

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

**DESENVOLVIMENTO DE COMPOSTOS BIODEGRADÁVEIS
EVA/RESÍDUO DE EVA/AMIDO**

Marivaldo Wagner Sousa Silva

CAMPINA GRANDE
Julho/2012

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

**DESENVOLVIMENTO DE COMPOSTOS BIODEGRADÁVEIS
EVA/RESÍDUO DE EVA/AMIDO**

Marivaldo Wagner Sousa Silva

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito à obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais

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

Co-orientador: Prof^o. Dr. Marcus Vinicius Lia Fook

Campina Grande
Julho/2012

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

S586d Silva, Marivaldo Wagner Sousa.
Desenvolvimento de compostos biodegradáveis EVA/Resíduo de EVA/
Amido / Marivaldo Wagner Sousa Silva. – Campina Grande, 2012.
165 f. : il. color.

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

Orientadores: Prof^a. Dr^a. Laura Hecker de Carvalho, Prof. Dr. Marcus
Vinicius Lia Fook.
Referências.

1. Resíduo de EVA, Amido e Compósitos. 2. Biodegradação. I. Título.

CDU 628.4.038(043)

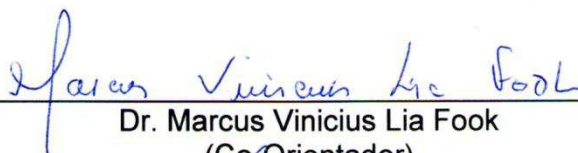
**DESENVOLVIMENTO DE COMPOSTOS BIODERADÁVEIS EVA/RESÍDUO DE
EVA/AMIDO.**

Marivaldo Wagner Sousa Silva

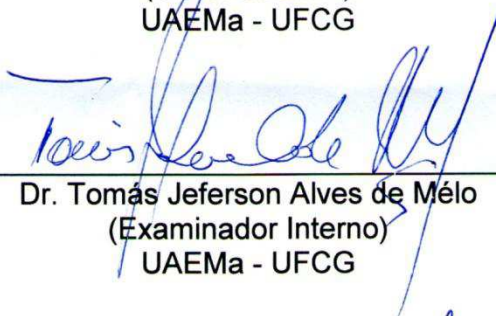
Tese Aprovada em 27/07/2012 pela banca examinadora constituída dos seguintes
membros:



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



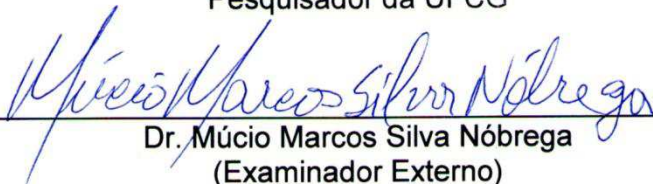
Dr. Marcus Vinicius Lia Fook
(Co-Orientador)
UAEMa - UFCG



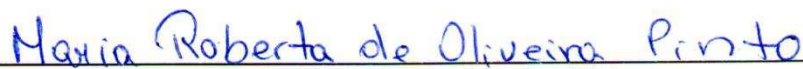
Dr. Tomás Jeferson Alves de Melo
(Examinador Interno)
UAEMa - UFCG



Dr. Pankaj Agrawal
(Examinador Externo)
Pesquisador da UFCG



Dr. Múcio Marcos Silva Nóbrega
(Examinador Externo)
UFC



Dr^a. Maria Roberta de Oliveira Pinto
(Examinadora Externa)
UEPB

DEDICATÓRIA

Dedico esta obra, primeiramente, a minha família Maria de Fátima Sousa Silva (mãe), Vivaldo Dias da Silva (pai) e Marivânia de Sousa Silva (irmã) por serem as pessoas mais importantes da minha vida e que com muito suor derramado, buscaram unidamente, a minha educação e meu crescimento como pessoa, filho (irmão) e cidadão do mundo e fizeram com que eu obtivesse caráter, pro-atividade e respeito às pessoas nas quais fizeram parte da minha história. Não poderia hesitar de dedicar também a Suzana Vasconcelos e João Vasconcelos Filho que, significativamente, proporcionaram a minha família um ambiente de trabalho, carinho, educação, companheirismo, estabilidade e espaço, onde neste, eu, inesquecivelmente passei a melhor e maior parte de minha existência e que me fez um ser humano feliz. Amo todos Vocês, eternamente e verdadeiramente!

VITAE DO CANDIDATO

- Desenhista Industrial pela UFCG (2006).
- Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFCG (2008).
- Professor Assistente II da Universidade Federal da Paraíba (2009 - Atual)

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Doutor de todos os doutores da vida, Deus, por me dar saúde, visão, conhecimento, discernimento e equilíbrio mental.

À minha orientadora Dra. Laura Hecker de Carvalho que caminha ao meu lado a seis anos e meio me ensinando e efetivamente colaborando para o sucesso desta pesquisa e a minha pessoa como profissional e pesquisador. Ao co-orientador Dr. Marcus Vinicius Lia Fook (CERTBIO) pelos encaminhamentos e colaborações técnicas e teóricas, e também pelos conselhos a minha pessoa como profissional. Aos professores Dr. Tomas Jefferson Alves de Melo e Dr. Gelmires de Araújo Neves ambos a frente da coordenação da Pós-graduação. Ao professor e amigo Dr. José Jefferson da Silva Nascimento pelos conselhos e orações. Ao Dr. Renê pelos apoios inesquecíveis dados no início da pós-graduação. Aos meus colegas de Trabalho da Universidade Federal da Paraíba; Prof^a Ma. Angélica Acyoli, Prof. Me. Kleber Barros, Prof. Me. Leonardo Nascimento, Prof. Me. Leandro Lopes Pereira, Prof^a Ma. Myrla Torres, Prof^a Ma. Louise Quirino, Prof. Me. Renato Livramento, Ismênia Guedes por me apoiarem na minha luta final, ao Prof. Dr. Claudino Lins, Prof. Me. Alexandre Câmara e Prof. Dr. Joel Silva dos Santos pelos conselhos dados. Aos meus eternos amigos Prof^o Dr. Marconi França, Me. Mosefram Barbosa (INPE) e Any Ramalho por estarem no início de toda jornada. Ao Flávio Donato e Dona Guia, Paulinho Meira e Dra Isabel, Wagner Bicletas e Dona Rita pelos dias cedidos em seus lares. Ao Prof^o Me. Anderson Alves dos Santos, Prof^o Me. Utaiguara Borges e Rodrigo Barbosa, companheiros da casa base RT, pela pressão psicológica e companheirismo. Ao amigo Dr. Rubens do Monte no qual travamos um duelo onde ganhei a inspiração. Ao Clauwer Falcão pelo apoio e orações à distância. A todos os alunos do curso de Design/UFPB que de alguma forma contribuíram com palavras de fortalecimento.

Um agradecimento especial à Rayssa de Lyra Lisboa, porque, “para conquistarmos algo na vida não basta ter talento, não basta ter força, é preciso também viver um grande amor”. Obrigado pelo seu!

A Alpargatas pelos ensaios de dureza e abrasão. A Azaléia pelo resíduo de EVA. A professora Dra. Zélia Braz Vieira da Silva Pontes pelos ensaios de caracterização dos fungos. Ao Dr. Rômulo Charles pelo companheirismo e

ensaios de TGA e Dra. Daniela de Lourdes Anjos Coutinho Simões Andrade pelas dicas no Origin e ensaios de FTIR. Ao Wladymyr Jefferson Bacalhau de Sousa (CERTBIO) e Me. Emanuel Pereira Soares pelos ensaios de MEV. Ao CERTBIO pelos ensaios de MEV. Em fim a todos que me ajudaram diretamente, indiretamente ou apenas com palavras de apoio. Obrigado!!

In Memorium.

Me. Eddy Herbert de O. Lopes
Dr.^a. Tânia Lúcia Leal

*“Convicções fortes conquistam homens fortes,
e então os fazem mais fortes”*

Walter Bagehot

DESENVOLVIMENTO DE COMPOSTOS BIODEGRADÁVEIS EVA/RESÍDUO DE EVA/AMIDO

RESUMO

A procura do bem estar e do conforto, da praticidade e da descartabilidade, da leveza e do estético, foi a força motriz para o grande aumento do consumo de materiais plásticos. Por outro lado, esse aumento no consumo resulta no aumento do descarte tanto pela população, quanto pelas indústrias. A indústria calçadista detém uma grande porcentagem no descarte de materiais. A cada par de calçado produzido uma quantidade de resíduo é gerada. Um dos materiais mais descartados no meio ambiente pela indústria calçadista é o Etileno Acetato de Vinila (EVA). Esse descarte causa impactos ambientais e degradação do ecossistema. Os conceitos sustentáveis são fundamentados na diminuição desses impactos ambientais e preservação dos recursos naturais. É com base nesse conceito que o objetivo desta pesquisa foi desenvolver um composto com resíduo de EVA proveniente da indústria calçadista e carga biodegradável derivada de fontes renováveis. Portanto, foi desenvolvido um composto biodegradável com diferentes teores de resíduo de EVA/resina de EVA/amido/glicerina bruta e avaliado as suas propriedades mecânicas e a sua biodegradação em solo simulado. As propriedades mecânicas são favoráveis em composições com menores teores de amido. A glicerina proporcionou melhores resultados mecânicos quando comparados com amostras contendo óleo derivado de fonte não renovável. A biodegradação das composições ocorreu em todas as composições, porém observou-se uma degradação mais efetiva em composições com maiores teores de amido e em semanas com maior tempo de ensaio. O material final pode ser aplicado na indústria calçadista e ou setores afins.

Palavras chave: Biodegradação, Resíduo de EVA, Amido e Compósitos.

DEVELOPMENT OF BIODEGRADABLE COMPOSITE EVA / EVA RESIDUE / STARCH

ABSTRACT

The search for well-being and comfort, convenience and disposability, lightness and aesthetics were the driving forces for the large increase in the plastic materials consumption. On the other hand, this increase in consumption resulting in increased disposal both by population and by industries. The footwear industry holds a large percentage in the materials disposal. Each pair of footwear produced a waste quantity is generated. One of the most discarded materials in the environment by the footwear industry is Ethylene Vinyl Acetate (EVA). This discard cause environmental impacts and ecosystem degradation. The sustainable concepts are based on the reduction of environmental impacts and natural resources conservation. It is based on this concept that the objective of this research was to develop a compound with residue of EVA footwear from industry and a renewable biodegradable load. Therefore, we developed a biodegradable composite with different amounts of EVA waste / EVA resin / starch / crude glycerin and evaluated their mechanical properties and their biodegradation in simulated soil. The mechanical properties were favourable in compositions with lower starch levels. The Glycerin provided the best mechanical results when compared with samples containing oil derived from non-renewable source. The Compositions Biodegradation occurred in all compositions, however it was observed a degradation more effective in compositions with greater starch levels and in weeks with more rehearsal time. The final material can be applied to the footwear industry and/or related sectors.

Keywords: biodegradation, Waste EVA, starch and Composites.

PUBLICAÇÕES

SILVA, Marivaldo Wagner Sousa de, FOOK, Marcus Vinicius Lia., CARVALHO, Laura Hecker de. Efeito da substituição do óleo naftênico pela glicerina bruta nas propriedades de compósitos resíduo de eva/amido. **Revista eletrônica de materiais e processos**, v.7, 1 (2012)03-20issn 1809-8797. Campina Grande-PB, 2012 (Submetido).

SILVA, Marivaldo Wagner Sousa de, FOOK, Marcus Vinicius Lia., CARVALHO, Laura Hecker de. **Eva residue/starch composites: influence of starch content and castor oil addition**. 1st Brazilian Conference on Composite Materials – bccm, Natal-rn, July 16-19, 2012.

SILVA, Marivaldo Wagner Sousa de, FOOK, Marcus Vinicius Lia., CARVALHO, Laura Hecker de; ARAÚJO, Rodrigo Barbosa. **Design de Estufa para Biodegradação de compósitos utilizando materiais alternativos**. In: 10^o Congresso Brasileiro de Pesquisa em Design - P&D, Maranhão, 2012 (ACEITO).

SILVA, Marivaldo Wagner Sousa de, FOOK, Marcus Vinicius Lia., CARVALHO, Laura Hecker de; **Desenvolvimento de Materiais de Baixo custo Utilizando Resíduos de EVA para Aplicação no Design de Calçados** In: 5^o Congresso Internacional de Pesquisa em Design, Bauru, 2009.

Outras relacionadas

SILVA, Marivaldo Wagner Sousa; MATOS, Sérgio J; MACIEL, Cyro Visgueiro. BANCO XIQUE-XIQUE: CULTURA NORDESTINA E DESIGN SUSTENTÁVEL. I Congresso e IV Seminário Moveleiro Paranaense. Anais do...Arapongas, Paraná, 2010.

SILVA, Marivaldo Wagner; MACIEL, Cyro Visgueiro; MATOS, Sergio José; **Utilização de Madeira Alternativa no Design de Mobiliário**. 9^o Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Design 2010. Anais do... São Paulo, 2010.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Etapas de degradação oxidativa.....	34
Figura 2 - Estrutura do copolímero etileno acetato de vinila. Monômeros formadores e copolímero.	38
Figura 3 - Comportamento do material em função do Teor de Acetato.	39
Figura 4 - Redução da tangente de perda em relação ao aumento de pcr de Composto de EVAR.....	44
Figura 5 - Resíduos de placas expandidas provenientes da indústria calçadista	45
Figura 6 - Estrutura molecular da amilose	47
Figura 7 - Estrutura química da amilopectina.....	47
Figura 8 - Esquema geral de uma reação de transesterificação de triglicerídeos com álcool.....	51
Figura 9 - Estrutura do Amido	54
Figura 10 - Aparato experimental montado para análise do teor de reticulação no laboratório da UFCG.	58
Figura 11 - Fluxograma do processamento e caracterização das composições propostas.	59
Figura 12 - Injetora Ray Ran.....	61
Figura 13 - Prensa Hidráulica.....	62
Figura 14 - Mixer HAAKE - BÜCHLER.....	62
Figura 15 - Máquina de Tração	63
Figura 16 - Dimensões do penetrador para determinação da Dureza Shore A	64
Figura 17 - Abrasímetro	65
Figura 18 - Simulação da deterioração das amostras	66
Figura 19 - Solos para o sistema de biodegradação.....	68
Figura 20 - Umidade e pH.....	68
Figura 21 - Lona de algodão antes e depois do enterro por cinco dias.....	69
Figura 22 - corpo de prova para biodegradação	70

Figura 23 - Sistema de Biodegradação	71
Figura 24 - Croqui da estufa.....	72
Figura 25 - Controlador de temperatura.....	72
Figura 26 - Estufa de biodegradação	73
Figura 27 - Medidores de pH e Umidade	73
Figura 28 - Microscópio do Departamento de Ciências Farmacêuticas- Bioquímica	74
Figura 29 - Granulometria do resíduo em porcentagem	77
Figura 30 - Microscopia ótica da amostra do composto de EVAR preto passante na Malha 100 (aumento 100x)	78
Figura 31 - EDS do resíduo	79
Figura 32 - FTIR do resíduo de EVA.....	80
Figura 33 - Análise Termogravimétrica do EVAR.....	82
Figura 34 - FTIR do amido	84
Figura 35 - Análise termogravimétrica do amido.....	85
Figura 36 - MEV do amido	86
Figura 37 - Gráfico em porcentagem das composições de amido	86
Figura 38 - EDS do amido.....	87
Figura 39 - FTIR da Glicerina Bruta	88
Figura 40 - Curvas de torque das amostras tipo B contendo óleo naftênico....	89
Figura 41 - Curvas de torque das amostras tipo B contendo glicerina.....	90
Figura 42 - Reometria de Torque - Carga Vegetal (B2) x Carga Mineral (A2) contendo óleo naftênico	91
Figura 43 - Reometria de Torque das amostras do TipoB com glicerina bruta e com óleo naftênico	92
Figura 44 - Módulo de elasticidade das composições do TipoB	94
Figura 45 - Curva de torque do amido e glicerina bruta	96
Figura 46 - Produto do Amido/glicerina.....	96
Figura 47 - Análise Termogravimétrica do amido/glicerina	97
Figura 48 - Tg entre o amido e o sistema amido/glicerina	98
Figura 49 - FTIR do sistema amido/glicerina.....	99

Figura 50 - Gráfico comparativo do módulo de elasticidade da amostra B2 com glicerina x óleo Naftênico	101
Figura 51 - Tensão na ruptura das amostras do Tipo B.....	102
Figura 52 - Gráfico comparativo da tensão na ruptura da amostra B2 com glicerina x óleo naftênico.....	103
Figura 53 - Alongamento das composições do TipoB.....	104
Figura 54 - Gráfico comparativo do Alongamento (%) da amostra B2 contendo glicerina x óleo naftênico.....	104
Figura 55 - MEV na fratura das amostras B2	105
Figura 56 - Densidade das amostras do TipoB.....	106
Figura 57 - Dureza Shore A das amostras do TipoB.....	107
Figura 58 - Resistência a abrasão das amostras do TipoB.....	108
Figura 59 - Microscopia ótica das amostras BIO10.....	113
Figura 60 - Microscopia ótica das amostras BIO30.....	113
Figura 61 - Microscopia ótica das amostras BIO50.....	113
Figura 62 - Aumento do contraste para análise de dispersão do amido	114
Figura 63 - Reometria de torque das amostras Tipo BIO	115
Figura 64 - Reometria de torque das amostras BIO30 com glicerina e BIO30 com óleo naftênico	116
Figura 65 - Módulo de elasticidade das amostras TipoBIO.....	117
Figura 66 - Gráfico comparativo do módulo de elasticidade (MPa) da amostra BIO30/ glicerina e BIO30/naftênico	118
Figura 67 - Tensão na ruptura das amostras BIO	118
Figura 68 - Gráfico comparativo da Tensão de Ruptura (MPa) da amostra BIO30/ glicerina e BIO30/naftênico	119
Figura 69 - Alongamento das amostras TipoBIO	120
Figura 70 - Gráfico comparativo do Alongamento na Ruptura das amostras BIO30/glicerina e BIO30/naftênico	120
Figura 71 - Microscopia Eletrônica de Varredura na Região de Fratura	121
Figura 72 - Densidade das amostras Tipo BIO	122
Figura 73 - Dureza das amostras Tipo BIO.....	123
Figura 74 - Resistência à Abrasão das amostras Tipo BIO	123

Figura 75 - Fungos Atuantes e suas partes	126
Figura 76 - Perda de Massa das Amostras TipoB (B2 – B5).....	127
Figura 77 - Gráfico de Perda de Massa das amostras do TipoBio10 e Bio30	128
Figura 78 - Gráfico de Perda de Massa de Todas as amostras analisadas...	129
Figura 79 - Aparência de rugosidade das amostras TipoBIO	129
Figura 80 - Perda de massa com 24 semanas de degradação.....	130
Figura 81 - Amostra para biodegradação antes da análise macroscópica e da limpeza.....	131
Figura 82 - Análise da morfologia da superfície das amostras B2	131
Figura 83 - Análise da morfologia da superfície das amostras B5	132
Figura 84 - Análise da morfologia da superfície das amostras Bio10	132
Figura 85 - Análise da morfologia da superfície das amostras Bio30	133
Figura 86 - Análise da morfologia da superfície das amostras Bio50	134
Figura 87 - Microscopia Eletronica de Varredura da superfície da composição BIO50.....	135

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Dureza em função do Teor de Acetato.....	40
Tabela 2. Características do EVA em função do teor de VAc	41
Tabela 3. Propriedades da resina de EVA 12	53
Tabela 4 - Propriedades do amido solúvel.....	54
Tabela 5 - Propriedades físico-químicas da Glicerina Bruta	55
Tabela 6 - Porcentagens das composições propostas para aplicação na indústria calçadista.....	60
Tabela 7 – Composições das amostras TipoBIO.....	60
Tabela 8 - Esterco de cavalo.....	66
Tabela 9 - Areia grossa.....	67
Tabela 10 - Solo fértil	67
Tabela 11 - Características Químicas do Solo Simulado	70
Tabela 12 - Densidade do resíduo	77
Tabela 13 - Teor de material insolúvel no resíduo de EVA (% em massa de EVA reticulado + teor de carga mineral)	81
Tabela 14 - Pontos de interseção das Retas da TG do EVAR.....	83
Tabela 15 - Pontos de interseção das Retas da TG do amido.....	85
Tabela 16 - Propriedades mecânicas das composições do TIPOB	93
Tabela 17 - Pontos de interseção das Retas da TG do produto amido/glicerina	97
Tabela 18 - Comparação das propriedades mecânicas.....	109
Tabela 19 - Composições das amostras do Tipo BIO.....	112

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

% - Porcentagem

μm - Micrometro

ASTM - American Society for Testing and Materials

$^{\circ}\text{C}$ - Grau Celcius

CaCO₃ - Carbonato de Cálcio

CH₄ - Metano

cm - Centímetros

CO₂ - Dióxido de Carbono

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

EVA - Copolímero Etileno Acetato de Vinila (EVA's - Plural)

EVA-12 - EVA com 12% de Acetato de Vinila

EVA-19 - EVA com 19% de Acetato de Vinila

EVA-28 - EVA com 28% de Acetato de Vinila

EVAR - Resíduo de Etileno Acetato de Vinila

FIEP - Federação das Indústrias do Estado da Paraíba

FTIR – Espectroscopia Infravermelho por Transformada de Fourier

g/min - Gramas por Minuto

H₂ - Hidrogênio

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

kg - Kilograma

MDF - Placa de Fibra de Madeira de Média Densidade

MEV - Microscópio Eletrônico de Varredura

MFI – Medida do Índice de Fluidez

mg - miligrama

mm³ - Milímetro Cúbico

MO - Microscopia Ótica

MPa - Megapascal

N.m - Newton por Metro

N₂ - Nitrogênio

NCO - Isocianato

NR - Borracha Natural

PAD's - Polímeros Ambientalmente Degradáveis

PCL - Policaprolactona

PEBD - Polietileno de Baixa Densidade

PET – Polietileno Teraftalato

pH - Potencial Hidrogeniônico

PHB - Poli-b-(Hidroxibutirato)

pcr - Partes por cem de resina

PLA - Poli (Ácido Láctico)

PNRS - Política Nacional de Resíduos Sólidos

psi - libra por polegada quadrada

RPA - Analisador de Processamento de Borracha

SBR - Borracha de Butadieno Estireno

SEBRAE - Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas

TG - Termogravimetria

TGA - Análise Termogravimétrica

DTA - Análise Térmica Diferencial

TipoA - Amostras desenvolvidas com EVA12/EVAR/CARBONATO DE CÁLCIO/óleo naftênico

TipoB - Amostras desenvolvidas com EVA12/EVAR/AMIDO/glicerina

TipoBIO - Amostras contendo EVAR/AMIDO/glicerina

Tm - Temperatura de Fusão Cristalina

ton - Toneladas

UAEMA - Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais

UFCG - Universidade Federal de Campina Grande

VAc - Acetato de Vinila

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	2
AGRADECIMENTOS	3
<i>Epígrafe</i>	5
RESUMO	6
ABSTRACT	7
PUBLICAÇÕES	8
ÍNDICE DE FIGURAS	9
ÍNDICE DE TABELAS	13
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	14
SUMÁRIO	18
1. INTRODUÇÃO	21
1.1 OBJETIVOS	25
2.1 REVISÃO DE LITERATURA – GERAL	26
2.1.1 Compósitos	26
2.1.1.1 Compósitos Poliméricos.....	26
2.1.1.2 Compósitos Poliméricos Biodegradáveis	27
2.1.2 Propriedades de Sistemas Biodegradáveis.....	29
2.1.3 Degradação de Polímeros.....	31
2.1.3.1 Degradação térmica	33
2.1.3.2 Degradação oxidativa.....	33
2.1.3.4 Foto-degradação.....	35
2.1.3.5 Biodegradação	35
2.2 REVISÃO DE LITERATURA – ESPECÍFICA	38
2.2.1 Copolímero de Etileno-Acetato de Vinila – EVA.....	38
2.2.1.1 Composto de EVA.....	39
2.2.1.2 Propriedades mecânicas das resinas de EVA	41
2.2.2 Reciclagem do EVA	42
2.2.3 Compostos a Base de resíduo de EVA.....	43
2.2.4 Amido	46
2.2.4.1 Processo de obtenção do Amido Termoplástico e Características.	48
2.2.4.2 Característica de compostos contendo amido	49

2.2.4.3 Reações Específicas entre o Amido e a glicerina bruta	51
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	52
3.1 Materiais.....	53
3.1.1 Resina de EVA virgem (EVA).....	53
3.1.2 Resíduo de EVA (denominado de EVAR)	54
3.1.3 Amido	54
3.1.4 Óleo Lubrificante	55
3.1.5 Glicerina Bruta	55
3.1.6 Solo Simulado	55
3.2 Métodos	56
3.2.1 Coleta do EVAR:.....	56
3.2.2 Classificação granulométrica do EVAR.....	56
3.2.3 Coleta das amostras para caracterização do EVAR	56
3.2.3.1 Microscopia ótica do EVAR.....	57
3.2.3.2 Densidade aparente do EVAR	57
3.2.3.3 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	57
3.2.3.4 Análise Termogravimétrica (TGA).....	57
3.2.3.5 Determinação do teor de reticulação do EVAR e EVA e do teor de carga mineral	58
3.2.4 Preparação das amostras	59
3.2.5 Processamento das composições.....	60
3.2.6 Moldagem das amostras	61
3.2.7 Caracterização	62
3.2.7.1 Reometria de torque das composições.....	62
3.2.7.2 Propriedades mecânicas: tensão na ruptura, alongamento e módulo de elasticidade	63
3.2.7.3 Densidade	63
3.2.7.4 Ensaio de Dureza Shore A	64
3.2.7.5 Resistência à abrasão.....	64
3.2.8 Ensaio de biodegradação em solo simulado.....	65
3.2.8.1 Solo Simulado	66

3.2.8.2	Corpos de prova.....	70
3.2.8.3	Caracterização	71
3.2.8.3.1	Biodegradação das composições	71
3.2.8.3.2	Caracterização da microbiota fúngica	73
3.2.8.3.3	Perda de Massa	74
3.2.8.3.4	Análise Macroscópica	75
3.2.8.3.5	Microscopia Eletrônica de Varredura	75
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	76
4.1	Caracterização dos Insumos	76
4.1.1	EVAR	76
4.1.1.1	Classificação granulométrica do EVAR.....	76
4.1.1.2	Densidade aparente do EVAR	77
4.1.1.3	Microscopia ótica do EVAR.....	78
4.1.1.4	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) do EVAR.....	79
4.1.1.5	Determinação do teor de reticulação e do teor de carga mineral do EVAR	80
4.1.1.6	Análise Termogravimétrica do EVAR	81
4.1.2	AMIDO	83
4.1.2.1	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) do AMIDO.....	83
4.1.2.2	Análise Termogravimétrica do amido	84
4.1.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura do AMIDO.....	85
4.1.3	GLICERINA BRUTA.....	87
4.1.3.1	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) da GLICERINA BRUTA	87
4.2	Caracterização das composições do TipoB	88
4.2.1	Reometria de torque das composições do TipoB com <i>óleo naftênico</i>	88
4.2.2	Reometria de torque das composições do TipoB com glicerina bruta ...	89
4.2.3	Comparação da reometria de torque entre as composições do TipoA e TipoB com <i>óleo naftênico</i>	91

4.2.4	Comparação da reometria de torque entre as composições do TipoB com <i>óleo naftênico</i> e com <i>glicerina bruta</i>	92
4.2.5	Ensaio mecânico das amostras do TipoB.....	92
	Análise da composição amido/glicerina	95
4.2.6	Densidade	105
4.2.7	Dureza.....	106
4.2.8	Resistência a Abrasão	107
4.3	Comparação dos resultados entre as composições do TipoA e do TipoB	108
4.4	Resultados das composições do TipoBIO	112
4.4.1	Microscopia Ótica.....	112
4.4.2	Reometria de torque das composições do Tipo BIO	114
4.4.3	Ensaio mecânico das amostras do Tipo BIO	116
4.4.4	Densidade	121
4.4.5	Dureza.....	122
4.4.6	Resistência a Abrasão	123
4.5	Avaliação da biodegradação das composições do TipoB (B2 e B5) e do TipoBIO.....	124
4.5.1	Caracterização da microbiota fúngica	124
4.5.2	Perda de Massa	126
4.5.3	Análise da macroscópica	130
4.5.4	Microscopia Eletrônica de Varredura na Superfície	134
6.	CONCLUSÕES	136
7.	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	138
	REFERENCIAS	139
	ANEXOS	151

1. INTRODUÇÃO

A evolução tecnológica vem crescendo em paralelo com o aumento da população mundial, uma vez que um dos seus principais objetivos é proporcionar o bem estar e melhorar a qualidade de vida da população de uma maneira geral, através da oferta de novos produtos e serviços comercializados por grandes e pequenas empresas (DECOL, 2006).

O material polimérico derivado de petróleo surgiu no início do século XX. Este evento contribuiu posteriormente para um aumento da produção e do consumo de produtos, devido à sua ótima processabilidade e possibilidades de formas e acabamentos (VINHAS, 2007). A procura do bem estar e do conforto, da praticidade e da descartabilidade, da leveza e do estético, foi a força motriz para o grande aumento do consumo de materiais plásticos. Esse aumento de consumo provocou o descarte de imensas quantidades desses produtos tanto pelos consumidores quanto pelas indústrias, gerando severos problemas ambientais. Dados estatísticos recentes indicam para a produção e descarte anual de 61 milhões de ton/ano de um grupo de plásticos (BURLE, 2012) – os commodities, que levam em torno de 50 anos para se degradarem naturalmente no meio ambiente (FOOK et al, 2005).

Os derivados do petróleo constituem cerca de 30% dos produtos descartados pelo homem e o destino destes produtos pode seguir caminhos diferenciados. A população brasileira produz diariamente cerca de 190 mil toneladas de lixo, onde a grande maioria são plásticos. A disposição desses materiais em lixões, aterros sanitários ou incineração, constituem uma disposição não ecológica, pois cada processo resulta em impactos ambientais e risco à saúde da população mundial (VIANA, 2010; BURLE, 2012; JARDIM, 1995). O consumo anual de plástico por habitante varia de 1 a 19 kg, comparados com 100 kg em países industrializados (VIANA, 2010; BURLE, 2012). A indústria detém uma parcela significativa do resíduo polimérico e a calçadista é responsável por grande parte do consumo de matéria-prima polimérica e geração desses resíduos. Já em 2008 existiam mais de 5.063 indústrias de calçados espalhadas por todo Brasil (IBGE, 2008), jogando

diariamente toneladas de resíduos poliméricos no meio ambiente. Segundo dados do SEBRAE, o estado da Paraíba está entre os três maiores produtores de calçados do Brasil, produzindo aproximadamente 250 milhões de calçados por mês no estado (FIEP, 2012). O copolímero de etileno-acetato de vinila (EVA) é um dos resíduos poliméricos mais descartados por este setor, principalmente na forma de compostos expandidos e moldados pelo processo de compressão. Isso porque, além de serem utilizados na confecção de palmilhas, entressolas e solados de calçados, compostos de EVA são utilizados em uma gama de produtos como viseiras, brinquedos e materiais didáticos (ZATTERA, 2005; MCGRATTAN, 1994). Segundo Dariva et al (2000), a cada 1.000 pares de calçados, 2,51kg de resíduo de EVA são gerados. Portanto, é possível afirmar que, atualmente, só o polo calçadista da Paraíba gera 627.500 ton/mês de resíduos de EVA e apenas uma pequena quantidade deste resíduo é reaproveitada, o que leva a um crescente acúmulo deste material no meio ambiente.

A questão do meio ambiente é fortemente retratada pelas entidades responsáveis, em reuniões, workshops, congressos e conferências, entre outros. No contexto administrativo do meio ambiente (órgãos e entidades federais e estaduais), existem programas, projetos e fiscalização de atividades causadoras de algum dano ambiental, como previsto no art. 6º, inciso V, da Lei nº 6.938, de 1981, com a redação dada pela Lei nº 7.804, de 18/07/1989 (BRASIL, 2002). Em 2010 foi aprovada no Senado uma lei que estabelece a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), tirando o Brasil de uma confusão legislativa no qual municípios, estados, empresas e cidadãos seguem sem informação clara de como lidar com cerca de 150 mil toneladas de lixo urbano gerados diariamente no país (CEMPRE, 2012). Esses dados mostram a importância da conscientização ecológica e da intensificação do exercício da cidadania em todos os segmentos da sociedade moderna, visando à implementação de ações por parte do setor industrial para medidas mais concretas em direção à melhoria da qualidade de vida do planeta.

O aumento no interesse científico pela área ambiental, atraído pelo crescimento excessivo do consumo de polímeros e pela disposição final deste

tipo de resíduo, tem tornado cada vez mais necessária a produção de sistemas apropriados de reciclagem que são importantes não só para o gerenciamento de resíduos, mas também para produção de materiais ambientalmente sustentáveis (VINHAS et. al., 2007).

A reciclagem é freqüentemente aplicada na transformação de materiais em novos produtos que podem, ou não, assemelharem-se ao material original. A importância da reciclagem está na redução do volume de resíduos, na economia de energia, água e matérias-primas, e na redução, tanto da poluição do ar, quanto da água (MISSIAGIA, 2002). Uma vez que os produtos que contém materiais sintéticos não se degradam facilmente, podemos destacar a reciclagem como um dos principais sistemas de redução dos problemas referentes à deposição de resíduos sólidos no meio ambiente.

Em meio a esse problema, os materiais biodegradáveis – também conhecidos como PAD's (polímeros ambientalmente degradáveis) – abrem uma opção adicional de gerenciamento de resíduos, onde a degradação à curto prazo, atualmente, ocupa a função principal (INNOCENTINI-MEI, 2005).

Portanto, esta pesquisa tem como ponto de partida o desenvolvimento de composições com resinas que atendam os requisitos ambientais, buscando propriedades industriais desejáveis e, ao mesmo tempo, que sejam degradáveis em um tempo considerado satisfatório, resultando em um composto economicamente viável e ecologicamente recomendável.

O EVA, objeto de estudo desta pesquisa, apresenta dificuldade de degradação no meio ambiente, podendo demorar décadas para se degradar. Este material vem sendo usado em pesquisas que visam o seu reaproveitamento, mas ainda é carente a literatura referente a formulações que reaproveitam resíduos de EVA. As poucas pesquisas existentes têm como principal objetivo a redução da deposição deste material no meio ambiente. Em pesquisa realizada anteriormente nos laboratórios da UAEMA/UFCEG foram formuladas por meio de misturas que continham 10%, 20% e 30% de resíduo de EVA (EVAR), adicionadas a uma matriz de EVA virgem e carbonato de cálcio (carga mineral) como carga volumétrica. Estas formulações foram processadas e injetadas dando origem a materiais, que apresentaram

propriedades adequadas para aplicações na indústria de calçados (SILVA, 2008). A presente proposta amplia o escopo desses estudos anteriores através da substituição parcial da carga mineral (CaCO_3) por uma carga biodegradável (amido) nas formulações, contendo as mesmas proporções variadas de resíduo de EVA introduzido à uma matriz de EVA virgem. Portanto, o principal objetivo deste trabalho é reaproveitar o resíduo de EVA da indústria calçadista e tornar o material mais suscetível à biodegradação. As proporções de resíduo de EVA e de amido nas formulações serão variadas, de modo a se obter valores que atendam às necessidades da indústria calçadista ou outros setores da indústria que tenham como pré-requisitos a utilização de materiais com propriedades semelhantes, tais como, por exemplo, pisos emborrachados e cantoneiras emborrachadas, entre outros. Por entendermos a importância da biodegradação de resíduos plásticos, um estudo sobre biodegradabilidade do sistema composto apenas pelo resíduo de EVA/amido será realizado, e serão avaliadas as propriedades mecânicas.

Espera-se, com a realização dessa pesquisa, executada sob a ótica do desenvolvimento sustentável, não só contribuir para uma efetiva redução dos resíduos de EVA descartados no meio ambiente, mas também desenvolver um material mais biodegradável, e portanto, menos poluente quando descartado.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Incorporar amido a compostos de EVA/resíduo de EVA e avaliar a sua influência nas propriedades mecânicas e na biodegradação desses compostos.

1.1.2 Objetivos específicos

- Avaliar as propriedades físicas e mecânicas de compostos (EVA/EVAR/amido), contendo proporções variadas de resíduo de EVA e de amido, que serão direcionados a indústria calçadista ou outros setores.
- Comparar as propriedades mecânicas entre as formulações equivalentes contendo carga mineral (carbonato de cálcio=formulação tradicional) e carga biodegradável (amido=formulação alternativa) e avaliar a sua possível aplicação na indústria calçadista e setores afins.
- Desenvolver composição com 100% de material alternativo (resíduo de EVA+ amido+glicerina bruta) para atender especificações de sustentabilidade: e avaliar a sua biodegradabilidade em solo simulado bem como, as propriedades mecânicas e verificar se os valores estão aproximados aos das composições direcionadas a indústria calçadista e setores afins.
- Avaliar a biodegradação das composições alternativas segundo a norma ASTM G 160-03.

