

CENTRO UNIVERSITÁRIO FEEVALE

LISANDRA ABATTI

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE COMPOSTOS DE PVC COM
ADIÇÃO DE AMIDO**

**Novo Hamburgo
2009**

LISANDRA ABATTI

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE COMPOSTOS DE PVC COM
ADIÇÃO DE AMIDO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
como requisito parcial à obtenção do grau de
Bacharel em Engenharia Industrial –
Habilitação em Engenharia Industrial Química
pelo Centro Universitário Feevale.

Professor Orientador: Dr. Nei Sebastião Domingues Jr.

**Novo Hamburgo
2009**

LISANDRA ABATTI

Trabalho de Conclusão do Curso de Engenharia Industrial – Habilitação em Engenharia Industrial Química, com título ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE COMPOSTOS DE PVC COM ADIÇÃO DE AMIDO, submetido ao corpo docente do Centro Universitário Feevale, como requisito necessário para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Industrial.

Aprovado por

Prof. Dr. Nei Sebastião Domingues Jr.
Orientador

Prof. Dr. Fabrício Celso
Centro Universitário Feevale

Profa. Dra. Patrice Monteiro de Aquim
Centro Universitário Feevale

Prof. Dr. Ricardo Martins de Martins
Centro Universitário Feevale

Novo Hamburgo, dezembro de 2009.

*“À minha família pelo exemplo de vida, e
ao Marlon, pelo companheirismo,
sabedoria e amor”.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a DEUS, por tudo o que me proporcionou nesta vida.

À minha família, em especial a minha mãe Neusa, pela sua preocupação com meus estudos; ao meu pai Luiz, pela simplicidade, alegria e paz de espírito; à minha irmã Antonia, pelo compartilhamento do conhecimento em química, e às minhas irmãs Letícia e Luane, pelo carinho.

Ao Marlon, meu amor e melhor amigo, por me acompanhar nesta caminhada e, que apesar da distância, sempre esteve ao meu lado.

Ao professor Dr. Nei S. Domingues Jr e à professora Dra Izabel C. Riegel, a quem tenho grande admiração! Obrigada por estarem ao meu lado, me ajudando e orientando neste projeto.

Aos meus amigos, colegas de trabalho, professores, pela força, parceria e compartilhamento de idéias, que muito engrandeceram este trabalho.

À empresa São Paulo Alpargatas, pelo incentivo aos estudos e pelo apoio no desenvolvimento deste projeto.

“Incorporar requisitos ambientais ao projeto já é um grande feito. Porém, apenas mudanças contínuas nos paradigmas atuais da economia é que ajudarão a manter a vida do planeta”.

Santos e Ferroli (2002)

RESUMO

Este trabalho apresenta o desenvolvimento, estudo e caracterização dos compostos de PVC com adição de amido para aplicação especialmente na indústria calçadista. As propriedades mecânicas dos compostos nas proporções de 5%, 7,5% e 10% foram estudadas através de ensaios de densidade, dureza, tração e rasgamento, do qual obtêm-se resultados também de módulo de elasticidade e alongamento. Também foram verificados os índices de fluidez, alterações de propriedades quando submetidos ao envelhecimento artificial em estufa e natural que consiste em expor às intempéries e enterrar no solo. A viabilidade da aplicação desses materiais em calçados esportivos foi feita por processo de injeção em gáspeas de tecido e tiras de sandálias, com execução de testes de resistência, flexão e testes de campo nos calçados prontos. Os resultados obtidos por meio deste estudo mostraram que, de modo geral, o acréscimo de amido ao PVC provoca perda nas propriedades de resistência a tração, rasgamento e colagem, justificado pela baixa resistência mecânica que o amido apresenta. O envelhecimento artificial reduz o índice de fluidez e aumenta as propriedades de resistência à tração e ao rasgamento. O envelhecimento natural pela exposição às intempéries e enterramento provocaram aumento na resistência à tração e aumento da dureza, justificado pelo processo de retrogradação do amido. Houve perda de massa e aumento da acidez do solo de pH 6,8 para 6,5, justificado pela liberação de ácido clorídrico. Quando aplicados ao calçado, os testes de resistência de injeções de PVC com amido sobre gáspeas de tecido apresentaram valores inferiores ao especificado nas normas para calçados, sendo que em testes de flexão e testes de campo não foram encontradas alterações. Em tiras de sandálias, a resistência do PVC com amido é inferior ao exigido. Outro resultado foi que o acréscimo do amido resultou em componentes de cor transparente esbranquiçados, chegando a ficar amarelado com 10% de amido.

Palavras chave: PVC. Amido. Propriedades mecânicas. Degradação.

ABSTRACT

This work shows the development, study and characterization of compounds of PVC with addition of starch for application especially in the footwear industry. The mechanical properties of the compounds in the proportions of 5%, 7,5% and 10% were studied by tests of density, hardness, tensile and tear, which it was also obtained results of modulus of elasticity and elongation. Also it was found the rate of flow, changes of properties when subjected to aging, exposure to weather and burial in soil. The viability of these materials in sports footwear was made by process of injection into uppers and sandals, with implementation of tests of strength, flexion and field test. The results obtained from this study showed that, in general, the addition of starch in PVC results in loss of tensile properties, tear and glue, justified by the low mechanical strength that the starch present. The artificial aging reduces the rate of flow and increases the properties of tensile strength and tear. The natural aging by exposure to bad weather conditions and burial caused increased tensile strength and hardness increase, justified by the process of retrogradation of starch, also showed weight loss, and increased soil acidity of pH 6.8 to 6.5, justified by the release of hydrochloric acid. When applied to footwear, tests of resistance of PVC with injections of starch on the uppers presented results below of the specified standards for shoes, in the flexion test and field test it was not found changes. In sandals, the resistance of PVC with starch is lower than required. The addition of starch resulted in components of transparent whitish color, being yellow with 10% of starch.

Keywords: PVC, starch, mechanical properties, degradation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Sandália com tiras de PVC.	14
Figura 2 - Calçado com gáspea de PVC injetado no tecido	14
Figura 3 - Principais aplicações do PVC no Brasil por segmento em 2006.....	15
Figura 4 - Reação de polimerização do monômero cloreto de vinila.	17
Figura 5 - A) Estrutura da amilose. B) Estrutura da amilopectina.....	20
Figura 6 - Cadeia molecular no estado livre de tensões.	25
Figura 7 - Cadeia molecular tensionada.....	25
Figura 8 - Formato do corpo de prova para ensaio de tração.	35
Figura 9 - Formato de corpo de prova para ensaio de rasgamento.	35
Figura 10 - Formato de corpo de prova para ensaio de resistência à colagem.....	35
Figura 11 - Dinamômetro em ensaio de tração	37
Figura 12 - Calçado com gáspea injetada em PVC + 7,5% amido com pigmentos metálicos.	40
Figura 13 - Calçados montados com gáspeas injetadas com PVC + 7,5% amido e pigmento fosco.	40
Figura 14 - Tiras de sandálias injetadas com PVC + 10% amido.....	41
Figura 15 - Propriedades mecânicas dos compostos, com desvio padrão.	43
Figura 16 – Resistência ao rasgamento dos compostos, com desvio padrão.....	45
Figura 17 - Resistência à colagem dos compostos, com desvio padrão.....	47
Figura 18 - Comparativo de índice de fluidez entre as amostras não envelhecidas e envelhecidas.	49
Figura 19 - Comparativo entre a resistência à tração, o módulo e o alongamento das amostras envelhecidas e não envelhecidas.....	51
Figura 20 – Comparativo das propriedades de rasgamento das amostras envelhecidas e não envelhecidas.....	53
Figura 21 - Corpos de prova expostos às intempéries. A: PVC sem amido; B: PVC 5% amido; C: PVC 7,5% amido; D: PVC 10% amido.....	54
Figura 22 - Comparativo de propriedades mecânicas em corpos de prova expostos e não expostos às intempéries.....	55
Figura 23 - Corpos de prova enterrados no solo. A: PVC sem amido; B: PVC 5% amido; C: PVC 7,5% amido; D: PVC 10% amido.....	56

Figura 24 - Corpo de prova com PVC + 7,5% amido, no qual se observa penetração de microorganismos em alguns pontos.....	57
Figura 25 - Comparativo propriedades mecânicas em amostras enterradas e não enterradas.....	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Programação de produção dos compostos de PVC.....	33
Tabela 2 - Propriedades mecânicas dos compostos.....	43
Tabela 3 - Propriedades de rasgamento dos compostos.	44
Tabela 4 - Comparativo dos valores de densidade e dureza dos compostos.	45
Tabela 5 - Comparativo de resistência à colagem dos compostos	47
Tabela 6 - Índice de fluidez dos compostos.	48
Tabela 7 - Propriedades mecânicas das amostras envelhecidas.....	51
Tabela 8 - Propriedades de rasgamento das amostras envelhecidas.....	52
Tabela 9 - Propriedades mecânicas em corpos de prova expostos às intempéries. .	55
Tabela 10 - Propriedades mecânicas em amostras enterradas no solo.....	57
Tabela 11 - Resistência da injeção sobre gáspeas.	59
Tabela 12 - Resistência ao arrancamento das tiras e do botão em sandálias.	60

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ASTM – American Society for Testing and Materials (Sociedade Americana para Testes de Materiais)

DOP – Dioctil Ftalato

EVOH – Poli (etileno-co-vinil alcool)

FTIR – Fourier Transformed Infrared (Infravermelho com transformada de Fourier)

MI ou IF - Índice de Fluidez

Mn – Massa Molecular Numérica Média

PCL – Poli (caprolactona)

PCR – partes por cem da resina

PE – Poli (etileno)

PEBD – Poli (etileno) de Baixa Densidade

PET - Poli (Tereftalato de Etileno)

PHB – Poli (hidróxibutirato)

PHBV – Poli (hidróxibutirato-co-valerato)

PLA – Poli (acido láctico)

PVA – Poli (Vinil Alcool)

PVB - Poli (Vinil Butirato)

PVC – Poli (cloreto de vinila)

SEM – Scanning electron microscopy (microscópio eletrônico de varredura)

SPMP – Sindicato dos Produtores de Materiais Plásticos da França

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	12
1.1 JUSTIFICATIVAS E NECESSIDADES PARA A REALIZAÇÃO DESTE TRABALHO	13
2. REVISÃO DA LITERATURA	15
2.1 O PVC.....	15
2.1.1 Obtenção e Particularidades do PVC.....	16
2.1.2 Características Gerais e Propriedades.....	16
2.1.3 Formulação de Compostos de PVC	18
2.2 O AMIDO	19
2.2.1 Características Gerais.....	19
2.2.2 Propriedades Físico-Químicas	21
2.3 COMPOSTOS DE POLÍMEROS COM ADIÇÃO DE AMIDO.....	22
2.4 ESTUDO DO COMPORTAMENTO MECÂNICO.....	23
2.4.1 Densidade	23
2.4.2 Dureza.....	24
2.4.3 Resistência à Tração.....	24
2.4.4 Resistência ao Rasgamento	26
2.4.5 Resistência à Colagem	26
2.4.6 Índice de Fluidez (IF ou MI).....	26
2.4.7 Resistência Mecânica de Amostras Envelhecidas	27
2.4.8 Resistência Mecânica de Amostras Enterradas e Expostas às Intempéries	27
2.4.9 Resistência Mecânica de Aplicações em Calçados e Sandálias.....	28
2.5 A DEGRADABILIDADE DOS POLÍMEROS	29
3. PARTE EXPERIMENTAL: MATERIAIS E MÉTODOS	32
3.1 MATERIAIS	32
3.1.1 Obtenção do Amido.....	32
3.1.2 Obtenção do Composto de PVC com Amido	32
3.2 MÉTODOS.....	33
3.2.1 Injeção dos Compostos de PVC com Amido.....	33
3.2.2 Obtenção dos Corpos de Prova	34
3.3 TESTES DE COMPORTAMENTO MECÂNICO	35
3.3.1 Determinação da Densidade.....	36

3.3.2	Determinação da Dureza	36
3.3.3	Determinação da Resistência à Tração	36
3.3.4	Determinação da Resistência ao Rasgamento	37
3.3.5	Determinação da Resistência à Colagem	37
3.3.6	Medida do Índice de Fluidez	37
3.3.7	Propriedades Mecânicas das Amostras Envelhecidas.....	38
3.3.8	Propriedades Mecânicas das Amostras Enterradas e Expostas às Intempéries	38
3.3.9	Aplicações em Calçados e Sandálias	39
3.3.9.1	<i>Resistência da Injeção Sobre Gáspeas</i>	39
3.3.9.2	<i>Resistência à Flexão</i>	40
3.3.9.3	<i>Testes de Campo</i>	40
3.3.9.4	<i>Resistência em Sandálias</i>	41
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.1	PROCESSABILIDADE.....	42
4.2	PROPRIEDADES MECÂNICAS	42
4.2.1	Resistência à Tração, Módulo de Elasticidade e Alongamento.....	42
4.2.2	Resistência ao Rasgamento	44
4.2.3	Densidade e Dureza.....	45
4.2.4	Resistência à Colagem	46
4.2.5	Determinação do Índice de Fluidez.....	48
4.2.6	Propriedades Mecânicas das Amostras Envelhecidas em Estufa.....	50
4.2.6.1	<i>Resistência à Tração, Módulo de Elasticidade e Alongamento</i>	50
4.2.6.2	<i>Resistência ao Rasgamento</i>	52
4.2.7	Propriedades Mecânicas das Amostras Enterradas e Expostas às Intempéries	53
4.2.7.1	<i>Amostras Expostas as Intempéries</i>	54
4.2.7.2	<i>Amostras Enterradas no Solo</i>	56
4.2.8	Propriedades Mecânicas das Aplicações em Calçados e Sandálias	59
4.3	VANTAGENS E DESVANTAGENS DO PVC COM AMIDO	60
4.4	ANÁLISE DA VIABILIDADE TÉCNICA	61
	CONCLUSÃO	62
	SUGESTÕES PARA CONTINUIDADE DOS ESTUDOS.....	63
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	64

INTRODUÇÃO

A maioria dos plásticos, apesar dos benefícios de sua aplicação, não são considerados biodegradáveis devido ao longo tempo que levam para se decompor. Dessa forma, a natureza é incapaz de assimilar suas substâncias em um ciclo equilibrado de produção, uso e descarte, o que provoca conseqüências ambientais comprometedoras para o equilíbrio do planeta (MORAES, 2003).

A grande reflexão atual é sobre o desenvolvimento sustentável. A importância de viabilizar o desenvolvimento, racionalizar o consumo, optar por soluções e produtos sustentáveis em todo o seu ciclo de vida e buscar o equilíbrio entre o homem e a natureza passaram a ser considerações fundamentais no desenvolvimento de produtos.

O uso de amido para produzir bioplásticos¹ iniciou nos anos 70 (CURVELO et al., 2001 apud VILPOUX e AVEROUS, 2003). Além de abundante e renovável, o amido tem a vantagem de ter baixo custo, chegando a custar a metade do preço do composto de PVC (Poli (cloreto de vinila)), um polímero derivado do petróleo e largamente utilizado na indústria. Quando biodegradado, o bioplástico libera CO₂ para a atmosfera. Estas características do amido têm despertado interesse através da sua incorporação em misturas poliméricas. Entretanto, o amido possui algumas limitações devido a ter alta sensibilidade à água e ser pobre em propriedades mecânicas, quando comparado com polímeros petroquímicos (SCHWACH, 2008).

A potencialidade de desenvolvimento de novos materiais combinando-se polímeros termoplásticos e polímeros naturais é imensa. O fundamental é combinar dois materiais que apresentam sinergia de propriedades. O uso de polímeros sintéticos, dependentes do petróleo, com polímeros originários de recursos naturais renováveis permite a obtenção de materiais com custos competitivos e reduz a dependência das reservas de petróleo.

