como matriz.

Alves et al. (2012) estudaram o efeito de fibra de babaçu na blenda de PBAT/amido na forma de filmes. Inicialmente foram preparados concentrados com 30% de fibra na matriz utilizando um misturador interno. Os concentrados foram diluídos com a blenda em extrusora monorosca de matriz plana para obtenção de filmes com 1, 2 e 3% de fibra de babaçu. A análise morfológica dos compósitos indicaram uma fraca adesão interfacial fibra/matriz. Segundo os autores, isto se deve à rigidez da fibra de babaçu e formação de aglomerados que atuam como concentradores de tensão. Conforme indicado na morfologia dos filmes, a adição da fibra na matriz de PBAT/amido provocou uma redução nas propriedades mecânicas de tração e perfuração dos filmes. No entanto, a força de selagem e o coeficiente de atrito dinâmico não foi alterado utilizando concentrações de 1 e 2% da fibra. Os autores sugeriram uma secagem prévia dos insumos ou tratamentos superficiais para melhor dispersão e adesão das fibras à matriz.

Bonze & Larroza (2012) avaliaram o efeito da adição de fibras de celulose na blenda PBAT/amido. Compósitos com 5, 10 e 12,5% de fibra foram produzidos em extrusora dupla rosca co-rotacional acoplada a um reômetro. As propriedades mecânicas sob tração foram avaliadas. Verificou-se aumentos expressivos na resistência à tração de aproximadamente 150% e no módulo de elasticidade de aproximadamente 250%, indicando que as fibras de celulose agem como carga de reforço na matriz. Estes resultados indicaram uma boa adesão entre a fibra e a matriz, o que foi confirmada através da análise morfológica da superfície de fratura dos compósitos. A temperatura de

amolecimento VICAT e a distorção ao calor (HDT) também foram avaliados. Verificou-se um aumento na temperatura de amolecimento VICAT com a incorporação da fibra. O valor de temperatura de distorção ao calor (HDT) também apresentou um aumento expressivo para as formulações com fibras de celulose, sendo maior para aquelas com maiores concentrações de fibra. A incorporação da fibra resultou em diminuição da fluidez dos compósitos. Os autores indicam que as fibras aumentam a resistência ao escoamento do compósito no estado fundido. A baixa fluidez das formulações com maiores teores de carga resultou em maior cisalhamento durante a extrusão, fazendo com que a temperatura do fundido aumentasse.

Souza (2012) avaliou a biodegradação de compósitos PBAT-amido/fibra de coco em solo simulado e em ambiente marinho. Formulações com 1, 5 e 10% de fibra foram processadas em misturador Haake. No ensaio realizado em solo simulado, verificou-se que após 26 semanas as formulações com fibra apresentaram menor perda de massa quando comparadas ao polímero puro. Segundo o autor, a diminuição da perda de massa com o aumento do teor de fibra deve-se a resistência que as fibras podem oferecer aos microorganismos, dificultando assim a biodegradação do composto. Os resultados obtidos na termogravimetria indicam que não houve modificação na estabilidade térmica das amostras após o período do ensaio. Os resultados de FTIR mostram para todas as concentrações de fibra, uma maior intensidade da banda relacionada à absorção de água pelas amostras. Em ambiente marinho observou-se uma perda de massa mais acentuada que no solo simulado. O comportamento quanto à presença da fibra nos compósitos foi semelhante nos dois ensaios, com o aumento da concentração de fibra houve redução de perda de massa.

Compósitos de PBAT e fibras naturais

Wu (2012) avaliou a biodegradabilidade, morfologia e propriedades mecânicas de compósitos de PBAT e fibras de sisal. Também foram estudadas neste trabalho composições utilizando PBAT modificado com ácido acrílico, que foi enxertado nas cadeias do PBAT visando melhor compatibilização entre o polímero matriz e a fibra de sisal purificada. Foram preparadas, em misturador Brabender, formulações como 10, 20, 30 e 40% de fibra de sisal. A análise morfológica dos compósitos com o PBAT puro e o PBAT modificado mostraram claramente uma diferença entre a adesão da fibra na matriz. Nas formulações onde foi utilizado o PBAT puro verificou-se uma fraca dispersão da fibra à matriz e que o sisal tende a aglomerar-se em feixes, resultando em uma distribuição heterogênea. Comportamento oposto foi verificado no PBAT modificado. Segundo o autor, a melhoria na adesão entre as fases foi devido à hidrofiliidade semelhante entre os dois componentes, conseguida com a modificação do PBAT. Para os compósitos obtidos com o PBAT e a fibra de sisal sem modificação da matriz, foi verificado uma redução da resistência a tração com o aumento da concentração da fibra. Com o PBAT compatibilizado verificou-se um aumento desta propriedade com relação ao PBAT sem a adição de fibra. Foi observado que, a partir de 20% de fibra de sisal nos compósitos, a resistência a tração manteve-se constante. O autor atribuiu este comportamento à melhor distribuição das fibras na matriz de PBAT, devido às ramificações e reticulações apresentadas no PBAT após a modificação com o ácido acrílico. A biodegradação dos compósitos foi avaliada através de perda de massa com 30, 60 e 120 dias de exposição. As amostras foram enterradas em matéria orgânica contendo o fungo *Rhizopus oryzae*. Os resultados obtidos indicam que: (a) a taxa de biodegradação para os compósitos com PBAT modificado foi menor do que a dos compósitos com PBAT puro; (b) a biodegradabilidade de ambos os compósitos (com matriz modificada ou não) aumentou com o teor de fibra e (c) as taxas de biodegradação de todos os compósitos avaliados foram maiores do que a da matriz PBAT.

Santana-Madera et al. (2009) estudaram compósitos de agar (hidrocolóide obtido a partir de algas vermelhas) com PBAT. Os compósitos com concentrações de 10, 20, 30 e 40% de agar foram obtidos em extrusora mono rosca, conformados por injeção e testados mecanicamente. Os resultados mostraram que a formulação com 10% de agar apresentou um comportamento distinto das demais formulações. Observou-se, para esta formulação, um acréscimo na resistência a tração de 400%, enquanto, para as demais formulações, este acréscimo foi de aproximadamente 200%. Segundo o autor, os resultados podem ser atribuídos à boa dispersão de partículas de agar na matriz PBAT, à boa adesão interfacial devido à formação de ligações de ponte de hidrogênio e à ancoragem mecânica entre os componentes do compósito. A estabilidade térmica dos compósitos foi avaliada através de termogravimetria. Verificou-se que a estabilidade térmica exibida pelos compósitos, apresenta comportamento intermediário aos dos seus componentes puros. Foi possível verificar que quanto maior a concentração de agar, menor a estabilidade térmica do compósito. Através de DSC verificou-se um aumento na temperatura de fusão e de cristalização dos compósitos à medida em que a concentração de agar foi aumentada. Para o autor, as partículas de agar diminuem a mobilidade do polímero e atuam como nucleantes. A análise morfológica dos compósitos demonstrou que as partículas de agar estão bem dispersas na matriz de PBAT e que ao contrário de outros polissacarídeos, como o amido ou quitosana, as partículas de agar não se aglomeraram em pequenas concentrações. A boa adesão entre o agar e o polímero pôde ser confirmada através da morfologia da superfície de fratura dos compósitos.

Bodros et al. (2007) estudaram as propriedades sob tração de compósitos obtidos com diferentes polímeros biodegradáveis e fibras naturais. Nos compósitos obtidos com PBAT e 30 % de fibra de linho, observou-se um efeito significativo nas propriedades mecânicas. Com a adição da fibra, o módulo elástico e a resistência a tração aumentaram. Observou-se também que os valores de propriedades mecânicas obtidos com o PBAT diferiram muito daqueles reportados na ficha técnica do material, o que pode ser atribuído à instabilidade durante o armazenamento apresentada por este polímero.

Compósitos de PBAT e fibras naturais também foram estudados por Alves (2007). O trabalho avaliou o efeito compatibilizante do anidrido maleico (MA) na matriz de PBAT com casca de aveia, pó de madeira e celulose processados por extrusão reativa. Foram produzidas composições de PBAT com 2, 3 e 4% de MA. Após caracterização das misturas de PBAT e MA foram produzidos, por extrusão dupla rosca, compósitos com 45% de fibras. Propriedades mecânicas em tração e impacto foram avaliadas para as formulações utilizando PBAT modificado e PBAT puro. De maneira geral observou-se um acréscimo na tensão de ruptura e rigidez dos compósitos de matriz modificada quando comparado aos de PBAT puro. No que se refere ao tipo de reforço, melhores resultados foram obtidos em sistemas contendo fibra de celulose seguidos por aqueles contendo pó de madeira e casca de aveia. A compatibilização com anidrido maleico elevou as propriedades de todos os sistemas e este aumento foi maior com teores mais elevados de anidrido maleico.

Avérous & Digabel (2006) avaliaram o comportamento térmico e mecânico de compósitos obtidos a partir de PBAT com um material lignocelulósico, subproduto do processo de fracionamento industrial da palha de trigo. Os compósitos foram produzidos em extrusora mono rosca com concentrações de fibra de 10, 20 e 30%. A estabilidade térmica dos compósitos e do PBAT puro foi avaliada através de termogravimetria, observou-se que todas as formulações são estáveis até 300°C e que, a partir desta temperatura, ocorre perda de massa, sendo esta perda maior para os compostos com maior concentração de fibra. As características térmicas das composições estudadas foram determinadas através de DSC. Quanto ao PBAT, verificou-se uma temperatura de processamento de aproximadamente 130°C. Verificou-se também, para este copolímero, uma transição única para a T_g, T_c e T_m, possuindo estas temperaturas, valores intermediários entre os dados dos homopolímeros que compõe o PBAT (adipato de polibutileno e tereftato de polibutileno). Para a caracterização da cristalinidade do PBAT, os autores utilizaram a entalpia calculada a partir da contribuição dos grupos de metileno e p-fenileno. O valor de entalpia atribuído ao PBAT 100% cristalino foi de 114J/g,

de modo que o grau de cristalinidade dos compósitos a base de PBAT produzidos foi estimado em 12%. Observou-se um pequeno aumento na Tg com a adição da fibra. Segundo os autores, esta tendência pode ser explicada pela presença de interações intermoleculares entre os grupos hidroxila da fibra e os grupos de carboxila das funções estér no PBAT, o que diminui a mobilidade das cadeias poliméricas, aumentando a Tg. O grau de cristalinidade dos compósitos não sofreu alterações significativas quando comparado ao PBAT puro. Os materiais apresentaram propriedades mecânicas semelhantes às dos compósitos utilizando matrizes termoplásticas comuns. Acredita-se que este comportamento tenha sido influenciado, pela boa compatibilidade entre a fibra e a matriz.

Compósitos de Amido e fibras naturais

Wollerdorfer & Bader (1998) realizaram um estudo sobre as propriedades mecânicas de compósitos obtidos a partir de diferentes fibras e polímeros biodegradáveis. As fibras naturais analisadas foram linho, juta, rami, celulose e palmeira. Como matrizes foram utilizados poliésteres, polissacarídeos e amido termoplástico. Todos os compósitos foram produzidos em extrusora dupla rosca. Não foi possível, com o amido, obter compósitos com grandes concentrações de fibras. Estas formulações apresentaram alta viscosidade, sendo difícil o processamento nas condições estabelecidas. As propriedades mecânicas foram avaliadas em compósitos com 15 e 20% de fibras. Quando comparado ao amido puro, observou-se um aumento na resistência tração dos compósitos. Melhores resultados foram obtidos para sistemas contendo a fibra de linho, onde foi observado um acréscimo de 4 vezes na resistência a tração em relação ao amido puro. Comparando os polímeros estudados, verificou-se em geral, que o amido e os polissacarídeos apresentaram melhor compatibilidade com as fibras. Segundo os autores, a semelhança química entre estes polímeros e as fibras resulta em melhor interação fibra-matriz.

Averous & Boquillon (2004) realizaram um estudo do comportamento térmico e mecânico em compósitos utilizando fibra de celulose e fibra lignocelulósica em uma matriz de amido termoplástico. Foram analisadas formulações com dois tipos de amido. Nestas composições variou-se o teor de carga (até 30%), o comprimento (1 a 60 mm) e a natureza das fibras. As fibras analisadas possuíam diferentes tensões superficiais, fibras de celulose são mais polares do que as fibras lignocelulósicas. Os compósitos foram obtidos em extrusora mono rosca. Propriedades mecânicas (tração), propriedades termo-mecânicas (DMTA) e a degradação térmica (TGA) foram avaliadas. Os resultados obtidos através das análises de DMTA mostraram variações importantes na temperatura de relaxamento principal dos compósitos. Segundo os autores, este comportamento pode estar relacionado à interação entre as fases dos compósitos, resultando em uma diminuição na mobilidade das cadeias do amido, o que proporciona um efeito de reforço. Os resultados do DMTA foram compatíveis aos obtidos no ensaio de tração. Verificou-se uma boa compatibilidade entre a matriz e a fibra em todos os tipos de amido estudados, sendo que o amido com menor concentração de glicerol apresentou melhores resultados. Este comportamento foi explicado com base nas interações provocadas pela celulose, que está em maior concentração no amido com menor quantidade de glicerol. Quanto ao tipo de fibra, verificou-se que a fibra de celulose apresentou melhor adesão interfacial com as matrizes, este efeito foi justificado devido a maior quantidade de componentes polares nesta fibra. As fibras lignocelulósicas contem maior quantidade de lignina que são menos polares que a celulose. Os autores determinaram estes parâmetros medindo o ângulo de contato entre a fibra e matriz, resultado este que foi utilizado para determinar a tensão interfacial. Através da termogravimetria, verificou-se que a adição de fibras melhora a resistência térmica dos compósitos. Nesta avaliação a presença das fibras lignocelulósicas aumentaram a temperatura de degradação.

Compósitos de amido com fibra de coco foram estudados por Ramírez et al. (2010). Foram utilizadas concentrações de 5, 10 e 15% de fibra de coco em amido de mandioca e amido de milho. Os compósitos foram obtidos por

compressão. Os componentes individuais dos compósitos foram caracterizados antes da mistura entre as fases. Verificou-se, através de termogravimetria, que a estabilidade térmica dos amidos são semelhantes. Observou-se, através da análise de difração de raio-x , que a reestruturação dos grãos de amido, durante o processo de conformação, resultaram em estruturas cristalinas semelhantes para as formulações sem fibra e com 15% de coco. Devido aos problemas relacionados à facilidade de absorção de umidade do amido, os autores realizaram a avaliação das propriedades mecânicas de tração dos compósitos em duas umidades diferentes (6-7% e 3-4%). A tensão máxima e a resistência a tração na ruptura apresentaram melhores resultados com a incorporação da fibra em ambos os amidos. O alongamento na ruptura apresentou uma redução significativa para as amostras com umidade entre 3-4%. Os compósitos com amido de mandioca apresentaram maior absorção de água.

Wattanakornsiriet al. (2001), estudaram a adição de micro-fibras de celulose obtidas a partir de jornal reciclado em amido termoplástico. Os compósitos, com 0, 2, 4, 6 e 8% de fibra, foram misturados em misturador interno HaakeRheomix 600. A resistência a tração e o módulo elástico da composição com 8% de fibra de celulose apresentou o melhor resultado. Comparada com o amido puro verificou-se um aumento de 175% e 292% destas propriedades respectivamente. Os ensaios de DSC mostraram maiores temperaturas de fusão à medida que aumentou-se a concentração de fibra. Para os autores, estes resultados são devido às interações interfaciais entre a fibra e matriz resultado do caráter polar das fases. Através dos ensaios de termogravimetria verificou-se que a estabilidade térmica dos compósitos aumentou com maiores teores de fibra. Este comportamento é atribuído a maior estabilidade térmica das fibras quando comparada ao amido. A micrografia da superfície de fratura dos compósitos foi analisada. As fibras aparecem incorporadas na matriz com aderência. A ausência de arrancamento de fibras indicou a boa adesão interfacial entre as fases.

Compósitos de matriz biodegradável e casca de arroz

Yussuf et al. (2010) compararam as propriedades mecânicas, térmicas e a biodegradabilidade de compósitos com matriz de PLA e as fibras de kenaf e casca de arroz. Foram produzidos, em extrusora dupla rosca contrarrotacional, amostras com 20% das fibras. O kenaf e a casca de arroz foram caracterizadas antes do processamento. Através de microscopia óptica foi possível verificar que a casca de arroz apresentava uma fibra muito mais curta que a kenaf. Verificou-se também que a casca de arroz apresentava um teor de 19% de sílica enquanto que a fibra de kenaf apresentou 21,5% de hemicelulose. A densidade encontrada para as fibras de kenaf e casca de arroz foi 0,25 e 0,51 g/m³ respectivamente. Os compósitos apresentaram melhores resultados para o módulo de flexão quando comparado ao PLA puro. A fibra de kenaf apresentou desempenho superior ao da casca de arroz em todas as propriedades mecânicas analisadas. Segundo os autores, a casca de arroz atua como enchimento em vez de fibra. Este comportamento se deve à menor razão de aspecto da casca de arroz quando comparada à de kenaf. Os autores citam ainda que a sílica presente na casca de arroz pode ser a responsável pela aderência insuficiente entre as fases que compõe o compósito, resultando em propriedades mecânicas inferiores. A estabilidade térmica dos compósitos e da matriz pura foi avaliada através de termogravimetria. Observou-se que a adição de fibra na matriz polimérica reduziu a estabilidade térmica do PLA puro. Como 20% de PLA foi substituído pelas fibras, que é um material termicamente menos estável, houve a redução da estabilidade térmica do compósito. A biodegradação dos compósitos foi avaliada por perda de massa. As amostras foram enterradas em um solo natural e foram pesadas após 10, 30 e 90 dias. Os resultados mostraram que a fibra de kenaf tem uma maior influência na biodegradação do PLA que a casca de arroz. Segundo os autores, a degradação nos compósitos é mais acelerada que no PLA puro devido à iniciação da degradação enzimática das cadeias celulósicas presentes nas fibras. Outro fator que afeta a biodegradação é a cristalinidade. A adição de fibra diminuiu a cristalinidade do material deixando-o mais susceptível à

degradação. As amostras com kenaf apresentaram maior perda de massa quando comparadas as obtidas com casca de arroz. Os autores indicaram que a quantidade maior de celulose presente na fibra de kenaf, leva a uma maior absorção de água, que tem um efeito sinérgico sobre a velocidade de biodegradação.

As propriedades térmicas e mecânicas de compósitos de PLA/ casca de arroz foram estudadas por Qin et al. (2011). A casca de arroz utilizada na produção dos compósitos foi modificada através da polimerização em suspensão de monômeros de acrilato de butila. Através de espectroscopia no infravermelho foi possível confirmar a adsorção do poli (acrilato de butila) na casca de arroz. A casca de arroz modificada foi misturada ao PLA em um misturador interno Haake operando a 175°C por 5 minutos com uma velocidade de 80 rpm. As imagens obtidas por MEV evidenciam uma boa dispersão da casca de arroz modificada na matriz e uma boa adesão interfacial. As micrografias explicaram os resultados apresentados nas propriedades mecânicas sob tração que evidenciaram um aumento significativo nas propriedades dos compósitos contendo casca de arroz modificada. Os ensaios de termogravimetria mostraram um aumento na estabilidade térmica do PLA quando adicionada a casca de arroz modificada. Os resultados obtidos através de DSC mostraram que a casca de arroz, modificada ou não, atuou como agente nucleante na matriz aumentando a cristalinidade do PLA.

Barbosa et al. (2012) avaliaram as propriedades mecânicas e a biodegradação de compósitos de PHB com casca de arroz. Foram avaliadas formulações contendo 15, 30 e 45% de casca de arroz na matriz biodegradável. Os compósitos foram obtidos em extrusora dupla rosca com secagem prévia dos componentes. Os resultados obtidos do módulo elástico indicaram que a adição de casca de arroz aumentou a rigidez do material. Observou-se um acréscimo de 55% no módulo elástico da formulação com 45% de casca de arroz quando comparada ao PHB puro. Através da análise morfológica da superfície de fratura verificou-se, em todos os biocompósitos, que não houve adesão suficiente entre as fases, o que dificulta o ancoramento mecânico entre os componentes, resultando em propriedades mecânicas inferiores. Os ensaios

de biodegradação por perda de massa mostraram que os compósitos com maiores concentrações de carga apresentaram uma taxa de biodegradação mais lenta. Segundo os autores, a biodegradação ocorre preferencialmente na matriz, sendo assim, os compósitos com maiores concentração de carga degradam menos.

Kobayashi et al. (2011) compararam as propriedades mecânicas e a biodegradação de compósitos obtidos com PHBV contendo 20% das fibras de sisal, bagaço de cana e casca de arroz. Para obtenção dos compósitos utilizou-se extrusora dupla rosca co-rotacional. As fibras foram caracterizadas através de termogravimetria antes da realização das misturas. A casca de arroz apresentou melhor estabilidade térmica seguida pelo bagaço de cana e sisal. Quando incorporadas ao PHBV, as fibras alteraram as propriedades térmicas do polímero. Segundo os autores, essas alterações podem ser significativas uma vez que a janela de processamento do PHBV é estreita. Quanto à cristalinidade do polímero não foram verificadas alterações significativas. As propriedades mecânicas dos compósitos foram avaliadas antes e após a biodegradação. Verificou-se que a melhor composição em propriedade mecânica é com a fibra de sisal. Compósitos com casca de arroz apresentaram perdas mais acentuadas nas propriedades devido a aceleração na biodegradação.

Zhao et al. (2008) estudaram a biodegradação de compósitos obtidos a partir de policaprolactona (PCL) e casca de arroz. Várias concentrações de casca de arroz foram adicionadas à matriz polimérica através de um misturador interno do tipo Haake Rheomix 600. Após a mistura, foram obtidos corpos de provas por compressão. As composições obtidas foram avaliadas quanto à cristalinidade e a biodegradabilidade em um sistema de solo simulado. Os resultados mostraram que com a adição da casca de arroz houve uma diminuição da temperatura de fusão e da cristalinidade do polímero matriz. Quanto às propriedades de biodegradabilidade, verificou-se que após 57 dias todos os compósitos apresentaram um maior nível de degradação do que o PCL puro, o que foi justificado pela diminuição da cristalinidade do polímero quando adicionada a casca de arroz.

Processamento de compósitos com matriz biodegradável e fibras naturais

Sykaced et al. (2009) avaliaram as condições de processamento no processo de extrusão em diferentes polímeros biodegradáveis (PBAT, PLA, Ecovio®, Bioflex) reforçados com diferentes concentrações de farinha de madeira. Os compósitos foram obtidos em uma extrusora dupla rosca onde variou-se a velocidade de rotação entre 75 e 310 rpm. Verificou-se que não foi necessário realizar alterações no perfil de temperatura durante o processamento dos compósitos. A resistência e o módulo de elasticidade de alguns dos polímeros foram modificados com a adição da fibra. As maiores alterações de propriedades, devido à incorporação de farinha de madeira, foram observadas no PBAT. Este polímero também apresentou maior adesão com a farinha de madeira, contrário ao PLA.

Alvarez et al. (2005) avaliaram a influência das condições de processamento nas propriedades mecânicas de biocompósitos obtidos em uma extrusora dupla rosca. Naquele estudo foi utilizado como matriz um polímero biodegradável à base de amido e celulose de nome comercial MaterBio-Y; ao polímero adicionou-se 15% de fibra de sisal. Durante o processamento dos compósitos variou-se o perfil de temperatura da extrusora e a velocidade de rotação da rosca 25, 60 e 80 rpm com tempos de residência de respectivamente 80, 35 e 26 segundos. Os resultados mostraram que, durante o processamento, em todos os perfis e tempos de residências avaliados, houve redução no comprimento das fibras, sendo que o maior dano na fibra foi verificado quando utilizado o maior tempo de residência. Este comportamento se deve ao maior cisalhamento gerado durante o processamento nesta condição. Considerando o mesmo tempo de residência e variando o perfil de temperatura, os autores observaram que os compósitos apresentaram melhores propriedades mecânicas com o aumento da temperatura de processamento, possivelmente devido à melhor distribuição da fibra na matriz. No entanto, através de termogravimetria, foi possível confirmar a degradação da matriz e da fibra quando processados nestas condições. As propriedades mecânicas de tração dos compósitos foram reduzidas quando utilizada uma

menor velocidade de rotação, este efeito deve-se a falha na dispersão da fibra de sisal na matriz com estes parâmetros.

Ali et al. (2003) investigaram o efeito das condições de processamento sobre o comportamento viscoelástico e as propriedades mecânicas de compósitos utilizando matriz de polímero biodegradável à base de amido e fibra de sisal como fase dispersa. Os compósitos, com 20% de fibra de sisal, foram processados em um reômetro Haake 9000. Durante o processamento foi variada a temperatura (120, 140, 160 e 180°C), a velocidade de rotação (20, 60, 80 e 110 rpm) e o tempo de mistura (2, 4 e 6 minutos). De maneira geral foi possível verificar que as propriedades mecânicas e viscoelásticas dos compósitos avaliados foram afetadas pelas condições de processamento. Este comportamento se deve principalmente pela mudança na relação l/d da fibra, causada pela tensão de cisalhamento durante a mistura.

Alvarez et al. (2004) estudaram o comportamento reológico de compósitos de MaterBi- Y (polímero a base de amido e celulose) e fibras de sisal tratadas com Na(OH). Estes materiais foram misturados em um misturador intensivo por 6 minutos e 180°C e então injetados. As propriedades reológicas foram avaliadas em um reômetro de placas paralelas nas temperaturas de 180, 190 e 200°C e intervalo de 0,1 a 10 segundos. Os efeitos da taxa de cisalhamento, temperatura e concentração da fibra foram analisados. Verificou-se que o comportamento pseudoplástico do compósito aumenta com o teor da fibra e que a taxa de cisalhamento é a condição de processamento de maior influência no processo de mistura.

Diante de todos os trabalhos analisados, fica clara a potencialidade de estudos sobre o uso de casca de arroz como elemento de reforço na blenda PBAT/amido comercial (Ecobras). Muitos dos trabalhos encontrados na literatura utilizam a blenda de PBAT com o amido obtido em escala laboratorial. Na forma de compósitos, com fibras naturais, os estudos utilizando blenda PBAT/ amido comercial são ainda mais restritos, tendo sido encontradas apenas referências nacionais.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foram desenvolvidos compósitos obtidos a partir da blenda comercial PBAT/amido com casca de arroz. A seguir serão apresentados os materiais bem como a metodologia empregada para obtenção e caracterização dos compósitos e seus constituintes.

4.1. Materiais

4.1.1. Matriz

Para produção dos compósitos foi utilizado como matriz o Ecobras RD 704; uma blenda com 48% de PBAT e 52% de amido, fornecida pela BASF. Segundo o fornecedor este polímero apresenta perfil de propriedades adequado para injeção e pode ser processado em equipamentos convencionais para PEBD. A Tabela 4. 1 mostra os valores das principais propriedades do polímero.

Tabela 4. 1 - Principais propriedades do Ecobras RD 704

Propriedade	Método	Valor
Densidade	ISO 1183	1,32 g/cm ³
Índice de fluidez (190°C/ 2,16 kg)	ISO 1133	2,7 - 4,9 g/10 min
Temperatura de fusão	DSC	116 - 122°C
Módulo de elasticidade	ASTM D638	300 MPa

Fonte: Ficha Técnica BASF

4.1.2. Fase dispersa

Como fase dispersa, foi utilizada em diferentes concentrações, casca de arroz micronizada fornecida pela Cerealista Polissul.

4.2. Métodos

4.2.1. Preparação dos compósitos

Foram utilizados dois métodos para obtenção de compósitos com 10, 20 e 30% em massa de casca de arroz. Devido a suas características higroscópicas, os insumos foram secos em estufa antes do processamento. Tomando como base outros trabalhos realizados com fibras naturais, utilizou-se para secar a casca de arroz 100°C durante 4 horas. Os parâmetros de secagem do PBAT-amido foram sugeridos pelo fornecedor, utilizou-se 80°C por 2 horas. Após secagem, os materiais foram pré-misturados por tamboreamento antes de serem alimentados nos equipamentos de processamento.

Processamento no misturador interno

Os compósitos foram preparados em misturador interno Haake Rheomix 3000 com rotores de alta intensidade (tipo “roller”) a 60 rpm por 10 minutos. A temperatura de parede da câmara de processamento foi mantida a 170°C, esta temperatura foi terminada após realização de testes com as amostras. Utilizou-se uma massa total das bateladas de 250 g em todos os casos. A câmara de processamento do Rheomix 3000 com rotores “roller” tem um volume livre de 310 cm³. Considerando as concentrações e a densidade dos insumos (casca de arroz 1,5 g/cm³; PBAT/amido 1,32 g/cm³) o fator de enchimento pode ser estimado em 60%. Durante a mistura dos compósitos, foram coletados dados referentes ao torque e a temperatura no interior da câmara de processamento para avaliação. Após mistura o material foi triturado em um moinho de facas e seco a 60°C por 4 horas para preparação dos corpos de prova por injeção.

