



Universidade Federal
do Rio de Janeiro

Escola Politécnica

CARACTERIZAÇÃO DE PROPRIEDADES MECÂNICAS DE PLÁSTICOS BIODEGRADÁVEIS À BASE DE AMIDO

Raphael de Oliveira Gomes

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia de Materiais da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheiro.

Orientador: Prof. Renata Antoun Simão

Rio de Janeiro

Dezembro de 2014

CARACTERIZAÇÃO DE PROPRIEDADES MECÂNICAS DE PLÁSTICOS
BIODEGRADÁVEIS À BASE DE AMIDO

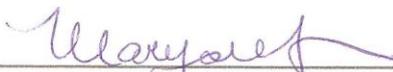
Raphael de Oliveira Gomes

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE
ENGENHARIA DE MATERIAIS DA ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRO DE MATERIAIS.

Examinado por:



Prof. Renata Antoun Simão, D.Sc.



Prof. Marysilvia Ferreira da Costa, D.Sc.



Prof. Rossana Mara da Silva Moreira Thiré, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

DEZEMBRO de 2014

Gomes, Raphael de Oliveira

Caracterização de Propriedades Mecânicas de Plásticos Biodegradáveis à Base de Amido / Raphael de Oliveira Gomes.

– Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2014.

X, 44 , p.: i1. ; 29,7 cm.

Orientador: Renata Antoun Simão

Projeto de Graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/ Curso de Engenharia de Materiais, 2014.

Referências Bibliográficas: p 43-44.

1. Amido Termoplástico. 2. Amido. 3. Polietileno. 4. Soldagem de Plástico. I. Simão, Renata Antoun. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Curso de Engenharia de Materiais. III. Caracterização de Propriedades Mecânicas de Plásticos Biodegradáveis à Base de Amido.

Para minha mãe, familiares e amigos.

Agradecimentos

Primeiramente gostaria de agradecer a minha mãe, por ter me passado todos os valores que tenho. Se hoje sou o homem que sou, conseguindo me formar em engenharia e sair da faculdade empregado, é graças ao esforço dela em me criar da melhor maneira possível. Por ela ser professora de matemática, e eu sempre a tomando como exemplo em tudo na vida, aprendi a gostar dos números desde cedo e eles continuarão para sempre me acompanhando.

À minha namorada Nathália, que aguentou muito estresse e pouca atenção nesses últimos meses.

Aos meus amigos Friends Metalmat, amigos que levarei para a vida toda. Me apoiaram muito em momentos difíceis, me ajudaram muito com estudo para provas, apoio moral entre outras coisas. Tivemos viagens inesquecíveis na faculdade, seja para Búzios ou para Las Vegas. Espero que tenhamos muitas outras.

Obrigado pai, pelas conversas e orientações.

Obrigado a todos os professores que contribuíram para minha formação, desde a escola até a faculdade. Um agradecimento especial aos professores do departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, que sempre se mostraram muito solícitos para ajudar os alunos, muitas vezes depois da hora de aula.

Ao professor Luiz Carlos Pereira (Lula) por ter sido meu orientador acadêmico durante todo o período de UFRJ. Soube me orientar nos momentos certos, puxar as orelhas quando necessário, sempre aberto ao diálogo.

Às professoras Marysilvia e Rossana, por terem aceitado fazer parte da minha banca.

Principalmente à professora Renata Simão, coordenadora do curso de Engenharia de Materiais e minha orientadora. Se não fosse sua boa vontade e empenho em ajudar

não só a mim, mas a todos os alunos, reformulando toda a grade a grade horária, provavelmente eu não estaria me formando agora. Gostaria de agradecer também por ter proposto esse tema para meu projeto de graduação, que além de muito interessante, visa ajudar o meio ambiente.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica/ UFRJ como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro de Materiais.

CARACTERIZAÇÃO DE PROPRIEDADES MECÂNICAS DE PLÁSTICOS BIODEGRADÁVEIS À BASE DE AMIDO

Raphael de Oliveira Gomes

Dezembro/ 2014

Orientador: Renata Antoun Simão

Curso: Engenharia de Materiais

Os sacos plásticos são conhecidos por serem grandes poluidores do meio ambiente. Atualmente existem muitas pesquisas no sentido de tornar os polímeros, que podem poluir o meio ambiente por mais de 100 anos, em polímeros biodegradáveis. Esse trabalho visa apresentar uma das maneiras de fazê-lo com os sacos plásticos, adicionando amido ao polietileno, o que dá origem a um composto chamado de amido termoplástico e analisar a resistência mecânica dessa mistura, comparando suas propriedades mecânicas e sua soldabilidade. Verificou-se que o compósito comercial de polietileno e amido possui boas propriedades mecânicas, mas problemas foram encontrados em sua soldabilidade por meio térmico.

Palavras-chave: TPS, amido, polietileno, saco plástico, soldagem de filme polimérico

Abstract of Undergraduate Project presented to POLI UFRJ as a partial fulfillment of the requirements to obtain the bachelor of Materials Engineering.

CHARACTERIZATION OF MECHANICAL PROPERTIES OF STARCH BASED BIODEGRADABLES PLASTICS

Raphael de Oliveira Gomes

December/ 2014

Advisor: Renata Antoun Simão

Course: Materials engineering

The plastic bags are known to be huge polluters of the environment. Nowadays there are many researches throughout the world, that aim to make regular polymers, that can pollute the nature for 100 years or more, into biodegradable ones. This project is going to present one of the ways to make it possible with the plastic bags, by adding starch into the polyethylene, creating the thermoplastic starch (TPS) and analyzing the mechanical resistance of the TPS, to verify if the new compound and its welding is more resistant or more fragile than the commercial polyethylene.

Keywords: TPS, starch, polyethylene, plastic bag, welding in thin plastic sheet

Sumário

1. Introdução.....	1
2. Objetivo	4
3. Revisão Bibliográfica.....	5
3.1 A Indústria do Lixo.....	5
3.2 O Polietileno.....	7
3.2.1 Tipos de Polietileno.....	8
3.2.2 Polietileno de Baixa Densidade (PEBD).....	9
3.3 O Amido	10
3.3.1 Propriedades do Amido.....	12
3.4 A Blenda Polimérica	13
3.4.1 Blenda de Amido com Polietileno.....	14
3.5 Soldabilidade dos Plásticos	15
3.5.1 Soldagem por Ultrassom.....	16
3.5.2 Soldagem por Placa a Quente	16
3.6 Microscópio Eletrônico de Varredura.....	18
3.7 Difração de Raios-X	20
3.8 Ensaio de Tração	21
4. Materiais e Métodos.....	23
4.1 Corpos de Prova Ensaaiados	23
4.2 Microscópio Eletrônico de Varredura.....	24
4.3 Difração de Raios-X	25
4.4 Ensaio de Tração	26
5. Resultados.....	28
5.1 Microscópio Eletrônico de Varredura.....	28
5.2 Difração de Raios-X	33
5.3 Ensaio de Tração	36
6. Conclusões.....	41

7. Trabalhos Futuros.....	42
6. Referências Bibliográficas.....	43

1. Introdução

Polímero é uma palavra de origem grega, e significa *poli* (muitos) e *mero* (unidade de repetição). Pela origem da palavra, pode-se inferir que os polímeros são estruturas formadas pela repetição de muitos meros. Os meros são ligados por ligações covalentes e a matéria prima que dá origem ao polímero, é o monômero, que é a unidade básica de repetição dos polímeros. O polímero pode ter características muito distintas, de acordo com o tipo de monômero que o forma, do número médio de monômeros por cadeia polimérica e do tipo de ligação covalente que está presente. Segundo Canevarolo (CANEVAROLO, 2002), os polímeros podem ser divididos em três grandes classes: Plásticos, Borrachas e Fibras

No passado, os polímeros naturais juntamente com os materiais cerâmicos, eram os materiais com maior importância relativa a nível mundial. Com o desenvolvimento da indústria dos metais, o uso dos polímeros foi decrescendo e sua importância relativa foi caindo. Entretanto no final dos anos 60, com o estabelecimento de técnicas de produção polimérica em escala industrial, a importância relativa dos polímeros voltou a aumentar e as projeções para o futuro indicam um crescimento ainda maior de seu uso, conforme pode ser evidenciado na figura 1. (ASHBY, 1999)

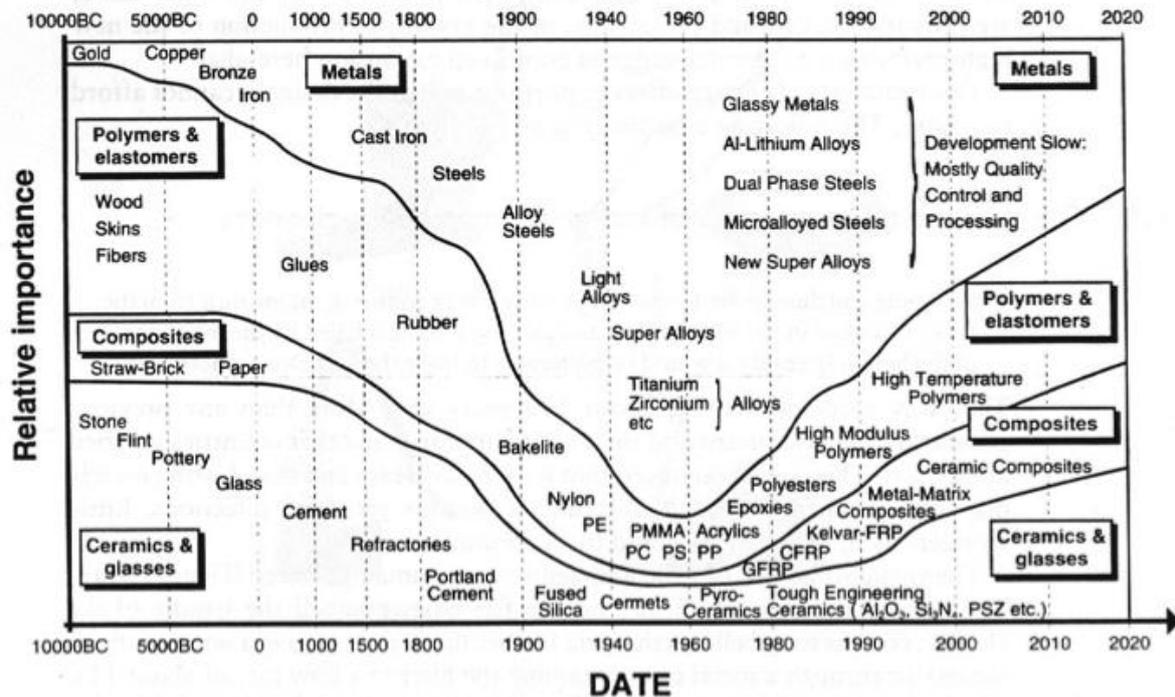


Figura 1: Extraída do livro Materials Selection in Mechanical Design. By. Michael Ashby (1999)

Os polímeros possuem características muito interessantes, tais como: boa flexibilidade, são inertes, podem ser moldados com geometrias complexas, possuem durabilidade e razoável resistência mecânica. Tais características fizeram com que esses tipos de material se disseminassem em diversas indústrias, como por exemplo: automobilística, aeroespacial, alimentícia, eletrodomésticos, hospitalar entre muitas outras.

O principal fator negativo no que diz respeito aos polímeros, está no seu tempo de degradação. Os polímeros possuem elevada resistência a proliferação de fungos e bactérias (o que explica seu excelente uso na indústria hospitalar), entretanto isso faz com que o modo de descarte no fim de sua vida útil seja um problema. Ou seja, mesmo depois de jogados no lixo, os polímeros conservam suas propriedades físicas por muitos anos, contribuindo para o crescimento da poluição ao meio ambiente.