Algumas tecnologias estão sendo desenvolvidas e alguns artigos vêm sendo publicados utilizando-se de diferentes matrizes poliméricas com polímeros naturais

¹ Bioplástico: Plásticos compostáveis e baseados em polímeros de fontes renováveis. Fonte: EN13432, ASTM D-6400 e ISO 17088.

tais como PE/amido (WANG, 2005), PEBD/amido (PEDROSO, 2005), PVA/amido (YANG, 2004), PVB/amido (SITA, 2006), EVOH/amido (JIANG, 2006), Poliéster/amido (YU, 2007), PCL/amido (ROSA et al., 2001), PHB/amido (GODBOLE et al., 2002), PLA/amido (SCHWACH, 2008). As principais vantagens destas misturas como cargas podem ser resumidas em: degradação menos demorada, oferta de trabalho no campo em uma economia rural não mais dependente somente da agricultura para alimentação, baixo consumo de energia e baixo custo. Grande parte destas vantagens não é ignorada em segmentos da economia tais como na indústria calçadista.

1.1 JUSTIFICATIVAS E NECESSIDADES PARA A REALIZAÇÃO DESTE TRABALHO

Compostos de novos materiais que trazem benefícios tanto ambientais quanto econômicos estão sendo desenvolvidos industrialmente para aplicação nas áreas da construção civil, automobilística, com bastante força nas embalagens e, mais recentemente, na área calçadista, possivelmente pela elevada pressão da sociedade na questão da sustentabilidade.

Muitos compósitos com amido têm sido pesquisados, entretanto, o uso de amido em PVC passa a ser um assunto novo, pouco difundido no meio acadêmico e industrial.

Devido ao seu baixo custo, facilidade de processamento e *performance* de resistência, no segmento de calçados o PVC surge como excelente opção para a confecção de componentes e insertos de solados, calçados inteiros, tacos, enfeites, gáspeas, ilhoses, laminados, etiquetas, reforços, injeção em gáspeas² ou tiras de sandálias, podendo ser expandidos ou compactos, nos quais acabamentos elaborados como transparência ou brilho podem ser dosados mediante a correta formulação do composto. A Figura 1 apresenta uma sandálias com tiras de PVC. A Figura 2 apresenta um calçado com gáspeas de PVC injetado no tecido.

² Gáspea: é a parte dianteira do calçado, que cobre o pé e é costurada com a parte posterior.



Figura 1 - Sandália com tiras de PVC.



Figura 2 - Calçado com gáspea de PVC injetado no tecido

Uma das finalidades deste projeto é a aplicação do PVC com amido em diversas alternativas aos plásticos utilizados no calçado, dentre elas a injeção sobre gáspeas de tênis esportivos e em tiras de sandálias, com a finalidade de que o mesmo leve menos tempo para se degradar no meio ambiente e, ao mesmo tempo, atender às exigências mecânicas requeridas.

A definição da concentração de amido no composto em estudo foi feita na prática. Inicialmente foram adicionados 5% de amido, não apresentando dificuldades em relação a processabilidade, e em seguida 10%, quando, nesta concentração, verificou-se grande umidade na tampa do misturador. Desta forma, definiu-se a concentração intermediária de 7,5% como última alternativa de estudo. Essas três concentrações estão sendo abordadas no presente trabalho e comparadas ao PVC sem amido.

Esta tecnologia possui suas limitações. Uma delas é a impossibilidade de processamento do PVC com amido em temperaturas demasiadamente elevadas, por exemplo, acima de 150°C por longos períodos, devido à susceptibilidade do amido em sofrer degradação térmica. Outra, talvez a principal delas, são as características mecânicas exigidas para sua aplicação no mercado.

O objetivo deste trabalho é o estudo do comportamento mecânico de composto de PVC com adição de amido com a finalidade de ser menos agressivo ao meio ambiente e, ao mesmo tempo, verificar a viabilidade da aplicação dos compostos na indústria calçadista.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 O PVC

O PVC é um dos materiais sintéticos mais importantes no cotidiano. É o segundo termoplástico mais consumido em todo o mundo, com uma demanda mundial de resina superior a 35 milhões de toneladas no ano de 2005, sendo a capacidade mundial de produção de resinas estimada em cerca de 36 milhões de toneladas ao ano (RODOLFO JR, 2006). O Brasil foi responsável pelo consumo de cerca de 2,5% da demanda mundial de resinas de PVC. A Figura 3 ilustra os principais mercados nos quais o PVC tem participação no Brasil.

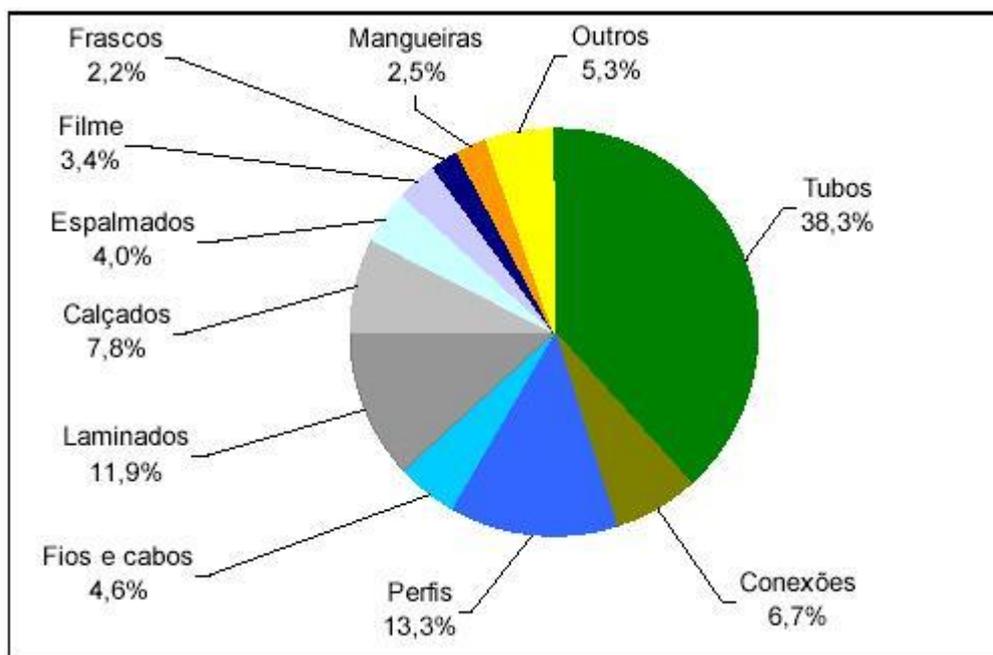


Figura 3 - Principais aplicações do PVC no Brasil por segmento em 2006
Fonte: Abiquim, 2007

O uso do PVC tem se tornado cada vez mais freqüente na sociedade moderna. Basta um olhar ao redor para se perceber a incrível quantidade de artefatos que utilizam PVC na sua elaboração, tanto na área médica e alimentícia quanto na construção civil, embalagens, calçados, brinquedos, fios e cabos,

revestimentos, indústria automobilística, etc., onde sua presença tem se mostrado tão necessária quanto indispensável.

2.1.1 Obtenção e Particularidades do PVC

O PVC é um material plástico derivado de petróleo e cloro. Devido a sua estrutura molecular o PVC é obtido a partir de 57% de insumos provenientes do sal marinho ou da terra (salgema), e 43% de insumos provenientes de fontes não renováveis como o petróleo e o gás natural (RODOLFO JR et al., 2006).

Devido ao seu processo de obtenção, baseado na eletrólise de uma mistura de sal e água, o cloro deve ser utilizado em balanço com a soda cáustica. O processo ainda fornece hidrogênio, normalmente utilizado como combustível nas próprias plantas de eletrólise para geração de energia (RODOLFO JR et al., 2006).

O grande teor de cloro presente na estrutura molecular do PVC torna sua molécula extremamente polar, o que aumenta sua afinidade e permite sua mistura com uma gama de aditivos muito maior que a de qualquer outro termoplástico, possibilitando a preparação de formulações com propriedades e características perfeitamente adequadas a cada aplicação.

2.1.2 Características Gerais e Propriedades

O PVC é considerado um polímero amorfo ou de baixa cristalinidade, sendo que esta varia conforme as condições de polimerização. O peso molecular do mero é igual a 62,5 g/mol (RODOLFO JR, et al., 2006).

A reação de polimerização simplificada é mostrada na Figura 4:

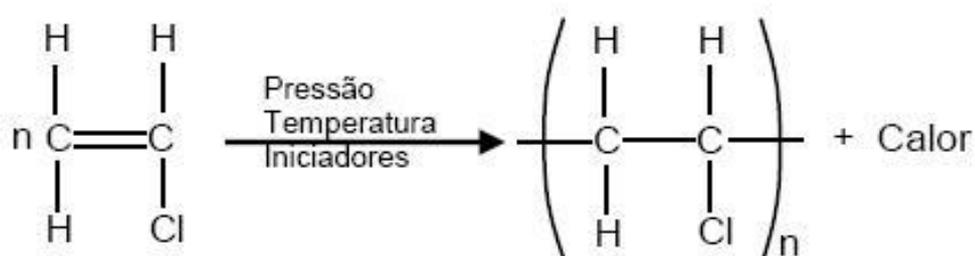


Figura 4 - Reação de polimerização do monômero cloreto de vinila.
Fonte: Feltran, 2008

O grau de polimerização (índice n da Figura 4) obtido nos processos comerciais varia geralmente entre 500 a 1.500, correspondendo a uma massa molar numérica média (Mn) entre 20.000 g/mol e 70.000 g/mol. (SUMMERS, 1997 apud FELTRAN, 2008).

Devido à necessidade de a resina ser formulada mediante a incorporação de aditivos, o PVC pode ter suas características alteradas dentro de um amplo espectro de propriedades em função da aplicação final, variando desde o rígido ao extremamente flexível, passando por aplicações como tubos e perfis rígidos para uso na construção civil, brinquedos, laminados flexíveis, insertos, etiquetas, solados e diversos componentes para área calçadista. A grande versatilidade do PVC deve-se em parte também à sua adequação aos mais variados processos de moldagem, podendo o mesmo ser injetado, extrudado, calandrado, espalmado, somente para citar algumas das alternativas de transformação.

Infelizmente, apesar do amplo uso, não são só benefícios que a utilização deste polímero proporciona. Rosa e Pantano Filho (2003) afirmam que, quando descartado, esse tipo de resíduo pode levar mais de uma centena de anos para se decompor, provocando problemas ambientais que podem ser desastrosos para a humanidade.

A resina de PVC, obtida por meio de cloro e petróleo, misturada ao plastificante, estabilizante e outros aditivos, dá origem ao composto de PVC.

Suas propriedades, características, relação custo/benefício combinados, revelam suas potencialidades de aplicação, tanto em pequenos componentes como em aplicações injetadas, nas quais sua presença tem se mostrado tão necessária quanto indispensável na produção de calçados (INSTITUTO DO PVC, 1999). Isso tudo pelo fato de o PVC ser um plástico versátil, resistente, impermeável, durável,

inócuo e 100% reciclável; não se corrói, é isolante térmico e acústico e não propaga fogo, podendo ser produzido em qualquer cor, desde transparente até opaco e de rígido a flexível (INSTITUTO DO PVC 1999).

2.1.3 Formulação de Compostos de PVC

Segundo Rodolfo Jr. (2005), a utilização prática das resinas de PVC, salvo em aplicações extremamente específicas, demanda sua mistura com substâncias, compostos ou produtos químicos variados conhecidos como aditivos. Definidas as características da resina de PVC adequadas ao processo de transformação e desempenho do produto final, incorporam-se os aditivos nas proporções suficientes para promover características específicas tais como rigidez ou flexibilidade, transparência ou opacidade, ou ainda apresentar resistência à exposição ao intemperismo. Os aditivos incorporados às formulações de PVC são tradicionalmente quantificados em partes por cem partes de resina (PCR), o que representa a quantidade em massa do aditivo em relação a 100 unidades de massa da resina. Entre outras, são utilizadas as seguintes matérias-primas em compostos de PVC:

a) Estabilizantes térmicos: O PVC é um polímero termosensível. Com a adição de estabilizantes térmicos torna-se possível a sua utilização numa máquina de transformação, como uma injetora.

b) Lubrificantes: Utilizados para mudar a fluidez.

c) Plastificantes: Para modificação da dureza. Este é um ponto forte na flexibilidade deste polímero. Pode ser modificado para a dureza que se necessita, nas aplicações flexíveis.

d) Agentes expansores: Quando injetados, os compostos de PVC com agentes expansores sofrem uma expansão causada pelo desenvolvimento do gás gerado pelo agente expensor durante a transformação, adquirindo uma estrutura celular que o torna mais leve que o composto sem expansão.

e) Pigmentação: Os compostos de PVC podem ser pigmentados praticamente sem limite, de acordo com as necessidades de cada cliente.

f) Modificadores de superfície: Usados para obtenção de superfícies mais brilhante ou mais fosca, mais áspera, mais anti-derrapante, com aspecto granitado, etc.

A conversão do composto de PVC em produto final moldado durante o processo de transformação depende da gelificação da resina de PVC. Com a obtenção do composto homogêneo através da mistura de resina de PVC com os aditivos necessários, o processo de gelificação do composto é conseguido através da aplicação de cisalhamento e temperatura. Quando o calor e cisalhamento são aplicados ao composto de PVC ocorre fluxo deformacional e viscoso.

Para preparação de compostos no formato *dry blend*, a mistura da resina de PVC com os aditivos é normalmente realizada em misturadores intensivos do tipo bateadeira ou misturadores de alta velocidade. Estes misturadores consistem basicamente de uma câmara cilíndrica em cujo fundo são instaladas pás de mistura que são movimentadas por motores elétricos potentes, capazes de fazê-las girar em altas velocidades, necessárias para efetiva agitação do sistema e mistura dos componentes. Nesse processo, o composto apresenta-se na forma de pó de fluxo livre, também denominado *dry blend*. Esta forma de mistura é adequada para a produção de compostos de PVC com amido.

2.2 O AMIDO

O amido encontra-se amplamente distribuído em diversas espécies vegetais como um carboidrato de reserva, sendo abundante em grãos de cereais, representando 40% a 90% do peso seco (DENARDIN E SILVA, 2009).

2.2.1 Características Gerais

O amido é um polímero natural composto por dois polímeros: amilose que é linear e cristalino, é solúvel em água fervente e possui massa molecular média de 500.000 g/mol e amilopectina que é o componente ramificado do amido, insolúvel

em água fervente e com massa molecular média de 1×10^8 a 4×10^8 g/mol. Níveis entre 15% e 25% de amilose são típicos na maioria dos grãos, e o restante corresponde à amilopectina que, estrutural e funcionalmente, é a mais importante das duas frações, pois sozinha é suficiente para formar o grânulo. As estruturas da amilose e amilopectina podem ser vistas na Figura 5. Alguns estudos indicam a presença de outro componente intermediário, na proporção de 5 a 7%, porém essas pesquisas permanecem não conclusivas (DENARDIN E SILVA, 2009).

