

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CAMPUS LONDRINA
CURSO ENGENHARIA DE MATERIAIS

RODRIGO ONO

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE
COPOLÍMERO ALEATÓRIO DE POLIPROPILENO E CARGA DE
AMIDO DE MANDIOCA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LONDRINA
2019

RODRIGO ONO

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE
COPOLÍMERO ALEATÓRIO DE POLIPROPILENO E CARGA DE
AMIDO DE MANDIOCA**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para a obtenção do título de bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Fábio Cezar Ferreira
Co orientadora: Profa. Dra. Joice Erica Motezuki

LONDRINA
2019

TERMO DE APROVAÇÃO

RODRIGO ONO

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE COPOLÍMERO ALEATÓRIO DE POLIPROPILENO E CARGA DE AMIDO DE MANDIOCA

Trabalho de conclusão de curso apresentado no dia 08 de julho de 2019 como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Londrina. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof^a.Dr^a.Marianne Ayumi Shirai
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Alimentos)

Prof. Dr. Jean Halison, de Oliveira
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)

Prof. Dr. Fabio Cezar Ferreira
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Química)

Prof^a. Dr^a. Silvia Midori Higa
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)
Coordenadora do Curso de Engenharia de Materiais

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus por ter me dado forças e sabedoria nessa longa jornada.

Aos meus pais Mario e Elisabete, meu irmão Vitor e minha avó Mitue por me mostrar o significado de Família e por me apoiar em todos os momentos.

Aos meus grandes amigos e companheiros de trabalho Fabricio e Filippe, por ter me mostrado o significado de amizade. Com muitos momentos de alegrias e desafios durante dias de trabalho nos laboratórios.

A todas amizades que fiz ao longo da graduação, que me fizeram crescer como pessoa.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Fabio Cezar Ferreira, que sempre me ajudou com sua sabedoria e conhecimento, assim como a partilha de sua amizade.

Agradeço a minha co-orientadora, Prof^a Dr^a Joice Erica Motezuki, que sempre se preocupou com cada etapa de desenvolvimento do trabalho e sempre esteve disposta para conversar tanto como amiga como professora.

Aos professores da banca, Marianne e Jean, por aceitarem em fazer parte dessa etapa final e contribuírem para minha formação acadêmica.

A professora Dr^a. Pollyane Marcia de Souto que sempre foi uma professora excepcional além de uma grande amiga que sempre me apoiou nesses anos de graduação.

A professora Dr^a. Silvia Midori Higa que além de uma excelente coordenadora de curso sempre partilhou de suas experiências e sua amizade.

Por fim, agradeço à Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Londrina por todo apoio estrutural durante os anos de graduação.

RESUMO

ONO, R. **OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE COPOLÍMERO ALEATÓRIO DE POLIPROPILENO E CARGA DE AMIDO DE MANDIOCA**. 2019. 39 f. Trabalho de conclusão de curso – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2019.

A adoção de políticas ambientais sustentáveis tem sido um tema recorrente nas últimas décadas devido ao grande volume de resíduos plásticos descartados indevidamente no meio ambiente. Dessa forma, compósitos de matriz de copolímero aleatório de polipropileno com diferentes frações de amido e compatibilizante foram submetidos a caracterização por DSC e FTIR e ensaiado mecanicamente através do ensaio de tração, com o objetivo de determinar as propriedades dos compósitos produzidos. Ao fim do trabalho concluiu-se que os compósitos apresentaram resultados formidáveis visto que foi um estudo comparativo, buscando uma vertente ambiental

Palavras-chave: Compósitos. Amido de Mandioca. Copolímero. Caracterização.

ABSTRACT

ONO, R. **OBTANTION AND CHARACTERIZATION OF POLYPROPYLENE COPOLYMER COMPOSITES WITH CASSAVA STARCH AS FILLER.** 2019. 39 f. Course completion work - Department of Materials Engineering, Federal Technological University of Paraná. Londrina, 2019.

The adoption of sustainable environmental policies has been a recurring theme in the last decades due to the large volume of plastics waste unduly discarded in the environment. Thus, composites of random polypropylene copolymer matrix were reinforced with different cassava starch formulations and compatibilizing agents, these materials were subjected to characterization through DSC, FTIR and mechanically tested through tensile test, in order to determinate the properties of the composites. At the end of this work it was concluded that the composites presented formidable results since it was a comparative study, looking for an environmental facet.

Keywords: Composite. Cassava starch. Copolymer. Characterization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática dos diferentes tipos de copolímero (a) Aleatório, (b) Alternado, (c) Em blocos e (d) Grafitizado	15
Figura 2 - Representação da estrutura química da (a) Amilose e (b) Amilopectina. .	18
Figura 3 - Classificação dos compósitos	19
Figura 4 - Fluxograma dos procedimentos realizados.....	23
Figura 5 - Arranjo dos equipamentos utilizados para extrusão.....	25
Figura 6 - Prensa térmica.....	26
Figura 7 - Corpos de prova	27
Figura 8 - Espectrômetro de infravermelho	27
Figura 9 - Equipamento de DSC	28
Figura 10 – A) Curvas DSC das diferentes formulações B) Ampliação do intervalo em que ocorrem os eventos térmicos	30
Figura 11 - Espectro de infravermelho das diferentes formulações	31
Figura 12 - Curvas tensão x deformação das diferentes formulações	32
Figura 13 - Placas dos compósitos A) A10, B) AC10, C) A20 e D) AC20	34

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Característica de alguns amidos comerciais.	17
Tabela 2 - Exemplos de ensaios mecânicos	22
Tabela 3 - Composição das formulações processadas na extrusora	24
Tabela 4 - Propriedades mecânicas das formulações.....	33

LISTA DE SIGLAS

- A10Formulação que contém 10% de amido
- A20 Formulação que possui 20% de amido
- AC10 Formulação que possui 10% de amido e 2% de compatibilizante
- AC20 Formulação que possui 20% de amido e 2% de compatibilizante
- DSC *Differential Scanning Calorimetry* – Calorimetria Exploratória Diferencial
- FTIR *Fourier Transformed Infrared* – Infravermelho com Transformada de Fourier
- ATR *Attenuated Total Reflectance* – Reflectância Total Atenuada

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
1.1 Contextualização.....	12
1.2 Objetivo Geral.....	13
1.3 Objetivo Específico	13
1.4 Justificativa	13
2 REFERENCIAL TEÓRICO.....	14
2.1 Polímeros.....	14
2.1.1 Copolímeros	14
2.1.1.1 Copolímero randômico de polipropileno.....	16
2.2 Amido.....	16
2.2.1 Estrutura química	17
2.2.2 Aplicação.....	18
2.3 Compósitos.....	18
2.3.1 Reforço particulado	19
2.3.2 Compatibilizante.....	19
2.4 Técnicas de caracterização	20
2.4.1 Calorimetria exploratória de varredura	20
2.4.2 Espectroscopia de infravermelho	20
2.5 Ensaio mecânico	21
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	23
3.1 Obtenção do amido de mandioca	24
3.2 Obtenção do copolímero.....	24
3.3 Extrusão.....	24
3.4 Prensagem a quente.....	26
3.5 Produção dos corpos de prova	26
3.6 Caracterização.....	27

3.6.1 Espectroscopia de Infravermelho	27
3.6.2 Calorimetria exploratória de varredura	28
3.7 Ensaio de tração	28
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	29
4.1 Calorimetria exploratória de varredura.....	29
4.2 Espectrometria de infravermelho	30
4.3 Ensaio de tração	32
5 CONCLUSÃO.....	35
REFERÊNCIAS.....	36

1 INTRODUÇÃO

1.1 Contextualização

O plástico foi uma das descobertas mais revolucionárias devido sua grande durabilidade e versatilidade, além de seu baixo custo. Com isso o consumo de plásticos com o passar dos anos vem aumentando, e conseqüentemente houve um aumento na quantidade de resíduos plásticos descartados no meio ambiente. Devido sua grande durabilidade, esses plásticos levam centenas de anos para serem completamente degradados, havendo um grande acúmulo diário no meio ambiente, seja em aterros ou lixões (ARAÚJO, 2011).