2.1 REVISÃO DE LITERATURA – GERAL

2.1.1 Compósitos

A mistura de dois materiais distintos, de modo a aliar as suas propriedades para atender uma dada necessidade, tendo como resultado a obtenção de uma propriedade não disponível nos materiais individuais, e que possa ser pré-determinada, é algo que fascina e atrai o homem. Este tipo de material é denominado Material Compósito que, por definição, é um material multifásico, obtido artificialmente, cujos componentes são distintos quimicamente e que, basicamente são insolúveis uns nos outros e separados por uma interface (CALLISTER, 2002).

2.1.1.1 Compósitos Poliméricos

Em compósitos poliméricos, têm-se a fase contínua ou matriz, responsável pelas características externas do produto, proteção da carga e transferência das tensões aplicadas ao compósito para o reforço e a fase dispersa (reforço), mais resistente, responsável pelas propriedades mecânicas do sistema. Alguns autores só utilizam o termo compósito quando o módulo e a resistência mecânica são aumentados pela introdução da fase dispersa, caso contrário, consideram a formulação um composto polimérico. Outros autores aceitam ambas as denominações e consideram a carga (fase dispersa) como sendo ativa ou inativa (CALLISTER 2002, NIELSEN & LANDEL 1994).

Normalmente, as propriedades resultantes da mistura são associações entre as propriedades dos seus componentes individuais e por isso, um composto ou compósito polimérico pode atender a diferentes requisitos (TADA & FELISBERTI, 2007, CALLISTER 2002). A escolha dos constituintes de uma mistura polimérica pode ter diversos objetivos. Em geral, os principais incluem melhorar as propriedades mecânicas do sistema e, diminuir custos. Outros aditivos podem ser adicionados especificamente para aumentar a

produtividade, facilitar o processamento, aumentar a vida útil do material (reduzir sua degradação), ou para reduzir o impacto ambiental causado pelo artefato no momento do seu descarte, ou seja, um material parcialmente biodegradável, etc (CARVALHO et. al, 1999; CARVALHO et. al, 2006). Nesta etapa, deve-se levar em consideração a estrutura molecular, morfologia, as condições da mistura, processabilidade, compatibilidade e necessidade de aditivos. A propriedade do compósito está diretamente relacionada com a compatibilidade interfacial dos elementos constituintes e isso deve ser considerado em todo e qualquer sistema multicomponente. Isto porque todas as outras propriedades do sistema dependem do número de fases, de sua morfologia e da adesão entre elas. A compatibilidade de uma mistura é diretamente influenciada por vários fatores como a temperatura, a pressão, a composição, e as propriedades específicas (CALLISTER, 2002; CARVALHO et. al., 1999, CARVALHO et. al., 2006; NIELSEN E LANDEL, 1994). O desenvolvimento de novos materiais compostos amplia as faixas das propriedades e das aplicações dos mesmos em diferentes setores da indústria e do comércio. Entre os tipos de compósitos, os particulados têm características peculiares relacionada com uma maior dureza e rigidez do que a matriz. Enquanto a matriz suporta a maior tensão de uma carga que é aplicada, as pequenas partículas dispersas evitam ou dificultam o movimento livre das cadeias, restringindo a deformação plástica. Por outro lado, a tensão limite de escoamento, resistência a tração, bem como a dureza, em geral, são melhorados (CALLISTER, 2002).

2.1.1.2 Compósitos Poliméricos Biodegradáveis

Na metade do século XX o desenvolvimento tecnológico foi caracterizado pelo surgimento de vários materiais poliméricos. Atualmente os materiais poliméricos constituem uma boa parte dos materiais que são consumidos e descartados pelo homem e pelas indústrias de uma maneira geral. Esse descarte na maioria das vezes resulta em impactos ambientais e na degradação das reservas ambientais. Com intuito de amenizar o impacto

ambiental, foram desenvolvidas novas tecnologias no processo de ciclo de vida do material. Alguns recursos de gerenciamento de resíduo, tecnologias de reciclagem e novas composições poliméricas que facilitam a degradação do material no meio ambiente, foram criados para melhorar a disposição e o reaproveitamento desses resíduos poliméricos. Os polímeros biodegradáveis foram desenvolvidos com objetivo de se obter um substituto ambientalmente degradável dos polímeros sintéticos (INNOCENTINI-MEI, 2005).

Após o descarte no meio ambiente, artefatos constituídos com quantidades consideráveis de polímeros e cargas biodegradáveis terão essa parte da mistura removida por microorganismos e pelos sistemas abióticos: calor, luz do sol, oxidação, etc, e o polímero não biodegradável restante poderá perder sua integridade, fragmentando-se no ambiente (INNOCENTINI-MEI, 2005).

Segundo Innocentini-mei (2005), os polímeros biodegradáveis são comumente conhecidos como Plásticos Ambientalmente Degradáveis (PAD's). Esses polímeros biodegradáveis podem ser preparados na forma de compósitos utilizando-se três matérias primas principais: biopolímero (amido, PHB, PLA, etc.), plastificante (glicerol, pólios, etalonamina, etc.) e fibras vegetais (bambu, cana de açúcar, celulose, etc.). Entre os polímeros naturais disponíveis para composições poliméricas, o amido se destaca pela sua acessibilidade, custo e principalmente sua biodegradabilidade (GUIMARÃES, 2006). Este material é um dos componentes mais utilizados na composição de materiais biodegradáveis (SHYU et. al., 2001; GUIMARÃES 2006; ROSA, 2003) e é um polímero natural abundantemente encontrado em plantas de uso agrícola como o arroz, milho e batata. O amido é composto por duas macromoléculas: amilose e amilopectina. A amilose consiste numa cadeia linear não-ramificada com uma massa molar que varia entre 10^1 - 10^2 kg/mol e a amilopectina apresenta pontos de ramificação com ligações α -1,6 e uma massa molar entre 10^4 - 10^6 kg/mol (ROSA, 2003). Este material será detalhado de forma mais específica no item 2.2.4.

O que caracteriza tecnicamente um composto biodegradável é justamente o seu curto tempo de degradação no meio ambiente, sendo assim,

a sua principal função como material ambientalmente degradável (ROSA, 2003). Segundo a Environmental Protection Agency – United States, a biodegradação deve ser resultado da cisão de compostos orgânicos, (substâncias naturais ou sintéticas contendo carbono) para produzir dióxido de carbono, água, óxidos ou sais minerais de outros elementos, através da ação de microorganismos ou sistemas abióticos. Segundo Vogelsanger (2003, 2004) é desejável que todo o processo de degradação de um polímero biodegradável se realize em uma taxa de tempo, suficientemente rápida, para evitar o acúmulo dos materiais no ambiente.

2.1.2 Propriedades de Sistemas Biodegradáveis

Bocayuva (2000) analisou uma blenda de policarbonato (PC) e polímero biodegradável poli(e-caprolactona) e avaliou suas propriedades. Foi observado que a morfologia da blenda varia com o teor de poli(e-caprolactona) (PCL) nas misturas e que a compatibilidade do sistema aumenta com a fração de PCL do sistema. A adição de PCL proporcionou melhorias, em relação ao PC puro. Nas propriedades de resistência a solventes e alongamento, e no caso de frações superiores a 20% de PCL, foi observada uma tendência ao aumento da resistência ao impacto.

Algumas blendas de polímeros termoplásticos não-biodegradáveis tais como o poliestireno, poli (cloreto de vinila) e polietileno, com polímeros termoplásticos biodegradáveis têm recebido cada vez mais atenção. A incorporação de aditivos naturais como a celulose ou amido (polímeros biodegradáveis naturais), em misturas físicas, tem sido bastante empregada para a obtenção de materiais com características parciais de biodegradação ou fragmentáveis (COUTO et. al., 2008). O termo “fragmentável” se refere ao fato que, nessas misturas, quando a parte biodegradável é decomposta, o resíduo restante, composto pela parte não degradável, se apresenta na forma de partículas menores, que apresentarão um menor impacto ambiental. Alguns polímeros biodegradáveis que apresentam temperaturas de fusão que permitem a mistura no estado fundido são: a poli (e-caprolactona), com ponto

de fusão de 68°C e o copoliéster composto por unidades de 3-hidroxibutirato e 3-hidroxicaprolato, que funde entre 80 e 180°C, dependendo da proporção relativa dessas duas unidades de repetição. Essa baixa temperatura de fusão é um fator que dificulta sua processabilidade, quando misturado com outros polímeros modificadores (ROSA, 2002). A taxa de degradação de blendas biodegradáveis pode variar consideravelmente de acordo com a compatibilidade dos dois componentes e do procedimento de mistura. (INNOCENTINI-MEI & MARIANI, 2005).

Shyu (2001) afirma que o uso de amido em uma matriz polimérica de EVA contém algumas limitações devido às baixas temperaturas de processamento e comportamento térmico. No contexto de sua pesquisa o autor afirma que algumas patentes desenvolvidas contendo amido, EVA e aditivos não demonstram que o amido seja viável para fabricação de solados de calçados, brinquedos e etc. Porém, Shyu desenvolveu um método que compreende as etapas de mistura de resina de EVA virgem, agente expensor, agente de reticulação, lubrificante, amido, cascas de cereais em pó e lascas de madeira em um misturador a uma temperatura de 90°-120°C para formar um material intermediário e, posteriormente, realizar a moldagem por compressão térmica a uma temperatura de 160-175°C, possibilitando, segundo os resultados da pesquisa, a utilização da composição resina de EVA/amido/aditivos na confecção de artigos plásticos biodegradáveis, material de embalagem, brinquedos, solados de calçados, equipamentos médicos entre outros.

Simões (2009) elaborou uma espuma de resina de EVA/amido/aditivos. Os aditivos utilizados foram o ácido esteárico com objetivo de facilitar o processo de mistura e o óxido de zinco que atuou como catalizador diminuindo a temperatura de evaporação do azodicarbonamida de 200°C para 180°C. Foram desenvolvidas composições com resina de EVA/Amido nas proporções de 30%, 50% e 70% de amido. Os resultados da análise de absorção no FTIR demonstraram não haver nenhuma interação química entre estes materiais, pois não apresentaram qualquer banda nova, assim como nenhum deslocamento em frequência ou variação na intensidade relativa entre as

bandas. A análise termogravimétrica da composição intermediária contendo 50% de amido e 50% de resina de EVA apresentou uma primeira queda por volta de 150°C que corresponde a 3,5% de umidade presente no amido, e uma quarta queda em torno de 380°C, que corresponde a 1,5% de amido e 4,8 de ácido acético. O autor afirma que o sistema apresenta boa estabilidade térmica entre a temperatura ambiente e 200°C, que indica um espaço ótimo para a processabilidade destas composições. A densidade da composição aumenta de acordo com o teor de amido. Observou-se também que a adição de amido influencia, não só na densidade, mas também na dureza das composições. As propriedades mecânicas são modificadas com o aumento no teor de carga particulada no material. Os resultados referentes a dureza do material em função do aumento da porcentagem de amido apresenta um aumento na dureza em função do amido independente da adição do agente expander. Isto sugere que o amido atuou como um reforço para o polímero de EVA e, portanto, aumentando a dureza do precursor. Os resultados de DSC indicaram uma boa estabilidade dos valores da temperatura de fusão e cristalinidade do EVA em função da adição de amido.

Os resultados de compressão mecânica destas espumas mostraram que a adição de amido ao EVA proporciona um aumento na resistência mecânica quando comparado à do EVA puro (SIMÕES, 2009).

2.1.3 Degradação de Polímeros

O termo “degradação de polímeros” em ciência e engenharia de materiais significa a cisão de moléculas, formação de grupos aromáticos, reticulação, etc, resultando desta forma em partículas menores de polímeros (BROWN, 1992). Ao sofrer degradação, o material polimérico tem sua estrutura química totalmente ou parcialmente modificada sob uma ação ambiental específica, resultando na perda de propriedades e na redução da sua vida útil. A degradação faz com que os polímeros sofram alterações em suas propriedades reológicas, com diminuição da viscosidade, devido à

diminuição de massa molar, perda de propriedades mecânicas, desenvolvimento de odor, alterações nos aspectos superficiais como amarelamento, desenvolvimento de fissuras, rachaduras, perda de brilho e perda de transparência (BORRELLY, 2002). Na maioria das vezes as reações de degradação acontecem de forma indesejável. Em outras palavras, formula-se um material com objetivos que sejam relacionados com alta durabilidade, ou vida útil prolongada, com aplicação de compostos poliméricos onde é levado em consideração o uso de configurações com correto emprego de aditivos anti-degradantes específicos, tais como estabilizantes e anti-oxidantes (RIBEIRO, 2004). Geralmente a degradação acontece como resultado de uma ação de agentes físicos, químicos e/ou abióticos, ou ainda pode ser causada por uma combinação de agentes degradantes envolvendo diversos mecanismos químicos e/ou mecânicos (RIBEIRO, 2004). O fenômeno degradativo pode advir por causas físicas, esforços mecânicos, como temperatura, radiação eletromagnética (geralmente ultravioleta) e radiação de alta energia; ou então por causas químicas, como hidrólise, ozonólise, oxidação, acidólise, etc. Geralmente, as causas ocorrem simultaneamente, sendo chamadas de termo-hidrolítica, termo-oxidativa, foto-oxidativa, etc (BORRELLY, 2002). Alguns materiais poliméricos são suscetíveis à degradação derivada da ação dos sistemas abióticos (intempéries), em que reações fotoquímicas que envolvem a radiação solar, o oxigênio atmosférico resultam em quebras de cadeias moleculares do material polimérico. Essas reações podem ser aceleradas por temperaturas elevadas ocasionadas pelo calor do Sol, pela presença de tensões aplicadas externamente ou tensões residuais de processamento ou até mesmo por gradientes de temperatura (TUTORN & WHITE, 2001).

O processo de degradação pode ter influência direta nas características que os polímeros apresentam, por exemplo, um polímero com alta cristalinidade, ou seja, com maior empacotamento das cadeias apresentará uma degradação mais lenta se comparado com um polímero de baixa cristalinidade. Polímeros amorfos tendem a degradar mais rapidamente, por apresentarem um menor empacotamento das cadeias (MOTTA et. al., 2002).

Na ruptura de cadeias, formam-se macro-radicais com reatividade elevada, resultando nas reações que geram ramificações, reticulações (pela proximidade das cadeias, uma cadeia pode reagir com outra, tornando o polímero termofixo), ou redução na massa molar e despolimerização, dependendo da estrutura molecular do polímero (RABELLO, 2000).

2.1.3.1 Degradação térmica

Cada polímero tem uma estabilidade térmica que depende da natureza dos grupos químicos presentes, que definem a energia das suas ligações. Quando a energia térmica, adicionada ao polímero, é superior à energia das ligações na molécula, na ausência de oxigênio, ocorre a degradação térmica, ruptura das ligações devido apenas à temperatura (BORRELLY, 2002). A estabilidade térmica, portanto, é uma característica do polímero e depende da natureza dos grupos químicos presentes, os quais definem a energia de dissociação das ligações (RABELLO, 2000).

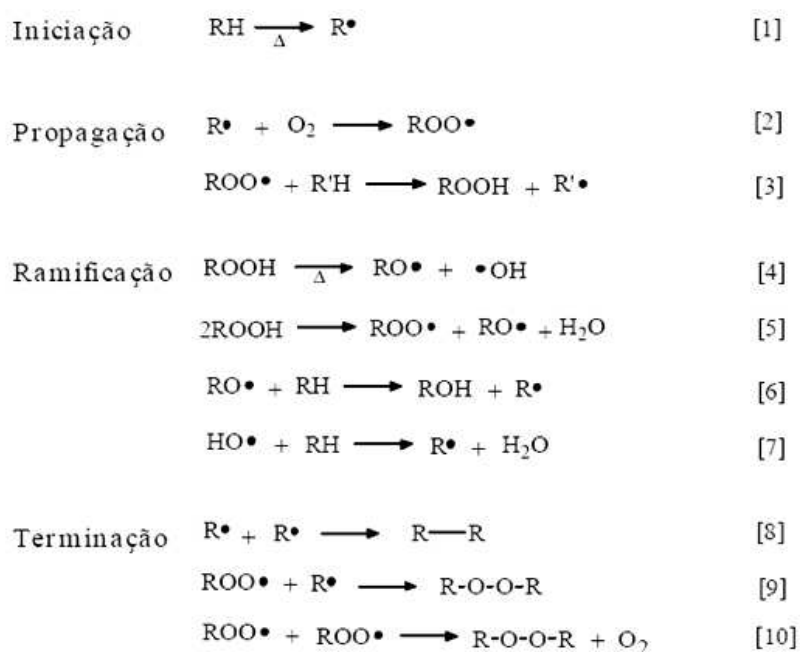
As características térmicas do polímero são levadas em conta no momento da escolha do uso que se fará deste polímero, para que ele atenda os requisitos de uso, e para que ele não degrade no processamento (BORRELLY, 2002). Para polímeros com baixa estabilidade térmica, principalmente no processamento em temperaturas elevadas, é obrigatório o uso de estabilizantes térmicos específicos, compatíveis com o mecanismo de degradação térmica do polímero a ser protegido (RIBEIRO, 2004).

2.1.3.2 Degradação oxidativa

A oxidação ocorre muito mais rapidamente sob temperaturas elevadas e é uma reação muito lenta à temperatura ambiente para a maioria dos materiais (Ribeiro, 2004). Este processo, que envolve a degradação, é de extrema importância, porque os danos sofridos pelo polímero durante o processamento a elevadas temperaturas podem levar a futuras deteriorações sob condições de oxidação. Muitos polímeros são susceptíveis ao ataque do oxigênio durante

o seu processamento e armazenamento. Na degradação oxidativa, há a formação de um radical orgânico que reage com o oxigênio, dando início a uma reação em cadeia que resultará nessa degradação. Isso acontece depois da retirada do hidrogênio pelos radicais livres. A degradação oxidativa de polímeros, portanto, acontece por mecanismos de radicais livres, consistindo de três importantes passos: a) Iniciação – etapa onde os radicais livres são produzidos através da iniciação térmica, fotoquímica ou mecânica; b) Propagação – etapa na qual o radical formado reage com oxigênio do ar criando um radical peróxido (ROO^\bullet); c) Terminação – nesta etapa o elemento reage com outra molécula abstraindo hidrogênio e criando novo radical. A molécula ROOH é lábil e se rompe facilmente, gerando novos radicais que se propagam e podem também se rearranjar. A Figura 1 mostra, de forma detalhada, todas as etapas de degradação oxidativa (RABELLO, 2007).

Figura 1 - Etapas de degradação oxidativa



(Fonte: Rabello, 2000).

Outro tipo de degradação é a degradação termo-oxidativa iniciada por processos térmicos na presença de oxigênio, depende de ligações existentes na molécula e dependente de grupos químicos (RIBEIRO, 2004).

Polímeros insaturados, como as borrachas, são prontamente oxidáveis, devido à apresentação de ligações duplas (BORRELLY, 2002). A oxidação de polímeros, geralmente, ocorre via radicais livres (RABELLO, 2000). A formação de radicais livres depende da absorção do oxigênio, da reação direta entre o oxigênio molecular e o polímero, e da temperatura (RIBEIRO, 2004).

2.1.3.4 Foto-degradação

O Sol emite uma radiação luminosa que gera calor (infravermelho) passando pelo espectro de luz visível, até o ultravioleta, causando reações químicas, geralmente iniciadas por radicais livres, que levam à degradação de materiais (Borrelly, 2002). A radiação ultravioleta (comprimento de onda entre 100 e 400 μm , correspondente a cerca de 5% da radiação solar) é uma das principais fontes causadoras de degradação de polímeros.

Quando há absorção dessa radiação por grupos específicos do polímero, aumenta a excitação eletrônica, que pode resultar em cisão molecular, formando radicais livres. Na presença de oxigênio e luz, característicos da foto-oxidação, haverá a indução a reações de degradação do polímero que o modificarão visualmente e prejudicarão as suas propriedades físicas e químicas (Borrelly, 2002; Ribeiro, 2004).

2.1.3.5 Biodegradação

Segundo Pedroti (2007) biodegradação é um processo conduzido por sistemas bióticos como: bactérias, fungos, enzimas, insetos, roedores, etc, com uma completa assimilação e desaparecimento do material, resultando em resíduos não tóxicos, orgânicos e seguros para o meio-ambiente. Nesse meio devem ser considerados todos os parâmetros físicos (temperatura, umidade e pH), a composição química da água, do ar e do solo, além dos parâmetros biológicos (ação dos animais, vegetais, macro e microorganismos) que se mostram interdependentes. Biodegradação, logo, não é decorrência apenas de uma simples ação de microorganismos, porque as condições nas quais eles

atuam estão relacionadas com todas as características do meio, é sim uma solução bastante propícia, uma vez que é menos agressiva ao meio ambiente por completar o ciclo de degradação beneficiando o solo com material rico em carbono e efeitos benéficos (Franchetti & Marconato, 2006; Rosa, 2003).

A biodegradação ocorre na fase inicial de foto-oxidação, já que os grupos carbonílicos formados nessa fase facilitam o ataque dos microorganismos. A biodegradação ocorre preferencialmente na superfície do polímero. A existência de água acelera o processo de biodegradação, visto que os microorganismos dependem da água para sua sobrevivência (Vasile & Seymour, 1993; Rosa & Pantano, 2003; Innocentni-Mei, 2005).

Em característica definida por pesquisadores, os polímeros biodegradáveis quando degradados, devem ser fragmentados ou convertidos a compostos orgânicos mais simples, por via aeróbia ou anaeróbia, mineralizados e re-inseridos aos ciclos elementares tais como o do carbono, do nitrogênio e do enxofre (Camargo, 2003; Rosa, 2003).

Existem muitos mecanismos diferentes de degradação que se combinam na natureza para degradar polímeros. A degradação microbiológica pode ocorrer através da ação de enzimas ou de produtos, tais como ácidos e peróxidos, secretados por microorganismos (bactérias, fungos, etc.) (Franchetti e Marconato 2006; Rosa & Pantano Filho 2003).

Duas fases ocorrem no processo de degradação microbial do polímero: primeira, uma despolimerização ou etapa de ruptura da cadeia, e segunda, mineralização. A primeira etapa normalmente ocorre fora do organismo devido ao tamanho das cadeias poliméricas e a natureza insolúvel de muitos polímeros. Enzimas extra-celulares são responsáveis por esta etapa, agindo tanto dentro (quebrando as ligações internas da cadeia do polímero) como fora (quebra seqüencial em monômeros na cadeia principal). Na segunda fase do processo de degradação os microorganismos utilizam a energia aglomerada para o seu desenvolvimento. Uma vez formados fragmentos suficientemente pequenos de monômeros, eles são transportados para o interior da célula onde são mineralizados (Innocentni-Mei & Mariani, 2005). Os produtos desse processo são gases (ex., CO₂, CH₄, N₂, H₂), água, sais minerais e biomassa.

Muitas variações desta visão geral do processo de biodegradação podem aparecer, dependendo do polímero, dos organismos e do ambiente. Apesar disso, sempre terá, em um estágio ou outro, o envolvimento de enzimas (Franchetti e Marconato 2006).

Em conclusão, a biodegradação de materiais não dependerá somente da estrutura química do polímero, mas também da presença de sistemas microbiológicos. A atividade microbiana e a biodegradação são influenciadas: pela presença de microorganismos, disponibilidade de oxigênio, disponibilidade de água (umidade), temperatura e química do meio.

2.2 REVISÃO DE LITERATURA – ESPECÍFICA

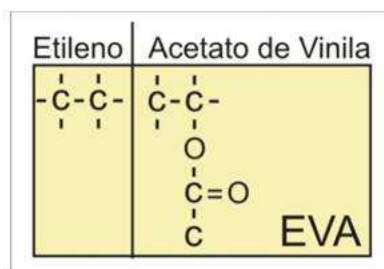
2.2.1 Copolímero de Etileno-Acetato de Vinila – EVA

O copolímero de EVA é obtido através do processo de copolimerização dos monômeros de acetato de vinila e etileno em um sistema de alta pressão. Os EVA's utilizados na indústria de calçados, em geral, possuem teores de acetato de vinila variando entre 18% e 28% (Zattera et. al., 2005). Essa resina possui compatibilidade com diferentes termoplásticos e cargas inorgânicas. Apresenta bom conjunto de propriedades mecânicas, especificamente no que se refere à resistência das intempéries, ao impacto e a baixas temperaturas. O EVA é amplamente usado na indústria calçadista, na confecção de placas expandidas para uso em solados, palmilhas e entressolas (Zattera, 2005). O EVA-19 (o número indica o teor de percentual de acetato de vinila no copolímero) é usado na confecção de brinquedos, móveis e brindes injetados.

O EVA é um polímero amorfo e de fácil reticulação, devido a sua composição inicial conter agentes reticulantes (Vargas, 2004; Zattera, 2005). O teor de reticulação e a capacidade de reciclagem de um composto de EVA são em função do teor de acetato de vinila (VAc) presente no copolímero. Quanto maior o teor de VAc, maior a facilidade de reticulação da composição e menor a sua capacidade de reprocessamento direto.

As unidades de repetição dos polímeros individuais e do copolímero de etileno acetato de vinila são mostradas na Figura 2.

Figura 2 - Estrutura do copolímero etileno acetato de vinila. Monômeros formadores e copolímero.



2.2.1.1 Composto de EVA

O composto de EVA utilizado na indústria calçadista é fundamentalmente constituído de: a) resina de EVA; b) agente reticulante; c) agente de expansão, d) lubrificante; e) cargas e ativadores (ROLIN, 1999; ZATTERA, 2005).

O teor de acetato de vinila no copolímero é escolhido de acordo com a aplicação a que se destina o produto. Conforme ilustrado na Figura 3, o teor de acetato de vinila no copolímero determina se o comportamento do polímero será plástico ou elastomérico. O elevado índice de acetato de vinila influencia diretamente a temperatura de fusão cristalina, de modo que, quanto menor o teor de acetato de vinila no material maior a T_m (SIMÕES, 2009).

Figura 3 - Comportamento do material em função do Teor de Acetato.



O EVA tem boa compatibilidade em misturas com borracha natural e SBR. É comum a adição de agentes de cura em formulações de EVA expandido. Nestes casos, é importante que o agente de cura adicionado à formulação seja adequado aos polímeros e ao processo de mistura utilizado. Dependendo da dosagem de agentes expansores, o EVA pode ser obtido na forma maciça ou expandida. A obtenção de compostos expandidos permite a utilização do composto de EVA nas indústrias de calçados, tanto no setor esportivo quanto no de sandálias termoformadas e de sapatos casuais. O EVA expandido também é usado na fabricação de outros artefatos como cintos, adesivos, bóias, bolas e etc (ZATERRA, 2005; MOREIRA et. al., 2003, OLIVEIRA et. al., 2004).

Placas expandidas podem ser obtidas utilizando EVA's com teores de acetato de vinila variando entre 18% e 28%. Em geral, placas expandidas com boa processabilidade e alta versatilidade são obtidas com o uso de EVA com

teor de acetato de vinila em torno de 19% e índice de fluidez de 3,0 g/10min. Igualmente aos polietilenos, que são partes constituintes do EVA, copolímeros de etileno-acetato de vinila podem apresentar valores do índice de fluidez variados em função de aditivos para adequar sua aplicação (ZATERRA, 2005; MOREIRA et. al., 2003). Por exemplo, EVA's para uso como adesivos devem apresentar elevada fluidez. Na Tabela 1, a dureza e o índice de fluidez do EVA são apresentados em função do teor de acetato de vinila no copolímero.

**Tabela 1. Dureza em função do Teor de Acetato Fonte: Brasken S/A, 2007.
*grades mais usadas em calçados.**

Acetato de vinila (%)	Dureza (SHORE A)	Índice de Fluidez g/10min
15	43	1,5
15	41	2,5
15	40	8,0
18*	40	2,5
18	38	8,0
25	40	2,0
28*	34	6,0
28	30	24,0

Por se tratar de um material com propriedades elastoméricas, o processamento de compostos de EVA é semelhante ao empregado na fabricação da borracha. Neste processo, os materiais são misturados em cilindros abertos ou em misturador interno. Pré-formas são obtidas em calandras, moldagem e cura realizadas em prensas, a temperatura de moldagem fica em torno de 170°C. As dimensões das placas são pré-determinadas. Após a moldagem por compressão, ocorre a etapa de corte para obtenção do produto, e é nesta fase onde são gerados a maior quantidade de resíduos. Produtos ou peças moldadas e expandidas também podem ser obtidos por injeção.

2.2.1.2 Propriedades mecânicas das resinas de EVA

O EVA é um material basicamente amorfo e suas propriedades mecânicas são determinadas pelo teor de acetato de vinila e pelo seu peso molecular. As resinas de EVA são caracterizadas pela sua flexibilidade elevada à temperaturas ambientes, e sua alta resistência à flexão dinâmica. O aumento do teor de acetato de vinila diminui a cristalinidade das moléculas de EVA, o que provoca aumento da flexibilidade e redução das suas propriedades mecânicas como dureza, rigidez e resistência à ruptura, propriedades essas importantes para aplicações em palmilhas. Com um teor mais baixo de VAc, o teor de etileno no EVA aumenta e conseqüentemente aumentam a dureza e a resistência à tração, tornando um material menos elástico e com propriedades mais direcionadas para uso em solados de calçados. A Tabela 2 mostra uma comparação da densidade, resistência à tração, alongamento na ruptura e dureza de EVA's com teores de acetato de vinila com características plásticas e elastoméricas (CHÁVEZ, 2007).

Tabela 2. Características do EVA em função do teor de VAc

Propriedades	Norma	Unidade	Teor de Acetato de Vinila (% em peso)							
			5	9	19	19	19	19	28	28
MFI	ASTM D 1238	g/10min 190 °C	1	2	2	6	30	150	7	28
Densidade	ASTM D 638	g/cm ³	0,92	0,93	0,94	0,94	0,94	0,94	0,95	0,95
Resistência tração	ASTM D 638	kgf/cm ²	180	200	200	195	120	70	195	105
Alongamento	ASTM D 638	%	620	700	800	800	800	700	1000	1000
Dureza	ASTM D2240	Shore A	95	93	90	89	85	75	80	77
Temperatura de Fusão	DSC	°C	104	98	85	84	84	82	75	70
Ponto Vicat	ASTM D1525	°C	85	80	59	55	46	37	38	33
Ponto de Anel/bola	ASTM E 28	°C					115	95	145	115

Fonte: Braskem – Informe Técnico – 2002 (Chávez, 2007).

2.2.2 Reciclagem do EVA

Quanto à reciclagem, como os resíduos de composto de EVA não são biodegradáveis em curto prazo, requerem extensas áreas para armazenamento e descarte nos aterros sanitários, o que acaba por comprometer o meio ambiente.

Existe uma reconhecida necessidade de se desenvolver tecnologias apropriadas para a reciclagem de resíduos de EVA em decorrência das múltiplas formulações desenvolvidas pelos diversos transformadores e pela ausência de legislação que estabeleça normas de fabricação; acrescenta-se o fato de que estes materiais são produzidos na forma expandida, o que exige a necessidade de uma operação para aumentar o volume e diminuir a densidade. A maioria dos resíduos de EVA é proveniente da indústria calçadista, que é a maior geradora de resíduos de EVA existentes nos aterros e galpões (ROLIN, 1999). Em 1993, tentando acompanhar as tecnologias de reaproveitamento e desenvolvimento de reciclagem de EVA, a MAISON® Indústria de artefatos de cimento LTDA criou um processo que utiliza sobras e aparas de EVA como agregado volumétrico na confecção de argamassas e concretos para construção civil, com o objetivo de substituir a brita natural. Este projeto surgiu com base numa pesquisa que buscava caracterizar resíduos de EVA. Com o material final obtido, foram realizados vários ensaios mecânicos como: compressão simples, dilatação, retração, absorção acústica, e os resultados foram favoráveis à aplicação do resíduo de EVA na confecção de artefatos de cimento. Outro exemplo de reciclagem de EVA é o de empresas como a Gueto Eco design, que transforma os resíduos de EVA em novos produtos como pufes de EVA. Os resíduos utilizados são da empresa Suljet. Tais resíduos são reaproveitados na forma que são fornecidos, valorizando-os como matéria-prima e fazendo com que sejam a essência dos produtos. Este tipo de ação estimula ainda mais a consciência ecológica e a prática da reciclagem. E essa visão proporciona o crescimento em tecnologias de desenvolvimento e reaproveitamento de materiais (VELHO, 2007).

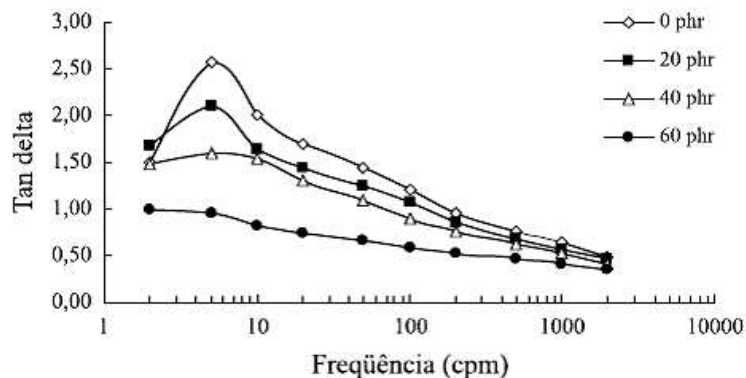
2.2.3 Compostos a Base de resíduo de EVA

O resíduo de etileno co-acetato de vinila (EVA) proveniente da indústria calçadista apresenta um grande potencial de utilização em composições elastoméricas, com amplo espectro de propriedades físicas (OLIVEIRA et al., 2004). O agente de reticulação (peróxidos orgânicos) tem o objetivo de formar ligações cruzadas no interior da matriz para impedir a saída do gás dos agentes expansores (CHAVÉZ, 2007; SIMÕES 2009). Cargas inorgânicas (carbonato de cálcio, caulim, etc) também são adicionadas ao material e tem como objetivo melhorar as propriedades mecânicas como abrasão, rasgamento e resistência à tração. Óleos de processo (óleo naftênico) completam a formulação com objetivo de melhorar a mobilidade das cadeias poliméricas, além de lubrificante e pigmento.

Oliveira et al. (2004) desenvolveram uma pesquisa visando o reaproveitamento dos resíduos de EVA de forma racional através do uso deste resíduo como carga em composições de borracha natural (NR). O teor de resíduo de EVA na composição de borracha variou entre 0 e 60 pcr (partes por cem de borracha). O efeito do resíduo no material virgem foi avaliado através do acompanhamento das propriedades reológicas e dinâmicas determinadas em analisador de processamento de borracha (RPA), e das propriedades físicas (dureza) e mecânicas (tração). O material também foi caracterizado por microscopia eletrônica de varredura (MEV). O resíduo de poli (etileno-co-acetato de vinila) (EVAR) empregado naquele estudo tinha as seguintes características: teor de acetato de vinila (VAc) 18%; teor de gel 65% e densidade 0,989 g/cm³.

Observou-se que o EVAR tem influências significativas quando adicionado ao material virgem (Borracha Natural). Constatou-se que há um aumento na viscosidade das composições. A Figura 4 mostra que a tangente de perda diminui à medida que aumenta a quantidade de material reciclado, o que implica numa redução na mobilidade das cadeias de borracha Natural (NR).

Figura 4 - Redução da tangente de perda em relação ao aumento de pcr de Composto de EVAR

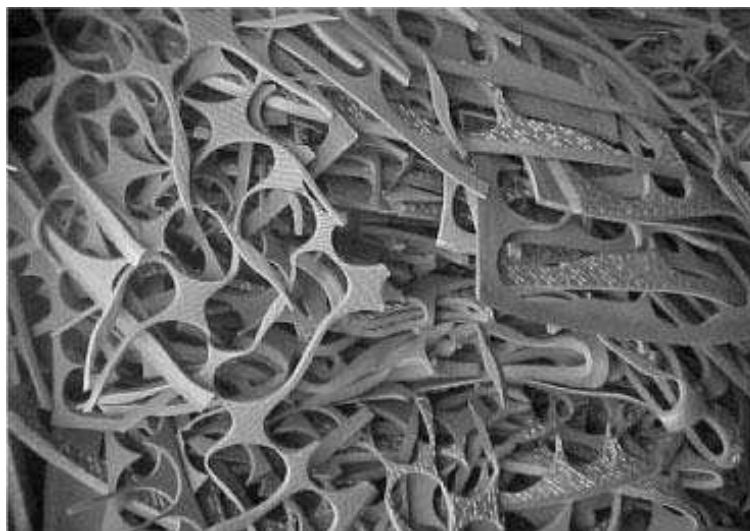


(Fonte: OLIVEIRA, 2004).

Este comportamento foi atribuído à natureza reticulada do material reciclado e a presença de cargas inorgânicas. A dureza do composto e o módulo de relaxamento aumentaram com maiores teores de EVAR, o que é resultado da redução na elasticidade do sistema já que, com o aumento de EVAR, a quantidade de material virgem (NR) diminui. A tensão de ruptura permaneceu inalterada até um teor de 40pcr de material reciclado, diminuindo ligeiramente a maiores teores de EVAR. O alongamento na ruptura diminui gradativamente com o aumento no teor de resíduo. Concluiu-se que o material reciclado (EVAR) atua como carga de enchimento ou não reforçante na matriz de NR (material virgem), com pequena redução nas propriedades mecânicas (OLIVEIRA, 2004).