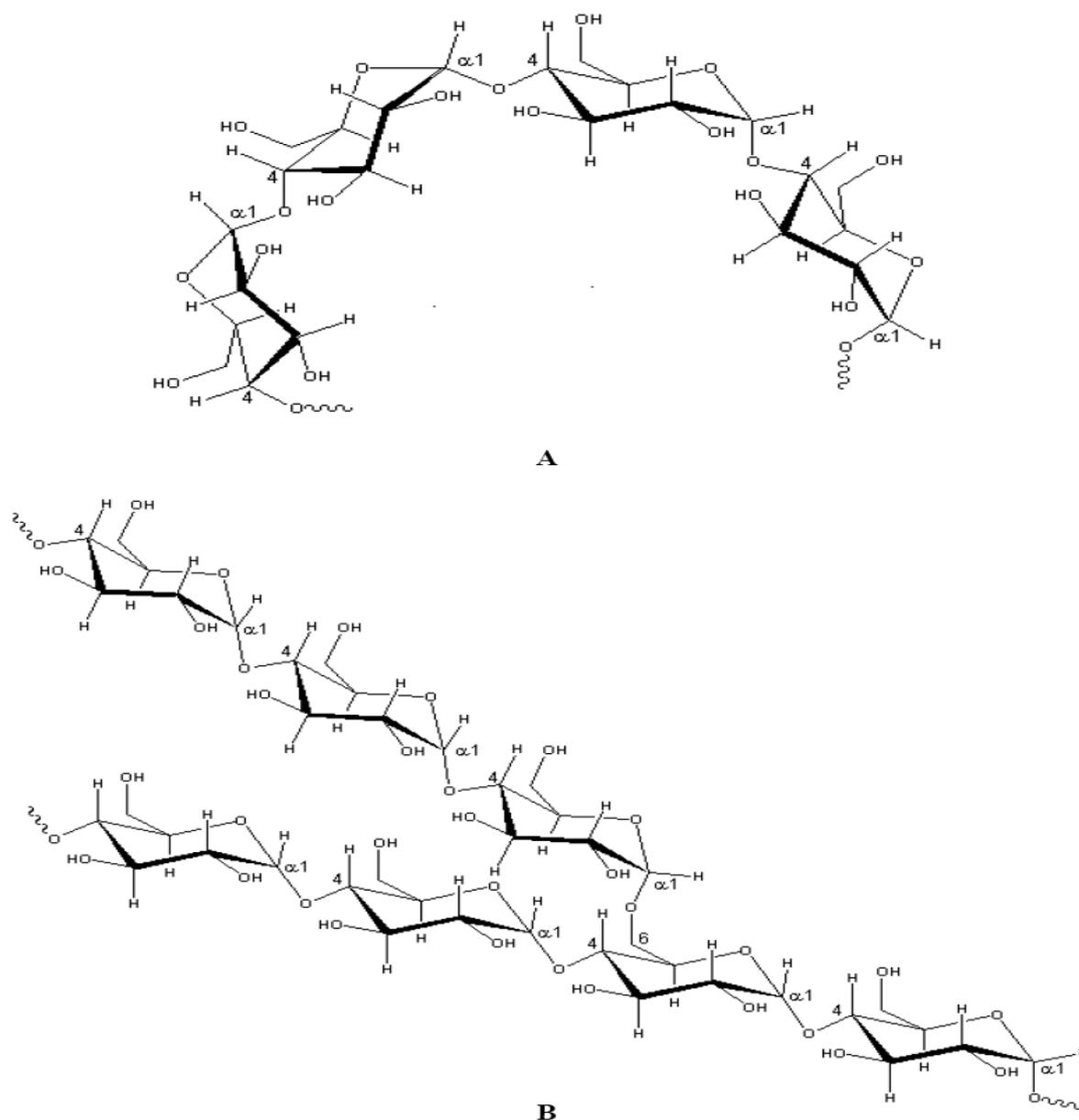


Figura 5 - A) Estrutura da amilose. B) Estrutura da amilopectina.
Fonte: LAJOLO & MENEZES, 2006 apud DENARDIN & SILVA (2009)

A estabilidade térmica do amido de milho não é alta. Em temperaturas maiores que 150°C as cadeias começam a se quebrar, e, em temperaturas acima de 250°C, os grânulos colapsam (CHANDRA, 1998 apud ROSA E PANTANO, 2003).

A umidade do amido nativo é geralmente em torno de 10%. Amilose e amilopectina perfazem 98–99% da massa seca dos grãos nativos, com o restante compreendendo pequenas quantidades de lipídeos, minerais e fósforo. Os grãos de amido variam no tamanho (de 1 a 100 µm de diâmetro) e na forma (poligonal, esférica), e podem variar muito em relação ao conteúdo, estrutura e organização das moléculas de amilose e amilopectina, a arquitetura ramificada da amilopectina e o grau de cristalinidade (COPELAND et al., 2006).

Atualmente, diversas pesquisas sobre a avaliação da relação existente entre a estrutura molecular do amido e seu comportamento em algumas propriedades físico-químicas sugerem que várias características estruturais, como teor de amilose, distribuição de comprimento das cadeias de amilopectina e grau de cristalinidade no grânulo, poderiam estar intimamente relacionadas aos eventos associados com a gelatinização e retrogradação, tais como inchamento do grânulo, lixiviação de amilose e/ou amilopectina e perda da estrutura radial (birrefringência), supra-molecular (cristalinidade) e molecular, além de recristalização (DENARDIN & SILVA, 2009).

2.2.2 Propriedades Físico-Químicas

Quando o amido entra em contato com a água fria, os grânulos incham ligeiramente (10 a 20%) devido à difusão e à absorção de água nas regiões amorfas; mas esse processo é reversível pela secagem. No entanto, quando os grânulos são aquecidos em água, eles incham irreversivelmente num fenômeno denominado gelatinização, em que ocorre perda da organização estrutural (perda da birrefringência), com fusão dos cristais (DENARDIN e SILVA, 2009).

À medida que os grânulos continuam se expandindo, ocorre a passagem da amilose da fase intergranular para a fase aquosa, resultando no aumento substancial das propriedades reológicas do sistema. O conjunto de mudanças que envolvem a ruptura da estrutura granular, o inchamento, a hidratação e a

solubilização das moléculas de amido é definido como o fim da gelatinização (THARANATHAN, 2002 apud DENARDIN & SILVA, 2009).

A água atua como agente plastificante nos cristais de amido, além de exercer efeito na condução de energia. Com isso, sua presença diminuirá a temperatura de transição vítrea, diminuindo, conseqüentemente, a temperatura de fusão (desorganização) dos cristais (ELIASSON, 1996 apud DENARDIN e SILVA, 2009).

Quando é armazenado e resfriado, o amido gelatinizado pode sofrer um fenômeno denominado de retrogradação. Com o passar do tempo, as moléculas do amido vão perdendo energia e as ligações de hidrogênio tornam-se mais fortes, assim, as cadeias começam a reassociar-se num estado mais ordenado. Essa reassociação culmina com a formação de simples e duplas hélices, resultando no enredamento ou na formação de zonas de junção entre as moléculas, formando áreas cristalinas. Como a área cristalizada altera o índice de refração, o gel vai se tornando mais opaco à medida que a retrogradação se processa (ELIASSON, 1996 apud DENARDIN e SILVA, 2009). A amilose que foi exsudada dos grânulos inchados forma uma rede por meio da associação com cadeias que rodeiam os grânulos gelatinizados. Como conseqüência, a viscosidade da pasta aumenta, convertendo-se num sistema viscoelástico turvo ou em concentrações de amido suficientemente altas num gel elástico opaco.

2.3 COMPOSTOS DE POLÍMEROS COM ADIÇÃO DE AMIDO

O amido pode ser processado como termoplástico, como também pode ser incorporado como carga mineral em plásticos tradicionais. As moléculas do amido apresentam dois importantes grupos funcionais: o grupo –OH que é suscetível às reações de substituição e o grupo C-O-C no qual a cadeia é mais suscetível à quebra (CHANDRA, 1998 apud ROSA E PANTANO, 2003).

O amido tem sido considerado um polímero atrativo, devido ao seu baixo custo e bom desempenho em misturas com polímeros sintéticos.

Vários polímeros com adição de amido vêm sendo estudados nos últimos anos, os quais já foram citados anteriormente. Segundo Feltran (2008), as ligações

de ésteres são facilmente biodegradáveis e possuem propriedades físicas e químicas muito variadas. Por isso, para a finalidade de biodegradação, são mais utilizados polímeros do tipo poliésteres como, por exemplo, poli (hidroxibutirato), poli (caprolactona), poli (hidroxivalerato), dentre outros. O PVC, de acordo com o Instituto do PVC, não é biodegradável.

2.4 ESTUDO DO COMPORTAMENTO MECÂNICO

Segundo Callister (2002), as propriedades mecânicas dos materiais são verificadas pela execução de experimentos de laboratório, cuidadosamente programados, que reproduzem o mais fielmente possível as condições de serviço. Dentre os fatores a serem considerados incluem-se a natureza da carga aplicada e a duração de sua aplicação, bem como as condições ambientais.

Esses métodos consistem em avaliar as mudanças nas propriedades mecânicas, segundo normas determinadas pela ASTM, NBR ou outras.

2.4.1 Densidade

A densidade é a razão entre a massa e o volume de uma porção de um determinado material, a 23°C. De acordo com Ferrante (2002), o grau de empacotamento depende de três fatores: massa dos átomos, seu tamanho e a forma como se arranjam no cristal. O ensaio da densidade tem como objetivo determinar a massa específica do material, como medida preventiva de um possível desvio da composição na formulação. A densidade é uma propriedade que pode ser medida para identificar um material, determinar mudanças físicas, identificar o grau de uniformidade entre várias unidades de amostra ou corpos de prova. O peso específico também pode ser um auxiliar na determinação da composição de um material.

2.4.2 Dureza

Ferrante (2002) define dureza como sendo a resistência à penetração de um corpo cônico, de dimensões definidas, em um material, mediante a ação de uma mola que se encontra dentro do aparelho, quando o mesmo é pressionado contra o material com uma força definida.

A avaliação da dureza de um material permite verificar sua aptidão para um uso específico, como também controlar a uniformidade de um processo de produção. Genericamente, a dureza é a medida determinada através da profundidade de penetração de uma ponta definida, uma força e um tempo pré-determinado.

2.4.3 Resistência à Tração

Segundo a norma NBR 14459-00, o teste de resistência à tração determina o alongamento na ruptura e o módulo de elasticidade. Para Lovison et al., 2003, tensão de ruptura é a força por unidade de área da seção transversal original do corpo-de-prova no instante da ruptura. A norma NBR 14459-00 define alongamento na ruptura como sendo a “relação expressa percentualmente de quanto o material se distendeu linearmente em relação ao seu comprimento inicial, quando submetido á tração no instante da ruptura”. O módulo é a força de tração por unidade de área da seção transversal original do corpo-de-prova, correspondente a um dado alongamento antes da ruptura (LOVISON et al., 2003). Segundo Callister (2002), para se obter um material que resista a grandes deformações sem incorrer em ruptura das ligações, é preciso haver na cadeia poucas ligações cruzadas e bem distribuídas, isto ocorre porque a densidade das ligações cruzadas é diretamente proporcional ao módulo de elasticidade. Para Ferrante (2002), a cristalinidade eleva o módulo de elasticidade porque nas regiões cristalinas as moléculas estão mais próximas umas das outras do que na matriz amorfa.

O equipamento para o ensaio de tração é programado para alongar o corpo a uma taxa constante, medindo simultaneamente a carga instantânea aplicada e os

alongamentos resultantes. O comportamento de tração de materiais poliméricos é determinado por seis fatores básicos:

- estrutura do monômero, que influi no tipo de ligação secundária;
- flexibilidade das moléculas;
- massa molecular;
- a presença ou ausência de ligações cruzadas;
- cristalinidade e orientação das moléculas.

Um polímero livre de solicitações externas tem suas cadeias dispostas de forma emaranhada como mostra a Figura 6.

Ferrante (2002) afirma que, ao se aplicar uma tensão sobre as cadeias, estas se movem, promovendo o deslizamento de umas sobre as outras e rompendo algumas ligações intermoleculares (Figura 7). Quanto maior forem as forças intermoleculares e intramoleculares, maior será o valor do módulo de elasticidade.

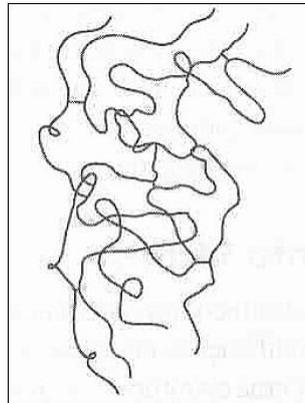


Figura 6 - Cadeia molecular no estado livre de tensões.
Fonte: Ferrante, 2002

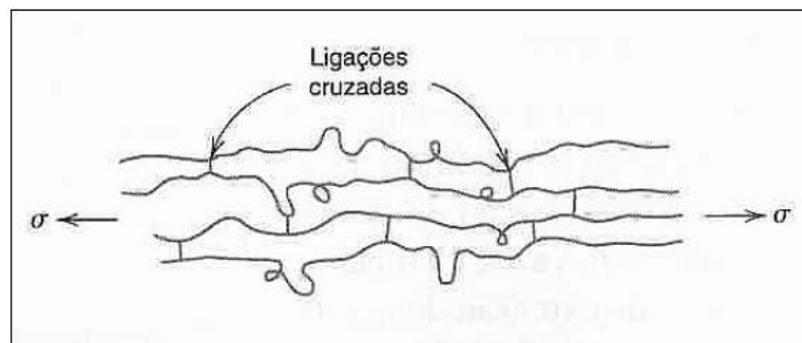


Figura 7 - Cadeia molecular tensionada.
Fonte Ferrante, 2002

2.4.4 Resistência ao Rasgamento

A resistência à continuação do rasgo é o quociente da força que um corpo de prova de dimensões determinadas opõe à continuação de um rasgo previamente iniciado. O ensaio determina como o material se comportará quando for submetido a um corte, defeito ou deformação localizada.

Materiais utilizados para calçados necessitam ter alta resistência a rasgos, para resistirem aos esforços a que serão submetidos.

2.4.5 Resistência à Colagem

É uma técnica de união de dois ou mais substratos, através de uma substância adesiva, que ocorre pela atuação das forças de superfície. O adesivo é uma substância que, ao ser aplicado entre dois substratos, possui a propriedade de mantê-los unidos através de forças de superfície, ou também por ancoragem mecânica. Pode-se caracterizar como uma boa colagem como sendo aquela que, após a cura do adesivo, pode ser desfeita se ocorrer rompimento de um ou de ambos os substratos, sem que haja a separação dos filmes de adesivo entre si ou a separação destes do substrato (COELHO, 2007).

2.4.6 Índice de Fluidez (IF ou MI)

O objetivo deste teste é comparar a resposta da degradação por presença de oxigênio de uma amostra de PVC que contém um aditivo pró-degradante, neste caso o amido, com uma amostra que não contém degradante, por meio de um envelhecimento térmico acelerado.

O aumento do índice de fluidez indica uma degradação do polímero devido à ação do aditivo pró-degradante. Rachaduras e fissuras também são indícios da uma degradação do polímero.

O índice de fluidez está ligado à massa molecular da matriz polimérica: com a degradação da amostra a massa molecular diminui e isto se manifesta com um aumento do valor do índice de fluidez (menor viscosidade). A mudança do índice de fluidez é uma boa representação da degradação de um material sob o regime de envelhecimento.

2.4.7 Resistência Mecânica de Amostras Envelhecidas

O envelhecimento artificial é um envelhecimento acelerado, geralmente em câmaras de envelhecimento que simulam de modo mais ou menos fiel um clima natural, de maneira controlada, reproduzível. (BERNA, 1991 apud BORRELLY, 2002). Para plásticos, é comum se elevar a temperatura para acelerar os testes de ensaios mecânicos dependentes do tempo. Esses ensaios consistem em avaliar as mudanças nas propriedades mecânicas após o envelhecimento.

2.4.8 Resistência Mecânica de Amostras Enterradas e Expostas às Intempéries

O envelhecimento natural é o envelhecimento de um material submetido a influência dos elementos naturais, clima, temperatura, microorganismos, bactérias, fungos, alta umidade, ozônio, oxigênio, água, intempéries ou devido às condições de utilização (BERNA, 1991 apud BORRELLY, 2002).

O PVC puro é um material bastante resistente às intempéries, mas relativamente instável sob a ação do calor e da luz.

Os polímeros sofrem degradação em vários ambientes e condições de serviço, tendo sua vida útil limitada, dependendo da agressão sofrida. Muitos polímeros são susceptíveis à degradação proveniente de intemperismo, em que reações fotoquímicas, envolvendo fótons de ultravioleta solar e oxigênio atmosférico, levam a quebras de cadeias moleculares. Estas reações podem ser aceleradas por temperaturas elevadas causadas pelo calor proveniente do sol, presença de tensões ou gradiente de temperatura (WHITE, 1994 apud BORRELLY, 2002).