Processamento em extrusora dupla rosca corrotacional

As misturas também foram processadas em extrusora dupla rosca corrotacional modular, marca NZ, modelo SJ-20, com diâmetro de 22 mm, L/D = 38 e fator de forma 1,48. As condições de processamento para as formulações e para o polímero puro foram:

- Vazão de alimentação: 4,5 kg/h;
- Velocidade da rosca: 160 rpm;
- Perfil de temperatura: Zona 1 = 140°C; Zonas 2 a 4 = 170°C; Zonas 5 e 6 = 180°C; Zona 7 (cabecote) = 170°C.

Durante o processo de extrusão dos compósitos foram coletados, a cada 5 segundos, valores de corrente elétrica informados no painel do equipamento. Cinco amostras de material foram coletadas durante o processamento para determinação da vazão mássica. Estes dados foram utilizados para cálculo da potência mecânica dissipada na câmara de processamento da extrusora, torque e energia específica.

O perfil de rosca utilizado neste trabalho possui duas seções de mistura intensiva formadas por blocos de malaxagem. A configuração da rosca está ilustrada na Figura 4. 1.

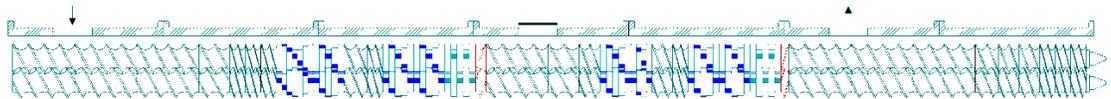


Figura 4. 1- Configuração do perfil de rosca da extrusora dupla rosca utilizada para produção dos compósitos PBAT/Amido/casca de arroz (diagrama exportado do Software WinTXS, versão 3).

A composição dos elementos (denominados segundo padrão da Werner & Pfleiderer) é apresentada na Tabela 4. 2.

Tabela 4. 2 - Configuração da rosca (fundo escuro: seções de mistura)

Primeira Seção de Mistura	3 × SE 24/48	KB 45/5/24	Segunda Seção de Mistura
	SE 24/24	KB 60/4/16	
	3 × SE 12/12	SE 16/16	
	KB 30/7/28	SE 12/12	
	KB 45/5/24	2 × KB 45/5/24	
	SE 18/18	KB 90/5/24	
	SE 12/12	SE 12/6 LH	
	2 × KB 45/5/24	2 × SE 24/48	
	KB 90/5/24	2 × SE 24/24	
	SE 12/6 LH	SE 18/18	
	SE 24/48	2 × SE 16/16	
	SE 24/24	3 × SE 12/12	
	SE 16/16	Conical Tip	

Os elementos SE (*screw element*) x/y são destinados ao transporte de material, com passo x mm e comprimento y mm; KB (*kneading block*) $x/n/y$ são os blocos de malaxagem com n discos, deslocamento angular entre discos de x° e comprimento total y mm; LH (*left handed*) corresponde a elementos com passo reverso.

Assim como nas misturas realizadas no mixer, depois do processamento o material foi seco a 60°C por 4 horas antes da moldagem por injeção para preparação dos corpos de prova.

4.2.2. Injeção dos corpos de prova

Os corpos de prova foram moldados por injeção, segundo as normas ISO 527 para ensaio de tração, ISO 178 para o ensaio de flexão e ISO 180 para ensaio de impacto.

Para esta etapa utilizou-se uma injetora com capacidade de 100 toneladas de força de fechamento, marca ROMI, modelo Primax, no Laboratório de Transformação de Plástico do SENAI CIMATEC. As condições de injeção foram: pressão de injeção de 350 bar, velocidade de injeção de 100 cm³/s, tempo de resfriamento de 35 segundos, perfil de temperatura do canhão

de 160 / 150 / 155°C e 150°C no bico de injeção e temperatura no molde de aproximadamente 25°C.

4.2.3. Caracterização dos compósitos e seus constituintes

4.2.3.1. Caracterização Térmica

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Os compósitos e o PBAT/amido puro foram caracterizados por calorimetria exploratória diferencial, utilizando um equipamento TA Instruments DSC Q20 e cadinho de alumínio sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL/min. Os testes foram realizados com amostras de 5 a 8 mg, em três estágios: aquecimento de 20°C a 180°C, resfriamento até 20°C e reaquecimento até 180°C. A taxa de aquecimento/resfriamento foi mantida em 10°C/min.

Termogravimetria (TGA)

Para avaliação da estabilidade térmica dos compósitos e dos seus constituintes foram realizadas análises termogravimétricas. O ensaio foi realizado em um equipamento TA Instruments TGA Q50, com uma razão de aquecimento de 20°C/min, atmosfera de nitrogênio com vazão do gás de 100 mL/min. Foi utilizado cadinho de platina e 30 mg de material para cada análise. As faixas de temperatura do ensaio para cada material estão descritas na Tabela 4. 3.

Tabela 4. 3 - Faixas de temperatura utilizadas no ensaio de TG

Material	Faixa de temperatura (°C)
PBAT/amido	25 – 800
Casca de arroz	25 – 1000
Compósitos	25 – 1000

4.2.3.2. Caracterização Reológica

Índice de fluidez (MFI)

Com o intuito de verificar a influência das condições de acondicionamento do PBAT/amido, antes do processamento com a fibra, e prever como este polímero pode se comportar frente à variação de temperatura de processo foram realizadas determinações do índice de fluidez do PBAT/amido em diferentes temperaturas e condições de umidade.

O ensaio foi realizado em plastômetro padronizado da marca DSM no laboratório de Ensaios Mecânicos do SENAI CIMATEC. Utilizaram-se temperaturas de 160, 180 e 190°C e peso de 2,16 kg. Realizaram-se análises nas amostras acondicionadas em embalagens fechadas na temperatura ambiente, consideradas como úmidas, e em amostras secas em estufa por 12 horas a 100°C.

O índice de fluidez também foi determinado para os compósitos com a casca de arroz. Utilizou-se o mesmo equipamento e peso descrito acima, no entanto, devido a instabilidade térmica do PBAT/amido, utilizou-se duas temperaturas de ensaio, 170 e 190°C. As amostras foram secas à 100°C em estufa por 12 horas antes da realização dos ensaios.

Reometria Capilar

O ensaio de reometria capilar foi realizado para determinar o comportamento do polímero em condições próximas às da extrusão. Medidas de índice de fluidez são restritas e a avaliação da viscosidade em função da temperatura e taxa de cisalhamento foram consideradas importantes para a otimização do processamento.

A viscosidade do PBAT/amido puro foi determinada em função da taxa de cisalhamento e da temperatura utilizando um reômetro capilar CEAST SM-20 com matriz de 1 mm de diâmetro e 30 mm de comprimento, na Universidade Federal de Minas Gerais.

A viscosidade aparente foi medida nas temperaturas de 160 e 180°C para taxas de cisalhamento aparente de 100, 200, 500, 1000, 2000 e 5000 s⁻¹.

4.2.3.3. Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

Com o objetivo de identificar e/ou determinar os grupos funcionais presentes na blenda PBAT/amido foi realizada uma análise de espectroscopia por FTIR. A análise foi realizada em um espectrômetro AVATAR TM 360 ESP Nicolet com varredura de 4000 a 400 cm⁻¹ no laboratório de Caracterização de Materiais da UFCG.

4.2.3.4. Classificação granulométrica

A classificação granulométrica da casca de arroz micronizada foi obtida com peneiras padronizadas ASTM. Utilizou-se uma massa inicial de 250 g, um tempo de peneiramento de 30 min e uma frequência de 30 Hz.

4.2.3.5. Densidade

A densidade real da casca de arroz foi determinada através de picnometria de gás hélio no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) na UFSCar.

Neste ensaio o volume verdadeiro de um sólido, mesmo que poroso, é determinado por variação da pressão de gás em uma câmara de volume conhecido. Utiliza-se gás hélio, pois este gás, além de ser inerte, penetra facilmente nos poros (acessíveis) da amostra devido ao seu pequeno raio atômico, permitindo, assim, determinar o volume do sólido com mais vigor.

4.2.3.6. Análise química

Os dados referentes à composição química da casca de arroz foram obtidos através de análise química semiquantitativa por Fluorescência de Raios-X no Laboratório de Ensaios de Materiais do CTGAS-ER. O material analisado foi prensado em prensa manual em forma de pastilha, com diâmetro de cerca de 15 mm. Para a avaliação da perda ao fogo, o material após seco em estufa por 24 horas em temperatura de 110°C, foi aquecido até 1000°C por 60 minutos.

4.2.3.7. Microscopia óptica (MO)

O grau de dispersão da casca de arroz nos compósitos foi avaliado qualitativamente através de microscopia óptica. Os compósitos obtidos na extrusora e misturador interno foram prensados na forma de filmes. Os filmes foram analisados em microscópio óptico, da marca Leica, resolução de 1600 X 1200.

4.2.3.8. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia da casca de arroz micronizada e da superfície de fratura dos compósitos (recobertos com ouro) foi caracterizada através de microscopia eletrônica de varredura. Utilizou-se um equipamento marca Shimadzu, modelo SSX-550.

Com o intuito de identificar alguns componentes presentes na casca de arroz em uma região, utilizou-se também a técnica de espectroscopia por energia dispersiva (EDS).

4.2.3.9. Propriedades Mecânicas

Ensaio de tração

Os compósitos obtidos foram caracterizados mecanicamente sob tração a fim de observar a influência da casca de arroz na resistência a tração segundo

a norma ISO 527 com corpos de prova Tipo 1-A. Os ensaios foram conduzidos à temperatura ambiente, em máquina universal de ensaios Emic Modelo DL 2000, com velocidade de deslocamento da garra de 5mm/min.

Ensaio de flexão

Para avaliação do módulo elástico, os compósitos foram submetidos a ensaio de flexão. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente seguindo norma ISO 178. Utilizou-se uma máquina Instron modelo 3367, com velocidade de deslocamento das garras de 2mm/min e distância entre os apoios de 64mm.

As dimensões aproximadas dos corpos de prova utilizados neste ensaio foram as seguintes:

- Comprimento: 80 mm;
- Largura: 10 mm;
- Espessura: 4 mm.

Ensaio de impacto

O ensaio de impacto foi realizado seguindo a norma ISO 180, numa máquina Instron, modelo CEAST 9050, com martelo de 2,7 J e configuração IZOD. Os corpos de prova foram entalhados (45° e 2,5mm de profundidade) antes de serem submetidos ao teste.

O ensaios mecânicos sob tração e impacto foram realizados no Laboratório de Ensaio Mecânicos do SENAI CIMATEC e os ensaios mecânicos sob flexão na Universidade Federal de Sergipe. Para cada teste ensaiou-se 5 corpos de prova de cada composição.

4.2.3.10. Biodegradação

Biodegradação por perda de massa em solo simulado

Para analisar a influência da adição de casca de arroz na biodegradação da blenda PBAT/amido realizou-se um ensaio de biodegradação por perda de massa em solo simulado. Neste estudo utilizaram-se apenas as amostras obtidas em misturador interno, o polímero puro e os compósitos com 10, 20 e 30% de casca de arroz.

Este ensaio foi realizado seguindo a metodologia desenvolvida por Silva (2012) durante a avaliação da biodegradação de compostos biodegradáveis de EVA, resíduo de EVA e amido.

O solo utilizado para o ensaio de biodegradação foi baseado na norma ASTM G 160-03. Utilizou-se 2 Kg de esterco de cavalo seco, 2Kg de areia grossa e 2Kg de solo fértil com baixo teor de argila. Após mistura, a terra foi armazenada em um recipiente coberto por 3 meses para maturação.

Passado o período de maturação, dividiu-se a mistura em 12 beakers onde as amostras foram enterradas. Para cada formulação enterreou-se 3 amostras.

Os corpos de provas utilizados nesta análise, com dimensões de 2,0 cm x 2,0 cm x 0,3 cm, foram obtidos em prensa hidráulica do tipo uniaxial. Durante a prensagem utilizou-se temperatura de 170°C, inicialmente realizou-se uma pré prensagem durante 2 minutos, após está etapa aumentou-se a pressão para 3 toneladas e após 5 minutos para 6 toneladas permanecendo nesta condição por mais 5 minutos. A Figura 4. 2 ilustra a metodologia utilizada para enterrar os corpos de prova no Becker.

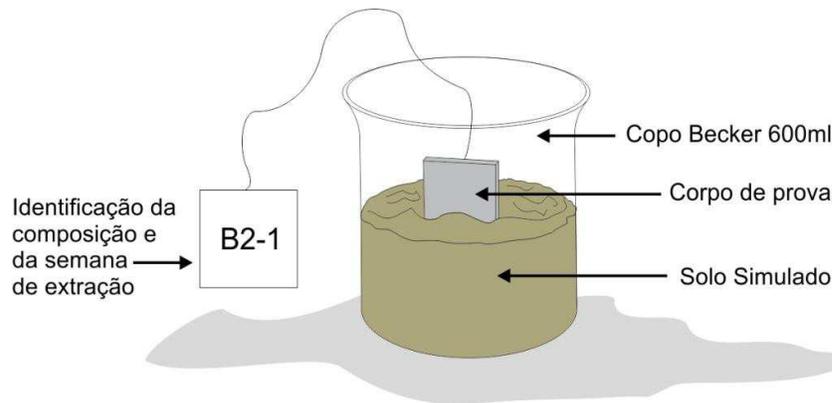


Figura 4. 2 – Corpos de provas enterrados em Becker para análise de biodegradação. Adaptação: Silva, 2012

Os beckers com as amostras foram colocados em estufa projetada por Silva (2012). O projeto desta estufa contempla todos os aspectos, parâmetros e valores da norma de biodegradação ASTM G-160-03.

A Figura 4. 3 mostra a disposição dos beckers com as amostras na estufa utilizada.



Figura 4. 3- Estufa de biodegradação

A perda de massa foi avaliada nas amostras através da pesagem inicial, em tempo zero do ensaio de biodegradação, e pesagem em 7, 14, 21, 28, 30, 60, 90, 120, 150 e 180 dias.

A morfologia das amostras degradadas por 5 meses foi avaliada através de microscopia eletrônica de varredura. Para tanto, utilizou-se um equipamento marca Shimadzu, modelo SSX-550.

Teste de Sturm

A biodegradação do polímero puro e dos compósitos obtidos no misturador interno com 10, 20 e 30% de casca de arroz, também foi avaliada através do Teste de Sturm. O ensaio foi realizado no Departamento de Química da Universidade Federal de Pernambuco utilizando o mesmo solo do teste de biodegradação por perda de massa.

Através deste ensaio é possível realizar o monitoramento da produção de CO₂ em função do tempo. Segundo Rosa (2003) este método é tido com o mais confiável para a avaliação da biodegradabilidade de um polímero em meio microbiano ativo.

O teste foi realizado baseado na norma ASTM D 5338-98. Para tanto, utilizou-se um sistema composto por um compressor de ar, um reator e dois recipientes coletores de CO₂, um colocado antes e outro após o reator, todos conectados por mangueira, contendo 400 e 200 mL, respectivamente, de solução de hidróxido de bário (Rosa, 2003). A Figura 4.4 ilustra o sistema utilizado durante o teste.

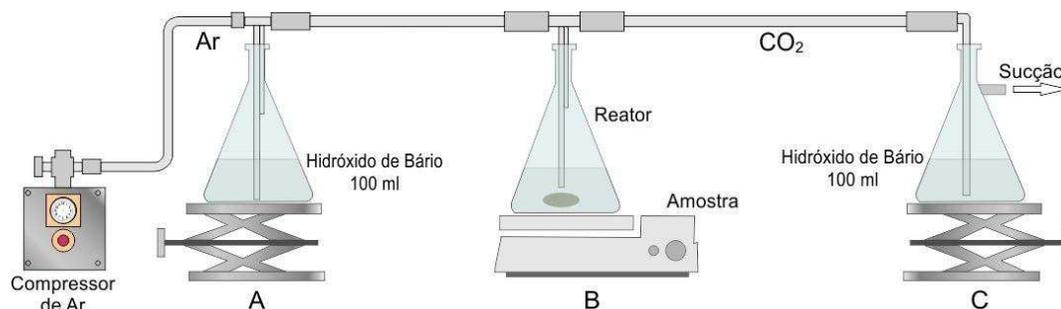
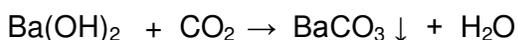


Figura 4. 4 – Esquema de montagem para realização do Teste de Sturm.
Adaptação: Vinhas et al., 2007

As soluções de Ba(OH)₂ foram preparadas dissolvendo-se 4,8 e 3,2g do reagente em 400 e 200mL de água destilada, respectivamente, para o primeiro e último recipientes.

No reator foram introduzidos 200 mL do solo utilizado no ensaio de perda de massa. Neste solo foi realizada a ativação dos microorganismos. Para tanto, os erlenmeyers com o solo foram submetidos a aquecimento (100°C) por 10 minutos. Após esse período o sistema foi resfriado a temperatura ambiente para início do ensaio.

Durante o teste a cada 24 horas, o último recipiente do sistema foi substituído por outro contendo uma nova solução de hidróxido de bário, e o conteúdo do recipiente substituído, filtrado sob vácuo. O filtrado foi titulado com ácido clorídrico, 1 molar, para determinação da produção de CO₂ por diferença, isto é, por determinação do Ba(OH)₂ em excesso e consequente obtenção do Ba(OH)₂ precipitado como BaCO₃, que é diretamente proporcional ao CO₂ produzido, de acordo com as equações abaixo:



Realizou-se, neste ensaio, o branco, cujo procedimento foi idêntico ao descrito anteriormente, sem a presença dos compósitos.

A população microbiana do solo também foi investigada. Para tanto, inicialmente obteve-se uma suspensão dos microorganismos através de 1 g do solo diluída em água estéril. Esta solução foi transferida para um tubo de ensaio contendo um caldo glicosado e então submetido a água ferverente por 5 minutos. Após resfriamento, 1 ml do caldo foi transferido para um tubo com 9 ml de água estéril e então submetido a agitação para homogeneização. Este material foi dividido em mais 3 tubos de ensaio. Obteve-se assim uma série de diluições decimais 10⁻⁴, 10⁻⁵, 10⁻⁶ que foram transferidas para duas placas estéreis com 1 ml de amostra. Em cada placa foram adicionadas 15 ml de meio de Agar Nutritivo fundido e resfriado a 45°C. O meio então foi agitado para homogeneização e após solidificação as placas foram invertidas e incubadas a temperatura ambiente por 48 horas.

Após 48 horas, colônias selecionadas foram transferidas com alça de platina para um tubo com Agar Nutritivo e incubadas à temperatura ambiente.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização dos insumos

Neste item serão apresentados os resultados obtidos com a caracterização dos constituintes dos compósitos antes de serem processados.

5.1.1. PBAT/amido

A curva termogravimétrica do PBAT/amido puro antes do processamento está apresentada na Figura 5. 1- Curva termogravimétrica para PBAT-amido puro antes do processamento. São observadas cinco etapas de perda de massa, os dados quantitativos estão na Tabela 5.1.

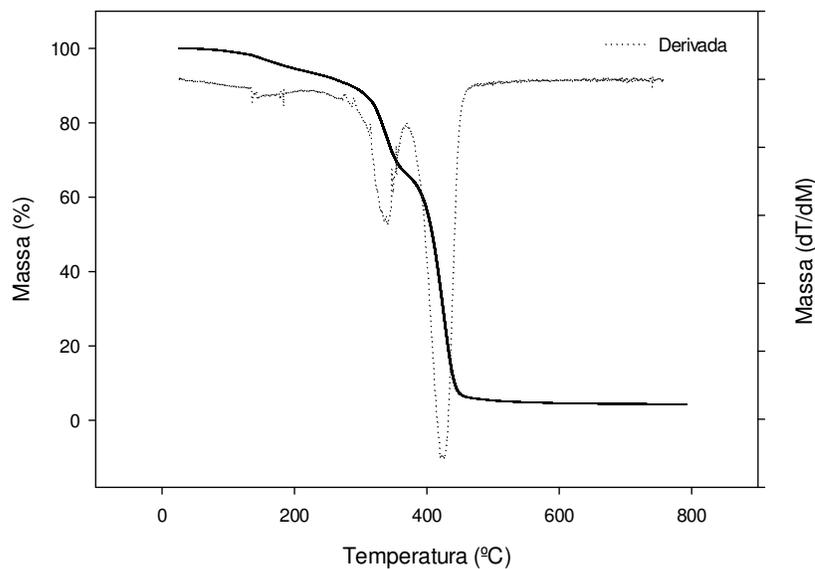


Figura 5. 1- Curva termogravimétrica para PBAT-amido puro antes do processamento

Tabela 5. 1 – Dados numéricos da termogravimetria do PBAT/amido puro antes do processamento

Etapa	T ₁ - T ₂ (°C)	Δm (%)	Δm/Δt (%/min)
I	87 – 232	5,2	0,4
II	232 - 357	25,8	2,1
III	357 - 400	12,9	3,0
IV	400 - 438	45,3	11,8
V	438 - 792	5,8	0,2
Resíduo: 10,8%			

A etapa I corresponde a uma perda de massa de 5,2% entre 87 e 232°C com baixa taxa de decomposição (0,4%/min). Esta etapa de decomposição corresponde a eliminação de umidade e início da decomposição do amido.

A maior parte da blenda PBAT/amido (84% da massa total) se perde em um estágio formado por três etapas seguidas. Estas etapas (II, III e IV) acontecem entre 232 e 438°C. As duas primeiras etapas ocorrem lentamente (2,1 e 3,0 %/min) e a última etapa acontece de forma rápida (11,8%/min). Possivelmente na primeira destas três etapas acontece à degradação do amido e a terceira etapa à degradação do PBAT (Pelicano, 2008; Vieira, 2010).

A quinta e última etapa do processo, acima de 438°C é extremamente lenta (0,2%/min) e corresponde a 5,8% de perda de massa. Um resíduo de 10,8% se mantém acima de 792°C, possivelmente carbonáceo-resinoso já que o ensaio foi realizado em ambiente contendo impurezas minerais.

Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

A Figura 5. 2 mostra o espectro de FTIR obtido para o PBAT/amido onde, pode-se verificar bandas características dos componentes da blenda: poliéster e amido.

Com relação ao amido verifica-se uma larga banda correspondente a ligação O-H por volta de 3400 cm⁻¹. Para o poliéster têm-se uma banda intensa em aproximadamente 1705 cm⁻¹ correspondente a vibração da carbonila do

grupo éster (Moghaddam et al., 2006). Além dessas absorções são observadas bandas a 2920 e 1017 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento e deformação angular de ligações C-H, respectivamente (Oliveira et al., 2006).

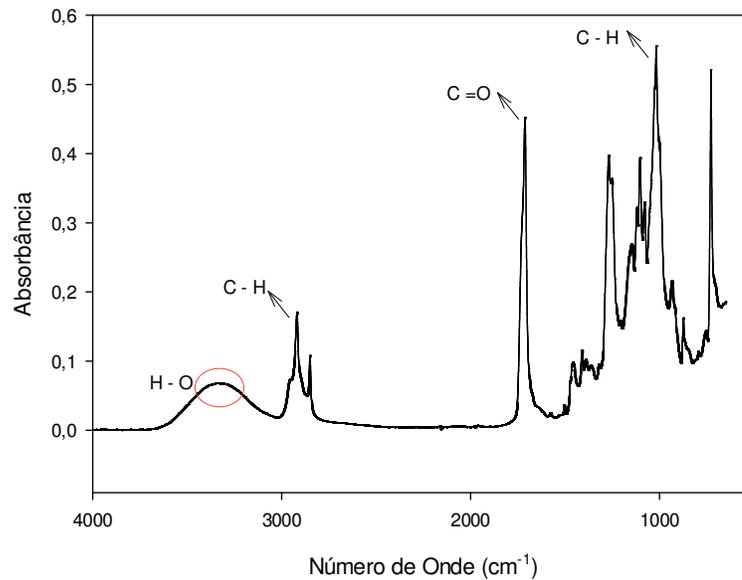


Figura 5. 2- Espectro de FTIR obtido para o PBAT/amido.

Índice de fluidez (IF)

Com o objetivo de verificar a influência das condições de acondicionamento do PBAT/amido, antes do processamento com a fibra, e prever como este polímero se comporta frente à variação de temperatura de processo, foram realizadas determinações do índice de fluidez do PBAT/amido em diferentes temperaturas e condições de umidade.

Na Tabela 5.2 têm-se os resultados do índice de fluidez obtido para o PBAT/amido em temperaturas e acondicionamentos diferentes.

Tabela 5. 2 – Índice de Fluidiez para o PBAT/amido em diferentes temperaturas e acondicionamentos

Amostra	Temperatura (°C)	IF (g/10min)
Úmida	160	0,70 ± 0,06
Úmida	180	5,77 ± 1,04
Úmida	190	9,33 ± 1,42
Seca	160	0,21 ± 0,02
Seca	180	0,84 ± 0,10
Seca	190	2,06 ± 0,45

Avaliando o efeito da temperatura em ambas as condições em que foi realizado o ensaio, amostra úmida e seca, verifica-se que com o aumento da temperatura aumenta-se também o índice de fluidiez das amostras, consequência da degradação térmica que as amostras podem ter sofrido.

Pode-se verificar que as amostras secas apresentaram menores valores de índice de fluidiez em todas as temperaturas, o que evidencia a influência da umidade na degradação do PBAT/amido. Acredita-se que a umidade não só contribui para o aumento relativo da separação entre as cadeias, agindo como um plastificante e diminuindo a viscosidade do polímero, mas também acelere a cisão hidrolítica. O amido, presente na blenda, contribui para este efeito já que é um material hidrofílico (Alves, 2007; Gross et al., 2002).

A Figura 5. 3 apresenta o índice de fluidiez (escala logarítmica) em função da temperatura de ensaio. Os resultados obtidos foram correlacionados através da Equação 2 utilizando como temperatura de referência (T_0) 190°C.

$$MFI \approx MFI_0 \exp[\beta (T - T_0)] \quad (2)$$

Nesta Equação o índice de fluidiez (MFI) é um parâmetro sensível à temperatura, onde MFI_0 é o valor do índice de fluidiez na temperatura de referência (T_0) e β é um coeficiente exponencial que permite medir a sensibilidade do índice de fluidiez frente às variações de temperatura. A partir

desta relação é possível verificar a dependência experimental do índice de fluidez com a temperatura.

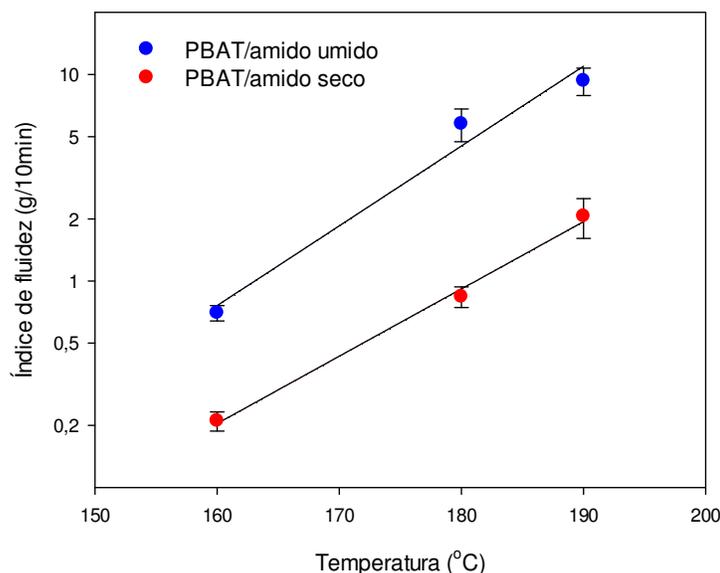


Figura 5. 3- Avaliação do índice de Fluidez do PBAT/amido em função da temperatura de medição e acondicionamento da amostra.

Os resultados obtidos com a regressão linear dos dados experimentais são apresentados na Tabela 5.3.

Tabela 5. 3 – Parâmetros MFI_0 e β para PBAT-amido em diferentes condições de acondicionamentos.

Amostra	MFI_0 (g/10min)	β ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)
Úmida	11	0,089
Seca	2	0,075

Os resultados obtidos permitem verificar a influência da condição de acondicionamento da amostra no índice de fluidez. Considerando a relação entre índice de fluidez e massa molar média, a Equação 2 pode ser utilizada para avaliação indireta da degradação do PBAT/amido durante o processamento. Rosa e colaboradores (2011) estudaram a degradação termomecânica do PBAT/amido após múltiplas extrusões. Naquele trabalho, foram observados dois estágios de degradação: o primeiro referente à perda de

plastificante presente no amido e, no segundo, a cisão molecular das cadeias do co-poliéster. Resultados semelhantes foram obtidos para blendas de PBAT/PLA (Francesca et al., 2009).