Algumas das estratégias utilizadas para redução do impacto ambiental gerado pelos plásticos foram a adoção de políticas de reciclagem e o desenvolvimento de polímeros biodegradáveis. Os polímeros biodegradáveis apesar de serem uma interessante alternativa, possuem a aplicabilidade restrita devido às suas propriedades mecânicas inferiores e seu alto custo de produção, o que os tornam economicamente inviáveis para competir com os plásticos convencionais (CHANDRA; RUSTIGI, 1998).

Nesse contexto, pesquisas de desenvolvimento de compósitos poliméricos são alternativas para contornar as barreiras em relação ao custo e desempenho mecânico com a inserção de cargas em polímeros tradicionalmente não biodegradáveis. Apesar de não serem completamente biodegradáveis, esses compósitos já reduzem em grande parte os impactos gerados no meio ambiente. Essa redução do impacto ambiental é possível devido à utilização de fibras e/ou cargas naturais em compósitos (AMÂNCIO; MEGOD, 2011; HUNEAULT, 2007; CHEN; WANG, 2002).

1.2 Objetivo Geral

Obter compósitos poliméricos com matriz de copolímero aleatório de polipropileno reforçado com amido de mandioca a fim de estudar suas propriedades mecânicas, térmicas e estruturais.

1.3 Objetivo Específico

- ❖ Desenvolver compósitos poliméricos em diferentes formulações com matérias primas: copolímero aleatório de polipropileno, amido de mandioca e anidrido maleico;
- ❖ Caracterizar os compósitos por DSC e FTIR
- ❖ Avaliar as propriedades mecânicas apresentadas pelas diferentes formulações.

1.4 Justificativa

A adoção de políticas ambientais sustentáveis torna necessária a procura de alternativas à excessiva quantidade de resíduos plásticos descartados indevidamente no meio ambiente. Os polímeros biodegradáveis apesar de serem considerados ecologicamente mais corretos, apresentam no geral alto custo de produção e/ou possuem propriedades mecânicas restritas, o que dificulta sua aplicação e comercialização em larga escala.

Neste contexto, o presente trabalho exhibe um estudo sobre compósitos poliméricos de copolímero aleatório de polipropileno reforçado com amido de mandioca como uma alternativa para redução parcial de resíduos plásticos, uma vez que a fração ocupada pelo amido como carga irá se degradar rapidamente comparado a sua matriz.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Polímeros

O termo polímero é de origem grega, com significado: *poli* (muitos) e *meros* (partes), são compostos químicos macromoleculares constituídos por pequenas partes (meros) que estão ligadas entre si através de ligações covalentes e consequentemente apresentam massas moleculares elevadas (CANEVAROLO, 2010; MANO et. al., 1999).

Os polímeros estiveram presentes no cotidiano do homem desde a Antiguidade, como materiais resinosos e graxas extraídas e/ou refinadas utilizadas com intuito de colar, revestir e vedar utensílios. Nessa época, estes materiais eram principalmente de origem natural, ou seja, provenientes de plantas e animais. Somente no início do século XX estudos relacionados a polímeros foram consolidados, onde os materiais macromoleculares passaram a não ser exclusivamente de origem natural, mas também sintetizados através do processo de polimerização, instituído por Hermann Staudinger (1881-1965) um químico alemão que propôs a tese de existência das macromoléculas (LOPES, 2007).

Segundo Canevarolo (2010) os polímeros são sintetizados através de reações de polimerização, onde moléculas simples reagem entre si formando macromoléculas de alta massa molar. Essas reações podem ser classificadas como: polimerização via radicais livres, iônica, por abertura de anel ou em etapas. Os polímeros podem ser classificados quanto a sua estrutura química como: homopolímeros ou copolímeros, onde os homopolímeros são aqueles que são constituídos por um único mero e os copolímeros são constituídos por dois ou mais meros. São também classificados a partir da origem do polímero, a qual pode ser natural ou sintética (SILVA, 2003).

2.1.1 Copolímeros

Os copolímeros são constituídos por dois ou mais comonômeros e são classificados em função do modo que os meros estão distribuídos ao longo da cadeia polimérica, pode-se dividir da seguinte forma (CANEVAROLO, 2010):

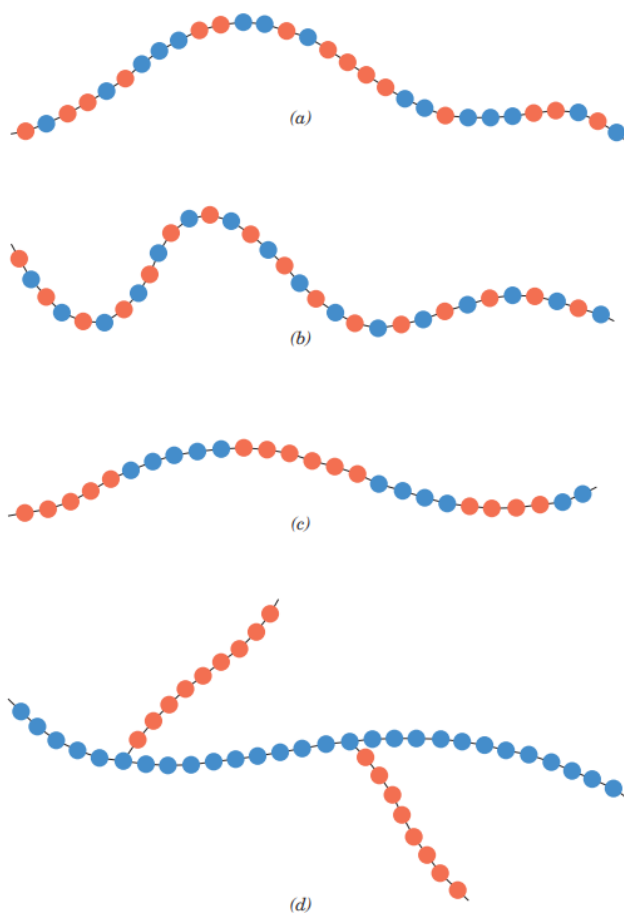
a) Aleatório ou randômico: os meros não apresentam nenhuma regularidade de repetição ao longo da cadeia polimérica.

b) Alternado: os diferentes meros estão dispostos de forma alternada ao longo da cadeia polimérica.

c) Em blocos: ocorre a formação de grandes blocos de um dado mero que se alternam com outros grandes blocos de outro mero ao longo da cadeia polimérica.

d) Grafítizado ou enxertado: em uma cadeia de um homopolímero (A) uma cadeia (B) se liga covalentemente.