Zattera et al. (2005) investigaram a viabilidade da reciclagem mecânica do resíduo de EVA e caracterizaram as propriedades mecânicas dos resíduos de chapas expandidas oriundas da indústria calçadista. A Figura 5 ilustra a forma (aparas) dos resíduos de EVA oriundos da indústria calçadista.

Figura 5 - Resíduos de placas expandidas provenientes da indústria calçadista



(Fonte Zattera, 2005).

Em conclusão Zattera (2005) afirma que o EVA apresenta maior valor do alongamento na ruptura e de resistência ao impacto e menor módulo de elasticidade quando comparado ao PEBD de mesma massa molar. Para fins de comparação foram utilizados dois tipos de EVAR, oriundos da indústria calçadista, com teores de acetato de vinila (VAc) de 18% e 28%. Os resíduos foram aglomerados e as amostras (EVA virgem e EVAR) foram moldadas por compressão a 160°C na forma de placas com espessura de 3,2 mm. Nesta pesquisa, os corpos de prova nas dimensões preconizadas pelas normas ASTM foram manufaturados para determinação da dureza (D2240), resistência à tração (D638) e ao impacto (D256) destes sistemas. Os resultados das propriedades mecânicas do EVA resíduo demonstraram que este material apresenta maior rigidez quando comparado ao EVA virgem, com maiores valores de módulo elástico e de dureza, e menores valores de alongamento na ruptura.

Dependendo da aplicação, compósitos de EVA com níveis de reticulação distintos são necessários. A reação de reticulação ocorre nos grupos acetato de modo que, quanto maior o teor de acetato, maior o potencial de reticulação e mais rígido se torna o material. A perda de acetato livre,

resultado deste processo, fica em torno de 30% em relação ao EVA virgem (ZATTERA, 2005). Outra pesquisa envolvendo a mistura de resíduo de EVA, EVA virgem e polietileno de baixa densidade que visa principalmente o reaproveitamento de resíduo de EVA proveniente da indústria calçadista, mostrou-se bastante satisfatório em relação ao desempenho do material obtido. As misturas foram preparadas na proporção de 70/30% para a matriz de EVA/PEBD e variando a composição de 10% a 50% do EVAR. Os ensaios de tração e de dureza foram realizados. Os resultados de dureza mostraram que esta propriedade está relacionada com a matriz polimérica e não com a porcentagem de resíduo. Já no ensaio de resistência a tração, houve um aumento na tensão de ruptura, diminuição da deformação na ruptura e um aumento na rigidez com o aumento do teor de EVAR na mistura. A compatibilidade interfacial entre os elementos do sistema e as propriedades resultantes aponta para uma formulação aplicável em injeção de solados. Este material foi direcionado a um teste piloto em uma indústria calçadista, uma vez que o solado injetado com essa mistura obteve um bom acabamento superficial (ZATTERA, 2005).

Silva (2008) propôs o reaproveitamento de resíduo de EVA em composições virgens de EVA (matriz) e carga mineral com objetivo de produzir um material ambientalmente correto para utilização na indústria calçadista. Foram incorporados diferentes teores (10, 20 e 30% EVAR) de resíduo de EVA em uma matriz de EVA virgem contendo 10 e 20% de CaCO_3 . Os resultados foram avaliados em relação ao teor de resíduo e da carga mineral. Verificou-se um aumento na rigidez, módulo, tensão de ruptura, dureza e coeficiente de atrito com o teor de resíduo e carga mineral. Esse conjunto de atributos resultou em um material satisfatório para aplicações em solados de calçados.

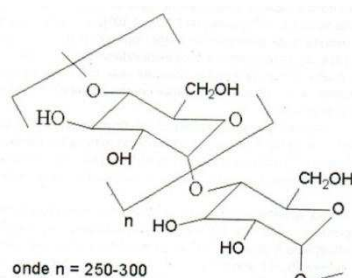
2.2.4 Amido

Atualmente a ciência desenvolve materiais derivados de fontes renováveis com intuito de substituir os materiais sintéticos derivados de petróleo. Dentre os materiais renováveis, o amido ocupa um espaço

significativo nas composições desenvolvidas e em pesquisas de áreas distintas, como alimentícia e cosmética. As propriedades plásticas e processabilidade deste material favorecem a sua mistura em diferentes composições contendo material sintético. O amido é sintetizado por plantas na forma de grânulos de variados tamanhos. Tanto as dimensões dos grânulos quanto suas propriedades dependem do tipo de planta (mandioca, milho, batata, etc.) que o gerou (SOUZA, 2000; CORRADINI, 2005).

O amido é composto por duas macromoléculas: amilose e amilopectina. A primeira, mostrada na Figura 6, tem estrutura linear e cristalina e compõe o amido na ordem de 15 a 25%. A amilose é solúvel em água a uma temperatura em torno de 80° C.

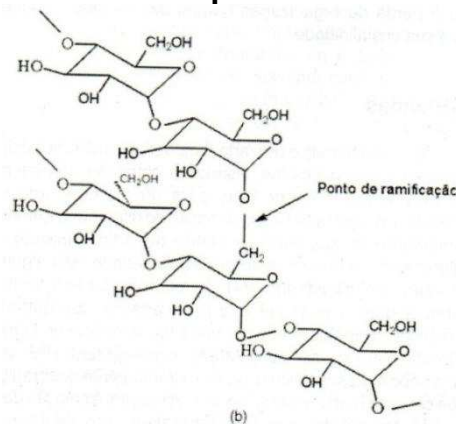
Figura 6 - Estrutura molecular da amilose



(Fonte: ROSA e PANTANO, 2003).

A segunda, por amilopectina (Figura 7), é um polímero ramificado e insolúvel em água fervente (ROSA, 2003; CORRADINI, 2005).

Figura 7 - Estrutura química da amilopectina



(fonte: ROSA e PANTANO, 2003)

As partículas de amido apresentam birrefringência quando observadas em microscópio óptico de luz polarizada, o que significa que apresentam um razoável grau de organização molecular. A amilopectina forma estruturas helicoidais duplas, que, por sua vez, são estabilizadas através de pontes de hidrogênio entre grupamentos hidroxila. Essa configuração resulta nas formações cristalinas dos grânulos de amido. A fração amorfa do amido é constituída pelas cadeias de amilose e pelas ramificações de amilopectina (SOUZA, 2000; FANG et al. 2002; CORRADINI, 2005).

2.2.4.1 Processo de obtenção do Amido Termoplástico e Características.

Para obtenção do amido termoplástico é necessário que as ligações da estrutura semicristalina dos componentes sejam destruídas. Portanto, o amido passa por um processo de transformação, denominado de gelatinização. Esse processo corresponde à transformação do amido granular em pasta viscoelástica. Os grânulos quando submetidos ao aquecimento e na presença de excesso de umidade ou glicerol, incham até se romperem, e com isso, há uma destruição da ordem molecular e mudanças irreversíveis em suas propriedades. A temperatura onde esse processo ocorre é denominada de temperatura de gelatinização. Esse processo ocorre em temperaturas entre 90°C e 180°C, sob efeito de forças de cisalhamento, obtendo-se um material amorfo o qual é denominado de amido termoplástico (TPS). O processo de plastificação pode ser realizado em equipamentos convencionais de processamento de polímeros como injetoras, extrusoras, misturadores internos, etc (ROSA & PANTANO, 2003; SOUZA, 2000; FANG et al, 2002, CORRADINI, 2005).

No resfriamento do amido ocorre a formação de estruturas cristalinas devido à recristalização da amilopectina e cristalização da amilose, apesar de essa última não apresentar cristalinidade em seu estado primário. Há uma tendência do amido a cristalização e isso afeta diretamente suas propriedades específicas (CORRADINI, 2005).

O amido contém algumas características peculiares com referência ao processamento e obtenção. Essas características dependem das condições a que este material é submetido, teor de amilose e teor de amilopectina, bem como a porcentagem de plastificante. Gomes (2006) afirma que, com o aumento no teor de plastificante o amido torna-se menos susceptível à degradação. Amidos com teores distintos de amilose/amilopectina apresentam comportamentos reológicos diferentes. Corradini (2005) observou que o torque obtido para o amido regular, contendo 72% de amilopectina, estabiliza em torno de 12 N.m após dois minutos, e para o amido contendo 100% de amilopectina o torque estabilizou em 5 Nm, indicando que a viscosidade do amido diminui com maiores teores de amilopectina. Geralmente, as características reológicas dos polímeros são influenciadas pela massa molar e sua organização, ramificações, etc.

2.2.4.2 Característica de compostos contendo amido

Na literatura ainda há relativamente poucas pesquisas desenvolvidas com base em blendas contendo amido e a grande maioria dos estudos refere-se ao uso de amido termoplástico como matriz. Gomes (2006) investigou blendas contendo PET e amido termoplástico. O autor concluiu que para as blendas contendo amido na matriz de PET, os valores das propriedades mecânicas obtiveram uma redução de 80% para tração na ruptura, 20% para o alongamento na ruptura, e 25% para o módulo de elasticidade.

A maioria dos compósitos desenvolvidos com fins de biodegradabilidade encontrados na literatura tem o amido termoplástico utilizado como matriz e fibras naturais utilizadas como reforço.

Em uma composição contendo amido como matriz e fibra de sisal como reforço os resultados apontam para o esperado, que ao diminuir 30% a quantidade de amido no sistema o compósito obtém um aumento de mais de 50% nos valores de módulo de elasticidade e tensão na ruptura. E no alongamento uma diminuição significativa nos valores para compostos contendo 30% de fibra de sisal (CORRADINI, 2008).

No desenvolvimento de um composto utilizando amido como matriz, glicerol como plastificante e fibras de rami como reforço, Muller (2009) confirma os resultados obtidos em outras pesquisas e diz que os ensaios mecânicos indicaram boas propriedades para os materiais compósitos, e valores inferiores para 100% de amido termoplástico. Isto indica a necessidade de utilização de reforço para aplicações que exijam alguma resistência mecânica. A autora afirma em conclusão que o uso de amido termoplástico puro (sem a adição de cargas) é favorável em aplicações onde a resistência mecânica não seja o fator decisivo, como em revestimentos (que tenha como base estrutural outro material), sacos de lixo, utensílios descartáveis, sacos para mudas de plantas, embalagens para envolver alimentos com vida de prateleira curta, entre outros. Em uma pesquisa semelhante utilizando amido termoplástico como matriz e fibras de bananeira como reforço, Bastos (2007) obteve resultados aproximados. Os resultados de uma composição contendo unicamente o amido termoplástico foram confrontados com uma composição contendo amido e 1% de fibra de bananeira. As propriedades mecânicas foram analisadas e os valores de resistência a tração foram elevados de 4,4 MPa para 4,5 MPa com a adição de fibra. O Módulo de Young subiu de 0,47 MPa para 0,50 MPa com 1% de fibra e o alongamento diminuiu igualmente as pesquisas encontradas na literatura de 92,2% para 51,3%.

Portanto, compósitos contendo menores teores de amido termoplástico apresentam valores de módulo elástico e tensão de ruptura superiores e uma diminuição nos valores de alongamento na ruptura inferiores aos da matriz. Todos os autores mencionados afirmam que a adição de amido em compostos contribui para biodegradação, visto que o amido é um carboidrato e alimento para fungos e bactérias .

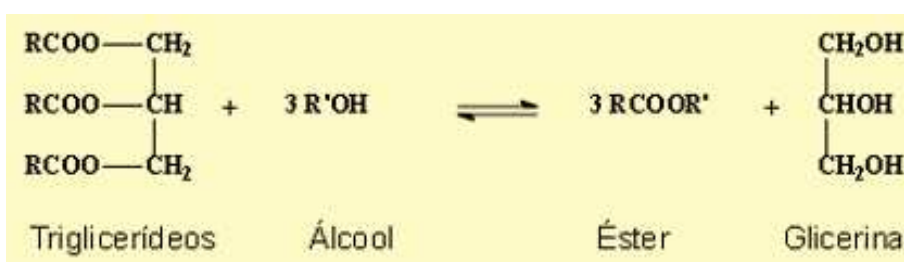
Em pesquisa específica sobre a influência do amido na biodegradação de compostos poliméricos, Pellicano (2009) afirma que o amido atua como carga inerte ao composto, mas que favorece uma biodegradação mais acelerada.

2.2.4.3 Reações Específicas entre o Amido e a glicerina bruta

Uma pesquisa desenvolvida pela empresa Kehl demonstra um fenômeno interessante entre estes dois componentes. Com intuito de desenvolver um composto que possivelmente pudesse substituir o isopor, kehl formulou um material produzido a partir de biomassa. A síntese deste composto envolve três etapas: duas esterificações, a primeira entre a glicerina do óleo de mamona e o amido, e a segunda com óleo de soja. O polioliol é o produto final obtido e reage ainda com um isocianato (NCO) para que se chegue a uma espuma poliuretana biodegradável a bioespuma.

O fenômeno da esterificação é um processo reversível, obtendo como produto principal um éster específico. A reação de transesterificação é uma reação química que ocorre entre um álcool e um éster ou entre um ácido, sempre formando um novo éster. A Figura 8 representa uma reação de transesterificação de um triglicerídeo com um álcool, obtendo-se como produtos o éster e a glicerina. A glicerina purificada é um plastificante natural do amido (CORRADINI, 2005).

Figura 8 - Esquema geral de uma reação de transesterificação de triglicerídeos com álcool



(Fonte: EMBRAPA, 2011).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste item serão apresentados os materiais utilizados, a metodologia empregada na classificação do resíduo, preparação e processamento da mistura, confecção das amostras, análises das propriedades e caracterização do material proposto. Para facilitar o entendimento do uso de cada material será mostrado um breve detalhamento destas composições. Os resultados alcançados nesta pesquisa serão comparados com os resultados de uma pesquisa anterior (SILVA, 2008) realizada nos laboratórios da UFCG, aqui codificada de amostra do **TipoA** cuja composição apresenta teores de resina virgem variando de 50% a 90%, carga mineral (CaCO_3) variando entre 10% e 20% e resíduo de EVA variando de 10% a 30%. Todas essas composições contém 2phr de óleo naftênico.

Na pesquisa atual foram propostos duas formulações de materiais. A primeira codificada como **TipoB (B1, B2, B3, B4, B5 e B6)**, apresenta composição análogas a do **TipoA**, com teores de resina virgem de EVA variando de 50% a 90%, sendo que nesta, o percentual de carga mineral foi substituído pela carga vegetal (amido) variando em 10% e 20% e o resíduo de EVA variando de 10% à 30% e os 2pcr de óleo naftênico substituído por 2pcr de **glicerina bruta** obtida através do processo de transesterificação do óleo de Mamona. As amostras do TipoB tem o objetivo de gerar referência para os resultados obtidos nas composições do **TipoBIO**. A segunda composição é constituída unicamente de material biodegradável e resíduo de EVA e codificada como amostras do **TipoBIO (BIO10, BIO30 e BIO50)**, onde o teor de amido variou de 10, 30 e 50% respectivamente e 2pcr de glicerina.

3.1 Materiais

Nesta investigação foram utilizados os seguintes materiais:

3.1.1 Resina de EVA virgem (EVA)

O EVA foi utilizado em formulações do **Tipo A e B**. As propriedades do Copolímero Etileno-acetato de vinila - (Grade EVA 12) empregado nesta pesquisa, produzido e doado pela BRASKEM S/A, estão apresentadas na Tabela 3. E

Tabela 3. Propriedades da resina de EVA 12

	Propriedades Físicas	Método ASTM	Valor Típico	
RESINA	Teor de Acetato de Vinila	Politeno (1)	12%	%
	Índice de Fluidez (2.16kg/190 °C)	ASTM D 1238	0,30	g/10min
	Resistência à quebra Sob Tensão Ambiental	STM D 1693	>300	h/F50
	Ponto de Fusão	DSC (1)	95,0	°C
	Temperatura de Fragilidade	ASTM D 746	<-50	°C
FILME	Ponto de Amolecimento Vicat	ASTM D 1525	73,0	°C
	DM		6,4	MPa
	DT		5,9	MPa
	Resistência ao Rasgo	D1922		
	DM		0,77	gf/um
	DT		3,10	gf/um
	Resistência ao Impacto F50	D1709/A (2)	**	gf/μm
	Brilho	D2457	53,0	%
	Opacidade	D1003	10,4	%
	Coeficiente de Fricção Dinâmico (COF)	D1894	> 1,0	-

(Fonte: BRASKEM S/A, 2007).

3.1.2 Resíduo de EVA (denominado de EVAR)

O EVAR utilizado nesta pesquisa foi fornecido pela indústria de calçados AZALÉIA. As aparas de EVAR foram moídas ainda na fábrica e fornecidas na forma de pó. A distribuição granulométrica do resíduo foi determinada nos laboratórios da UFCG.

3.1.3 Amido

Nas composições do **TipoB** e do **TipoBIO** foi utilizado um amido solúvel P.A produzido pela VETEC Química Fina LTDA em grau analítico cuja estrutura química e propriedades são mostradas na Figura 9 e na Tabela 4:

Figura 9 - Estrutura do Amido

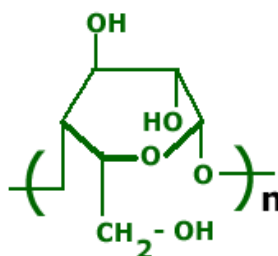


Tabela 4 - Propriedades do amido solúvel

Solubilidade	Passa no Teste
pH da Solução a 2%/25°C	5,0 – 7,0
Resíduo após ignição	Máx. 0,04%
Sensitividade	Passa no teste
Densidade	0,6
Temperatura de auto-ignição	410°
Temperatura de Degradação	330°
Temperatura de Gelatinização	Acima de 75°C

(Fonte: Vetec Química Fina LTDA)

3.1.4 Óleo Lubrificante

O óleo utilizado no processamento de amostras do **TipoA** conhecido como óleo de processo é proveniente de fonte não renovável, e tem por objetivo diminuir o atrito entre as cadeias poliméricas facilitando o processamento das composições. Foram colocados 2phr de óleo para cada 60g de produto. Nesta pesquisa foi utilizado um óleo do tipo naftênico de especificação NH20, fornecido pela PETROBRAS – Petróleo Brasileiro S.A (SILVA, 2008). As especificações técnicas estão nos anexos.

3.1.5 Glicerina Bruta

Para aumentar a porcentagem de materiais provenientes de fontes renováveis nas composições do **TipoB** e do **TipoBIO**, e também com objetivo de melhorar a mobilidade das composições, foi utilizado 2 phr de glicerina bruta derivada do processo de transesterificação do óleo de mamona. É um produto não inflamável, inerte e de origem vegetal. As características deste óleo são apresentadas na Tabela 5, de acordo com o certificado de análises em anexo.

Tabela 5 - Propriedades físico-químicas da Glicerina Bruta (Fonte: Comanche Clean Energy Anexo)

Características	Unidade	Resultado
Umidade	ppm	2212
Densidade	g/ml	1,066
Metanol	%massa	3,39

3.1.6 Solo Simulado

O solo simulado utilizado para o ensaio de biodegradação foi baseado na norma ASTM G 160-03; foram coletadas as seguintes quantidades para compor o solo simulado:

- 10,0 kg de esterco de cavalo, coletado no Haras Intermares nas proximidades da praia Ponta de Campina no bairro de Intermares no município de Cabedelo-PB.

- 10,0 kg de areia grossa, que foi recolhida no Rio Paraíba na cidade de Santa Rita - PB

- 10,0 kg de solo fértil com baixo teor de argila que foi coletado em uma fazenda nas proximidades de Campina Grande-PB.

Estes solos foram encaminhados para análise química no Laboratório de Irrigação e salinidade de Engenharia Química da UFCG.

3.2 Métodos

3.2.1 Coleta do EVAR:

Os resíduos triturados do composto de EVA foram recebidos da empresa AZALÉIA e deixados secar ao ar livre em temperatura ambiente e posteriormente classificado.

3.2.2 Classificação granulométrica do EVAR

O EVAR (1 kg) foi separado por peneiramento vibratório em peneiras 50, 80, 100 e 200 mesh com tempo de peneiramento de 40 minutos / kg. A massa da fração retida em cada peneira foi determinada.

3.2.3 Coleta das amostras para caracterização do EVAR

Amostras com 60g do resíduo passante na peneira de 100 mesh foram encaminhadas para as seguintes análises:

3.2.3.1 Microscopia ótica do EVAR

A microscopia ótica do material foi realizada no Instituto de Química de Araraquara da UNESP. O equipamento foi o microscópio óptico Leica DMR, acoplado a uma estação de captura e análise de imagens com software Leica Qwin.

3.2.3.2 Densidade aparente do EVAR

Na determinação da densidade dos resíduos, foi utilizado o cálculo da densidade aparente de sólidos granulados. A densidade (ρ) foi medida através da equação (1). O seu dimensionamento consistiu na medida do diâmetro e espessura de cada amostra, com o uso de 62 μm com precisão de 1×10^{-2} mm e também na medida da massa, com a utilização de uma balança eletrônica de precisão modelo HS4.

$$P \text{ (g/cm}^3\text{)} = m \text{ (g)} / v \text{ (cm}^3\text{)} \quad (1)$$

onde m é a massa do corpo e v o volume.

3.2.3.3 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A determinação da composição química foi realizada por espectroscopia na Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da UFCG com o espectômetro modelo Spectrum 400FT Mid-IR PerkinElmer, operando na faixa de comprimento de ondas de 400 a 4500cm^{-1} .

3.2.3.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada de todas as amostras sob fluxo de nitrogênio, nas seguintes condições:

- Faixa de temperatura: 20°C – 600°C
- Razão de aquecimento: 10°C/min

- Massa de amostra: \approx 6 mg
- Fluxo de Nitrogênio: 50 mL/min

As temperaturas de degradação térmica foram determinadas através dos picos das derivadas das curvas de perda de massa. As curvas termogravimétricas foram obtidas em uma termobalança, marca TA Instruments, modelo SDT 2960 - Simultaneous DSC/TGA/DTA.

3.2.3.5 Determinação do teor de reticulação do EVAR e EVA e do teor de carga mineral

O teor de reticulação do EVAR e do EVA foi determinado segundo a norma ASTM D 2765 -84. A análise foi realizada introduzindo-se aproximadamente 0,3 g do EVAR e EVA com tamanho de partículas entre 30 e 60 mesh em um envelope de papel filtro fechado, disposto no interior de um balão volumétrico contendo xileno P.A., o qual foi mantido sob ebulição durante 12 horas. Decorrido este tempo, o envelope foi removido do interior do balão e seco em uma estufa operando a 50°C por 72 horas e posteriormente pesado. A Figura 10 mostra o aparato experimental que foi montado no laboratório de Processamento de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – UFCG.

O teor de carga mineral do resíduo de EVAR foi determinado por calcinação a 600°C por um período de 1h em uma mufla. Os dados reportados referem-se a uma média de quatro ensaios, contendo 4 gramas de resíduo por amostra.

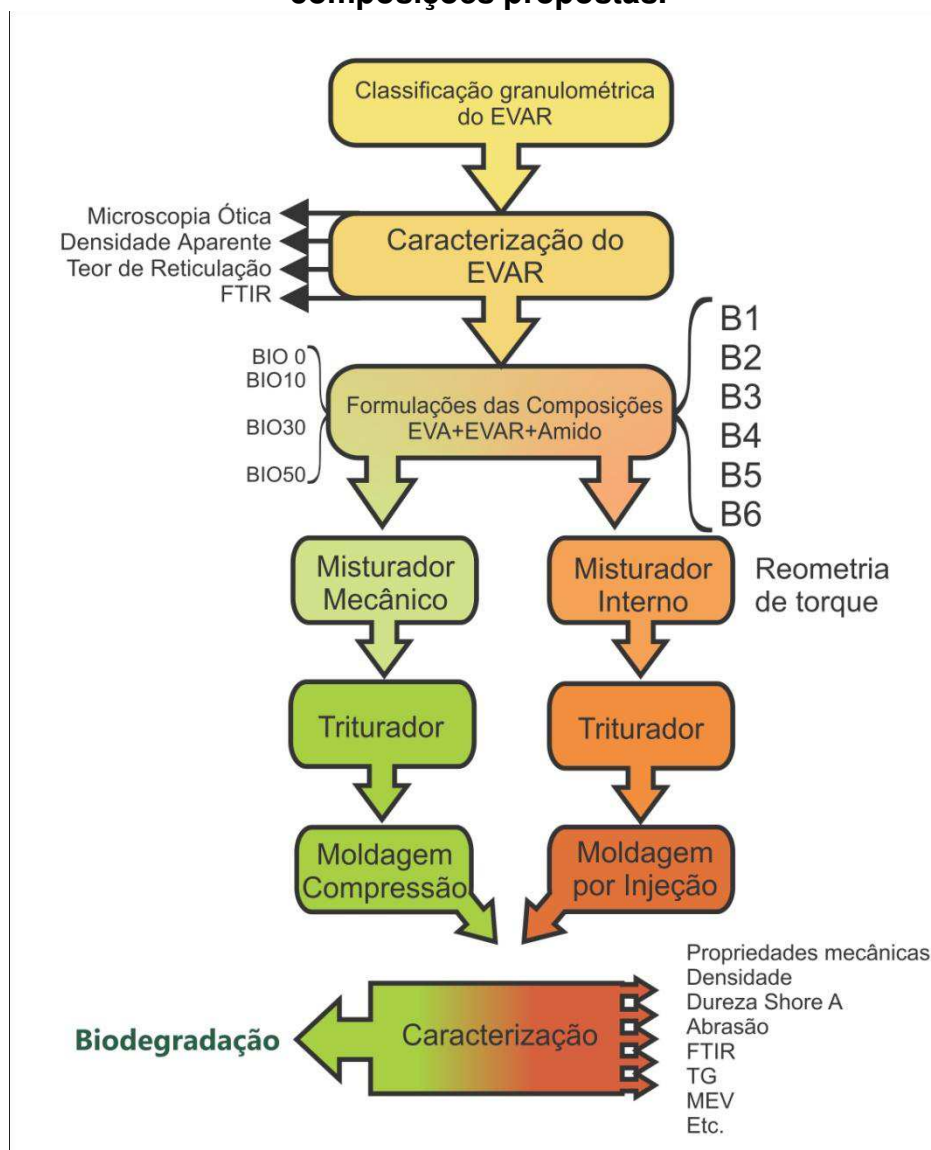
Figura 10 - Aparato experimental montado para análise do teor de reticulação no laboratório da UFCG.



3.2.4 Preparação das amostras

O fluxograma da preparação e caracterização das amostras está apresentado na Figura 11.

Figura 11 - Fluxograma do processamento e caracterização das composições propostas.



De acordo com o fluxograma, depois da formulação pronta, seguem-se as etapas de mistura a quente moldagem e caracterização. As formulações do **TipoB** avaliadas nesta pesquisa estão apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Porcentagens das composições* propostas para aplicação na indústria calçadista. *Todas as formulações propostas contém 2 pcr(m/v) de glicerina bruta para cada 60g de amostra.

Amostra	Resina (EVA12)%	EVAR%	(Amido)%
B1	80	10	10
B2**	70	20	10
B3	60	30	10
B4	70	10	20
B5**	60	20	20
B6	50	30	20

** Amostras que seguirão para análise de biodegradação.

Das amostras supracitadas a B2 e B5 respectivamente com 10% e 20% de amido seguirão para o ensaio de biodegradação. Foram escolhidas essas amostras por apresentarem teores intermediários de material sintético e, em proporção à carga biodegradável (amido) serem iguais às demais composições.

Na Tabela 7 estão apresentadas as formulações do **TipoBIO** contendo unicamente resíduo de EVA e amido e seus respectivos teores.

Tabela 7 – Composições* das amostras TipoBIO.

Código das amostras	EVAR(%)	Amido(%)
BIO0	100	0
BIO10	90	10
BIO30	70	30
BIO50	50	50

*Todas as composições TipoBio contém 2 pcr (m/v) de glicerina bruta.

3.2.5 Processamento das composições

As formulações do **TipoB** e do **TipoBIO** foram misturadas em um misturador interno RHEOMIX 600, acoplado a um Reômetro de Torque System 90 da Haake – Büchler, operando com rotores do tipo roller, velocidade de

rotação de 30 rpm, temperatura de 140°C, durante 10 minutos em atmosfera de ar. A massa total dentro da câmara de mistura foi mantida constante em 60g para todas as amostras. As formulações obtidas foram moídas em um moinho de facas e encaminhadas para moldagem. O processamento do material foi realizado no Laboratório da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – UFCG. As formulações do TipoB foram moldadas por injeção e as do TipoBIO por compressão.

3.2.6 Moldagem das amostras

As composições do **Tipo B** foram moldadas por injeção em uma injetora de bancada modelo RAYRAN, instalada no laboratório da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da UFCG e ilustrada na Figura 12. A temperatura na injetora foi de 150°C, a pressão de injeção foi de 100 psi e a temperatura do molde foi de 63°C.

Figura 12 - Injetora Ray Ran



As composições do **TipoBIO** foram prensadas em uma prensa hidráulica do Tipo uniaxial da marca SOMAR com capacidade máxima de 15 ton, ilustrada na Figura 13, a uma temperatura de 140° C com carga constante de 4 ton por um tempo de 10 minutos. Estas formulações não foram moldadas por injeção nas mesmas condições devido ao teor de material reciclado.

Figura 13 - Prensa Hidráulica



3.2.7 Caracterização

As amostras obtidas foram caracterizadas utilizando os seguintes ensaios:

3.2.7.1 Reometria de torque das composições

A reometria de torque das composições do **TipoB** e do **TipoBIO** foram realizadas no equipamento de mistura - misturador interno acoplado ao reômetro de Torque System 90 da Haake – Büchler, ilustrado na Figura 14 operando com rotores do tipo roller. O torque durante o tempo de processamento foi monitorado para todas as composições e o comportamento do material após a fusão dos componentes foi avaliado. A mistura foi realizada à 30rpm, 140°C durante 10 minutos. Todos os materiais da composição foram alimentados juntos. A reometria de torque foi realizada no Laboratório da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – UFCG.

Figura 14 - Mixer HAAKE - BÜCHLER



3.2.7.2 Propriedades mecânicas: tensão na ruptura, alongamento e módulo de elasticidade

As propriedades mecânicas, sob tração, das amostras foram determinadas em equipamento de ensaio de tração LLOYD Instruments LR 10K, ilustrado na Figura 15, com taxa de deformação de 50mm/min, na temperatura ambiente, de acordo com a norma ASTM D638, utilizando corpos de prova do Tipo V. Os ensaios foram conduzidos, na sala de ensaios mecânicos do Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – UFCG;

Figura 15 - Máquina de Tração



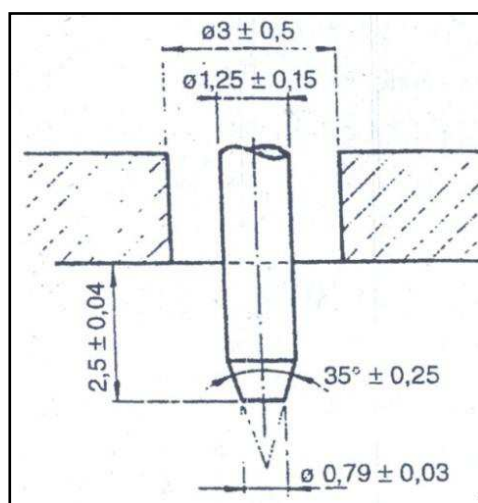
3.2.7.3 Densidade

A densidade das amostras foi determinada segundo a norma da ASTM D 297 no laboratório de ensaios da empresa de calçados SÃO PAULO ALPARGATAS S/A (Fábrica de Santa Rita/PB).

3.2.7.4 Ensaio de Dureza Shore A

Os ensaios de dureza **Shore A** foram realizados no laboratório de ensaios da empresa de calçados SÃO PAULO ALPARGATAS S/A (Fábrica de Santa Rita/PB) em equipamento da MARCA ZWICK NORMA: DIN 53505 ISSO/R868. A Figura 16 ilustra as dimensões do penetrador Shore A. O ensaio de dureza para materiais poliméricos é baseado na penetração de um tipo específico de penetrador, quando forçado sobre um material sob condições específicas. O penetrador se manteve pressionado para fazer a leitura durante 3 segundos. O método Shore A foi escolhido, devido às características elastoméricas das composições propostas.

Figura 16 - Dimensões do penetrador para determinação da Dureza Shore A



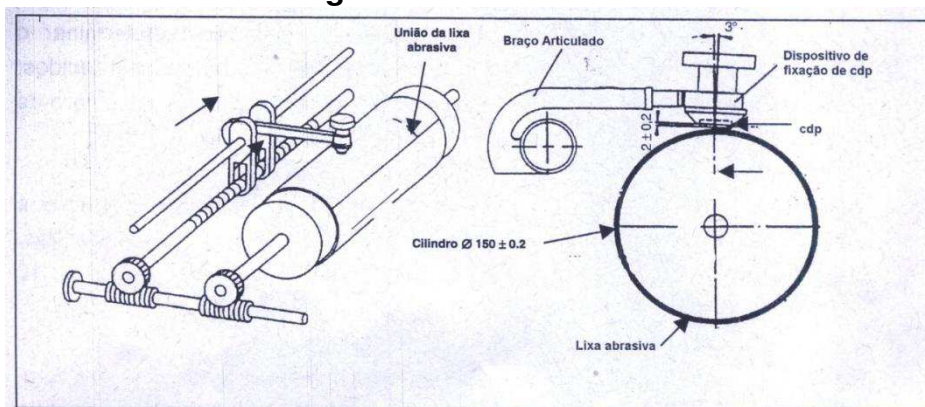
Fonte: DIN 53516-87 (LOVISON, 2003).

3.2.7.5 Resistência à abrasão

Foi realizada em um abrasímetro DIN no laboratório de ensaios da ALPARGATAS S/A seguindo a norma DIN 53516. Neste método, o corpo-de-prova é deslocado em determinada trajetória de fricção sobre uma lixa de referência, sob força de compressão e velocidades constantes e, assim,

calcula-se a perda de massa do corpo-de-prova. A Figura 17 ilustra as partes do abrasímetro, onde cdp é corpo de prova.

Figura 17 - Abrasímetro



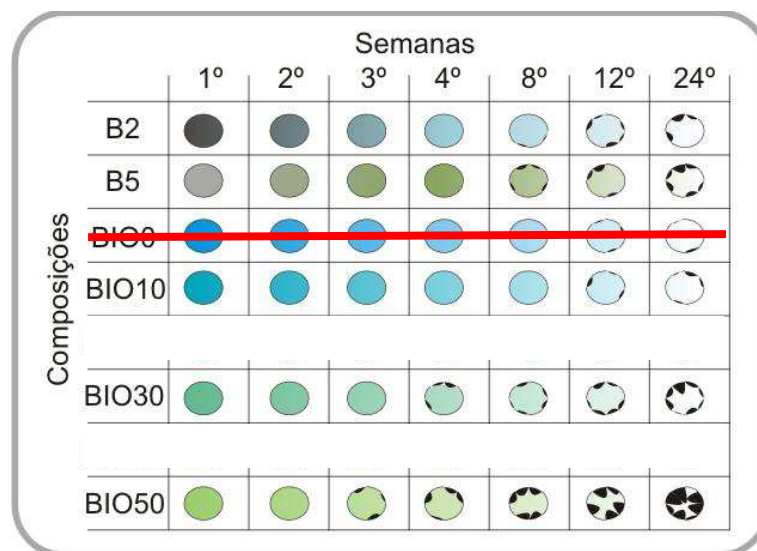
Fonte: DIN 53516-87 (LOVISON, 2003).

3.2.8 Ensaio de biodegradação em solo simulado

A avaliação da biodegradabilidade das formulações **TipoB** (B2 e B5) e do **TIPOBIO** (BIO10, BIO30, BIO50), foi realizada seguindo as normas ASTM G 160-03. Amostras **BIO0** não foram encaminhadas para biodegradação devido as mesmas não obterem propriedades requeridas para confecção de corpos de prova.

Foram preparadas 5 composições (B2, B5, BIO10, BIO30 e BIO50), onde todas foram prensadas. As amostras foram retiradas e avaliadas após 1, 2, 3, 4, 8, 12 e 24 semanas de exposição. Os testes foram conduzidos em duplicata. Segundo a norma, os testes devem ser conduzidos por até 12 semanas de exposição. Dessa forma, a vigésima quarta semana de exposição prevista neste trabalho é uma análise adicional. As dimensões dos corpos de prova foram as preconizadas pela norma e especificadas no item 3.2.8.2. Após sua retirada do solo, cada amostra foi deixada resfriar naturalmente, seca e pesada para a determinação da perda de massa e análise morfológica por MEV. A Figura 18 ilustra o sistema montado para a realização do ensaio de biodegradação em solo simulado, indicando a deterioração presumida.