Nesta avaliação preliminar pode-se verificar que a secagem realizada no material implicou numa redução de 80% no valor do índice de fluidez em relação à amostra úmida, evidenciando que a secagem contribui para redução da degradação em amostras nestas condições.

Viscosidade

A viscosidade aparente do PBAT/amido foi determinada através de reometria capilar. Esta análise permite avaliar o efeito da taxa de cisalhamento sobre este parâmetro e predizer o comportamento do polímero em condições próximas às da extrusão.

As medidas de viscosidade foram realizadas nas temperaturas de 160 e 180°C para taxas de cisalhamento aparente de 100, 200, 500, 1000, 2000 e 5000 s⁻¹. Os valores numéricos deste ensaio estão no Apêndice 1.

A taxa de cisalhamento aparente foi corrigida pela pseudoplasticidade do fundido utilizando o procedimento de Schumer (Dealy&Wissburn, 1990). Como a viscosidade só foi medida com um capilar, o efeito da entrada e saída (queda de pressão) na viscosidade aparente foi corrigido tomando como base os resultados da simulação numérica do escoamento de fluidos não-newtonianos em tubos cilíndricos (Tanner, 1985). Detalhes dos procedimentos utilizados na correção descrita acima estão no Apêndice 2.

A Figura 5.4 apresenta os valores corrigidos de viscosidade em função da taxa de cisalhamento e da temperatura.

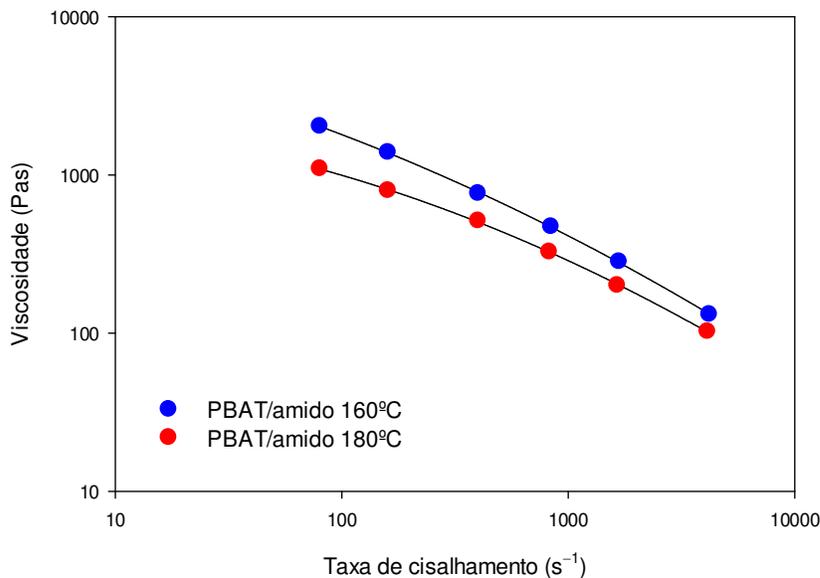


Figura 5. 4 - Viscosidade do PBAT/amido, corrigida pela pseudoplasticidade do fundido e os efeitos de entrada e saída do capilar, em função da taxa de cisalhamento a 160 e 180°C.

Verifica-se que uma variação de 20°C, corresponde a uma variação de, aproximadamente 1000 Pas no valor da viscosidade da blenda PBAT/amido (Ecobras) em baixas taxas de cisalhamento. Observa-se também que a forma das curvas é similar nas temperaturas testadas. Essa similaridade fornece a base para realizar a correlação da viscosidade em uma faixa ampla de taxas de cisalhamento. Para tanto, nos resultados de viscosidade aplicou-se o modelo de Cross (Equação 3), o que permite avaliar a dependência exponencial da temperatura.

$$\eta = \frac{\eta_0 \alpha_T}{1 + (\lambda \alpha_T \dot{\gamma})^{1-\eta}} \quad (3)$$

Na Equação 3, η_0 é a viscosidade limite em baixas taxas de cisalhamento (no platô newtoniano) na temperatura de referência; λ é um tempo característico, η é o índice da lei de potência para taxas de cisalhamento elevadas, e α_T é o fator de deslocamento térmico, descrito na Equação 4.

$$\alpha_T = \exp[-\beta(T - T_0)] \quad (4)$$

O parâmetro β é o coeficiente de temperatura da viscosidade e T_0 a temperatura de referência.

Tomando $T_0 = 180^\circ\text{C}$, foram obtidos, para os parâmetros acima, os seguintes resultados: $\eta_0 = 2,2 \text{ kPas}$, $\lambda = 0,011 \text{ s}$, $\eta = 0,212$ e $\beta = 0,056^\circ\text{C}^{-1}$. Detalhes do procedimento utilizado para a obtenção desses valores estão no Apêndice 3.

5.1.2. Casca de arroz

Para avaliação da estabilidade térmica da casca de arroz realizou-se o ensaio de termogravimetria. Esta análise se fez necessária para o controle deste parâmetro durante o processamento da casca de arroz para a produção dos compósitos. Segundo Fung et al. (2003) as fibras naturais podem degradar durante o processamento e, desta forma, comprometer as propriedades mecânicas dos compósitos. Além disso, o calor pode levar ao escurecimento do compósito e à produção de substâncias voláteis com odor. Desta forma, o conhecimento da estabilidade térmica deste componente é de grande importância.

A Figura 5. 5 mostra o comportamento termogravimétrico da casca de arroz. Os dados numéricos estão na Tabela 5.4.

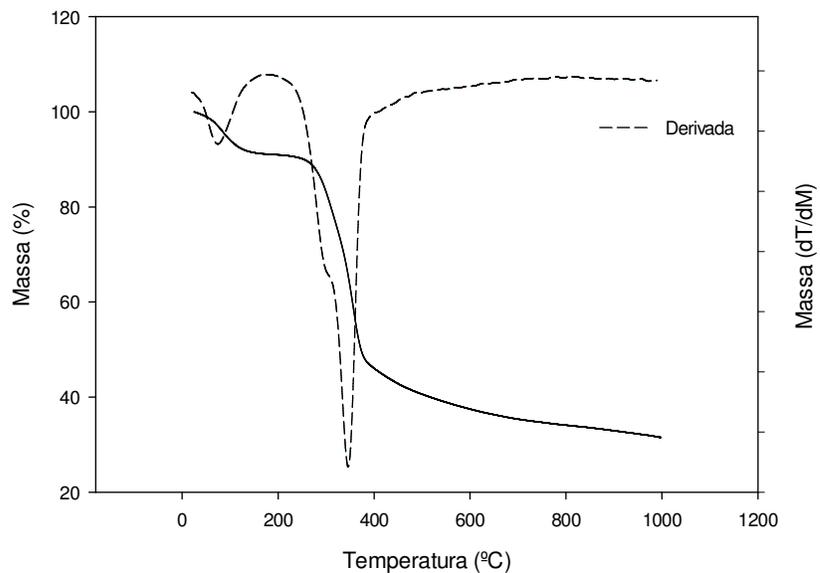


Figura 5. 5- Curva termogravimétrica para a casca de Arroz

Tabela 5. 4– Dados numéricos da termogravimetria da casca de arroz

Etapa	$T_1 - T_2$ (°C)	Δm (%)	$\Delta m/\Delta t$ (%/min)
I	32-137	8,0	1,7
II	137-379	44,1	4,9
III	379-990	16,3	0,5
			Resíduo: 47,9%

Pode-se observar uma perda de massa inicial de 8%, equivalente à perda de umidade e de substâncias voláteis presentes na casca de arroz. Em temperatura próxima a 137°C inicia-se uma nova etapa de decomposição, que apresenta dois picos, respectivamente, em 305 e 345°C, encerrando-se em torno de 379°C. Neste estágio ocorre a decomposição dos principais constituintes da casca de arroz (celulose, hemicelulose e lignina), correspondendo a cerca de 44,1% da massa da amostra (Kim et al., 2004)

Após 379°C até 990°C, verifica-se formação de 47,9% de resíduo, como o ensaio foi realizado em atmosfera inerte, este resíduo deve possuir um alto teor de sílica.

Classificação granulométrica

A classificação granulométrica da casca de arroz micronizada foi obtida através do método de pesagem de massa residual ou porcentagem retida em peneiras padronizadas ASTM conforme ilustrado na Tabela 5.5.

Tabela 5. 5- Classificação granulométrica da casca de arroz micronizada

Malha ASTM	Abertura da peneira (μm)	Tamanho médio das partículas (μm)	% Retida
30	600	Acima de 600	7,08
40	425	512,50	28,96
50	300	362,50	32,30
60	250	275,00	16,58
70	212	231,00	8,84
80	180	196,00	3,50
Fundo		Menor que 180	2,74

Os resultados apresentados na Tabela 5.5 mostram que 77% das partículas apresentam tamanho entre 275 e 512,5 μm , correspondente à carga retida nas malhas 40, 50 e 60.

O histograma apresentado na Figura 5. 6 mostra a distribuição *log-normal* do tamanho das partículas da casca de arroz micronizada.

Segundo Himmelbrau, citado por Cipriano (2012), a distribuição *log-normal* (Equação 5) pode ser utilizada para representar distribuições de tamanho de partículas em materiais.

$$f(D) = A \exp \left\{ -1/2 \left[\frac{\ln D/D_0}{B} \right]^2 \right\} \quad (5)$$

Onde A , B e D_0 são parâmetros obtidos por regressão não-linear dos resultados experimentais. Os parâmetros D_0 e B estão relacionados à média e variância da distribuição.

Mediana:

$$D_0$$

Média:

$$D_{LG} = D_0 \exp(1/2 B^2) \quad (6)$$

Desvio padrão:

$$\sigma_{LG} = D_0 \exp(1/2 B^2) \sqrt{\exp(B^2) - 1} \quad (7)$$

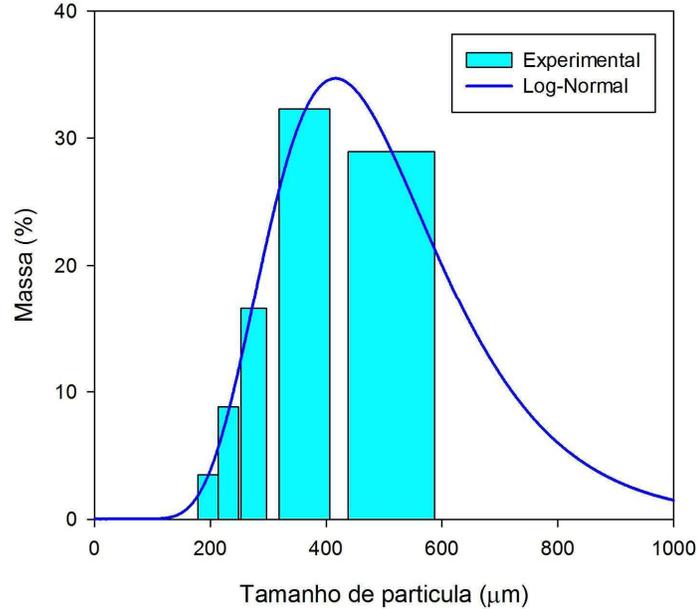


Figura 5. 6– Histograma da distribuição de tamanho de partículas da casca de arroz micronizada.

Os resultados apresentados na Tabela 5. 6 correspondem aos valores médios dos intervalos dos histogramas. Estes foram ajustados através de uma regressão não linear dos resultados experimentais obtidos através da Equação (5), e avaliados a média e desvio previstos pela distribuição, equações (6) e (7). Pode-se verificar que a partícula da casca de arroz possui um tamanho médio de aproximadamente 0,4 mm.

Tabela 5. 6 - Parâmetros do modelo log-normal para a distribuição de tamanhos de partículas na casca de arroz

$D_0(\mu\text{m})$	B	$D_{LG}(\mu\text{m})$	$\sigma_{LG}(\mu\text{m})$
416	0,35	443	159

Densidade

O resultado para a densidade real da casca de arroz obtido foi de 1,520 g/cm³, sendo 14% maior que a resina PBAT/amido (ecobras). Comparando com outros materiais lignocelulósico, a casca de arroz apresentou uma

densidade 12,5% maior que a fibra de sisal e 20% maior que a fibra de coco (Satyanarayana et al., 2007).

Análise química

Os dados referentes à composição química da casca de arroz estão apresentados na Tabela 5.7. Pode-se observar que o material possui uma considerável concentração de sílica, aproximadamente 18%. A quantidade de óxido de potássio observada, geralmente, é oriunda do fertilizante usado na plantação de arroz; os demais óxidos são provenientes dos nutrientes do solo (Rambo, 2009). Verifica-se que a perda ao fogo da amostra é relativamente alta e pode estar relacionada ao material lignocelulósico presente na fibra.

Segundo Della et al. (2006), a composição química da casca de arroz, assim como nas demais fibras naturais, varia em função da composição do solo do plantio, dos tipos e dos teores de fertilizantes utilizados, das condições climáticas, bem como da variedade de arroz plantado.

Tabela 5. 7- Composição química da casca de arroz

Óxidos	% de peso
SiO ₂	17,76
K ₂ O	1,23
CaO	0,30
MnO	0,10
SO ₃	0,09
Fe ₂ O ₃	0,02
Perda ao Fogo	80,50

A Cerealista Polissul, empresa que disponibilizou a casca de arroz para a realização deste trabalho, forneceu informações quanto à concentração de celulose, lignina e hemicelulose (Tabela 5. 8). Os resultados mostram que 80% da composição da fibra é matéria orgânica o que a classifica como um material lignocelulósico, com altas concentrações de celulose, lignina e hemicelulose.

Estas informações são importantes do ponto de vista tecnológico, já que, comparativamente, outras fibras naturais possuem valores inferiores destes

componentes, o que segundo Ferran, (2005) aumenta a resistência térmica da casca de arroz podendo esta ser processada em temperaturas de aproximadamente 250°C.

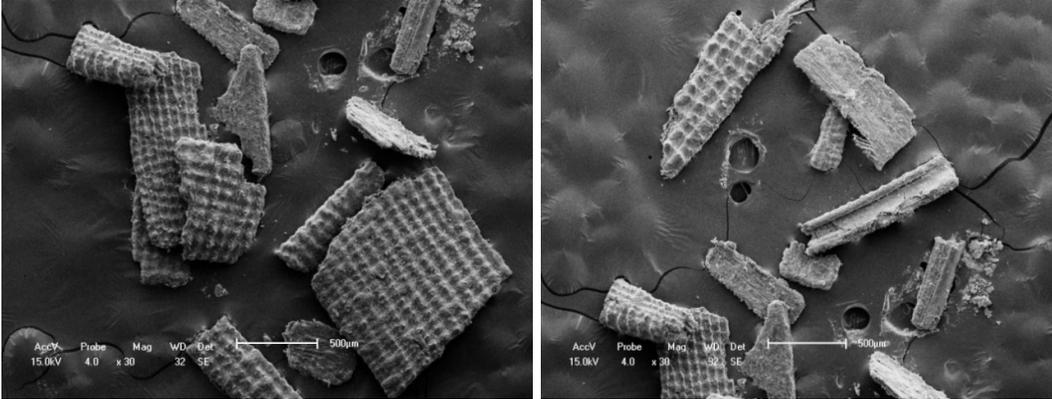
Tabela 5. 8- Composição química da casca de arroz fornecida pela Cerealista Polísul

Componente químico	Concentração (%)
Celulose	36,0
Lignina	28,0
Hemicelulose	16,0
Sílica	18,6
Potássio	0,62
Cálcio	0,30
Manganês	0,12
Magnésio	0,08
Sódio	0,02
Alumínio	0,10
Enxofre	0,12
Fósforo	0,04

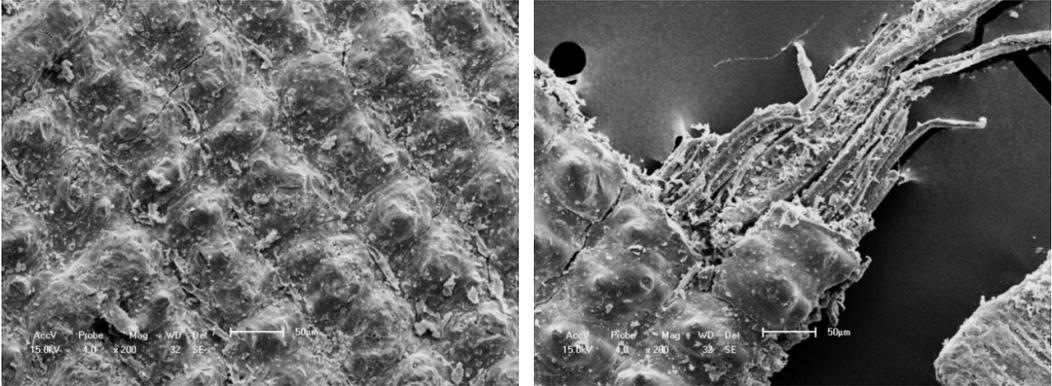
Como observado nas duas análises apresentadas, uma particularidade da casca de arroz é alta concentração de sílica. Segundo Ferran (2005), a presença de sílica na casca de arroz pode resultar em compósitos com melhores propriedades térmicas e mecânicas, quando comparados com os compósitos obtidos com farinha de madeira.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

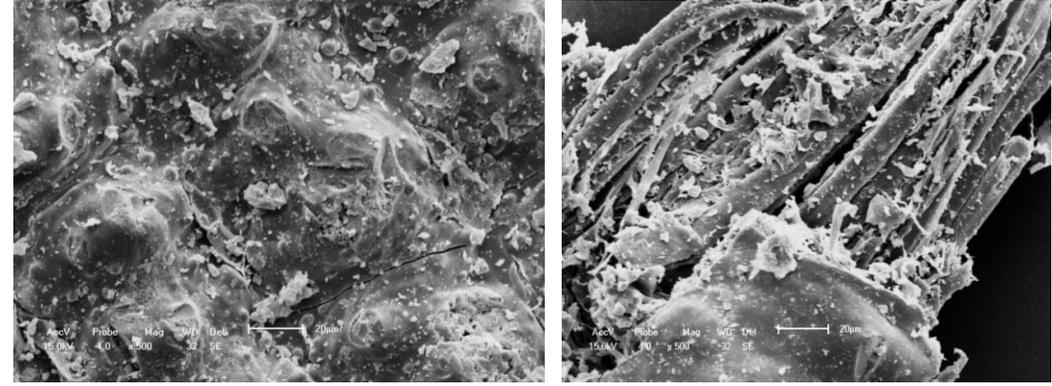
A Figura 5.7 mostra micrografias de MEV da casca de arroz.



(a)



(b)



(c)

Figura 5. 7-Micrografias de casca de arroz micronizada com diferentes ampliações.

Através da microscopia é possível observar que as partículas de casca de arroz apresentam uma superfície corrugada e densa. Verifica-se também uma diferença entre a superfície interna e externa da partícula. Segundo Della et al. (2006), na região externa é onde existe o maior percentual de sílica, já na superfície interna verifica-se a maior concentração de celulose, lignina e outros compostos orgânicos. É possível verificar (Figura 5.7a) que as partículas possuem tamanhos variáveis, conforme já verificado na distribuição granulométrica.

Na Figura 5.7b pode-se observar que a estrutura interna da casca de arroz apresenta característica das fibras lignocelulósicas, sendo que estas se encontram dentro de uma “espécie de caixa”, no caso, a superfície externa. A estrutura fibrilar é composta por camadas complexas, com uma série de microfibrilas que apresentaram uma média de 10,4 μm de diâmetro (medições manuais). Alguns autores indicam que as microfibrilas são helicoidalmente formadas por longas cadeias de celulose e organizadas no sentido do eixo longo da fibra, as quais determinam as propriedades mecânicas da fibra (Ren, 2008; Gabrielle, 2000).

A Figura 5.8 apresenta a fotomicrografia da casca de arroz com aumento de 1000X e avaliação das partículas utilizando a técnica de EDS no MEV.

Verifica-se que as partículas são compostas por sílica comprovando o alto teor deste elemento na fibra. Apesar desta substância estar presente por toda a amostra, encontra-se preferencialmente localizada em protuberâncias sobre a epiderme da casca.

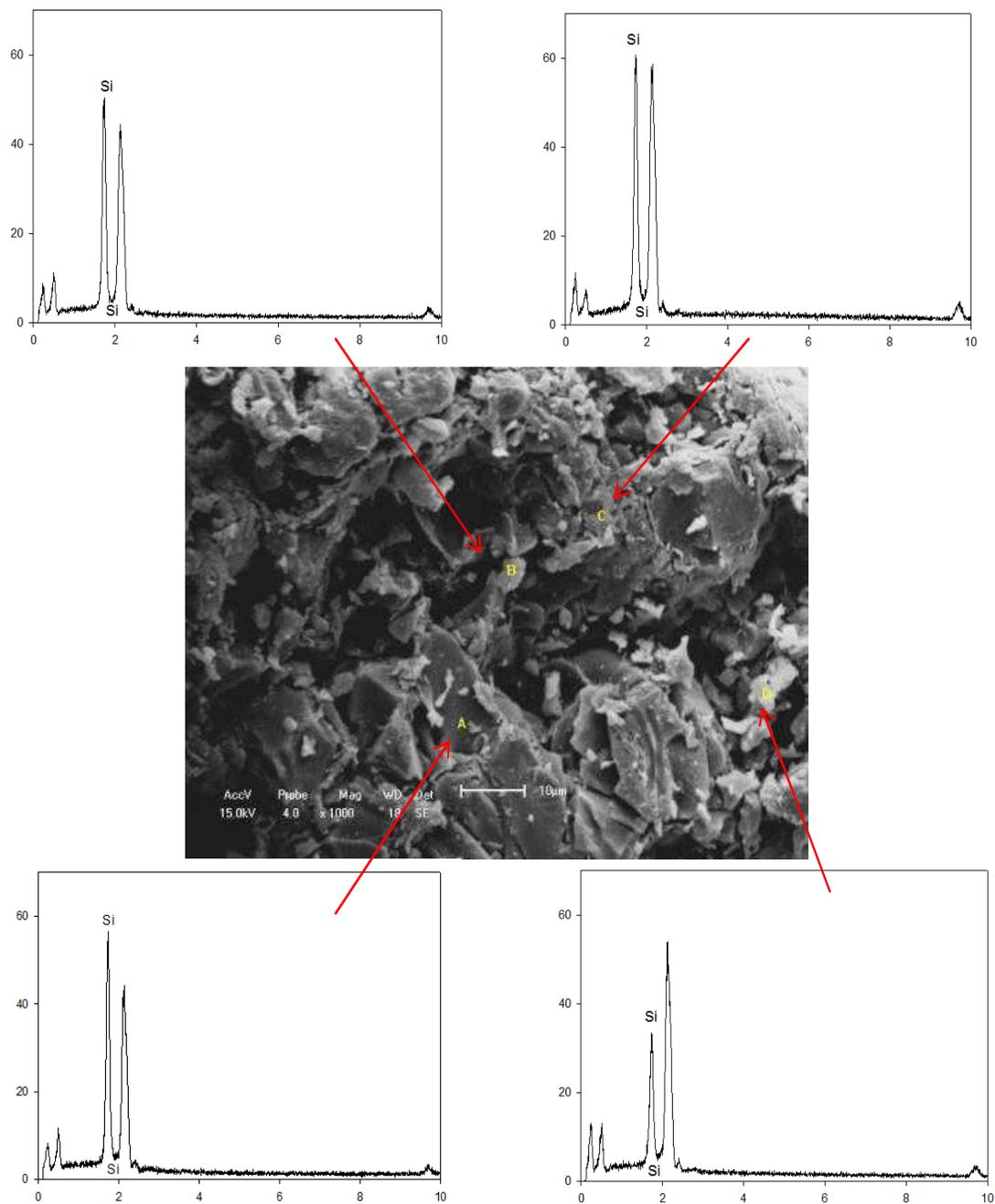


Figura 5. 8- Micrografia da casca de arroz utilizando a técnica de EDS

5.2. Processamento

5.2.1. Processamento no misturador interno

A Figura 5. 9 mostra as curvas de torque em função do tempo de processamento para amostras de PBAT/amido puro e para as composições com casca de arroz, processadas no misturador interno. Verifica-se para todas as composições que os estágios I- II- III (aquecimento dos sólidos, deformação plástica e fusão do polímero) se completam nos dois primeiros minutos de processamento. O comportamento nesta zona depende da forma em que o material é alimentado, e como e quando a porta de alimentação foi fechada.

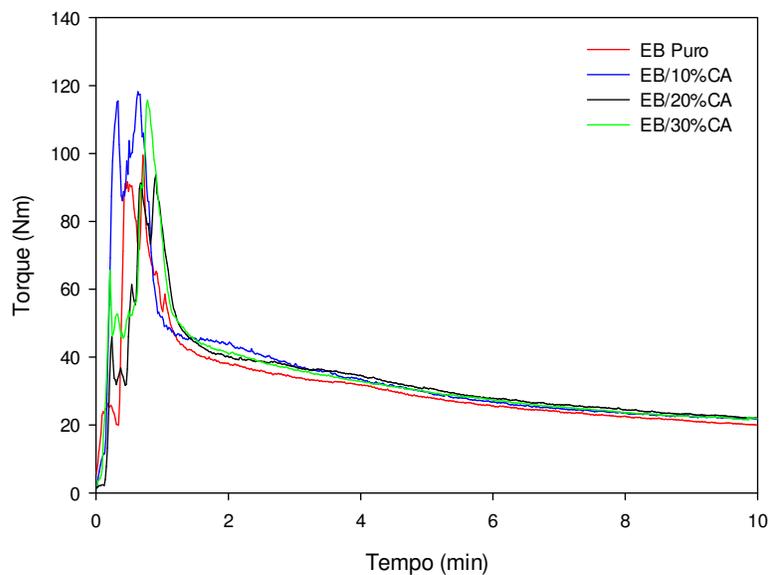


Figura 5. 9- Torque em função do tempo para compósitos PBAT/amido/casca de arroz

No último estágio de processamento (processamento do fundido) observa-se uma diminuição do torque (Figura 5.9) e aumento da temperatura (Figura 5.10) com o tempo.

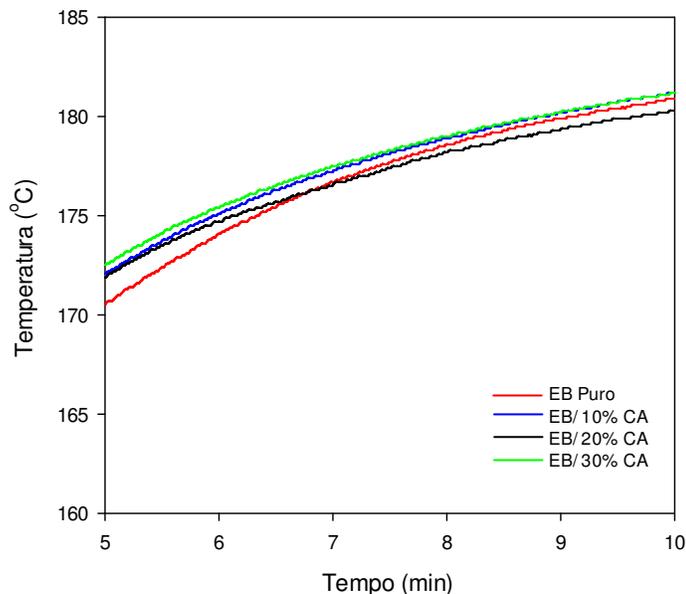


Figura 5. 10- Temperatura da câmara de processamento em função do tempo de processamento para compósitos PBAT/amido/casca de arroz

O torque é diretamente proporcional à viscosidade, e a viscosidade depende do teor de carga, da massa molar da matriz e da temperatura. A queda do torque no tempo pode ser devida à degradação da matriz, com diminuição da massa molar, ou simplesmente à diminuição da viscosidade causada pelo aumento da temperatura ou a uma combinação dos dois efeitos. Para investigar esta questão, o torque foi “corrigido” pelo efeito da temperatura, reduzindo os valores de torque a 170°C através da Equação 8:

$$Z(\text{corrigido a } 170^{\circ}\text{C}) = Z(\text{medido a } T) \exp \{-\beta (T - 170^{\circ}\text{C})\}$$

(8)

onde β é o coeficiente exponencial de temperatura da viscosidade. A Figura 5.11 mostra os resultados do torque corrigido utilizado $\beta = 0,04^{\circ}\text{C}^{-1}$, um valor

razoável para a blenda PBAT/amido nas condições de processamento no misturador interno (Seção 5.1.1).