Com o uso, ou em seu processamento, os polímeros sofrem modificações em sua estrutura ao longo do tempo, como cisão da cadeia principal, reações de reticulação (quando duas macromoléculas reagem entre si, unindo-se), alteração na estrutura química (levando à formação de cor e mudanças nas propriedades químicas) e degradação ou eliminação dos aditivos presentes (BORRELLY, 2002).

O calor e a luz ultravioleta originam uma perda de cloro sob a forma de ácido clorídrico (HCl) (LIVRO VERDE, 2000). Por isso o pH do solo antes e depois dos testes é importante, pois determina se houve liberação de ácido clorídrico em virtude da decomposição do PVC. A acidez ativa do solo é determinada pelo pH em água (na relação solo:água de 1:1).

A exposição natural tem a vantagem de estar diretamente relacionada com as condições reais de serviço, mas apresenta algumas desvantagens, como lentidão e impossibilidade de reproduzir as mesmas condições.

2.4.9 Resistência Mecânica de Aplicações em Calçados e Sandálias

Uma das aplicações bem comuns em calçados é a injeção de PVC sobre gáspeas de tecido. A injeção é feita através de um molde com arte definida, sendo que o PVC é injetado sobre uma gáspea de tecido que está posicionada dentro do molde. Sandálias Havaianas possuem suas tiras injetadas em PVC.

Normalmente, ao se desenvolver um material novo para aplicação em calçados, o mesmo é submetido a testes de resistência, flexão, testes de campo e, para aplicação em sandálias, submete-se à resistência ao arrancamento da tira e do botão.

A resistência à flexão mostra o quanto certo material pode ser flexionado sem apresentar nenhuma alteração. Este parâmetro é muito utilizado para materiais que sofrerão grandes esforços de flexão, por exemplo, calçados esportivos. É de suma importância que um calçado seja flexível para proporcionar mais conforto e mobilidade no caminhar.

Nos testes de campo avalia-se o comportamento do calçado pronto quando submetido ao uso. Este teste é capaz de obter informações de conforto, maciez, estabilidade da pisada, amortecimento, arejamento interno, odor, manchamentos,

problemas de qualidade de materiais, pontos de pressão, e diferenças antes e depois de lavar.

Para sandálias, a resistência ao arrancamento da tira e do botão são testes importantes para garantir um produto resistente quando submetido a diversas situações de uso.

2.5 A DEGRADABILIDADE DOS POLÍMEROS

O crescimento explosivo do consumo de PVC tem tornado necessária a produção de substituintes ambientalmente sustentáveis, importantes no gerenciamento de resíduos.

Inúmeras disposições, tecnologias de reciclagem e reutilização foram desenvolvidas para conter o problema do “lixo plástico”, mas todos possuem deficiências. Os plásticos compostos por parte de polímero natural abrem uma opção adicional de gerenciamento de resíduos. O plástico dito biodegradável deve ser neutro em termos de emissão de gás carbônico, colaborando assim nas questões ambientais globais, para minimizar o efeito estufa e a emissão de gases.

Os plásticos compostos por parte de polímero natural e parte de sintético constituem um grupo de materiais poliméricos que sofrem alterações químicas e que são acompanhadas de uma assimilação microbiana dos produtos de degradação, resultando em dióxido de carbono e água. Em outras palavras, a ação microbiana deve promover a quebra de compostos orgânicos (substâncias naturais ou sintéticas contendo carbono) para produzir CO₂ (dióxido de carbono), H₂O (água), óxidos ou sais minerais de outros elementos. Se outros produtos são formados, estes devem estar associados aos processos metabólicos normais dos microorganismos. Para o CECAE (2003), quando os microorganismos entram em contato com os polímeros biodegradáveis secretam enzimas que quebram o material em segmentos cada vez menores, ou seja, reduzem a massa molecular numérica e, portanto, realizam a degradação.

Em relação ao tempo de degradação, é desejável que ela, bem como a assimilação dos produtos de baixa massa molecular dela resultantes ocorra a uma taxa suficientemente rápida, de modo a evitar o acúmulo dos materiais no ambiente.

Há distinção entre polímeros degradáveis e biodegradáveis. A ASTM – D883-99 é a norma que padroniza as terminologias relativas aos plásticos. De acordo com essa norma, polímero degradável *“é um plástico projetado a submeter-se a mudanças significativas em sua estrutura química sob circunstâncias ambientais específicas tendo por resultado perda de algumas propriedades”*; e polímero biodegradável *“é um plástico degradável em que a degradação resulta da ação de microorganismos naturais tais como fungos, bactérias e algas”*.

Segundo o SPMP (2002), a degradação é a passagem de um estado de referência a um estado degradado, através de uma modificação estrutural do material caracterizada por uma diminuição de suas propriedades, qualidade e desempenho. Há diversos tipos de degradação e os principais são fotodegradação e a quimiodegradação.

Na fotodegradação o fator determinante da degradação é a ação da luz e dos raios ultravioletas. Raghavan (1995) afirma que isso acontece porque a radiação é o componente do espectro eletromagnético que inicia as reações nos grupos fotossensíveis, podendo resultar em quebras de cadeia e degradação dos polímeros.

A degradação química consiste no processo de degradação de um polímero quando uma espécie química reage com o material polimérico, formando radicais livres e causando cisão da cadeia polimérica. As reações químicas conseqüentes desse processo resultam em quebras das ligações e redução da massa molecular do polímero (RAGHAVAN, 1995).

Para medir a biodegradação, usam-se testes regidos por normas técnicas que devem ser adotadas e/ou adaptadas à realidade de cada país, sem se afastar muito dos princípios básicos.

Plásticos biodegradáveis são similares a todos os outros que são encontrados no mercado, mas com a diferença que ao serem descartados, sejam devidamente encaminhados para local adequado onde ocorrerá sua biodegradação (usina de compostagem em ambiente aerado ou em aterro cujo ambiente é anaeróbico no seu interior) ou se colocados em aterro, eles irão se decompor, gerando, na maior parte, o gás metano. (MEI e MARIANI, 1995)

A degradação de um polímero ocorre por fatores responsáveis pela perda de algumas de suas propriedades físicas. A ação de microorganismos sobre os polímeros determina sua degradação. Devido à dificuldade dos microorganismos

agirem sobre os polímeros sintéticos, é comum a mistura deles com polímeros naturais, como o amido, que neste caso se torna mais eficaz a ação dos microorganismos. (ROSA e PANTANO, 2003).

As propriedades mecânicas podem aumentar ou diminuir ao longo do envelhecimento, resultado da degradação ou relaxação de tensões nas amostras moldadas por injeção (SANCHEZ et al, 1999). Eventuais aumentos de resistência nas propriedades mecânicas nos primeiros momentos do envelhecimento podem ser explicados por reticulações, seguidos por cisões (SANCHEZ, FELISBERTI, 1999).

Na quebra de cadeias, formam-se macro-radicaís, muito reativos, resultando nas reações de ramificações, reticulações (pela proximidade de cadeias, uma cadeia acaba reagindo com outra, termofixando o polímero), redução na massa molar, despolimerização (RABELLO, 2000 apud BORRELLY, 2002). Os mecanismos de degradação podem formar duplas ligações, gerando reticulações que façam com que se aumente a massa molar.

3. PARTE EXPERIMENTAL: MATERIAIS E MÉTODOS

O experimento consistiu na avaliação dos efeitos da incorporação de diferentes concentrações de amido de milho a um composto de PVC termoplástico tomado como referência.

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Obtenção do Amido

O amido de milho foi obtido do fornecedor Biomica de Novo Hamburgo – RS, sendo fornecido na forma de pó, composto por 25% de amilose e 75% de amilopectina.

3.1.2 Obtenção do Composto de PVC com Amido

Para este estudo, a formulação do composto de PVC termoplástico com e sem amido foi realizada em um misturador de laboratório de capacidade 15 kg. O composto é de PVC flexível, com aspecto cristal leitoso, para aplicação em moldagem por injeção. A composição química genérica é a seguinte:

- resina de pvc suspensão k65±2;
- plastificante dop – dioctil ftalato;
- óleo de soja epoxidado;
- estabilizante térmico de sais de bário e zinco;
- lubrificante ácido esteárico tripla pressão;
- amido em pó.

Os parâmetros do processo de produção dos compostos estão descrito na tabela 1:

Tabela 1 - Programação de produção dos compostos de PVC.

Temperatura °C	Tempo Min.	Aditivos: Ordem de Adição
30°C	Zero Minuto	100% Da Resina PVC 33% Plastificantes Estabilizante Lubrificante
70°C	20 Minutos	+ 33 % Plastificantes
80°C	20 Minutos	+ 34 % Plastificantes Amido
115°C	34 Minutos	Descarga Para Resfriamento

Foram preparados compostos de 5%, 7,5% e 10% em volume de amido para comparar com o PVC sem amido. Os compostos com amido foram fornecidos em formato *dry blend*, enquanto que o PVC sem amido foi fornecido em *pellets* ou granulado.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Injeção dos Compostos de PVC com Amido

Para obtenção dos corpos de prova, as placas foram injetadas em um molde de aço inoxidável na dimensão de 150 mm x 150 mm com 2,1 mm de espessura. A técnica de moldagem por injeção consiste basicamente em forçar, através de uma rosca-pistão, a entrada do composto fundido para o interior da cavidade de um

molde. Após o resfriamento da peça, a mesma é extraída e um novo ciclo de moldagem ocorre.

Para injeção dos compostos de PVC com e sem amido foi utilizada uma injetora modelo Jasot HMI-DSP9A. Primeiramente, foi injetada a formulação de PVC puro para determinação dos parâmetros básicos de processamento do equipamento e para coleta das placas para obtenção dos corpos de prova do PVC sem amido. Em seguida, foram obtidas as placas dos compostos nas formulações em estudo.

Os parâmetros de injeção especificados para o PVC sem amido contemplam temperatura na alimentação de 155°C, na seção seguinte de 165°C e na região próxima do bico de 170°C. A temperatura no bico corresponde a 30% da temperatura na região anterior ao bico, ou seja, aproximadamente 120 °C. A pressão de injeção foi de 25% da capacidade da máquina (capacidade 100% - 180 toneladas), a velocidade foi de 25% da capacidade da máquina, tempo de injeção de 10 segundos, tempo de recalque de 5 segundos e de resfriamento de 15 segundos. A dosagem foi de 35 mm e contrapressão de 20% da capacidade da máquina. Já para os compostos de PVC com amido, foi necessário reduzir a temperatura em 150°C e a temperatura do bico foi reduzida ao máximo da máquina, pois a mistura acabava fluindo com tanta facilidade que escapava do bico de injeção; os demais parâmetros permaneceram iguais.

3.2.2 Obtenção dos Corpos de Prova

Os corpos de prova possuem formato apropriado para cada teste, conforme determinam as normas. Para o recorte dos corpos de prova utilizou-se navalha de aço de extremidades afiadas específicas para a aplicação. Com a navalha posicionada sobre o material, submeteu-se o conjunto a uma prensa hidráulica que, exercendo pressão, efetuou o corte dos corpos de prova.

A Figura 8 apresenta o corpo de prova para ensaios de resistência à tração, a Figura 9 para ensaio de rasgamento e a Figura 10 apresenta o corpo de prova para testes resistência à colagem.



Figura 8 - Formato do corpo de prova para ensaio de tração.
Fonte: norma NBR 14459-00 – Determinação da resistência à tração e alongamento na ruptura.



Figura 9 - Formato de corpo de prova para ensaio de rasgamento.
Fonte: norma NBR 14458-00 – Determinação da resistência à continuação de um rasgo perpendicular a superfície.



Figura 10 - Formato de corpo de prova para ensaio de resistência à colagem.
Fonte: norma NBR 10456-04 – Adesivo – Determinação da resistência da colagem.

3.3 TESTES DE COMPORTAMENTO MECÂNICO

Para verificação do comportamento mecânico dos compostos deste trabalho, foram feitos ensaios para determinação da densidade, dureza, resistência à tração com módulo de elasticidades e alongamento, rasgamento e colagem.

3.3.1 Determinação da Densidade

A verificação da densidade foi feita através do método hidrostático, como prescreve a norma NBR 14737-01. A temperatura da água estava em 24°C, o que segundo a tabela de densidades da água, isso representa uma densidade de 0,99733, o qual foi considerado no cálculo. Os dados foram coletados na balança analítica modelo Bioprecisa, com precisão de 0,0001 g. O teste foi feito em triplicata e obteve-se o valor médio.

3.3.2 Determinação da Dureza

A verificação da dureza foi feita segundo a norma NBR 14454-00. O ensaio foi realizado utilizando-se um durômetro da marca Bareiss com ponta de diamante. O ensaio foi realizado em triplicata para cada corpo de prova de formato regular, efetuando-se medições em três pontos distantes entre si de no mínimo 5 mm e afastados da borda em no mínimo 13 mm, e submeteu-se a leitura do durômetro digital.

3.3.3 Determinação da Resistência à Tração

A determinação da resistência à tração foi feita segundo a norma NBR 14459-00 em um dinamômetro da marca EMIC (Figura 11), com velocidade de afastamento entre as pinças em (100 ± 10) mm/min equipado com sistema computadorizado, em temperatura ambiente de 23°C e 59% de umidade relativa do ar. Conforme descrito na norma NBR14459-00, resistência à tração é a força máxima registrada no momento da ruptura do corpo de prova. O ensaio foi realizado com cinco corpos de prova cortados no sentido da injeção do material.



Figura 11 - Dinamômetro em ensaio de tração

3.3.4 Determinação da Resistência ao Rasgamento

A determinação da resistência ao rasgamento foi feita segundo a norma NBR 14458-00. O teste foi realizado com cinco corpos de prova cortados no sentido da injeção do material e foram posicionados no dinamômetro a 23°C e 59% de umidade relativa do ar.

3.3.5 Determinação da Resistência à Colagem

A determinação da resistência à colagem foi feita segundo a norma NBR 10456-04. A colagem foi testada sob couro, lona, EVA e borracha. Todos os procedimentos de colagem foram efetuados utilizando-se os produtos químicos apropriados conforme processo de colagem em produção.

3.3.6 Medida do Índice de Fluidez

O método consiste em um envelhecimento das amostras de PVC com e sem amido em uma estufa de acordo com a norma ASTM D5510-01. Para realização deste teste, as amostras foram picadas manualmente na dimensão máxima de 3x3 mm. Parte delas foram colocadas dentro de uma estufa a 60 °C por 600 h e o restante permaneceu a temperatura ambiente, para comparação do índice de fluidez nas duas situações.

A medição do índice de fluidez foi realizada em um plastômero Davenport MFI 150 de acordo com a norma ASTM D1238-04c: Método Manual, sob temperatura ambiente de 23 ± 2 °C e umidade relativa de $50\pm 5\%$. As condições de teste especificadas são de 150 °C a 10kg.

3.3.7 Propriedades Mecânicas das Amostras Envelhecidas

Para avaliação do comportamento após envelhecimento, foram feitos ensaios de resistência à tração, módulo de elasticidade, alongamento na ruptura e rasgamento dos quatro tipos de amostras após serem expostas a um envelhecimento em estufa a 60°C por 600h (25 dias). As amostras seguiram o mesmo padrão de ensaios mecânicos de tração e rasgamento, conforme já detalhados anteriormente.

3.3.8 Propriedades Mecânicas das Amostras Enterradas e Expostas às Intempéries

O objetivo é analisar as diferenças encontradas nas amostras de PVC com e sem amido quando expostas ao envelhecimento natural. Como teste prático, foram enterradas amostras dos compostos em solo com grande quantidade de matéria orgânica por um período de sete meses para análise das alterações encontradas e constatação de indícios de degradabilidade; também foram deixadas amostras expostas às intempéries pelo mesmo período e com a mesma finalidade.

A solo a que foram alocadas as amostras não é um solo definido. Trata-se de um solo de jardim, que contém grande quantidade de microorganismos, algumas minhocas, com valor de pH em 6,8 e está ao ar livre, sujeita às chuvas, sol, intempéries e plantações de flores.