Figura 1 - Representação esquemática dos diferentes tipos de copolímero (a) Aleatório, (b) Alternado, (c) Em blocos e (d) Grafítizado



Fonte: CALLISTER; RETHWISCH, 2011.

2.1.1.1 Copolímero randômico de polipropileno

Os copolímeros randômicos de polipropileno são produzidos a partir da adição de comonômeros como o etileno, 1-buteno e 1-hexeno no reator durante a reação de polimerização. O comonômero substitui o propileno ao longo da cadeia polimérica crescente. Essa inserção ocorre de forma aleatória, porém dependendo do catalizador, condições de polimerização e da reatividade do comonômero com o propileno há a possibilidade de formação de um copolímero em blocos, onde ocorre formação de regiões da cadeia polimérica que apenas contém polipropileno e regiões que contém apenas comonômeros (THOMPSON; et. al, 1987; MILLER; et. al, 1991).







As principais aplicações para copolímeros randômicos são extrusão sopra, injeção e aplicações que exigem alta transparência, resistência ao impacto a baixas temperaturas, rigidez e barreira à umidade. São altamente utilizados pelo seu custo benefício perante a rapidez nas linhas de empacotamento e sua alta capacidade de reciclagem sem a perda significativa das propriedades mecânicas e de transparência (CAPSHEW, 1997; GRAVES, 1995).

2.2 Amido

O amido é um polissacarídeo produzido por algumas plantas como arroz, milho, trigo, batata e mandioca. Ele é armazenado intracelularmente na forma de grânulos que possuem diferentes formas, tamanhos, associações e composições que são dependentes de fatores como origem botânica e geográfica (PARKER, 2005) como exemplificado na Tabela 1.

O amido é abundante na natureza devido ao cultivo intenso de grãos e tubérculos, o que o torna interessante como uma alternativa renovável e de baixo custo. O amido apesar de ser um carboidrato, pode ser convertido quimicamente, fisicamente e biologicamente para se tornar compostos úteis para a indústria em geral (BEMILLER; WHISTLER, 2009).

Tabela 1 - Característica de alguns amidos comerciais.

FONTE	TEOR DE AMILOSE (%)	TEOR DE AMILOPECTINA (%)	DIÂMETRO (μm)	FORMATO
Milho Dent	25	75	5 - 26	
Milho Waxy	<1	>99	5 - 26	
Mandioca	17	83	5 - 25	
Batata	20	80	15 - 100	
Trigo	25	75	1 - 45	
Arroz	19	81	3 - 8	

Fonte: Adaptado de Food Ingredients Brasil, 2015.

2.2.1 Estrutura química

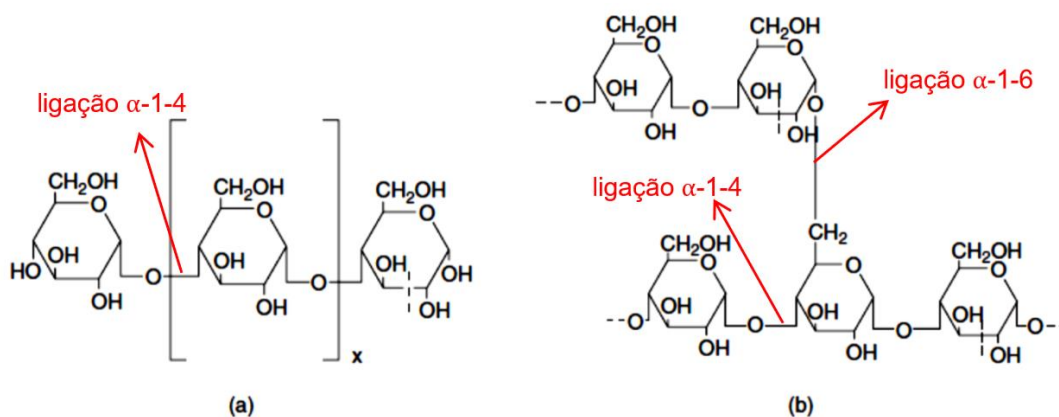
Segundo Joren et al. (1997) o amido é composto basicamente por dois tipos de polissacarídeos a amilose e a amilopectina, cuja proporção desses polissacarídeos é dependente de sua origem vegetal. Os amidos nativos possuem uma porcentagem de 20 – 30% de amilose, porém há amidos com quantidade de amilose alterada como o ceroso (waxy) com teor menor que 1%. A amilose e a amilopectina apresentam diferentes estruturas, como mostra a Figura 2, e conseqüentemente apresentam diferentes propriedades.

A amilose é uma molécula essencialmente linear composta de unidades anidroglicose ligadas primariamente através de ligações glicosídicas $\alpha\text{-D-(1}\rightarrow\text{4)}$. Sua massa molar pode variar na ordem de 10^5 a 10^6 g/mol, apresentando cerca de 10 vezes maior que o valor característico dos polímeros convencionais, e o grau de polimerização médio da amilose variam de 324 a 4920 (COULTATE, 2002; TESTER et al., 2004).

A amilopectina por outro lado é uma estrutura altamente ramificada de cadeias curtas de $\alpha\text{-1,4}$ ligadas por $\alpha\text{-1,6}$, formando ligações cruzadas entre o grupo hidroxila e o carbono 6 de outra glicose. Sua massa molar pode variar na ordem de 10^6 a

10^9 g/mol, ou seja, uma molécula muito maior que a amilose, apresenta um grau de polimerização na ordem de 8000 a 13000 (COULTATE, 2002; TESTER et al., 2004).

Figura 2 - Representação da estrutura química da (a) Amilose e (b) Amilopectina.



Fonte: Adaptado de Bemiller, 2009.

2.2.2 Aplicação

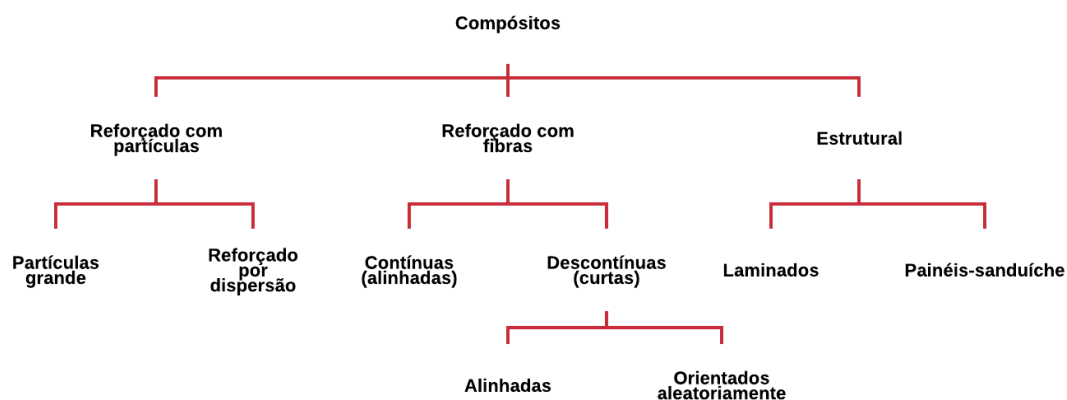
Devido a sua grande abundância na natureza o amido tem sido estudado como matéria prima para indústria de plásticos devido a sua disponibilidade e baixo custo, além de ser proveniente de fonte natural. O seu emprego industrial se deve a sua característica única, que permite ser utilizado diretamente na forma de grânulos, na forma dispersa, como filme obtido da secagem de uma dispersão ou após extrusão (CEREDA, 2002).