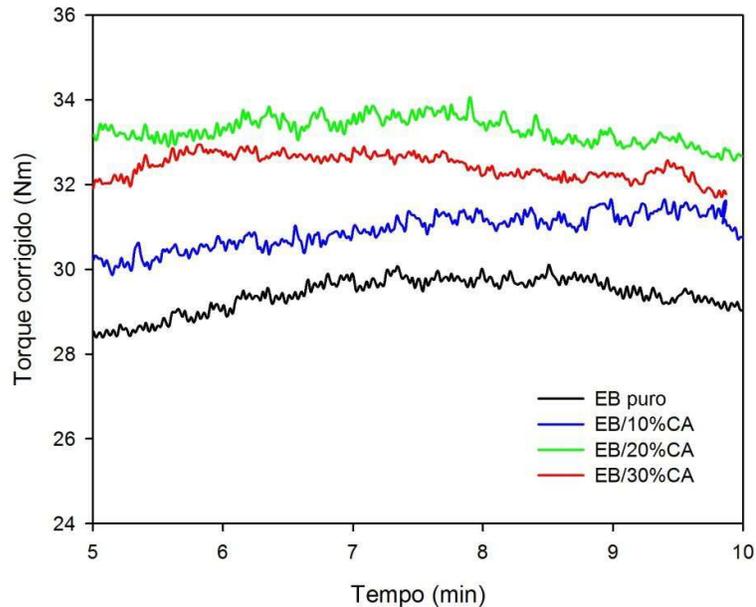


Figura 5. 11 - Torque corrigido a 170°C versus tempo de processamento para todas as amostras.

Observa-se que o torque assim corrigido permanece aproximadamente constante no tempo, sugerindo que o queda do torque era devida ao incremento da temperatura na câmara de processamento, não à degradação da matriz.

A Figura 5.11 mostra também a dependência do torque corrigido com o teor de carga. Observa-se um discreto aumento do torque com o teor de casca de arroz, da ordem de 3,4 Nm (30%) para amostras com 20 a 30% de carga em relação com o torque da matriz pura, aumento pequeno, mas significativo comparado com o desvio padrão de 0,3 a 0,4 Nm (1%).

5.2.2. Processamento na extrusora dupla rosca

Para processamento dos compósitos PBAT/amido com casca de arroz utilizou-se também uma extrusora dupla rosca conforme descrito no item 5.2.1.

Os parâmetros de processamento na extrusão foram mantidos para todas as formulações analisadas e estão listados abaixo:

- Vazão de alimentação: 4,5 kg/h;
- Velocidade da rosca: 160 rpm;
- Perfil de temperatura: Z1 = 140°C; Z2, Z3, Z4= 170°C; Z5 e Z6 = 180°C; Z7 = 170°C.

A vazão mássica foi determinada através de medidas de massa do material extrusado (cinco amostras) em um intervalo de 30 segundos, obtendo-se o valor médio de $G = 4,57 \pm 0,14$ Kg/h. O torque fornecido as roscas foi estimado através de medidas de intensidade de corrente elétrica, apresentadas no painel da extrusora. Diante dos parâmetros acima têm-se que:

$$\frac{Z}{Z_{max}} = \frac{I}{I_{max}}$$

(9)

Onde Z é o torque, $Z_{max} = 43$ Nm que é o torque máximo disponível no equipamento, I é a intensidade de corrente medida (ou “amperagem”) e $I_{max} = 11,8$ A é a intensidade máxima admissível.

Na Figura 5. 12 estão plotados os valores de torque relativo em função do tempo para o PBAT/amido puro e para as composições com casca de arroz. Foram alcançados elevados valores do torque médio, estando estes na ordem de 80 – 90% do máximo admissível pelo equipamento. O torque instantâneo atingiu valores de até 99,5% do torque máximo para o PBAT/amido puro e para a formulação com 10% de casca de arroz.

A variação do torque em função do tempo indica que o processo não atingiu o estado estacionário em nenhuma das composições processadas.

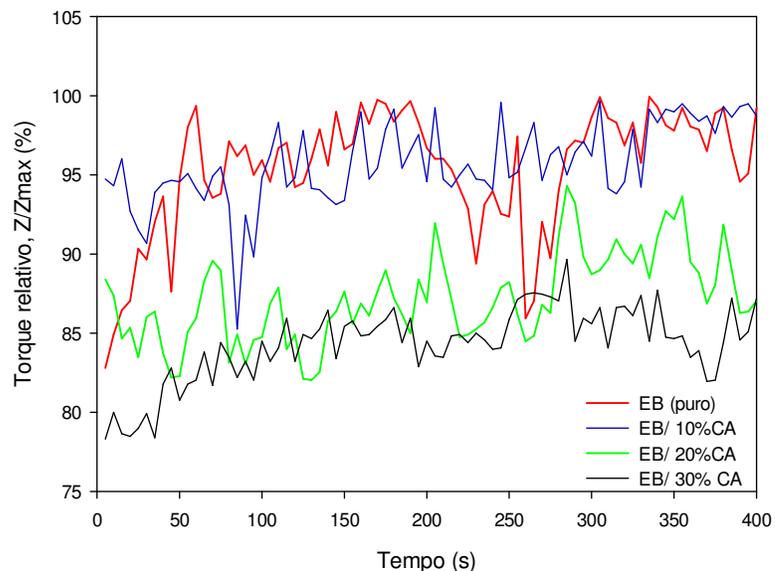


Figura 5. 12- Torque relativo em função do tempo de processamento para compósitos PBAT/amido/casca de arroz.

Devido às limitações instrumentais da extrusora utilizada, a única variável dependente que pode ser avaliada para caracterizar o processo é a potência mecânica dissipada W , obtida a partir do torque Z fornecido às roscas.

Sendo assim tem-se que:

$$W = 2\pi NZ \quad (10)$$

onde N é a velocidade de rotação das roscas (rpm).

A razão entre a potência mecânica (W) e a vazão mássica (G) é a energia mecânica específica (E). Neste trabalho, em que a vazão é constante, a energia específica é diretamente proporcional à potência. Os valores encontrados para os parâmetros descritos estão na Tabela 5.9.

Tabela 5. 9- Processamento dos compósitos PBAT/amido/casca de arroz

Formulação	<i>N</i> (rpm)	<i>G</i> (kg/h)	<i>Z/Z_{max}</i> (%)	<i>W</i> (kW)	<i>E</i> (kW/kg)
EB puro	160	4,68 ± 0,11	95,34 ± 3,89	1,387 ± 0,073	1067 ± 56
EB/10%CA	160	4,36 ± 0,14	95,75 ± 2,58	1,379 ± 0,037	1139 ± 31
EB/20%CA	160	4,66 ± 0,25	87,20 ± 2,83	1,255 ± 0,040	970 ± 32
EB/30%CA	160	4,60 ± 0,17	84,28 ± 2,37	1,213 ± 0,034	950 ± 27

N: velocidade de rotação das roscas – *G*: vazão mássica – *Z*: torque – *W*: potência mecânica dissipada – *E*: energia mecânica específica

Comparando o PBAT/amido puro a formulação com 10% CA, observa-se que há um pequeno aumento da energia específica. No entanto, para as demais formulações com casca de arroz existe uma diminuição na energia específica dissipada na extrusora à medida em que se aumenta a concentração da fase dispersa (Figura 5. 13).

A adição de carga na blenda resulta em um aumento na viscosidade do compósito, como foi verificado nos resultados apresentados na seção 5.3.1. Esperava-se então que a energia específica para as composições com maiores concentrações de carga fosse maior. Acredita-se que, devido ao tamanho das partículas de casca de arroz, não tenha sido possível dispersar as partículas de carga adequadamente e que tenha havido apenas uma redistribuição da carga na matriz o que condiciona o equipamento a dissipar menos energia.

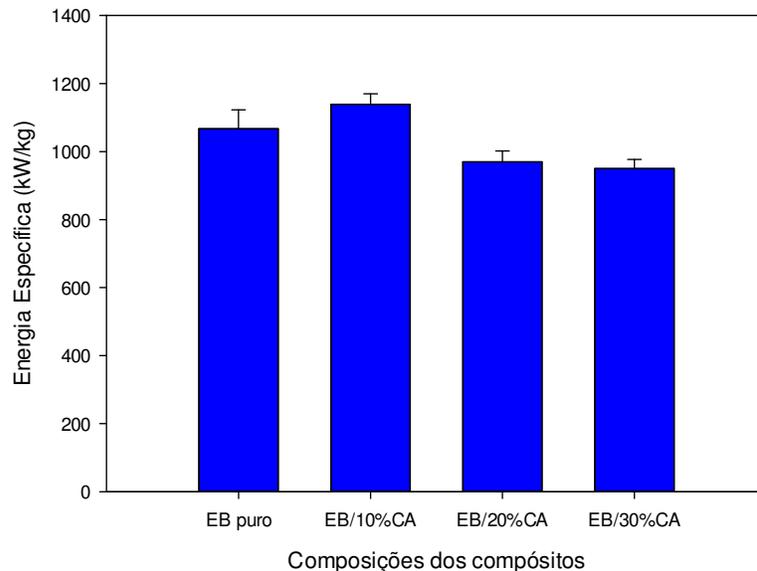


Figura 5. 13- Energia mecânica específica em função da concentração de casca de arroz.

5.3. Efeito da concentração da fibra e do tipo de processamento na estrutura e propriedades dos compósitos

Neste item será apresentada uma análise comparativa dos resultados obtidos para os compósitos contendo diferentes concentrações de casca de arroz processados no misturador interno e na extrusora dupla rosca. Para tanto, foram realizadas caracterizações reológicas, através da determinação do índice de fluidez, caracterização térmica, mecânica e morfológica. A distribuição e a dispersão da carga na matriz foram analisadas através de microscopia óptica.

5.3.1 Avaliação do índice de fluidez

Devido à instabilidade térmica apresentada pela blenda PBAT/amido, os valores de índice de fluidez foram determinados em duas temperaturas, 170 e 190°C utilizando a mesma carga de 2,16 Kg.

A Figura 5. 14 apresenta os resultados de índice de fluidez obtidos para os compósitos processados em misturador interno e em extrusora dupla rosca. Os dados numéricos estão na Tabela 5.10.

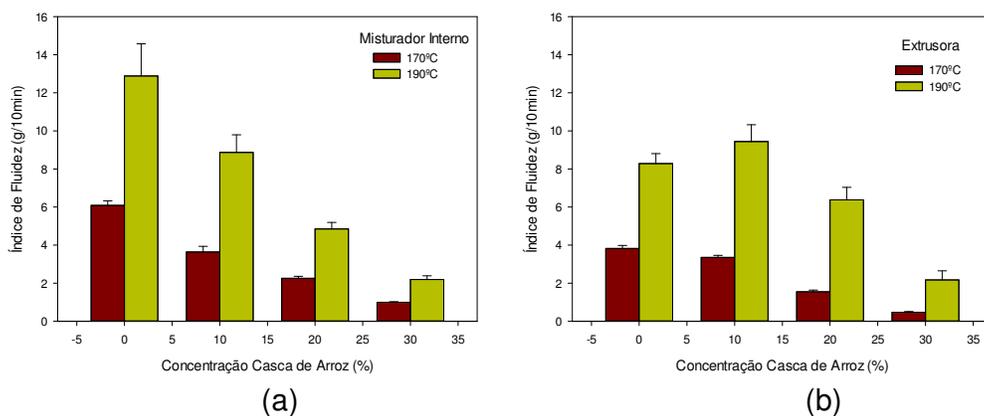


Figura 5. 14- Índice de Fluidez para compósitos PBAT-amido/casca de arroz obtidos em: a)Misturador interno; b) Extrusora dupla rosca.

Tabela 5. 10 – Índice de Fluidez para compósitos PBAT-amido/casca de arroz.

Formulação	Índice de Fluidez (170°C)	Índice de Fluidez (190°C)
Misturador interno		
EB puro	6,09 ± 0,23	12,88 ± 1,69
EB/10%CA	3,64 ± 0,30	8,87 ± 0,93
EB/20%CA	2,25 ± 0,11	4,85 ± 0,34
EB/30%CA	1,00 ± 0,03	2,19 ± 0,19
Extrusora dupla rosca		
EB puro	3,82 ± 0,16	8,29 ± 0,52
EB/10%CA	3,35 ± 0,11	9,44 ± 0,88
EB/20%CA	1,55 ± 0,09	6,38 ± 0,66
EB/30%CA	0,47 ± 0,04	2,17 ± 0,48

Independente do método de processamento (misturador interno ou extrusora) a incorporação da casca de arroz resultou na diminuição do índice de fluidez.

O comportamento apresentado, aumento da resistência ao escoamento do compósito no estado fundido com o aumento da concentração de casca de arroz, já era esperado. Muitos estudos provam que a incorporação de cargas particuladas em polímeros fundidos aumenta a viscosidade e diminui a elasticidade do sistema, e que estes efeitos dependem fortemente do teor de carga (Barnes et al. 1989).

Observa-se, para cada concentração de sólidos, na temperatura de 170°C, que o índice de fluidez é consistentemente menor para os sistemas processados na extrusora de dupla rosca do que para os mesmos sistemas processados no misturador interno. Estudos realizados por Rosa et al. (2011) mostram que a após o primeiro ciclo de extrusão, o PBAT/amido apresenta uma perda de massa molar de 6%. Tomando como base esta informação, desconsiderou-se uma significativa degradação da matriz durante os processamentos utilizados. Pode-se então atribuir a maior viscosidade observada no material processado na extrusora de dupla-rosca à uma melhor dispersão da carga obtida nesse equipamento. A literatura indica que, quanto menor o tamanho de partícula, maior é a viscosidade da suspensão (e menor o índice de fluidez) (Shenoy, 1999). Ainda segundo Shenoy (1999), em sistemas poliméricos pseudoplásticos, isto é especialmente válido para as taxas de cisalhamento relativamente baixas utilizadas no teste de índice de fluidez no plastômetro padrão.

Os valores de índice de fluidez obtidos a 190°C foram superiores aos obtidos a 170°C, comportamento associado a degradação térmica do material na temperatura superior. Não existe variação significativa destes resultados com a variação do tipo de processamento.

5.3.2. Caracterização térmica

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 5. 15 mostra o fluxo de calor no DSC em função do tempo, no intervalo do teste, 0 – 48 minutos para o PBAT-amido puro e com casca de arroz processados no misturador interno e na extrusora dupla rosca. Verifica-se, em todas as composições analisadas, um evento de fusão (endotérmico) durante o primeiro e segundo aquecimentos e um pico exotérmico correspondente à cristalização durante o resfriamento.

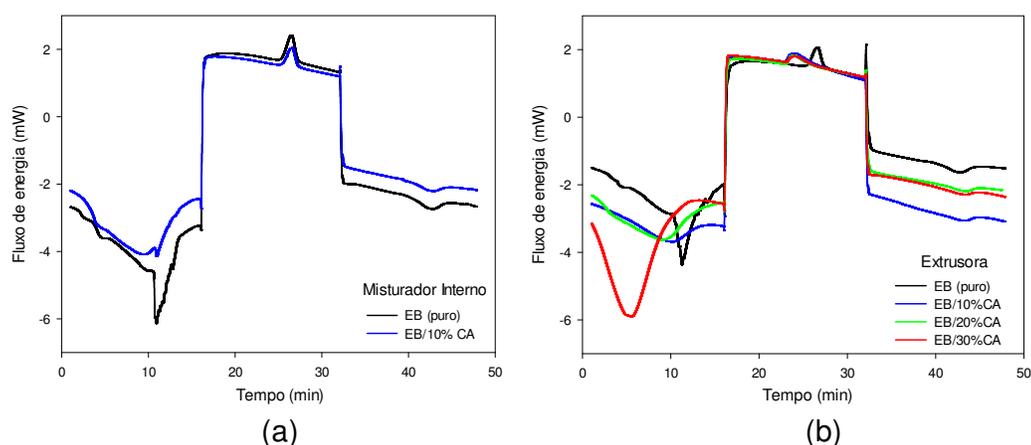


Figura 5. 15- Fluxo de energia como função do tempo para compósitos PBAT/amido/CA processados em: a) misturador interno; b) extrusora.

Observa-se que em todas as amostras a primeira fusão apresenta um pico não muito regular ou reproduzível. A segunda fusão é bem mais regular sem diferenças entre o polímero puro e os compósitos, independente do processamento.

Na Figura 5.16 está ilustrado o comportamento do PBAT/amido puro e do compósito com 10% de casca de arroz, processados no misturador e na extrusora.

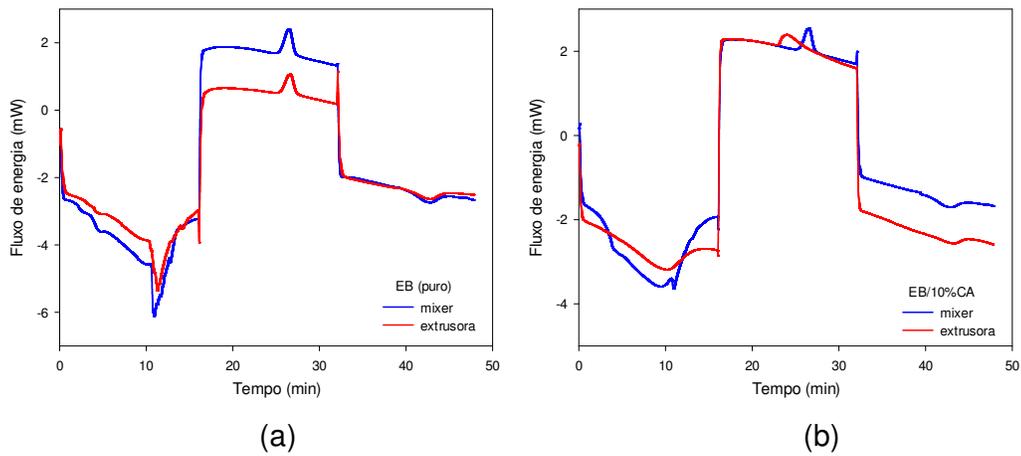


Figura 5. 16- Fluxo de energia como função do tempo para: a) PBAT/amido puro (EB); b) PBAT/amido com 10% de casca de arroz (EB/10%CA).

Não foram evidenciadas mudanças significativas na fusão durante o segundo aquecimento para as amostras puras e com casca de arroz com a mudança do tipo de processamento. O detalhamento dos picos cristalização do polímero e dos compósitos a partir do fundido durante o estágio de resfriamento, no intervalo de 130°C a 40°C estão representados na Figura 5. 17.

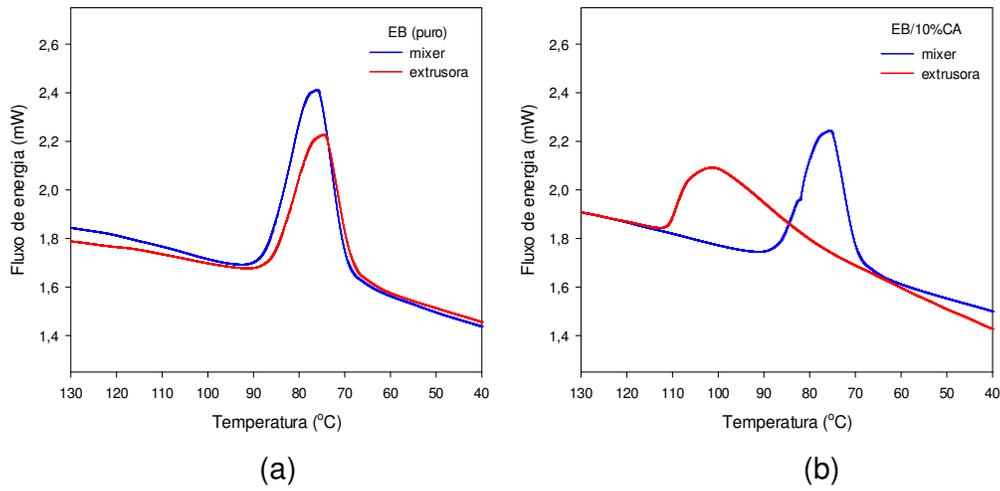


Figura 5. 17- Fluxo de energia em função da temperatura durante a cristalização para: a) PBAT/amido puro (EB) e b) PBAT/amido com 10% de casca de arroz (EB/10%CA) processados em misturador interno e extrusora.

Verifica-se que a cristalização a partir do fundido das amostras de PBAT/amido puro (Figura 5. 17a) não é significativamente afetada pelo processamento. Para as amostras com 10% de CA foi possível verificar uma variação no pico de cristalização entre os processamentos.

Analisando este evento para as amostras processadas na extrusora (Figura 5. 18) observa-se um aumento muito significativo na temperatura de cristalização que varia de 75°C (EB puro) para 101°C (EB/10%CA). Quanto à estrutura do pico, verifica-se um pico simétrico para a blenda e assimétrico para os compósitos. Comparando os picos correspondentes para as composições com 10%, 20% e 30% de casca de arroz, observa-se que o aumento no teor de carga não afeta significativamente o evento de cristalização a partir do fundido, seja na temperatura de cristalização ou na estrutura do pico. O mesmo comportamento, em menor intensidade, foi observado para a fusão no segundo aquecimento (Figura 5. 19), onde o EB puro apresentou uma temperatura de fusão de 130°C e as demais formulações de 125°C.

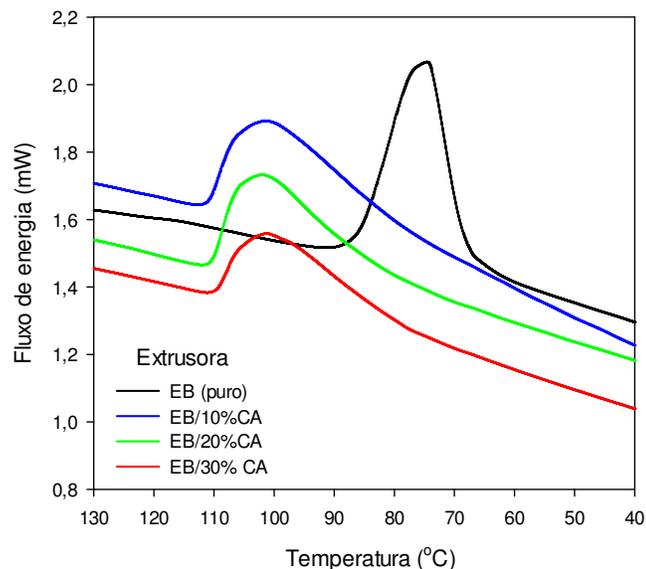


Figura 5. 18- Efeito do teor de carga na cristalização a partir do fundido para compósitos PBAT/amido/CA processados na extrusora

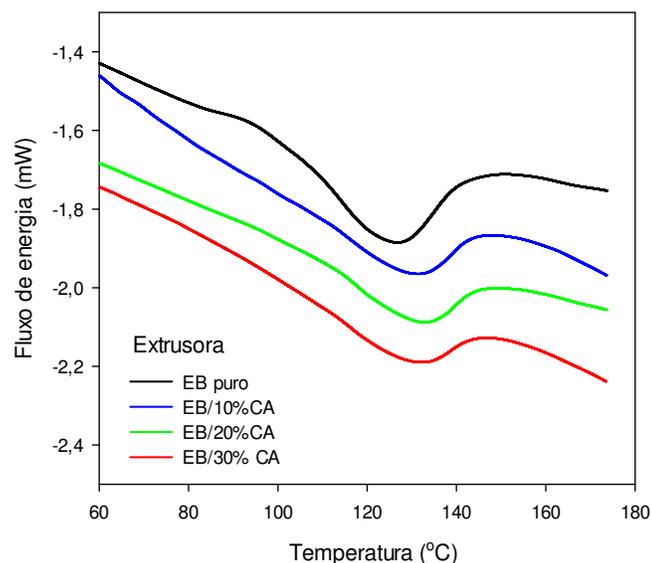


Figura 5. 19- Efeito do teor de carga na segunda fusão para compósitos PBAT/amido/CA processados na extrusora.

Os dados de DSC foram analisados utilizando o software INTEGRAL, desenvolvido na UFCG. Através deste programa foi possível analisar

quantitativamente as curvas da matriz e dos compósitos possibilitando avaliar a influência do processamento e do teor de carga nos sistemas.

A cristalinidade relativa (x) ou fração do polímero cristalizada em função do tempo (t) é dada pela área entre a curva (J) e uma linha de base virtual (J_0), definida como a reta entre os pontos inicial e final:

$$x(t) = \frac{1}{E_0} \int_{t_1}^t |J(t') - J_0(t')| dt' \quad (11)$$

onde:

$$E_0 = \int_{t_1}^{t_2} |J(t) - J_0(t)| dt \quad (12)$$

Onde $J(t)$ é o fluxo de energia entre a amostra e a vizinhança (sinal do DSC), $J_0(t)$ é a linha de base virtual durante o evento térmico em questão, E_0 (área entre o pico J e a linha base J_0) é a energia total liberada durante o evento exotérmico de cristalização, e t_1 e t_2 são os tempos inicial e final do evento.

Os tempos inicial e final de cada evento térmico são estimados através de uma linha de base virtual no início e fim de cada pico, endotérmico para fusão e exotérmico para cristalização. Na determinação realizada neste trabalho foram traçadas linhas de base reais antes e depois de cada pico. O ponto inicial foi escolhido como o menor tempo em que o sinal do DSC se afasta da linha de base anterior; o ponto final o menor tempo em que o sinal de DSC se confunde novamente com a linha de base posterior.

Para testes não isotérmicos a uma taxa de aquecimento ϕ constante, a temperatura (T) é uma função linear do tempo (t):

$$T = T_0 \pm \phi(t - t_0) \quad (13)$$

Onde, $\phi = |dT/dt|$ é a taxa de aquecimento ($dT/dt > 0$) ou resfriamento ($dT/dt < 0$), constante durante o processo de fusão ou cristalização, e T_0 é a temperatura

no tempo t_0 . Gráficos em função do tempo ou da temperatura diferem somente por um fator de escala.

Pode-se definir também o tempo desde o início do evento como:

$$\tau = t - t_1 \quad (14)$$

e x (cristalinidade relativa) pode ser expressa tanto em termos do tempo de início do evento τ quanto em termos da temperatura T :

$$T = T_1 + \phi\tau \quad (15)$$

Onde, T_1 é a temperatura no início do evento ($\tau = 0$) e $\phi = |dT/dt|$ é a taxa de aquecimento ou resfriamento (constante).

Os processos de mudança de fase podem ser caracterizados através de diversos parâmetros obtidos a partir das curvas de fluxo de energia ou fração convertida em função do tempo ou temperatura. Estas representações são igualmente válidas e são utilizadas para visualizar diferentes características do sistema em estudo. A representação em função da temperatura permite avaliar as temperaturas e intervalos de temperatura em que ocorre a fusão ou a cristalização. A representação em função do tempo permite avaliar os intervalos de tempo necessários para completar a fusão e cristalização, vinculados à cinética dos processos de mudança de fase (Cipriano,2012).

A Figura 5.20 mostra as curvas de $x_c(T)$, ou seja, fração de material cristalizada, para as formulações estudadas. Para minimizar a incerteza associada com a determinação (visual) do ponto final do evento, utilizou-se como critério de fim de evento, a temperatura em quem 99% do polímero cristalizável encontra-se fundido.

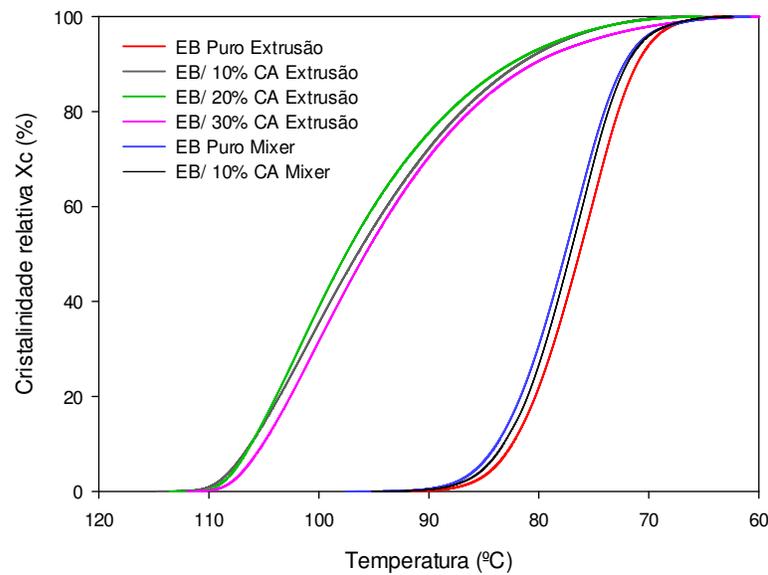


Figura 5. 20- Fração cristalizada durante o resfriamento como função da temperatura para formulações de PBAT/amido e casca de arroz.