O pH do solo foi determinado medindo-se 10 mL de solo e colocado em béquer de 50 mL; adicionaram-se 10 mL de água destilada e agitou-se com bastão de vidro. Após repouso por 30 minutos, agitou-se novamente e foi determinado o pH. O resultado é dado em leitura direta no aparelho.

3.3.9 Aplicações em Calçados e Sandálias

3.3.9.1 Resistência da Injeção Sobre Gáspeas

A injeção foi executada posicionando-se uma gáspea de tecido dentro do molde e injetando-se o composto de PVC sobre a mesma. Os parâmetros de injeção são os mesmos utilizados para a obtenção das placas de corpos de prova, conforme já citados anteriormente. A injeção sobre as gáspeas opcionalmente foi realizada somente com o composto de PVC com 7,5% de amido.

Em um primeiro estudo, adicionou-se um pigmento metálico azulado junto ao composto de PVC 7,5% e injetou-se sobre as gáspeas. Parte delas foi submetida a um envelhecimento por sete dias a 60 °C. A partir disso, realizaram-se testes de resistência da injeção tanto das amostras não envelhecidas quanto das envelhecidas, baseado na norma NBR 10456-04. Sabe-se por experiência que a injeção com pigmentos metálicos não resulta em boa coesão do PVC ao tecido, por isso, nesse estudo, foi contemplada também a injeção com pigmentos foscos. A Figura 12 apresenta um calçado com injeção contendo pigmento metálico e a Figura 13 com pigmento fosco.



Figura 12 - Calçado com gáspea injetada em PVC + 7,5% amido com pigmentos metálicos.



Figura 13 - Calçados montados com gáspeas injetadas com PVC + 7,5% amido e pigmento fosco.

3.3.9.2 Resistência à Flexão

Com as gáspeas injetadas com PVC 7,5% amido em preto fosco, foram montados calçados, os quais foram submetidos a ensaio de flexão, baseado na norma NBR 15171-04. Os valores especificados pela norma são 1.000.000 ciclos sem danos, sendo o resultado avaliado visualmente.

3.3.9.3 Testes de Campo

Os calçados montados com as gáspeas injetadas com PVC 7,5% amido em preto fosco foram submetidos a testes de campo para avaliação prática do calçado,

baseado numa norma interna de uma empresa fabricante de calçados esportivos, que avalia o comportamento do calçado pronto quando submetido ao uso. Após a montagem dos calçados, aguardou-se 72 horas para cristalização do adesivo. A partir deste momento os calçados permaneceram em teste por 30 dias em uso freqüente. O resultado da deformação sofrida foi avaliado visualmente.

3.3.9.4 Resistência em Sandálias

Para sandálias, a resistência ao arrancamento da tira e do botão foram executados de acordo com uma instrução interna de uma empresa fabricante de sandálias. O ensaio consiste em prender o botão da sandália numa aste do dinamômetro e o restante da sandália na outra aste, executando tração do material. A Figura 14 apresenta as tiras de sandálias injetadas com PVC + 10% de amido.

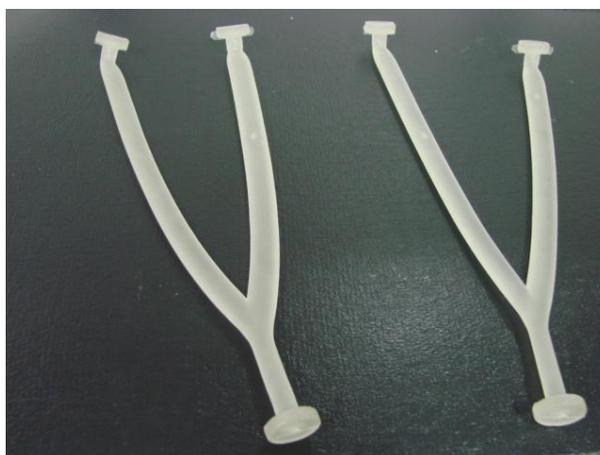


Figura 14 - Tiras de sandálias injetadas com PVC + 10% amido.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 PROCESSABILIDADE

Durante a preparação dos compostos, verificou-se que a adição de amido em 10% apresentou muita umidade na tampa do misturador. Também com 10% de amido é necessário que a temperatura do bico do equipamento esteja o mais baixa possível, para evitar vazamento do composto no bico do molde. Esse vazamento é devido à alta fluidez que o composto adquiriu. Em outros estudos de polímeros com amido em porcentagens maiores que 10% (já citados anteriormente), não foi relatado esse tipo de problema de processabilidade, sendo que as injeções foram efetuadas em temperaturas entre 60 a 70°C para PCL/amido (ROSA et al., 2001), e entre 135 a 170°C para PHB/amido (GODBOLE et al., 2002).

4.2 PROPRIEDADES MECÂNICAS

4.2.1 Resistência à Tração, Módulo de Elasticidade e Alongamento.

Os resultados dos ensaios mecânicos das propriedades de resistência à tração, módulo de elasticidade e alongamento das amostras de PVC em questão estão apresentados na Tabela 2. Os resultados obtidos podem ser visualizados através do gráfico da Figura 15.

Tabela 2 - Propriedades mecânicas dos compostos.

Amostra	Resistência à tração (MPa)	Módulo 100% (MPa)	Alongamento (%)
PVC sem amido	7,97	3,61	598
PVC 5% amido	6,21	4,07	371
PVC 7,5% amido	5,72	4,44	260
PVC 10% amido	5,58	4,26	291

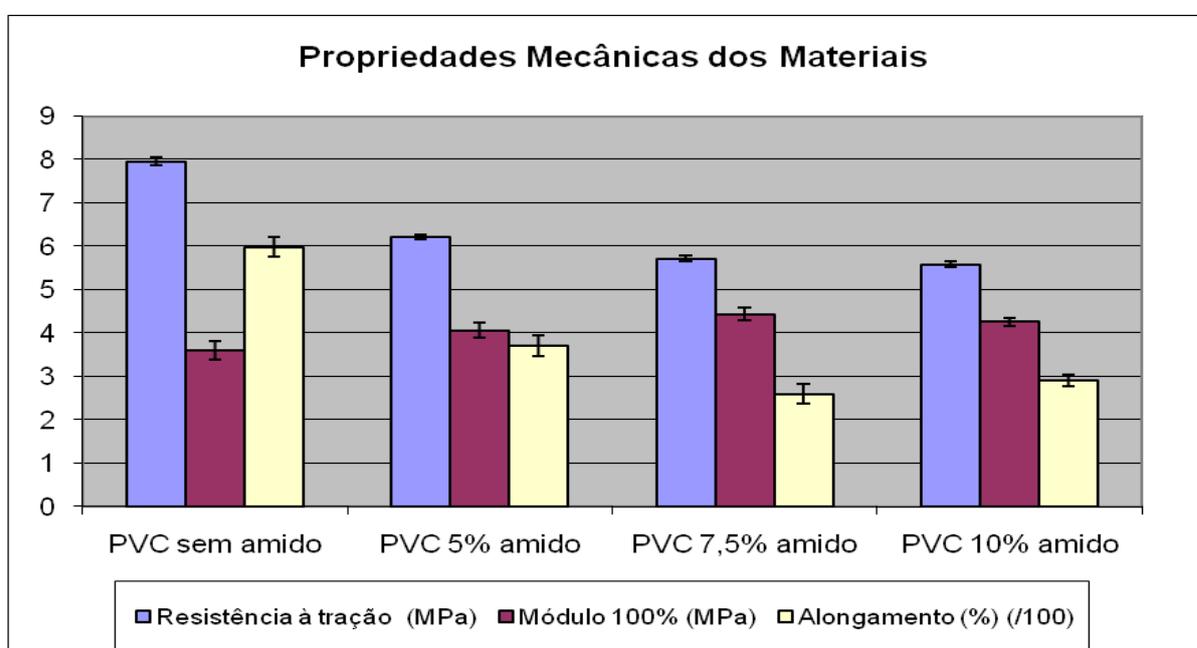


Figura 15 - Propriedades mecânicas dos compostos, com desvio padrão.

Como pode ser observado na Figura 15, o aumento da porcentagem de amido nas formulações de PVC apresentou uma redução nos valores de resistência à tração. Foi verificado também que o acréscimo de amido provoca redução no alongamento para todas as formulações. Esse comportamento frágil é característico de polímero biodegradável (PEDROSO e ROSA, 2005). Quanto ao módulo de elasticidade, pode ser observado um leve aumento, devido à rigidez do amido. Comportamentos semelhantes foram encontrados em dois estudos com blendas de PEBD com amido (PEDROSO e ROSA, 2005) e (NAKAMURA et al., 2005) e também num estudo de PP com amido plastificado (BARDI et al, 2008), nos quais o

aumento do teor de amido provocou uma diminuição na resistência à tração e no alongamento na ruptura e um aumento no módulo de elasticidade. Gaboardi (2007) adicionou PHB no PEBD e obteve o mesmo comportamento de resistência à tração, módulo e alongamento. Schwash (2008), obtendo o mesmo comportamento em seu trabalho envolvendo blendas de PLA com amido, afirma que esse comportamento é devido à conhecida degradação térmica deste sensível polímero, o qual pode ser somado pelo tratamento térmico recebido durante a injeção. Assim, pode-se fazer uma analogia com a adição de amido ao PVC. Uma justificativa para a perda da propriedade mecânica é, provavelmente, pela pouca miscibilidade do amido com o PVC. Isto pode ser melhor explicado pelo fato de o amido utilizado possuir uma cadeia molecular de tamanho grande (massa molar média maior de 500.000 g/mol) e uma estrutura ramificada, enquanto que a massa molar numérica média do PVC está entre 20.000 g/mol e 70.000 g/mol. Possivelmente a inclusão do amido provocou uma diminuição nas interações entre a cadeia do PVC, que é da família dos clorados e de característica hidrofóbica, com a cadeia do amido, da família dos polissacarídeos e hidrofílico.

4.2.2 Resistência ao Rasgamento

Os resultados do ensaio de resistência ao rasgo dos compostos com e sem amido estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Propriedades de rasgamento dos compostos.

Amostra	Rasgamento (N/mm)
PVC sem amido	33,57
PVC 5% amido	26,9
PVC 7,5% amido	24,88
PVC 10% amido	24,89

Na Figura 16 observa-se a queda nos valores encontrados de resistência ao rasgamento.

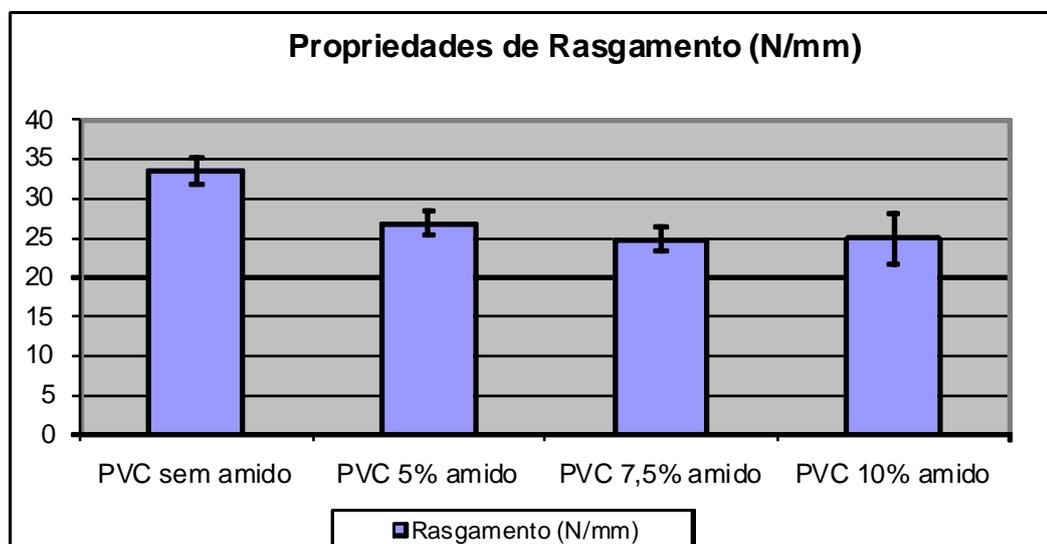


Figura 16 – Resistência ao rasgamento dos compostos, com desvio padrão.

Essas alterações negativas obtidas nas propriedades de rasgamento já eram esperadas, pois o amido tem efeito negativo sobre as propriedades mecânicas.

4.2.3 Densidade e Dureza

Os resultados dos ensaios mecânicos das propriedades de densidade, e dureza em Shore A estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Comparativo dos valores de densidade e dureza dos compostos.

Amostra	Densidade (g/cm)	Dureza (Shore A)
PVC sem amido	1,16	54
PVC 5% amido	1,16	55
PVC 7,5% amido	1,17	55
PVC 10% amido	1,17	56

Constatou-se que o acréscimo de amido não provocou alterações significativas na densidade nem na dureza dos compostos, isso porque o fator dureza pode ser contornado durante a elaboração do composto de PVC, adicionando-se aditivos e plastificantes adequados ao produto final desejado.

4.2.4. Resistência à Colagem

Foram avaliados os comportamentos de colagem sob as superfícies de borracha, couro, lona e EVA expandido, que são materiais comumente utilizados na fabricação de calçados e que podem vir a ter contato com os compostos de PVC com amido. O valor mínimo especificado no mercado calçadista para a resistência à colagem é de 3,5 N/mm.

A borracha vulcanizada é composta de polibutadieno e copolímero de estireno e butadieno que, devido ao seu processamento, forma uma camada de oxidação na superfície da peça, sendo necessário o processo de asperação para removê-la antes de se proceder à colagem. O processo de colagem deve ser feito imediatamente após a asperação, pois a oxidação é um processo rápido e cumulativo e pode interferir significativamente na resistência à colagem.

A flor do couro, camada de acabamento do couro, além de ser constituída de fibras muito finas e com pouca resistência, normalmente possui um elevado teor de substâncias graxas, o qual impede uma boa colagem. É necessário realizar um bom sistema de asperação do material, com a ajuda de uma escova de aço, pois esta remove o acabamento juntamente com a flor, abrindo bem as fibras, facilitando a penetração do adesivo. É imprescindível remover o pó gerado durante o processo de asperação (COELHO, 2007).

A lona é uma espécie de tecido engomado, ou seja, apresenta uma camada de resina à base PVA ou outro polímero em sua superfície, que pode interferir na colagem.

No caso do EVA expandido, deve-se atacar a superfície com solventes, a fim de diminuir a tensão superficial e abrir os poros pelo inchamento provocado. Em alguns casos, a colagem se dará mais pela ancoragem mecânica do que pela atração de forças físico-químicas entre o filme de adesivo e o substrato.

A Tabela 5 apresenta os resultados das colagens dos quatro compostos de PVC com couro, lona, borracha e EVA.

Tabela 5 - Comparativo de resistência à colagem dos compostos

Amostra	PVC x couro (N/mm)	PVC x lona (N/mm)	PVC x borracha (N/mm)	PVC x EVA (N/mm)
PVC sem amido	2,30	2,63	3,83	3,36
PVC 5% amido	2,25	2,06	3,55	2,78
PVC 7,5% amido	2,20	1,81	3,32	2,53
PVC 10% amido	2,32	1,64	3,11	2,00

Os resultados da resistência à colagem podem ser visualizados na Figura 17.