Figura 18 - Simulação da deterioração das amostras



3.2.8.1 Solo Simulado

O solo foi preparado segundo a norma ASTM G-160-03. O solo foi formulado com 2 kg de esterco de cavalo seco, 2 kg de areia grossa e 2 kg de solo fértil com baixo teor de argila e misturado manualmente por 30 minutos. O solo assim preparado foi dividido em 35 partes iguais distribuídas em beckers de 600mL, onde as amostras foram enterradas. As características químicas dos componentes do solo, isoladamente, são mostradas nas Tabelas 8, 9 e 10. O solo foi caracterizado no Laboratório de Análise de Solo da Unidade Acadêmica de Engenharia Agrícola

Solo: Esterco de Cavalo

Local de coleta: Haras Intermares – Praia Ponta de Campina – Cabedelo - PB

Tabela 8 - Esterco de cavalo

Componente	Quantidade
Cálcio (cmol _e /kg)	4,43
Magnésio (cmol _e /kg)	4,89
Sódio (cmol _e /kg)	0,85
Potássio (cmol _e /kg)	0,88
S (cmol _e /kg)	8,99
Hidrogênio (cmol _e /kg)	0,00
Alumínio (cmol _e /kg)	0,00

T (cmol _c /kg)	8,99
Carbonato de Cálcio (qualitativo)	Presente
Carbono Organico (g/kg)	Passa no teste (quantidade elevada)
Materia Organica (g/kg)	Passa no teste (quantidade elevada)
Nitrogênio (g/kg)	Passa no teste (quantidade elevada)
Fósforo Assimilável mg/kg	463,00
pH H ₂ O (1:2,5)	7,15
Cond. Elétrica – mmbos/cm (suspensão Solo-Água)	0,10

Solo: Areia Grossa

Local de coleta: Rio Paraíba – Santa Rita - PB

Tabela 9 - Areia grossa

Componente	Quantidade
Cálcio (cmol _c /kg)	1,90
Magnésio (cmol _c /kg)	1,62
Sódio (cmol _c /kg)	0,03
Potássio (cmol _c /kg)	0,03
S (cmol _c /kg)	3,58
Hidrogênio (cmol _c /kg)	0,40
Alumínio (cmol _c /kg)	0,00
T (cmol _c /kg)	3,98
Carbonato de Cálcio (qualitativo)	Ausência
Carbono Organico (g/kg)	0,3
Materia Organica (g/kg)	0,5
Nitrogênio (g/kg)	0,03
Fósforo Assimilável mg/kg	53,9
pH H ₂ O (1:2,5)	6,60
Cond. Elétrica – mmbos/cm (suspensão Solo-Água)	0,02

Solo Fértil

Local de Coleta: Fazenda nas proximidades de Campina Grande

Tabela 10 - Solo fértil

Componente	Quantidade
Cálcio (cmol _c /kg)	1,52
Magnésio (cmol _c /kg)	1,20
Sódio (cmol _c /kg)	0,02
Potássio (cmol _c /kg)	0,01
S (cmol _c /kg)	2,75
Hidrogênio (cmol _c /kg)	4,35
Alumínio (cmol _c /kg)	0,20
T (cmol _c /kg)	7,3
Carbonato de Cálcio (qualitativo)	Ausência
Carbono Organico (g/kg)	4,1
Materia Organica (g/kg)	7,1
Nitrogênio (g/kg)	0,4
Fósforo Assimilável (mg/kg)	2,2
pH H ₂ O (1:2,5)	5,22
Cond. Elétrica – mmbos/cm (suspensão Solo-Água)	0,03

A Figura 19 ilustra os três solos segregados, porém essas proporções não condizem a utilizada, onde o volume do esterco de cavalo é bem superior a areia grossa e o solo fértil.

Figura 19 - Solos para o sistema de biodegradação



Após a mistura manual, a terra foi armazenada em um vaso, coberto com uma tela, e o pH e a umidade foram monitorados e mantidos em valores entre 6,5 e 7,5 e 20 e 40%, respectivamente, durante um período de três meses, conforme ilustrado na Figura 20.

Figura 20 - Umidade e pH



A viabilidade do solo para análises de biodegradação foi feita segundo a norma ASTM G 160-03. Segundo esse ensaio, decorridos três meses de maturação do solo, cinco lonas de algodão cru foram mantidas enterradas no solo por um período de 5 dias, quando então foram desenterradas e seca à temperatura ambiente e sua resistência à tração determinada segundo a norma ASTM 938. O solo é considerado adequado à biodegradação se o material exposto perder pelo menos 50% de sua resistência. A Figura 21 apresenta uma das cinco lonas enterradas no solo (antes e depois de enterrada). As outras lonas foram totalmente despedaçadas e desintegradas pelo solo, sendo encontrados apenas pequenos pedaços dessas lonas. Portanto, não se fez necessário o ensaio de tração para determinar a perda de 50% de sua propriedade.

Figura 21 - Lona de algodão antes e depois do enterro por cinco dias



Por meio desse ensaio o solo foi considerado viável à biodegradação e os corpos de prova foram enterrados dando início ao processo de degradação em solo simulado.

As características químicas do solo simulado estão descritas na Tabela 11. Em análise, as quantidades de matéria orgânica, fósforo, e nitrogênio no

solo simulado são totalmente favoráveis à germinação da microbiota fúngica (LUZ, 2006; CARNEIRO, 2004).

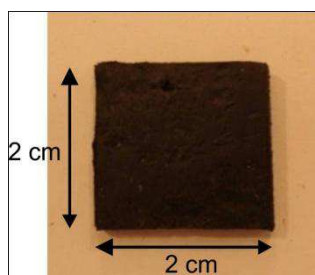
Tabela 11 - Características Químicas do Solo Simulado

Componente	Quantidade
Cálcio (cmol _c /kg)	5,60
Magnésio (cmol _c /kg)	6,71
Sódio (cmol _c /kg)	0,90
Potássio (cmol _c /kg)	2,11
S (cmol _c /kg)	15,32
Hidrogênio (cmol _c /kg)	0,00
Alumínio (cmol _c /kg)	0,00
T (cmol _c /kg)	15,32
Carbonato de Cálcio (qualitativo)	Presente
Carbono Orgânico (g/kg)	Passa no teste (quantidade elevada)
Matéria Orgânica (g/kg)	Passa no teste (quantidade elevada)
Nitrogênio (g/kg)	Passa no teste (quantidade elevada)
Fósforo Assimilável mg/kg	547,0
pH H ₂ O (1:2,5)	7,15
Cond. Elétrica – mmbos/cm (suspensão Solo-Água)	0,33

3.2.8.2 Corpos de prova

As dimensões, dos corpos de prova enterrados em solo simulado, são 2,0 cmX2,0cmx0,3cm conforme ilustrado na Figura 22.

Figura 22 - corpo de prova para biodegradação



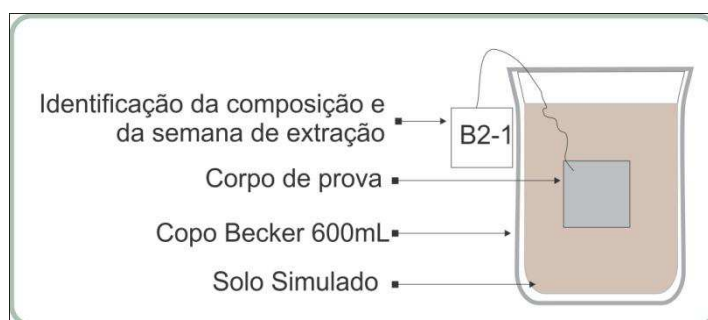
As análises de biodegradação consistiram de: avaliação de perda de massa, Análise Macroscópica e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da composição com melhores valores de degradação.

3.2.8.3 Caracterização

3.2.8.3.1 Biodegradação das composições

A avaliação da biodegradabilidade dos compostos foi realizada enterrando os corpos de prova em solo simulado contendo: a) solo fértil, b) areia grossa c) esterco de cavalo nas porcentagens já mencionadas no item 3.2.8.. A Figura 23 ilustra os corpos de prova que foram totalmente enterrados em copos beckers de 600mL contendo o solo simulado. Cada becker recebeu apenas 2 corpos de prova com objetivo de efetivar uma melhor interação entre os microorganismos e a superfície do material.

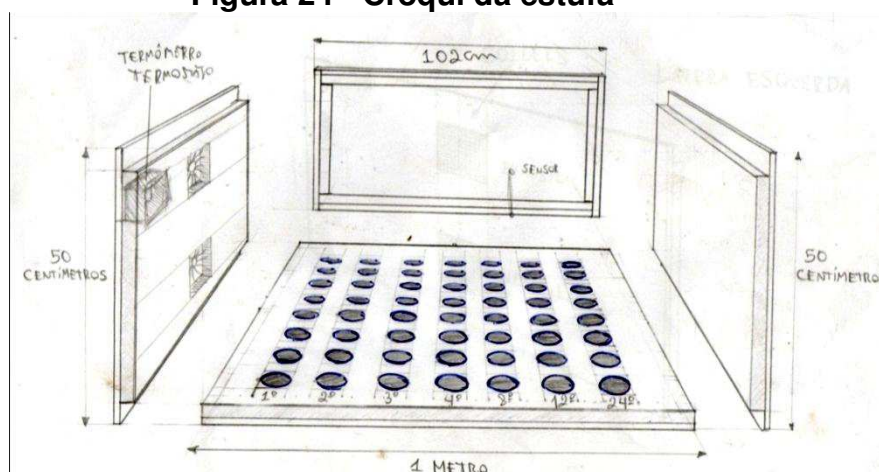
Figura 23 - Sistema de Biodegradação



Depois de retiradas, as amostras foram lavadas com água, secas ao ar durante 2 dias e pesadas em balança analítica antes de serem encaminhadas para as análises de caracterização mencionadas no item 3.2.8.3.

A biodegradação foi conduzida em uma estufa projetada pelo autor e fabricada especificamente para esta análise. O projeto desta estufa contempla todos os aspectos, parâmetros e valores da norma de biodegradação ASTM G-160-03. A estufa foi concebida com materiais simples (baratos) como MDF, chapa de alumínio, poliestireno expandido (isopor), e acessórios elétricos tais como lâmpadas incandescentes, controlador de temperatura e coolers ou ventiladores. A Figura 24 a seguir ilustra um croqui do desenvolvimento da estufa e seu dimensionamento. A estufa tem capacidade para oito composições (linhas) e 7 níveis de ordem de retirada (colunas).

Figura 24 - Croqui da estufa



A estufa de biodegradação projetada permite a manutenção de atmosfera adequada à biodegradação, uma vez que possui circulação de ar e temperatura uniforme e controlada entre 28 e 32°C. Através de controlador eletrônico de temperatura digital microprocessado com uma saída de controle e resolução de 0,1°C da marca COEL, modelo TLZ10 (Figura 25), que aciona as lâmpadas incandescentes e os coolers, aquecendo e homogeneizando a temperatura no interior da estufa.

Figura 25 - Controlador de temperatura



O sistema de biodegradação utilizado é ilustrado na Figura 26. Entre as vantagens do uso deste sistema de biodegradação simples e de baixo custo, inclui-se a facilidade de monitoramento do estado de degradação das amostras (já que as amostras são enterradas em beckers individuais - o que facilita sua remoção em tempos pré-determinados), e das alterações ocorridas no solo em função do tempo de exposição. O Projeto da estufa foi

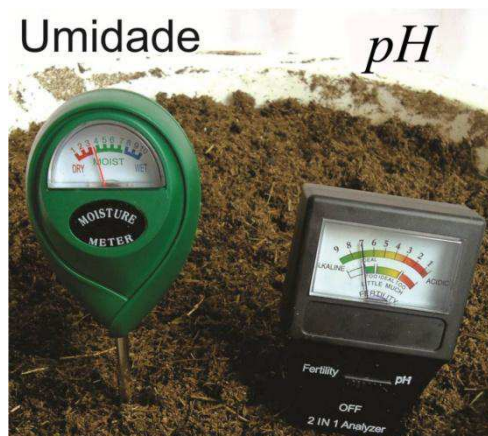
desenvolvido no curso de Design da Universidade Federal da Paraíba e aceito no 11º Congresso Brasileiro de Pesquisa em Design (anexo).

Figura 26 - Estufa de biodegradação



O controle da umidade e pH do solo foi realizado periodicamente com um medidor de pH e outro de umidade composto por sondas. Estes equipamentos estão apresentados na Figura 27.

Figura 27 - Medidores de pH e Umidade



3.2.8.3.2 Caracterização da microbiota fúngica

Esta etapa tem como objetivo caracterizar o gênero dos fungos atuantes nas amostras biodegradadas. Esta análise foi encaminhada logo após a retirada das amostras do solo. Uma amostra do solo também foi encaminhada

para análise. As análises foram realizadas no Laboratório do Departamento de Ciências Farmacêuticas da UFPB. Os fungos presentes nas placas de biodegradação foram caracterizados através do cultivo em Agar Sabouraud Dextrose com clorafenicol e após 24 horas a amostra foi isolada e analisada no microscópio da Marca OLYMPUS modelo CX31 com processador de imagem Samsung SCD145 e iluminação invertida. As imagens foram analisadas através do software Pinnacle Studio.

**Figura 28 - Microscópio do Departamento de Ciências Farmacêuticas-
Bioquímica**



3.2.8.3.3 Perda de Massa

A perda de massa foi avaliada através da pesagem inicial, em tempo zero do ensaio de biodegradação, e pesagem final, após o tempo de duração do ensaio, em balança analítica da marca BEL engineering no Laboratório da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da UFCG. A pesagem final foi executada na temperatura ambiente após a secagem em estufa a 30°C em um período de 24 horas.

3.2.8.3.4 Análise Macroscópica

A análise macroscópica das amostras consiste em uma avaliação qualitativa da morfologia superficial dos corpos de prova retirados do sistema de biodegradação e tem como objetivo identificar os impactos causados pela ação dos microorganismos. As fotografias das imagens foram realizadas em uma câmera digital da marca Sony modelo Cyber-shot DSCW515PS.

3.2.8.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia das amostras através de microscopia eletrônica de varredura foi determinada em dois equipamentos distintos: a) em MEV de bancada, modelo TM 1000 Hitachi (UAEMa/CCT/UFCG) pertencente ao Laboratório de Biomateriais (CERTBIO) e b) em microscópio da marca Shimadzu modelo SSX-550 pertencente ao laboratório de caracterização de materiais (UAEMa/CCT/UFCG).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, os resultados obtidos serão apresentados e discutidos. Os insumos, isto é, o resíduo de EVA, o amido e a glicerina bruta bem como os compostos desenvolvidos (**TipoB**) foram caracterizados através de diversas técnicas experimentais. As propriedades mecânicas obtidas para as composições **TipoB** foram comparadas com as de **TipoA** (sem incorporação de amido), desenvolvidas em trabalho anterior (SILVA, 2008). Algumas análises suplementares foram realizadas a fim de esclarecer alguns comportamentos mecânicos e reológicos inesperados, observados nas composições de **TipoB**. Finalmente, amostras do **TipoBIO** (contendo unicamente EVAR/Amido/glicerina bruta) foram desenvolvidas, biodegradadas e caracterizadas.

4.1 Caracterização dos Insumos

Este tópico apresenta a caracterização do EVAR, do amido e da glicerina bruta.

4.1.1 EVAR

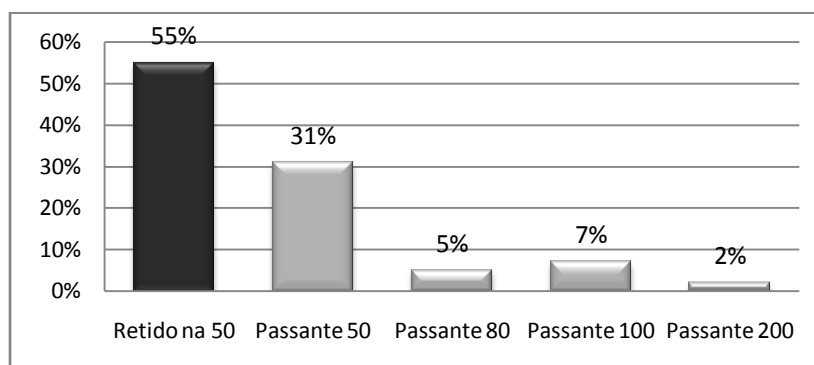
Caracterização do Resíduo de EVA.

4.1.1.1 Classificação granulométrica do EVAR

O perfil granulométrico do resíduo de EVA (EVAR) está apresentado na Figura 30. O resíduo de EVA apresentou ampla faixa granulométrica, tendo 86% das partículas com tamanho maior que 210 μm . O elevado percentual de material retido na peneira 50 indica a necessidade de um posterior beneficiamento, ou seja, redução e distribuição do tamanho de partículas para propiciar um maior aproveitamento do resíduo visando uma mistura mais efetiva e eventual aumento nas propriedades mecânicas das formulações

desenvolvidas. O resíduo utilizado na pesquisa foi o classificado "passante na peneira 50" e destacado no gráfico na cor cinza.

Figura 29 - Granulometria do resíduo em porcentagem



4.1.1.2 Densidade aparente do EVAR

A densidade do resíduo foi calculada na condição que o material foi recebido. Este ensaio foi realizado uma vez que dados de densidade não foram disponibilizados pelo fornecedor. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 12.

A diferença entre o menor e maior valor das densidades ($0,02 \text{ g/cm}^3$) possivelmente se refere a variada distribuição granulométrica do resíduo.

Tabela 12 - Densidade do resíduo

Densidade (g/cm ³)	1º	2º	3º	4º
EVAR	0,231	0,215	0,235	0,227

Média - $0,227 \text{ g/cm}^3$

Desvio padrão= $0,0086$

Volume 50ml = 50cm^3

Densidade média = $0,227 \text{ g/cm}^3$

4.1.1.3 Microscopia ótica do EVAR

Depois de peneirado, o resíduo que passante na malha 100 foi analisado em microscópio ótico Leica DMR, acoplado a uma estação de captura e análise de imagens com software Leica Qwin. Este ensaio foi realizado no Instituto de Química da UNESP em Araraquara, com o objetivo de detectar a presença de impurezas que poderiam afetar a moldagem e propriedades do material. A Figura 30 apresenta em destaque a presença de partículas, que provavelmente são minerais provenientes de impurezas que ficam no chão dos galpões nos quais os resíduos são jogados. Esses tipos de impurezas prejudicam de forma significativa a moldagem e, conseqüentemente, as propriedades de compostos onde forem utilizados, e podem gerar pontos de tensão, que tecnicamente iniciam a fratura prematura do material resultando em baixas tensões e um baixo alongamento.

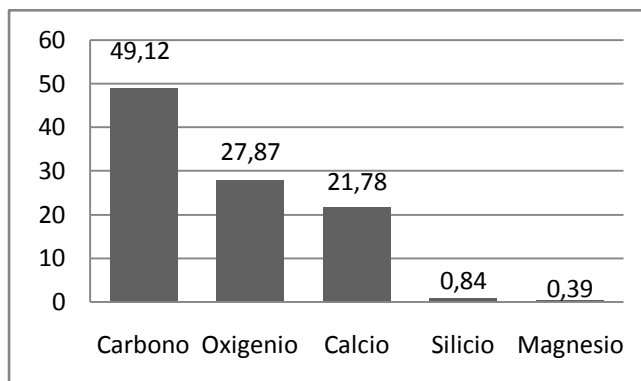
Figura 30 - Microscopia ótica da amostra do composto de EVAR preto passante na Malha 100 (aumento 100x)



A Figura 31 apresenta o ensaio de EDS que foi realizado para identificar a composição química da amostra. Os resultados comprovam a presença, de pequenas quantidades, de silício no resíduo. O silício é um dos componentes presentes na sílica (SiO_2), que por sua vez, é um tipo de mineral que tem uma dureza bastante elevada e pode ser encontrada na natureza de várias formas e uma delas é a areia. Os resultados confirmam a predominância dos

elementos químicos: C – carbono, O₂ – oxigênio, Ca – Cálcio, típicos do composto de EVA e traços de silício e magnésio que podem ser atribuídos a impurezas e substâncias utilizadas na formulação do composto de EVA ou encontrados nos locais onde o resíduo foi descartado.

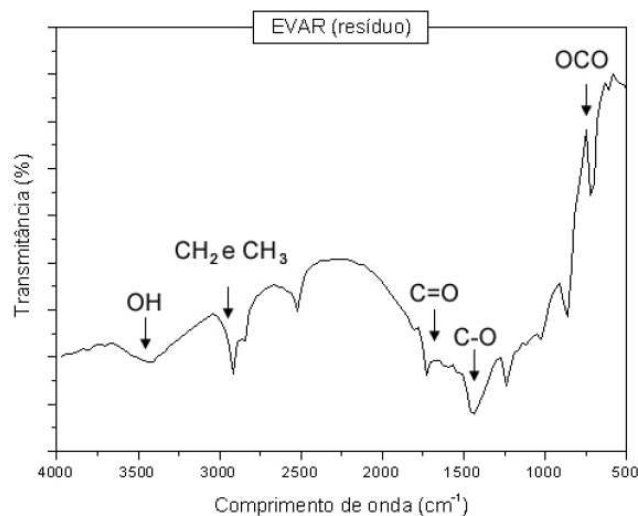
Figura 31 - EDS do resíduo



4.1.1.4 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) do EVAR

A espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada para comprovação da identidade química do resíduo utilizado. O espectro no infravermelho do resíduo utilizado está apresentado na Figura 32 onde foram observados os picos característicos esperados, comprovando que a estrutura química do resíduo polimérico utilizado é compatível com a do copolímero etileno acetato de vinila.

Uma banda em torno de $3600 - 3200\text{cm}^{-1}$, característica de hidroxila (O-H), foi atribuída à hidrólise parcial do EVAR. A baixa intensidade desta banda permite afirmar que a umidade presente no resíduo é baixa. Os picos entre $2900 - 2800\text{cm}^{-1}$ são característicos de grupos metil e metila (CH_3 e CH_2); em 1740cm^{-1} observa-se um pico característico de uma carbonila (C=O), bem como uma banda em 1490cm^{-1} característica de ligações C-O e aproximadamente em 630cm^{-1} há um pico de baixa intensidade proveniente do grupo funcional éster (OCO).

Figura 32 - FTIR do resíduo de EVA

4.1.1.5 Determinação do teor de reticulação e do teor de carga mineral do EVAR

A determinação do percentual de reticulação é um importante vetor para indicar a reatividade do resíduo de EVA. Os resultados obtidos indicaram a presença de grupos acetato “disponíveis” para reticulação, apontando para a possibilidade de reutilização do resíduo de EVA. A Tabela 13 apresenta os resultados do teor de reticulação e de componentes insolúveis presentes no resíduo. Este ensaio também foi realizado com as amostras virgens (EVA19 e EVA28) para critério de comparação e, como esperado, os resultados demonstraram não haver material insolúvel (0%) nas amostras virgens, o que confirma que a resina virgem não contém material reticulado. No caso do EVAR, por se tratar de material composto, foi realizada uma etapa complementar ao ensaio. O material insolúvel presente no EVAR contempla tanto o EVA reticulado quanto cargas minerais adicionadas à matriz, cargas estas que são insolúveis e que afetam a leitura no ensaio de determinação do teor de gel. Portanto, para que se pudesse calcular o teor de EVA reticulado no EVAR, além do ensaio ASTM D2765 (determinação do teor de gel em PE reticulado), foi feito um ensaio de determinação de teor de cinzas (ASTM

D297). A diferença entre os valores de material insolúvel determinado pelas normas ASTM D2765 e D297 fornece o teor de material reticulado.

Tabela 13 - Teor de material insolúvel no resíduo de EVA (% em massa de EVA reticulado + teor de carga mineral)

Amostra 1			
EVAR	0,3052g	Massa Eva reticulado	0,1562g
		% em massa de EVA reticulado + fase mineral	51,18%
Amostra 2			
EVAR	0,3041g	Massa EVA reticulado	0,1657g
		% em massa de EVA reticulado + fase mineral	54,34%
		Média	52,76%

Teor de Fase Mineral

Amostra 1	Antes da Queima	Depois da Queima
EVAR	4,981g	0,892g
	% de fase mineral	17,90%
Amostra 2	Antes	Depois
EVAR	4,870g	0,754g
	% de fase mineral	15,50%
	Média	16,70%

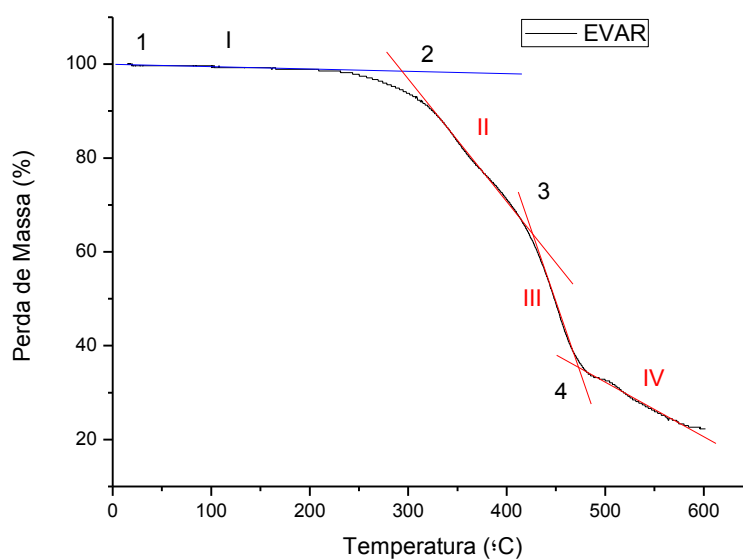
Portanto, em média, cerca de 36% do material insolúvel presente no resíduo, é EVA reticulado, os demais 16 a 17% são cargas minerais (carbonato de cálcio) e o restante, aproximadamente 47- 48% é EVA não reticulado, passível de sofrer reações de reticulação.

4.1.1.6 Análise Termogravimétrica do EVAR

A análise termogravimétrica do EVAR foi conduzida numa faixa de temperatura de 20°C a 600°C com taxa de aquecimento de 10°C/min.

Os dados de TGA obtidos estão apresentados na Figura 34 e na Tabela 14. Conforme indicado na Figura 33, da temperatura ambiente até 220°C (evento I) observou-se uma leve perda de massa (aproximadamente de 2%) que é atribuída à presença de umidade, o que indica que a estabilidade térmica do resíduo de EVA é mantida naquele intervalo de temperaturas. O evento II, que ocorre em temperaturas em torno de 290°C a 420°C, apresenta perda de massa de 33,2% atribuída à degradação do acetato de vinila (formação de ácido acético) (ZATTERA, 2005). O evento III, que ocorre na faixa de 420 a 480°C, apresenta perda de massa de 29,3% e está associado à degradação da parte olefínica do copolímero (ligações C-C e C-H) (MCGRATTAN, 1994; ZATTERA, 2005) O evento IV, que ocorre a temperaturas superiores a 480°C, mostra uma perda de massa associada à degradação da fase mineral do resíduo. Os dados indicam que o teor de carga mineral no resíduo de EVA é da ordem de 18% e que, dentro do erro experimental, está de acordo com os dados obtidos no ensaio de calcinação que indicaram que este teor era de 16%.

Figura 33 - Análise Termogravimétrica do EVAR



A Tabela 14 apresenta os valores referentes a pontos de interseção indicados no gráfico anterior.

Tabela 14 - Pontos de interseção das Retas da TG do EVAR

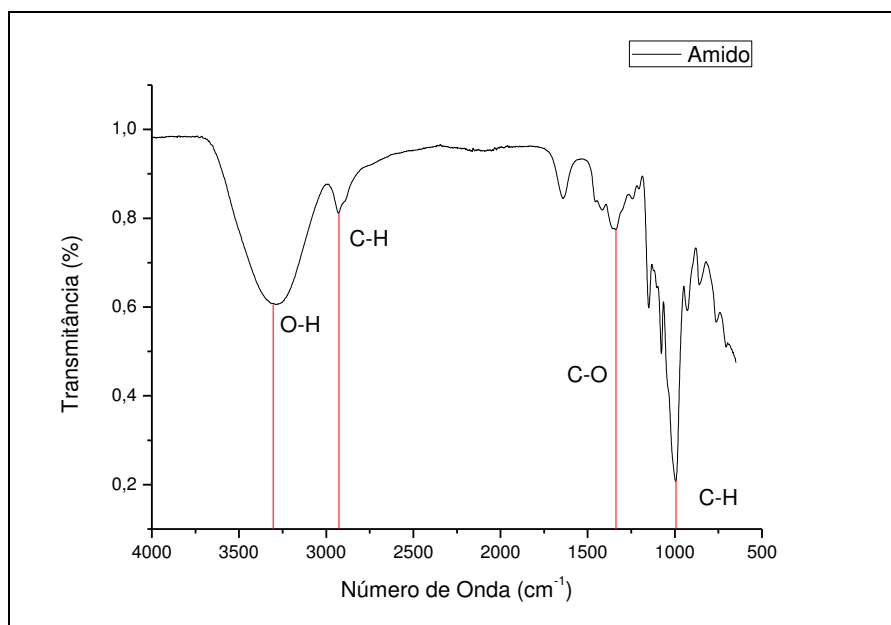
Resíduo	<i>m</i> (%)	T (°C)
1	100,0	20
2	98,2	291,5
3	65,0	424,92
4	35,0	471,87
5	18,6	619,86

4.1.2 AMIDO

Caracterização do Amido

4.1.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) do AMIDO

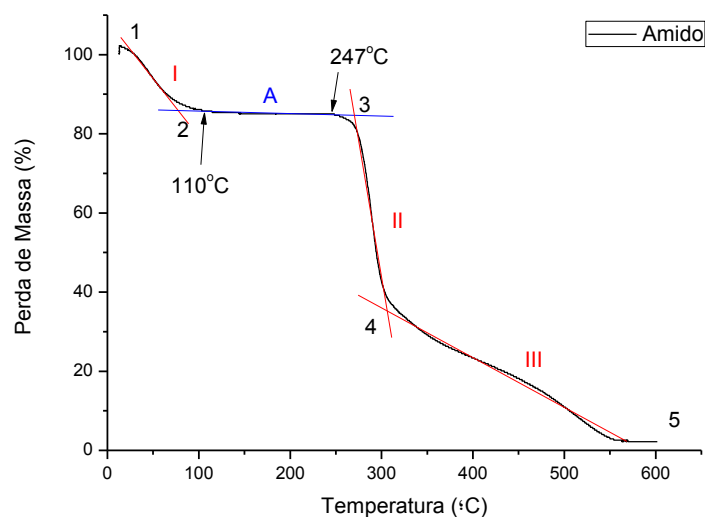
Os picos característicos do espectro vibracional do amido P.A estão ilustrados na Figura 34. Observa-se um pico largo a 3296cm^{-1} , atribuído ao estiramento e à deformação angular de ligações O-H presentes em açúcares e de água estruturalmente ligada. O pico de baixa intensidade a 2926cm^{-1} é atribuído ao estiramento e deformações angulares da ligação C-H em grupamentos CH e CH₂. O pico em 1640cm^{-1} no número de onda 1333cm^{-1} caracteriza a ligação C-O. O pico a 1000cm^{-1} , associado a zonas cristalinas hidratadas do amido, é atribuído aos alongamentos (C-O, C-C, C-H e alguma contribuição de C-OH) (NANCY, et al. 2009).

Figura 34 - FTIR do amido

4.1.2.2 Análise Termogravimétrica do amido

A análise termogravimétrica do amido é essencial a essa pesquisa no sentido de delimitar a temperatura de trabalho e o comportamento térmico do material em análise. De acordo com a curva de TG apresentada na Figura 35 o amido apresentou dois estágios de degradação térmica o primeiro descrito pelo evento I é referente à perda de água. Um segundo estágio de perda de massa na faixa de 250 a 310°C é atribuído à degradação térmica dos principais componentes do amido com maior massa molar – este evento é finalizado com uma perda de 35% da massa inicial do amido e sob uma temperatura de 306°C. A degradação continua até uma temperatura de 558°C onde, é observada a perda total de massa do material.

Figura 35 - Análise termogravimétrica do amido



A Tabela 15 apresenta os valores referentes aos pontos de interseção indicados no gráfico anterior.

Tabela 15 - Pontos de interseção das Retas da TG do amido

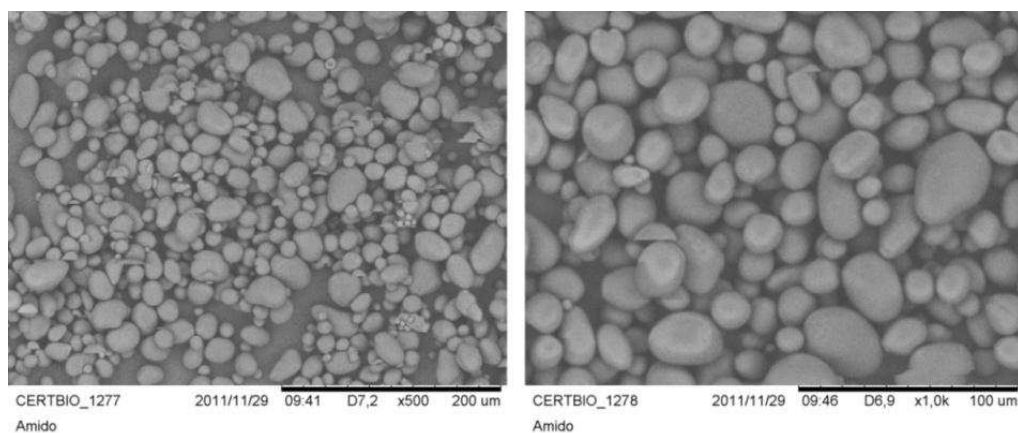
Amido	<i>m</i> (%)	T (°C)
1	100	20
2	83,81	79,43
3	83,81	275,8
4	34,53	306,59
5	2,45	558,21
6		

4.1.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura do AMIDO

O amido é armazenado pelas plantas na forma de grânulos e as variações de forma e tamanho dependem da fonte botânica, assim como, do genótipo e do método de produção (CORRADINI, 2007). A morfologia dos grãos está diretamente relacionada com a bioquímica do cloroplasto e da fisiologia da planta (SINGH, 2003). Na Figura 36, observa-se grânulos

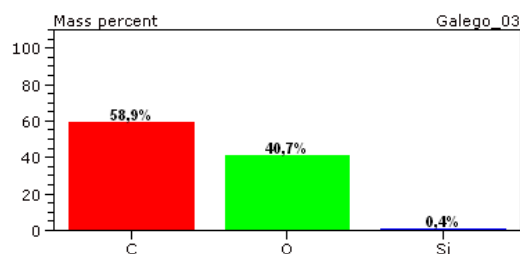
similares com tamanhos variados de 10µm a 30 µm, e podendo aparecer com uma menor incidência grânulos com 5 µm. As formas granulares variam em esférica, geodésica e ovalada. A textura superficial apresenta aparentemente um liso brilhoso e ou fosco (sem brilho). O formato predominante ovalado é uma característica forte do amido, podendo assim ser identificado facilmente em composições quando não reticulado ou misturado quimicamente.

Figura 36 - MEV do amido



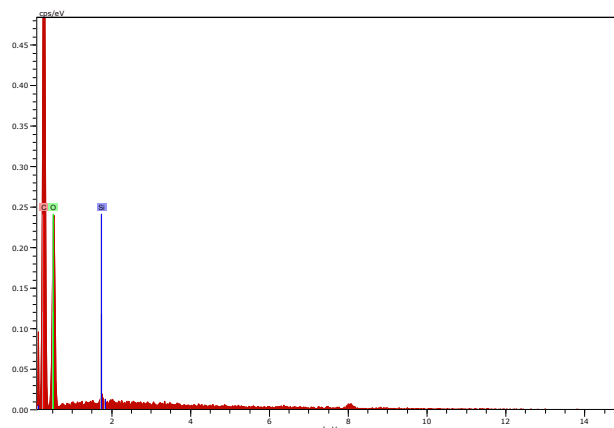
Um ensaio de EDS foi realizado sobre a análise de Microscopia Eletrônica de Varredura. A Figura 37 aponta as porcentagens das composições obtidas no EDS do amido, que aponta a predominância esperada de Carbono e Oxigênio. Impurezas de sílica representam apenas 0,4% do total.

Figura 37 - Gráfico em porcentagem das composições de amido



Os picos de EDS estão ilustrados na Figura 38 e apresenta os picos referentes a presença de Carbono e Oxigênio. O gráfico apresenta uma quantidade ainda que pequena de Silício, conforme citado na figura anterior.