Visando um detalhamento dos dados obtidos na cristalização das formulações, realizou-se a normalização dos picos de cristalização. O fluxo de energia normalizado é avaliado através da divisão da “altura” do pico $|J - J_0|$ pela área total do mesmo. Diferenciando a Equação (11) e considerando $J(t_1) = J_0(t_1)$, tem-se:

$$c(t) = \frac{dx}{dt} = \frac{|J(t) - J_0(t)|}{E_0} \quad (16)$$

Onde c é a taxa de cristalização. A Figura 5. 21 mostra a taxa de cristalização em função do tempo para as amostras analisadas.

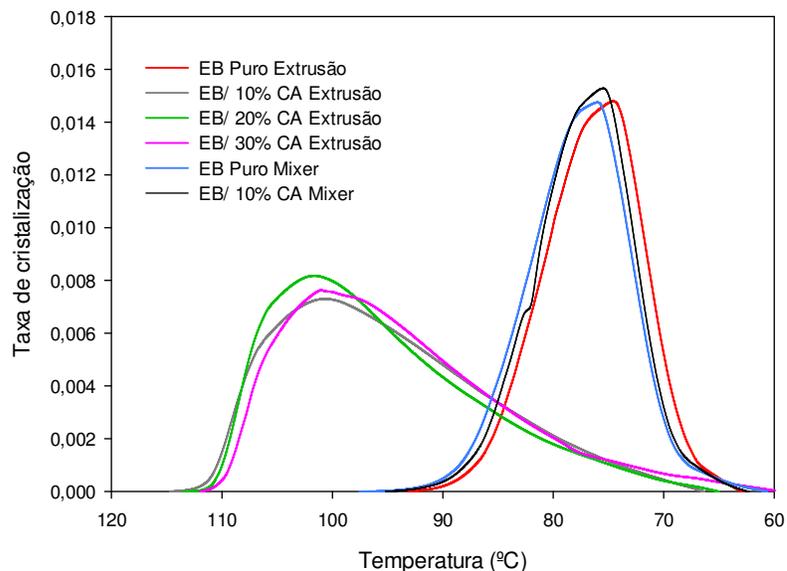


Figura 5. 21- Taxa de cristalização em função do tempo para formulações de PBAT/amido e casca de arroz.

Verifica-se que, nas formulações com casca de arroz processadas na extrusora, o processo de cristalização é iniciado em uma temperatura mais elevada do que nas demais formulações (Figura 5.20). No resfriamento, isto implica em uma cristalização antecipada (mais precoce ou mais cedo). No entanto, verificou-se que estas formulações apresentaram cristalização mais lenta, como observado na taxa de cristalinidade (Figura 5. 21). As formulações preparadas no mixer e os polímeros puros apresentam uma taxa de cristalinidade maior.

A taxa máxima de cristalização (c_{max}) foi avaliada no pico do gráfico c versus t .

A energia absorvida ou liberada durante os processos de transformação de fase são parâmetros importantes. Estas são avaliadas através da determinação do calor latente específico (por unidade de massa) ou entalpia de fusão ou cristalização, a depender do evento.

Para a cristalização tem-se que o calor latente de cristalização por unidade de massa do polímero cristalizável (ΔH_c) é avaliado como:

$$\Delta H_c = \frac{E_0}{w_p m_s} \quad (17)$$

Onde m_s é a massa de amostra e w_p é a fração mássica de polímero cristalizável.

O intervalo de tempo necessário para alcançar 50% da cristalização a partir do início do evento é bastante utilizado na literatura para avaliação dos parâmetros cinéticos de cristalização. Esta medida é dada através da determinação do $\tau_{1/2}$ (tau), avaliado como:

$$\tau_{1/2} = t_{x=50\%} - t_{x=0,1\%} \quad (18)$$

As Tabelas 5.11 e 5.12 resumem os resultados termodinâmicos e cinéticos da cristalização para as amostras avaliadas por DSC.

Tabela 5. 11- Resultados DSC para amostras PBAT/amido com casca de arroz obtidas por extrusão.

	EB Puro	EB/10%CA	EB/20%CA	EB/30%CA
Intervalo de cristalização (°C)	62,8/93,2	66,4/114,5	65,1/113,5	59,5/111,8
Temperatura do pico de cristalização (°C)	74,6	100,7	101,6	101,0
Taxa máxima de cristalização (s ⁻¹)	0,015	0,007	0,008	0,008
Calor latente de cristalização (kJ/kg)	5,8	6,5	6,6	6,0
Variação de temperatura entre 99% e 1% de cristalização (°C)	20,5	38,2	37,9	41,9
Tempo para 50% de cristalização (min)	1,419	1,555	1,339	1,464

Tabela 5. 12- Resultados DSC para amostras PBAT/amido com casca de arroz obtidas em misturador interno.

	EB Puro	EB/10%CA
Intervalo de cristalização (°C)	60,7/97,35	62,41/94,91
Temperatura do pico de cristalização (°C)	76,04	75,52
Taxa máxima de cristalização (s ⁻¹)	0,015	0,015
Calor latente de cristalização (kJ/kg)	7,73	5,95
Varição de temperatura entre 99% e 1% de cristalização (°C)	22,43	21,38
Tempo para 50% de cristalização (min)	1,519	1,491

Para as amostras obtidas na extrusora observa-se uma variação significativa da temperatura de cristalização quando adicionada casca de arroz nos compósitos. A temperatura de cristalização teve um aumento de 35% quando adicionada 10% de fibra, o que representa um efeito nucleante da casca de arroz nos compósitos obtidos por este tipo de processamento. Durante a extrusão o grau de dispersão da carga possivelmente foi maior do que durante o processamento no misturador interno. O tamanho de partícula de uma fração significativa da carga pode ter sido reduzido para níveis em que funcionou efetivamente como agente nucleante durante o processo de cristalização a partir do fundido. Isso não aconteceu durante o processamento no misturador. Cabe assinalar que as partículas muito grandes (em relação ao tamanho das macromoléculas) não funcionam como agentes nucleantes eficientes.

Termogravimetria (TG)

A Figura 5.22 mostra as curvas de perda de massa em função da temperatura para as amostras de PBAT-amido/casca de arroz processadas no misturador interno.

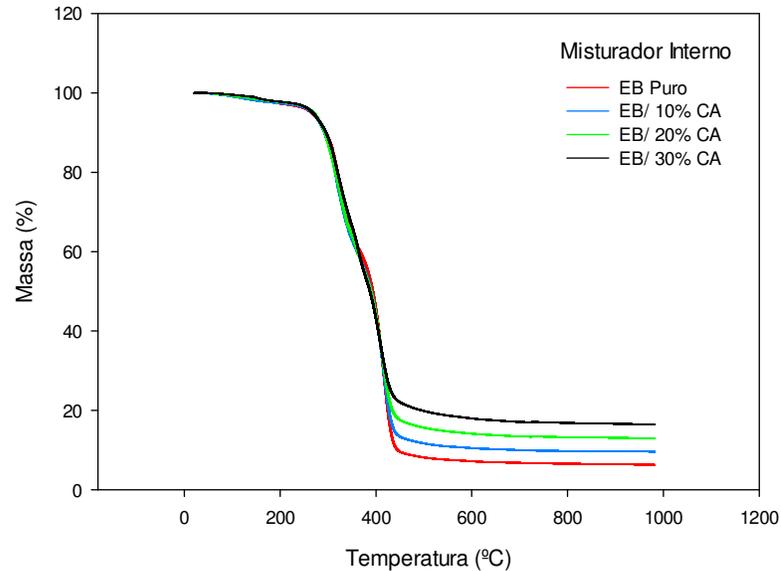


Figura 5. 22- Curvas termogravimétrica de compósitos PBAT/amido/casca de arroz obtidos em misturador interno

Para o PBAT/amido puro processado, assim como antes do processamento, observou-se cinco etapas de perda de massa. A primeira etapa, correspondente a decomposição do amido, ocorre entre 125 e 226°C. Observa-se, nesta etapa, uma perda de massa de 2,2% que acontece em baixa taxa de decomposição (0,4%/min). Nas condições desta amostra, processada a 170°C, espera-se que a umidade tenha sido eliminada durante o processamento. Sendo assim, nesta etapa de decomposição pode ocorrer também a eliminação de uma pequena fração de água ligada fortemente ao amido. Nas etapas II, III e IV, que acontecem entre 226 e 424°C é onde ocorre a eliminação de 77% da massa, estas etapas acontecem em diferentes taxas de decomposição, sendo mais rápida a etapa IV. Assim como descrito na

seção 5.1.1, possivelmente na etapa II temos à degradação do amido e na etapa IV ocorre o início da degradação do PBAT. Acima de 424°C tem-se uma etapa de decomposição lenta (0,5%/min) que corresponde a eliminação de 13,3% de massa, nesta etapa ocorre à degradação completa do PBAT. Até 975°C acontece a formação de 7,1% de resíduo, possivelmente carbonáceo-resinoso.

Os resultados numéricos, para a blenda pura e para os compósitos obtidos em misturador interno estão apresentados na Tabela 5. 13.

Tabela 5. 13 – Dados numéricos da termogravimetria do PBAT-amido/casca de arroz processados no misturador interno

Sistemas	Etapa	T ₁ - T ₂ (°C)	Δm (%)	Δm/Δt (%/min)
EB Puro	I	125-226	2,2	0,4
	II	226-344	31,4	5,5
	III	343-395	17,8	7,4
	IV	395-424	28,2	20,1
	V	424-975	13,3	0,5
				Resíduo: 7,1%
EB/ 10%CA	I	75-263	4,3	0,5
	II	263-339	29,2	8,0
	III	339-394	19,2	7,2
	IV	394-420	23,9	19,3
	V	420-979	12,9	0,5
				Resíduo: 10,4%
EB/ 20%CA	I	89-226	2,9	0,4
	II	251-340	30,0	7,1
	III	340-392	19,8	7,7
	IV	391-422	21,2	15,0
	V	422-980	12,6	0,5
				Resíduo: 13,5%
EB/ 30%CA	I	86-233	2,8	0,4
	II	233-346	28,0	5,2
	III	346-392	21,7	9,9
	IV	392-422	18,3	13,1
	V	422-979	13,0	0,5
				Resíduo: 16,2%

As curvas de TG das amostras com casca de arroz é uma sobreposição dos componentes presentes nos compósitos. Verificaram-se cinco etapas de decomposição que não se alteraram com o aumento da concentração de casca de arroz. Observou-se apenas, com o aumento de concentração da casca, a formação de maior quantidade de resíduo gerada devido ao aumento da concentração de sílica.

Nos compósitos, a etapa I pode ser atribuída à eliminação de umidade presente na casca de arroz, a liberação de voláteis presentes no amido e o início da sua decomposição. Nesta etapa também acontece o início da eliminação de hemicelulose, lignina e celulose presente na casca de arroz. Na etapa II ocorre a degradação do amido e início da decomposição do PBAT. A completa eliminação dos componentes da casca de arroz e a eliminação do PBAT ocorrem nas etapas III e IV. Na última etapa verifica-se uma decomposição com formação de resíduo.

A Figura 5.23 mostra as curvas termogravimétricas para os compósitos processados na extrusora. Observa-se que o tipo de processamento não alterou a estabilidade térmica dos sistemas estudados. As etapas de decomposição do polímero puro e dos compósitos acontecem em faixas de temperaturas e velocidades semelhantes às apresentadas pelos compósitos obtidos em misturador interno.

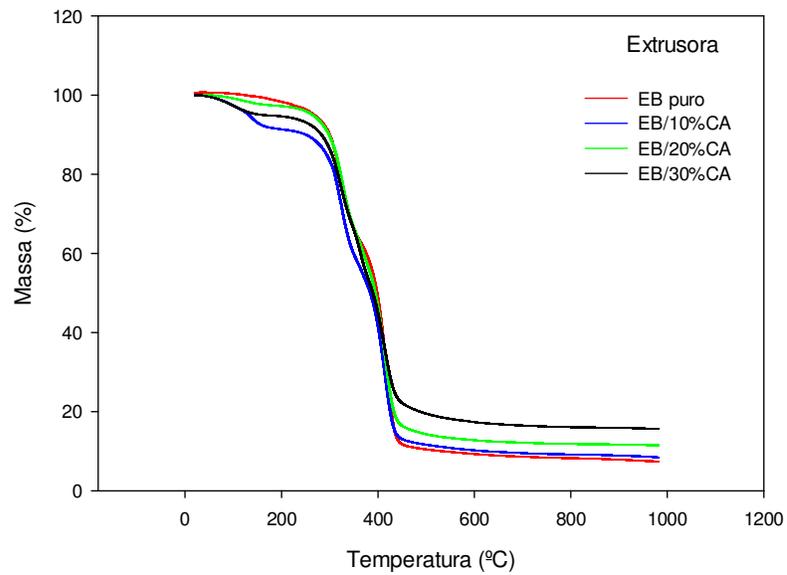


Figura 5. 23- Curvas termogravimétrica de compósitos PBAT/amido/casca de arroz obtidos em extrusora.

Tabela 5. 14 - Dados numéricos da termogravimetria do PBAT-amido/casca de arroz processados no extrusora

Sistemas	Etapa	T ₁ - T ₂ (°C)	Δm (%)	Δm/Δt (%/min)
EB Puro	I	128-293	4,4	0,5
	II	293-346	29,2	11,0
	III	346-392	10,1	4,4
	IV	392-436	45,8	20,8
	V	392-980	2,9	0,1
				Resíduo: 7,6%
EB/ 10%CA	I	142-288	7,1	1,0
	II	288-337	22,3	9,2
	III	337-394	19,4	7,2
	IV	394-419	22,3	14,8
	V	419-980	16,5	0,6
				Resíduo: 12,5%
EB/ 20%CA	I	85-226	5,4	0,6
	II	226-343	25,8	7,6
	III	343-390	16,3	7,1
	IV	390-423	26,3	17,5
	V	423-980	13,0	0,5
				Resíduo: 13,2%
EB/ 30%CA	I	62-251	6,0	0,6
	II	251-339	25,0	5,9
	III	339-362	27,7	7,3
	IV	362-422	11,3	14,1
	V	422-977	13,6	0,5
				Resíduo:16,4 %

5.3.3. Propriedades mecânicas

Tração

Na Figura 5. 24 e Tabela 5. 15 temos os resultados de resistência a tração para os compósitos obtidos em misturador interno e por extrusão em função da concentração de casca de arroz. As curvas tensão-deformação das amostras ensaios estão no Apêndice 4.

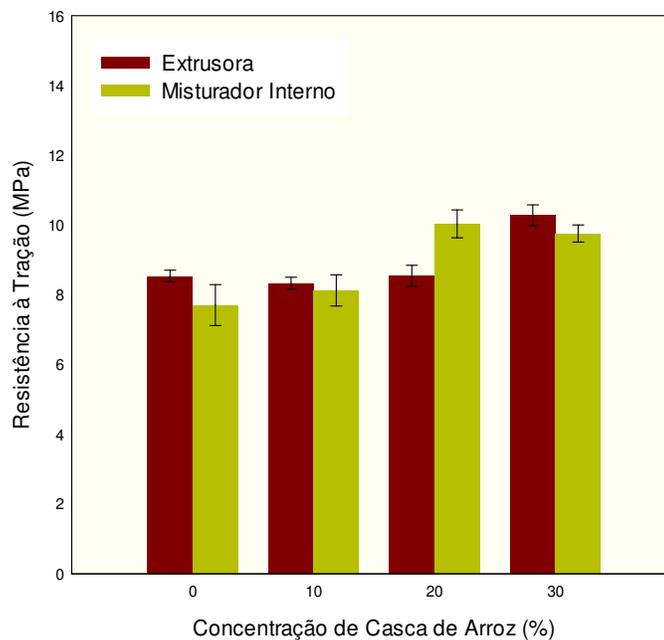


Figura 5. 24 - Resistência à tração para compósitos PBAT-amido/casca de arroz

Tabela 5. 15 - Resistência à tração para compósitos PBAT-amido/casca de arroz

Compósitos	Resistência a Tração (Mpa)	
	Misturador Interno	Extrusora Dupla rosca
EB Puro	7,70 ± 0,59	8,54 ± 0,16
EB/10%CA	8,13 ± 0,45	8,34 ± 0,17
EB/20%CA	10,03 ± 0,40	8,55 ± 0,30
EB/30%CA	9,76 ± 0,25	10,28 ± 0,30

Observou-se um moderado aumento da resistência à tração com o teor de carga: a resistência de compósitos com 30% de carga é aproximadamente 25% maior que a resistência à tração do PHB puro. O mesmo comportamento e valores semelhantes foram observados para amostras processadas no misturador interno e na extrusora de dupla rosca. O desvio padrão médio dos dados foi de 4%.

Este comportamento pode ser associado a boa adesão entre os constituintes do compósito. A morfologia da superfície de fratura destes compósitos (Figura 5.25) mostra uma boa molhabilidade da casca de arroz com a matriz, proporcionando transferência de esforço da matriz para a carga, resultando em um aumento da resistência a tração. Fibras de celulose, oriundas de eucalipto, também apresentaram boa adesão com o ecobras. Nestes compósitos obteve-se um aumento de 150% na resistência a tração com 12,5% de fibra (Bonse & Larroza, 2012).

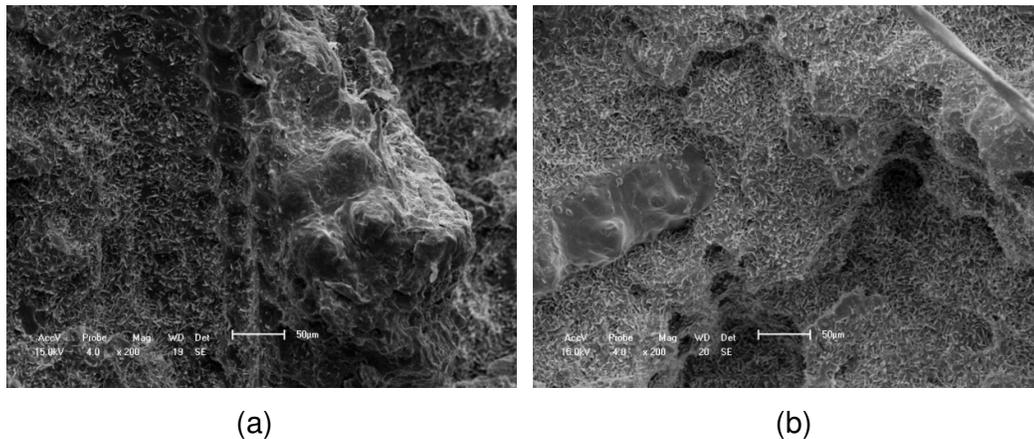


Figura 5. 25 – Interface de compósito obtido em Misturador Interno: a) EB/20% CA; b)EB/30%

Flexão

O módulo elástico dos compósitos foi determinado através de ensaio de flexão em três pontos. A Figura 5. 26 e Tabela 5. 16 apresentam os resultados.

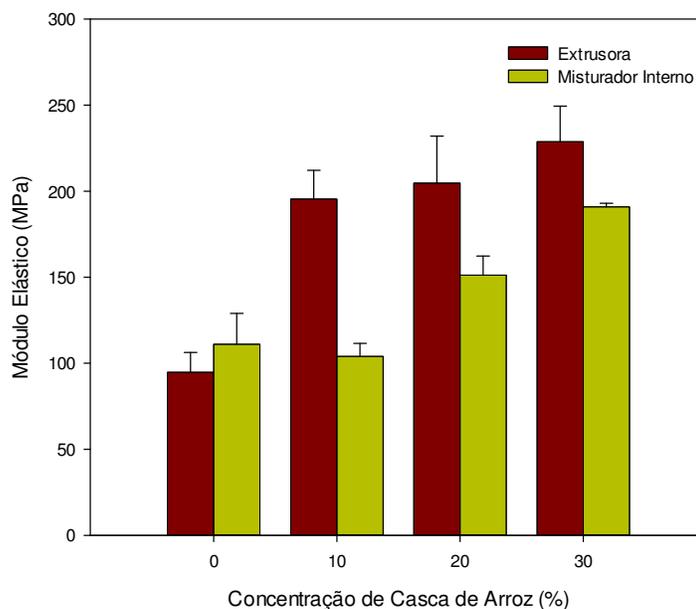


Figura 5. 26- Módulo elástico para compósitos PBAT-amido/casca de arroz

Tabela 5. 16 - Módulo elástico para compósitos PBAT-amido/casca de arroz

Compósitos	Módulo Elástico em Flexão (Mpa)	
	Misturador Interno	Extrusora Dupla rosca
EB Puro	111,02 ± 17,98	94,74 ± 11,53
EB/10%CA	103,96 ± 7,53	195,46 ± 16,66
EB/20%CA	151,27 ± 11,04	204,71 ± 27,34
EB/30%CA	190,93 ± 2,09	228,75 ± 20,69

Observou-se um significativo aumento do módulo elástico em flexão com o teor de carga: o módulo elástico em compósitos com 30% de carga foi aproximadamente o dobro do módulo elástico do Ecobras puro. Porém, a característica mais notável foi a diferença de comportamento entre o módulo dos compósitos processados no misturador e na extrusora.

O módulo elástico determinado nas amostras da blenda pura é semelhante para o material processado no misturador e na extrusora. Porém, tanto o comportamento quanto os valores do módulo são significativamente diferentes para as amostras de compósitos PBAT-amido/casca de arroz processadas nos dois equipamentos.

Nos compósitos processados no misturador interno o módulo aumenta mais ou menos linearmente com a carga, sendo 80% maior nos compósitos com 30% de carga em relação ao módulo para o PBAT-amido sem casca de arroz.

O módulo dos compósitos com 10% de carga processados na extrusora de dupla rosca é o dobro do módulo da matriz pura, mas o aumento de carga de 10% para 30% resulta um aumento adicional no módulo de 15%.

O módulo elástico dos compósitos processados na extrusora foi sempre maior que o módulo dos compósitos processados no misturador: 92% maior em compósitos com 10% de carga, e 38% maior em compósitos com 30% de carga. Estas diferenças são significativas quando comparadas com o desvio médio observado de 9% nos valores do módulo.

Uma possível explicação para o fenômeno observado, é que no processamento dos compósitos na extrusora o grau de dispersão da carga foi maior que no processamento no misturador interno, consistente com as elevadas energias específicas observadas. Esta interpretação é consistente como a marcante diferença na temperatura de cristalização observada nos compósitos processados na extrusora, em relação tanto aos compósitos processados no misturador quanto à temperatura de cristalização da matriz pura processada nos dois tipos de equipamento.

Impacto

A Figura 5. 27 e a Tabela 5. 17 apresentam os resultados de resistência ao impacto para os compósitos PBAT-amido/casca de arroz obtidos em misturador interno e por extrusão.

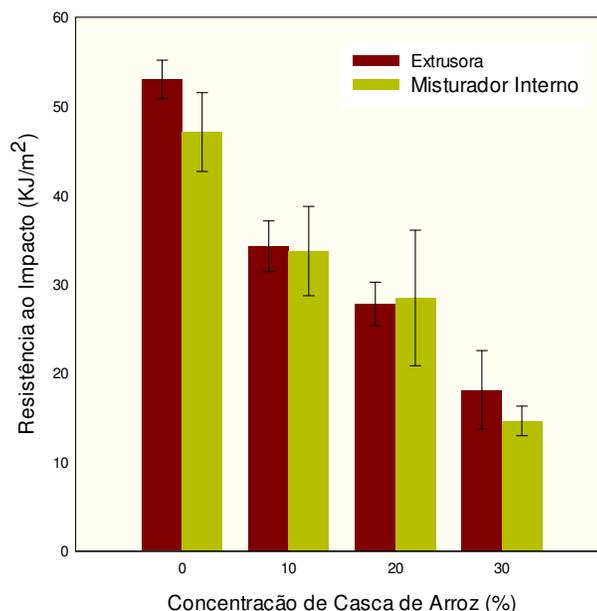


Figura 5. 27- Resistência ao impacto dos compósitos PBAT-Amido/Casca de Arroz.

Tabela 5. 17 - Resistência ao impacto dos compósitos PBAT-Amido/Casca de Arroz

Compósitos	Resistência ao Impacto (KJ/m²)	
	Misturador Interno	Extrusora Dupla rosca
EB Puro	47,11 ± 4,43	53,02 ± 2,16
EB/10%CA	34,27 ± 2,85	34,27 ± 2,85
EB/20%CA	28,46 ± 7,62	27,79 ± 2,44
EB/30%CA	14,64 ± 1,66	18,12 ± 4,42

Observou-se um significativo decréscimo (praticamente linear) da resistência ao impacto com o teor de carga: a resistência de compósitos com 30% de carga é aproximadamente 33% da resistência ao impacto da blenda PBAT-amido puro. O mesmo comportamento e valores foram observados para amostras processadas no misturador interno e na extrusora de dupla rosca.

5.3.4. Microscopia ótica (MO)

As Figuras 5.28 e 5.29 ilustram as micrografias óticas dos compósitos PBAT/amido/casca de arroz obtidos em misturador interno e extrusora.

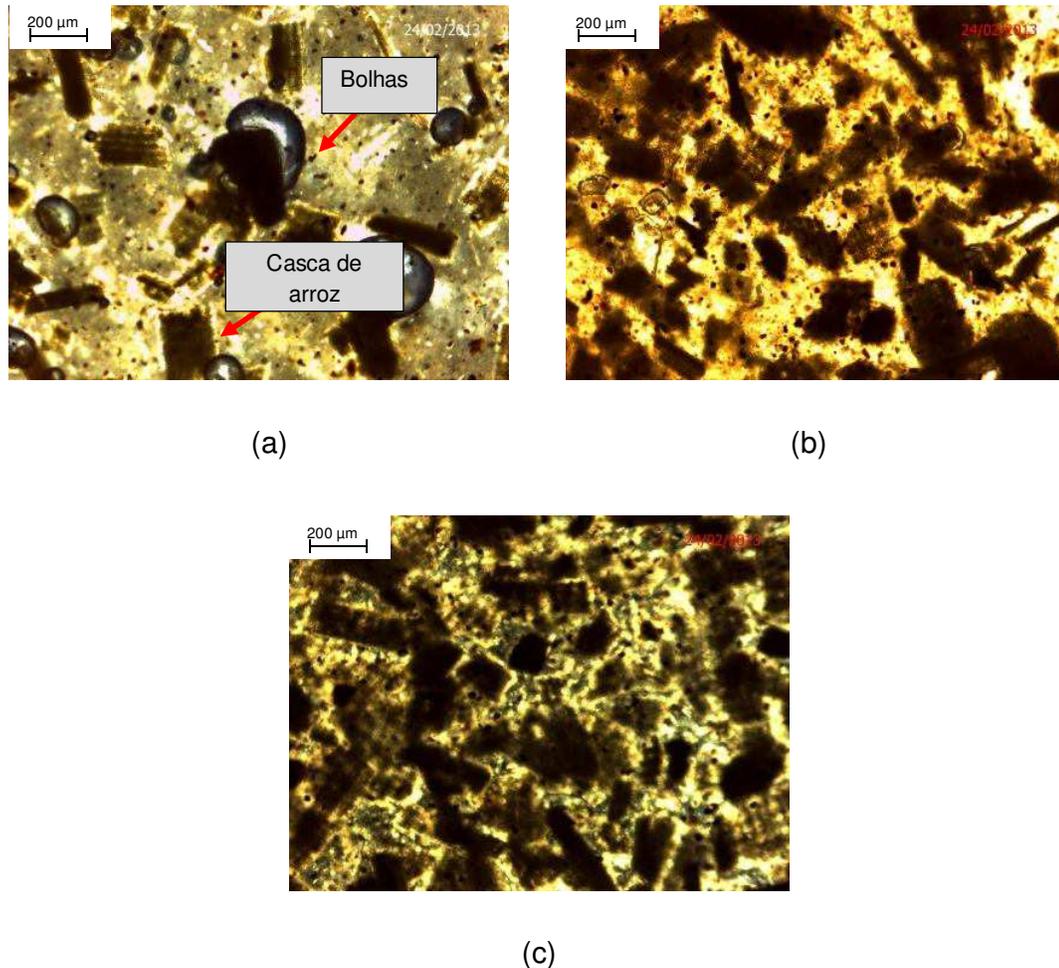


Figura 5. 28- Micrografias óticas de compósitos PBAT/amido/casca de arroz obtidos em misturador interno: a) 10% casca de arroz; b) 20% casca de arroz e c) 30% casca de arroz.