2.3 Compósitos

De acordo com Andrade et. al (2001), os materiais compósitos são uma nova classe de materiais, que são uma mistura heterogênea multifásica, formada por pelo menos uma fase contínua (matriz) e uma descontínua (reforço).

Há diversas maneiras de se classificar os materiais compósitos, pode-se classificar de acordo com sua natureza, com a estrutura de seus componentes e de acordo com a geometria da fase dispersa (HULL, 1989). A Figura 3 apresenta um esquema de classificação dos compósitos.

Figura 3 - Classificação dos compósitos



Fonte: Adaptado de Callister, 2016.

2.3.1 Reforço particulado

De modo geral, os materiais compósitos reforçados com particulados apresentam uma fase particulada mais rígida que a matriz, pois esses tendem a restringir o movimento da matriz na vizinhança de cada partícula. O grau de melhoria das propriedades mecânicas fornecidas pelo reforço depende essencialmente de uma ligação forte na interface matriz-partícula da distribuição da partícula ao longo da matriz e da fração volumétrica das fases presentes (RABELO, 2013).

São denominados reforço particulado componentes que apresentam razão de aspecto (razão entre a maior e a menor dimensão do corpo) menor que 3, podendo se apresentar na forma de partícula, escamas ou plaquetas. As cargas particuladas são materiais sólidos que geralmente são adicionados aos polímeros em quantidades suficientes para alterar e/ou reduzir custo e/ou propriedades mecânicas do mesmo (RABELO, 2013).

2.3.2 Compatibilizante

Os compósitos por serem materiais multifásicos, apresenta propriedades inerentes a cada constituinte, assim como propriedades intermediárias decorrentes da formação de uma região interfacial. Para que matriz e reforço trabalhem de forma conjunta quando submetidos a esforços mecânicos é necessário que haja uma boa afinidade entre as fases presentes. Dessa forma é de suma importância o conhecimento prévio das propriedades físicas e químicas dos materiais que

constituirão o material compósito. Como a fase dispersa geralmente apresentam uma natureza hidrofílica e polar enquanto a fase contínua tem natureza apolar, a interação entre os componentes pode ser melhorada através da modificação química dos componentes ou através da utilização de agentes compatibilizantes (PAOLI; RABELO, 2013).

Segundo Santana (2012), os agentes compatibilizantes promovem a união química entre as fases ou altera a energia superficial da fase dispersa, permitindo um molhamento eficiente. Dessa forma há uma redução das tensões interfaciais e uma melhor adesão entre fases. Os agentes compatibilizantes mais comuns são o anidrido maleico e os silanos

O anidrido maleico proporciona uma melhor adesão entre fases entre matriz/reforço por meio da modificação superficial da matriz polimérica através da grafitação com materiais que contém grupos polares reativos (NAQVI, 1996).

2.4 Técnicas de caracterização

2.4.1 Calorimetria exploratória de varredura

A calorimetria exploratória de varredura é uma técnica que permite medir a diferença de energia entre uma amostra e um material de referência, quando submetidos a um programa de temperatura controlado sob atmosfera controlada. Os eventos térmicos geram modificações na linha base, que podem ser basicamente eventos térmicos de primeira ou segunda ordem. Os eventos de primeira ordem apresentam variação na entalpia, podendo ser endotérmico ou exotérmico, havendo a formação de picos. Os eventos de segunda ordem se caracterizam pela variação da capacidade calorífica sem que haja variação na entalpia, se caracterizando pelo deslocamento da linha base em forma de S (IONASHIRO, 2004).

2.4.2 Espectroscopia de infravermelho

Segundo Pereira (2016) espectroscopia é o nome dado ao estudo da interação da matéria com a radiação eletromagnética. Dentre as diferentes regiões do espectro o infravermelho se encontra entre 4 e 14000 cm^{-1} , podendo ser classificado quanto ao

comprimento como: infravermelho próximo, médio e distante, sendo o médio a que mais se utiliza para análises.

Existem dois métodos de aquisição de dados por infravermelho, por transmissão/absorção e por reflectância, onde no primeiro caso o acessório utilizado é um suporte de pastilha, que a amostra é misturada com um sal de haleta que é transparente na região do infravermelho. No segundo caso, se utiliza o suporte de ATR, onde o feixe de infravermelho é incidido em um cristal opticamente denso com índice de refração elevado em certo ângulo. Nas regiões onde a amostra absorve a energia ocorre uma atenuação ou alteração na energia do feixe que é captada pelo detector, havendo a formação do espectro (ALISKE, 2010).

A absorção da radiação de infravermelho somente ocorre quando uma variação do momento dipolo elétrico da molécula ocorre, provocando movimento vibracional ou rotacional do mesmo. Essas vibrações moleculares podem ser classificadas como: estiramento, onde há uma variação de distância internuclear entre os átomos, ou deformações angulares, que são provocadas pela mudança no ângulo de ligação com um grupo de átomos ou movimentação de um grupo de átomos em relação a toda a molécula (PEREIRA, 2016).

2.5 Ensaio mecânico

De acordo com Garcia et. al. (2008), para que um projeto de engenharia seja aceito no mercado é de suma importância o conhecimento sobre suas características assim como suas propriedades. O levantamento das propriedades requeridas leva em consideração o tipo de material assim como os parâmetros aos quais será submetido, seguindo normas específicas, pois garante uma linguagem comum entre fornecedores e fabricantes. A Tabela 2 apresenta exemplos de ensaios mecânicos.