Nas últimas décadas, a preocupação mundial com relação ao meio ambiente tem aumentado. Muito se fala sobre o desenvolvimento sustentável, por isso, a indústria dos polímeros tem realizado diversas pesquisas, com o viés de produzir polímeros que tenham como característica a biodegradabilidade. Principalmente para materiais que possuam tempo de vida útil muito reduzido, como embalagens, sacos e sacolas plásticas, copos, pratos, talheres descartáveis entre outros. (DOANE, 1992)

Uma das maneiras de tornar um polímero antes poluente, biodegradável, é adicionando carga de amido à sua composição. Esse composto polimérico com adição de amido, combina características fundamentais dos polímeros, tais como: modo de processamento, seja por extrusão, por injeção, capacidade de formação de filme além de boa resistência. Possui também características do amido, que por ser um alimento, consegue ser decomposto por fungos e bactérias.

2. Objetivo

O presente trabalho visa analisar a resistência mecânica dos sacos plásticos biodegradáveis, portanto, materiais em maior harmonia com o meio ambiente, para posteriormente compará-la com os sacos de polietileno convencional, também aqui analisados. Esse é o fator de maior preocupação dos usuários das sacolas plásticas, visto que elas não podem arrebentar durante o uso.

Para isso, foram realizados experimentos para análise da solda dos sacos plásticos, já que os mesmos, sejam de polietileno comercial, sejam de polietileno com carga de amido possuem soldas. Do ponto de vista microscópico, para evidenciar porque uma solda é melhor ou pior que a outra e para estudar a resistência mecânica dos sacos, foram realizados ensaios de tração e ensaios de microscopia.

3. Revisão Bibliográfica

3.1 A Indústria do Lixo

O Brasil produz hoje, cerca de 240 mil toneladas de lixo por dia (1,2kg de lixo por habitante por dia). Esse número é significativamente menor do que a quantidade de lixo produzida por países desenvolvidos como os EUA, que produzem 606 mil toneladas de lixo por dia (1,93kg de lixo por habitante por dia), mas se mostra um pouco superior à Alemanha, que produz 85 mil toneladas de lixo por dia (1,05kg de lixo por habitante por dia).

O lixo no Brasil ainda é muito mal tratado. Grande parte do lixo, ainda é destinada a lixões a céu aberto. O lixão de Jardim Gramacho em Duque de Caxias - baixada fluminense, que foi por muitos anos o maior lixão a céu aberto da América Latina, somente foi desativado em 2012.

Incinerar polímeros é algo extremamente perigoso, visto que eles possuem componentes que não apresentam problema nenhum à saúde durante sua vida útil, mas que se forem queimados podem apresentar grande risco. Um exemplo desses componentes são as diroxinas, que são liberadas na queima de polímeros que contenham cloro, o policloreto de vinila (PVC) por exemplo, muito utilizado para a produção de tubos.

O modo mais ecologicamente correto para o descarte de polímeros, é a reciclagem. Entretanto, estima-se que no Brasil somente 16% de sua produção total de polímeros seja reciclada. A reciclagem de polímeros via de regra não é tão trivial, pois separar as diversas resinas que são empregadas pode ser extremamente problemático. (ABIEF, 2008) Além disso, existem alguns tipos de polímeros que não podem ser reciclados.

A figura 2, mostra o tempo de decomposição de diferentes tipos de materiais na natureza.

ANTES DE JOGAR LIXO NA RUA, SAIBA O TEMPO QUE DEMORA PARA SE DECOMPOR		
Papel		3 a 6 meses
Pano		6 meses a 1 ano
Filtro de Cigarro Chicletes		5 anos
Madeira Pintada		13 anos
Nylon		Mais de 30 anos
Plástico Metal		Mais de 100 anos
Vidro		1 milhão de anos
Borracha		Tempo indeterminado

Fonte: A Água Potável de Curitiba S.A. - Departamento de Meio Ambiente e Educação Ambiental e Reciclagem, 2007

**Não maltrate o meio ambiente.
Normalmente, este lixo vai parar
nos rios, lagos e mares.
Água é vida. Valorize!**

 **SANEPAR**
Vida mais saudável para você

Figura 2: Sanepar – Companhia de Saneamento do Paraná

3.2 O Polietileno

O polietileno é o mais simples dos plásticos, sendo assim o mais produzido em escala global. Sua produção anual alcança 80 milhões de toneladas. É o polímero de mais baixo custo e é pertencente ao grupo dos termoplásticos. Isto significa que quando se aplica pressão e temperatura, o polietileno é capaz de amolecer e escoar. Entretanto, quando a pressão e temperatura são retiradas, ele se solidifica. Essa característica, faz com que seja possível reciclá-lo.

O polietileno foi sintetizado pela primeira vez pelo químico alemão Hans von Pechmann, que por acidente o obteve em 1898, enquanto estava aquecendo diazometano. Algum tempo depois quando seus colegas Eugen Bamberger e Friedrich Tschirner caracterizaram aquela nova substância e descobriram grandes cadeias compostas por $-CH_2-$, eles resolveram chamá-la de "polietileno". Em 27 de Março de 1933, o polietileno como conhecemos atualmente foi obtido pela primeira vez por Reginald Gibson e Eric Fawcett, na Inglaterra. (DOAK, 1986)

Os polietilenos são obtidos através da polimerização por adição do etileno. Atualmente, grande parte do etileno é oriunda do petróleo por meio do craqueamento da nafta, que vem do refino do petróleo. Entretanto, ele pode ser obtido também através do gás natural, ou outros gases oriundos do petróleo. Recentemente no Brasil, a empresa Braskem desenvolveu uma tecnologia que permite que o etileno seja formado a partir do etanol. Esse etanol por sua vez, é processado a partir da cana-de-açúcar. Assim, o petróleo começa a ser substituído na formação de plásticos. (BRASKEM, 2010)

3.2.1 Tipos de Polietileno

Existem cinco tipos de polietileno: (LONTRA, 2011) Alguns deles se encontram representados na figura 3.

- Polietileno de Baixa Densidade (PEBD ou LDPE);
- Polietileno de Alta Densidade (PEAD ou HDPE);
- Polietileno de Baixa Densidade Linear (PEBDL ou LLDPE);
- Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM ou UHMWPE);
- Polietileno de Ultra Baixa Densidade (PEUBD ou ULDPE).

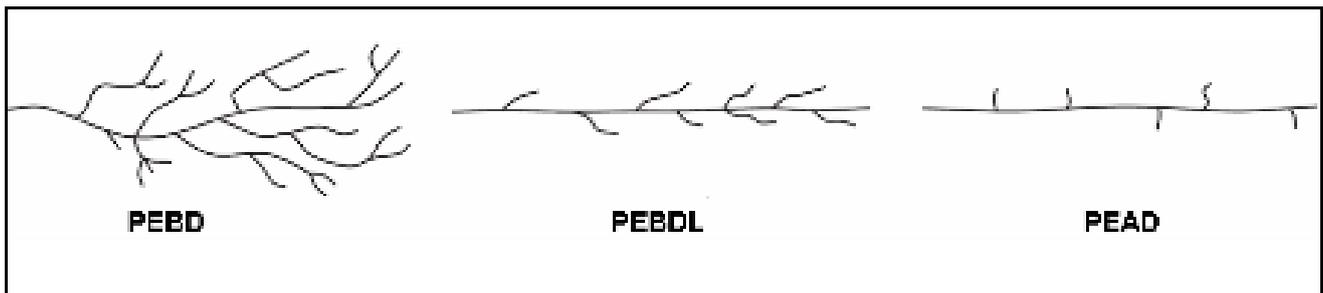


Figura 3: Diferentes tipos de Polietileno; adaptado de (COUTINHO, 2003)

A diferença de densidade é alcançada primariamente pela quantidade de ramificações que o polietileno apresenta. Se o polietileno tem mais ramificações, se torna mais difícil da molécula conseguir cristalizar, a ponto de ter sua densidade significativamente aumentada. Se ele tem menos ramificações, o cristalito consegue alcançar maior grau de perfeição, sendo mais cristalino, tendo sua densidade aumentada.

3.2.2 Polietileno de Baixa Densidade (PEBD)

O polietileno de baixa densidade é o material utilizado na fabricação dos sacos plásticos convencionais pelo fato dele apresentar boa flexibilidade e ser de muito fácil processamento, além de apresentar baixo custo. Dentre seus principais métodos de fabricação estão: extrusão, moldagem por injeção e moldagem por sopro.

O processo de produção de polietileno de baixa densidade usa altas pressões (entre 1000 e 3000 atmosferas) e elevadas temperaturas (entre 100 e 300 °C). Essa reação é altamente exotérmica (libera muito calor) e assim, uma das principais dificuldades do processo é a remoção do excesso de calor do meio reacional. Essa natureza altamente exotérmica da reação a altas pressões conduz a uma grande quantidade de ramificações de cadeia, as quais têm uma importante relação com as propriedades do polímero (COUTINHO, 2003)

O PEBD possui densidade de 0,91 a 0,94 g/cm³, temperatura de transição vítrea em torno de -20 graus celcius e temperatura de fusão de 115 a 120 graus celcius. Ele é semicristalino, com cristalinidade variando de 50 a 70%. A parte cristalina contribui com a resistência mecânica, enquanto a parte amorfa com a flexibilidade. O polietileno não é tóxico e possui boa resistência à difusão de umidade (SPERLING, 2006), o que justifica a sua aplicação em embalagens de um modo geral.

Apesar do polietileno não ser biodegradável, estudos comprovam que uma vez que a molécula de polietileno se fragmenta em segmentos suficientemente pequenos, os mesmos podem ser oxidegradados. (SCOTT & WILES, 2001).

3.3 O Amido

O amido é o nome dado a um polissacarídeo que constitui fonte de reserva de energia das plantas que fazem fotossíntese. Estima-se que 75% da fonte de energia dos seres humanos venha da ingestão de amido.

Atualmente o amido vem sendo utilizado em diversas aplicações que não estritamente alimentícias como, por exemplo, nas indústrias têxteis, na fabricação de papel, na recuperação de óleos entre outras.

O amido tem sido alvo de diversas pesquisas com a finalidade de transformar polímeros convencionais em polímeros biodegradáveis. Ele é extraído de diversos alimentos presentes no dia a dia do brasileiro, como mandioca, milho, batata, arroz entre outros. Seu uso na indústria polimérica é muito positivo, pois tais alimentos são produzidos em larga escala, o que faz com que obter o amido seja extremamente barato. (OLIVEIRA, 2007)

É importante relacionar o amido ao conceito de biodegradação de polímeros, que envolve um processo pelo qual alguns microorganismos e suas respectivas enzimas, consomem o polímero como fonte de nutrientes, em condições normais de temperatura, umidade e pressão. Os polímeros que se adaptam melhor à uma biodegradação completa são os naturais e os polímeros sintéticos que possuam estruturas próximas aos naturais.