Figura 38 - EDS do amido



4.1.3 GLICERINA BRUTA

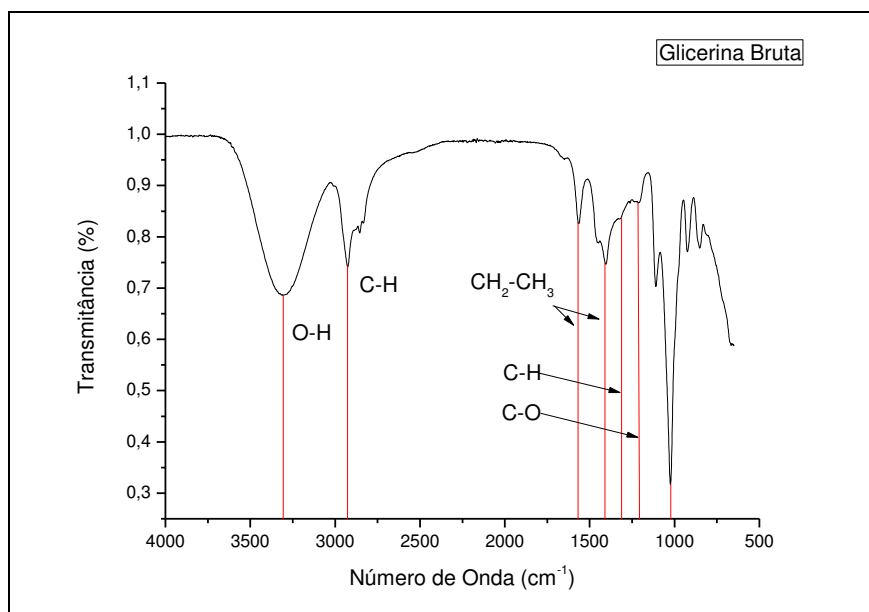
Caracterização da Glicerina Bruta

4.1.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) da GLICERINA BRUTA

O FTIR da glicerina bruta apresenta na Figura 39 os picos semelhantes aos obtidos pelo amido. Os picos característicos do infravermelho apontam para presença de grupos funcionais bem como as ligações químicas da glicerina bruta. A deformação axial da ligação O-H dos alcoóis são representadas por um pico intenso e largo no número de onda 3305 cm^{-1} do gráfico. A linha no número de onda 2926 cm^{-1} representa a deformação axial da ligação C-H de grupos alifáticos CH_2 e CH_3 . A deformação angular do grupamento CH_2 e CH_3 foram apontadas no gráfico no número de onda 1568 cm^{-1} e 1410 cm^{-1} . O pico de baixa intensidade apontado na linha C-H (número de onda 1321 cm^{-1}) representa a deformação angular de carbono hidrogênio do grupo CH_3 . Em seguida a deformação angular C-O dos ácidos carboxílicos

e ésteres são representados no pico em formato de ombro aproximadamente no número de onda 1224 cm^{-1} . A deformação angular C-H possivelmente de um álcool primário está exposta em um pico intenso no número de onda 1022 cm^{-1} . Esses dados também são reportados por Marçon (2010).

Figura 39 - FTIR da Glicerina Bruta



4.2 Caracterização das composições do **TipoB**

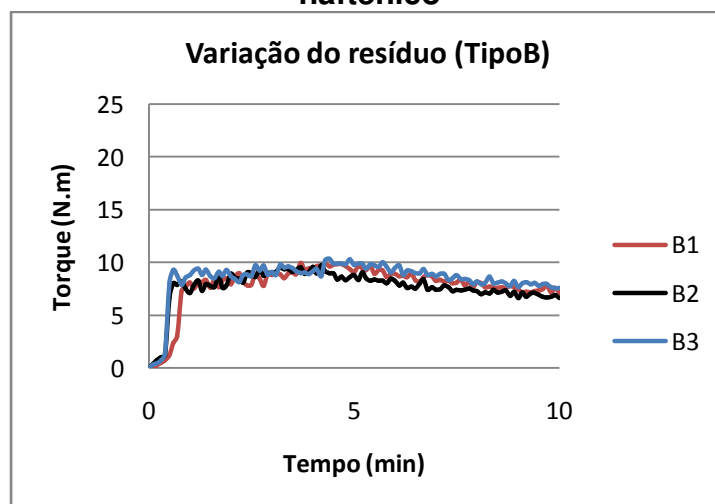
As composições do **TipoB**, discriminadas anteriormente na Tabela 6, item 3.2.4, são misturas de EVA/EVAR/Amido com teores de EVAR variando de 10-30% e quantidades de amido de 10 e 20%. Como mencionado anteriormente, estas amostras são análogas aos sistemas desenvolvidos anteriormente a base de EVA/EVAR/ CaCO_3 – TipoA. (SILVA, 2008) cujos resultados serão apresentados durante as discussões.

4.2.1 Reometria de torque das composições do **TipoB** com *óleo naftênico*.

Os resultados de reometria de torque para as composições B1, B2 e B3, ou seja, de misturas de EVA/Resíduo de EVA (10-30%)/Amido(10%) contendo 2 phr de óleo naftênico estão apresentados na Figura 40. Esperava-se que,

quando do carregamento da amostra no reômetro, fosse observado um aumento inicial do torque, seguido por uma redução quando da fusão do polímero e sua posterior manutenção. Este não foi exatamente o comportamento observado. Houve o aumento inicial do torque, compatível com a adição do material na câmara de mistura, seguido por uma manutenção e/ou pequena elevação desse valor por tempos de até 4 a 5 minutos de mistura, seguido de uma redução gradual do torque até o tempo final de processamento, que foi de 10 minutos. Uma possível explicação para este comportamento é que houve um efeito lubrificante entre o amido e o óleo naftênico utilizado e que, no período de tempo do processamento, retardou a fusão do polímero. Na medida em que o polímero funde e o amido vai sendo incorporado ao polímero, a viscosidade do sistema, o atrito e, por conseguinte o torque tende a aumentar. Em tempos mais longos de processamento, à medida que o polímero funde e o amido é completamente incorporado à mistura, a viscosidade do sistema e o torque tendem a diminuir.

Figura 40 - Curvas de torque das amostras tipo B contendo óleo naftênico

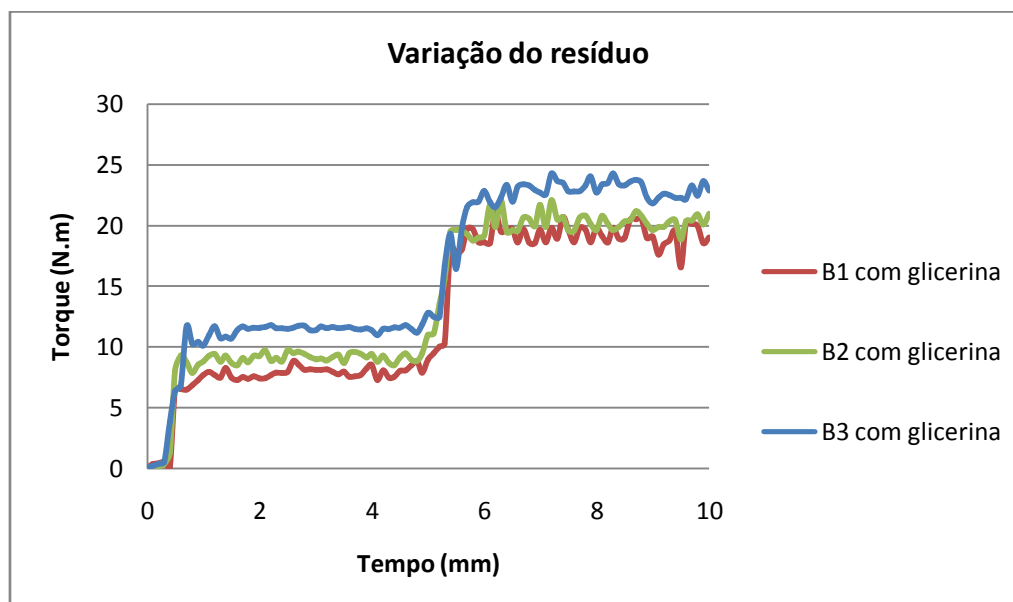


4.2.2 Reometria de torque das composições do TipoB com glicerina bruta

Os resultados de reometria de torque para as composições B1, B2 e B3, com a substituição do óleo naftênico pela glicerina bruta estão mostrados na

Figura 41. A substituição do óleo naftênico pela glicerina bruta teve por objetivo a troca de um óleo sintético por um óleo derivado de fonte vegetal, visando o desenvolvimento de um composto com maior teor de materiais alternativos e renováveis. Esperava-se que a glicerina agisse como um óleo lubrificante e os primeiros momentos na câmara de mistura evidenciavam este comportamento, pois, tal como observado com as composições contendo óleo naftênico, houve um aumento inicial do torque e sua posterior manutenção durante os primeiros três minutos de processamento. Porém, decorridos 4 minutos de processamento, os valores de torque aumentaram (duplicaram) de maneira súbita o que é tido como indicativo de uma possível interação química entre os componentes da mistura. Visando tentar elucidar esta questão, foi processada, sob as mesmas condições experimentais, uma formulação contendo unicamente amido e glicerina. O gráfico referente aos valores de torque desta mistura está apresentado na Figura 45 e discutido no subitem “Análises da composição amido/glicerina” do item (4.2.5).

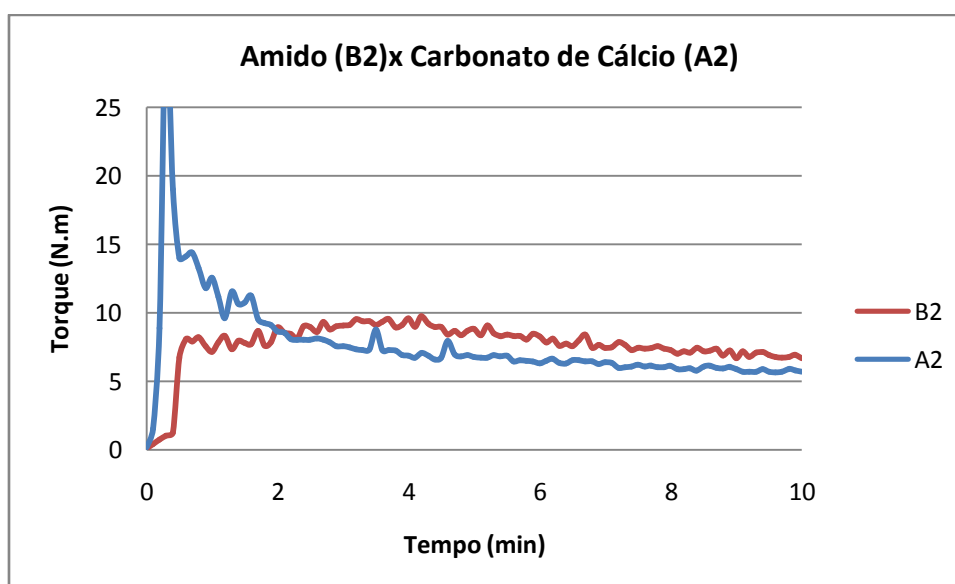
Figura 41 - Curvas de torque das amostras tipo B contendo glicerina



4.2.3 Comparação da reometria de torque entre as composições do TipoA e TipoB com *óleo naftênico*.

Para testar a hipótese anterior, foi conduzida uma análise comparativa das amostras contendo cargas minerais e vegetais ambas contendo 2phr de óleo naftênico. Pode-se verificar na Figura 42 que, efetivamente, o comportamento de fusão da amostra contendo unicamente cargas minerais segue o esperado, ou seja, observa-se um aumento súbito do torque seguido de uma grande redução quando da fusão da amostra, seguida de uma redução gradual do torque em tempos longos que pode estar associada à cisão de cadeia causada pelas condições de processamento. Os valores de torque para a amostra equivalente contendo amido em sua formulação (B2) são muito inferiores (entre 1/3 e 1/4) daquele encontrado para a amostra contendo unicamente cargas minerais (A2). Neste caso, não foi observada a redução do torque causada pela fusão do polímero, o que é tido como indicativo que a hipótese que o amido esteja agindo como um lubrificante é válida.

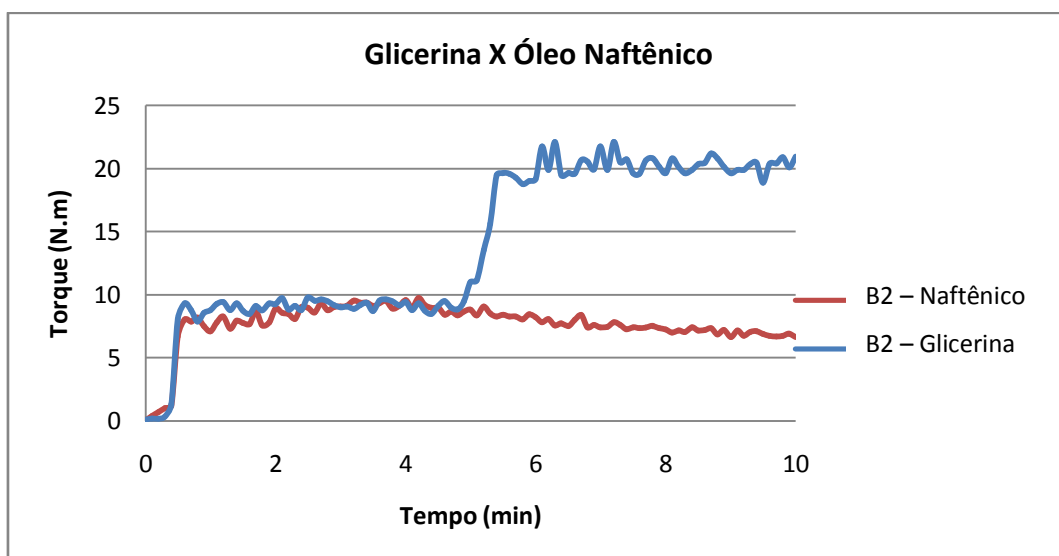
Figura 42 - Reometria de Torque - Carga Vegetal (B2) x Carga Mineral (A2) contendo óleo naftênico



4.2.4 Comparação da reometria de torque entre as composições do TipoB com óleo naftênico e com glicerina bruta

A Figura 43 apresenta a comparação entre duas curvas de torque, uma com óleo naftênico e outra com a glicerina. Dados discutidos anteriormente reforçam o que se observa nesta mistura, ou seja, inicialmente o óleo naftênico e a glicerina agiram como lubrificantes e, decorridos aproximadamente 5 minutos de processamento, o torque da amostra contendo glicerina aumenta significativamente e duplica seus valores. Como afirmado anteriormente, este aumento de torque é atribuído a possíveis reações de reticulação entre os componentes da amostra contendo glicerina.

Figura 43 - Reometria de Torque das amostras do TipoB com glicerina bruta e com óleo naftênico



4.2.5 Ensaio mecânicos das amostras do TipoB

Os ensaios mecânicos de tração foram realizados em amostras do TipoB, processadas com glicerina. Os dados obtidos estão apresentados na Tabela 16 e ilustrados nas Figuras 44 a 52. Valores referentes às propriedades das resinas virgens EVA19 e 28 também foram incluídos como referência. O objetivo da inclusão desses resultados é compor uma linha de valores para

servir de referência para os resultados de outras composições contendo apenas material alternativo (resíduo de EVA, amido e glicerina bruta), denominadas de **TipoBIO**.

Tabela 16 - Propriedades mecânicas das composições do TIPOB

Composição/ensaio	Módulo de Elasticidade E (MPa)	Tensão na ruptura σ (MPa)	Alongamento Final ϵ (%)
EVA 12	69,37 \pm 8,7	8,89 \pm 0,4	83 \pm 5
EVA 19	46,6 \pm 1,8	9,46 \pm 0,2	95 \pm 11
EVA 28	21,7 \pm 1,5	6,44 \pm 0,3	207 \pm 14
B1	524 \pm 120	13 \pm 1,2	194 \pm 25
B2	298 \pm 32	12,74 \pm 0,4	175 \pm 26
B3	284 \pm 27	11,199 \pm 0,6	151 \pm 21
B4	328 \pm 68	8,6 \pm 0,7	107 \pm 23
B5	509 \pm 122	9,4 \pm 0,8	92 \pm 18
B6	421 \pm 105	8,1 \pm 0,7	69 \pm 10

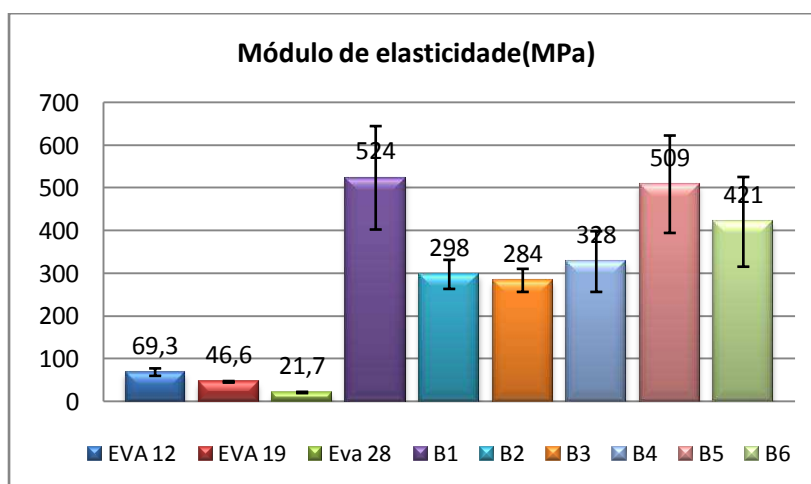
a) Módulo de Elasticidade (MPa)

A Figura 44 ilustra os resultados referentes ao módulo elástico das resinas EVA12, EVA19, EVA28 e das composições desenvolvidas neste trabalho (TipoB).

Os resultados para as resinas virgens (Tabela 16 e Figura 45) indicam, como esperado, que um aumento no teor de acetato de vinila (parte borrachosa), provoca redução no módulo elástico da matriz. Aumentos surpreendentes e significativos nessa propriedade, no entanto, foram obtidos para os sistemas contendo EVAR e amido em suas composições (sistemas B1 a B6). Esperava-se que o módulo elástico dos sistemas B (a base de EVA 12/EVAR/amido) não sofresse fortes alterações com a incorporação do EVAR e do amido, isto porque, em princípio, se por um lado a adição do EVAR, que contém carga mineral e apresenta algum grau de reticulação devesse elevar o módulo elástico do sistema, por outro lado, a incorporação do amido deveria

reduzir este valor. Este, no entanto, não foi o comportamento observado. Todos os sistemas do TipoB apresentaram módulos elásticos significativamente (3 a 4 vezes maiores) superiores ao da matriz EVA12. Enquanto em sistemas contendo 10% de amido, o módulo elástico tendeu a diminuir com o teor de EVAR, naqueles com 20% de amido, valores mais elevados de módulo elástico foram alcançados no sistema com teor intermediário (20%) de EVAR. Em ambos os casos, os valores de módulo elástico parecem ser mais afetados pela incorporação do amido do que pela adição de EVAR.

Figura 44 - Módulo de elasticidade das composições do TipoB



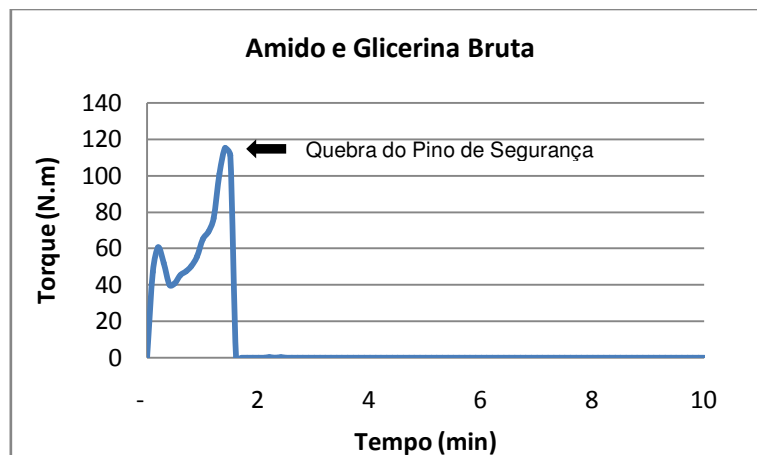
Uma explicação para este comportamento é evidenciado através da reometria de torque, onde o amido não atua unicamente como componente da formulação, mas que, durante o processo de mistura em sistemas contendo glicerina bruta, parece promover reações de reticulação entre os demais componentes do sistema. Compreendendo que todas as composições contém 2phr de glicerina e visando tentar elucidar as causas do comportamento mecânico aparentemente incongruente dos compostos aqui desenvolvidos, decidiu-se analisar o comportamento reológico de um sistema contendo unicamente amido e glicerina bruta. As discussões estão apresentadas no próximo item denominado de análises da composição amido/glicerina.

Análises da composição amido/glicerina

a) Reometria de torque

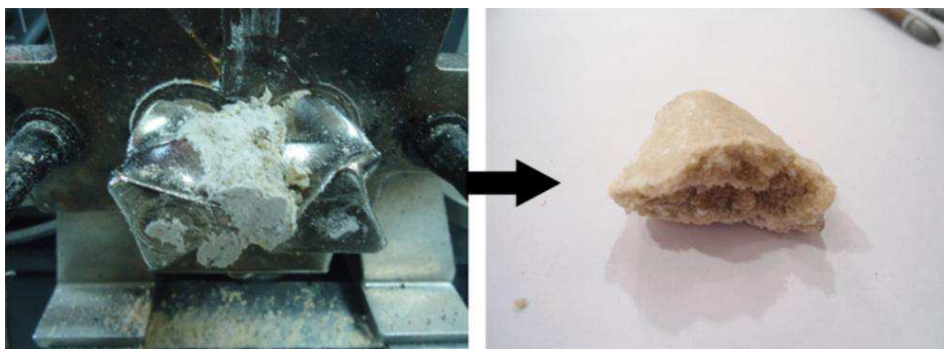
Este tópico descreve o comportamento reométrico do sistema amido/glicerina bruta (90/10) já que, em todas as composições investigadas, a glicerina foi adicionada como auxiliar de processo para facilitar a incorporação do amido ao sistema polimérico. As condições de processamento adotadas foram as mesmas utilizadas anteriormente, isto é, 140°C, 60 rpm por 10 minutos, utilizando rotores tipo roller. Os valores apresentados na Figura 45 indicam que, o primeiro pico a 60N.m é relacionado com a introdução do amido (+10% de glicerina bruta) na câmara de mistura, onde esse é aquecido e o torque diminui devido ao processo de gelatinização e fusão das moléculas. Decorrido 40 segundos e com o torque a 40N.m a curva de torque aumenta rapidamente atingindo uma variação de aproximadamente 1,25N.m/seg onde em 115N.m a curva atinge o seu ponto máximo. Os valores de torque foram tão elevados que provocaram a quebra do pino de segurança da máquina. Este comportamento é tido como indicativo que a glicerina, possivelmente, atua como agente de reticulação para o amido e que, quando da sua mistura com o EVA, promove a formação de possíveis pontes de hidrogênio ou de ligações químicas entre os componentes. O material retirado do mixer é rígido e petrificado. Esta hipótese parece ser corroborada pelo teste reométrico comparativo para o sistema B2/glicerina e B2/naftênico (Figura 43), onde foi observado rápido e elevado aumento no torque do sistema contendo glicerina após 4 minutos de processamento.

Figura 45 - Curva de torque do amido e glicerina bruta



A Figura 46 apresenta o produto obtido no mixer que é petrificado e rígido.

Figura 46 - Produto do Amido/glicerina



Um ensaio reológico de torque foi então realizado para composições contendo unicamente amido e óleo naftênico, sob as mesmas condições operacionais adotadas anteriormente. Neste caso os valores não ultrapassaram 1 N.m, evidenciando que não houve interação química entre os componentes (óleo naftênico e amido).

b) Análise Térmica do sistema amido/glicerina

A análise térmica do sistema amido/glicerina foi conduzida sob as mesmas condições utilizadas nas análises anteriores. A amostra foi seca

a 50°C por 24 horas. A Figura 47 e Tabela 17 mostram que houve três eventos principais de perda de massa: a) na faixa de 20-150°C, uma pequena (10%) perda de massa atribuída à perda de umidade, metanol e outras substâncias voláteis presentes na glicerina bruta derivada do processo de fabricação do biodiesel Cordoba (2011) b) entre 250 e 320°C atribuída à decomposição do amido e c) entre 320 e 490°C atribuída à oxidação dos produtos de degradação do amido (NANCY, 2009).

Figura 47 - Análise Termogravimétrica do amido/glicerina.

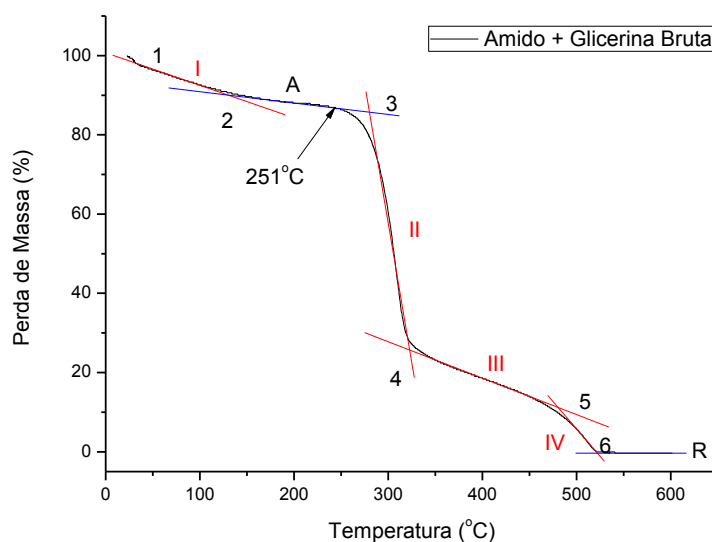
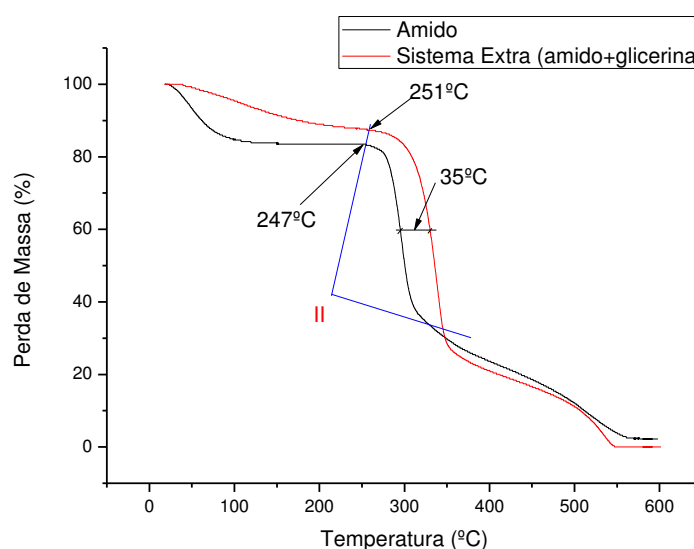


Tabela 17 - Pontos de interseção das Retas da TG do produto amido/glicerina

Amido/Glicerina	m (%)	T (°C)
1	100	20
2	89,26	149,11
3	86,24	281,83
4	26,17	319,25
5	9,06	487,99
6	0,03	521,76

A Figura 48 apresenta o gráfico comparativo entre o sistema glicerina/amido e o amido. Os resultados indicam que o sistema amido/glicerina é termicamente mais resistente do que o amido, uma vez que a temperatura inicial de decomposição do amido é deslocada para temperaturas maiores no sistema contendo glicerina. Esse pequeno retardo na degradação do sistema amido/glicerina é atribuído à presença do glicerol e de possíveis reações de reticulação entre o glicerol e o amido (CORDOBA, 2011).

Figura 48 - Tg entre o amido e o sistema amido/glicerina



c) FTIR do sistema amido/glicerina

Uma das dificuldades na interpretação dos espectros é que todos (amido, glicerina e amido/glicerina) são muito similares, apresentando bandas nas mesmas regiões, havendo, portanto, superposição de picos. Segundo Muscat et al (2012) a partir de deslocamentos do máximo de vibração do pico referente às vibrações O-H pode-se inferir se há ou não interação entre os grupos do amido e do glicerol. Deslocamentos para menores números de onda indicam interações favoráveis entre o amido e o glicerol através dos grupos hidroxila. Por outro lado, deslocamentos

para maiores números de onda seriam indicativos que a adição de glicerina enfraquece as pontes de hidrogênio formadas entre os componentes do sistema. Uma análise dos sistemas investigados indica que com a adição da glicerina houve, em alguns picos, deslocamento para um menor número de onda, indicando interação positiva entre a glicerina e o amido. Resultados semelhantes foram observados por Muscat et al. (2012).

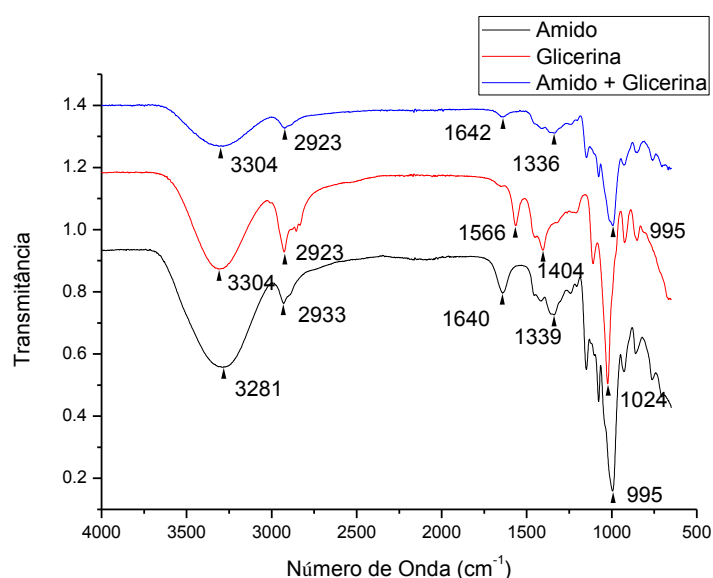


Figura 49 - FTIR do sistema amido/glicerina.

d) Conclusões sobre o sistema amido/glicerina

Analisando os resultados do sistema contendo unicamente glicerina e amido observa-se que:

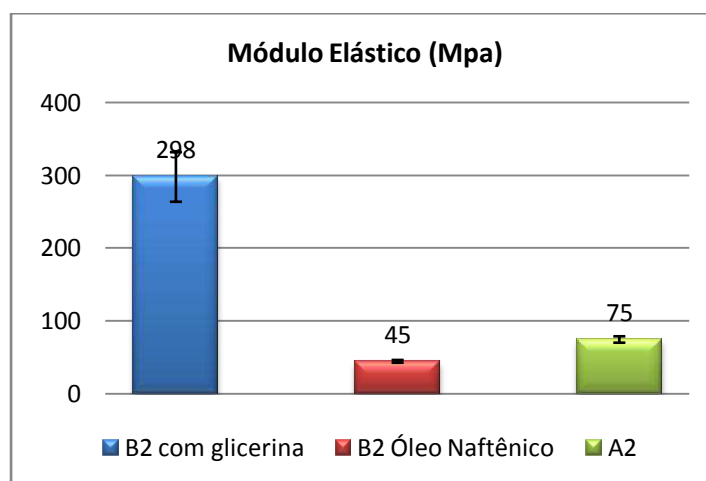
- Houve uma interação química diferenciada, entre esses componentes, atribuída a reticulação dos elementos químicos e ou pontes de hidrogênio.
- Essa interação entre os componentes retardou a degradação do material na análise termogravimétrica.
- A união dos componentes não descaracterizou os grupos funcionais do amido.

- Os pequenos deslocamentos nos picos de FTIR reforçam as possibilidades de pontes de hidrogênio no sistema amido/glicerina.

Levando em consideração a interação entre os componentes da glicerina bruta e do amido expostos no tópico anterior, para efeitos comparativos, foi formulada uma composição de EVA12/EVAR/amido (70/20/10) com 2phr de óleo naftênico. Esta composição contendo óleo naftênico foi adicionada ao trabalho com objetivo de avaliar e comparar o desempenho mecânico entre composições contendo glicerina e óleo naftênico. Para não aumentar as discussões referentes a uma mesma interação foi formulada apenas uma amostra do TipoB com óleo naftênico. Portanto, foi escolhida a amostra B2 (EVA12 – 70%, AMIDO - 10%, EVAR – 10%) com óleo naftênico.

Na Figura 50 estão apresentados os valores de módulo elástico das duas amostras similares B2 (com glicerina e com óleo naftênico) e da Amostra A2 com CaCO_3 com óleo naftênico. O resultado obtido para as amostras B2 com óleo naftênico foi o esperado. Esperava-se que, caso a glicerina atuasse meramente como lubrificante, os valores de módulo elástico das amostras TipoB fossem próximos ou inferiores ao da amostra do TipoA. Os dados da Figura 50 mostram que este não foi o caso e que houve uma diferença significativa entre os valores de módulo elástico da composição contendo glicerina e da composição contendo óleo naftênico. O baixo valor de módulo elástico obtido para a amostra B2 com óleo naftênico é resultado do efeito lubrificante desse óleo, indicando que não houve interações químicas entre o amido e o óleo naftênico. O módulo da amostra B2 contendo glicerina, foi muito mais elevado (298 MPa x 45 MPa), indicando que a glicerina interage fortemente com o amido (através de reticulações e/ou formação de pontes de hidrogênio), enrijecendo o sistema e favorecendo e elevando a propriedade característica do EVA12, o módulo elástico. O maior valor de módulo da formulação A2 em relação à B2 contendo óleo naftênico (75MPa x 45 MPa) é atribuído à presença da carga mineral naquele sistema.

Figura 50 - Gráfico comparativo do módulo de elasticidade da amostra B2 com glicerina x óleo Naftênico

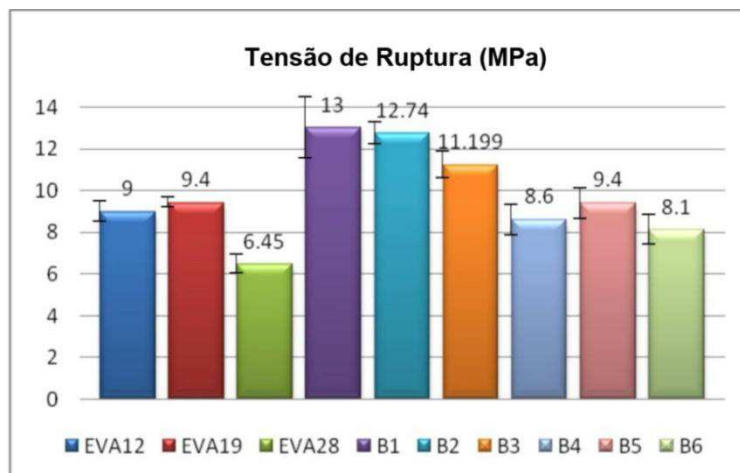


b) Tensão de Ruptura

A resistência à tração na ruptura de diferentes matrizes de EVA e das composições do TipoB estão ilustradas na Figura 51.

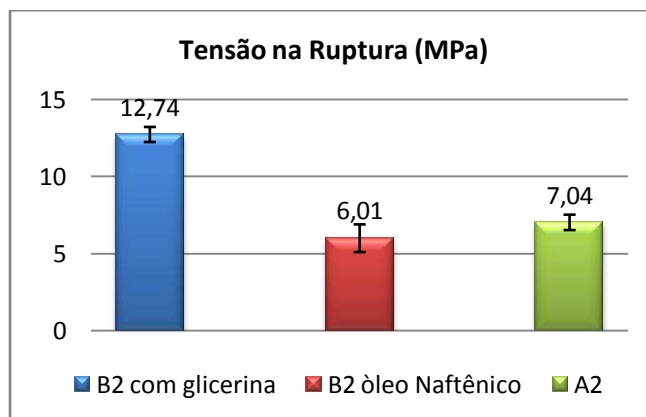
Os resultados indicam que, tal como observado para o módulo, a resistência tende a diminuir com o teor de acetato de vinila, apesar dessa propriedade não ser tão sensível a esta variável quanto o módulo elástico. Os sistemas do TipoB tenderam a apresentar resistências à ruptura superiores às da sua matriz, principalmente aqueles contendo menor teor de amido. Considerado o erro experimental, a resistência dos sistemas não foi afetada pelo teor de EVAR (B1 a B3 e B4 a B6), mas sim, pelo teor de amido presente na composição, tendo esta propriedade diminuída levemente com o aumento no teor de amido. Acredita-se que este comportamento seja resultado das complexas interações entre os componentes da mistura. O EVAR apresenta-se parcialmente reticulado e com carga mineral em sua composição enquanto o amido, ao reagir com a glicerina promove algumas ligações químicas (cruzadas ou pontes de hidrogênio), o que fortalece o sistema. Por outro lado, a falta de adesão entre os componentes e a segregação de fases causa sua fragilização. A soma de todas estas interações é que resulta na resistência final do material que, no caso, diminuiu em teores mais elevados de amido.

Figura 51 - Tensão na ruptura das amostras do Tipo B



Os resultados de tensão de ruptura das amostras B2 formulada com glicerina, A2 e B2 formuladas com óleo naftênico estão apresentados na Figura 52. Os resultados indicam que a tensão de ruptura da amostra B2 formulada com glicerina é maior (12,7 MPa x 6 MPa) do que a da amostra B2 formulada com óleo naftênico, confirmando a hipótese que ligações químicas (de reticulação e/ou formação de pontes de hidrogênio) entre o amido e a glicerina, são formadas durante a processamento dos compostos. Tal como esperado, o valor de resistência à tração na ruptura da amostra B2 com óleo naftênico foi inferior ao de sistema equivalente (A2) contendo carbonato de cálcio ao invés de amido como carga. Esse comportamento é atribuído a incompatibilidade entre o amido e o óleo naftênico, portanto a rigidez inferior do amido, quando comparado com o CaCO_3 , resultou em menores valores na tensão de ruptura.