Tabela 2 - Exemplos de ensaios mecânicos

Destrutivos	Não-destrutivos
Tração	Ultrasom
Dureza	Líquidos penetrantes
Fadiga	Partículas magnéticas
Torção	raios X
Fluência	raios γ
Flexão	

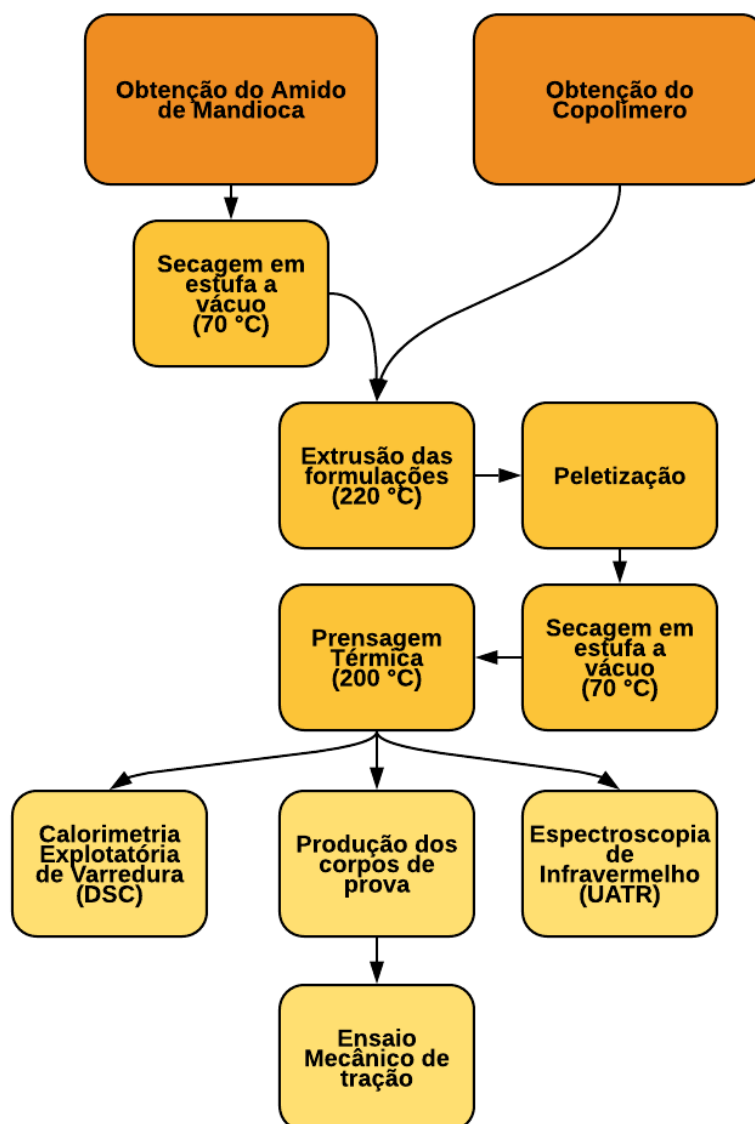
Fonte:Garcia et. al., 2008

Dentre os ensaios mecânicos, o mais comum é o ensaio de tração, onde uma carga uniaxial é aplicada sobre um corpo de prova padronizado até sua ruptura. A partir do gráfico tensão x deformação característico desse ensaio é possível determinar propriedades como: o limite de resistência a tração, limite de escoamento, módulo de elasticidade e tensão de ruptura. Por apresentar uma grande gama de dados que podem ser coletados a partir de um único ensaio, o ensaio de tração é amplamente utilizado pelas indústrias (GARCIA, et. al., 2008).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos desse trabalho serão seguidos pelo fluxograma resumido apresentado na Figura 4.

Figura 4 - Fluxograma dos procedimentos realizados



Fonte: Autoria própria

3.1 Obtenção do amido de mandioca

O amido de mandioca utilizado foi fabricado pela Alimentos Lopes LTDA. O amido de mandioca é altamente higroscópico, sendo assim o amido foi espalhado em duas bandejas quadradas de inox e colocadas na estufa a vácuo SL104/30 da SoLab a 70 °C por 24h para a remoção da umidade presente no amido.

3.2 Obtenção do copolímero

O Copolímero utilizado, copolímero aleatório de polipropileno foi fabricado pela Essentia LTDA, possui alta resistência ao impacto e baixo fluxo. Indicado para processos de transformação como: extrusão, extrusão sopro e termoformagem (ESSENTIA,2014).

3.3 Extrusão

As diferentes formulações (Tabela 1) foram preparadas utilizando uma extrusora monorosca LAB16 da AXPlásticos, disponível no Laboratório de polímeros do Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná campus Londrina.

Tabela 3 - Composição das formulações processadas na extrusora

Formulação	Copolímero (g)	Amido (g)	Polímero modificador - 1,4% de anidrido
			maleico (g)
Puro	400	0	0
M10	360	0	57,14
M20	320	0	114,24
A10	360	40	0
A20	320	80	0
AC10	360	40	57,14
AC20	320	80	114,24

Fonte: Autoria própria

O anidrido maleico se encontrava misturado em pallets em um polímero modificador de polietileno de baixa densidade, a quantidade modificadora adicionada

às formulações M10, M20, AC10 e AC20 foi de 2% em relação à massa de amido de cada formulação.

Devido ao fato de o amido estar na forma de pó e o copolímero em forma de grânulos há uma grande possibilidade dos materiais extrudados não serem homogêneos devido ao acúmulo de amido nas paredes do alimentador, assim para que ocorresse uma maior homogeneidade das formulações os materiais foram misturados em pequenas porções e adicionados gradativamente.

Os parâmetros utilizados para processar as formulações foram:

- ❖ 100 rpm;
- ❖ Zona 1: 146 °C
- ❖ Zona 2: 220 °C
- ❖ Zona 3: 220 °C

A Figura 5 apresenta o arranjo feito para o processamento das formulações.

Figura 5 - Arranjo dos equipamentos utilizados para extrusão.



Fonte: Autoria própria

Foi utilizada uma matriz do tipo macarrão para o processamento das formulações, após extrudados os macarrões não foram submergidos em água para resfriamento. Pelo fato de o amido ser altamente higroscópico e assim evitar a absorção de água pelas formulações para evitar possíveis empecilhos nas etapas seguintes, estes foram resfriados ao ar e em seguida picotados na forma de pallets utilizando a pelletizadora. As formulações foram devidamente separadas em béqueres

e levadas a estufa a vácuo à 70 °C por 24 horas antes de serem levadas a prensagem térmica.

3.4 Prensagem a quente

Foi utilizado uma prensa hidráulica a quente Marconi (Figura 6), disponível no Laboratório de polímeros do Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná campus Londrina.

Para a produção das placas o material foi submetido inicialmente a 200 °C sem a adição de pressão por 10 minutos, seguido da aplicação de uma pressão de 3 toneladas por 5 minutos, a pressão foi aliviada e aplicada rapidamente 5 vezes para evitar a formação de bolhas nas placas. Por fim, uma pressão de 5 toneladas foi aplicada por 5 minutos e posterior resfriamento até 60 °C.

Figura 6 - Prensa térmica.



Fonte: Autoria própria.

3.5 Produção dos corpos de prova

Com o auxílio de um estampo de aço e uma prensa, os corpos de prova em formato gravata (Figura 7) foram retirados de todas as composições, para posterior ensaio de tração.

Figura 7 - Corpos de prova



Fonte: A autoria própria

3.6 Caracterização

3.6.1 Espectroscopia de Infravermelho

Todas as placas produzidas por prensagem a quente foram caracterizadas pelo espectrômetro de infravermelho Spectrum Two da PerkinElmer (Figura 8) Disponível no Laboratório de análise de materiais do Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná campus Londrina. Sendo utilizado o método de aquisição de reflexão total atenuado (ATR) resolução 4 cm^{-1} , $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$, 4 acúmulos.