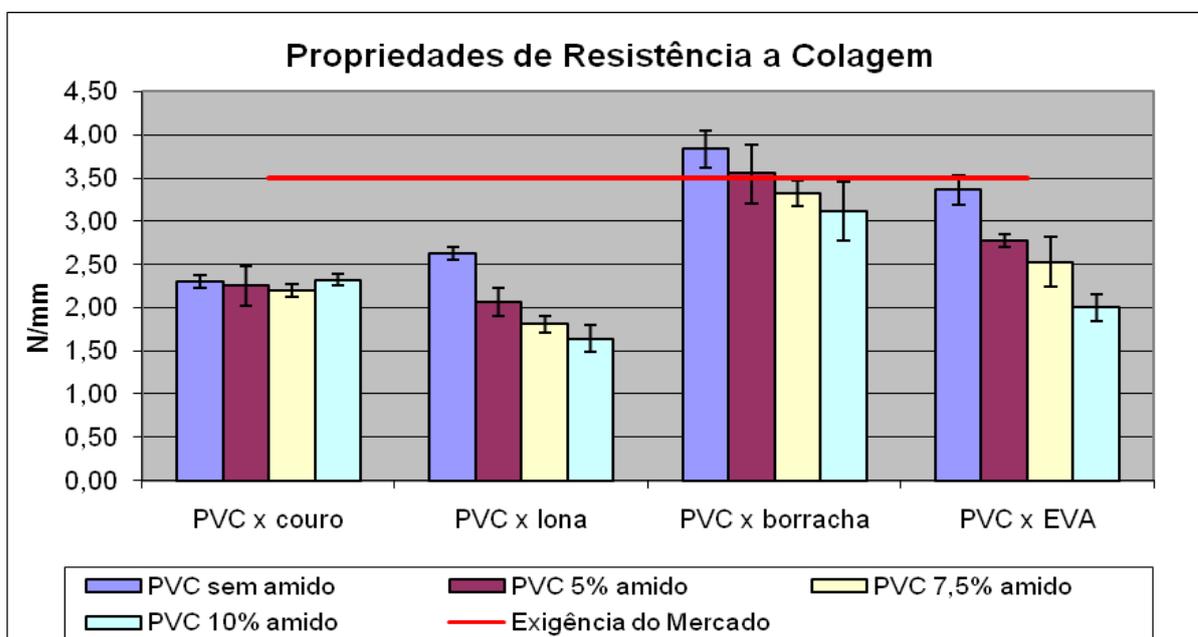


Figura 17 - Resistência à colagem dos compostos, com desvio padrão.

Com base nos resultados obtidos, verifica-se perda na propriedade de resistência a colagem nos compostos com amido. A adesão do PVC em couro

praticamente não apresentou diferença com o acréscimo de amido. Em lona, EVA e borracha a adição do amido provocou forte redução na resistência à colagem, contudo em borracha os resultados permanecem próximos a serem favoráveis ao exigido no mercado. O mesmo não pode ser dito em couro e lona, cujos resultados estão muito abaixo dos valores especificados pelo mercado, incluindo colagem de PVC com e sem amido.

Estes resultados indicam que, se os compostos com amido forem utilizados em área de colagem, os mesmos ficam restritos para regiões do calçado que sejam de borracha, a fim de garantir a colagem. Caso não se submeta a área de colagem, qualquer composto pode ser utilizado sem restrição.

4.2.5 Determinação do Índice de Fluidez

O ensaio do índice de fluidez realizado conforme norma ASTM D1238-04, Método A, apresentou os resultados contidos na Tabela 6:

Tabela 6 - Índice de fluidez dos compostos.

Amostra	Índice de Fluidez	Incerteza de Medição
PVC sem amido	9,90	1,41
PVC 5% amido	14,70	2,1
PVC 7,5% amido	16,80	2,4
PVC 10% amido	27,40	3,91
PVC sem amido Envelhecido	14,30	2,04
PVC 5% amido Envelhecido	14,00	1,99
PVC 7,5% amido Envelhecido	15,90	2,26
PVC 10% amido Envelhecido	15,00	2,13

A Figura 18 apresenta os resultados do teste de índice de fluidez:

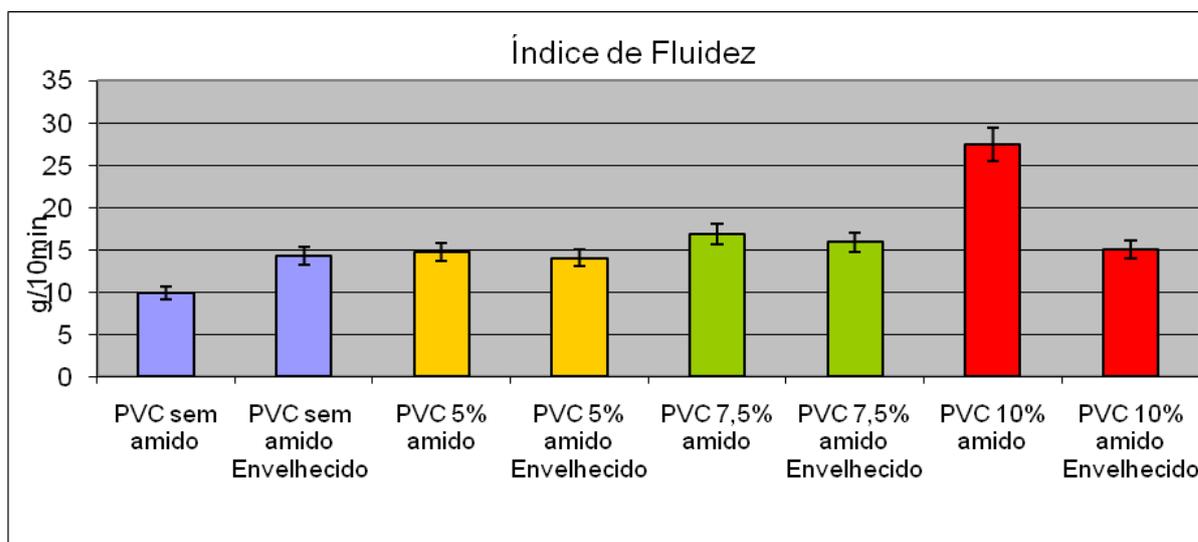


Figura 18 - Comparativo de índice de fluidez entre as amostras não envelhecidas e envelhecidas.

Este teste objetivou comparar o índice de fluidez dos compostos envelhecidos com não envelhecidos. Através dos dados obtidos, verifica-se que somente no PVC sem amido houve um aumento no índice de fluidez do material envelhecido. Já nos compostos com 5%, 7,5% e 10% de amido observa-se o oposto, o índice de fluidez dos envelhecidos reduziu em comparação aos mesmos compostos não envelhecidos.

Se o aumento do índice de fluidez indica uma degradação do polímero devido à ação do aditivo pró-degradante, neste caso pode-se dizer que o polímero com amido não degradou com envelhecimento sofrido, pois ocorreu o oposto, os compostos de polímeros com amido envelhecidos apresentaram menor índice de fluidez, indicando um aumento da massa molar do sistema polimérico e conseqüente redução do índice de fluidez. Esta explicação é confirmada pelo resultado obtido por Carvalho (2006), ao estudar o índice de fluidez da blenda de PP/PEAD/EVA com amido.

De acordo com Eliasson, (1996 apud Denardin & Silva, 2009), o amido após um tempo sofre o processo de retrogradação em que as moléculas do amido vão perdendo energia e as ligações de hidrogênio tornam-se mais fortes, assim, as cadeias começam a reassociar-se num estado mais ordenado, culminando com a formação de simples e duplas hélices, resultando na formação de zonas de junção

entre as moléculas, formando áreas cristalinas e, conseqüentemente, a viscosidade da pasta aumenta.

Borrelly (2002) complementa afirmando que quando um polímero é processado no estado fundido, ele consiste em uma rede enrolada de cadeias poliméricas. Quanto mais longas as cadeias, maiores serão os emaranhados. Quando o material é submetido a uma força, a resposta dependerá de quanto as cadeias poderão se desenrolar ou, possivelmente, romper-se.

Segundo Rabello (2000), na quebra de cadeias entre polímeros naturais e sintéticos, formam-se macro-radicaís, muito reativos, resultando na formação de ramificações e até reações de reticulação (pela proximidade de cadeias, uma cadeia acaba reagindo com outra, podendo levar o polímero ao estado termofixo). Os mecanismos de degradação podem formar duplas ligações, propiciando pontos de reticulação com conseqüente aumento da massa molar.

Num estudo envolvendo grãos de feijão (COELHO et al, 2009), observou-se que o envelhecimento provocou coagulação das proteínas formando uma barreira física que restringe a água e impede a gelatinização do amido do feijão, endurecendo-o. O mesmo pode ser relacionado com o amido de milho que, com o passar do tempo, torna-se mais duro aumentando suas propriedades mecânicas e ao mesmo tempo diminuindo sua fluidez.

4.2.6 Propriedades Mecânicas das Amostras Envelhecidas em Estufa

4.2.6.1 Resistência à Tração, Módulo de Elasticidade e Alongamento

Os valores médios das propriedades mecânicas de resistência à tração, módulo de elasticidade e alongamento das amostras envelhecidas na condição de 600 horas a 60°C são apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 - Propriedades mecânicas das amostras envelhecidas.

Amostra	Resistência à tração (MPa)	Módulo 100% (MPa)	Alongamento (%)
PVC sem amido envelhecido	7,48	3,34	738
PVC 5%amido envelhecido	6,25	3,44	544
PVC 7,5%amido envelhecido	5,97	3,56	414
PVC 10% amido envelhecido	6,07	3,35	541

A Figura 19 permite visualização do comparativo entre os resultados de resistência à tração, módulo e alongamento das amostras envelhecidas e não envelhecidas:

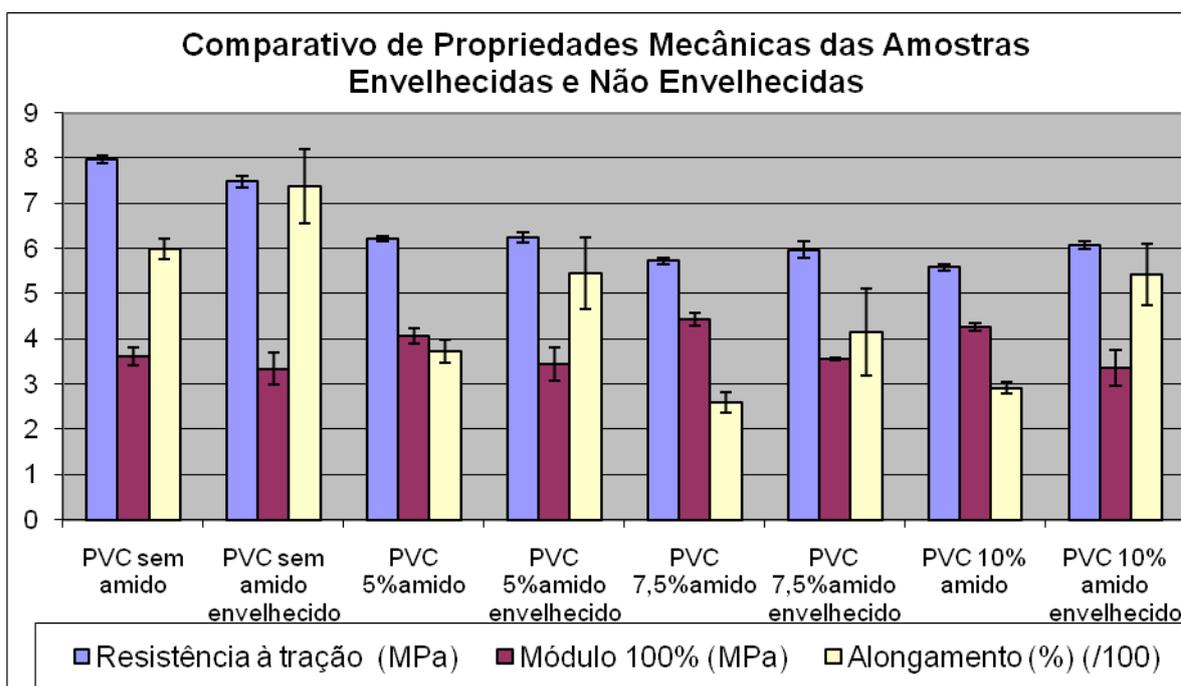


Figura 19 - Comparativo entre a resistência à tração, o módulo e o alongamento das amostras envelhecidas e não envelhecidas.

Como pode ser observado em todos os compostos com amido, a exposição ao envelhecimento provoca ligeiro acréscimo de resistência à tração, redução do

módulo e aumento do alongamento. O mesmo comportamento foi verificado num estudo envolvendo PP com farinha de madeira (CAMARGO, 2006).

O aumento na resistência à tração nos compostos com amido e envelhecidos pode ser justificado pela formação de uma interface com nível elevado de emaranhamentos moleculares entre as cadeias da matriz e as do amido, sendo esta uma função da mobilidade e do tamanho de cadeia do amido. Este mesmo raciocínio foi aplicado no estudo de Camargo (2006). Estes resultados vêm ao encontro com os valores de índice de fluidez, onde se constatou que o acréscimo de amido após envelhecimento, provoca redução do índice de fluidez.

Outra justificativa relevante é apresentada em Eliasson (1996 apud Denardin e Silva, 2009), baseada no processo de retrogradação já citado no item 4.2.5. Vilpoux e Averous (2003) também citam em seu livro que o amido provoca elevação nas propriedades do material com o decorrer do tempo.

4.2.6.2 Resistência ao Rasgamento

Os valores médios das propriedades de rasgamento das amostras envelhecidas na condição de 600 horas a 60°C são apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8 - Propriedades de rasgamento das amostras envelhecidas

Amostra	Rasgamento (N/mm)
PVC sem amido envelhecido	32,54
PVC 5%amido envelhecido	29,70
PVC 7,5%amido envelhecido	25,55
PVC 10% amido envelhecido	28,35

A Figura 20 apresenta um comparativo das propriedades de rasgamento das amostras envelhecidas e não envelhecidas:

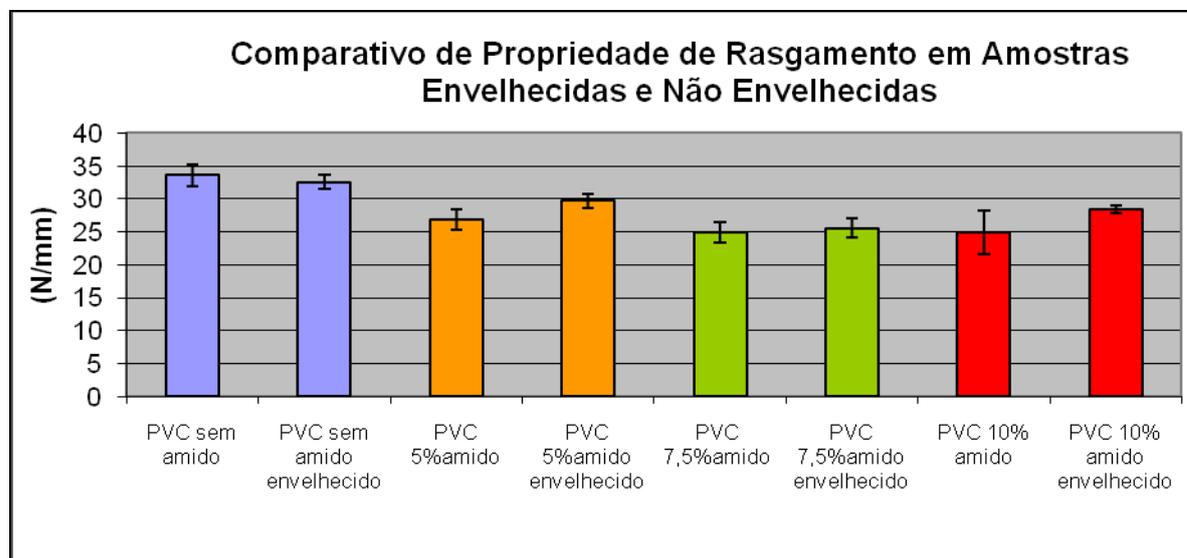


Figura 20 – Comparativo das propriedades de rasgamento das amostras envelhecidas e não envelhecidas

Em relação à resistência ao rasgo das amostras envelhecidas, verifica-se que somente no PVC sem amido envelhecido ocorre perda da resistência ao rasgamento. Após ser submetido ao envelhecimento, a adição de amido provoca elevação na resistência, vindo ao encontro com a elevação das propriedades de tração e índice de fluidez das amostras envelhecidas.

4.2.7 Propriedades Mecânicas das Amostras Enterradas e Expostas às Intempéries

As amostras que foram enterradas no solo e as que foram expostas às intempéries, após sete meses nessa condição, foram recolhidas e passaram por análise visual, e testes de tração e verificação de perda de massa.