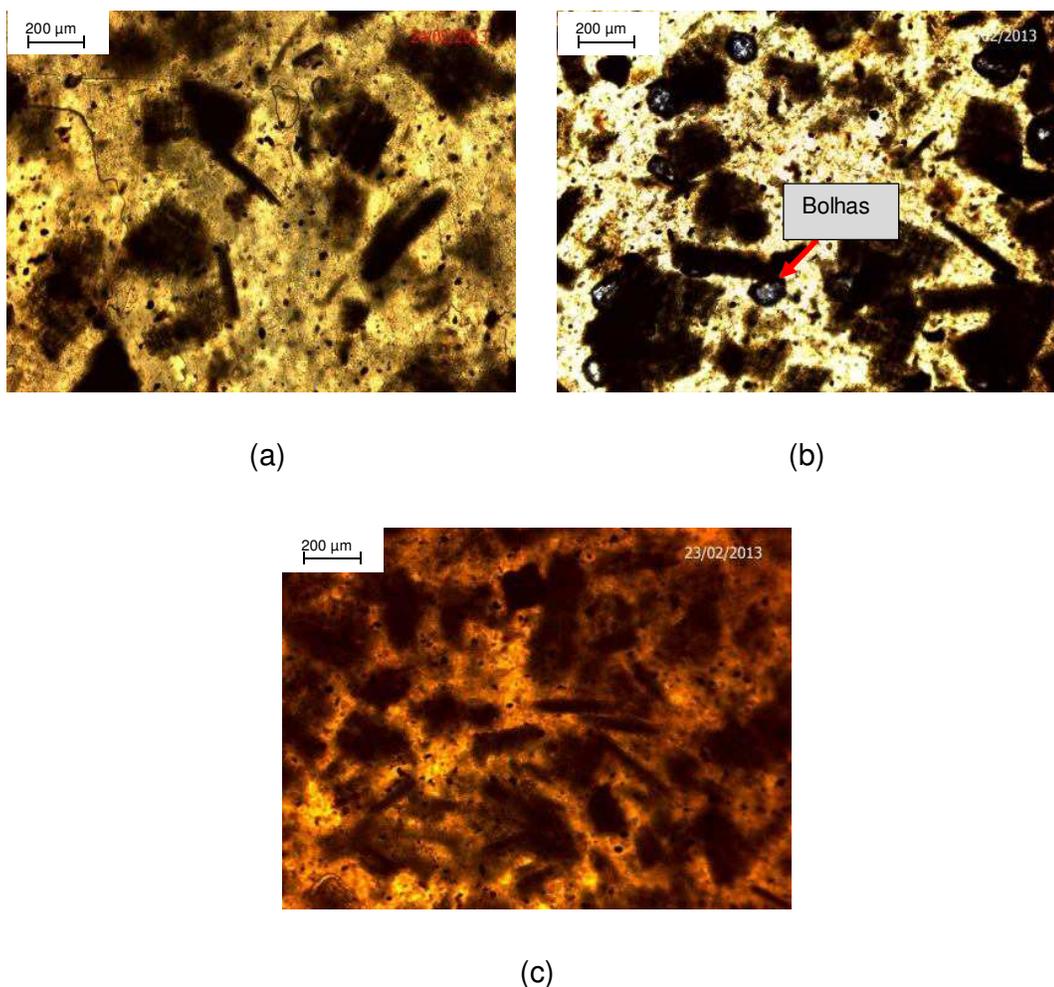


Figura 5. 29- Micrografias óticas de compósitos PBAT/amido/casca de arroz obtidos em extrusora: a) 10% casca de arroz; b) 20% casca de arroz e c) 30% casca de arroz.

Através das micrografias é possível verificar que o método de mistura não influencia significativamente a distribuição das partículas. Observa-se uma boa distribuição da carga na matriz, não tendo sido encontrados grandes aglomerados mesmo com as formulações com maior concentração de casca de arroz.

As partículas de casca de arroz encontram-se destacadas pela cor escura sobre a matriz de cor mais clara. Visualmente é possível verificar que a casca de arroz se encontra em vários tamanhos e que não existe redução nas suas dimensões mesmo com o aumento da concentração.

Em algumas micrografias (Figura 5.28a e Figura 5.29b) verificam-se algumas inclusões de cor mais clara com aspecto de bolhas. Possivelmente estas bolhas foram criadas durante o processo de prensagem dos pellets das misturas para obtenção do filme.

5.3.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As Figuras 5.30 e 5.31 apresentam as fotomicrografias dos compósitos de PBAT/amido/casca de arroz obtidos em misturador interno e extrusora com diferentes concentrações de casca de arroz.

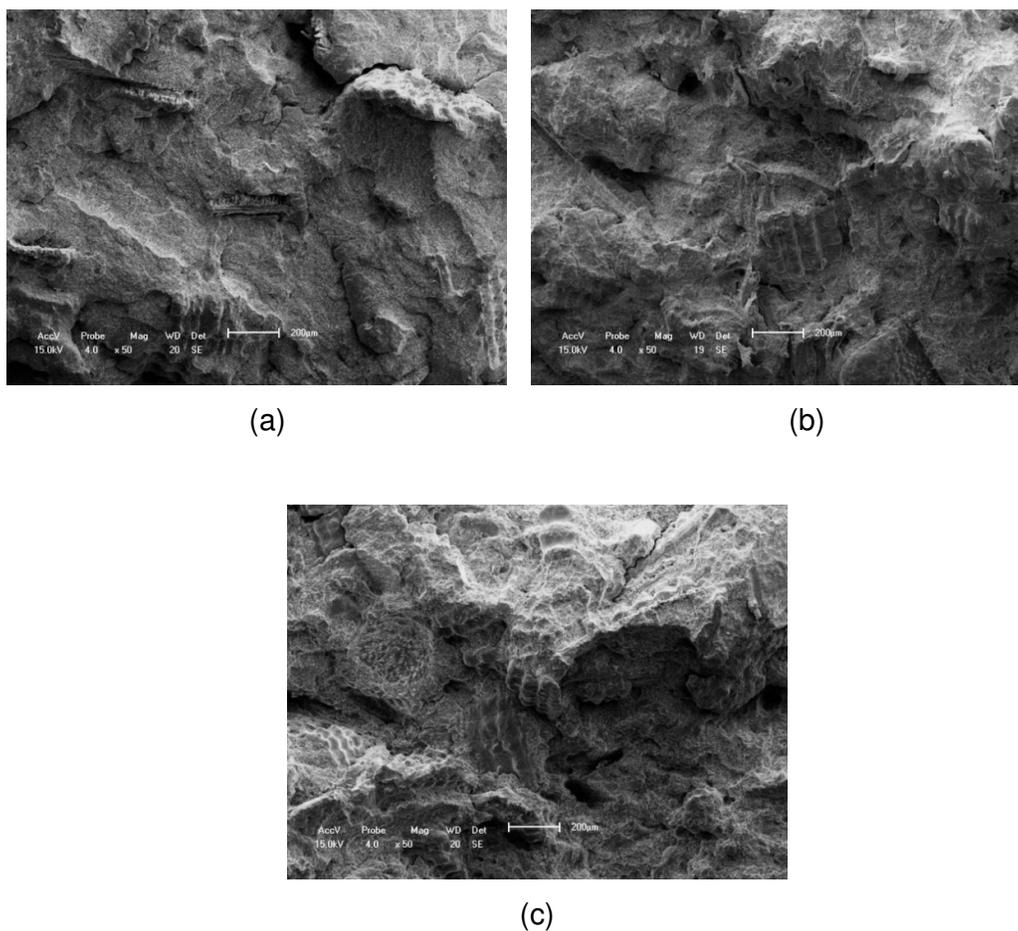


Figura 5. 30- Micrografias de compósitos PBAT/amido/casca de arroz obtidos em misturador interno com diferentes concentrações: a) 10% casca de arroz; b) 20% casca de arroz e c) 30% casca de arroz.

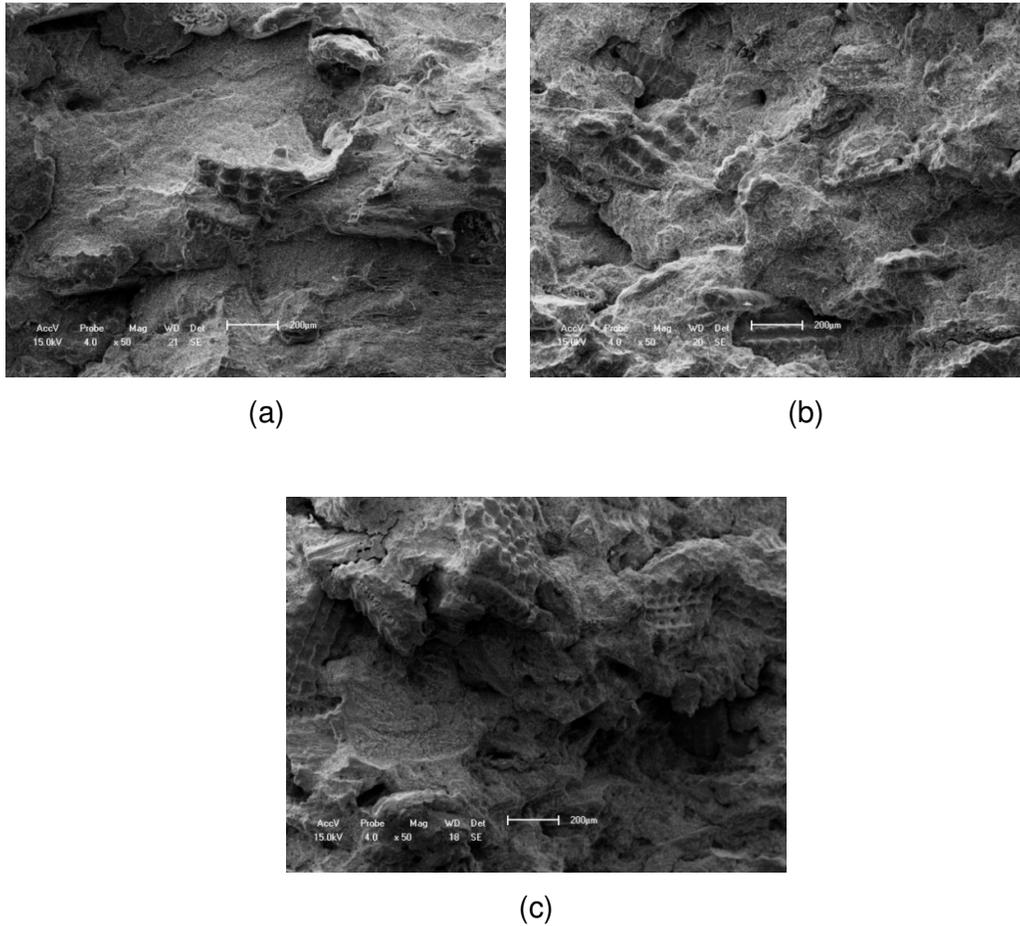


Figura 5. 31- Micrografias de compósitos PBAT/amido/casca de arroz obtidos em extrusora com diferentes concentrações: a) 10% casca de arroz; b) 20% casca de arroz e c) 30% casca de arroz.

Através destas imagens é possível verificar, em todas as formulações, a presença da casca de arroz de forma alongada e dispersa ao longo da matriz.

Diferentemente de outros trabalhos (Vieira, 2010; Alves et al. 2012; Someya et al. 2007), não foram observadas partículas de amido, que se apresentaram, nestes trabalhos na forma arredondada e dispersos no PBAT. Possivelmente, as condições de processamento utilizadas no presente trabalho foram suficientes para fundi-las formando uma única fase (Figura 5. 32).

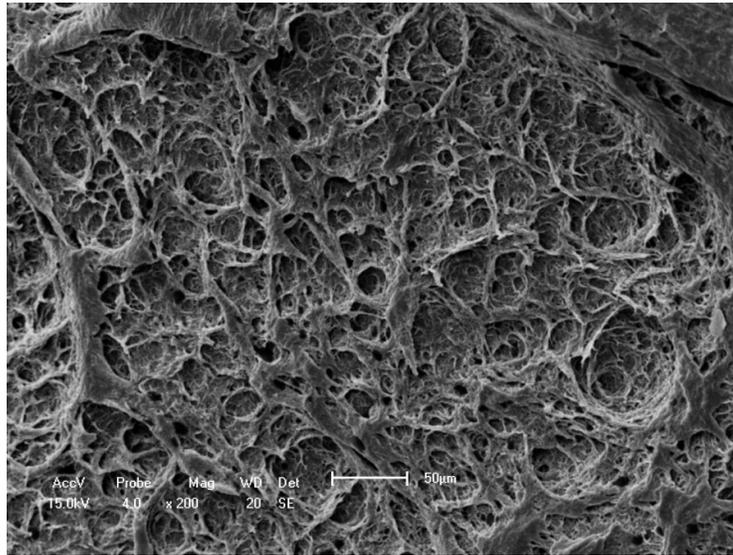


Figura 5. 32- Micrografia PBAT/amido puro processado em extrusora.

É possível verificar nas imagens duas situações opostas: uma interação significativa entre as fases e uma fraca adesão (Figura 5.33) em uma mesma composição. No entanto, de maneira geral, verifica-se uma boa molhabilidade das partículas de casca de arroz pela matriz polimérica, o que pode justificar os resultados mecânicos obtidos. Os resultados de resistência a tração, apresentados na seção 5.3.3, mostram um aumento desta propriedade quando adicionada casca de arroz. A boa interação entre as fases resulta em uma transferência de esforços da matriz para as fibras resultando em aumento desta propriedade.

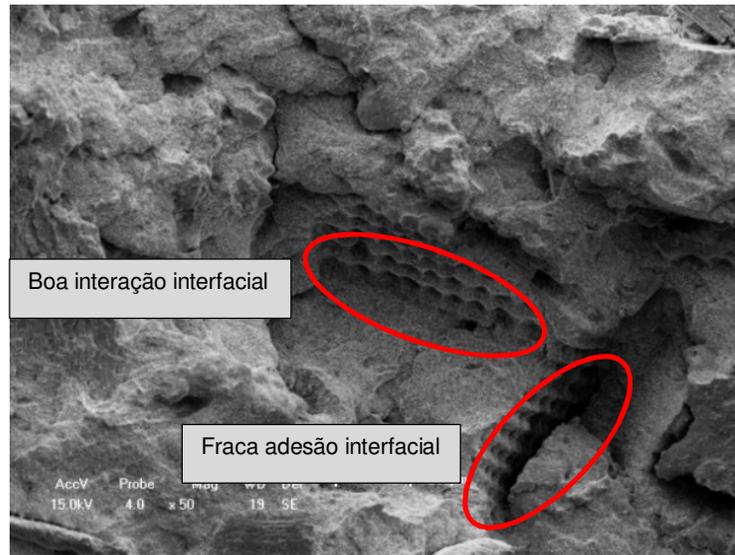


Figura 5. 33- Detalhe da interface de compósitos PBAT/amido com 10% de casca de arroz obtido em misturador interno.

O tipo de processamento não exerceu forte influencia na interação entre as fases do compósito. Conforme Figura 5.34 verifica-se que as partículas de casca de arroz apresentam boa interação com a matriz polimérica para os compósitos obtidos em misturador interno e extrusora.

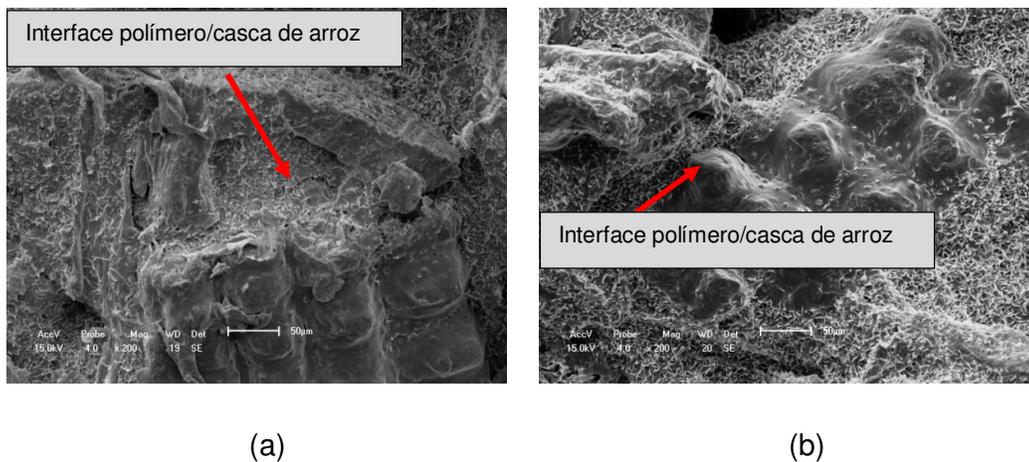


Figura 5. 34- Interface PBAT/amido/casca de arroz em compósitos com 20% de fibra processados em: a) Misturador interno; b) Extrusora.

5.3.6. Biodegradação

Perda de Massa

Os resultados de perda de massa para as amostras submetidas à biodegradação em solo simulado estão apresentados na Figura 5.35. Ao contrário do esperado, foi observado um aumento de massa após 7 dias de enterro das amostras. Acredita-se que esse aumento de peso esteja relacionado a uma absorção inicial de água por parte das amostras. Em tempos mais longos, como esperado, verificou-se uma redução progressiva de massa das amostras, o que foi atribuído à biodegradação. Segundo estudos realizados por Witt et al. (2001) a biodegradação do PBAT praticamente se completa (99,9%) decorridos 22 dias de enterro em solo. A biodegradação sofrida pelo PBAT/amido, no estudo aqui apresentado, foi bem mais lenta. No caso aqui exposto, após 30 dias de enterro em solo simulado, a perda de massa observada foi de aproximadamente 10% e, após 180 dias, foi entre 25 e 30%. Acredita-se que os motivos para as discrepâncias observadas estejam relacionados às condições experimentais adotadas. O estudo reportado por Witt foi realizado a uma temperatura de 55°C e num meio isolado com microrganismos específicos, enquanto no estudo aqui reportado, as condições experimentais foram menos agressivas, com temperaturas entre 30 e 35°C, umidade média de 25% e sem a inoculação de microrganismos específicos.

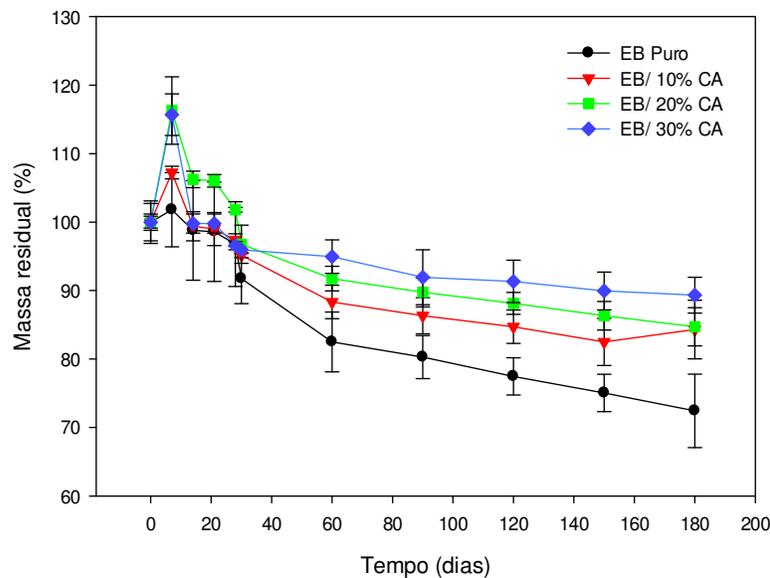


Figura 5. 35 - Perda de massa para em função do tempo de biodegradação em solo.

Os resultados indicam que a perda de massa foi maior para o polímero puro, ou seja, os compósitos com casca de arroz mostraram-se mais resistentes à biodegradação do que a matriz polimérica pura. Completados 6 meses de enterro em solo, foram observadas reduções de massa médias de 27, 22, 17 e 15% para o PBAT/amido (Ecobras) puro e para os compósitos com 10, 20 e 30% de casca de arroz, respectivamente. Resultados semelhantes foram reportados por Vieira (2010) e Souza (2012), que relataram que a adição de fibra de coco e casca de mandioca ao Ecobras retardaram a biodegradação do composto quando comparada à da matriz pura.

Este comportamento foi verificado nas microscopias das amostras degradadas (Figura 5.36). Verifica-se que a biodegradação no intervalo de tempo estudado ocorre principalmente na matriz. Portanto, com a adição da casca de arroz, ocorreu uma perda de massa percentual menor nos compósitos, mesmo que tenha havido um aumento na biodegradação.

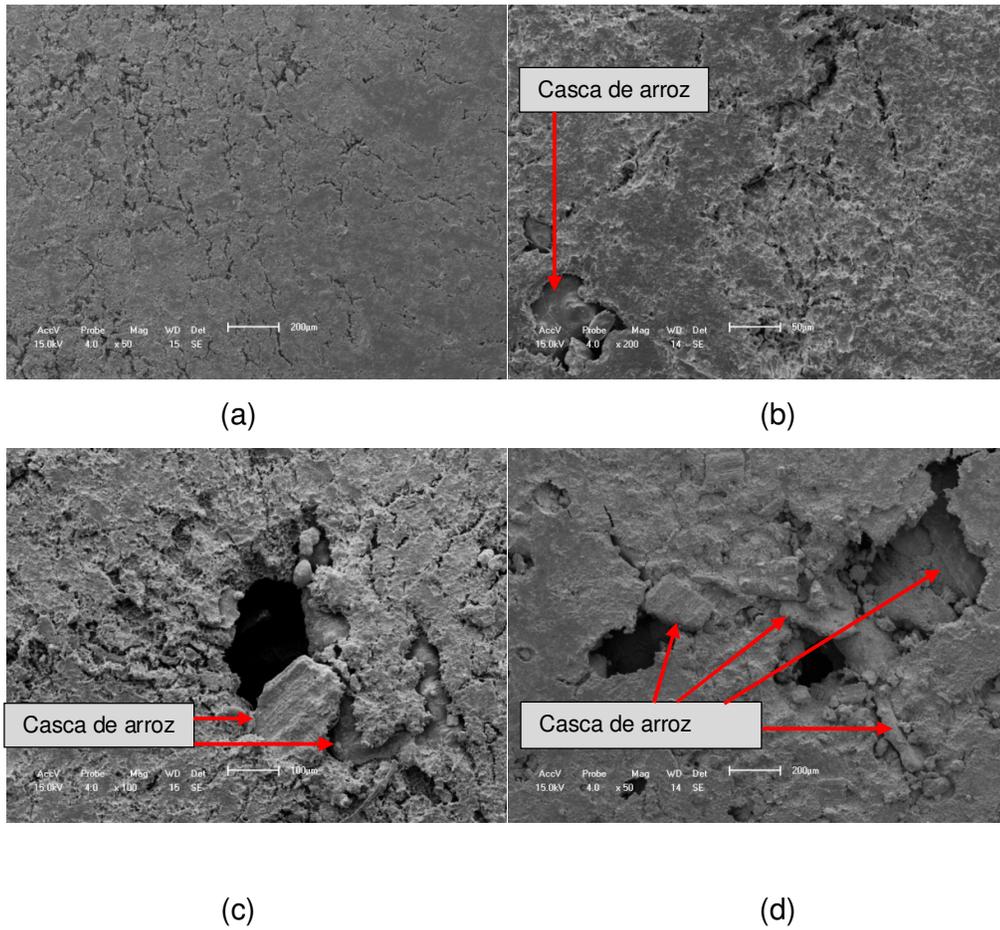


Figura 5. 36 – Morfologia de amostras do polímero puro e dos compósitos submetidos a biodegradação por 5 meses: a) EB Puro; b) EB/10% CA; c) EB/20%CA; d) EB/30%CA

Teste de Sturm

A Figura 5.37 apresenta os resultados da produção de CO₂.

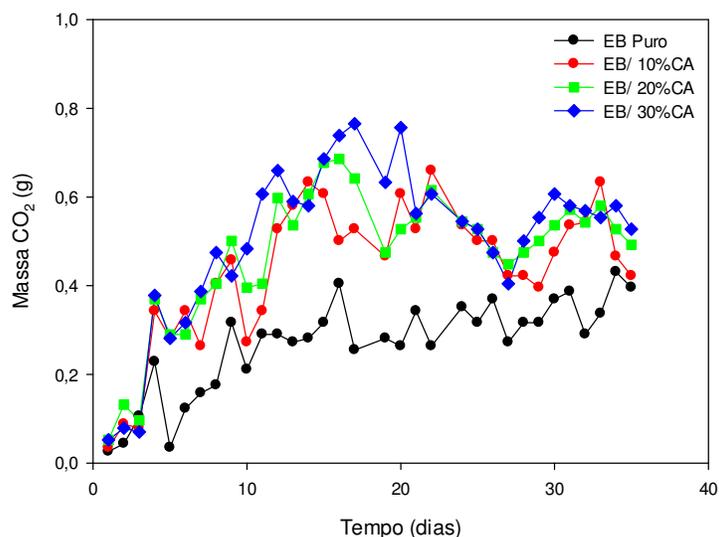


Figura 5. 37 – Produção de CO₂ em função do tempo de biodegradação para compósitos PBAT-amido/Casca de arroz.

Os resultados indicam que uma quantidade maior de CO₂ é liberada com a incorporação da casca de arroz e que o teor de CO₂ liberado parece aumentar ligeiramente com o teor de casca de arroz adicionada ao sistema. Para melhor apreciar os resultados obtidos com este ensaio, foi calculada a taxa de biodegradação das amostras ensaiadas durante 35 dias (Tabela 5.18).

Tabela 5. 18 – Taxa de biodegradação de compósitos PBAT-amido/casca de arroz

Amostras	Taxa de biodegradação (g de CO ₂ /dia)
EB puro	0,25
EB/10%CA	0,41
EB/20%CA	0,44
EB/30%CA	0,46

Apesar de não terem sido observadas variações significativas para taxa de biodegradação dos compósitos, esta tendeu a aumentar com o aumento da concentração de casca de arroz. A taxa de biodegradação do compósito com 30% de casca de arroz é praticamente duas vezes maior do que a do polímero puro.

Estudos realizados por Rosa & Filho (2003) mostram que a taxa de biodegradação do amido, avaliada através do teste de Sturm, torna-se maior após 110 dias. Segundo aqueles autores, a adição de amido em PHB, PHBV e PCL provocou aumento na taxa de biodegradação de todas as blendas. Esse aumento pode ser atribuído ao fato das ligações C-O-C presentes no amido serem mais facilmente hidrolisáveis e conseqüentemente biodegradáveis.

No ensaio realizado neste trabalho, a massa de CO₂ liberada pelos sistemas aumentou com a incorporação da casca de arroz, o que indica que a incorporação da casca de arroz acelera a biodegradação do sistema e que ambos, PBAT-amido e casca de arroz se degradam sob as condições experimentais adotadas quando da realização do teste de Sturm.

Não foram encontrados na literatura estudos envolvendo a biodegradação da casca de arroz nas condições desta pesquisa. No entanto, a literatura indica que a decomposição da casca de arroz só é possível em meio aeróbico na presença de certos fungos específicos. Sobre condições anaeróbicas, como é o caso da compostagem, a casca de arroz não vai decompor-se, permanece na sua forma original por longos períodos de tempo (Houston, 1972 citado por Peroni, 2012).

Os resultados obtidos com este teste indicam que o ambiente ao qual a amostra foi submetida no Teste de Sturm favorece também a decomposição dos constituintes (celulose, hemicelulose e lignina) da casca de arroz, acelerando assim a liberação de CO₂. Este processo de biodegradação foi favorecido pela diversidade da flora microbiana presente no solo (Figura 5.38). Verificaram-se colônias de fungos, bactérias e leveduras. A presença desses microrganismos mostra que o solo está viável para o estudo de biodegradação.



Figura 5. 38–Flora microbiana presente no solo

A investigação da população microbiana indicou que o solo utilizado no ensaio de perda de massa continha uma população microbiana pouco ativa. Possivelmente este comportamento deve-se a forma de armazenamento e condicionamento ao qual o solo utilizado no teste de perda de massa foi submetido. Após realização do choque térmico no solo, para realização do Teste de Sturm, os esporos passaram para a forma vegetativa e passaram a crescer e atuar na biodegradação.

O ensaio de perda de massa pode ter sido muito influenciado pela absorção de umidade (Figura 5.37). Para os compósitos, a umidade absorvida pela casca de arroz resultou em uma perda de massa menor. Portanto, neste caso, o ensaio de Sturm mostrou-se mais adequado para o estudo de biodegradação.

6. CONCLUSÕES

Através dos resultados obtidos observou-se que:

A secagem do polímero antes do processamento contribui para redução da degradação.

O aumento da concentração de casca de arroz nos compósitos não afetou o torque durante a mistura no misturador interno.

A adição de casca de arroz na blenda PBAT-amido processada em misturador interno praticamente não afetou o processo de cristalização. Por outro lado, nas amostras processadas em extrusora dupla-rosca, a adição de carga provocou aumento significativo na temperatura de cristalização, atribuível ao efeito nucleante causado pela maior dispersão da carga nas condições de processamento adotadas.