Figura 8 - Espectrômetro de infravermelho



Fonte: A autoria própria

3.6.2 Calorimetria exploratória de varredura

O equipamento utilizado para a calorimetria exploratória de varredura foi o DSC – 60 SHIMADZU (Figura 9). Disponível no laboratório de análise de materiais do departamento acadêmico de engenharia de materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná campus Londrina.

As análises foram realizadas de 25 °C até 240 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/ min e um fluxo de gás nitrogênio de 20 ml/min precedidas de uma corrida de aquecimento e resfriamento para eliminar o histórico térmicos das amostras.

Figura 9 - Equipamento de DSC



Fonte: Autoria própria

3.7 Ensaio de tração

Os corpos de prova produzidos foram ensaiados na máquina universal de ensaios, modelo WDW – 100E. Disponível no laboratório de ensaios do departamento acadêmico de engenharia de materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná campus Londrina. A velocidade de ensaio utilizada foi de 5 mm/min seguindo a norma ASTM D 638 – 08.

Foram ensaiados seis corpos de prova de cada formulação a fim de se obter uma análise estatística das propriedades apresentadas por cada formulação.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

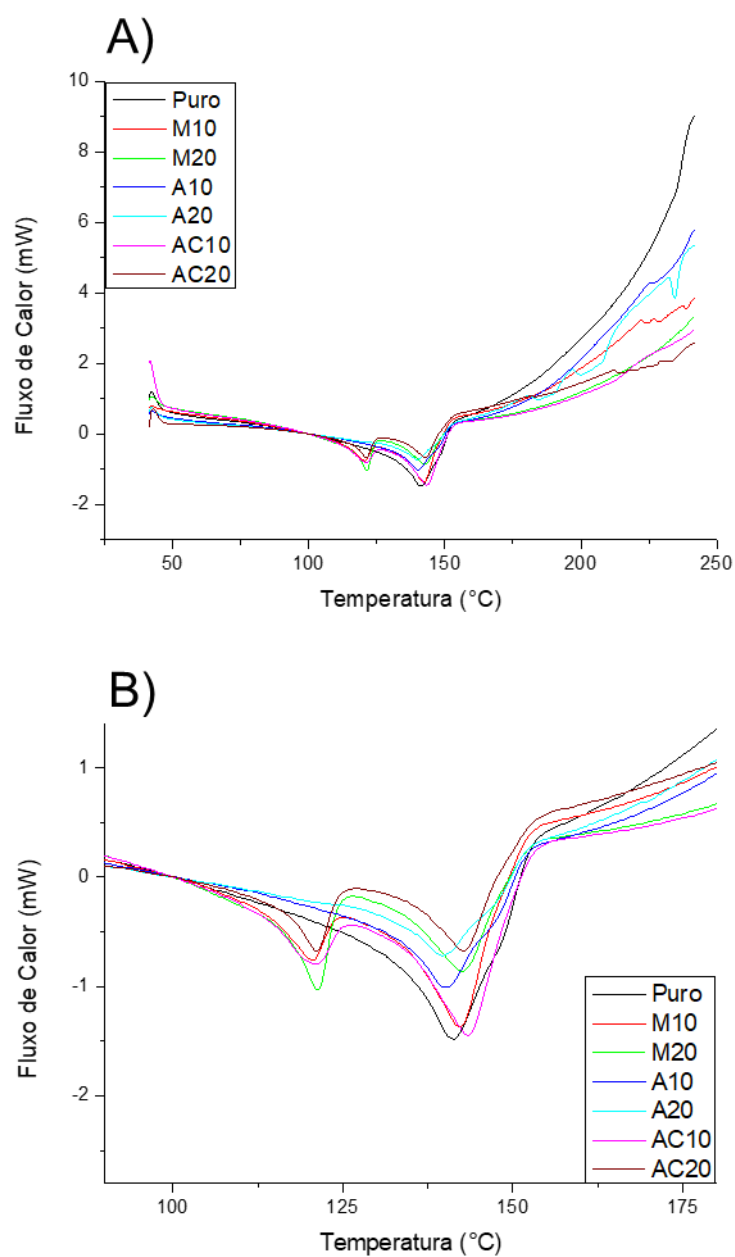
4.1 Calorimetria exploratória de varredura

Analisando as curvas (Figura 10) obtidas através do DSC é possível observar que todas as formulações apresentaram um pico endotérmico próximo a 140 °C que representa a temperatura de fusão do copolímero. Nas formulações M10, M20, AC10 e AC20 além desse pico próximo a 140 °C é possível observar um pico de menor intensidade próximo a 120 °C que corresponde a temperatura de fusão do polietileno presente no polímero modificador que contém o agente compatibilizante.

É possível observar que a adição tanto do amido quanto do agente compatibilizante separadamente (M10, M20, A10 e A20) levam à diminuição da intensidade do evento de primeira ordem que ocorre próximo a 140 °C. Porém o mesmo não ocorre para as formulações AC10 e AC20, uma vez que a intensidade do pico do AC10 é similar à do material puro enquanto o AC20 possui um pico bem menos intenso.

Não foi possível identificar eventos térmicos relacionados ao amido de mandioca isso se deve ao fato de que esses eventos ocorrem a temperaturas superiores às temperaturas utilizadas para realizar essa análise.

Figura 10 – A) Curvas DSC das diferentes formulações B) Ampliação do intervalo em que ocorrem os eventos térmicos

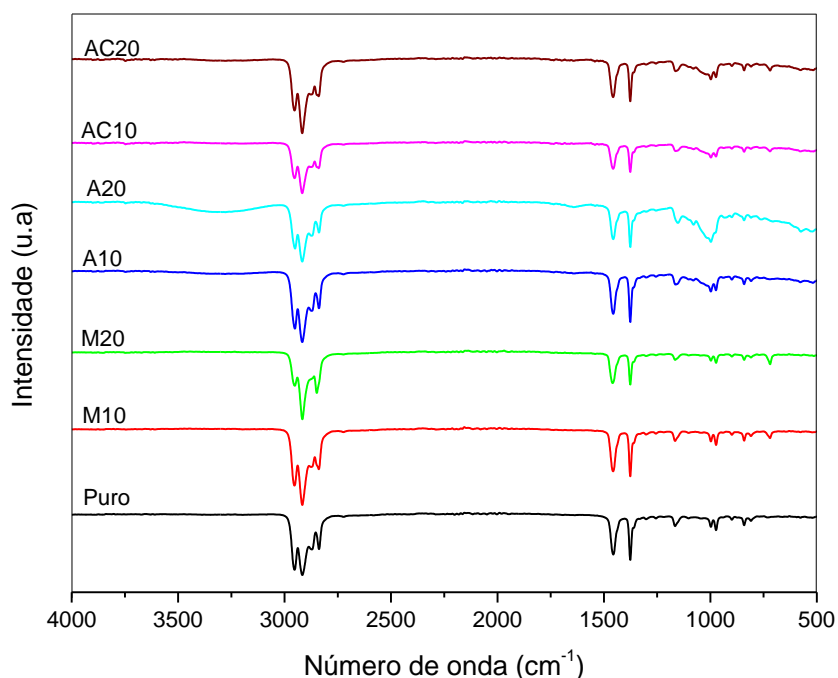


Fonte: Autoria própria

4.2 Espectrometria de infravermelho

Essa técnica de caracterização foi inserida no trabalho com o intuito de identificar as substâncias orgânicas presentes nas diferentes formulações. A Figura 11 aborda os espectros referentes as formulações.