4.2.7.1 Amostras Expostas às Intempéries

As amostras expostas às intempéries apresentaram ligeiras diferenças visuais (Figura 21). Nas amostras sem amido observa-se que as mesmas ficaram praticamente sem alterações visuais, transparentes, com aspecto de cristalinidade, e não houve perda de massa nem alteração no formato físico, confirmando que o PVC é mesmo um material resistente às intempéries. Já as amostras com amido apresentaram-se foscas, esbranquiçadas, com aspecto de encardidas e apresentando porosidade nas bordas.

Os resultados dos ensaios de propriedades mecânicas nos corpos de prova expostos às intempéries estão na Tabela 9.

A Figura 22 apresenta um comparativo das propriedades mecânicas das amostras expostas e não expostas às intempéries.

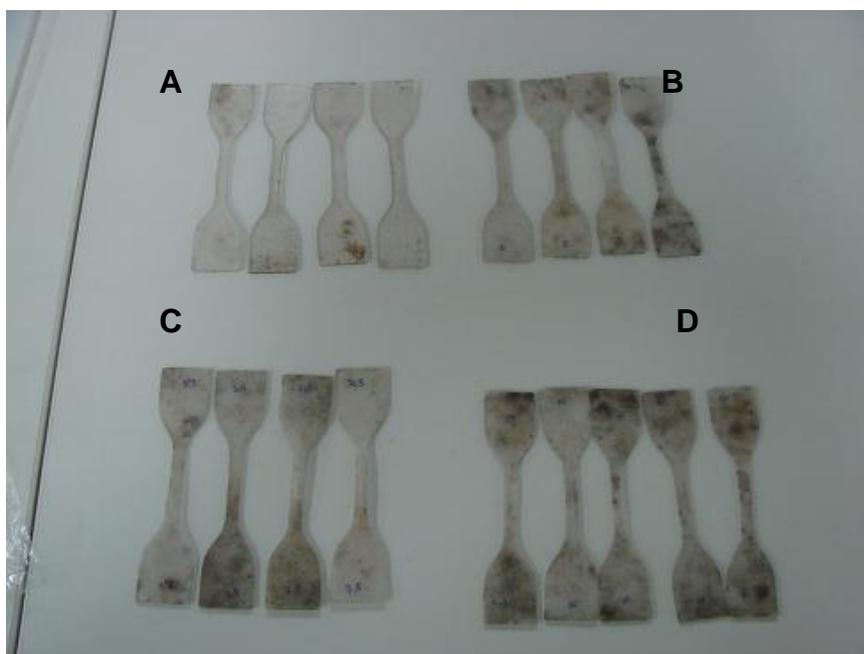


Figura 21 - Corpos de prova expostos às intempéries. A: PVC sem amido; B: PVC 5% amido; C: PVC 7,5% amido; D: PVC 10% amido.

Tabela 9 - Propriedades mecânicas em corpos de prova expostos às intempéries.

Amostra	Resistência à tração (MPa)	Módulo 100% (MPa)	Alongamento (%)	Densidade g/cm	Dureza Shore A
PVC sem amido exp. int	7,79	3,41	685	1,17	65
PVC 5%amido exp. int	6,98	3,78	553	1,17	65
PVC 7,5%amido exp. int	6,68	3,53	567	1,18	65
PVC 10% amido exp. int	6,27	4,41	427	1,18	65

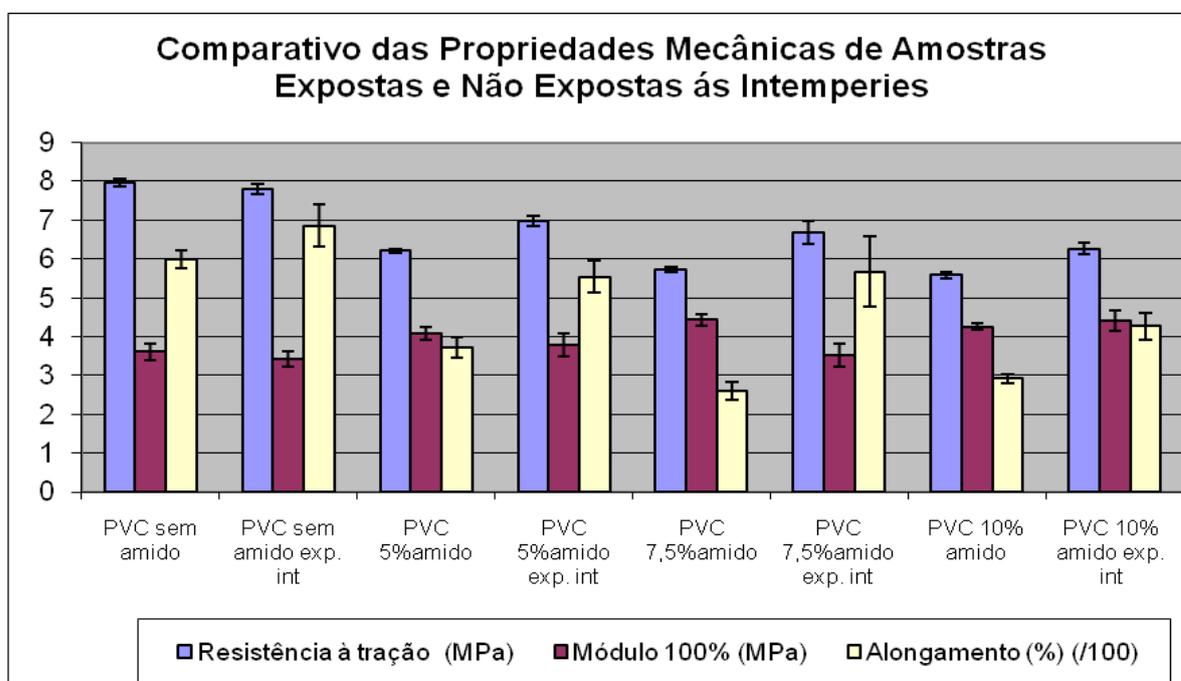


Figura 22 - Comparativo de propriedades mecânicas em corpos de prova expostos e não expostos às intempéries.

Comparando-se as amostras expostas e não expostas às intempéries, observa-se o seguinte: os resultados dos testes de tração demonstram que somente no PVC sem amido exposto às intempéries obteve-se redução na resistência à tração, enquanto que a adição de amido aumentou a resistência à tração em todos compostos; os valores de módulo permaneceram praticamente iguais, considerando-se o desvio padrão; o alongamento aumentou em todas as amostras, com ou sem amido. A dureza aumentou para um valor médio de 65 shore A. Mais uma vez,

esses resultados vêm ao encontro com os resultados das amostras envelhecidas e com o índice de fluidez. Este resultado mais uma vez pode ser explicado pelo comportamento do amido que com o passar do tempo tem suas propriedades elevadas devido ao fenômeno de retrogradação, que trata da reconstrução de uma estrutura mais rígida devido às cadeias de amilose ficarem mais disponíveis para se rearranjarem, resultando em perda de água do sistema e endurecimento do material (MUNHOZ et al., 2004).

4.2.7.2 Amostras Enterradas no Solo

As amostras que permaneceram enterradas neste período apresentaram um aspecto visual interessante (Figura 23). Nos corpos de prova com amido, independente da porcentagem, verifica-se grande porosidade nas quinas, inclusive apresentando microorganismos na profundidade de alguns pontos (Figura 24). Os corpos de prova sem amido não apresentaram nem mesmo porosidade nas bordas, reafirmando sua *performance* de resistência e seu longo tempo para degradação. Em relação à cor, o PVC sem amido ficou esbranquiçado enquanto que com amido a cor tornou-se cristal esverdeada.



Figura 23 - Corpos de prova enterrados no solo. A: PVC sem amido; B: PVC 5% amido; C: PVC 7,5% amido; D: PVC 10% amido.

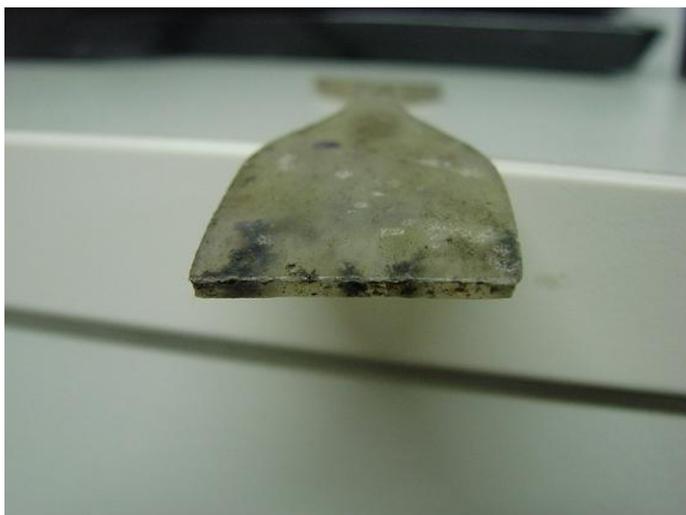


Figura 24 - Corpo de prova com PVC + 7,5% amido, no qual se observa penetração de microorganismos em alguns pontos.

Os resultados dos ensaios nos corpos de prova enterrados no solo estão mostrados na Tabela 10:

Tabela 10 - Propriedades mecânicas em amostras enterradas no solo.

Amostra	Resistência à tração (MPa)	Modulo 100% (MPa)	Alongamento (%)	Densidade g/cm	Dureza Shore A
PVC sem amido enterrado	7,45	3,78	592	1,17	65,00
PVC 5%amido enterrado	6,86	4,78	431	1,17	65,00
PVC 7,5%amido enterrado	6,55	4,79	411	1,18	65,00
PVC 10% amido enterrado	6,85	4,85	424	1,18	65,00

A Figura 25 apresenta um comparativo das propriedades mecânicas das amostras enterradas e não enterradas.

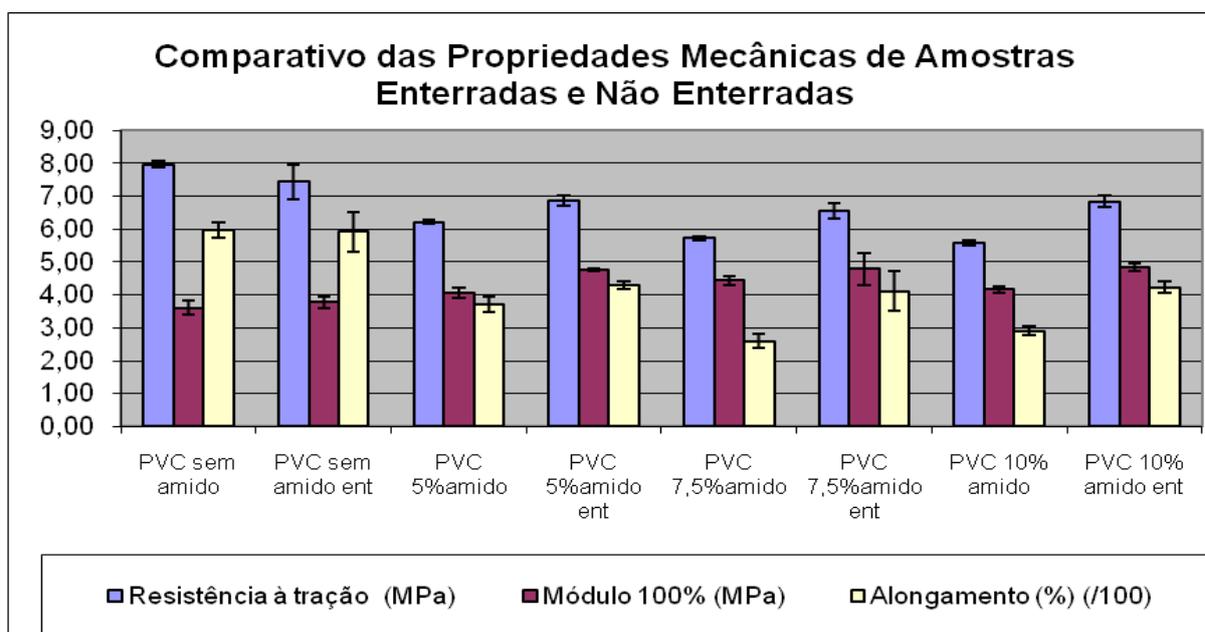


Figura 25 - Comparativo propriedades mecânicas em amostras enterradas e não enterradas.

Os resultados dos testes de resistência à tração, módulo e alongamento, dureza e densidade para as amostras de PVC sem amido enterradas permaneceram similares ao do PVC exposto às intempéries.

No PVC sem amido obteve-se redução na resistência à tração, enquanto que a adição de amido aumentou a resistência à tração em todos compostos enterrados; os valores de módulo permaneceram praticamente iguais, considerando-se o desvio padrão; o alongamento aumentou em todas as amostras, com ou sem amido. Novamente, os resultados acordam com os demais resultados de amostras envelhecidas. A dureza aumentou para um valor médio de 65 shore A, vindo ao encontro com os resultados no estudo do feijão envelhecido (COELHO, 2009), no qual se obteve aumento da dureza vinculado ao processo de retrogradação do amido (MUNHOZ et al., 2004).

O pH do solo de teste, que antes estava em 6,8, após esse período de sete meses em contato com as amostras, apresentou-se em 6,5, confirmando a teoria do Livro Verde do PVC, em que justifica a liberação de ácido clorídrico. Esta alteração de pH também pode estar vinculada às condições climáticas e à própria ação de microorganismos. Como o solo não era definido, é difícil afirmar que a acidez seja exclusivamente relacionada a liberação de ácido clorídrico.

A degradação dos compostos foi avaliada após permanecerem enterrados por sete meses em solo fértil, por meio da verificação da perda de massa das amostras. Foi observada uma perda de massa de aproximadamente 4% somente naquelas com amido, que pode ser devido à perda do próprio amido mesmo. Wool et al. (apud SCHWACH, 2008) realizou alguns experimentos no qual constatou que os microorganismos interagem com eficácia em compostos contendo acima de 30% de amido, caso contrário apenas 10% da amostra tem chance de ser atacada por eles. Isso indica que, com aumento no teor de amido, os compostos se degradam com maior facilidade. Aplicando a teoria de Wool para este estudo, comprova-se realmente um pequeno aproveitamento do amido por parte dos microorganismos.

4.2.8. Propriedades Mecânicas das Aplicações em Calçados e Sandálias

Os resultados resistências das injeções em gáspeas com pigmento metálico e fosco estão na Tabela 11.

Tabela 11 - Resistência da injeção sobre gáspeas.

Ensaio	Amostras	Especificado (N/mm)	Encontrado (N/mm)
Resistência da injeção sobre gáspeas	PVC com 7,5% amido + pigmento metálico (envelhecido)	2,25	1,75
	PVC com 7,5% amido + pigmento metálico	2,25	1,52
	PVC com 7,5% amido + pigmento preto fosco	2,25	1,80

De acordo com os resultados obtidos, as injeções de PVC + 7,5% amido sobre gáspeas de tecido não alcançaram os valores especificados, estando, portanto, reprovadas para este tipo de aplicação. Observa-se que no caso do PVC com 7,5% amido + pigmento metálico o envelhecido é mais resistente que o não envelhecido.

Nos testes de campo dos calçados com injeção de PVC + 7,5% de amido e pigmento preto não foram encontradas alterações. Nos testes de flexão, após 1.000.000 ciclos também não foram encontrados danos nem alteração visual.

Para aplicação em calçados sugere-se que os itens elaborados com PVC + amido sejam costurados, como por exemplo, logotipos nas laterais ou então aplicados como insertos em solados de borracha.

Nas sandálias, os resultados das resistências ao arrancamento das tiras e do botão estão na Tabela 12.

Tabela 12 - Resistência ao arrancamento das tiras e do botão em sandálias.