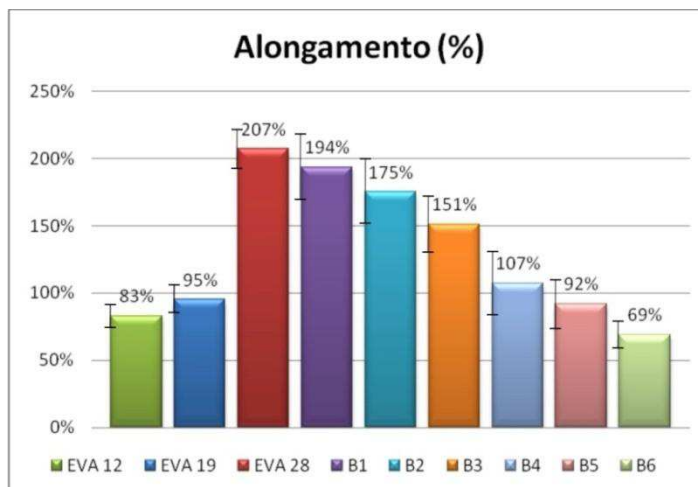
Figura 52 - Gráfico comparativo da tensão na ruptura da amostra B2 com glicerina x óleo naftênico



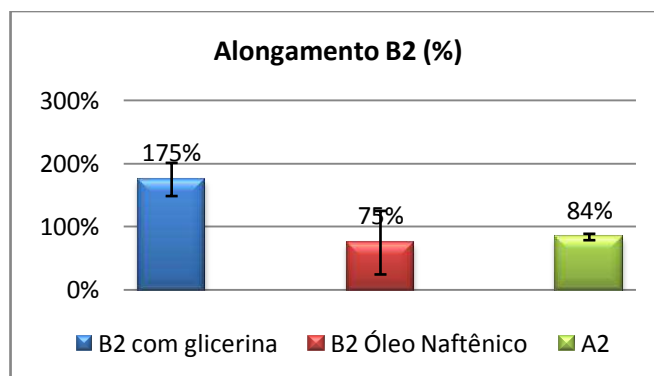
c) Alongamento (%)

A Figura 53 mostra o alongamento na ruptura das composições de EVA virgem com 12, 19 e 28% de acetato de vinila, e das composições utilizadas nesta pesquisa denominadas de **TipoB** (B1, B2, B3, B4, B5 e B6), apresentadas na Tabela 11.

Para as resinas virgens, tal como esperado, o alongamento na ruptura aumentou com o teor de acetato de vinila (fração borrachosa). Para os sistemas do TipoB, o alongamento diminuiu com o teor de EVAR e com o teor de amido nas composições. Portanto, quanto maior o teor de EVAR no sistema (B1 a B3 e B4 a B6), maior o teor de carga rígida e particulada presente e, portanto, menor o alongamento na ruptura. O mesmo ocorre com a incorporação do amido. O único dado aparentemente discrepante, foi o fato dos valores de alongamento na ruptura observados para os sistemas do TipoB serem muito superiores aos da sua resina base (EVA12), quando o oposto seria previsto.

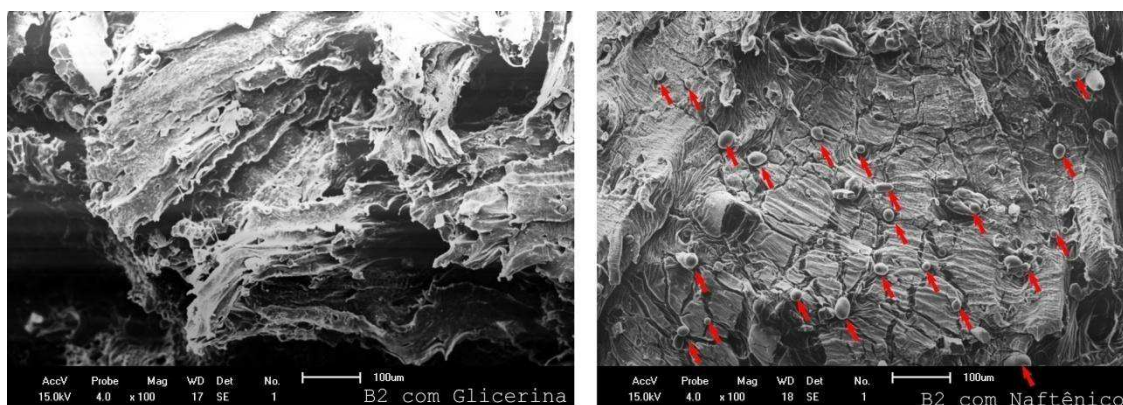
Figura 53 - Alongamento das composições do TipoB

Este comportamento aparentemente anômalo é atribuído à formação de pontes de hidrogênio e/ou de reações de reticulação entre o amido e a glicerina utilizada como auxiliar de processamento. Considerando que o módulo de elasticidade e a tensão de ruptura da amostra B2 preparada com glicerina foram superiores aos das demais formulações (A2 e B2 com óleo naftênico), esperava-se que seu alongamento na ruptura, fosse inferior ao das outras duas formulações preparadas com óleo naftênico, o que não ocorreu. A Figura 54 mostra que o alongamento na ruptura da composição B2 com glicerina é bem superior aos alongamentos apresentados pelas amostras contendo óleo naftênico, o que é atribuído à formação de ligações químicas (reticulação e/ou pontes de hidrogênio) entre o amido e a glicerina.

Figura 54 - Gráfico comparativo do Alongamento (%) da amostra B2 contendo glicerina x óleo naftênico

A região de fratura das amostras B2 com glicerina e B2 com óleo naftênico foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e estão mostradas na Figura 55. Verifica-se que a imagem da amostra B2 formulada com óleo naftênico exibe a presença de grânulos de amido na superfície da fratura, o que indica que não houve interação entre o amido e os outros componentes da mistura. Os grânulos de amidos presentes na superfície, possivelmente, geram pontos de tensão que ocasionam uma diminuição nas propriedades mecânicas das composições. A imagem da amostra B2 formulada com glicerina apresenta uma superfície de comportamento dúctil e a ausência de grânulos de amido, indicando que os mesmos interagiram com os componentes da mistura. A reometria de torque evidencia que o amido em contato com a temperatura gelatiniza e quando em contato com a glicerina reage formando ligações químicas (provavelmente de reticulação). Índícios deste tipo de reação foram reportados por Corradini (2008).

Figura 55 - MEV na fratura das amostras B2

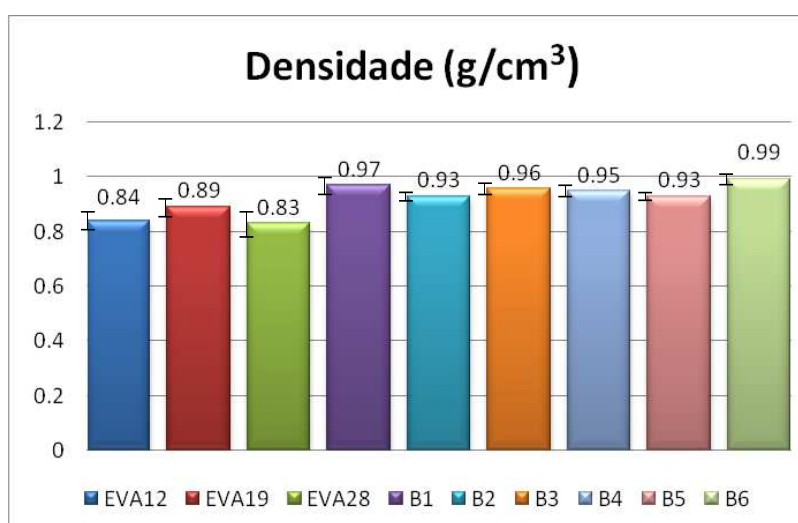


4.2.6 Densidade

A densidade dos corpos de prova foi determinada seguindo as normas da ASTM D297. Todas as composições propostas apresentaram valores inferiores a 1g/cm^3 mantendo, desta forma, a característica de leveza. Como esperado, as densidades de todas as composições foram superiores às

apresentadas pelas resinas virgens (EVA12, EVA19 e EVA28). Enquanto as densidades apresentadas pelas resinas EVA12, EVA19 e EVA28 eram 0,84; 0,89; 0,83 g/cm³, a dos compostos variaram entre 0,93 e 0,99 g/cm³. Esse pequeno aumento em densidade é atribuído à incorporação do EVAR, que contém cerca de 30% de carga mineral em sua composição, bem como à adição de 2phr de glicerina, cuja densidade é 0,96 g/cm³. Os valores de densidade estão apresentados na Figura 56.

Figura 56 - Densidade das amostras do TipoB



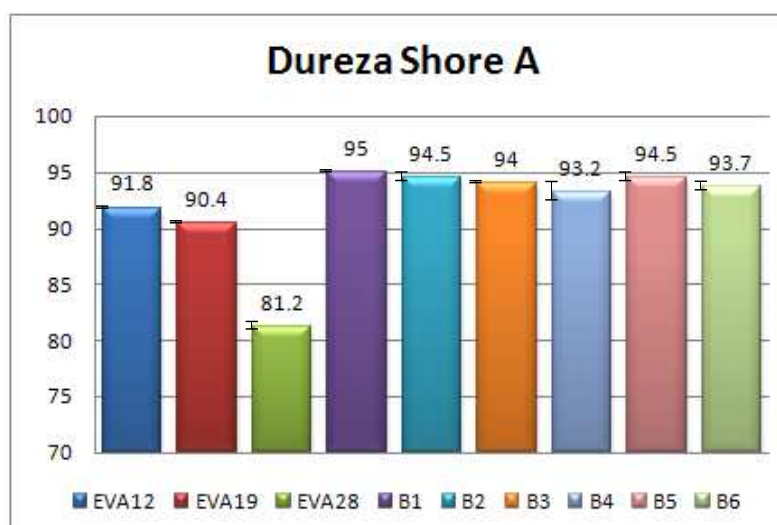
4.2.7 Dureza

O setor calçadista utiliza o ensaio de dureza como um dos principais métodos de avaliação de materiais direcionados para calçados.

Observando os valores das resinas nota-se um valor bem inferior para resina de EVA com teor de VAc 28. Portanto, valores de dureza das resinas com menores porcentagens de VAc apresentam valores superiores. Comparando as durezas das composições desenvolvidas e o EVA12, nota-se um pequeno aumento na dureza que, para a resina virgem é de 92 Shore A e, para os compostos EVA/EVAR/Amido varia de 93 a 95 shore A. Este pequeno aumento em dureza é atribuído à incorporação de cargas minerais presentes no EVAR. A dureza é uma característica superficial do material e

seguidamente está associada ao módulo elástico. Neste caso, ao contrário do observado para o módulo elástico, não houve aumento significativo da dureza com a incorporação do amido e do EVAR à matriz virgem, o que indica que as interações químicas entre o amido e a glicerina bruta pouco afeta esta propriedade. Os resultados de dureza obtidos permitem a aplicação deste composto em produtos do setor calçadista e afins.

Figura 57 - Dureza Shore A das amostras do TipoB



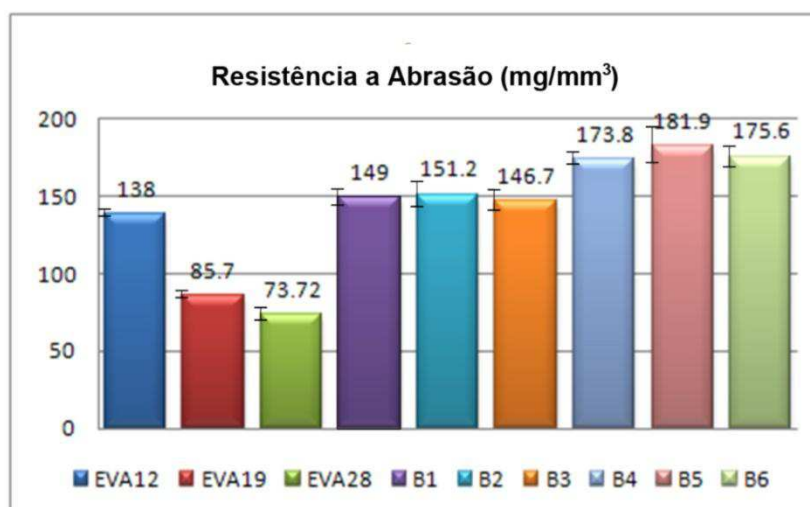
4.2.8 Resistência a Abrasão

A propriedade de perda por abrasão, tal como a dureza, é uma das propriedades mais importantes na análise da superfície de materiais destinados ao setor calçadista. Um caso prático, seria avaliar o desgaste do solado sob o peso de um usuário caminhando em contato com o piso abrasivo de cimento, por exemplo.

O desgaste por abrasão quantifica a perda de massa por volume de um determinado material quando em contato com um material abrasivo em movimento para um dado percurso ($\text{cm}^3/1000$ rotações, $\text{mm}^3/40\text{m}$, etc.). O ensaio é realizado sob condições definidas de carga e velocidade, e os resultados são expressos por um índice de abrasão medido em relação a um composto padrão. Segundo a empresa ALPARGATAS, para calçados de EVA,

o limite máximo aceitável de desgaste é de 180mg/mm^3 . Os resultados obtidos para o desgaste dos sistemas investigados estão apresentados na Figura 58. Os resultados indicam que o desgaste sofrido pelos compostos foi maior do que o da resina virgem (EVA12) e que este tendeu a aumentar com o teor de amido incorporado ao sistema. Os valores encontrados nas amostras com 20% de amido descartam sua aplicação para solados de calçados, exigindo estudos sobre a viabilidade de sua aplicação em produtos similares ou outras partes de calçados. Os valores de desgaste por abrasão das amostras contendo 10% de amido são satisfatórios para aplicação em solado de calçados. O maior desgaste para as composições com amido pode ser atribuído à resistência a abrasão deste material em relação à matriz polimérica e à fração do amido que não reticulou, que provavelmente é menor nas composições contendo teores mais elevados (20%) de amido.

Figura 58 - Resistência a abrasão das amostras do TipoB



4.3 Comparação dos resultados entre as composições do TipoA e do TipoB.

Conforme proposto nos objetivos desta pesquisa, as amostras do TipoB (com amido e glicerina) serão comparadas com as amostras do TipoA (com

carbonato de cálcio e óleo naftênico) realizada em uma pesquisa anterior sob as mesmas condições de ensaio. Os valores estão expostos na Tabela 18.

Vale salientar que as amostras do TipoB foram processadas com glicerina, enquanto as do TipoA foram processadas com óleo naftênico. Resultados de reometria de torque comprovaram que a glicerina reage fortemente com o amido, formando reticulações e ou pontes de hidrogênio, que provocaram aumentos expressivos no módulo elástico, alongamento e na tensão de ruptura dos sistemas contendo amido. A adição de óleo naftênico ao sistema não provoca reação semelhante e valores de torque 1/3 a 1/4 inferiores foram obtidos durante o processamento das misturas.

Esta análise tem o objetivo de avaliar a influência da troca de componentes minerais (CaCO_3 e óleo naftênico) por componentes vegetais biodegradáveis (amido e glicerina). Para otimizar a compreensão da comparação entre as amostras do **TipoA** e do **TipoB**, será exposto uma breve discussão sobre o comportamento de cada composição.

Tabela 18 - Comparação das propriedades mecânicas

Ensaio/amostras	A1	B1	A2	B2	A3	B3
Alongamento %	76±11	194±25	84,5±6	175±26	63,3±9	151±21
Módulo de Young (MPa)	82,4±8	524±120	75,2±4,4	298±32	76,3±5	284±27
Tensão na Ruptura (MPa)	8,0±0,28	13±1,24	7,4±0,50	12,7±0,49	8,7±0,65	11,1±0,68
Densidade (g/cm^3)	0,977±	0,97±	0,973±	0,93±	1,061±	0,96±
Dureza Shore A	91,7±	95±	91,8±	94,5±	92,4±	94±
Abrasão mg/mm^3	109,8±	149±	108±	151±	123±	146±
Ensaio/amostras	A4	B4	A5	B5	A6	B6
Alongamento %	67±5	107±23	68,7±4	92±18	52,6±12	69±10
Módulo de Young (MPa)	97,2±5	328±68	90,1±6,5	509±122	84,8±5	421±105
Tensão na Ruptura (MPa)	9,1±0,53	8,6±0,75	9,9±0,40	9,4±0,86	11,1±0,55	8,1±0,72
Densidade (g/cm^3)	0,982±	0,95±	0,997±	0,93±	1,082±	0,99±
Dureza Shore A	92±	93,2±	91,6±	94,5±	92,9±	93,7±
Abrasão mg/mm^3	112±	173±	119±	181±	134±	175±

Para todas as composições do TipoA o alongamento na ruptura é inferior ao da matriz virgem (EVA12) que é de 83%, e diminui com o aumento

do teor de EVAR e de carbonato de cálcio nos sistemas. Este comportamento era esperado e é atribuído ao fato de todas as formulações do TipoA estudadas possuírem carbonato de cálcio em suas composições, já que o EVAR possui cerca de 16-18% de carbonato de cálcio e este foi adicionado ao sistema em teores variando de 10 a 30%. Além disso, carbonato de cálcio adicional em teores de 10 e 20% foram incorporados ao sistema, ou seja, os teores totais de carbonato nas composições variaram de 12 a 24%. Portanto, a redução nos valores de alongamento observados é atribuída à introdução de cargas minerais rígidas às formulações. Os valores de alongamento na ruptura apresentados pelas composições contendo amido são significativamente maiores do que o das composições contendo carga mineral. Esta diferença de valores está fortemente relacionada à formação de reticulação e de pontes de hidrogênio do amido com a glicerina e, possivelmente, deste com o EVA, conforme verificado anteriormente na reometria de torque. É provável também que a natureza menos rígida e mais plástica do amido contribua com o aumento nesta propriedade.

Nos resultados comparativos dos módulos elásticos dos sistemas contendo carga mineral (A) e vegetal (B), fica evidenciado que todas as formulações do TipoB apresentam módulo elástico bastante superior à de seu equivalente, reforçado com carga mineral (TipoA). Estes resultados foram inesperados e são atribuídos à formação das já citadas ligações cruzadas entre a glicerina utilizada como auxiliar de processo nas formulações do TipoB e o amido.

Os resultados indicam que, dentro do erro experimental, a tensão de ruptura de todas as composições foi pouco afetada pelo teor de EVAR e que, de maneira geral, os sistemas contendo 10% de carbonato de cálcio tenderam a apresentar resistência à tração na ruptura menor do que as composições contendo amido, enquanto o oposto foi observado nos sistemas contendo 20% de carga mineral.

Verifica-se que, em geral, densidades levemente inferiores foram apresentadas pelos sistemas contendo amido em suas composições, e que a diferença entre as densidades dos sistemas tende a aumentar com o teor de

EVAR e de carga adicionado. Este comportamento era esperado já que a densidade do amido é menor do que a do carbonato de cálcio e, o EVAR contém cerca de 17% de carbonato de cálcio em sua composição.

Verifica-se que, para os sistemas do TipoA dentro do erro experimental, não houve variação significativa na dureza com o teor de EVAR e/ou de carbonato de cálcio. Comportamento semelhante foi apresentado pelos sistemas do TipoB, porém neste caso, durezas superiores às dos sistemas do TipoA foram obtidas para todas as composições investigadas. Este comportamento foi associado à formação de ligações cruzadas entre o amido e a glicerina utilizada como auxiliar de processo e, possivelmente, o EVA virgem e reciclado.

Fica evidenciado que, em todos os casos, o desgaste por abrasão foi maior nas amostras do TipoB, ou seja, as amostras que apresentaram maiores valores de dureza foram as que sofreram maior desgaste por abrasão. As amostras que obtiveram maior desgaste por abrasão tinham igualmente menores valores de densidade. Observando as amostras virgens EVA12 e EVA 28 na Figura 59 observa-se que a amostra com característica mais plástica (EVA12) obteve um maior desgaste por abrasão do que a amostra com característica mais borrachosa (EVA28). A dureza segue essa mesma proporção. Portanto temos que, para as amostras com características mais plásticas os valores de desgaste por abrasão é maior do que em amostras com características mais borrachosas. Essa afirmativa é proporcional aos valores de dureza, assim temos que, amostras com maiores valores de dureza obtiveram, por conseguinte, maiores valores no desgaste por abrasão. De todo o modo, os valores de desgaste por abrasão apresentados pelas amostras do TipoB, particularmente daquelas contendo 10% de amido em sua composição, ainda se encontram dentro de valores aceitáveis para aplicações em solados de calçados.

4.4 Resultados das composições do **TipoBIO**

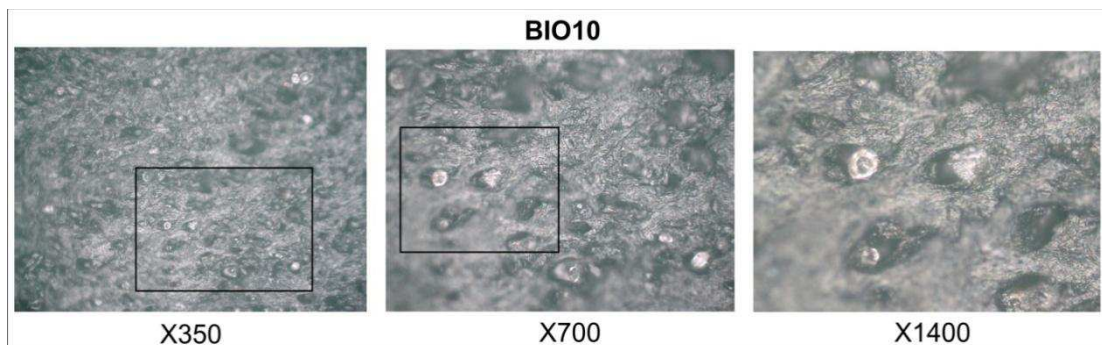
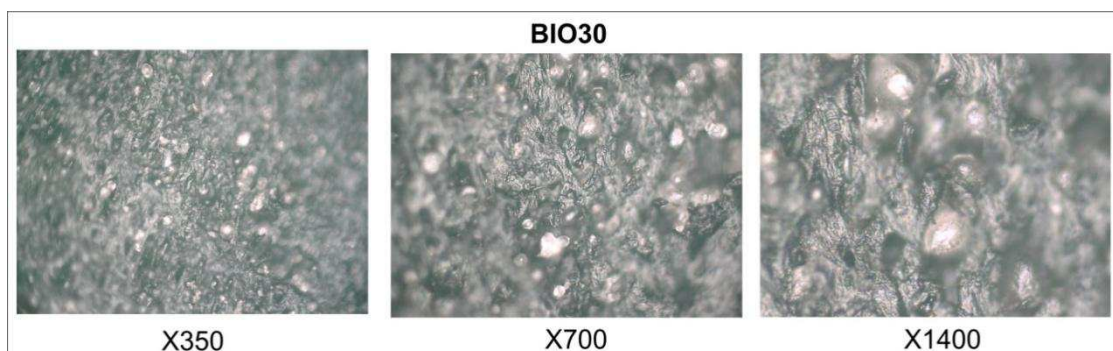
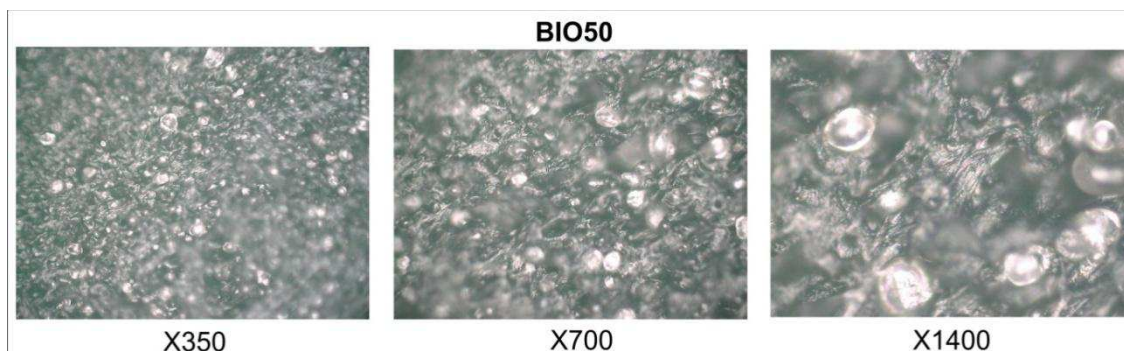
A partir dos dados obtidos no estudo sobre compostos de EVA/EVAR/Cargas (mineral e vegetal) e considerando os resultados promissores dos sistemas contendo amido em sua composição, principalmente como resultado da reação com a glicerina utilizada como auxiliar de processo, estudos foram conduzidos em compostos que utilizassem o resíduo de EVA (EVAR) como matriz e o amido como carga. Estas amostras codificadas como **TipoBIO**, na realidade, são compostos de EVAR/Amido, processados com 2phr de glicerina bruta. As composições do **TipoBIO** investigadas estão apresentadas na Tabela 19.

Tabela 19 - Composições das amostras do Tipo BIO.

	Resíduo de EVA(%)	Amido(%)	Glicerina pcr
BIO0	100	0	0
BIO10	90	10	2
BIO30	70	30	2
BIO50	50	50	2

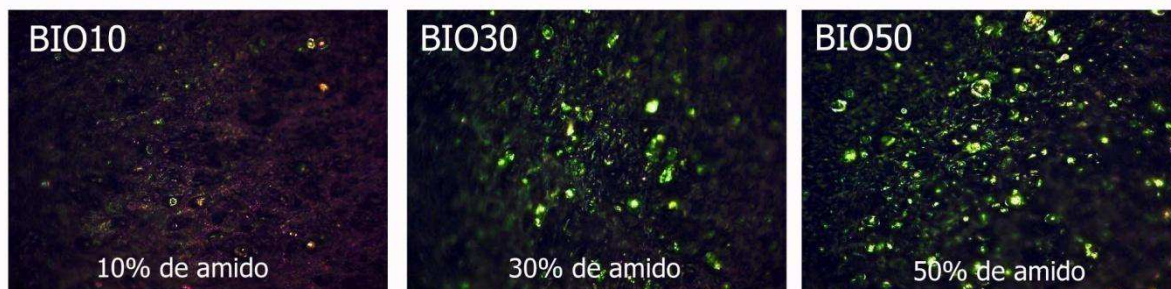
4.4.1 Microscopia Ótica

As imagens de microscopia ótica ilustradas nas Figuras 59, 60 e 61 ilustram a superfície das amostras do TipoBIO. Foram avaliadas as superfícies das composições com objetivo de avaliar a homogeneidade quanto à dispersão da carga. Observa-se a crescente redução da dispersão da carga com o aumento do seu teor. Entretanto macroscopicamente pode-se considerar que ocorreu adequada dispersão.

Figura 59 - Microscopia ótica das amostras BIO10**Figura 60 - Microscopia ótica das amostras BIO30****Figura 61 - Microscopia ótica das amostras BIO50**

Na perspectiva de observar mais especificamente esta dispersão foi utilizada uma ferramenta de edição de imagens onde foi ajustado o brilho e o contraste das imagens. Na Figura 62 fica evidenciado que a amostra contendo 10% de amido apresentou menor número de pontos contrastantes e a amostra contendo uma maior quantidade de amido (BIO50) apresenta um número superior. Este contraste pode ser atribuído às partículas de amido.

Figura 62 - Aumento do contraste para análise de dispersão do amido



4.4.2 Reometria de torque das composições do Tipo BIO

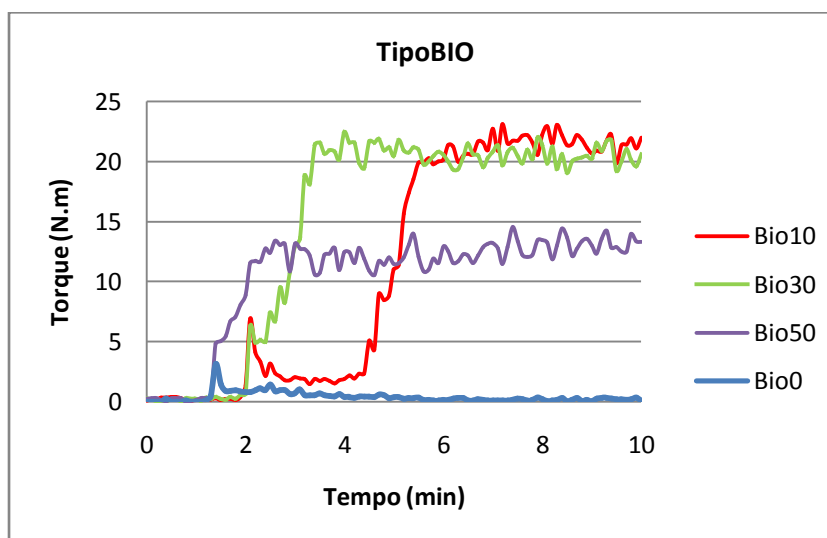
As curvas de torque apresentadas na Figura 63 são referentes às composições do Tipo BIO e de uma amostra contendo apenas resíduo de EVA, denominada de BIO0. Ficou evidenciado que o comportamento reológico da amostra Bio0 é bem distinto daquele observado para as demais composições. O sistema Bio0, além de apresentar valores de torque muito inferiores aos demais, segue o comportamento clássico, ou seja, aumento do torque com a inserção da amostra, redução abrupta do torque na fusão e manutenção e/ou redução do torque em tempos mais longos de processamento. Todas as amostras contendo amido (BIO10, BIO30 e BIO50), apresentaram torque bastante superior ao do sistema BIO0 e comportamento reológico distinto, semelhante ao observado para o sistema B2/glicerina e atribuído à formação de ligações cruzadas entre o amido e a glicerina.

A curva inicial de torque da amostra contendo 10% de amido (BIO10), foi clássica, ou seja, aumento do torque seguido de redução quando da fusão da amostra. Porém, decorridos 4 minutos de processamento o torque aumentou subitamente, estabilizando em níveis aproximadamente 8 vezes maiores do que o torque anterior (3N.m estabilizando em 21N.m). Este comportamento é tido como indicativo da formação de ligações cruzadas no sistema investigado.

As amostras BIO30 e BIO50 também apresentaram aumento súbito de torque durante o processamento. É interessante notar que o tempo necessário para este aumento diminuiu com o aumento no teor de amido nas

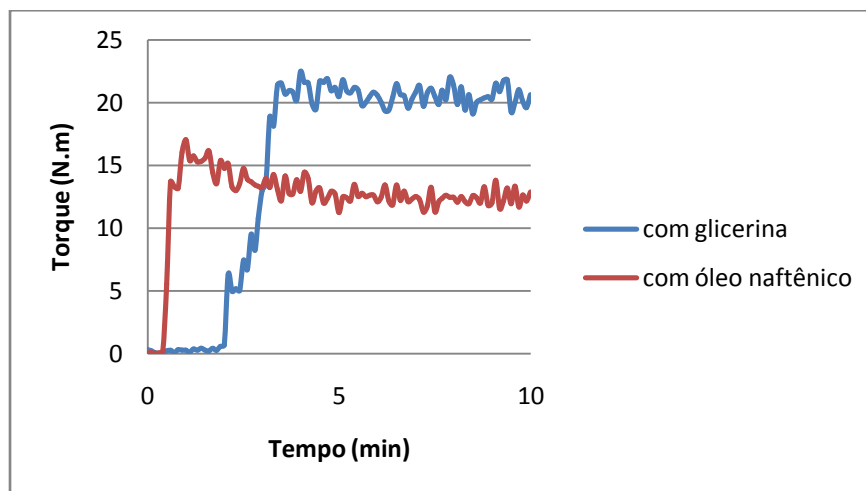
composições, o que é tido como forte evidência que o amido reagiu com a glicerina. O valor do torque final para as amostras BIO10 e BIO30 foi praticamente equivalente enquanto a do BIO50 foi inferior ao dessas duas composições. Este fato é atribuído a maior quantidade de amido livre, pois a quantidade de glicerina é constante em 2phr.

Figura 63 - Reometria de torque das amostras Tipo BIO



Finalmente foi realizado uma avaliação das curvas de torque de sistemas BIO30 processados com glicerina e BIO30 com óleo naftênico. Os resultados estão apresentados na Figura 64. Verifica-se que, com a adição do óleo naftênico, o torque aumenta com a introdução do composto na câmara de mistura e diminui a medida em que o material funde. No sistema formulado com glicerina bruta, observa-se um aumento inicial do torque seguido de um grande aumento subsequente atribuído à formação de ligações cruzadas entre o amido e a glicerina.

Figura 64 - Reometria de torque das amostras BIO30 com glicerina e BIO30 com óleo naftênico



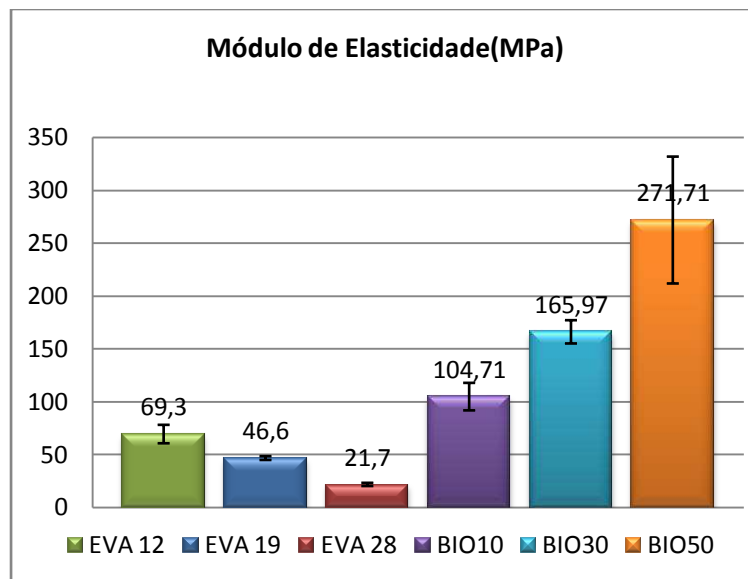
4.4.3 Ensaios mecânicos das amostras do Tipo BIO

a) Módulo de Young

Os módulos elásticos das resinas de EVA, das composições do TipoBIO com diferentes teores de amido estão ilustrados na Figura 65.

Como esperado, para as resinas virgens, observou-se uma redução do módulo elástico com o aumento no teor de acetato de vinila em suas composições, visto que, quanto menor o teor de acetato mais plástico é o material. Os módulos elásticos dos compostos do TipoBIO foram superiores aos das resinas virgens e aumentaram com o teor de amido. Estes dados indicam que o amido age como carga, enrijecendo e atribuindo ao material uma natureza mais plástica.

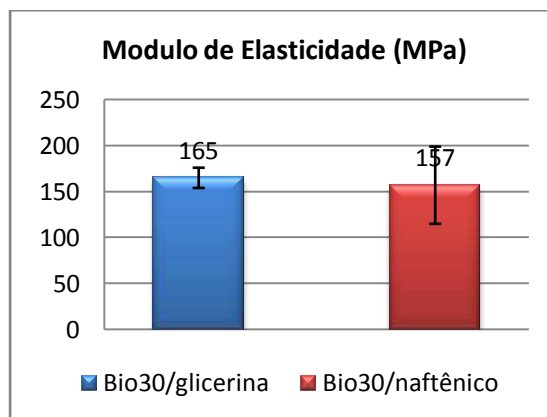
Figura 65 - Módulo de elasticidade das amostras TipoBIO



Conforme proposto, foi formulada uma composição BIO30 substituindo a glicerina pelo óleo naftênico. O objetivo desta composição foi analisar a influência dessa substituição.

A Figura 66 mostra que o módulo de elasticidade não foi alterado com a substituição da glicerina, porém, é notável uma maior variação de comportamento na amostra BIO30 com óleo naftênico. Possivelmente a glicerina melhora a homogeneidade dos componentes, inibindo a variação de comportamento (desvio padrão). Essa similaridade nos valores de módulo elástico é referente à constância de rigidez presente no amido e nas reticulações de EVAR, visto que a adição de 2phr não foi suficiente para uma mudança diferenciada **nos altos** módulos de elasticidade das composições BIO30.

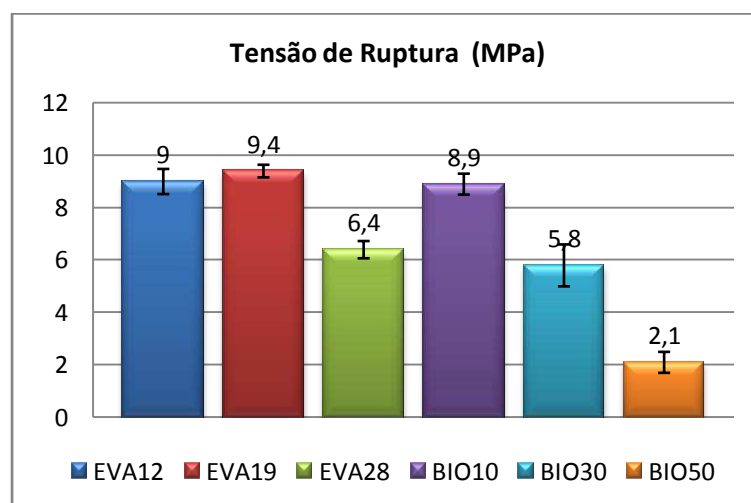
Figura 66 - Gráfico comparativo do módulo de elasticidade (MPa) da amostra BIO30/ glicerina e BIO30/naftênico



b) Tensão na Ruptura

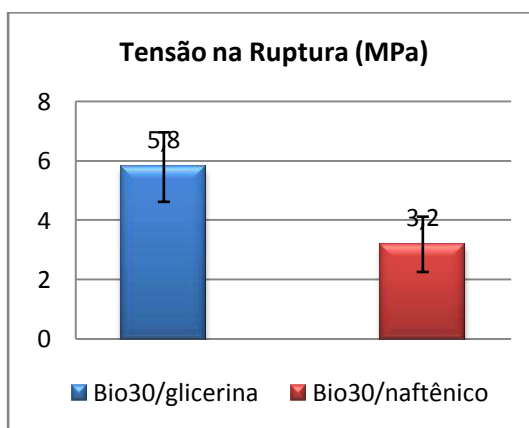
A Figura 67 ilustra as tensões na ruptura das matrizes EVA e das composições do TipoBIO com distintos teores de amido. Os resultados indicam que a resistência à tração na ruptura das resinas (EVA12 e EVA19) com menores teores de acetato apresentaram maiores valores na tensão quando comparadas a resina com 28% de VAc. Para as amostras do TipoBIO observa-se uma redução gradual da resistência a tração na ruptura dos sistemas com a incorporação de teores crescentes de amido, o que indica que o amido atua como carga inerte para o EVA, já que provocou aumento no módulo e redução na resistência dos compostos.