Figura 11 - Espectro de infravermelho das diferentes formulações



Fonte: Autoria própria

Segundo Silverstein et. al. (1991), o amido apresenta bandas na região de 3000 - 2900 cm^{-1} que correspondem ao estiramento da ligação C-H, em 1163, 1150, 1124 e 1103 cm^{-1} , que correspondem ao estiramento das ligações C-O e C-C com alguma contribuição do estiramento do C-OH. As bandas em 1077, 1067, 1047, 1022, 994 e 928 cm^{-1} são atribuídas às deformações C-OH e CH_2 . O grupo C-O-C presente em um anel de seis átomos absorve em 1150-1085 cm^{-1} .

Nas formulações A10, A20, AC10 e AC20 essas bandas de estiramento e deformação são observadas, podendo se inferir que quanto maior a fração mássica de amido mais intenso essas bandas aparecem.

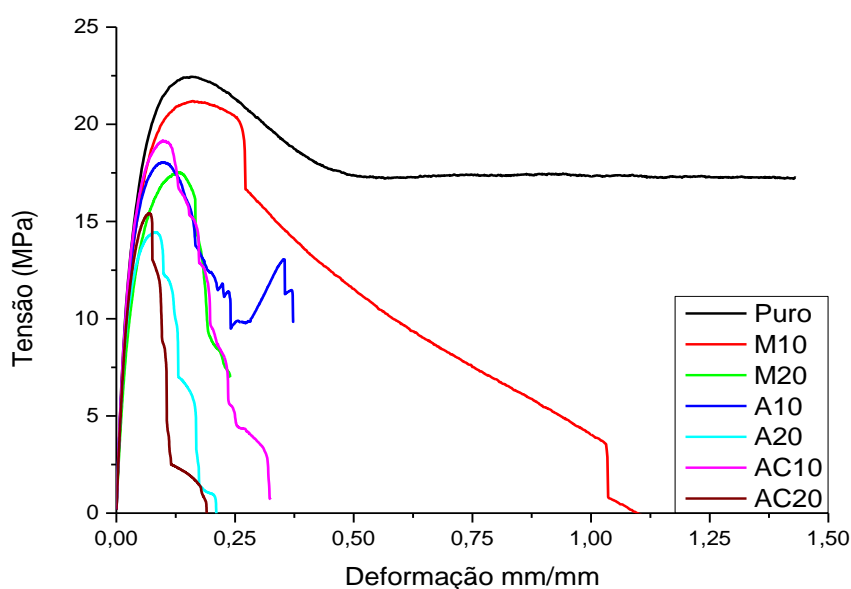
De acordo com Chun et. al. (2013), o polipropileno possui bandas na região de 3000 - 2800 cm^{-1} que correspondem ao estiramento da ligação C-H. As bandas em 1457, 1376, 1167, 998 e 973 cm^{-1} são atribuídas às deformações C-H₂ e C-H₃.

Ao analisar os espectros das formulações, todas apresentam as bandas correspondentes aos estiramentos e deformações que ocorrem no polipropileno, visto que a matriz é composta principalmente de polipropileno.

4.3 Ensaio de tração

A Figura 12 apresenta as curvas médias dos seis ensaios realizados para cada formulação, é possível observar que a adição de amido faz com que haja uma diminuição gradativa na resistência mecânica dos compósitos, porém com a adição do agente compatibilizante há um aumento considerável na resistência, podendo afirmar que houve de fato uma melhor adesão entre reforço e matriz com a adição do mesmo.

Figura 12 - Curvas tensão x deformação das diferentes formulações



Fonte: Autoria própria

Tanto a adição do amido quanto a adição do agente compatibilizante isoladamente e em conjunto tornaram o material menos flexível, podendo ser observado pela ruptura de todas as formulações em baixas deformações.

Tabela 4 - Propriedades mecânicas das formulações.

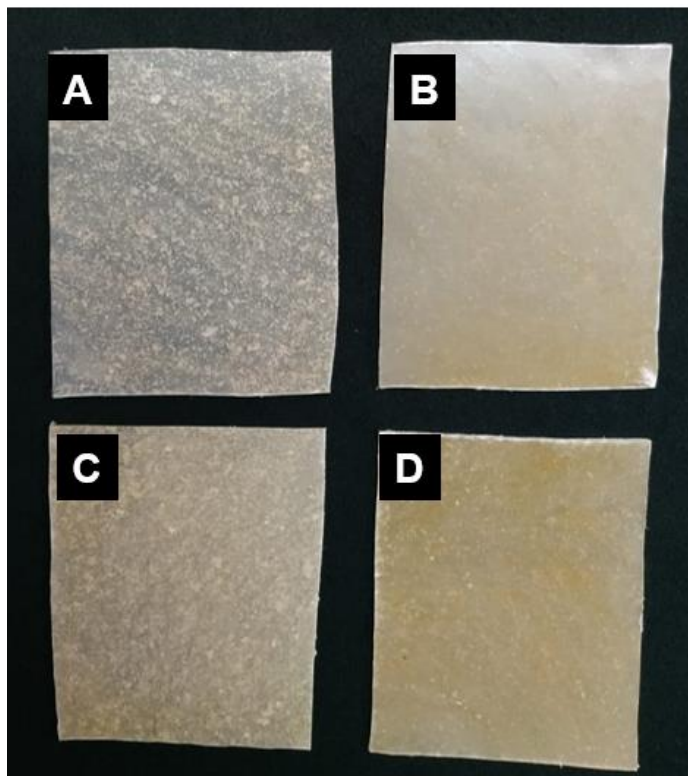
Material	Módulo de Elasticidade – E (GPa)	Limite de resistência a tração – LRT (MPa)
Puro	0,306 ± 0,12	22,47 ± 0,82
M10	0,288 ± 0,11	21,25 ± 0,58
M20	0,241 ± 0,03	17,63 ± 0,95
A10	0,279 ± 0,06	18,27 ± 0,66
A20	0,223 ± 0,04	14,57 ± 0,60
AC10	0,292 ± 0,05	19,41 ± 0,84
AC20	0,255 ± 0,04	15,90 ± 1,03

Fonte: Autoria própria

De modo geral, comparando o comportamento das curvas do polímero juntamente com os dados obtidos na Tabela 4, é possível inferir que a queda na resistência do polímero se deve tanto à adição do agente compatibilizante quanto a adição do amido separadamente. A formulação AC10 foi a que apresentou melhores propriedades mecânicas comparada as outras formulações de compósitos.

Os fatores que podem ter afetado as propriedades mecânicas dos compósitos foi a formação de grandes aglomerados, má dispersão da fase descontínua (reforço) e falta de adesão entre as fases nas formulações A10 e A20 (Figura 13), porém com a adição do agente compatibilizante houve menor formação de aglomerados, melhor dispersão e melhor adesão entre as fases como foi analisado pelos resultados obtidos no ensaio mecânico.