A estabilidade térmica dos compósitos não é afetada pelo tipo de processamento.

Análise de MEV indicam que as partículas de carga foram adequadamente molhadas pela matriz e que a adesão carga/matriz é boa, o que se refletiu nas propriedades mecânicas dos sistemas.

O módulo elástico dos compósitos foi afetado pelo tipo de processamento empregado, sendo maior para os sistemas processados em extrusora dupla-rosca. A resistência ao impacto diminuiu significativamente e a resistência a tração aumentou discretamente com o teor de casca de arroz, independente do tipo de processamento.

Os testes de biodegradação por perda de massa mostram que a presença de casca de arroz retarda a biodegradação em solo dos compósitos. A avaliação da biodegradação através de Teste de Sturm indicou uma maior produção de CO₂ para as amostras com casca de arroz, o que indica o favorecimento da degradação das amostras no ambiente ao qual o ensaio foi realizado.

A realização deste trabalho permitiu a obtenção de compósitos biodegradáveis com propriedades mecânicas satisfatórias. Os sistemas processados na extrusora dupla rosca permitem uma redução do ciclo de produção por injeção.

7. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

- Avaliar a influência das condições de processamento nas propriedades dos compósitos. Estudar o efeito do perfil e da velocidade da rosca durante a extrusão nas propriedades mecânicas dos compósitos;
- Utilizar tratamento químico na casca de arroz e avaliar a compatibilidade com a matriz;
- Ampliar os estudos sobre a degradação dos compósitos durante o processamento;
- Ampliar os estudos sobre o efeito da casca de arroz na cristalinidade dos compósitos. Realizar avaliação utilizando DSC em diferentes condições de ensaio;
- Avaliar a reciclabilidade dos compósitos PBAT-amido/casca de arroz;
- Estudar a influência do tamanho das partículas de casca de arroz nas propriedades mecânicas e de biodegradabilidade dos compósitos.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBERTSSON, A. C.; KARLSSON, S. **Chemistry and technology of biodegradable polymers**. Blackie, Glasgow, 7-17, 1994.

ALI, R.; IANNACE, S.; NICOLAIS, L. Effect of Processing Conditions on Mechanical and Viscoelastic Properties of Biocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, 88, 1637-1642, 2003.

ALVAREZ, V.; IANNONI, A.; KENNY, J.M; VAZQUEZ, A. Influence of Twin-Screw Processing Conditions on the Mechanical Properties of Biocomposites. **Journal of Composite Materials**, 39, 2023-2038, 2005.

ALVAREZ, V.A.; TEREZI, A.; KENNY, J.M.; VÁZQUEZ, A. Melt Rheological Behavior of Starch-Based Matrix Composites Reinforced With Short Sisal Fibers. **Polymer Engineering and Science**. 44, 10, 1907- 1914, 2004.

ALVES, T. S. Efeito do tipo de polipropileno e das condições de processamento na formação e propriedades de compósitos com argila organofílica. **Tese de doutorado**. Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, 2012.

ALVES, T. S.; PORTO, L. S.; CIPRIANO, P. B.; ALBUQUERQUE, A. R. A.; CANEDO, E. L.; CARVALHO, L. H. Desempenho e Caracterização de Compósitos Polímero/Babaçu. **Anais da Plastshow**, São Paulo, 2012.

ALVES, T.S. Nanocompósitos PP/Bentonita: Efeito das Condições de Processamento e Viscosidade da Matriz. **Dissertação de mestrado**. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2010.

ALVES, V. D. Produção e caracterização de biomateriais a partir de fibras naturais ou amidos com poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT). **Tese de doutorado**. Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos. Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007.

ANNUAL BOOK of **ASTM STANDARDS**, Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation of Plastic Materials Under Controlled Composting Conditions, D 5338-98.

ANNUAL BOOK of **ASTM STANDARDS**, Terminology relating to plastics, D 883, V 08. 01.

ARMESTO, L.; BAHILLOA, A.; VEIJONEN, K.; CABANILLAS, A.; OTERO, J. Combustion behaviour of rice husk in a bubbling fluidised bed. **Biomass and Bioenergy**, 23, 171-179, 2002.

AVÉROUS, L. Polylactoc Acid: synthesis, properties and applications. In: **Monomers, polymers and composites from renewable resources**. Oxford: Elsevier, 2008.

AVÉROUS, L.; BOQUILLON, N. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. **Carbohydrate Polymers**, 56, 111–122, 2004.

AVÉROUS, L.; LE DIGABEL, F. Properties of biocomposites based on lignocellulosic fillers. **Carbohydrate Polymers**, 66, 480–493, 2006.

BARBOSA, J. D. V.; AZEVEDO, J. B.; SANTOS, Z. I. G.; FARIAS R. F.; OLIVEIRA, V. C. S. Avaliação das propriedades mecânicas e da biodegradação de biocompósitos PHB/casca de arroz. In: **Anais do 20º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Joinville, 2012.

BARNES, H. A.; HUTTON, J. F.; WALTERS K. **An Introduction to Rheology**. Elsevier: Amsterdam, 1989.

BASTIOLI, C. **Handbook of biodegradable polymers**. Rapra Technology Limited, Shawbury, 2005.

BLEDZKI, A. K., SPERBER, V. E., FARUK, O. **Natural and Wood Fiber Reinforcement in Polymers**, Rapra Review Reports, Report 152, 12, n 8, 2002.

BLEDZKI, A. K.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibres. **Progress Polymers Science**, 24, 221–274, 1999.

BODROS, E., PILLIN, I., MONTRELAY, N., BALEY, C. Could biopolymers reinforced by randomly scattered flax fibre be used in structural applications? **Composites Science and Technology**, 67, 462–470, 2007.

BONSE, B. C.; LARROZA, T. C. Incorporação de fibras de celulose em polímero biodegradável Ecobras. **Anais do 20º CBECIMAT**, Joinville, 2012.

BORDES, P.; POLLET, E.; AVEROUS. L. Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems. **Progress in Polymer Science**, 34, 125–155, 2009.

BOUSMINA, M.; REYNA-VALENCIA, A. Dispersion of two-dimensional nanoparticles in polymer melts. In: **Mixing and Compounding of Plastics: Theory and Practice**. 2 ed. Hanser, 2009.

BRANDELERO, R. P. H.; GROSSMANN, M. V.; YAMASHITA. F. Hidrofilicidade de Filmes de Amido/Poli(Butileno Adipato Co-Tereftalato) (PBAT) Adicionados de Tween 80 e Óleo de Soja. **Polímeros**, 23, 270-275, 2013.

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, 6, 127-139, 2011.

CANEDO, L. E. **Fenômenos de Transporte**. Rio de Janeiro, LTC, 2010.

CANEDO, L. E. Notas de Aula Mini Curso Processamento no Misturador Interno. Campina Grande, 2013.

CANEDO, L. E. Notas de Aulas Mini Curso de extrusão. Campina Grande, 2010.

CARREAU, P. J.; DE KEE, D. C. R.; CHABRA, R. P. **Rheology of Polymer Systems**. Hanser: Munich, 1997.

CARVALHO, F. P.; FELISBERTI, M. I.; OVIEDO, M. A. S.; VARGAS, M. D.; FARAH, M.; FERREIRA, M. P. F. Rice Husk/Poly (propylene-co-ethylene) Composites: Effect of Different Coupling Agents on Mechanical, Thermal, and

Morphological Properties. **Journal of Applied Polymer Science**, Vol. 123, 3337–3344, 2011.

CHANDRA, R.; RUTSGI, R., Biodegradable Polymers. **Polymers Science**, v. 23, 1273-1335, 1998.

CHANDRASEKHAR, S.; SATYANARAYANA, K. G.; PRAMADA, P. N.; RAGHAVAN, P. Review: Processing, properties and applications of reactive silica from rice husk—an overview. **Journal of Materials Science**, 38, 3159 – 3168, 2003.

CHAWLA, K.K. **Composite Materials: Science and Engineering**. New York: Springer Verlag, 2nd ed., 1998.

CHIOU, B. S. ; GLENN, G. M.; IMAM, S. H.; INGLESBY, M. K.; WOOD, D. F.; ORTS, W. J. Starch Polymers: Chemistry, Engineering, and Novel Products. In: **Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites**. Boca Raton: Taylor & Francis, 2005.

CINTRA FILHO, J.S. SOUSA, J.A. Apostila de: Aperfeiçoamento em tecnologia de plásticos. **Módulo 9: Compósitos de Termoplásticos**. São Carlos, 2001.

CIPRIANO, P. B. Preparação e Caracterização de Compósitos de PHB e Mesocarpo de Babaçu. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal de Campina Grande, 2012.

CLARIVAL E HALLEUX, **Classification of biodegradable polymers - Biodegradable polymers for industrial applications**, Boca Raton, USA p 3-31, 2005.

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento de safra brasileira: grãos, décimo segundo levantamento, setembro 2012** / Companhia Nacional de Abastecimento. – Brasília, 2012.

CRUZ, M. C. A Correlação entre propriedades dinâmico-mecânicas e durabilidade sob fadiga mecânica em compósitos de polipropileno/polipropileno maleificado/fibra de vidro. **Dissertação de mestrado**. Departamento

deEngenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006.

CURVELO, A. A. S.; CARVALHO, A.J.F.; AGNELLI, J.A.M. Thermoplastic starch - cellulosic fibers composites: preliminary results. **Carbohydrate Polymers**, 45, 183-188, 2001.

DANIEL, I. M., ISHAI, O. **Engineering Mechanics of Composite Materials**. Oxford University Press, New York, 1994.

DEALY, J. M & WISSBURN, K. F., **Melt Rheology and its Role in Plastics Processing**. New York, Van Nostrand Rheinhold, 1990

DELLA, V. P.; HOTZA, D.; JUNKES, J. A.; OLIVEIRA, A. P. N. Estudo comparativo entre sílica obtida por lixívia ácida da casca de arroz e sílica obtida por tratamento térmico da cinza de casca de arroz. **Química Nova**, 29, 1175-1179, 2006.

DENCHEV, Z. Z., Biodegradation studies of polymer blends and composites comprising biopolymers. In: **Handbook of Engineering Biopolymers: Homopolymers, Blends and Composites**, Hanser, 2007.

DINIZ, J. Conversão Térmica de Casca de Arroz à Baixa Temperatura: produção e Bioóleo e Resíduo Sílico-Carbonoso Adsorvente. **Tese de Doutorado**. Departamento de Química. Universidade Federal de Santa Maria, 2005.

DUTRA, R. D. Estudo da dispersão de pigmentos orgânicos em resina de polipropileno para aplicação em fibras e filamentos. **Dissertação de mestrado**. Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.

Ecobras™. **Ficha técnica** Basf. Disponível em <http://www.basf.com.br/default.asp?id=4674>. Acesso em: 17/06/2011.

European Bioplastics: <http://en.european-bioplastics.org/>. Acesso em: 18/07/2013.

FAKIROV, S., BHATTACHARYYA, D. **Handbook of Engineering Biopolymers: homopolymers, blends, and composites**. Ed. Hanser – Minuch, 2007.

FARUK, O.; BLEDZKI, K. A.; FINK, H.; SAIN, M. Biocomposites reinforced with fibers: 2000-2010. **Progress in Polymer Science**, 1552-1596, 37, 2012.

FÁVARO, S. L. Preparação e caracterização química, morfológica e de propriedades mecânicas de compósitos polietileno pós-consumo com fibras de sisal e com cascas de arroz. **Dissertação de mestrado**. Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2007.

FÁVARO, S. L.; LOPES, M. S.; CARVALHO NETO, A. G. V.; SANTANA, R. R.; RADOVANOVIC, E. Chemical, morphological, and mechanical analysis of rice husk/post-consumer polyethylene composites. **Composites: Part A**, 41, 154–160, 2010.

FECHINE, G. J. M. A era dos polímeros biodegradáveis. **Revista Plástico Moderno**, 423, 2010.

FERRAN, M., FRANCISCO, V., AMPARO, R., ADOLFO, B., CONCHA, S. Flour Rice Husk as Filler in Block Copolymer Polypropylene: Effect of Different Coupling Agents. **Journal of Applied Polymer Science**, 99, 1823-1831, 2005.

FERRO, W. P. Utilização da cinza da casca de arroz como carga em Matriz de poliamida 6 submetida à radiação ionizante. **Tese de doutorado**. Instituto de pesquisa energética e nuclear. Universidade de São Paulo, 2009.

FRANCESCA, S. COLTELLI, M-B., BRONCO, S. Thermal degradation of poly(lactic acid) (PLA) and poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) and their blends upon melt processing. **Polymer Degradation and Stability**, 94, 74-82, 2009.

FUNG, K.L., XING, X.S., LI, R. K.Y., TJONG, S. C., MAI, Y. W. An investigation on the processing of sisal fibre reinforced polypropylene composites. **Composites Science and Technology**, 63, 1255-1258, 2003.

GABRIELII, I.; GATENHOLM, P.; GLASSER, W. G.; JAIN, R. K.; KENNE, L.; Separation, characterization and hydrogel-formation of hemicellulose from aspen wood. **Carbohydrate Polymer**, 43, 367, 2000.

GEORGE, J.; SREEKALA, M. S.; THOMAS, S. A review on the interface modification and characterization of natural fiber reinforced plastic composites. **Polymer Engineering and Science**, 41, 1471-1485, 2001.

GODAVARTI, S. Thermoplastic Wood Fiber Composites. In: **Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites**. Boca Raton: Taylor & Francis, 2005.

GOMIDE, R. **Operações unitárias: operações com sistemas sólidos granulares**, v 1, Edição do Autor, p.13-43, São Paulo, 1993.

GOVINDARAO, V. M. H. **Journal of Science & Industrial Research**, 39, 495, 1980.

GROSS. R. A; BHANU, K., Biodegradable polymer for environment, **Science**, 297, 803 -807, 2002.

GUERRA, P. M. Modificação química do amido de mandioca e blendagem com poliéster biodegradável. **Dissertação de mestrado**. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

HALLEY, P., Thermoplastic starch biodegradable polymers. In: **Biodegradable polymers for industrial applications**, Boca Raton: SMITH, R., 140-159, 2005.

HANCOK, M. **Conf. Developments PVC**, Split, Yugoslavia, 1982.

HARADA, J. , MANOSSO, L., Uma análise das diferenças entre plásticos biodegradáveis, compostáveis e de fontes renováveis. **Plástico Industrial**, 38, Mar. 2011.

HARADA, J. Biopolímeros Biodegradáveis e Compostáveis. In: **Palestra Técnica**- SENAI CIMATEC, Salvador, 2008.

HILLING, D. M.; HILLING, E.; BIANCHI, O.; ZENI, M.; IWAKIRI, S. Caracterização de Compósitos de HDPE e Serragem de Pinus sp.,

Confeccionados com Dois Tipos de Extrusoras. **Anais do 17º CBECIMat**, Foz do Iguaçu, 2006.

HIMMELBLAU, D. M. **Process Analysis by Statistical Methods**. Wiley. New York, 1970; p. 25.

HORNSBY, P. R. . Preparation and mixture characterization of particulate-filled polymer compounds. In: **Particulate-Filled Polymer Composites**. Longman Scientific & Technical, New York, 1995.

HOUSTON, D. F. Rice hulls. In: **Rice: Chemistry and technology**. American association of cereal chemical, Minnesota, USA, 1972.

ISO 178: 1993: Plastics- **Determination of Flexural Properties**. ISO and IEC selected standards for the plastics industry, Philadelphia, 1996.

ISO 180:1993: Plastics- **Determination of Izod impact strength**. ISO and IEC selected standards for the plastics industry, Philadelphia, 1996.

ISO 527-1: 1993: Plastics- **Determination of tensile properties**. ISO and IEC selected standards for the plastics industry, Philadelphia, 1996.

JAYARAMAN, K. Manufacturing sisal–polypropylene composites with minimum fibre degradation. **Composites Science and Technology**, 63, 367–374, 2003.

JOHN, M. J.; THOMAS, S. Review: Biofibres and biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, 71, 343–364, 2008.

KAISER H. Bioplastics Market Worldwide 2010/11-2015-2020-2025. Disponível em: <http://www.hkc22.com/bioplastics.html> .Acesso em 18/09/2012.

KASIRAJAN, S., NGOUAJIO, M. Polyethylene and biodegradable mulches for agriculturak aookucations: a review. **Agronomy for Sustainable Development**, 32, 501-529, 2012.

KIM, H.S.; YANG, H. S.; KIM, H. J.; PARK, H.J. Thermogravimetric analysis of rice husk flour filled thermoplastic polymer composites. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 76, 395-404, 2004.

KLOSS, J. R. Síntese e Caracterização de Poliuretanos Biodegradáveis à Base de Poli (ξ – Caprolactona) Diol. **Tese de Doutorado**. Departamento de Química. Universidade Federal do Paraná, 2007.

KOBAYASHI, M. AGNELLI, J. A. M. Characterization of the biodegradable composite: PHB/sugar cane bagasse's fibers. In: **Anais** do 24^o PPS, Salerno, 2008.

KOBAYASHI, M.; MARINELLI, A. L.; AGNELLI, J. A. M. Biocompósitos PHBV/fibras naturais: Desenvolvimento e caracterização mecânica após biodegradação. In: **Anais** do 11^o Congresso Brasileiro de Polímeros, Campos do Jordão, 2011.

KOHLGRUBER, K. **Co-Rotating Twin-Screw Extruders**. Hanser:Munich, 2008.

KORONIS, G.; SILVA, A.; FONTUL, M. Green composites: A review of adequate materials for automotive applications. **Composites: Part B**, 44, 120–127, 2013.

LANCELLOTTI, A. Bioplastics in Brazil: Beyond the Green Speech. **Frost & Sullivan**, 2010.

LOURDIN, D., DELLA, G., COLONNA, P. Influence of amylase content on starch films and foams. **Carbohydrat Polymer**, 29, p-261-270, 1995.

LUCKACHAN, G. E., PILLAI, C. K. S. Biodegradable polymers – A review on recent trends and emerging perspectives. **Journal Polymer and the Environment**, 19, p-637-676, 2011.

MACEDO, J. S., COSTA, M. F., THIRÉ, R. M.S.M. Compósitos biodegradáveis: matrizes poliméricas reforçadas com resíduos do processamento de fibras de casca de coco. In: **Anais** do 9^o Congresso Brasileiro de Polímeros, Campina Grande, 2007.

MACOSKO, C. W. **Rheology. Principles, Measurements, and Applications**. Wiley-VCH: New York. 1994.

MADERA-SANTANA, T.J.; MISRA, M.; DRZAL, L.T.; ROBLEDOS, D.; FREILE-PELEGRIN, Y. Preparation and characterization of biodegradable agar/poly (butylene adipate-co- terephthalate) composites. **Polymer Engineering and Science**, 49, 1117–1126, 2009.

MANAL, D., ZEID, A., MULLER, R. J., DECKWER, W. D. Biodegradation of Aliphatic Homopolyesters and Aliphatic-Aromatic Copolyesters by Anaerobic Microorganisms. **Biomacromolecules**, 5, 1687-1697, 2004.

MANOSSO, L., ALVES, V. Incorporação de Fibras Naturais em Resina Biodegradável e Compostável (ECOBRASTM). In: **Anais** do 10^o Congresso Brasileiro de Polímeros, Foz do Iguaçu, 2009.

MANRICH, S. **Processamento de Termoplásticos**. Artiliber Editora, São Paulo, 2005.

MANSON, J.A.; SPERLING, L.H. **Polymer Blends and Composites**. New York: Plenum, 1976.

MOGHADDAM, L., RINTOUL, L., HALLEY, P.J., FREDERICKS, D. M. Infrared microspectroscopic mapping of the homogeneity of extruded blends: application to starch/polyester blend. **Polymer Testing**, v.25, p. 16-25, 2006.

MOHANTY, A. K., MISRA, M., DRZAL, L. T. **Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites**. Taylor & Francis, Boca Raton, 2005.

MOHANTY, A. K., MISRA, M., HINRICHSEN, G. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. **Macromolecular Materials and Engineering**, 276/277, 1-24, 2000.

MOIGNE, N L.; OEVER, V. D. M.; BUDTOVA, T. **A statistical analysis of fibre size and shape distribution after compounding in composites reinforced by natural fibres**. Composites: Part A, 42, 1542–1550, 2011.

MORIO, W. Use of modern PolyLab torque rheometer system for material characterization. Disponível em:

http://www.thermo.com/eThermo/CMA/PDFs/Articles/articlesFile_11001.pdf.

Acesso em: 29/01/2013.

MORREALE, M., SCAFFARO, R., MAIO, A., LA MANTIA, F.P. Effect of adding wood flour to the physical properties of a biodegradable polymer, **Composites: Part A**- 39, 503–513, 2008.

NDAZI, B. S.; KARLSSON, S.; TESHAI, J. V.; NYAHUMWA, C. W. Chemical and physical modifications of rice husks for use as composite panels. **Composites: Part A**, 38, 925–935, 2007.

NÓBREGA, C. C.; VIEIRA, M. G. A.; ALMEIDA NETO, A. F.; CARLOS DA SILVA, M. G.; A. MELO FILHO, A. Characterization and use of in natura and calcined rice husks for biosorption of heavy metals ions from aqueous effluents. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, 29, 619-633, 2012.

OKADA, M. Chemical syntheses of biodegradable polymers. *Progress in Polymer Science*, v. 27, n. 1.p. 88-133, 2002.

OLIVATO, J. B.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F.; NOBREGA, M.M.; SCAPIN, M. R.S; EIRA, D.; PESSAN, L. A. Compatibilisation of Starch/Poly(butylene adipate co terephthalate) Blends in Blown Films. **International Journal of Food Science and Technology**, 46, 1934–1939, 2011.

OLIVEIRA, C. I., CUNHA, F. R., ANDRADE, C.T. Síntese e caracterização de copolímeros grafitizados de amido de milho e poliestireno (amido-g-PS). **Anais do 17º CBECIMat**, Foz do Iguaçu, 2006.

OLIVEIRA, J. C. Desenvolvimento de materiais e processos para compósitos termoplásticos com fibras naturais. **Dissertação de mestrado**. Departamento de Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade São Francisco, Itatiba, 2009.

OSSWALD, T. A., HERNÁNDEZ-ORTIZ, J. P. **Polymer Processing: Modeling and Simulation**, Hanser, Munique, 2006.

PELLICANO, M. Desenvolvimento de Blendas de PHBV e Ecoflex, **Dissertação de Mestrado**, Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, 2008.

PERONI, L. SUBSTRATOS RENOVÁVEIS NA PRODUÇÃO DE MUDAS DE *Eucalyptus grandis*. **Dissertação de mestrado**. Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Espírito Santo, 2012.

PERRINE, B., POLLET, E., AVÉROUS, L. Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems. **Polymer Science**, 34, 125-155, 2009.

QIN, L.; QIU, J.; LIU, M.; DING, S.; SHAO, L.; LÜ, S.; ZHANG, G.; ZHAO, Y.; FU, X. Mechanical and thermal properties of poly(lactic acid) composites with rice straw fiber modified by poly(butyl acrylate). **Chemical Engineering Journal**, 166, 772–778, 2011.

RABELLO, M. S., **Aditivção de Polímeros**, Artliber Editora, São Paulo, 2007.

RAMBO, M. K. D. Aproveitamento da casca de arroz para produção de xilitol e sílica xerogel. **Dissertação de mestrado**. Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria- RS, 2009.

RAMÍREZ, M. G. L.; MUNIZ, G. I. B.; SATYANARAYANA, K. G.; TANOBE, V.; IWAKIRI, S. Preparation and characterization of biodegradable composites based on brazilian cassava starch, corn starch and green coconut fibers. **Revista Matéria**, v. 15, n. 2, 330-337, 2010.

RAQUEZ, M., NABAR, Y., NARAYAN, R., DUBOIS, P. In Situ Compatibilization of Maleated Thermoplastic Starch/Polyester Melt-Blends by Reactive Extrusion. **Polymer Engineering and Science**, p.1747-1754, 2008.

RAUWENDAAL, C. **Polymer Extrusion**, 4 ed, Hanser, 2001.

RAZZINO, C. A.; HAGE, E.; CORREA, C. A.; FONSECA, C. N. P.; NEVES, S. Compósitos Termoplásticos com Madeira. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v 13, 3, p-154-165, 2003.

REIMER, V., KUNKEL, A., PHILIPP, S. Avaliação da ecoeficiência de polímeros obtidos a partir de fontes renováveis. **Plástico Industrial**, p. 134, Março 2010.

REN, J.-L.; SUN, R.-C.; PENG, F.; Carboxymethylation of hemicelluloses isolated from sugarcane bagasse. **Polymer Degradation and Stability**, 93, 786-793, 2008.

ROCHA, E. C.; LOVISON, V. M. H.; PIEROZAN, N. J. **Tecnologia de transformação dos elastômeros**. SENAI – RS, 2000.

ROSA, D. S., FILHO, R. P. **Biodegradação: um ensaio com polímeros**. Moara Editora, Bragança Paulista, 2003.

ROSA, D. S., FILHO, R. P., CHUI, Q. S. H., CALIL, M. R., GUEDES, C. G. F. The biodegradation of poly-b-(hydroxybutyrate), poly-b-(hydroxybutyrate-co-b-valerate) and poly(e-caprolactone) in compost derived from municipal solid waste. **European Polymer Journal**, v. 39, p. 233-237, 2003.

ROSA, G., ALVES, J. F., FECHINE, G. J. M. Avaliação da degradação termomecânica da blenda poli(butileno adípico-co-tereftalato)/amido após múltiplos ciclos de extrusão. **Anais do 11º CBPOL**, Campos do Jordão, 2011.

ROSA, S. M. R. Estudo das Propriedades de Compósitos de Polipropileno com Casca de Arroz. **Dissertação de mestrado**. Escola de Engenharia Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais – PPGEM, Porto Alegre, 2007.

ROSSI, R. A. **O desempenho de espécies minerais em promover características de reforço em termoplásticos**. I Congresso Brasileiro de Polímeros. SP 454-459, 1991.

ROTHON, R. **Particulate-Filled Polymer Composites**, Longman Scientific & Technical, England, 1995.

SANTOS, Z. I. G. Desenvolvimento de compósitos de polipropileno com Sisal (PP- Sisal). **Relatório Técnico FINEP**. Salvador, 2005.

SANTOS, Z. I. G. Estudo do comportamento de fratura em compósitos polímero/madeira (WPC's) através do método EWF. **Tese de doutorado**. Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, 2012.

SATYANARAYANA, K. G., ARIZAGA, G. C., WYPYCH, F. Biodegradable composites based on lignocellulosic fiber-Na overview. **Progress in Polymer Science**, 34, 982-1021, 2009.

SATYANARAYANA, K. G., GUIMARÃES, J.L., WYPYCH, F. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part I: Source, production, morphology, properties and applications. **Composites Part: A**. V. 38, 1694-1709, 2007.

SCHRAMM, G., **A practical approach to rheology and rheometry**. Karlsruhe, Gebrueder HAAKE GmbH, 2000.

SHENOY, A. V. **Rheology of Filled Polymer Systems**. Kluwer: Dordrecht, 1999.

SHI, C. K.; WETZEL, M. D. Experimental simulation with a simple mixer and a real material. In: I. Manas-Zloczower (ed), **Mixing and Compounding of Polymers**, 2a. edição. Hanser. Munique, 2009.

SILVA, M. W. S. Desenvolvimento de compostos biodegradáveis EVA/resíduo de EVA/Amido. **Tese de Doutorado**. Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, 2012.

SILVA, R. HARAGUCHI, S. K., MUNIZ, E. C., RUBICA. A. F. Aplicações de Fibras Lignocelulósicas na Química de Polímeros e em Compósitos. **Química Nova**. V. 32, No 3, 661-671, 2009;

SINGH, S., MOHANTY, A., MISRA, M. Hybrid bio-composite from talc, wood fiber and bioplastic: Fabrication and characterization. **Composites: Part A** 41-304–312, 2010.

SMITA, M.; NAYAK, S. K. Starch Based Biodegradable PBAT Nanocomposites: Effect of Starch Morphological and Biodegradability Behavior. **International Journal Plastics Technology**, 13,163–185, 2010.

SMITH, R. **Biodegradable polymers for industrial applications**. New York: CRC Press, 531p. , 2005.

SOBRINHO, L. Z. Deformação da fase dispersa e degradação de blendas poliméricas em extrusora dupla-rosca aberta e fechada. **Tese de doutorado**. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.

SOMEYA, Y.; KONDO, N.; SHIBATA, M. Biodegradation of Poly(butylene adipate-co-butylene terephthalate)/Layered-Silicate Nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, 106, 730–736, 2007.