Ensaio	Amostras	Especificado (kgf)	Encontrado (kgf)
Resistência ao arrancamento das tiras laterais	PVC com 10% amido	12	11,02
Resistência ao arrancamento do botão frontal	PVC com 10% amido	12	7,60

Os resultados encontrados não são satisfatórios para aplicação em tiras de sandálias, estando assim reprovado o uso de PVC com amido para essa finalidade.

No segmento calçadista, o PVC com amido pode ser utilizado somente em componentes que não requeiram resistência à tração ou rasgamento, e os que possuem colagem somente em borracha. Como exemplos poderiam ser pequenos insertos costurados no cabedal ou colados em sola de borracha.

4.3 VANTAGENS E DESVANTAGENS DO PVC COM AMIDO

O PVC com amido oferece algumas vantagens como a menor dependência de derivados de petróleo e menor quantidade de PVC despejado no meio ambiente, é uma pequena parcela de ajuda em relação à grande quantidade de PVC que está sendo despejado nos aterros sanitários. Também a produção de amido gera oportunidades de desenvolvimento do meio rural, tornando o amido não só para uso

exclusivo da alimentação. Outra vantagem é o menor custo, já que o amido custa aproximadamente a metade do PVC.

Como desvantagem, pode-se afirmar que o PVC com amido não é adequado para aplicações que requerem grande resistência mecânica.

4.4. ANÁLISE DA VIABILIDADE TÉCNICA

A produção de PVC com amido não requer equipamentos elaborados nem caros, são os mesmos equipamentos da produção de PVC tradicional. Em relação à processabilidade, a adição de 10% de amido provocou bastante umidade na tampa do misturador. Este problema é possível de ser contornado se o problema for bem diagnosticado.

Do ponto de vista técnico, para a produção em escala industrial, a tecnologia é satisfatória, eficiente e ambientalmente aceitável. Os recursos renováveis satisfatórios para a produção do PVC com amido são recursos renováveis locais, que geram empregos e promovem oportunidades para o desenvolvimento independente de países em desenvolvimento e não afetam a produção de alimentos ou outros recursos críticos (ex. água, energia, etc.).

Os plásticos com amido representam um rápido crescimento de material base para um futuro ambientalmente sustentável. Estas tecnologias estão em desenvolvimento e oferecem ótimas oportunidades de crescimento.

CONCLUSÃO

Este trabalho procurou apresentar o comportamento do PVC com adição de amido em diferentes proporções quando aplicado no setor calçadista.

Diante dos resultados dos ensaios realizados conclui-se que, de modo geral, o acréscimo de amido no PVC provoca perda nas propriedades mecânicas, justificado pela baixa resistência mecânica do amido em relação ao PVC.

Após envelhecimento em estufa o processo de retrogradação do amido deixa os compostos mais rígidos e com menor fluidez.

Quando expostos às intempéries e ao solo os compostos de amido sofrem aumento nas propriedades mecânicas, perda de massa e acidificam o solo devido ao comportamento do amido.

Nas aplicações em calçados e sandálias a resistência mecânica não atende o mercado.

Problemas de processabilidade foram encontrados na adição de amido em 10%, devido à umidade que provocou condensação de água na tampa do misturador.

O acréscimo do amido resultou em componentes de cor transparente esbranquiçados, chegando a ficar amarelados com 10% de amido, portanto não poderá ser aplicado em peças que requerem cor cristal.

Apesar do baixo custo, o fraco comportamento mecânico apresentado dificulta sua viabilização para substituição em escala.

É gratificante poder compartilhar os resultados desse projeto com a empresa e comunidade, pela possibilidade de expandir o conhecimento mútuo e, reforçando assim, a necessidade de desenvolvimento de pesquisas que busquem alternativas ambientalmente favoráveis para a questão do uso de plásticos e o impacto de seu descarte final.

SUGESTÕES PARA CONTINUIDADE DOS ESTUDOS

A determinação da composição química por métodos analíticos e por espectroscopia na região do infravermelho pode indicar o grau de degradação de um polímero ou misturas de materiais como o PVC com amido. A análise por Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) onde se acopla um elemento óptico de Refletância Total Atenuada (ATR) permite a análise apenas dos primeiros 0,3 μm a 10 μm da superfície do polímero, podendo-se estudar o perfil de degradação na profundidade da amostra fazendo-se variar o índice de refração do elemento de ATR com o ângulo de incidência da radiação infravermelha. A medida da concentração de produtos de oxidação por FT-IR na região da carbonila (1850 a 1650 cm^{-1}) mostra o perfil de degradação com o tempo ou com a profundidade (GEORGE, 1995) e pode ser uma boa ferramenta para avaliação do grau de degradação e do tipo de reação envolvida no processo para a blenda PVC-amido.

Os plásticos quando degradados podem ter perdas de transparência e brilho, amarelamento e fissuras. O microscópio do tipo MEV é uma técnica plausível para o estudo de mudanças na morfologia causada por fotodegradação, pois a irradiação ultravioleta tem ação localizada na superfície dos polímeros (KACZMAREK, 1996).

Executar uma análise morfológica no PVC com amido seria interessante para verificar o comportamento físico (miscibilidade), químico (compatibilidade) e estrutural do material. A Microscopia Eletrônica de Varredura é uma técnica muito utilizada e importante para estudarmos as mudanças morfológicas desta blenda.

Tendo em vista as más propriedades mecânicas do PVC quando da inclusão do amido, sugere-se um estudo do sistema PVC-amido com adição de algum aditivo que possa melhorar as tais propriedades.

Estudar o processo de reciclagem do PVC com amido é outro ponto de grande interesse acadêmico e industrial.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABIQUIM. Comissão Setorial de Resinas Termoplásticas – Ano 2006. São Paulo: Associação Brasileira da Indústria Química, 2007. CD-ROM.
2. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D1238-04**: Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer. West Conshohocken, 2004.
3. _____. **ASTM D-5510-01**: Standard Practice for Heat Aging of Oxidatively Degradable Plastics. West Conshohocken, 2001.
4. _____. **ASTM D-6400 - 04** Standard Specification for Compostable Plastics. West Conshohocken, 2004.
5. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10456-04**: Adesivo – Determinação da resistência da colagem. Rio de Janeiro, 2001.
6. _____. **NBR 14454-00**: Determinação da dureza Shore A. Rio de Janeiro, 2007.
7. _____. **NBR 14458-00**: Determinação da resistência a continuação de um rasgo perpendicular a superfície, 2000.
8. _____. **NBR 14459-00**: Determinação da resistência à tração e alongamento na ruptura. Rio de Janeiro, 2000.
9. _____. **NBR 14737-01**: Determinação da densidade em corpos-de-prova. Rio de Janeiro, 2001.
10. _____. **NBR 15171-04**: Flexão de calçado. Rio de Janeiro, 2004.
11. BARDI, Marcelo Augusto Gonçalves; GUEDES, Cristina das Graças Fassina; ROSA, Derval Santos. **Propriedades mecânicas, térmicas, morfológicas e de biodegradação de blendas de polipropileno/amido plastificado com glicerina do biodiesel**. Itatiba, SP: Universidade São Francisco, 2008.

12. BORRELLY, Daniel F. **Estudo comparativo da degradação de poliestireno e de poliestireno de alto impacto por envelhecimentos natural e artificial.** São Paulo:2002. 90p. Tese (Mestrado em Engenharia Química). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2002.
13. CALLISTER Jr, Willian D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução.** 5.ed. Rio de Janeiro: Ed. LTC, 2002.
14. CAMARGO, Alexandre Soares de. **Compósitos De Polipropileno Reforçado Com Farinha De Madeira Para Aplicações Em Produtos Moldados Por Injeção.** Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade São Francisco, 2006.
15. CECAE. **Biodegradável:** conceito químico genérico / ênfase aos plásticos. 2003. Disponível em: <[HTTP://www.cecae.usp.br/aprotec/respostas/RESP68.htm](http://www.cecae.usp.br/aprotec/respostas/RESP68.htm)> Acesso em: novembro/2008.
16. COELHO, Luís José. **Adesivos para Calçados - Produtos e Aplicações.** Assintecal by Brasil. Novo Hamburgo, 2007.
17. COELHO, Silvia Renata Machado; PRUDENCIO, Sandra Helena; NÓBREGA, Lucia Helena Pereira, LEITE, Carla Fabiana Rolin. **Alterações no tempo de cozimento e textura dos grãos de feijão comum durante o armazenamento.** Ciência Agrotecnica., Lavras, v. 33, n. 2, 2009.
18. COPELAND, Les; BLAZEK, Jaroslav; SALMAN, Hayfa; TANG, Mary Chiming; **Form and Functionality of Starch;** Faculty of Agriculture, Food and Natural Resources, University of Sydney, Sydney, Australia, 2006.
19. DENARDIN, Cristiane Casagrande; SILVA, Leila Picolli da. **Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas.** Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), Santa Maria, RS, 2009.
20. European Norm. **EN 13432:** Requirements for packaging recoverable through composting and biodegradation. Test scheme and evaluation criteria for the final acceptance of packaging.
21. FELTRAN Murilo; **Compósitos de PVC Reforçados com Fibra de Vidro:** Utilização de Técnicas de Processamento Convencionais da Indústria Brasileira; Centro de Tecnologia & Inovação Vinílicos, Braskem S/A Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, EPUSP, 2008.

22. FERRANTE, Maurizio; **Seleção de Materiais**. 2 ed. São Carlos; Editora EDUFSCar, 2002.
23. GABOARDI, Flávia. **Avaliação das Propriedades Mecânicas, Térmicas e de Biodegradação de Blendas de PHB e PEBD com e sem aditivos Pró-oxidantes.**, Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade São Francisco, Itatiba, 2006,
24. GARCIA, Amauri; SPIM, Jaime. A.; SANTOS, Carlos. A. **Ensaio dos Materiais**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2000.
25. GEORGE, GA. **Weathering of polymers**. Materials Forum, V.19, 1995.
26. GODBOLE, S., GOTE, S., LATAKAR, M. e CHAKRABARTI, T. **Preparation and Characterization of Biodegradable Poly-3-hydroxybutyrate–Starch Blend Films**. Environmental Biotechnology Division, National Environmental Engineering Research Institute, Nehru Marg, Nagpur, India, 2002.
27. INSTITUTO DO PVC. Disponível em <<http://www.institutodopvc.org>> Acesso em: outubro/2008
28. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION: ISO 17088 - Compostable Plastics. Genebra, 2008.
29. JIANG, Wenbo; QIAO, Xiuying; SUN, Kang. **Mechanical and Thermal Properties of Thermoplastic Acetylated Starch/Poly (ethylene-co-vinyl alcohol) Blends**. State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, College of Material Science and Engineer, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai, People's Republic of China, 2006.
30. KACZMAREK, H. Changes to polymer morphology caused by U.V. radiation: 1 Surface damage. Polymer Paper, V37, n.2, 1996.
31. LIVRO VERDE, Aspectos Ambientais do PVC, Comissão das Comunidades Européias, Bruxelas, 2000 Disponível em: < <http://ec.europa.eu/environment/waste/pvc/pt.pdf>> Acesso em fevereiro/2009.

32. LOVISON, Viviane M.H.; BRITO, Karin J.S.; PACHECO, Genilson de S. **Metrologia e ensaios básicos na indústria da borracha**. São Leopoldo: Centro Tecnológico de Polímeros SENAI, 2003.
33. MEI, Lucia Helena Inocenti; MARIANI, Pilar; **Visão Geral sobre polímeros ou plásticos ambientalmente degradáveis –PADs.**, Campinas, 1995.
34. MORAES, Maria Flavia Vanucci de. **A redução de resíduos sólidos no meio ambiente pelo estudo da aplicação do polihidroxibutirato (PHB) em embalagens moldadas pelo processo de termoformação a vácuo**. V Congresso de Estudantes de Ciência e Engenharia de Materiais. Florianópolis, 2003.
35. MUNHOZ, Maisa Peixoto; WEBER, Fernanda Hart; CHANG, Yoon Kil. **Influência de hidrocolóides na textura de gel de amido de milho**. Ciência Tecnologia de Alimentos. vol.24 n.3 Campinas, 2004.
36. NAKAMURA, E.M.; CORDI, Livia; ALMEIDA, Gustavo Spina Gaudencio de; DURAN, Nelson.; MEI, Lucia Helena Inocentini.; **Blendas De Pebd/Amido: Caracterização E Biodegradação**. Departamento de Tecnologia de Polímeros, Universidade Estadual de Campinas. 2005.
37. PEDROSO, Antonio Gilberto; ROSA, Derval dos Santos. **Mechanical thermal and morphological characterization of recycled LDPE/corn starch blends**. Carbohydrate Polymers, v. 59, n. 1, p. 1-9, Jan. 2005.
38. RABELLO, Marcelo Silveira. **Aditivção de polímeros**. São Paulo, SP: Artliber, 2000.
39. RAGHAVAN, D; **Characterization of biodegradable plastics**. Polymers Plastics Tecnology Engineer; London, 1995.
40. RODOLFO JR, Antonio. **Estudo da processabilidade e das propriedades de PVC reforçado com resíduos de Pinus**. Departamento de Engenharia de Construção Civil. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2005.
41. RODOLFO JUNIOR, Antonio; ORMANJI, Wagner; NUNES, Luciano Rodrigues. **Tecnologia do PVC**. 2. ed., São Paulo, SP: Braskem, 2006.

42. ROSA Derval dos Santos; FRANCO Bruno Luiz Marson; CALIL, Maria Regina. **Biodegradabilidade e Propriedades Mecânicas de Novas Misturas Poliméricas**. Laboratório de Polímeros Biodegradáveis e Soluções Ambientais do Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas da Universidade São Francisco, Itatiba, SP, 2001.
43. ROSA, Derval Santos; PANTANO, Rubens Filho. **Biodegradação um ensaio com polímeros**. SP: Ed. Moara, 2003
44. SANCHEZ, Elizabete M.S.; FELISBERTI, Maria Isabel; COSTA, Carlos A. R.; GALEMBECK, Fernando. **Degradação fotooxidativa do ASA**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 5, Águas de Lindóia. Anuais. Sao Paulo, ABPol, 1999.
45. SANCHEZ, Elizabete M.S.; FERREIRA, Marcos César.; FELISBERTI, Maria Isabel. **Avaliação da degradação térmica e fotooxidativa do ABS automotivo para fins de reciclagem**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 5, Águas de Lindóia. Anuais. Sao Paulo, ABPol, 1999.
46. SANTOS, Flávio Anthero Nunes Vianna dos; FERROLI, Paulo Cesar Machado. **Ecodesign, uma questão de especificação do produto ou uma mudança de conceito?** Anais P&D Design 2002. Rio de Janeiro, 2002.
47. SCHWACH, Emmanuelle; SIX, Jean-Luc; AVE´ROUS, Luc; **Biodegradable Blends Based on Starch and Poly(Lactic Acid)**: Comparison of Different Strategies and Estimate of Compatibilization. Springer Science+Business Media, LLC 2008
48. SITA, C.; BURNS, M.; HA´BLER, R. e FOCKE, W. W. **Tensile Properties of Thermoplastic Starch-PVB Blends**. Journal of Applied Polymer Science, 101: 1751–1755. (2006).
49. VILPOUX, Olivier; AVEROUS, Luc. **CULTURAS DE TUBEROSAS AMILÁCEAS LATINO AMERICANAS**, Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas Latino Americanas. FUNDAÇÃO CARGILL; Volume 3, Capítulo 18, 2003.
50. WANG, S., Yu, J. and YU, J. **Preparation and Characterization of Compatible Thermoplastic Starch/Polyethylene Blends**. Polymer Degradation and Stability, 2005.

51. YANG, J. H.; PARK, J.; KIM, D. e LEE, D. **Effects of Calcium Carbonate as the Expanding Inhibitor on the Structural and Mechanical Properties of Expanded Starch/Polyvinyl Alcohol Blends.** *Journal of Applied Polymer Science*, 93: 1762–1768. 2004.

52. YU, L., DEAN, K., YUAN, Q., CHEN, L. e ZHANG, X. **Effect of Compatibilizer Distribution on the Blends of Starch/Biodegradable Polyesters.** *Journal of Applied Polymer Science*, 103: 812–818. 2007.