A adição de amido seja amido de milho, mandioca ou de batata em matrizes poliméricas sintéticas, tem a capacidade de fragmentar o polímero. Surgiu o conceito de biofragmentação. (GRIFFIN, 1977)

Essa biofragmentação ocorre majoritariamente por fotodegradação. Na presença de luz solar (radiação ultravioleta), o polímero com amido passa por uma série de transformações químicas fotolíticas, fotooxidativas e termooxidativas. Isso

resulta em degradação física do material, com perdas das propriedades, tais como menor resistência a tração (resistência diretamente relacionada ao tempo de exposição à luz ultravioleta) e aumento da cristalinidade e fragilidade, o que leva a nucleação de trincas na superfície do material. Com o aumento da superfície de contato, o processo de biodegradação citado anteriormente acontece com mais facilidade. (FERREIRA, 2009)

Além disso, o amido após sofrer alguns processos intermediários, obtém características de comportamento termoplástico. Isso faz com que ele possa ser utilizado em máquinas de processamento polimérico, tais como extrusão, moldagem por injeção e prensagem a quente. (CARVALHO, 2003)

O amido é armazenado sob a forma de grânulos, que possuem certo grau de ordenação molecular que faz com que apresentem semicristalinidade, com graus que variam entre 20% e 45% (YOUNG, 1984).

O grão de amido é uma mistura de dois polissacarídeos, a amilose e a amilopectina, como pode ser observado na figura 4:

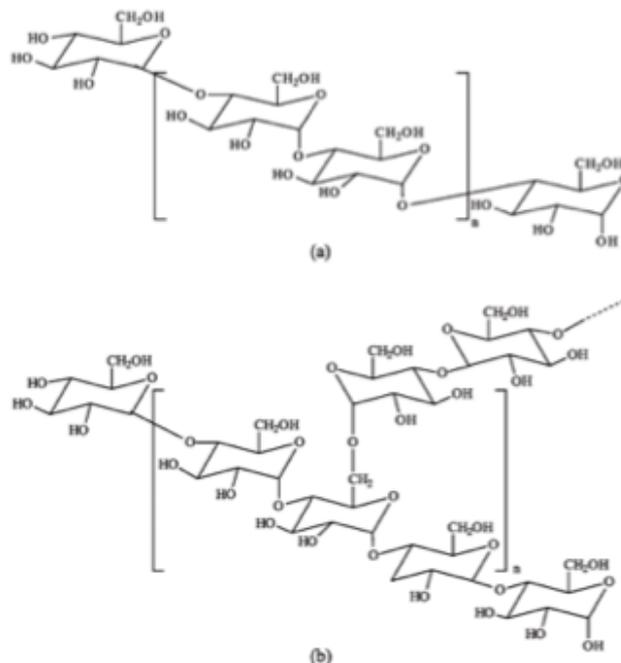


Figura 4: (a) amilose ; (b) amilopectina adaptado de CORRADINI (2005)

A amilose é um polímero de glicose, composto por unidades de anidroglicose ligadas entre si por ligações α -(1 \rightarrow 4), resultando num polímero linear em formato de hélice com massa molar variando entre 105 e 106 g/mol (gramas por mol) dependendo da fonte do amido. (DOANE, 1992)

A amilopectinase difere da amilose, pois aproximadamente 5% das unidades de anidroglicose, apresentam ligações α -(1 \rightarrow 6), o que a torna um polímero ramificado. Sua massa molar é de aproximadamente 108 g/mol (gramas por mol). Em média, suas cadeias ramificadas apresentam comprimento de cerca de 20 a 30 unidades de anidroglicose. (DOANE, 1992)

3.3.1 Propriedades do Amido

O amido possui como algumas características bastante peculiares são elas: gelatinização, gelificação e retrodegradação.

Quando o amido é suspenso em água, seus grânulos experimentam um grande aumento de volume, absorvendo seu próprio peso em água. A partir do momento em que a temperatura dessa mistura é elevada, o processo de absorção de água se intensifica muito, podendo o grânulo de amido experimentar expansões da ordem de 10 a 100 vezes seu volume inicial. Após esse inchaço dos grânulos de amido, quando o sistema atinge determinada temperatura, a energia do sistema consegue romper as ligações de hidrogênio do interior do amido e as moléculas de amilose e amilopectina se tornam completamente solúveis (DOANE, 1992). Esse processo de inchamento com água e posterior solubilização é chamado de gelatinização.

Quando essa mistura é resfriada, ela experimenta um aumento muito grande de viscosidade e rigidez, se tornando um gel rígido. Esse processo é chamado de gelificação.

As moléculas de amilose tendem a se unir umas as outras e também às moléculas de amido nas ramificações, formando uma rede cristalina. Essa recristalização do amido gelatinizado é conhecida como retrogradação.

3.4 A Blenda Polimérica

Dentre as muitas possibilidades existentes para a utilização do amido, o amido termoplástico (TPS) tem apresentado muitas vantagens. O TPS surge a partir da gelatinização, com posterior retrogradação, ou seja, com a recristalização parcial do amido. (SOEST, 1996)

Apesar de o amido ser um material muito promissor, sua aplicação ainda é limitada devido a sua elevada fragilidade e susceptibilidade à água (conforme mencionado anteriormente, na presença de água o amido incha). Uma das maneiras encontradas para a otimizaçãodas propriedades do amido que tem sido empregada com muito sucesso na produção industrial, é a composição do amido com diversos outros polímeros, dando origem a blendas poliméricas. (YU, 1996)

Quando comparada ao desenvolvimento de novos materiais, as blendas apresentam baixo custo e atribuem grande versatilidade à indústria de transformação de plástico. As blendas de TPS com outros polímeros têm como finalidade melhorar ou modificar as propriedades do TPS, além de diminuir seu custo, já que o amido é um dos materiais mais baratos disponíveis. (AMASS, 1998)

Existem diversos tipos de blendas de polímeros com amido, como por exemplo: Blendas de poliestireno, blendas de polietileno, blendas de pvc entre outras.

3.4.1 Blenda de Amido com Polietileno

Dentre os polímeros de maior interesse comercial para formar blendas com o TPS, se destaca o polietileno de baixa densidade, mostrado na figura 5, que apresenta baixo custo, sendo um dos materiais mais utilizados na produção de filmes para embalagens, filmes para agricultura e outras aplicações onde determinadas características, como por exemplo, a biodegradabilidade e um maior conteúdo de material renovável sejam desejáveis. (GRIFFIN, 1994)

Embora o polietileno seja um dos polímeros de grande potencial para formar blendas com o amido termoplástico, a sua baixa polaridade propicia a formação de blendas imiscíveis, isto é, o amido não se mistura com a matriz polimérica. Isso acontece porque o amido é hidrofílico e o polietileno totalmente hidrofóbico. Esse fato é facilmente evidenciado no microscópio eletrônico de varredura (MEV). Portanto, os grãos de amido atuam como carga na blenda. (GRIFFIN, 1977)



Figura 5: Pellets de blenda de polietileno com amido termoplástico (DEMM – UFRJ)

O fato de os grãos de amido atuarem como carga é fundamental para a biodegradabilidade, pois quando a blenda de polietileno é descartada no meio ambiente, a carga de amido se desprende da matriz polimérica e o material se parte em pequenos pedaços, podendo ser biodegradado. (SCOTT & WILES, 2001)

Entretanto, é importante ressaltar que apesar do amido não ser miscível na matriz, deve haver um bom grau de interação amido-polímero, caso contrário o material (no trabalho em questão as sacolas plásticas) apresentaria baixíssima resistência mecânica, visto que ao aplicar qualquer esforço se daria o descolamento amido-polímero.

Muitos estudos têm sido conduzidos com o objetivo de melhorar as características dessas blendas. Em muitos deles, se destacam o uso de diversos agentes compatibilizantes, tais como o polietileno anidrido maleico, o polietileno álcool vinílico, o polietileno ácido acrílico e o polietileno metacrilato de glicidila. (SAILAJA & CHANDA, 2000)

3.5 Soldabilidade dos Plásticos

A indústria dos plásticos, assim como a dos metais, desenvolveu inúmeras técnicas de soldagem ao longo do tempo. Na literatura, há até relatos de soldagem com abertura de arco elétrico, para soldagem de tubos de plástico com grande espessura e necessidade estrutural. Entre os principais tipos de soldagem de plásticos, estão: Soldagem por vibração, soldagem por laser, soldagem por ultrassom, soldagem por placa quente e soldagem por infravermelho.

A indústria de embalagens e sacos plásticos costuma ter seu direcionamento para duas técnicas: Soldagem por ultrassom e soldagem por placa quente.

3.5.1 Soldagem por Ultrassom

A soldagem por ultrassom é usada para embalagens onde o conteúdo a ser protegido tem certo valor agregado. Ela atua principalmente no sentido de proteger o produto de umidade no transporte, como também da ação de malfeitores, quando esse produto se encontra exposto para venda nas diversas lojas.

O processo de soldagem por ultrassom usa um gerador ultrassônico, mostrado na figura 6, que é capaz de transformar energia elétrica, que possui 60 hertz, em energia de alta frequência. Para termoplásticos é usual a utilização de faixas de 15, 20, 30, 35 até 40 kilo hertz. Através do sonotrodo, o eletrodo do som, a energia acústica é transmitida ao material, o que gera intensa agitação molecular, elevando localmente a temperatura do plástico. O plástico chega rapidamente à temperatura de fusão/transição vítrea, amolecendo e propiciando o processo de união. (TSUJINO, 1996)

Materiais amorfos apresentam grande facilidade à soldagem por ultrassom, visto que não apresentam ponto de fusão e a cadeia consegue amolecer ao longo de uma ampla faixa de energia sonora. Já os materiais semicristalinos têm a passagem do som dificultada pela orientação das cadeias poliméricas. Portanto, conforme o grau de cristalinidade aumenta mais difícil é para fundir o polímero e mais tempo o processo de ultrassom demanda.

3.5.2 Soldagem por Placa a Quente

Para sacos plásticos ou embalagens onde a responsabilidade da solda não é fator tão relevante, costuma-se usar a solda por placa a quente. Esse tipo de soldagem consiste em aplicar calor ao material através do efeito joule.

Quando se utiliza o efeito joule para soldar polímeros, deve-se ter muito cuidado com a quantidade de calor fornecida ao material. Polímeros geralmente possuem baixos pontos de fusão, então, caso seja fornecido calor em excesso, o polímero irá fundir e escoar, ou será danificado, estragando o corpo de prova, ou no caso da indústria o bem em questão.

Há também o risco do polímero grudar na fonte de calor. Existem algumas variáveis de trabalho que podem ser alteradas, para impedir que a adesão e o fornecimento de calor em excesso ocorram, são elas: diminuir a temperatura da resistência elétrica ou diminuir o tempo de exposição do polímero à solda. Essas duas soluções possuem o mesmo princípio físico, e visam conferir menos vibração às cadeias poliméricas, para que elas não tenham sua viscosidade abaixada em excesso, somente o suficiente para que amoleçam e possam ser soldadas.

Outro problema que pode acontecer nesse tipo de soldagem, é a fratura da superfície polimérica que se deseja soldar. Muitas vezes isso acontece por excesso de pressão exercida pela parte superior da placa a quente, que mesmo com um tempo de soldagem e calor adequados, ainda é suficientemente elevada para romper o polímero. A solução é reduzir gradativamente a pressão aplicada pela parte superior da placa a quente, para em último caso deixar somente o peso próprio da placa atuando como fonte de pressão.

A resistência elétrica linear que proporciona a soldagem pode ser observada nas figuras 6 e 7.