Figura 13 - Placas dos compósitos A) A10, B) AC10, C) A20 e D) AC20



Fonte: Autoria própria

5 CONCLUSÃO

Através dos resultados é possível inferir que:

- ❖ As análises por calorimetria exploratória de varredura se observaram os picos exotérmicos a 120 e 140 °C, referentes a fusão do polietileno presente no polímero modificador e do copolímero de polipropileno respectivamente. Não foi possível identificar nenhum evento térmico relacionado ao amido, visto que estes ocorrem a temperaturas superiores a utilizadas nas análises;
- ❖ No espectro da emissão de radiação infravermelha foi possível observar as vibrações das ligações químicas estabelecidas entre átomos, devido à absorção desta energia foi possível observar e caracterizar a composição química das amostras bem como partes que constituem os compósitos.;
- ❖ O limite de resistência a tração diminuiu conforme o aumento da quantidade de amido de mandioca, porém a adição do agente compatibilizante levou a uma melhor distribuição da fase dispersa assim como uma melhora na adesão entre matriz e reforço levando a um aumento da resistência comparado aos compósitos A10 e A20.

Dessa forma, conclui-se que o principal motivo pela qual os compósitos não apresentaram uma boa propriedade mecânica foi devido à má dispersão da fase contínua na matriz, assim como a falta de adesão entre as fases.

Com isso é proposto que se realize análises com diferentes concentrações de agente compatibilizante, assim como a utilização de um extrusora dupla rosca para que ocorra uma melhor homogeneização dos compósitos, havendo uma melhor mistura e dispersão da fase descontínua.

REFERÊNCIAS

ALISKE, M. A. **Medidas de espectroscopia no infravermelho médio para a determinação do teor de biodiesel em óleo diesel**. 2010. 85f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

AMÂNCIO, D. A.; MEGOD, M. O. A. **Avaliação das propriedades mecânicas de blendas de polietileno de baixa densidade (PEBD) com polivinil butiral (PVB) reciclado de vidro laminado automotivo**. VII Jornada de Iniciação Científica, Universidade Presbiteriana Mackenzie, 2011.

Amidos. FOOD INGREDIENTS BRASIL, n.35, 2015.

ANDRADE, C. T.; COUTINHO, F. M. B.; DIAS, M. L, OLIVEIRA, C. M.F.; TABAK, D. **“Dicionário de Polímeros”**, Editora Interciência, Rio de Janeiro, 2001, p. 29.

ARAÚJO, S. S. **Estudo das alternativas tecnológicas de reaproveitamento e reutilização de pneus provenientes de descarte**. 2011. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais e Metalúrgica) - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2011.

ASTM INTERNATIONAL ASTM D 638 – 08. **Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics**.

BEMILLER, J. N.; WHISTLER L. R. **Starch: Chemistry and Technology**. 3^a ed. Academic Press, 2009.

CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 7^aed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

CANEVAROLO Jr., S. V. **Ciência dos Polímeros – Um Texto Básico para Tecnólogos e Engenheiros**. São Paulo: Artliber Editora, 2002.

CAPSHEW, C., **Polypropylene: A Commodity Plastic Reaches Record Highs in 1995 Production**, Modern Plastics Encyclopedia 1997, reference book (Vol. 73, No. 12) – McGraw-Hill, 1997.

CEREDA, M.P. **Propriedades gerais do amido**. São Paulo, Fundação Cargill, 221 p. (Série: Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino-americanas, v. 1) 2002.

CHANDRA, R.; RUSTIGI, R.; **Biodegradable polymers**. Progress in Polymer Science, v. 23, p.1273, 1998.

CHEN, L. J.; WANG, M. **Production and evaluation of biodegradable composites based on PHB-PHV copolymer**. Biomaterials. v. 23, n° 13, 2002.

CHUN, K. S., HUSSEINSYAH, S. AZIZI, F. N. (2013a). **Characterization and properties of recycled polypropylene/coconut shell powder composites: Effect of sodium dodecyl sulphate modification**. Polym. Plast. Techno. Eng. 52, 287-294.
COULTATE, T. P. **Food: The chemistry of its components**. London: Royal Society of Chemistry, p. 43-45, 2002.

ESSENTIA. Datasheet: Random Copolymer 01R25, 2014.

GARCIA, A., SPIM, J. A., DOS SANTOS, C.A. **Ensaio dos Materiais**. 1ªed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

GRAVES, V., **Polypropylene: A Commodity Plastic Reaches Record Highs in 1994 Production**, Modern Plastics Encyclopedia 1996, reference book (M603.1.6) – McGraw-Hill, 1995.

HULL, D. **An introduction to composite material**. Ed. Cambridge university press, Cambridge, 1989.

HUNEAULT, M. A.; LI, H. **Morphology and properties of compatibilized polylactide/thermoplastic starch blends**. Polymer. v. 48, n° 1, 2007.

IONASHIRO, M. **Giolito: Fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial, calorimetria exploratóriadiferencial**. Araraquara: Giz editorial, 2004.

JOREN, J. G.; VAN SOEST, J. J. G.; JOHANNES, F. G. V. **Cristallinity in starch plastics: consequences for material properties**. Focus, v. 15, p. 208, 1997.

LOPES, L. **Evolução dos materiais poliméricos**. Levantamento Cronológico apresentado a 1ª Semana de Polímeros, IMA, Rio de Janeiro, 2007.

MANO, E.B.; MENDES, L.C. **Introdução a polímeros**. 2ª ed. São Paulo: Edgar Blucher, 1999.

MILLER, R. C., BLAIR, R. H., VERNON, W. D., WALSH, T. S., **Polypropylene, Modern Plastics Encyclopedia 1992**, reference book (M603.1.2) – McGraw-Hill, 1991.

NAQVI, M., CHOUDHARY, M., & J.M.S. (1996). Ver. Macromol. Chem. Phys.

PAOLI, A. M; RABELO, M. **Aditivação de termoplásticos**. São Paulo: Artliber, 2013. 357p.

PARKER, R.; RING, S. G. **The physical chemistry of starch** (Capítulo 24) p. 591-604. Em: Polysaccharides, structural diversity and functional versatility. 2nd ed. New York: Marcel Dekker Inc., 2005.

PEREIRA, E. **Desenvolvimento e validação de metodologia analítica para quantificação de urânio em compostos do ciclo do combustível nuclear por espectroscopia no infravermelho com transformada de fourier (ftir)**. 2016. 177f. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.

RABELLO, M. S.; DE PAOLI, M.-A. **Aditivação de termoplásticos**. São Paulo: Artliber Editora LTDA., 2013.

SANTANA, M. N. B. **Estudo de agentes de acoplamento nas propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno com pó de coco seco**. 2012. 85 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2012.

SILVA, R. V. **Compósito de resina poliuretano derivada do óleo de mamona e fibras vegetais**. 2003. 157f. Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. - "**Infrared Spectrometry**". in: Spectrometric Identification of Organic Compound, p.91, John Wiley & Sons, Singapura (1991).

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

THOMPSON, W.R., BORTOLINI, W., YOUNG, D.R., DAVIES, J.K., **Polypropylene, Modern Plastics Encyclopedia 1988**, reference book (M603.1) – McGraw-Hill, 1987.