Figura 67 - Tensão na ruptura das amostras BIO



A Figura 68 mostra que o resultado de tensão na ruptura, para amostras contendo glicerina, foi superior quando comparados com amostras contendo óleo naftênico. Corroborando com os resultados anteriores que indicam uma maior compatibilidade da glicerina com os demais componentes.

Figura 68 - Gráfico comparativo da Tensão de Ruptura (MPa) da amostra BIO30/ glicerina e BIO30/naftênico



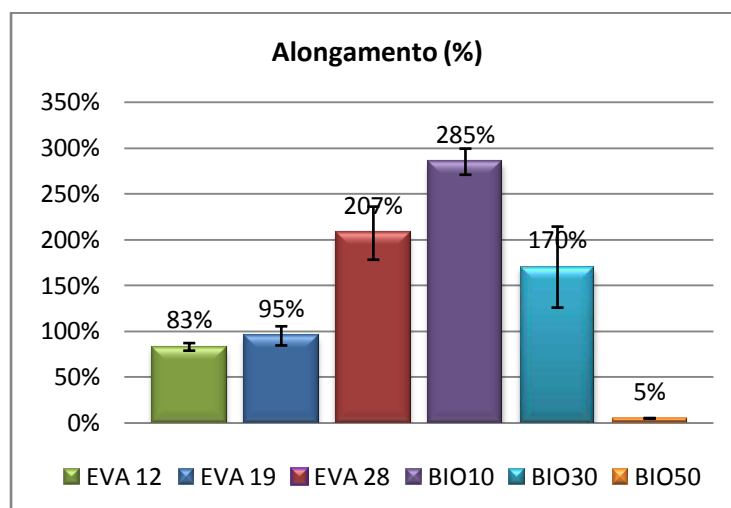
c) Alongamento

O alongamento na ruptura das amostras de EVA virgem e das composições do TipoBIO em função do teor de amido está ilustrado na Figura 69.

Os resultados indicam que, tal como esperado, o alongamento na ruptura das matrizes virgens aumentam com o teor de acetato de vinila em sua composição. Visto que, o aumento no teor de acetato de vinila atribui ao material uma característica mais elastomérica. Verifica-se que o alongamento na ruptura das amostras do TipoBIO diminuíram com o teor de amido e que este decréscimo foi particularmente acentuado para a amostra BIO50. A amostra BIO10 apresentou alongamento na ruptura superior ao do EVA28, e o alongamento da BIO30 foi quase o dobro do alongamento do EVA19 e EVA12. Os elevados valores de alongamento são atribuídos às interações químicas já comprovadas entre o amido e a glicerina e também a natureza elastomérica do EVAR. Acredita-se que, em teores muito elevados de amido (BIO50), a quantidade de glicerina adicionada tenha sido insuficiente para promover um

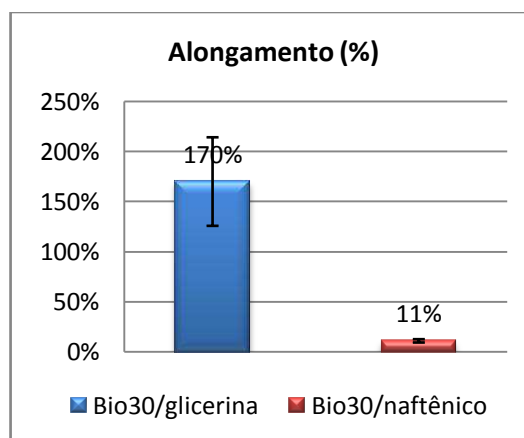
grande número de ligações cruzadas e que uma quantidade significativa de amido tenha permanecido como carga inerte, fragilizando o material.

Figura 69 - Alongamento das amostras TipoBIO



A Figura 70 mostra que no alongamento, o valor obtido pela amostra BIO30 com glicerina foi substancialmente superior evidenciando a contribuição da glicerina no comportamento elastomérico das composições.

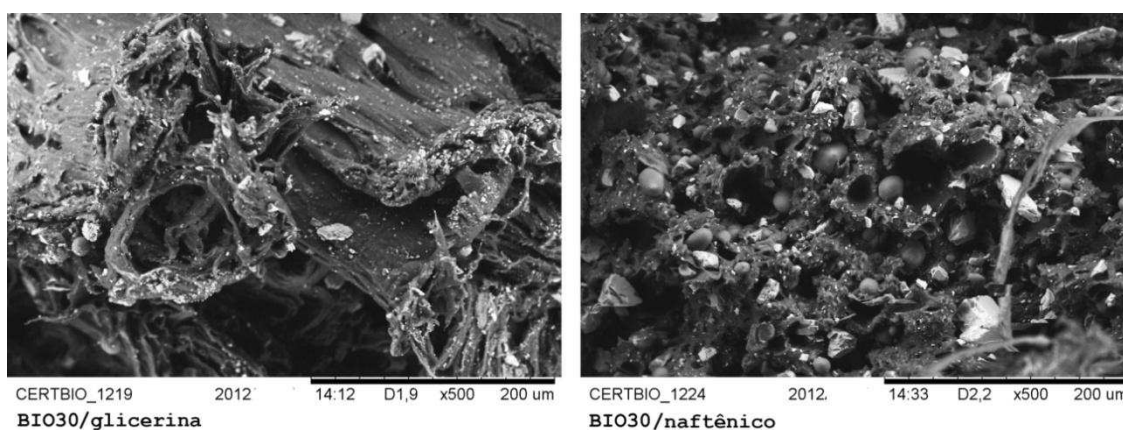
Figura 70 - Gráfico comparativo do Alongamento na Ruptura das amostras BIO30/glicerina e BIO30/naftênico



A região de fratura das composições do TipoBIO foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura e estão apresentadas na Figura 71. A

amostra contendo glicerina apresenta uma melhor dispersão do amido na matriz e a ausência de grânulos de amido livres, sem interação. A imagem do BIO30 com glicerina é característica de um comportamento dúctil. Na imagem da amostra BIO30 com naftênico observa-se claramente a presença de amidos livres na composição, indicando a não interação entre os componentes do material e conseqüentemente a diminuição nas propriedades mecânicas. Essa imagem sugere a inferioridade no alongamento, quando comparado com a composição do TipoBIO/glicerina.

Figura 71 - Microscopia Eletrônica de Varredura na Região de Fratura



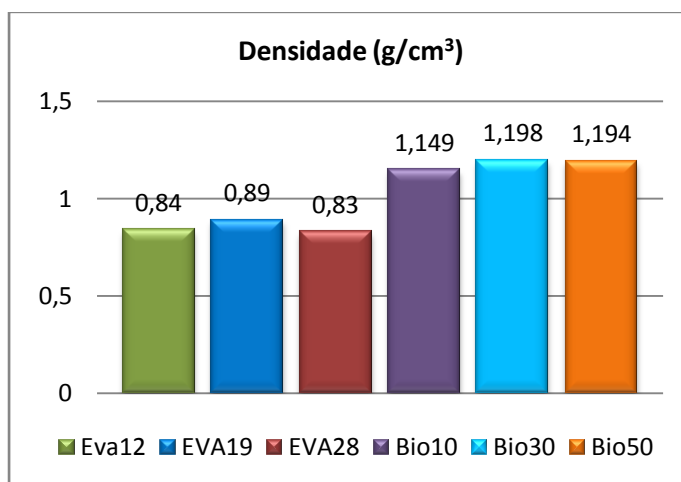
Finalmente, quanto as propriedades mecânicas das composições do **TipoBIO**, pode-se afirmar que: o aumento no teor de amido resultou no aumento do módulo de elasticidade, indicando uma rigidez na composição, e a diminuição nos valores de alongamento; a glicerina contribuiu de forma efetiva para uma melhora nas propriedades mecânicas das composições investigadas, comprovando uma interação química efetiva com potencial aplicação para indústria calçadista, reutilização de resíduos, utilização de material renovável e redução nos custos de fabricação.

4.4.4 Densidade

As densidades das matrizes EVA virgens e das formulações do TipoBIO estão apresentadas na Figura 72. As densidades das matrizes são

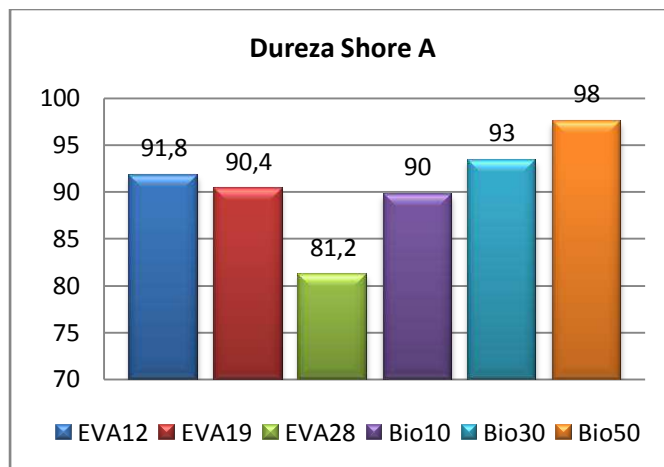
semelhantes, não tendo sido observada correlação com o teor de acetato de vinila na formulação. Entre as amostras do TipoBIO não houve diferença significativa nos valores de densidade.

Figura 72 - Densidade das amostras Tipo BIO



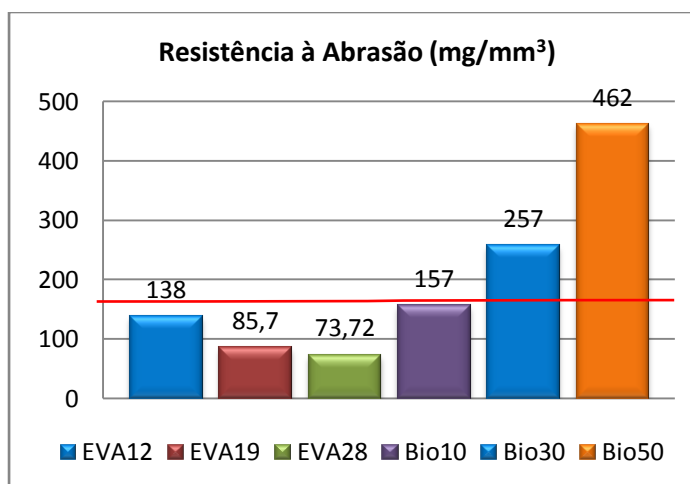
4.4.5 Dureza

A dureza das resinas EVA virgens e das amostras do TipoBIO estão apresentadas na Figura 73. Os resultados foram os esperados, ou seja, a dureza diminui com o teor de acetato de vinila nas resinas virgens e aumenta com o teor de amido nas composições do TipoBIO, corroborando os dados obtidos para o módulo elástico daqueles sistemas. Resultados semelhantes foram reportados por Simões (2009) e Shyu (2001) que afirmam que o aumento no teor de amido na composição aumentam também os valores de dureza ShoreA.

Figura 73 - Dureza das amostras Tipo BIO

4.4.6 Resistência a Abrasão

Os resultados de desgaste por abrasão das matrizes EVA virgem e dos compostos do TipoBIO estão apresentados na Figura 74. Verifica-se que, para as matrizes, quanto maior o teor de acetato de vinila, menor o desgaste por abrasão. As amostras do TipoBIO apresentaram desgaste bastante acentuado e que aumentou significativamente com o teor de amido presente na composição. Destaca-se fundamentalmente que a reação de reticulação provoca na composição BIO10 uma perda por abrasão com valores próximos ou inferiores de todas as composições do TipoA e das composições B1, B2 e B3 indicando uma potencial aplicação dessa formulação.

Figura 74 - Resistência à Abrasão das amostras Tipo BIO

4.5 Avaliação da biodegradação das composições do TipoB (B2 e B5) e do TipoBIO

A avaliação da biodegradação das amostras consiste na caracterização da microbiota fúngica, perda de massa (análise quantitativa), análise macroscópica (qualitativa) e Microscopia Eletrônica de Varredura (morfologia da superfície). O objetivo base desta pesquisa é desenvolver compostos biofragmentáveis e portanto, a avaliação da biodegradação das composições em desenvolvimento é consideravelmente relevante.

4.5.1 Caracterização da microbiota fúngica

A caracterização da microbiota fúngica tem por objetivo identificar os gêneros dos fungos atuantes responsáveis pela biodegradação e conhecer os mecanismos usados por estes microorganismos para degradar as amostras. As análises foram conduzidas no Laboratório de Farmacologia do Departamento de Ciências Farmacêuticas e Bioquímica da UFPB. As análises e as discussões foram auxiliadas por um pesquisador especializado na análise de fungos, denominado pesquisador F*¹. Para a análise foram encaminhados três corpos de prova das composições TipoBIO com 4 e 8 semanas de degradação e amostras de solo. As amostras foram isoladas e encaminhadas de forma imediata para o laboratório de farmacologia.

Foram encontrados nos corpos de prova e no solo três gêneros de fungos denominados de *Fusarium*, *Rhizopus*, e *Mucor*. Esses três gêneros são classificados como fungos de solo (BURGES, 1981). O solo é um reservatório primário para a cultura de fungos e o solo simulado da pesquisa em desenvolvimento é rico em matéria orgânica e umidade variando entre 10 e 40%. Segundo Rosseto et al. (2005) e Smith & Ross (1991), esses fatores favorecem o crescimento dos fungos encontrados nas amostras.

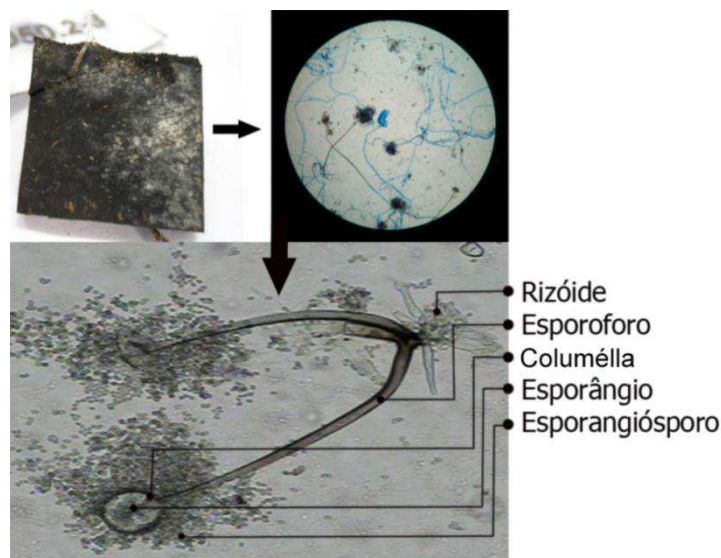
¹ Pesquisador F - Prof^a Dr^a. Zélia Braz Vieira da Silva Pontes (Especialista em Fungos)

Fungos do gênero *Fusarium* são fungos filamentosos escuros e foram encontrados em maior porcentagem na amostra. Seu crescimento é acelerado, não permitindo o crescimento total de outras espécies fúngicas (BURGESS, 1981). Os gêneros *Rhizopus* e *Mucor*, também encontrados, são fungos filamentosos que ocorrem normalmente em meio orgânico, como frutas e vegetais. Segundo Banwart (1983) esses fungos são ainda encontrados em fezes de animais e sua aparência é filamentosa e azulada. A atuação desses fungos no sistema de biodegradação era prevista, já que a matéria orgânica do solo simulado é derivada do esterco de cavalo. A aparência macroscópica desses fungos é semelhante a uma lã de algodão.

A Figura 75 apresenta o corpo de prova da amostra BIO50 atacado por fungos na superfície, bem como a microscopia ótica da colônia do fungo *Fusarium* e de suas partes. O entendimento do mecanismo usado pelos fungos para se alimentar e se reproduzir é importante para a pesquisa em desenvolvimento, pois permite entender de forma específica e ampliada o processo degradativo e de fragmentação causado por esses microorganismos. O pesquisador *F* diz que provavelmente o fungo se alimentou da fração de amido presente nas amostras através dos *rizóides*, responsáveis pela absorção de resíduos vegetais (nutrição absorviva). O esporóforo faz parte do sistema vegetativo e tem o objetivo de quebrar as moléculas insolúveis da fração orgânica. A *columélla* e o *esporângio* são responsáveis pelo sistema reprodutivo assexuado do fungo, que por sua vez geram um maior número de esporangiósporos (MOLINARO, 2009). Com a atmosfera controlada e condições ideais, a germinação dos *esporangiósporos* foi favorecida, resultando no ataque agressivo desses microorganismos nos corpos de prova.

A reprodução depende de água, temperatura e da quantidade de matéria orgânica absorvida, portanto as amostras com maior porcentagem de amido produziram uma maior quantidade de fungos e possivelmente uma maior degradação. Os requisitos propostos pela norma ASTM G 160-03 usada nesta pesquisa, assemelham-se as condições de alimentação e reprodução confirmado por Ponte (2004) que diz que esse gênero se alimenta de carboidratos e sob umidade contínua e temperaturas entre 20º e 30º.

Figura 75 - Fungos Atuantes e suas partes

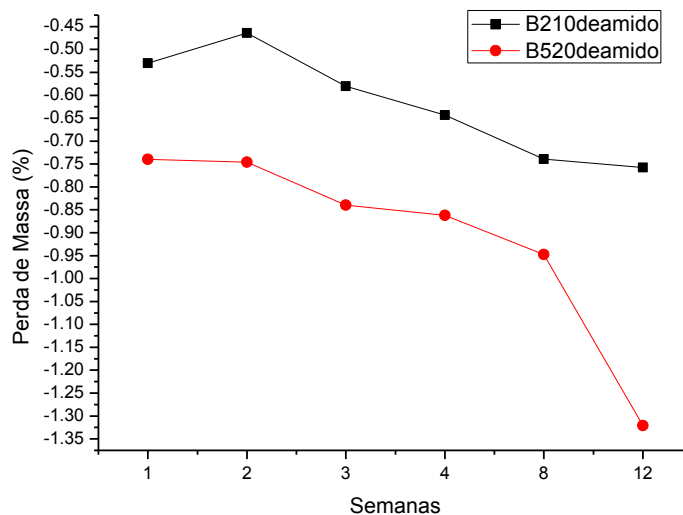


4.5.2 Perda de Massa

Os resultados de perda de massa em função do tempo de degradação em solo simulado são apresentados nas figuras posteriores para composições do TipoB e do TipoBIO. O teste foi baseado segundo a norma ASTM G160-03, onde a biodegradação é conduzida durante 12 semanas e efetuadas 6 retiradas durante este período. Neste estudo as amostras foram retiradas após a 1^a, 2^a, 3^a, 4^a, 8^a e 12^a semanas de degradação. Uma amostra adicional foi retirada após 6 meses de biodegradação.

Conforme ilustrado na Figura 76, a perda de massa das amostras B2 e B5, selecionadas para a biodegradação, foi reduzida. Este comportamento era esperado, por serem estas, amostras com baixo teor de amido e por apresentarem uma superfície menos rugosa e, portanto, menos acessível a degradação. Os resultados (Figura 76) também indicam que a perda de massa aumenta com o tempo de degradação e com o teor de amido das amostras. A perda de massa após 6 meses de degradação das composições B2 e B5 foram respectivamente de 0,75% e 1,31%.

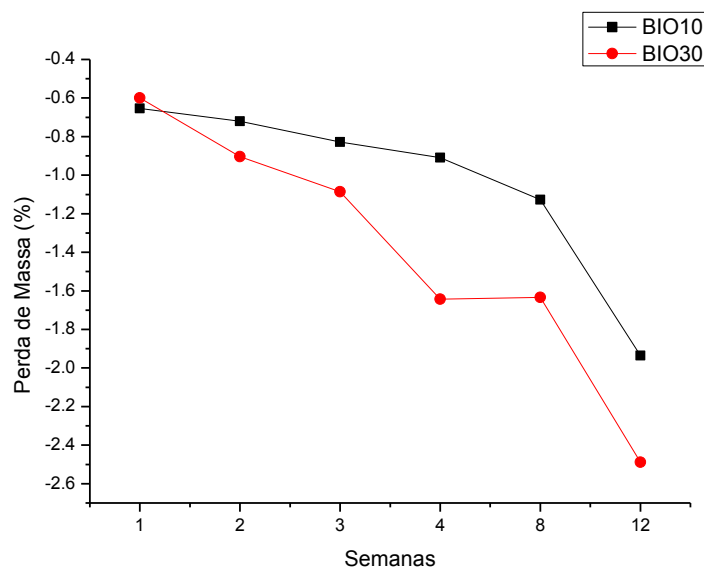
Figura 76 - Perda de Massa das Amostras TipoB (B2 – B5)



A perda de massa das amostras do TipoBIO está apresentada na Figura 77. Tal como observado para as amostras do TipoB, a perda de massa aumentou com o tempo de degradação e com o teor de amido nas composições. Verificou-se também que a perda de massa das amostras do TipoBIO foram superiores às das amostras TipoB com mesmo teor de amido, o que foi atribuído à maior rugosidade superficial das amostras TipoBIO.

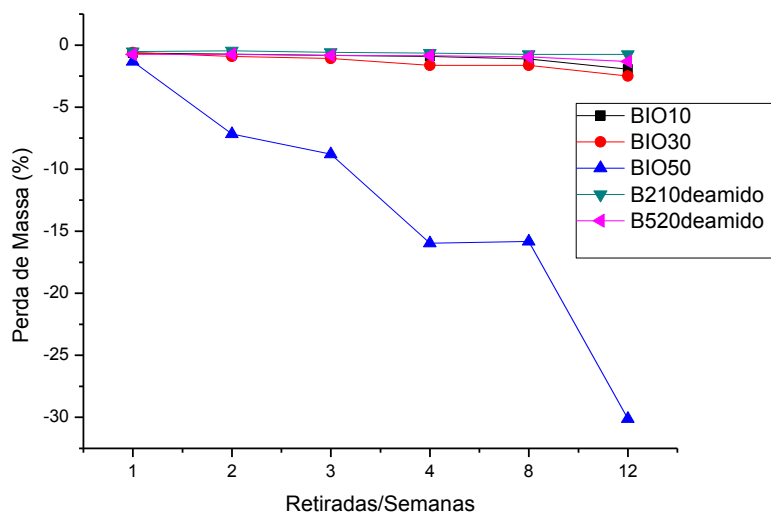
Decorridas 12 semanas de biodegradação, a perda da massa das amostras TipoBIO com 10% e 30% de amido foram, respectivamente, de 1,9% e 2,5%, enquanto a das amostras TipoB equivalentes foram de 1,3% e 1,9%. Como esperado, BIO30 obteve perdas maiores quando comparado com a BIO10 e todas as amostras do TipoB.

Figura 77 - Gráfico de Perda de Massa das amostras do TipoBio10 e Bio30



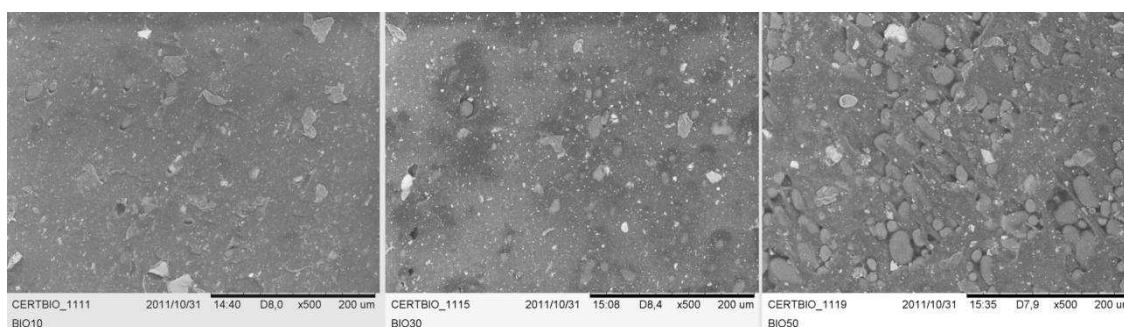
Valores excepcionais de perda de massa por biodegradação foram observados nas amostras com 50% de amido. Enquanto na segunda semana de degradação a perda de massa das amostras BIO10 e BIO30 foi 0,71% e 0,9% respectivamente, a das amostras BIO50 foi de 7%. Ao final de 12 semanas de ensaio a perda de massa da composição BIO50 foi de 30% de sua massa inicial. Comportamento similar de perda de massa relacionado ao teor de amido foi reportado por Corradini (2005), Franchetti & Marconato (2006) e Rosa & Pantano (2003).

Figura 78 - Gráfico de Perda de Massa de Todas as amostras analisadas



Os valores diferenciados de perda de massa apresentados pela composição BIO50, são atribuídos a dois fatores: 1) ao teor de amido e, 2) à rugosidade da composição. Uma micrografia eletrônica de varredura da superfície das amostras antes do ensaio de biodegradação ilustra essa afirmativa. Observa-se na Figura 79 que a amostra BIO50 é bem mais rugosa, o que facilita o acesso dos fungos na parte interior das amostras, aumentando significativamente a degradação.

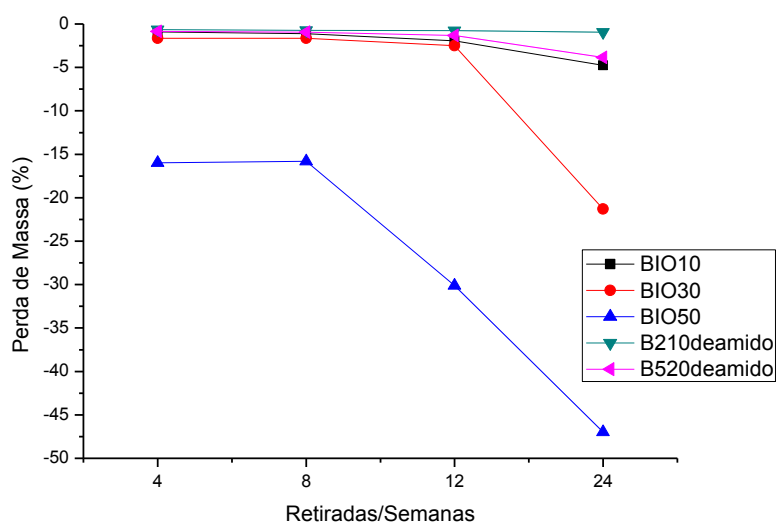
Figura 79 - Aparência de rugosidade das amostras TipoBIO



Uma retirada adicional de amostras foi realizada após 24 semanas de biodegradação, ou seja, em tempo duas vezes maior do que o preconizado pela norma. Esses dados são ilustrados na Figura 80. Verifica-se que,

decorridas 24 semanas de biodegradação, as perdas de massa das amostras BIO10, BIO30 e BIO50 foram, respectivamente, 4,6%, 21,25% e 47,44%. No caso das amostras BIO50, observou-se a fragmentação da amostra, o que comprova a eficácia do sistema de biodegradação especificamente construído para este trabalho.

Figura 80 - Perda de massa com 24 semanas de degradação



4.5.3 Análise da macroscópica

A análise macroscópica foi realizada com a fotografia dos corpos de prova depois da retirada de cada semana. As amostras foram limpas e fotografadas. A análise macroscópica é uma avaliação qualitativa. Essa análise avalia o aspecto superficial macroscópico das amostras depois do ensaio de biodegradação. Foram escolhidas para avaliação amostras referentes a 1^a, 8^a, 12^a e 24^a semanas de degradação. A escolha dessas amostras é motivada devido às demais amostras não apresentarem mudanças significativas a discussão. A amostra referente à 1^a semana serviu como base de referência visual para a percepção da degradação das demais amostras retiradas.

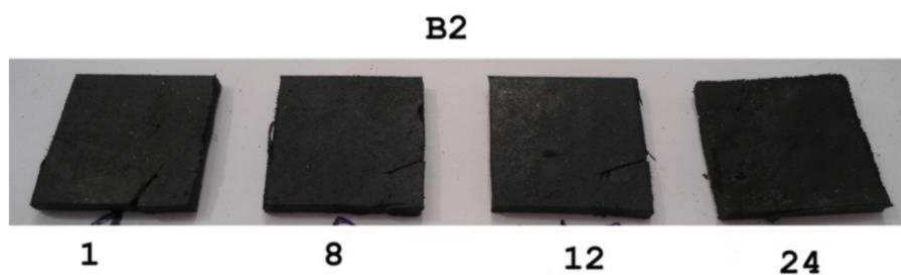
A Figura 81 apresenta um corpo de prova totalmente atacado pelos fungos antes da análise macroscópica.

Figura 81 - Amostra para biodegradação antes da análise macroscópica e da limpeza



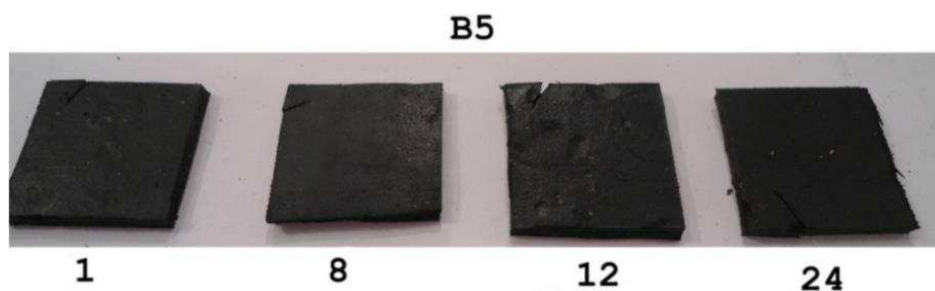
A Figura 82 ilustra as amostras B2. As amostras do TipoB não apresentaram diferenças macroscópicas significativas para discussão. Porém alguns pequenos desgastes foram notados nas linhas de bordas das amostras B2. Ao final da linha adicional de 24 semanas, os aspectos de desgastes são mais aparentes, mas não relevantes para o processo de biodegradação.

Figura 82 - Análise da morfologia da superfície das amostras B2



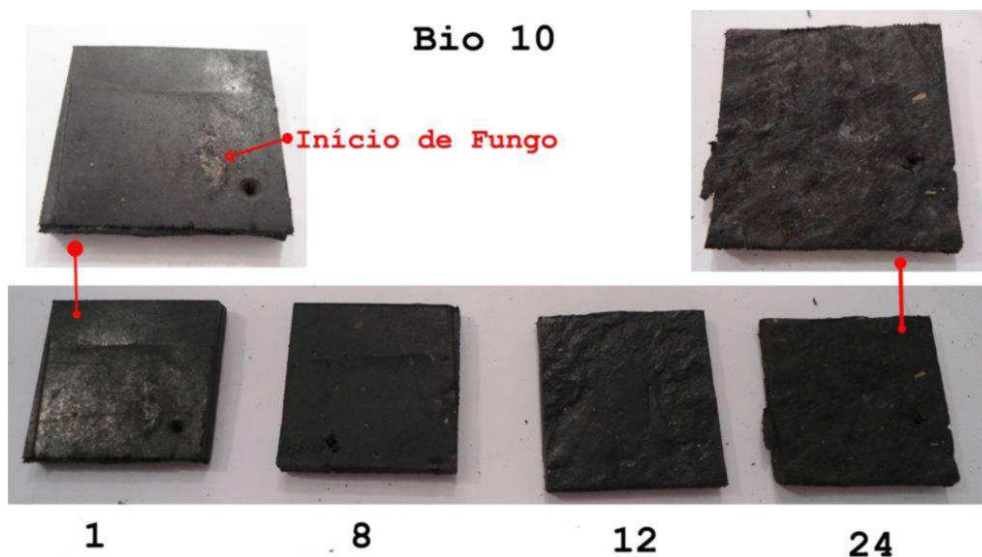
A amostra B5, ilustrada na Figura 83, apresenta o mesmo comportamento macroscópico da amostra B2, com desgastes superficiais nas amostras da 12^a e 24^a semana, porém não significativos para biodegradação.

Figura 83 - Análise da morfologia da superfície das amostras B5



A Figura 84 ilustra as amostras referentes à composição BIO10. Observa-se um pequeno desgaste superficial referente às amostras com 12 e 24 semanas de degradação. Nas demais amostras não foram encontrados detalhes relevantes a biodegradação. Conforme citado nos resultados de perda de massa, o desgaste foi aparente em amostras com mais semanas de degradação.

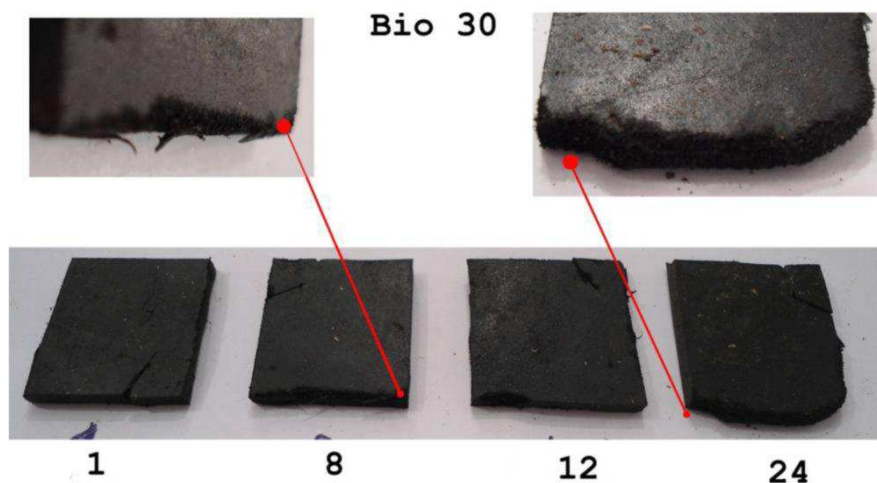
Figura 84 - Análise da morfologia da superfície das amostras Bio10



Indícios de degradação foram mais presentes nas amostras com maiores teores de amido. A Figura 85 ilustra os corpos de prova referentes à amostra BIO30. Os desgastes são visíveis nas amostras da 8^a e da 12^a

semana. E com vinte quatro semanas de degradação, o desgaste nas linhas de borda foi mais intenso.

Figura 85 - Análise da morfologia da superfície das amostras Bio30

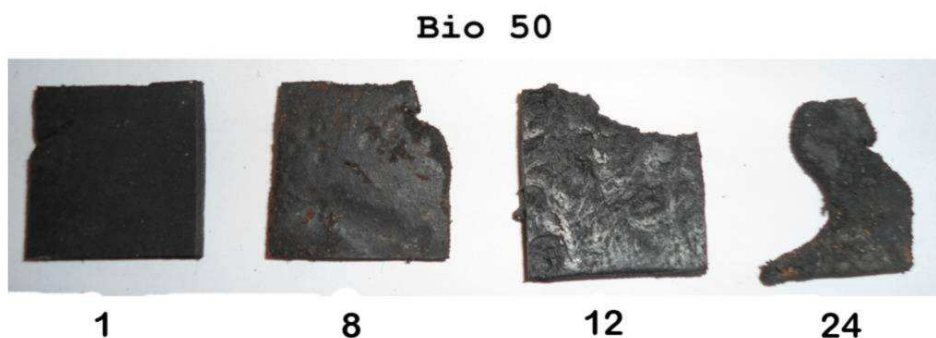


As amostras BIO 50, ilustradas na Figura 86, apresentaram resultados extraordinários. A superfície das amostras com 50% de carga vegetal aponta desgastes intensos na oitava semana de degradação. A imagem referente à retirada da 24ª semana expõe uma visível degradação da amostra. Observa-se nessa imagem uma perda de massa de aparentemente 50% do corpo de prova. Esses resultados eram esperados devido ao teor de amido presente nesta composição. Dados semelhantes foram reportados em pesquisa desenvolvida por Motta et. al. (2002). O autor afirma que quanto maior a porcentagem de polímero amorfo na composição, menor o empacotamento das cadeias e, portanto, maior a degradação. As análises macroscópicas também são colaboradas pelos resultados obtidos na perda de massa expostos nos gráficos de perda de massa no item 4.5.3.

Um detalhe relevante é que a porcentagem subtraída do corpo de prova não condiz apenas com a quantidade de amido incorporada na composição, evidenciando desta forma, não só a degradação do amido, como também a fragmentação da parte sintética do material no solo simulado. Segundo Souza e Andrade (2000) a fragmentação do material como resultado da ação de microorganismos, define este material como sendo *biofragmentável*. Portanto,

a amostra BIO50 apresenta resultados satisfatórios, tanto na viabilidade de produção, quanto na biodegradação.