SOUZA, R.P. Avaliação da biodegradação de compósitos de poliéster e amido com fibra de coco verde em solo simulado e ambiente marinho. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

SRIDEWI, N., BHUBALAN, K., SUDESH, K. Degradation of commercially important polyhydroxyalkanoates in tropical mangrove ecosystem. **Polymer Degradation and Stability**. v. 91, p. 2931-2940, 2006.

STAGNER, J. A.; ALVES, V. D.; NARAYAN, R. Application and Performance of Maleated Thermoplastic Starch–Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Blends for Films. **Journal of Applied Polymer Science**, 126, 135–142, 2012.

SUETSUGU, Y. The effect of mixing on some properties of compounds and composites. In: **Mixing and Compounding of Plastics: Theory and Practice**. Munchen, Carl Hanser Verlag, 1994.

SURIYAMONGKOL, P., WESELAKE, R., NARINE, S., MOLONEY, M., SHAH, S. Biotechnological approaches for the production of polyhydroxyalkanoates in microorganisms and plants — A review. **Biotechnology Advances**. V.25, p 148- 175, 2007.

SYKACED, E., HRABALOVA, M., HANNES, F., MUNDIGLER, N. Extrusion of five biopolymer reinforced with increasing wood flour concentration on production machine, injection moulding and mechanical performance. **Composites: Part A**, 40, 1272-1282, 2009.

TADMOR, Z.; GOGOS, C. G. **Principles of Polymer Processing**, New York: John Wiley and Sons, 2 ed., 2006.

TANNER, R. I. **Engineering Rheology**. Oxford, Clarendon Press, 1985.

TRAN, L.Q.N; FUENTES, C. A.; DUPONT-GILLAIN, C.; VAN VUURE, A. W.; VERPOEST, I. Wetting analysis and surface characterization of coir fibres used as reinforcement for composites. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. 377, 251-260, 2011.

VASILIEV, V. V. MOROZOV, E. V. **Mechanics and analysis of composite materials**. Oxford OX5 IGB, UK, p. 10-16, 2001.

VIANA, J. D. B. Obtenção de bionanocompósitos de blendas PLA/PBAT com argila organofílica. **Tese de doutorado**. Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, 2011.

VIEIRA, M. M. G. Desenvolvimento de compostos poliméricos biodegradáveis modificados com cargas e fibras naturais vegetais. **Dissertação de Mestrado**, Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

VINHAS, G. M., ALMEIDA, Y. M. B., LIMA, M. A. G. A. Estudo das propriedades e biodegradabilidade de blendas de poliésteres/amido submetidas ao ataque microbiano. **Química Nova**, 30, 1584-1588, 2007.

WATTANAKORNSIRI, A.; PACHANA, K.; KAEWPIROM, S.; SAWANGWONG, P.; MIGLIARESI, C. Green composites of thermoplastic corn starch and recycled paper cellulose fibers. **Songklanakarin Journal Science and Technology**, 33, 461-467, 2011.

WITT, U., EINIG, T., YAMAMOTO, M., KLEEBERG, I., DECKWER, W.-D., MULLER, R.-J. Biodegradation of aliphatic-aromatic copolyesters: evaluation of the final biodegradability and ecotoxicological impact of degradation intermediates. **Chemosphere**, 44, 289-299, 2001.

WOLLERDORFER, M.; BADER, H. Influence of natural fibres on the mechanical properties of biodegradable polymers. **Industrial Crops and Products**, 8, 105–112, 1998.

WU, C. Process, Characterization and Biodegradability of Aliphatic Aromatic Polyester/Sisal Fiber Composites. **Journal of Polymers and the Environment**, 19, 706-713, 2011.

YAMAMOTO., M; Witt, U., SKUPIN. G., DIETER, B.D ; Muller., Biodegradable Aliphatic-aromatic Polyesters: ECOFLEX[®], **Biopolymers**, 2003.

YUSSUF, A. A.; MASSOUMI, I.; HASSAN, A. Comparison of Polylactic Acid/Kenaf and Polylactic Acid/Rise Husk Composites: The Influence of the Natural Fibers on the Mechanical, Thermal and Biodegradability Properties. **Journal Polymer and the Environment**, 18, 422-429, 2010.

ZANIN, M., DESIDERÁ, C., LOGAREZZI, A., CORREA, C.A. **Sistematização da extensão do uso de resíduos de serrarias e potencialidade de aplicação**. In: IX Encontro Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído. Foz do Iguaçu, CDROM, 2002.

ZHAO, Q., TAO, J., YAM, R.C.M., MOK, A. C.K., SONG, C. Biodegradation behavior of polycaprolactone/ rice husk eco-composites in simulated soil medium. **Polymer Degradation and Stability**, 93, 1571-1576, 2008.

Apêndice 1. Valores numéricos da viscosidade.

As Tabelas A.1 e A.2 apresentam os valores numéricos da viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento aparente e da temperatura, para todos testes implementados, os resultados apresentadas nesta Tabela A.1 foram obtidos pelo software do reômetro, e os valores da Tabela A.2 correspondem aos valores da viscosidade e taxa de cisalhamento corrigidos pela pseudoplasticidade do fundido e os efeitos de entrada e saída do capilar.

Tabela A.1. Viscosidade como função da taxa de cisalhamento (valores aparentes).

160°C		180°C	
$\dot{\gamma}_{ap}$ (s ⁻¹)	η_{ap} (Pas)	$\dot{\gamma}_{ap}$ (s ⁻¹)	η_{ap} (Pas)
100	2086,75	100	1123,58
200	1426,04	200	817,71
500	784,68	500	526,52
1000	493,59	1000	338,86
2000	295,95	2000	208,55
5000	137,45	5000	106,07

Tabela A.2. Viscosidade como função da taxa de cisalhamento (valores corrigidos).

160°C		180°C	
$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	η (Pas)	$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	η (Pas)
80	2032,49	80	1095,49
160	1388,96	160	797,27
400	764,28	400	513,35
840	471,87	825	326,32
1680	282,93	1650	200,83
4200	131,41	4125	102,14

Apêndice 2. Correções da viscosidade.

O reômetro capilar mede a queda de pressão na matriz (ou capilar) e a velocidade de deslocamento do pistão no barril (ou cilindro). Para obter os valores de taxa de cisalhamento e viscosidade aparentes, o software do reômetro se baseia na suposição de que o fundido se comporta como um fluido newtoniano incompressível escoando em estado estacionário, a temperatura constante e uniforme, em um tubo cilíndrico infinitamente comprido. Porém, o polímero fundido é um material não-newtoniano e o comprimento do capilar é finito. A viscosidade e taxa de cisalhamento aparentes devem ser corrigidas pela pseudoplasticidade (dependência da viscosidade com a taxa de cisalhamento) e pelos efeitos de entrada e saída no material (importantes se o comprimento do capilar não for muito maior que o diâmetro).

Correção da pseudoplasticidade

A primeira correção, conhecida na literatura reológica como “correção de Rabinowitz”, leva em consideração a pseudoplasticidade do fluido (Dealy & Wissburn, 1990). Uma forma particularmente simples desta correção é baseada na observação de que, para um fluido em que a resposta reológica pode ser representada pela lei da potência, a viscosidade aparente é igual à viscosidade verdadeira correspondente, não à taxa de cisalhamento aparente, mas uma taxa de cisalhamento corrigida:

$$\begin{aligned}\eta(\dot{\gamma}^*) &= \eta_{ap}(\dot{\gamma}_{ap}) \\ \dot{\gamma}^* &= k\dot{\gamma}_{ap}\end{aligned}\tag{A.1}$$

onde o fator de correção k depende do índice da lei da potência n :

$$k = \left(\frac{3n+1}{4n} \right)^{\frac{n}{n-1}}\tag{A.2}$$

A Figura A.1 representa a função $k = k(n)$ avaliada a partir da Equação A.2.

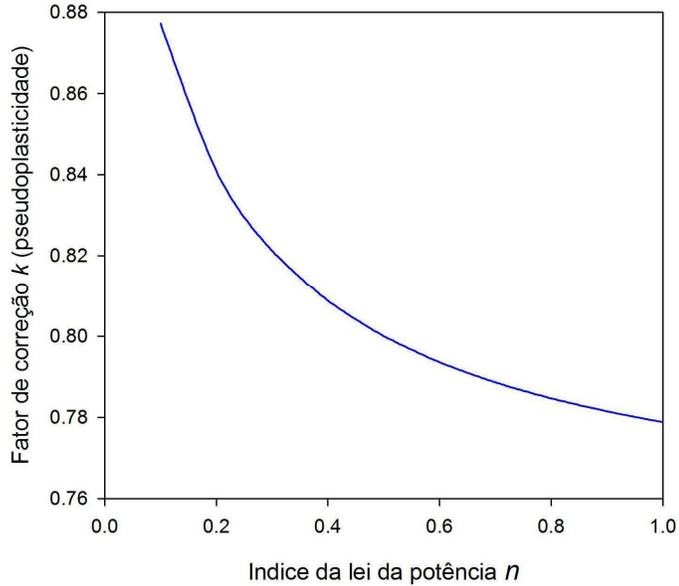


Figura A.1 - Fator de correção da taxa de cisalhamento aparente pela pseudoplasticidade do fundido.

Para materiais em que a resposta reológica não é representada globalmente pela lei da potência, é possível avaliar o índice da lei da potência local:

$$n = 1 + \frac{\partial \ln \eta}{\partial \ln \dot{\gamma}} \quad (\text{A.3})$$

pela regressão linear dos pontos vizinhos, e corrigir a taxa de cisalhamento ponto a ponto, utilizando os fatores de correção avaliados localmente.

Correção dos efeitos de entrada e saída

As expressões que vinculam a viscosidade com a queda de pressão no capilar assumem que esta é ocasionada exclusivamente pelo atrito do fluido nas paredes do capilar quando o perfil de velocidade está completamente desenvolvido. Porém, a queda de pressão medida pelo reômetro inclui a contribuição dos efeitos de entrada e saída, o excesso de pressão resultante do re-ordenamento do perfil de velocidade na zona de entrada e da expansão do extrudado na saída do capilar.

Como a queda de pressão extra na entrada/saída é independente do comprimento do capilar e a queda de pressão “intrínseca” é diretamente proporcional ao mesmo, a comparação de medições nas mesmas condições com capilares de diferente comprimento permite avaliar as “perdas” devido ao efeito de entrada/saída e corrigir a viscosidade aparente, procedimento conhecido na literatura reológica como “correção de Bagley” (Dealy & Wissburn, 1990).

No caso presente, a viscosidade só foi medida com um capilar e não é possível implementar o método clássico. Porém, a queda de pressão de entrada/saída pode ser estimada “teoricamente” a partir de simulações numéricas do escoamento em dutos.

A Tabela A.3 apresenta a queda de pressão (adimensional) na entrada e na saída de tubos cilíndricos, avaliada através da simulação numérica do escoamento de fluidos inelásticos com comportamento reológico regido pela lei da potência, como função do índice n . A simulação assume escoamento lento viscoso ($Re \ll 1$), entrada desde um cilindro com $R_1 \gg R_0$, e saída à atmosfera como jato cilíndrico desimpedido (Tanner, 1985).

Tabela A.3- Queda de pressão na entrada e saída de tubos cilíndricos;

n	$e = \Delta p_x / 2\zeta_w$		
	Entrada	Saída	Total
1,0	0,25	0,59	0,85
0,9	0,25	0,70	0,95
0,8	0,25	0,85	1,10
0,7	0,25	1,01	1,26
0,6	0,26	1,15	1,41
0,5	0,26	1,34	1,60
0,4	0,27	1,53	1,80
0,3	0,28	1,76	2,04
0,167	0,59	2,33	2,92

A queda de pressão em excesso ΔP_x é expressa em termos da tensão de atrito viscoso na parede ζ_w . Segundo Canedo (2010), no tubo cilíndrico a tensão na parede é

$$\tau_w = \frac{D_0 \Delta p}{4L} \quad (\text{A.4})$$

onde Δp é a queda de pressão no capilar de diâmetro D_0 é comprimento L . Portanto:

$$\Delta p_x = 2e\tau_w = f \Delta p \quad (\text{A.5})$$

$$f = \frac{1}{2} e \frac{D_0}{L}$$

No caso presente, $D_0 = 1,00$ mm, $L = 30,0$ mm, e $f = e/60$. A Figura A.2 mostra o fator de correção f como função do índice da lei da potência para o capilar utilizado. Como a viscosidade é diretamente proporcional à queda de pressão, a viscosidade corrigida pode ser avaliada como:

$$\eta = (1 - f) \eta_{ap} \quad (\text{A.6})$$

Para materiais em que a resposta reológica não é representada globalmente pela lei da potência é possível avaliar o índice da lei da potência local utilizado a Equação A.3 e corrigir a taxa de cisalhamento ponto a ponto, utilizando fatores de correção avaliados localmente.

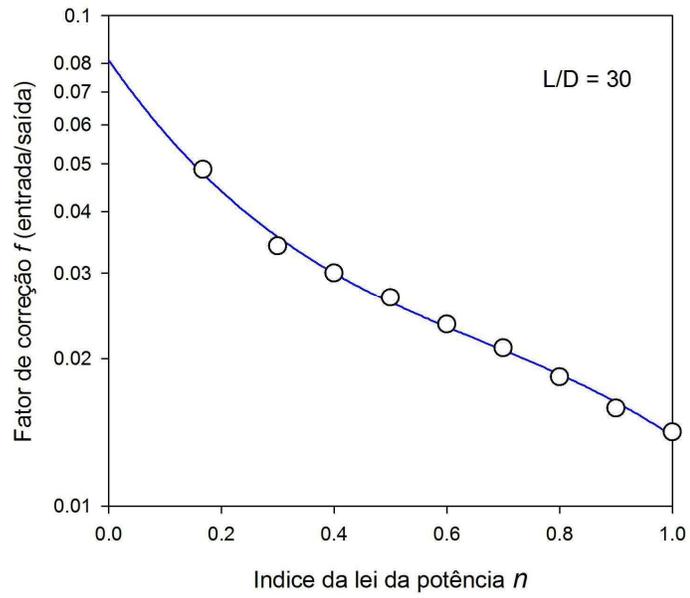


Figura A.2 - Fator de correção da viscosidade aparente pelos efeitos de entrada/saída do capilar.

Apêndice 3: Correlação da viscosidade.

A Figura A.3 mostra que a dependência da viscosidade com a taxa de cisalhamento se aparta da lei da potência (que corresponde a uma reta no plot duplo-logarítmico) no intervalo estudado. A primeira etapa na correlação da viscosidade consiste em obter uma “curva mestre” superpondo as viscosidades a uma temperatura de referência ($T_0 = 180^\circ\text{C}$ foi escolhida) através de fatores de deslocamento. No caso presente só um fator precisa ser determinado ($160^\circ\text{C} \rightarrow 180^\circ\text{C}$). O valor $a_T = 3,125$, que minimiza os desvios da viscosidade modificada da curva mestre, foi obtido por inspeção.

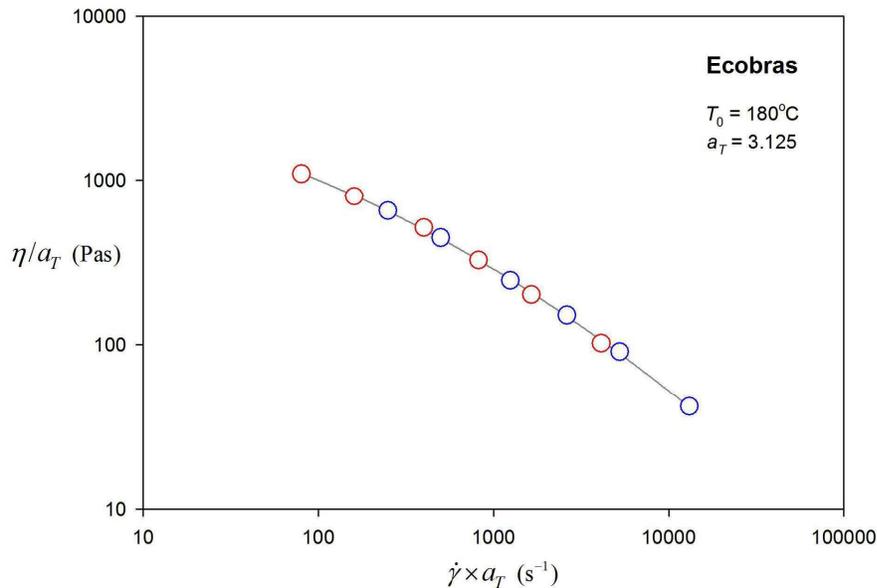


Figura A.3 - Viscosidade modificada do Ecobras (η/a_T) em função da taxa de cisalhamento modificada ($\dot{\gamma} \times a_T$) à temperatura de referência $T_0 = 180^\circ\text{C}$. A viscosidade medida a 160°C foi deslocada pelo fator de corrimento $a_T = 3,125$.

Com os quatro pontos de maior taxa de cisalhamento na Figura A.3 é possível avaliar o parâmetro n (índice da lei da potência para elevadas taxas de cisalhamento) por regressão linear. A inclinação da reta é justamente $1 - n$. No caso presente se obtém:

$$1 - n = 0,788 \rightarrow n = 0,212$$

O modelo de Cross:

$$\eta = \frac{\eta_0 a_T}{1 + (\lambda a_T \dot{\gamma})^{1-n}} \quad (\text{A.7})$$

pode ser expresso como:

$$\frac{1}{(\eta/a_T)} = \frac{1}{\eta_0} + \frac{\lambda^{1-n}}{\eta_0} \cdot (\dot{\gamma} \times a_T)^{1-n} \quad (\text{A.8})$$

Conhecido n , os parâmetros η_0 e λ podem ser obtidos da regressão linear de $y = (\eta/a_T)^{-1}$ versus $x = (\dot{\gamma} \times a_T)^{1-n}$:

$$y = a + bx \quad (\text{A.9})$$

No caso presente temos:

$$\eta_0 = \frac{1}{a} = 2201 \text{ Pas} = 2,20 \text{ kPas}$$

$$\lambda = \left(\frac{b}{a}\right)^{\frac{1}{1-n}} = 0,011 \text{ s}$$

A Figura A.4 mostra a curva auxiliar para determinação dos parâmetros n_0 e y no modelo de Cross.

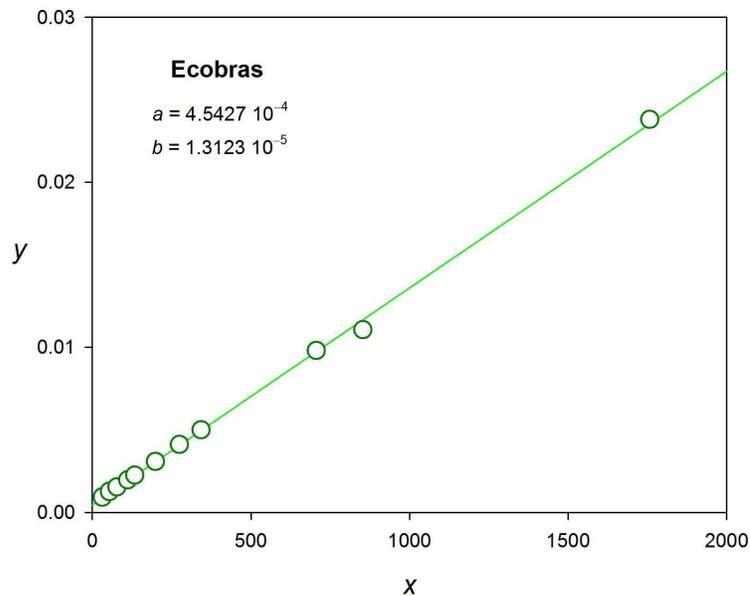


Figura A.4 - Curva auxiliar para determinar os parâmetros n_0 e y no modelo de Cross.

O fator de deslocamento térmico pode ser expresso em termos de um coeficiente de temperatura:

$$a_T = \exp\{-\beta(T - T_0)\} \quad (\text{A.10})$$

No caso presente $\alpha_T = 3,125$ e:

$$\beta = -\frac{\ln a_T}{T - T_0} = 0,056^\circ\text{C}^{-1}$$

Apêndice 4: Curvas obtidas no ensaio de tração dos compósitos PBAT-amido/casca de arroz.

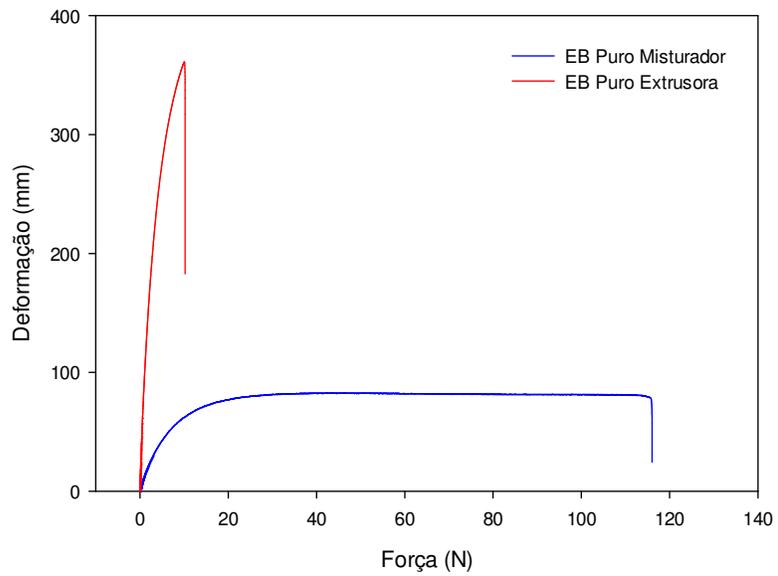


Figura A.5 - Curva obtida no ensaio de tração para a blenda PBAT-amido processada em misturador interno e extrusora.

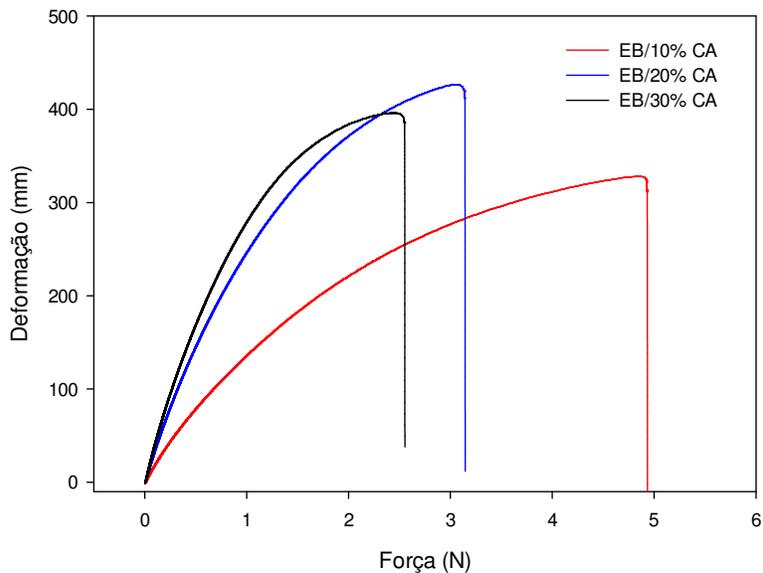


Figura A.6 - Curva obtida no ensaio de tração para os compósitos PBAT-amido/casca de arroz processados em misturador interno.

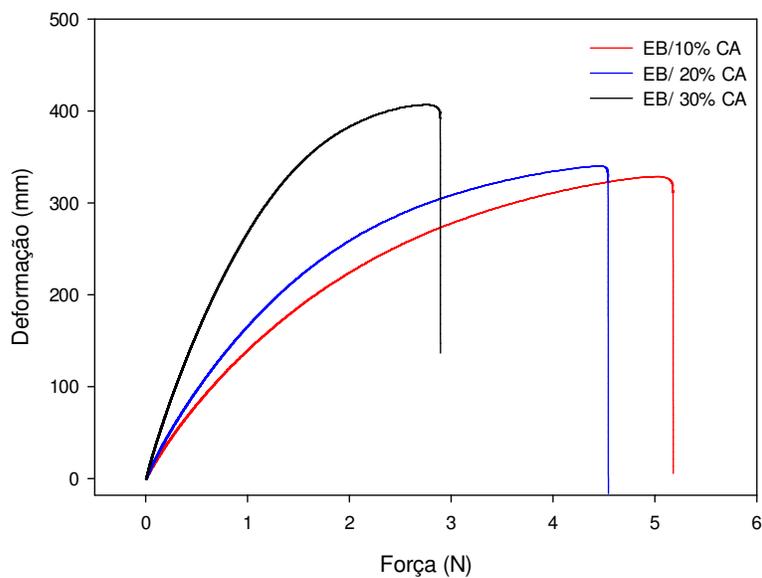


Figura A.7 - Curva obtida no ensaio de tração para os compósitos PBAT-amido/casca de arroz processados em extrusora dupla rosca.

Anexo 1: Ficha técnica Ecobras RD 704

Descrição dos Produtos

Ecovio®

É a combinação do Ecoflex® e 45% de ácido polilático (PLA).
A biodegradabilidade da blendagem já foi testada pela norma EN 13432.
Na composição, o Ecoflex® é o responsável por viabilizar o processamento e melhorar significativamente a funcionalidade das matérias-primas de fonte renovável.

Ecobras™

É o plástico de fonte renovável e compostável desenvolvido em parceria com a afiliada brasileira da Com Products International, Inc. Combinando o Ecoflex® e um polímero vegetal à base de milho, o Ecobras™ alia a história de sucesso da BASF com os plásticos à renomada competência da Com Products na produção de polímeros vegetais. Por ter em sua composição mais de 50% de matéria-prima de fonte renovável, o Ecobras™ ajuda a balancear o ciclo de carbono ao equilibrar o tempo de produção da matéria-prima dos plásticos ao tempo de consumo do produto plástico. Economia de recursos fósseis e diminuição da dependência que as atuais gerações têm dos mesmos são os principais benefícios do Ecobras™.

Ecovio®
Ecobras™

Informações Técnicas

Perfil de propriedades do Ecovio®

Propriedades	Unidade	Método	Ecovio®	PEBD
Densidade	g/cm ³	ISO 1183	1.24-1.26	0.922-0.926
MFR 190 °C, [374°F], 2.16 kg	g/10 min	ISO 1133	< 2.6	0.6-0.9
MFR 190 °C, [374°F], 2.16 kg	ml/10 min	ISO 1133	–	0.8-1.2
MFR 190 °C, [374°F], 6.0 kg	ml/10 min	ISO 1133	3.0-6.6	–
Temperatura de fusão	°C	DSC	110-120	111
	°C	DSC	140-166	–
Dureza Shore D	–	ISO 868	59	48
VICAT VST A/60	°C	ISO 306	68	96
Haize	%	ASTM D1300	68	–
Taxa de permeabilidade				
Oxigênio	cm ³ /(m ² ·dbar)	DIN 53380	600	–
Vapor de água	g/(m ² ·d)	DIN 53122	92	–



Perfil de propriedades do Ecobras™

Propriedades	Unidade	Método	Ecobras™	PEBD
Densidade	g/cm ³	ISO 1183	1.32	0.922-0.926
MFR 190 °C, [374°F], 2.16 kg	g/10 min	ISO 1133	2.7-4.9	0.6-0.9
Temperatura de fusão	°C	DSC	116-122	111
Módulo de elasticidade	MPa	ASTM D638	300	260
Resistência à tração	MPa	ASTM D13000	13	26
VICAT VST A/60	°C	ISO 306	66	96

Processamento Ecovio®

- Fabricação de filmes com espessura mínima próxima de 10 mm – espessura típica entre 20 e 120 mm
- Processado em plantas e equipamentos convencionais de PEBD
- Boa estabilidade térmica até 230°C
- Boa selagem e capacidade de receber impressão

Processamento Ecobras™

- Perfil de propriedades adequado para injeção e extrusão
- Processado em plantas e equipamentos convencionais de PEBD
- Biodegradação e compostabilidade aprovadas pelo BPI (norma ASTM 6400)

Aplicações

Tanto o Ecobras™ quanto o Ecovio® podem ser processados em plantas e equipamentos convencionais de transformação de plásticos.

Ecovio®: o Ecovio® possui uma combinação de propriedades, tais como flexibilidade e resistência ao rasgo, que favorecem o seu uso na produção de filmes e de peças sopradas. O Ecovio® L BX 8145 também é utilizado como modificador de impacto para PLA em chapas extrudadas ou transformadas, e também para sopro e injeção.

Ecobras™: o Ecobras™ é indicado para a produção de peças injetadas e filmes. Devido às suas propriedades de biodegradação e compostabilidade, o Ecobras™ também é especialmente apropriado para aplicações em embalagens e na agricultura.

Normas

O selo de compostabilidade é um indicador claro de qualidade. Somente os produtos feitos com materiais completamente biodegradáveis como o Ecobras™ têm permissão para uso desse símbolo.



BPI – Instituto de Produtos Biodegradáveis
(Norma ASTM 6400)