Figura 6: Seladora a Vácuo COPPE - UFRJ

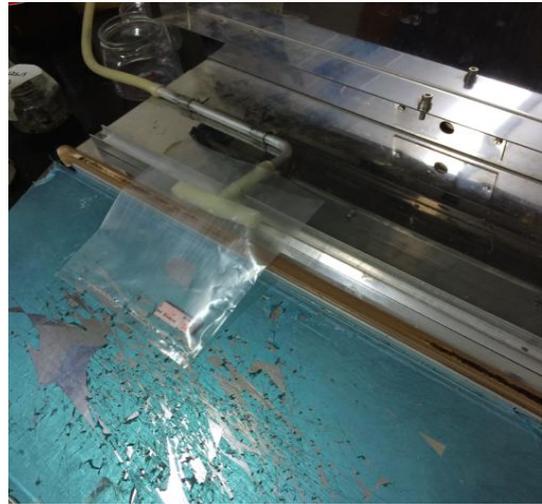


Figura 7: Seladora a vácuo – COPPE UFRJ

3.6 Microscópio Eletrônico de Varredura

O MEV, representado didaticamente na figura 8, funciona a partir da emissão de feixes de elétrons por um filamento de tungstênio, que é o eletrodo negativo, devido à aplicação de uma diferença de potencial (ddp) que usualmente varia entre 0,5 a 30 kV. A variação de potencial é diretamente relacionada à aceleração dos elétrons, isto é, quanto maior a ddp, maior à aceleração. A parte positiva em relação ao filamento do microscópio, ou seja, o eletrodo positivo atrai fortemente os elétrons gerados, o que resulta num feixe de elétrons acelerados. A correção do percurso desses feixes, é realizada pelas lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à abertura da lente objetiva. A objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons antes dos elétrons atingirem a amostra analisada. (UFOP, Departamento de Geologia)

Pelo fato do MEV funcionar a partir da emissão de elétrons, é necessário que o material a ser analisado seja condutor de eletricidade, caso contrário, o material pode ser extremamente danificado. Entretanto, para os materiais não condutores, como

alguns tipos de polímeros e cerâmicos, o processo de preparação das amostras ainda é relativamente simples. É necessário recobrir o material a ser ensaiado com uma camada condutora, para que os elétrons consigam fluir pela superfície do material. É usual a utilização do metal ouro como recobrimento. Como o MEV é utilizado na maioria das vezes para análise de topografia superficial, a fina camada de ouro frente à espessura da amostra não é problemática. (CANEVAROLO, 2006)

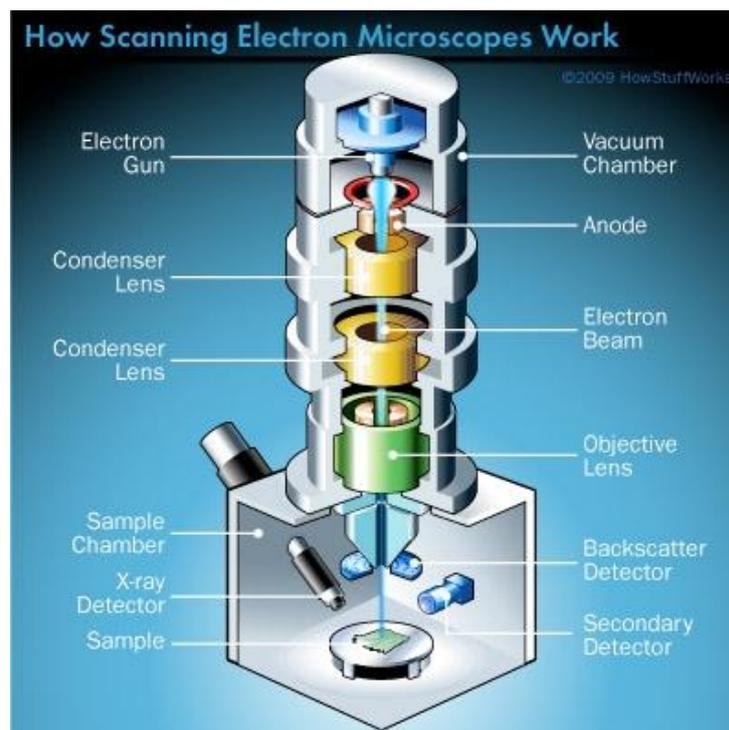


Figura 8: Esquema de funcionamento do MEV Adaptado de howstuffworks (2009)

3.7 Difração de Raios-X

Os raios X são gerados a partir de um filamento (indutor), que recebe a passagem de corrente elétrica. Paralelamente ao filamento, existe um anteparo de metal. Aplica-se uma grande diferença de potencial entre o indutor e o anteparo, o que faz com que os elétrons sejam arrancados do filamento e sigam em direção ao anteparo. Ao ser irradiado com elétrons de alta energia, elétrons do anodo são excitados e no processo de relaxação emitem raios-X característicos.

O ensaio por DRX, esquematizado na figura 9, consiste em incidir um feixe eletromagnético monocromático de raios-X na amostra do material que se deseja analisar. Essa amostra possui um conjunto de planos cristalinos, separados por uma distância interplanar d . Os feixes que serão refletidos por dois planos subseqüentes, irão apresentar o fenômeno da difração. Isso significa que se a diferença entre os caminhos óticos for de um número inteiro, haverá superposição construtiva de ondas e um feixe de raios-x difratado será observado. Se a diferença de caminho ótico não for de um número inteiro, haverá interferência destrutiva e não será analisado qualquer sinal de raios-x.

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta$$

- n é a ordem da difração
- λ é o comprimento de onda do feixe
- d é a distância entre os planos cristalinos (parâmetros de rede)
- θ é o ângulo medido entre o feixe incidente e determinados planos do cristal

Com essa equação matemática, pode-se construir um gráfico de intensidade (contador) por 2θ . A localização e o tipo dos picos que serão apresentados são específicos de cada material. Através desses picos, pode-se estimar o grau de cristalinidade, quais fases estão presentes e até mesmo a quantidade de cada fase presente.

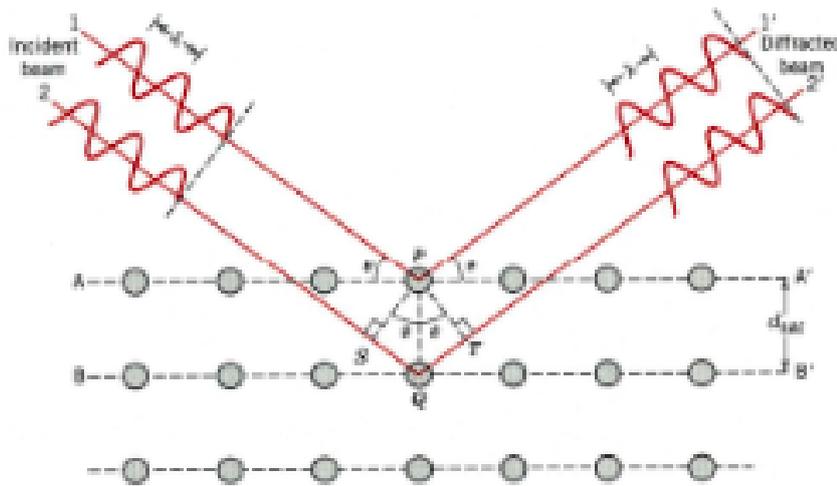


Figura 9: Exemplo de difração de Raio-X

3.8 Ensaio de Tração

O ensaio de tração é usado para o levantamento de informações sobre a resistência dos materiais. Esse ensaio é muito utilizado, pois é muito rápido e fácil de ser preparado. Ele se caracteriza pela aplicação de uma carga uniaxial crescente no tempo a um corpo de prova (através da movimentação do travessão, mostrado na Figura 12), ao mesmo tempo em que são medidas as variações no comprimento do mesmo. É importante ressaltar que as dimensões do corpo de prova são pré-estabelecidas por normas.

Após o ensaio, um gráfico é gerado e através desse gráfico, pode-se confrontar como se dá a deformação do corpo de prova (eixo X), em função do crescente aumento de tensão (eixo Y).

A tensão é a resistência interna do material, quando é aplicada uma carga uniaxial sobre o mesmo. A tensão (σ) é igual à Força (F) sobre a área (A).

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

A deformação é a variação do comprimento do corpo de prova: após o teste (L) menos o comprimento do corpo de prova antes do teste (L_0), dividido pelo comprimento inicial do corpo de prova (L_0).

$$\varepsilon = \frac{l-l_0}{l_0}$$

Outra importante equação no ensaio de tração é a equação da Lei de Hook, a qual relaciona a tensão (σ) à deformação (ε), através do modulo de elasticidade (E), que é propriedade do material.

$$\sigma = E \varepsilon$$

4. Materiais e Métodos

Neste capítulo serão discutidos os tipos de materiais utilizados, assuntos relacionados à metodologia dos ensaios realizados para a obtenção dos dados experimentais e a apresentação dos mesmos.

4.1 Corpos de Prova Ensaiaados

Todos os ensaios foram realizados com dois materiais distintos, o saco plástico transparente de polietileno comercial, que servirá de *benchmark* (comparação) e o saco plástico importado da China, da empresa Wuhan Huali Environment Protection Science & Technology Co., Ltd, cujas especificações seguem na tabela 1:

Tabela 1: Composição do Saco Plástico com Amido utilizado neste trabalho

Composição	% de ingredientes
Amido de Milho	68-78%
Celulose	3-5%
Polietileno	15-20%
Carbonato de Cálcio	1-3%
Outros	5%

Os corpos de prova foram soldados no equipamento Techmaq seladora a vácuo. Nele, não é possível regular a quantidade de calor fornecida pela resistência elétrica, somente o tempo de experimento. A soldagem foi realizada em 5 segundos, sem aplicação de pressão.

4.2 Microscópio Eletrônico de Varredura

Os corpos de prova foram analisados no microscópio eletrônico de varredura da marca Jeol, modelo JSM 6460 LV, com elétrons secundários produzidos por uma fonte aceleradora de 20 kV. Esse microscópio se encontra no Laboratório de Microscopia Eletrônica do DMM-PEMM / COPPE / UFRJ.

Para o ensaio no MEV, foram utilizados o saco plástico de polietileno comercial e o saco plástico descrito na tabela 1. Ambos foram analisados em três condições distintas: Sem solda, com solda realizada por placa a quente e finalmente com solda realizada pelo fabricante.

Para ser analisada no microscópio eletrônico de varredura, a amostra precisa ser cortada, fixada no suporte porta-amostras do microscópio (*stub*) e posteriormente recoberta com ouro.

O corte foi realizado com uma tesoura, em dimensões variando entre 1cm e 2cm. É importante lembrar que a dimensão não é relevante para a análise em questão, só é importante que a amostra caiba no *stub*. O trabalho de fixação foi realizado com um estilete e uma pinça. O estilete é usado para cortar uma fita dupla face de carbono, que é condutora elétrica e irá fixar a amostra ao *stub*. A pinça foi usada para retirar a camada dupla face da fita de carbono.

Posteriormente, o *stub* foi colocado dentro de uma câmara de sputtering em vácuo. Nessa câmara, o metal ouro aderiu à camada superficial do *stub*, da fita de carbono e das amostras, como mostrado na figura 10. Esse procedimento visa conferir condutividade elétrica ao polietileno, que é um material isolante. A camada de ouro deve ser suficientemente espessa para conduzir eletricidade, mas suficientemente fina para que não interfira na produção das imagens. Ela tem em torno de 250Å (angstrom).



Figura 10: Corpos de prova recobertos com ouro (DEMM – UFRJ)

4.3 Difração de Raios-X

O ensaio dos corpos de prova foi realizado no Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais do DMM-PEMM / COPPE / UFRJ, no equipamento DRX - Shimadzu XRD 6000, apresentado na figura 11. A voltagem utilizada foi de 30kV com uma corrente de 30mA. O experimento foi realizado em modo contínuo entre 10 e 80 graus de angulação, em um passo de 2º/minuto.

Para o ensaio de difração de Raios-X, foram utilizados o saco plástico de polietileno comercial e o saco plástico descrito na tabela 1. Ambos foram analisados em duas condições distintas: Sem solda e com solda realizada por placa a quente. Para ser analisada na máquina de difração de Raios-X, o material precisa ser cortado com uma tesoura em dimensões aproximadas de 3cm x 1cm, entretanto o tamanho do corpo de prova não é relevante para o resultado final do teste.



Figura 11: Máquina de difração de Raios-X modelo Shimadzu (COPPE/UFRJ)

4.4 Ensaio de Tração

O ensaio dos corpos de prova foi realizado no Laboratório de Propriedades Mecânicas do DMM-PEMM / COPPE / UFRJ, no equipamento (mostrado na figura 12) de ensaio de tração Universal do fabricante Emic modelo DL-10000 com uma célula de carga de 50N (newtons).

Para o ensaio de tração, foram utilizados o saco plástico de polietileno comercial e o saco plástico descrito na tabela 1. Ambos foram analisados em duas condições distintas: Sem solda e com solda realizada por placa a quente.

Os corpos de prova foram preparados segundo a norma ASTM-D882 Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting.

As amostras foram cortadas em dimensões de 100 x 8mm. A espessura do corpo de prova de polietileno comercial é de 0,02mm, já o polietileno com adição de amido possui espessura de 0,03mm. Cada amostra teve 5 corpos de prova ensaiados, entretanto o polietileno com amido soldado teve 6 corpos de prova ensaiados, devido a sua grande heterogeneidade. O ensaio foi realizado com velocidade do travessão de 5mm/min (milímetros por minuto).



Figura 12: Máquina de ensaio de tração universal modelo Emic (Coppe/UFRJ)

5. Resultados

Nesse capítulo serão apresentados os resultados dos experimentos realizados.

5.1 Microscópio Eletrônico de Varredura

As figuras 13 e 14 mostram o plástico polietileno com adição de amido. Pode-se perceber que o amido não se dissolve na matriz, ele atua como carga.

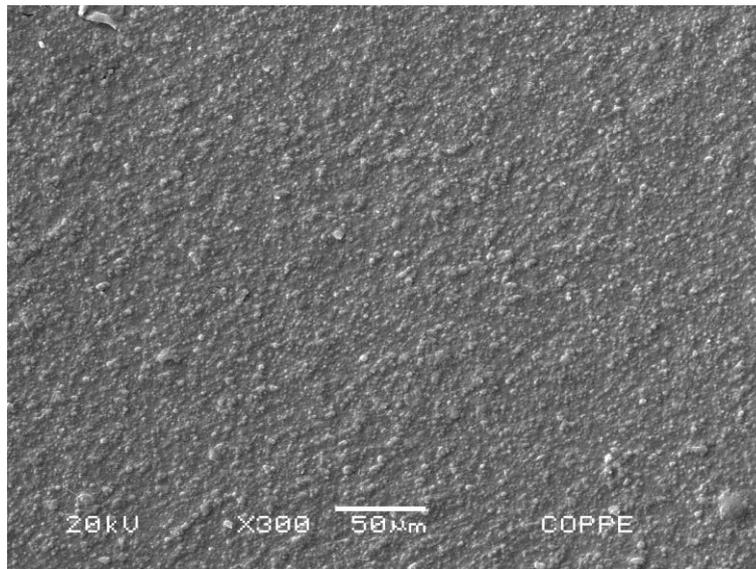


Figura 13: Polietileno com adição de amido visto no MEV

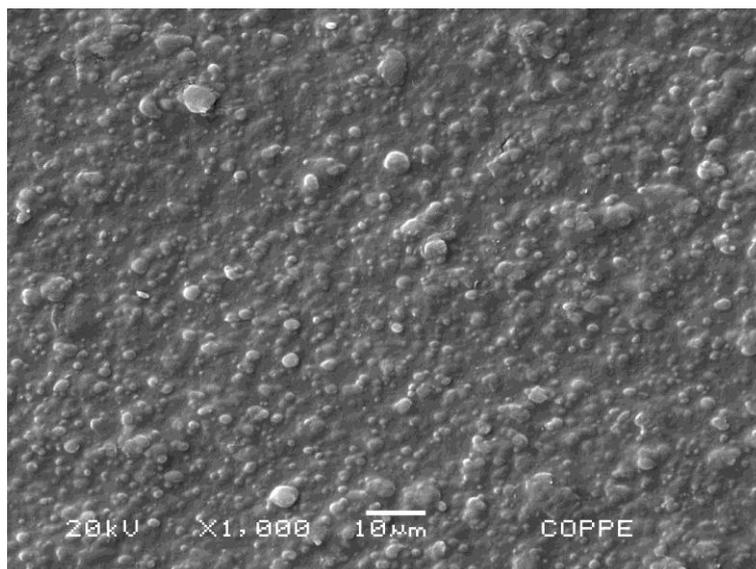


Figura 14: Polietileno com adição de amido visto no MEV

A figura 15 mostra a homogeneidade do plástico de polietileno comercial, com algumas impurezas.

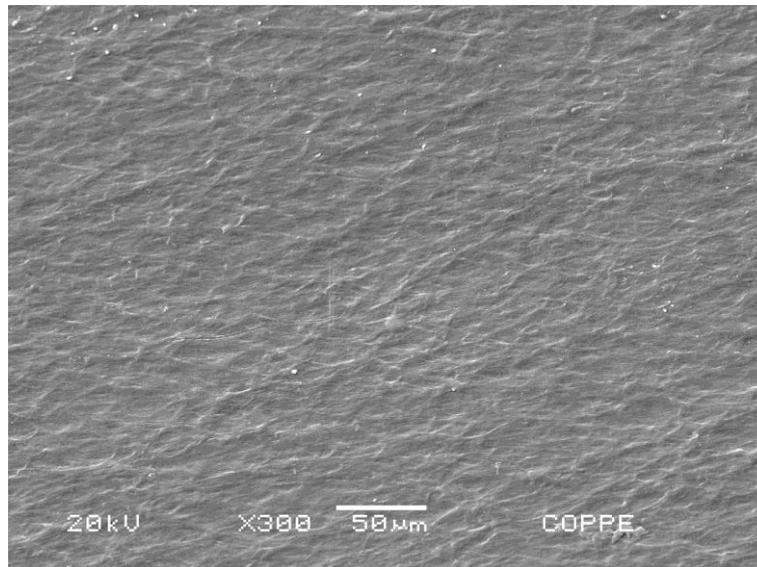


Figura 15: Polietileno comercial visto no MEV

As figuras 16, 17 e 18 mostram o descolamento da carga de amido, na soldagem realizada por placa a quente. Isso é facilmente evidenciado pela sombra escura.

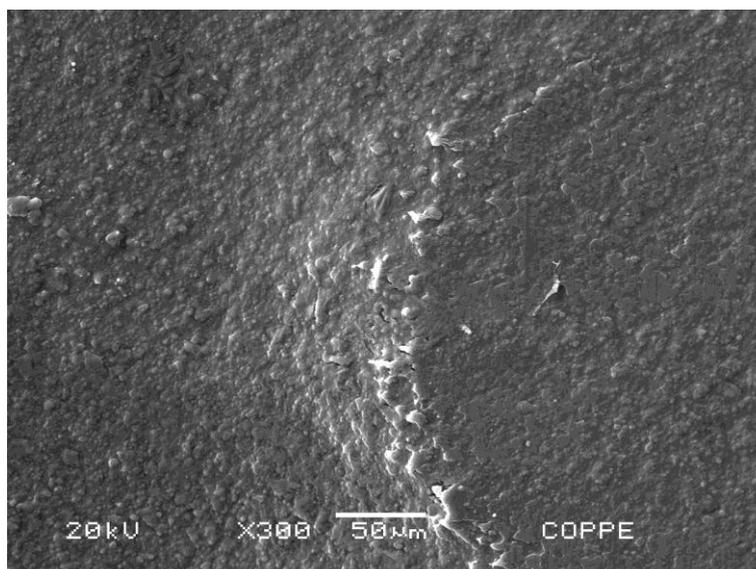


Figura 16: Soldagem feita por placa a quente do polietileno com adição de amido vista no MEV

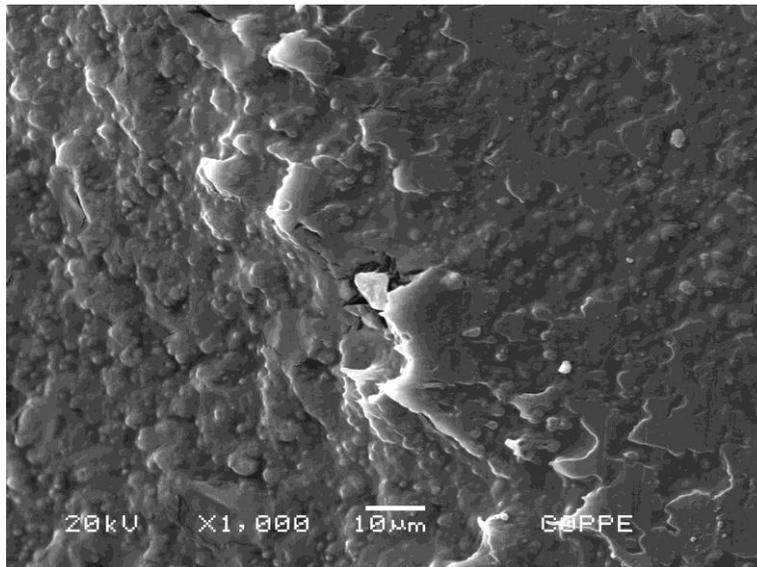


Figura 17: Soldagem feita por placa a quente do polietileno com adição de amido vista no MEV

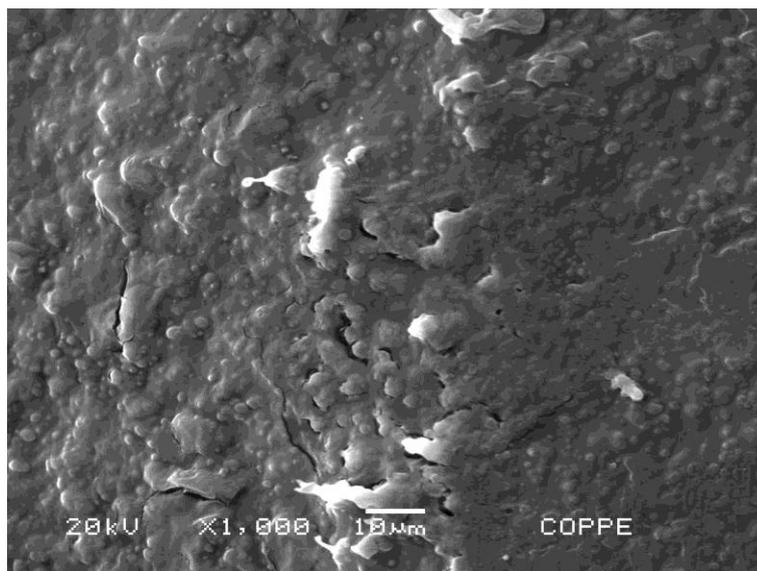


Figura 18: Soldagem feita por placa a quente do polietileno com adição de amido vista no MEV

Já na soldagem feita por placa a quente do polietileno comercial, pode-se observar que houve marcas horizontais no polietileno, como pode ser evidenciado na figura 19. Essas marcas resultam do contato com a resistência elétrica do equipamento de soldagem. Esse tipo de soldagem não apresentou quaisquer problemas do ponto de vista microscópico.

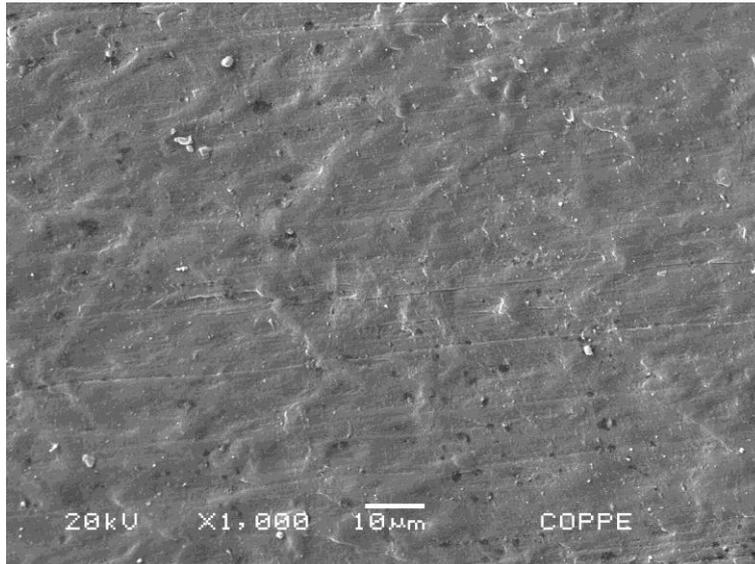


Figura 19: Soldagem feita por placa a quente do polietileno comercial vista no MEV

A soldagem comercial do polímero com amido é mais eficiente que a realizada em laboratório. Ela não apresentou problemas de descolamento, como pode ser evidenciado nas figuras 20 e 21.

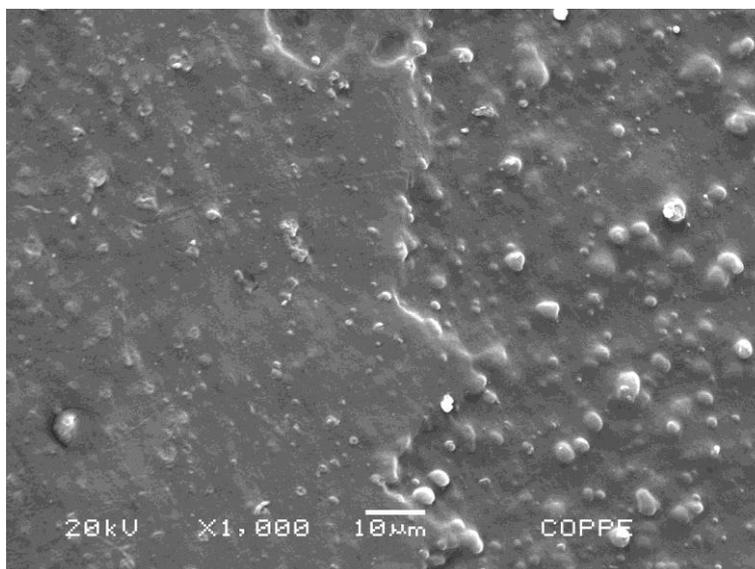


Figura 20: Soldagem industrial do polietileno com adição de amido vista no MEV

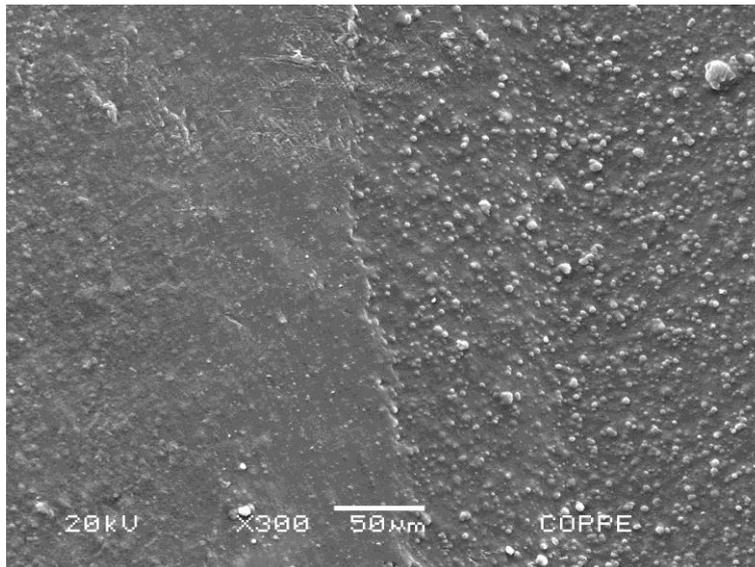


Figura 21: Soldagem industrial do polietileno com adição de amido vista no MEV

A soldagem industrial do polietileno comercial apresentou excelente homogeneidade, como pode ser observado na figura 22.

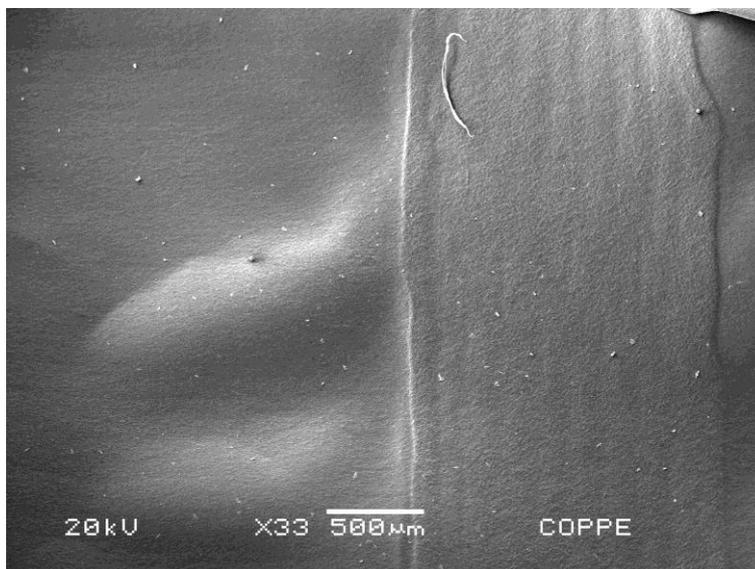


Figura 22: Soldagem industrial do polietileno comercial vista no MEV

5.2 Difração de Raios-X

A figura 23 mostra a análise do polietileno com adição de amido. Pode-se observar um pico de intensidade máxima em $2\theta = 21.55^\circ$.

Através do gráfico, pode-se determinar o grau de cristalinidade do material, utilizando a equação $X_c = H_c / (H_c + H_a)$. Podemos dizer que o material utilizado nos sacos plásticos é semicristalino, com cristalinidade de aproximadamente 60%.

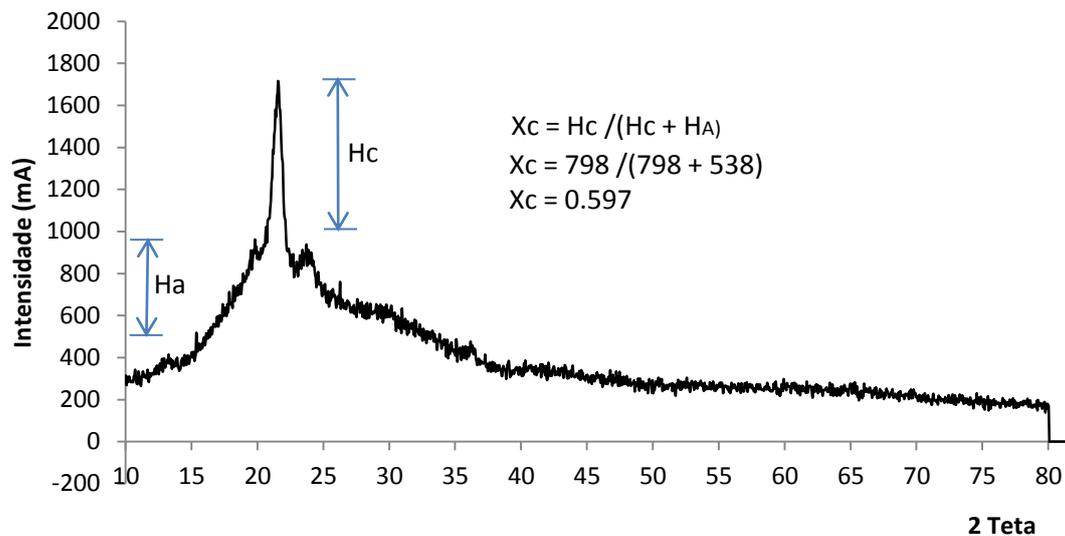


Figura 23: DRX do polietileno com adição de amido

Na figura 24, pode-se observar o efeito da soldagem na difração de raios-x do polietileno com adição de amido. Como o resfriamento do material foi ao ar, portando ele foi resfriado lentamente, o polímero teve tempo de se cristalizar, o que explica a fração de cristalinidade maior que a do material como recebido. Aqui, X_c é igual a 65%.

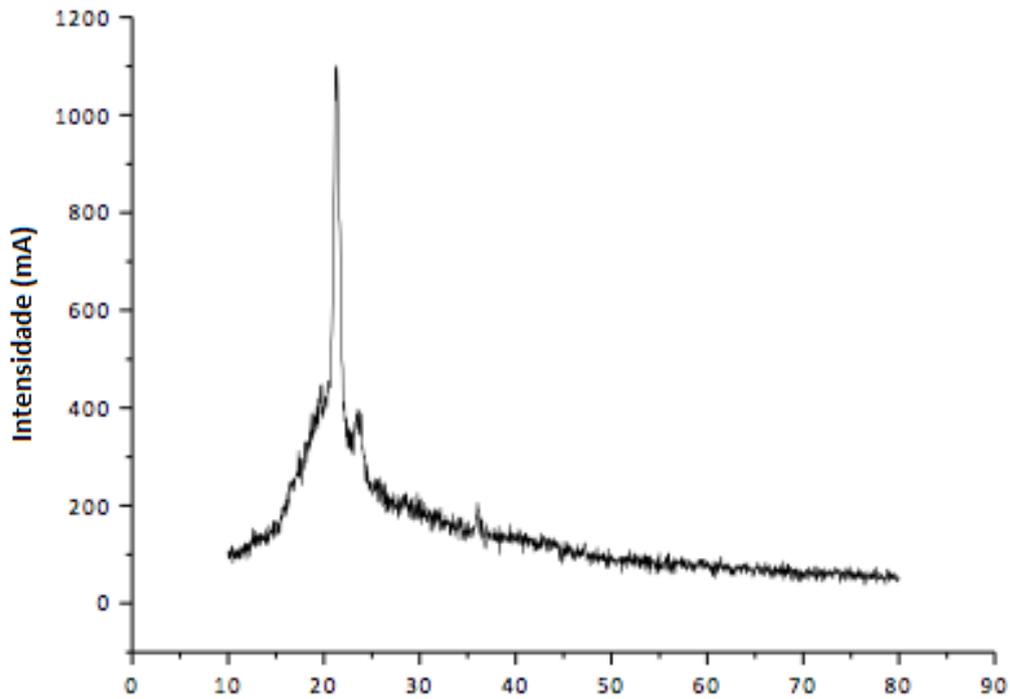


Figura 24: DRX do polietileno com adição de amido soldado **2 Teta**

Na figura 25, pode-se observar a análise de DRX para o polietileno comercial, sem solda. Ele apresenta intensidade máxima em $2\theta = 21,55^\circ$, característico do polietileno. Nesse material, foi obtido X_c igual a 90%, mostrando que o polietileno é muito mais cristalino que o polietileno com adição de amido.

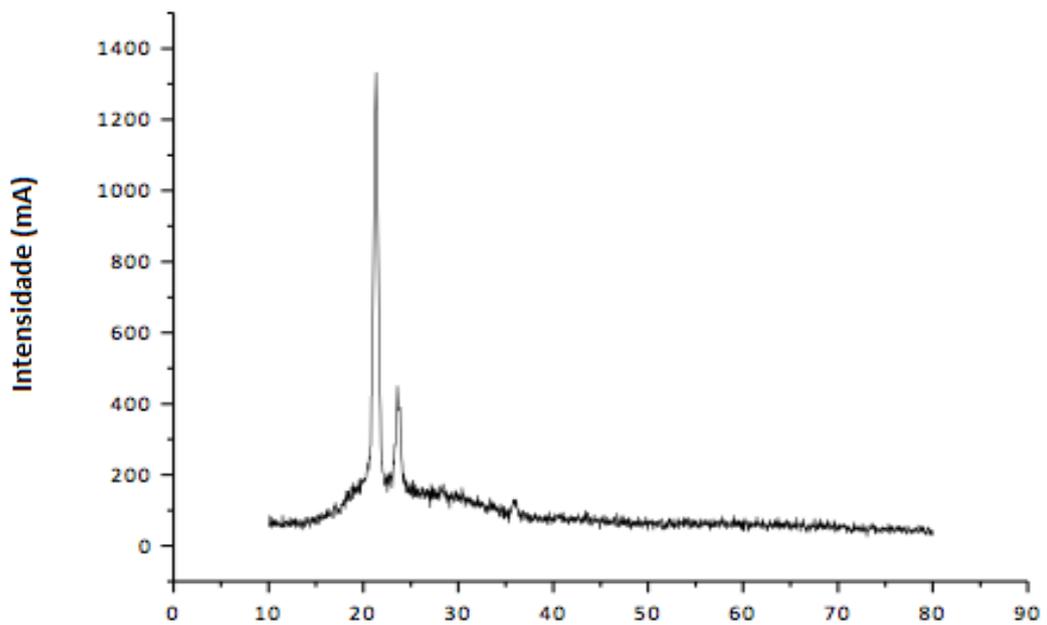


Figura 25: DRX do polietileno comercial **2 Teta**

Na figura 26, observa-se o efeito da soldagem na difração de raios-x do polietileno comercial. Aqui o efeito de cristalização pós soldagem não aconteceu. Em $2\theta = 21,55^\circ$, obteve-se X_c igual a 87%.

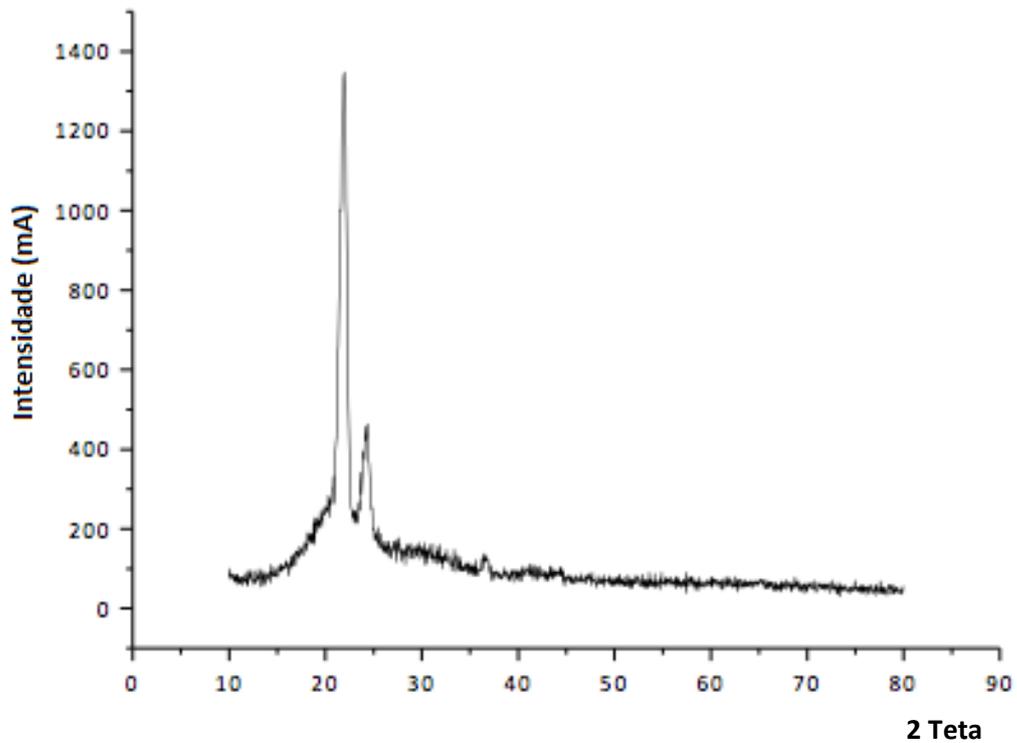


Figura 26: DRX do polietileno comercial soldado

5.3 Ensaio de Tração

Na figura 27, podemos observar o gráfico de tensão x deformação do polietileno com adição de amido.

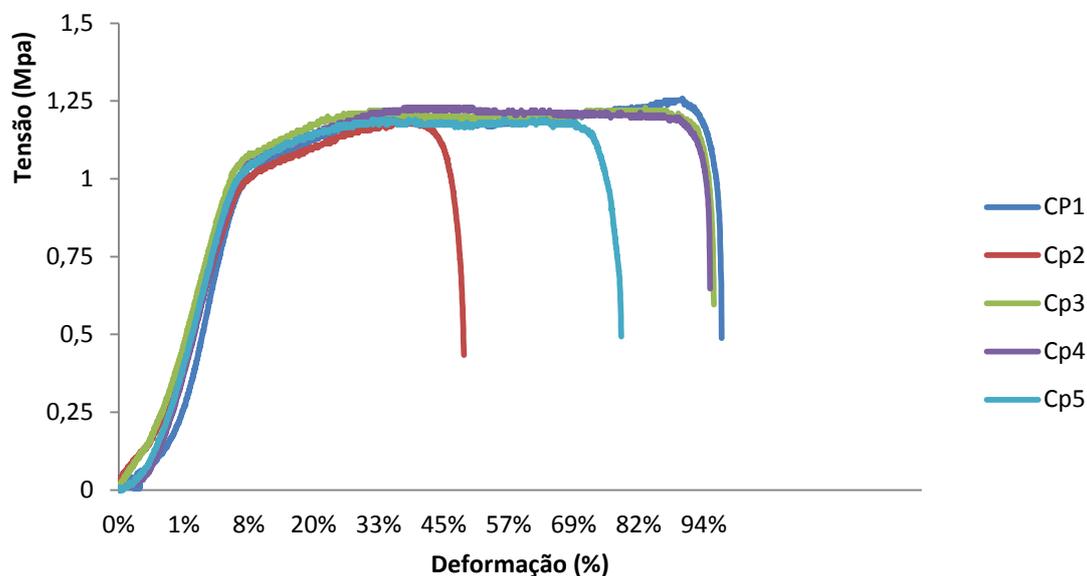


Figura 27: Polietileno com adição de amido

Na figura 28, está apresentado o gráfico do polietileno com adição de amido soldado.

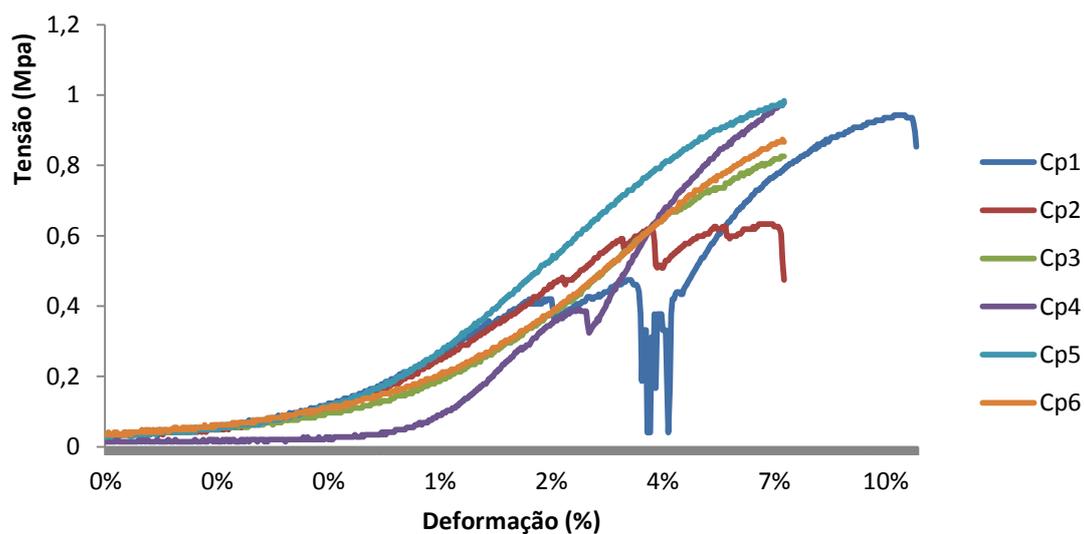


Figura 28: Polietileno com adição de amido soldado

Na figura 29, está representado o polietileno comercial.

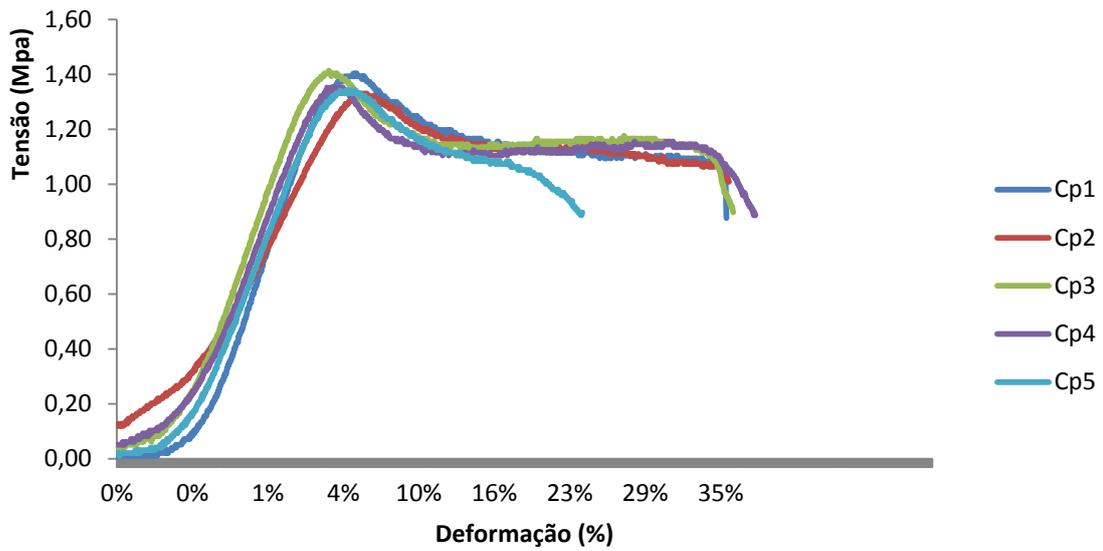


Figura 29: Polietileno comercial

Na figura 30, está representado o polietileno comercial soldado.

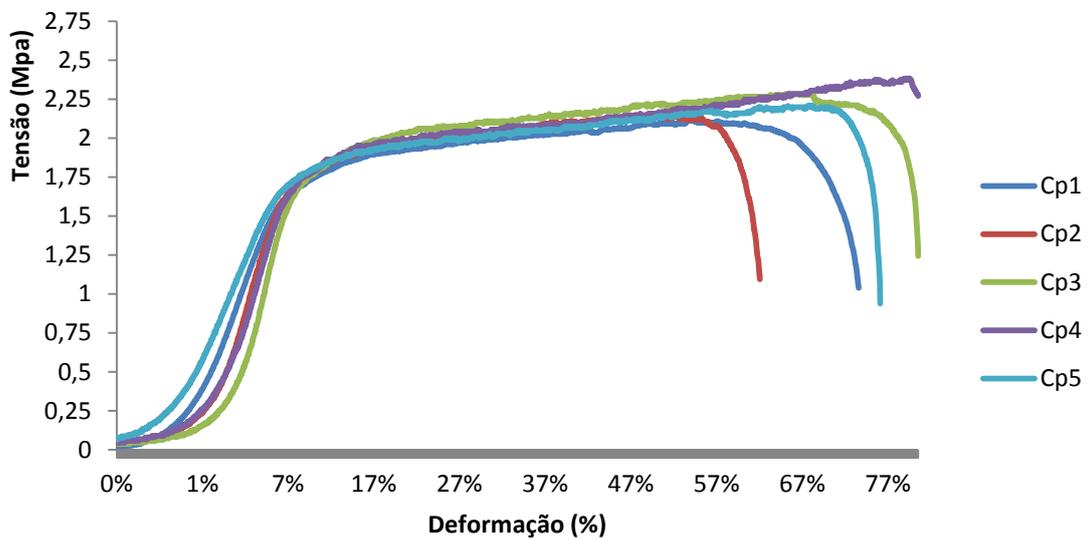


Figura 30: Polietileno comercial com solda

A tabela 2 apresenta as médias dos resultados dos ensaios com seus respectivos desvios padrão.

Tabela 2: Propriedades dos materiais ensaiados

Material	PE Amido	PE Amido Solda	PE Comercial	PE Comercial Solda
Limite de Escoamento [Mpa]	1,02 ± 0,02	0,71 ± 0,25	1,37 ± 0,03	1,76 ± 0,01
Resistência à Tração [Mpa]	1,21 ± 0,03	0,68 ± 0,25	1,37 ± 0,03	2,22 ± 0,10
Alongamento [%]	91 ± 9	8 ± 2	35 ± 1	74 ± 7

O cálculo do limite de escoamento para o polietileno comercial sem solda, foi realizado obtendo o maior valor de tensão. Para os outros casos, o cálculo foi realizado de acordo com a norma ASTM-D882, indicado na figura 31 abaixo. Onde a distância entre B e E corresponde a 0,02% de deformação.

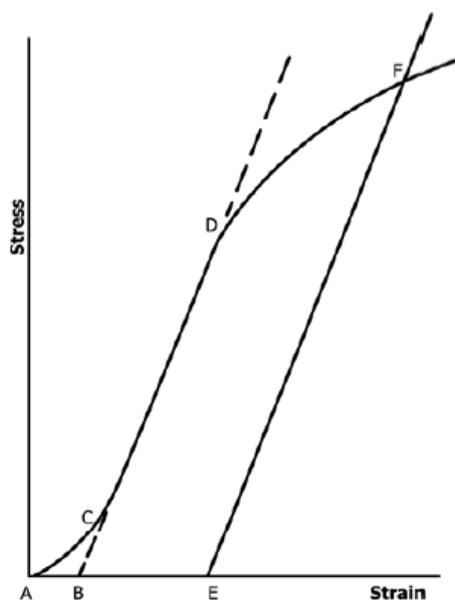


Figura 31: Cálculo de limite de escoamento, norma ASTM-D882

O cálculo de resistência a tração foi realizado usando a tensão mais alta que cada corpo de prova conseguiu suportar, mantendo ainda sua integridade física. No caso do PE com adição de amido soldado, para os corpos de prova Cp1, Cp2 e Cp4, foram utilizados os valores de tensão antes das suas respectivas curvas começarem a apresentar um padrão oscilatório. Essa oscilação representa o início da fratura na região soldada, onde pode-se considerar que a resistência mecânica do corpo de prova chegou ao limite.

Para o cálculo do alongamento no PE Amido, foi desconsiderado o corpo de prova número 2 (Cp2), pois o mesmo sofreu *jaw break*, ou seja, falha no ponto de contato. Para o cálculo do alongamento do polietileno comercial, foi desconsiderado o corpo de prova número 1 (Cp1), devido ao mesmo problema. O cálculo foi realizado tomando a última porcentagem de deformação obtida no gráfico, antes do corpo de prova fraturar.

O polietileno comercial apresentou melhor resistência à tração nas duas condições, com e sem solda. A surpresa do resultado foi o fato da solda do PE comercial ser tão eficiente, a ponto de aumentar a resistência à tração mesmo quando comparada ao polietileno sem solda.

Os corpos de prova apresentaram boa homogeneidade quando ensaiados, com exceção do polietileno com amido soldado. O resultado de seus ensaios teve muita dispersão, por isso foram ensaiados seis corpos de prova ao invés de cinco. Na figura 28, podemos observar um início de deformação, praticamente sem aplicação de tensão, o que sugere que a solda era bem frágil. Somente o alinhamento uniaxial com a máquina, fez ela começar a se desintegrar. Tal dispersão poderia ser prevista, uma vez que ao analisá-lo no microscópio eletrônico de varredura, foram observados descolamentos da solda em várias regiões. De acordo com essa distribuição de falhas

na solda, o corpo de prova pode romper de diversas maneiras diferentes, tornando o resultado pouco conclusivo.

6. Conclusões

Apesar do polietileno com amido ter apresentado piores propriedades mecânicas do que o polietileno comercial, seu desempenho foi considerável. Quando ensaiado sem soldas, ele obteve uma resistência à tração apenas 12% menor do que o polietileno comercial.

Quando ensaiado na região da solda realizada por placa a quente, seu desempenho foi muito inferior ao do polietileno comercial. Entretanto, com a análise do microscópio eletrônico de varredura, foi possível observar que a solda de fábrica é extremamente eficiente, não apresentando descolamentos, como na solda realizada por placa a quente no laboratório. Não é possível realizar o ensaio de tração na solda do fabricante, uma vez que a dimensão do saco plástico não permite isso.

Em um experimento preliminar realizado em casa, o saco plástico com adição de amido foi capaz de suportar um peso de aproximadamente 4kg (duas garrafas PET de 2 litros cheias de água), sem apresentar qualquer problema. Isso sugere que apesar do desempenho mecânico pouco inferior ao do saco plástico de polietileno comercial, o polietileno com amido tem propriedades mecânicas satisfatórias para atuar como embalagens, copos plásticos, sacos plásticos, utilizações que não exijam muita resistência mecânica.

Pelo fato dele ter 70% amido, podendo ser biofragmentado e posteriormente biodegradado, ele tem tudo para ganhar mercado e substituir as sacolas plásticas convencionais nos próximos anos.

7. Trabalhos Futuros

Como não foi possível realizar os ensaio de tração na região da solda, seria interessante conduzir um ensaio mais profundo acerca dessa solda. Obter seu modo de processamento, sua resistência, quanto tempo ela demorou para ser feita entre outras características.

Caso a solda industrial também não seja suficientemente forte, existe a possibilidade de aumentar a espessura do saco plástico. O saco plástico com adição de amido tem espessura 50% maior do que o saco de polietileno convencional. O mesmo resistiu a valores nominais de tensão superiores aos do polietileno comercial, no ensaio de tração.

Seria interessante também realizar testes normatizados pelo inmetro, para comprovar o teste preliminar realizado com o peso de 4kg. O ensaio normatizado poderia de fato apontar se o material polietileno com adição de amido está apto a trabalhar como saco plástico no mercado brasileiro.

6. Referências Bibliográficas

AKCELRUD, L. Fundamentos da ciência dos polímeros” Manole, São Paulo, 1996.

Amass, W.; Amass, A. & Tighe, B. - Polym. Int., 47, p.89, 1998.

American Society for testing materials. ASTM D882: Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting, 2012.

ASHBY, M. Materials Selection in Mechanical Design (3rd edition ed.)” Burlington, Massachusetts: Butterworth-Heinemann, 1999.

CANEVAROLO, S. V. – “Ciência dos Polímeros – Um texto básico para tecnólogos e engenheiros” Artliber, São Paulo, 2002.

CANEVALORO, S. V. - “Ciência dos polímeros; um livro texto básico para tecnólogos e engenheiros” São Paulo, 2006.

CARVALHO, A. J. F. Size exclusion chromatography characterization of thermoplastic starch composites. Polymer Degradation and Stability, v. 79, p.133-138, 2003.

CORRADINI, Elisângela et al .Estudo comparativo de amidos termoplásticos derivados do milho com diferentes teores de amilose. São Carlos , v. 15, n. 4, 2005.

COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I.L.; DE SANTA MARIA, L. C. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. Polímeros: ciência e tecnologia. V. 13, n. 1, p. 1-13, 2003.

Doak, K. W. – “Ethylene Polymers”. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering”, John-Wiley & Sons, New York , Volume 6, 1986.

DOANE, W. M Emerging polymeric materials based on starch, Washington, American Chemical Society, p. 469, 1992.

FERREIRA, Flávia G. D.; LIMA, Maria A. G. A.; ALMEIDA, Yêda M. B. and VINHAS, Glória M. Evaluation of photo degradation in LDPE/modified starch blends. vol.19, n.4, pp. 313-317, 2009.

GRIFFIN, G. J. L. Gelatinised starch products. Chemistry and technology of biodegradable polymers. London: Blackie Academic & Professional, p. 135-139, 1994.

GRIFFIN, G. J. L. Synthetic resin sheet material. USA n. 4, 1977.

Lontra, Beatriz Gondin da Fonseca. - Reciclagem Mecânica de Polietileno de Alta Densidade Obtido a partir de Sacolas Plásticas/ Beatriz Gondin da Fonseca Lontra. – Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, p. 32-35, 2011.

OLIVEIRA, T. M. Desenvolvimento e avaliação de filme biodegradável de PE incorporado de amido de grão-de-bico. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, p. 1-12, 2007.

SAILAJA, R. R. N.; CHANDA, M. Use of maleic anhydride-grafted polyethylene as compatibilizer for polyethylene-starch blends: effects on mechanical properties. J. Polym. Mater., v. 17, n. 6, p. 165-176, 2000.

SCOTT, G.; WILES, D. M. Programmed-life plastics from polyolefins: a new look at sustainability. Biomacromolecules, v. 2, n. 3, p. 615-622, 2001.

Site oficial da Braskem. Disponível em: <http://www.braskem.com.br>. Acesso em 15 nov 2014.

SPERLING, L. H. Introduce to physical polymer science New Jersey: John Wiley & Sons, 2006.

Tsujino, J. “New methods of ultrasonic welding of metal and plastic materials”, 1996.

Soest, J. J. G. Ind. Crops. And Prod., Volume 5, p.11, 1996.

YOUNG, A.H. Fractionation of starch. In: WHISTLER, R.L.; BEMILLER, J.N.; PASHALL, E.F. (Eds.). Starch Chem. Technol., 2ed. London: Academic Press, p.249-283, 1984.

Yu, L.; Dean, K. & Li, L. - Prog. Polym. Sci., 31, p.576, 2006.

<http://www.degeo.ufop.br/laboratorios/microlab/index.html>