Figura 86 - Análise da morfologia da superfície das amostras Bio50



4.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura na Superfície

A morfologia microscópica da superfície dos corpos de prova foi obtida através da Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra BIO50. Essa composição foi escolhida devido ao seu desempenho na biodegradação. Essa análise tem como objetivo analisar de forma microscópica os impactos causados pelos microorganismos. A Figura 87 apresenta a superfície das amostras retiradas na 1^a, 4^a e 8^a semanas. Destaca-se uma diferença significativa na morfologia microscópica das amostras com quatro e oito semanas de degradação quando comparada com a superfície referente a amostra com uma semana de degradação. Como esperado, a superfície das amostras com maior tempo de degradação apresenta uma maior irregularidade. Possivelmente as irregularidades são atribuídas ao desgaste provocado pelo processo de degradação dos microorganismos. Como citado anteriormente os fungos se alimentam da fração orgânica do material, resultando dessa forma, na alteração da morfologia superficial microscópica e macroscópica dos corpos de prova. A alteração da morfologia da superfície em função do tempo de biodegradação é reportada em pesquisa por Pellicano et. al.(2009). Essas imagens foram obtidas através da micrografia eletrônica de

6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos indicam que:

- O resíduo de EVA apresentou um teor de reticulação mais a fase mineral de 52,76% e que segundo o comportamento na etapa de mistura e de processamento foi satisfatório.
- As curvas de torque demonstraram que o composto desenvolvido não obtém alto custo energético na moagem bem como sua mistura é de fácil homogeneização.
- As propriedades mecânicas avaliadas – alongamento, módulo, e tensão na ruptura demonstraram que o composto do TipoB tem uma característica plástica favorável a aplicação no setor calçadista e em áreas afins. Particularmente as composições do Tipo B obtiveram valores satisfatórios em relação às composições do TipoA. Essa melhora foi comprovadamente atribuída as reações químicas entre o amido e a glicerina bruta.
- Nos ensaios mais direcionados a indústria calçadista como dureza e abrasão, observou-se que as amostras contendo 10% de amido alcançaram valores mais seguros para o setor calçadista. Especificamente nos resultados de abrasão foram descartados as amostras com 20% de amido, pois estas composições atingiram valores próximos ao limite estabelecido pelo setor calçadista de 180mg/mm³.
- A glicerina associado ao amido nas amostras TipoB e TipoBIO mostrou uma ação reticulante nessas composições que favorecem a potencialização do uso de resíduos de EVA e amido como carga renovável.
- A composição BIO10 com boas propriedades mecânicas, atribuída ao fenômeno ocorrido entre a glicerina e os 10% de amido resultaram em valores semelhantes ou superiores a composições contendo matriz virgem e demais composições do TipoBIO. Essa amostra favorece a aplicação na indústria calçadista e confere ao material várias características sustentáveis dentre elas: o reaproveitamento de resíduo,

o uso de material derivado de fonte renovável e a não utilização de materiais diretamente derivados de petróleo.

- A composição BIO50, embora tenha obtido propriedades mecânicas inferiores, pode ser aplicada a materiais que exijam pouca resistência e baixo alongamento. A amostra BIO50 obteve os melhores resultados de biodegradação em solo simulado, conferindo ao material a fragmentação em baixo período de tempo quando descartado no meio ambiente.

7. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- Incorporar outras cargas biodegradáveis ao resíduo de EVA e avaliar suas propriedades e biodegradabilidade.
- Desenvolver um composto com maiores porcentagens de amido e avaliar sua biodegradabilidade
- Estudar detalhadamente e especificar os mecanismos da reação entre o amido e a glicerina bruta

REFERENCIAS

ASTM - American Society for Testing and Materials. **Standard Practice for Evaluating Microbial Susceptibility of Nonmetallic Materials By Laboratory Soil Burial**. Designation: G 160 – 03 (Reapproved 2009).

BANWART, George J. **Basic food microbiology**. 3ª ed. Westport, Connecticut, AVI, 1983. p. 781. ISSN. 0-442-22120-7.

BASTOS, Daniele C. SIMÃO, Renata A. **Compósitos de amido termoplástico reforçados com fibra de bananeira**. 9o Congresso Brasileiro de Polímeros, 2007. Anais do...

BOCAYUVA, L.R.; **Indução de cristalinidade do policarbonato e avaliação de propriedades de suas misturas físicas**. 2000. 248f.. Dissertação (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros). Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano – Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. acessado em: 06/08/2008 Disponível em <http://servicos.capes.gov.br/capesdw/resumo.html?idtese=200028731001017008P9>.

BORRELLY, Daniel Fernandes. **Estudo Comparativo da Degradação de Poliestireno e de Poliestireno de Alto Impacto por Envelhecimento Natural e Artificial**. 2002, 108f. Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

BRASIL. **Constituição da República Federativa do Brasil**. Brasília: Senado Federal, Subsecretaria de Edições Técnicas, 2002.

BRASKEM. **Informe Técnico – 2002**, Disponível em: www.braskem.com.br, acesso em 03-10-2009.

BROWN, W.E. **Plastic in food packaging: properties, design and fabrication**. New York: Marcel Dekker, 1992. Disponível em www.books.google.com, acesso em 08-10-2010.

BURGES, H. D. Safety, Safety Testing and Quality Control of Microbial Pesticides. In: BURGES, H. D. **Microbial control of pests and plant diseases**. London: Academic Press Inc., 1981. p. 738-768.

BURLE, S. **Problemas do Lixo Dependem da Aplicação de Leis**. Jornal do Senado, Brasília, DF. 2012. Disponível em: <http://www12.senado.gov.br> acesso em 06/06/2012.

CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5. ed. São Paulo, LTC , 2002.

CAMARGO, F. A.; **Obtenção, caracterização e estudo da biodegradabilidade de blendas de poli(3-hidroxi-butirato-co-valerato)/PHBV com lignini de bagaço de cana-de-açúcar**. 2003, 115f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Estadual de Campinas. Campinas -SP.

CANEVAROLO, S. V. **Ciência dos Polímeros: Um curso básico para tecnólogos e engenheiros**. 2.ed. São Paulo: Artliber, 2006.

CARNEIRO, M. A. C.; SIQUEIRA J. O.; DAVIDE A. C. **Fósforo e inoculação com fungos Micorrízicos Arbusculares no estabelecimento de mudas de**

Embaúba *Cecropia Pachystachya* Trec. Pesquisa Agropecuária Tropical, 34, 2004, p. 119-125.

CARVALHO, Laura Hecker et. al. Compósitos de Matriz Poliéster Reforçados por Fibras Curtas de Sisal. ***Polímeros: Ciência e Tecnologia*** – Dezembro, p. 136-141, 1999.

CARVALHO, Laura Hecker et. al. Propriedades Mecânicas de Tração de compósitos Poliéster/Tecidos Híbridos Sisal/Vidro. ***Polímeros: Ciência e Tecnologia***, vol. 16, nº1. p. 33-37, 2006.

CEMPRE. **Política Nacional de Resíduos Sólidos - O impacto da nova lei contra o aquecimento global.** Compromisso Empresarial para Reciclagem e Centro de Tecnologia de Embalagem do Instituto de Tecnologia de Alimentos (CETEA/ITAL) Disponível em. www.cempre.org.br/artigos.php, Acesso em. 08-01-2012.

CHÁVEZ, M. A. **Influência do carbonato de Cálcio nas propriedades físicas da espuma de EVA.** 2007. 136 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) UFCG, Campina Grande – PB.

CORDEBELLO, Fátima S. **Polímeros do Futuro – Tendências e Oportunidades: Palestras Técnicas (II)** *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol 13, nº 1, 2003.

CORDOBA, A. Y. M. **Estudo da combustão direta da glicerina Bruta e loira como alternativa de aproveitamento energético sustentável.** 2011, 270 f, Tese de Doutorado, Escola de Engenharia de São Carlos, USP, São Carlos – SP.

CORRADINI, Elisângela; AGNELLI, José A. M.; MORAIS, Luís C. de and MATTOSO, Luiz H. C.. Estudo das propriedades de compósitos biodegradáveis de amido/glúten de milho/glicerol reforçados com fibras de sisal. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 18, nº 4, 2008, p. 353-358.

CORRADINI, Elisângela; LOTTI, Celso; MEDEIROS, Eliton. Estudo Comparativo de Amidos Termoplásticos Derivados do Milho com Diferentes Teores de Amilose. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 15, nº 4, 2005, p. 268-273.

COUTO, L.O. SILVA, M.C.G; LEITE, M.C.A.M; FURTADO, C.R.G. ;Influência do tratamento da fibra de coco verde na adesão de compósitos com poli(e-caprolactona) Congresso Brasileiro de Química Rio de Janeiro, 2008 Disponível em <http://www.abq.org.br/cbq/2008/trabalhos/12/12-114-4592.htm>, Acesso em 16-12-2008.

DARIVA, Jacinto José ; LUCA,Sérgio J. de ; RUPENTAL, Giovana. **III-091 – Gerenciamento de Resíduos sólidos das indústrias calçadista do município de Três Coroas – RS**. XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, Três Coroas – RS, 2000.

DECOL, René Daniel. População e tecnologia, questões centrais da pósmodernidade", **Rev. Multiciência: População Bem estar e Tecnologia**, vol.6, pp.1 – 15, 2006.

EMPRAPA. **Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária**. Embrapa Sede Parque Estação Biológica – Brasília. Disponível em: WWW.embrapa.br acesso em: 10-11-2011.

FANG, Q.; HANNA, M. Characteristics of biodegradable Master-Bi Starch base foams as affected by ingredient formulation. **Industrial Crops and Products**, V13, 2001, p. 219-227.

FIEP/PB – Federação das indústrias do Estado da Paraíba. **Paraíba terceiro maior produtor de calçados do país** –disponível em: <http://fiepb.com.br>, Acesso em: 15/05/2012.

FOOK, M. V. L. et al. Avaliação de Variáveis Climáticas Sobre Blendas de Polietilenos Reciclados pós-consumo sobre as propriedades mecânicas. **Revista Iberoamericana de Polímeros**. Volumen 6(4), diciembre, p.321-332 2005.

FRANCHETTI, Sandra Mara Martins e MARCONATO, José Carlos. Polímeros Biodegradáveis – Uma Solução Parcial Para Diminuir a Quantidade dos Resíduos Plásticos. **Quim. Nova**, v. 29, nº. 4, Rio Claro - SP, Brasil, p.811-816, 2006.

GHEM, Jorge Luiz Dutra; **Avaliação da Biodegradabilidade de produtos á base de Mandioca e Mamona**. 2006, 77 f. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, Cascavel – Paraná.

GIROTO, Jeanne Aparecida. **Estudo da Degradação Fotoquímica de Soluções Aquosas de Polietilenoglicol, Poliacrilamida e Polivinilpirrolidona**, 2007, 275f. Tese de Doutorado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo – SP.

GOMES, Hipólito Alberto da Silva. **Obtenção, caracterização mecânica de pet/amido plastificado e o cálculo das Incertezas das medições**. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Fransisco, Itatiba, 2006.

GUIMARÃES, José Luiz ;SATYANARAYANA, Kestur G. ; WYPYCH, Fernando; RAMOS, Luiz P. **Preparo de Compósitos Biodegradáveis a Partir de Fibras de Bananeira Plastificadas com Amido e Glicerina Bruta Derivada da Alcoólise de Óleos Vegetais**. Centro de Pesquisa em Química Aplicada (CEPESQ), Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná – UFPR, Curitiba, PR, 2006.

HAN, Chang Dae. **Rheology and processing of polymeric materials**. Oxford University Press, Volume I, 2007.

IBGE-Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – Disponível em: www.ibge.gov.br, Acesso em: 15/10/2008 .

INNOCENTINI-MEI, Lucia Helena; Corrêa Mariani, Pilar D. S. **Visão Geral sobre Polímeros ou Plásticos Ambientalmente Degradáveis Pads"**, 41 páginas, Ed. Unicamp, 2005.

JARDIM, N. S.; **Lixo Municipal: manual de gerenciamento integrado**. Ed., Instituto de Pesquisas Tecnológicas-CEMPRE: São Paulo, 1995.

LOVISON, V. M. H.; PIEROZAN, N.J. **Tecnologia de transformação dos elastômeros**. São Leopoldo, RS: SENAI-RS, 2003.

LUZ , Jaqueline Silva. Atividade enzimática de fungos endofíticos e efeito na promoção do crescimento de mudas de maracujazeiro-amarelo. **Revista Caatinga**. v.19, Mossoró – RN. p.128-134, 2006.

MARÇON , Rogério Olavo. **Pré-tratamento da glicerina bruta gerada na produção de biodiesel por transesterificação de óleos vegetais e gordura**

animal. 2010, 122f. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Agroenergia da Universidade Federal do Tocantins, Palmas – TO.

MCGRATTAN, B. J. **Decomposition of Ethylene—Vinyl Acetate Copolymers Examined by Combined Thermogravimetry, Gas Chromatography, and Infrared Spectroscopy**. American chemical society, 1994, p.102- 115.

MISSIAGGIA, Rita Rutigliano. **Gestão de resíduos sólidos Industriais**. 2002, 120f. Dissertação de Mestrado, Escola de Administração, UFRGS, Porto Alegre -RS.

MOLINARO, E. M.; CAPUTO, L.F. G.; AMENDOEIRA M. R. R. **Conceitos e métodos para a formação de profissionais em laboratórios de saúde: v.4** Cap. Micologia. - Rio de Janeiro: EPSJV; IOC, 2009.

MOREIRA, Viviane X. et al. Avaliação da Incorporação de Resíduo de Poli(etileno co-acetato de Vinila) em Borracha Nítrica (NBR). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 13, nº 1, p. 54-63, 2003.

MOTTA, Leila A. de Castro; SILKUNAS, Nelson; RODOLFO JUNIOR, Antonio; **Durabilidade dos polímeros. Pcc 5726 – princípios da ciência dos materiais aplicados aos materiais de construção civil. Universidade de São Paulo, Escola Politécnica**, Departamento de Engenharia de Construção Civil, São Paulo, 2002.

MULLER, Rosana L; TEIXEIRA, Daniel B. MAHLMANN, Claudia M. RODRIGUEZ, Adriane L. **Compósito Polimérico Biodegradável a partir de amido, glicerol e fibras de rami**. 10o Congresso Brasileiro de Polímeros – Foz do Iguaçu, PR – Outubro/2009. Anais do ...

MUSCAT, D.; ADHIKARI, B.; ADHIKARI, R; CHAUDHARY, D. S. Comparative study of film forming behavior of low and high amylose starches using glycerol and xylitol as plasticizers. ***Journal of Food Engineering*** v.109, p. 189-201, 2012.

NANCY L. G., FAMÁ, L., DUFRESNE, A., ARANGUREN, M., GOYANES, S. A **comparison between the physico-chemical properties of tuber and cereal starches**. *Food Research International*, v.42, Issue 8, 2009, p. 976–982.

NILSEN, L. E; LANDEL, R, F. **Mechanical properties polymers and composites**, 2th ed. Marcel Decker, New York, 1994.

OLIVEIRA, M. G. et al. Caracterização das propriedades reológicas e dinâmicas de composições de borracha natural com resíduo de EVA. ***Polímeros: Ciência e Tecnologia***, v. 14, n. 5, p. 301-306, 2004.

OLIVEIRA, Talita Moreira de; **Desenvolvimento e a Avaliação de Filme Biodegradável de Polietileno Incorporado de Amido de Grão- de-Bico (*Cicer arietinum L.*)**. 2007, 129f. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa –MG.

PEDROTI, G. I. **Ensaio de biodegradabilidade aeróbia de hidrocarbonetos derivados do petróleo em solos**. 2007, 120f. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Tecnológico. Espírito Santo.

PELLICANO, M; PACHEKOSKI, W; AGNELLI, José, A. M. Influência da Adição de Amido de Mandioca na Biodegradação da Blenda Polimérica PHBV/Ecoflex ***Polímeros: Ciência e Tecnologia***, vol. 19, nº 3, p. 212-217, 2009.

RABELLO, Marcelo. **Aditivação de Polímeros**. São Paulo: Artliber, 2000.
ISBN: 85-88098-01-6.

RIBEIRO, Maíse Vasques. **Procedimentos para Avaliação da Degradação de Reservatórios de Polietileno para Água Potável Expostos às Intempéries**. 2004, 114f. Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

ROCHA, E. C. et al. **Tecnologia de transformação dos elastômeros**. São Leopoldo, SENAI/RS, 2000.

ROLIN, Aline M. **A reciclagem de resíduos de EVA da indústria calçadista**. In: V Encontro Nacional sobre Gestão Empresarial e Meio Ambiente, São Paulo, 17 a 19 de nov., 1999. Plêiade, São Paulo, 1999. Anais...

ROSA, Derval dos Santos; PÂNTANO FILHO, Rubens. **Biodegradação-Um ensaio com Polímeros**. Editora da Universitária São Francisco e Editora Moara, Itatiba, 2003.

ROSSETO, C. A. V.; SILVA, O. F.; ARAÚJO, A. E. S. Influência da calagem, da época de colheita e da secagem na incidência de fungos e aflatoxinas em grãos de amendoim armazenados. *Ciência Rural*. V. 35, n. 2, p. 309-315, 2005.

SHACKELFORD, James F. **Introduction to Materials science for engineers**. Ed. 7^a. 1995.

SHYU, H.; SHYU, Y. **EVA-based foamable composition and process for making biodegradable EVA foam**. Patent nº US006201032B1 (2001).

SILVA, André Luís dos Santos da; ZATTERA, Ademir José; GONELLA, Laura Berasain; CANTO, Leonardo Bresciani; ANDRADE, Mara Zeni.

Reaproveitamento de Resíduos Base de EVA. Dept^o Engenharia Química/Centro de Ciências Exatas e Tecnologia/UCS 2006.

SILVA, Jussara S. da . **Estudo do Reaproveitamento dos Resíduos Sólidos Industriais na Região Metropolitana de João Pessoa-PB.** 2004, 133f.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação da Universidade Federal da Paraíba referente a obtenção do título de mestre, João Pessoa-PB.

SILVA, Marivaldo W. S. **Compostos a base de EVA reciclado para utilização em calçados.** 2008, 78f. Dissertação de Mestrado Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UFCG, Campina Grande,- PB.

SIMÕES, Rebeca Delatore, **Fabricação e Caracterização estrutural de filmes de materiais poliméricos visando a aplicação como biomateriais.** 2009, 148f. Tese de doutorado. Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências, Bauru – SP.

SINGH, N. et al. Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. *Food Chemistry*, v. 81, n. 2, p. 219-231, 2003.

SMITH, J. E.; ROSS, I. C. The toxigenic *Aspergillus*. In: SMITH, J. E.; HENDERSON, R. S. **Mycotoxins and Animal Foods.** London: CRC Press, 1991. p. 31-61.

SOUZA, Roberta C. R.; ANDRADE, C. T. Investigação dos Processos de Gelatinização e Extrusão de Amido de Milho. ***Polímeros: Ciência e Tecnologia***, vol. 10, nº 1, p. 24-30, 2000.

TADA, E. S; FELISBERTI, M, I. **Estudo da miscibilidade de misturas poliméricas de poli (3-hidróxibutirato) e copolímeros poli(estireno-co-metacrilato de 2-hidróxietila)** Cidade Universitária “Zeferino Vaz”, Campinas – SP 2007.

TUTORN, T. J. ;WHITE, J. R. **Effect of Stabilizer on Photo-Degradation Depth Profile** .University of Newcastle upon Tyne, UK. 2001.

VARGAS, E. Ramires et al; Degradation effects on the rheological and mechanical properties of multi-extruded blends of impact-modified polypropylene and poly(ethylene-co-vinyl acetate). ***Polymer Degradation and Stability***, Volume 86, Issue 2, p. 301-307, 2004.

VASILE, C.; SEYMOUR, R.B.; **Handbook of Polyolefins – synthesis and properties**. Marcel Dekker, Inc., 1993.

VELHO, Sérgio Roberto Knorr. Reciclagem de calçados: atualidades e oportunidades. ***Técnicouro***, p. 50-52. Mai./Jun., 2007.

VIANA, Maurício Boratto. **Sacolas plásticas: aspectos controversos de seu uso e iniciativas legislativas**. Biblioteca Digital da camara dos deputados. Brasília, 2010.

VINHAS, Glória M.; ALMEIDA, Yêda M. B. De; LIMA, Maria Alice Gomes de Andrade e SANTOS, Livia Almeida . Estudo das Propriedades e

Biodegradabilidade de Blendas de Poliéster / Amido Submetidas ao Ataque Microbiano", *Quim. nova*, vol. 30, nº. 7, p. 1584-1588, 2007.

VOGELSANGER, N.; **Biodegradabilidade em solo de blendas poli (3 hidroxibutirato) e poli (ε-caprolactona)**. 2003, 56f. Monografia do curso de Química Industrial, UNIVILLE, Joinville – SC.

VOGELSANGER, Nilton; FORMOLO, Michele Cristina; PEZZIN, Ana Paula Testa; SCHNEIDER, Andréa Lima dos Santos; FURLAN, Sandra Aparecida, BERNARDO, Heloísa Pinna; PEZZIN, Sérgio Henrique ; PIRES, Alfredo Tibúrcio Nunes ; DUEK, Eliana Aparecida de Rezende. Blendas Biodegradáveis de Poli(3-Hidroxibutirato)/Poli(ε-Caprolactona):Obtenção e Estudo da Miscibilidade. *Materials research*, v. 6, nº. 3, p. 359-36, 2003.

VOGELSANGER,N. et al. **Biodegradabilidade em solo de blendas de poli(3-hidroxibutirato) e poli(ε-caprolactona)** In: XI Encontro de Química da Região Sul, 2003, Pelotas. XI – Encontro de Química da Região Sul. p. 43. 2003. Anais do...

VOGELSANGER,N. et al. Filmes de P(3HB) e PCL: Acompanhamento da Biodegradação em solo por propriedades térmicas e morfológicas. *Revista matéria*, v. 9, n. 4, p. 370 – 377, 2004.

ZATTERA, A.J. et al. Caracterização de Resíduos de Copolímeros de Etileno Acetato de Vinila – EVA. *Polímeros ciência e tecnologia*, vol 15, nº 1, p. 73-78, 2005.

ANEXOS

Anexo1

<i>Propriedades Físicas</i>	<i>Método ASTM</i>	<i>Valor Típico</i>	
Teor de Acetato de Vinila	Politeno (1)	19,0	%
Índice de Fluidez (2.16kg/190 °C)	ASTM D 1238	3,0	g/10min
Densidade	ASTM D 792	0,940	g/cm ³
Dureza	ASTM D 2240	85	Shore A
Resistência a quebra Sob Tensão Ambiental	ASTM D 1693	>300	h/F50
Ponto de Fusão	DSC (1)	80	°C
Ponto de Amolecimento Vicat	ASTM D 1525	56	°C

Fonte: BRASKEM S/A, 2007.

Tabela 7. Propriedades do EVA 28.

<i>Propriedades Físicas</i>	<i>Método ASTM</i>	<i>Valor Típico</i>	
Teor de Acetato de Vinila	Politeno (1)	28,0	%
Índice de Fluidez (2.16kg/190 °C)	ASTM D 1238	8,0	g/10min
Densidade	ASTM D 792	0,95	g/cm ³
Dureza	ASTM D 2240	77	Shore A
Resistência a quebra Sob Tensão Ambiental	ASTM D 1693	>300	h/F50
Ponto de Amolecimento Anel e Bola	ASTM D 3236	110	°C
<i>Ponto de Fusão</i>	<i>DSC (1)</i>	75	°C

Fonte: BRASKEM S/A, 2007.

Anexo 2

**CERTIFICADO DE ANÁLISES**

PRODUTO: GLICERINA

FABRICAÇÃO: 26/11/2010

LOTE Nº: S/ID

DATA DE ENSAIO: 02/12/2010

VALIDADE: 3 meses

Características	Unidade	Resultado
Umidade	ppm	2212
Densidade	g/ml	1,066
Metanol	% massa	3,39

Simões Filho, 06 de Dezembro de 2010.

Regina Lucia Moura Silva
Bel. Química - CRQ 07100140 - VII Região

Anexo 3



ANEXO III
ESPECIFICAÇÕES DE ÓLEOS BÁSICOS LUBRIFICANTES NAFTÊNICOS PETROBRAS⁽¹⁾

PRODUTO		Método(s)		LUB-NH10		LUB-NH20		LUB-NH140	
Característica	Unidade	Nacional	Estrangeiro	Limites		Limites		Limites	
				min.	máx.	min.	máx.	min.	máx.
Aparência	-	visual	visual	limpido e transparente		limpido e transparente		limpido e transparente	
Cor ASTM	-	MB 351	ASTM D1500	-	0,5	-	1,0	-	2,5
Densidade a 20/4 °C	-	-	ASTM D1298	anotar	anotar	anotar	anotar	anotar	anotar
Viscosidade cinemática a 40 °C	cSt	NBR 10441	ASTM D445	9,7	10,7	20,0	23,0	135,0	150,0
Viscosidade cinemática a 100 °C	cSt	NBR 10441	ASTM D445	anotar	anotar	anotar	anotar	anotar	anotar
Cinza Oxidada	% m/m	NBR 9842	ASTM D482	-	0,005	-	0,005	-	0,005
Corrosividade ao Cu 100 °C, 3h	-	NBR 14359	ASTM D130	-	1,0	-	1,0	-	1,0
Índice de viscosidade	-	NBR 14358	ASTM D2270	anotar	anotar	anotar	anotar	anotar	anotar
Ponto de fluidez	°C	NBR 11349	ASTM D97	-	-39	-	-33	-	-18
Ponto de fulgor	°C	NBR 11341	ASTM D92	144	-	158	-	210	-
Índice de neutralização total	Mg KOH/g	NBR 14248	ASTM D 974	-	0,05	-	0,05	-	0,05
Resíduo de carbono Ramsbottom	% m/m	NBR 14318	ASTM D524	-	0,10	-	0,10	-	0,15
Teor de enxofre	% massa	MB 902	ASTM D1552	anotar	anotar	anotar	anotar	anotar	anotar
Ponto de Anilina	°C	NBR 11343	ASTM D611	60	-	anotar	anotar	anotar	anotar
Distribuição de Carbonos (Ca-Cn-Cp)	%	-	ASTM D3238	anotar	anotar	anotar	anotar	anotar	anotar
Poliaromáticos	% m/m	-	IP 346	-	-	-	-	-	3,0
Água por Karl Fischer	ppm	-	ASTM D1744	anotar	anotar	anotar	anotar	anotar	anotar

(1) Atendem aos requisitos especificados pela Portaria ANP 129/99 (30/08/99), republicada no DOU de 30/09/99.

Designação Comercial:

- LUB-NH10: Óleo Lubrificante Básico Naftênico 10
- LUB-NH20: Óleo Lubrificante Básico Naftênico 20
- LUB-NH140: Óleo Lubrificante Básico Naftênico 140

Voltar :: Imprimir



Ficha de Informações de Segurança de Produtos
Químicos

FISPQ

Data: 21/7/2008
15:51:47

Revisão: 001

Data rev.: 22/6/2008

1. Identificação do produto e da Empresa			
Nome:	AMIDO SOLUVEL	Nº:	00000258
Códigos	000299.07 000299.08 000299.EG 000299.SC 001955.EG 003165.EG MP0015.EG		
VETEC QUÍMICA FINA LTDA			
Rua Pastor Manoel Avelino de Souza nº 1021, Xerém, CEP 25250-000 - Duque de Caxias - Rio de Janeiro - Brasil			
Tel (0xx21) 3125-1920 - Fax (0xx21) 2679-1305 e-Mail: vetec@vetecquimica.com.br			

2. Composição e informações sobre os			
Substância:	AMIDO SOLUVEL	Fórmula molecular:	ND
Nº CAS:	[9005-25-8]	Peso molecular:	ND
Classificação:	NÃO PERIGOSO	Concentração:	ND
Sinônimos:			

3. Identificação de perigos

Periculosidade : Substância não perigosa. Evitar o contato com os olhos.

4. Medidas de primeiros-socorros

Após inalação : Exposição ao ar fresco - Após contato com a pele : Lavar com água - Após contato com os olhos : Enxaguar com água - Depois de engolir (de grandes quantidades) : Em caso de mal-estar, consultar um médico.

5. Medidas de combate a incêndio

Meios adequados de extinção : Adaptar ao meio ambiente. Riscos especiais : Combustível. Perigo de explosão de pós.

6. Medidas de controle para derramamento ou

Medidas de proteção para as pessoas : Evitar a produção de pós; não inalar os pós - Método de limpeza / absorção : Absorver em estado seco. Proceder à eliminação de resíduos. Limpeza posterior. Evitar a formação de pós.

7. Manuseio e Armazenamento

O manuseio e a armazenagem da substância devem se dar em condições adequadas, evitando-se a contaminação do produto.

Local de armazenagem: Fechado-seco

Temperatura de armazenagem: AMBIENTE

8. Controle de exposição e proteção individual

Roupas normais em tecidos sintéticos ou algodão podem ser usadas na composição de indumentária, quando do manuseio da substância, que não oferece riscos.

9. Propriedades físico-químicas

A substância química amido solúvel, é um produto orgânico, ocorrendo na forma de pó branco. Solúvel em água quente.

Densidade:	0,6	Ponto fulgor:	ND °C	Ponto fusão:	ND °C	Ponto ebulição:	ND °C	Índice refração::	ND
-------------------	-----	----------------------	----------	---------------------	----------	------------------------	----------	--------------------------	----

10. Estabilidade e reatividade

Condições a serem evitadas : Aquecimento muito forte (decomposição). Substâncias a serem evitadas : Oxidantes fortes.

11. Informações toxicológicas

Toxicidade aguda : Não estão disponíveis dados quantitativos relativamente à toxicidade do produto - Outras informações toxicológicas : Produto natural - Efeitos possíveis : Depois do contato com a pele : Ligeira irritação. A inalação de pós deve ser evitada, pois mesmo os pós inertes podem prejudicar as vias respiratórias. Não se devem esperar efeitos tóxicos quando o produto é manuseado adequadamente.

12. Informações ecológicas

Degradação biológica : Fácilmente biodegradável - Efeitos ecotóxicos : Não estão disponíveis dados quantitativos sobre os efeitos ecológicos deste produto - Dados ecológicos adicionais : CBO : 0.81 g/g (25 °C) (água do mar); ThOD : 1.18 g/g;

13. Considerações sobre tratamento e disposição

Incinerar ou segregar o produto

14. Informações sobre transporte

O produto deve ser transportado com os cuidados necessários a não se danificar as embalagens, com conseqüente perda do produto, resguardando as normas e legislação vigentes para transporte da substância.

Nº ONU:	NT	Classe:	NT	Nº Risco:	NT	CódIMDG	NT	IATA/CAO	NT
----------------	----	----------------	----	------------------	----	----------------	----	-----------------	----

15. Regulamentações

Dados complementares as informações contidas nas seções anteriores não são conhecidos.

Classe de risco: NT

Normas R: NT

Normas S: NT

16. Outras informações

NT = Não existe o registro :: ND = Não determinado :: NA = Não aplicável

Esta ficha foi elaborada segundo a normatização legal prevista na NBR 14725 (JUL/2001).

Centros de Informações Toxicológicas

Belo Horizonte - Serviço de Toxicologia de Minas Gerais - Hospital João XXIII
Fone: (31) 3239.9224/3239.9223 (Hospital) (31) 3239-9308 / 3224-4000 (Tel. CIT) Fax: (31) 3239.9260(CIT)

Porto Alegre - Centro de Informações Toxicológicas do Rio Grande do Sul
Fone: (51) 3217.1751 (Tel. CIT) Fax: (51) 3217.9067 Atendimento: 0800 78 02 00

Recife - Centro de Assistência Toxicológica de Pernambuco - Hospital da Restauração - 1º andar
Fone: (81) 3421.5444 R. 151 (Tel. Hospital) Fax: (81) 3421.5927 / 3423-8263

Rio de Janeiro - Centro de Controle de Intoxicações do Rio de Janeiro - Hospital Universitário Clementino Fraga Filho
Fone: (21) 2573.3244/2290-3344 (Tel. CIT) - Fax: (21) 2573-7079 (CIT)

Salvador - Centro de Informações Anti-Veneno da Bahia - CIAVE - Hospital Geral Roberto Santos
Fone: (71) 387.3414/387-4343 e 0800 284 43 43 Fax: (71) 387.3414

São Paulo - Centro de Controle de Intoxicações de São Paulo - Hospital Municipal Dr. Artur Ribeiro de Saboya
Fone/Fax: (11) 5012/2399 (Tel. CIT) (11) 5012-5311 (atendimento médico) Atendimento: 0800 771 37 33

Para mais informações visite o site <http://www.anvisa.gov.br/toxicologia/centros.htm>

Voltar ::: Imprimir

Anexo 5



Ensaio realizados:

Densidade

Abrasão

Dureza

- **ENSAIO DE DENSIDADE**

P_1 = Peso da Haste

P_2 = P_1 + Peso da amostra

P_3 = (P_1 + P_2) Submerso

P_e = Peso específico (g/cm^3)

P_a = Peso da amostra (g)

- **ENSAIO DE ABRASÃO**

- Fator da Lixa (FL)

$$FL = (P_1 - P_2) \times 1000$$

Sabendo que: $180 < FL < 220$

Utilizando corpo-de-prova padrão temos:

P_1 (1° Ciclo) = 0,9426g

P_2 (2° Ciclo) = 0,7519g

Logo, **FL = 191**

- Abrasão

Para encontrar valores da abrasão temos que:

$$AB = \frac{(P_i - P_f \times 200)}{P_e \times FL} \times 1000 \text{ (mm}^3\text{-10N)}$$

- **ENSAIO DE DUREZA**

Os corpos de prova foram analisados aleatoriamente utilizando durômetro Shore A.

RESULTADOS ENCONTRADOS

- AMOSTRA B1

Tabela 1: Resultados ensaios de densidade

	CP 1	CP 2
P_1	35,456	35,456
P_2	36,279	36,300
P_3	35,421	35,434
P_a	0,823	0,844
P_2-P_3	0,858	0,866
ρ	0,959	0,975
P_e	0,967	

Tabela 2: Resultados ensaios de abrasão

	CP1	CP 2	CP 3	CP 4
P_i	1,2161	1,0785	1,2461	1,1052
P_f	1,0753	0,9370	1,1143	0,9688
AB	152,5	153,2	142,7	147,7

Tabela 3: Resultados ensaios de dureza

CP1	95,0
CP2	95,0
CP3	95,0
CP4	95,0

- AMOSTRA B2

Tabela 4: Resultados ensaios de densidade

	CP 1	CP 2
P_1	35,456	35,456
P_2	36,232	36,167
P_3	35,400	35,403
P_a	0,776	0,711
P_2-P_3	0,832	0,764
ρ	0,933	0,931
P_e	0,932	

Tabela 5: Resultados ensaios de abrasão

	CP1	CP 2	CP 3	CP 4
P_i	1,2735	1,1318	1,2155	1,0508
P_f	1,1345	1,0023	1,0736	0,9229
AB	156,2	145,5	159,4	143,7

Tabela 6: Resultados ensaios de dureza

CP1	95,0
CP2	94,0
CP3	95,0
CP4	94,0

- AMOSTRA B3

Tabela 7: Resultados ensaios de densidade

	CP 1	CP 2
P_1	35,456	35,456
P_2	36,181	36,201
P_3	35,423	35,431
P_a	0,725	0,745
P_2-P_3	0,758	0,770
ρ	0,957	0,968
P_e	0,962	

Tabela 8: Resultados ensaios de abrasão

	CP1	CP 2	CP 3	CP 4
P_i	1,2933	1,1521	1,2794	1,1296
P_f	1,1583	1,0227	1,1371	0,9968
AB	146,9	140,8	154,8	144,5

Tabela 9: Resultados ensaios de dureza

CP1	94,0
CP2	94,0
CP3	94,0
CP4	94,0

- AMOSTRA B4

Tabela 10: Resultados ensaios de densidade

	CP 1	CP 2
P_1	35,456	35,456
P_2	35,907	35,946
P_3	35,442	35,417
P_a	0,451	0,490
P_2-P_3	0,466	0,528
ρ	0,969	0,927
P_e	0,948	

Tabela 11: Resultados ensaios de abrasão

	CP1	CP 2	CP 3	CP 4
P_i	1,2826	1,0974	1,1213	1,1528
P_f	1,1274	0,9420	0,9650	0,9905
AB	171,4	171,7	172,7	179,3

Tabela 12: Resultados ensaios de dureza

CP1	94,0
CP2	91,0
CP3	94,0
CP4	94,0

- AMOSTRA B5

Tabela 13: Resultados ensaios de densidade

	CP 1	CP 2
P_1	35,456	35,456
P_2	36,018	35,956
P_3	35,415	35,419
P_a	0,562	0,500
P_2-P_3	0,603	0,537
ρ	0,932	0,931
P_e	0,931	

Tabela 14: Resultados ensaios de abrasão

	CP1	CP 2	CP 3	CP 4
P_i	1,2461	1,1657	1,3122	1,1383
P_f	1,0936	1,0071	1,1396	0,9748
AB	171,4	178,3	194,0	183,8

Tabela 15: Resultados ensaios de dureza

CP1	95,0
CP2	94,0
CP3	95,0
CP4	94,0

- AMOSTRA B6

Tabela 16: Resultados ensaios de densidade

	CP 1	CP 2
P_1	35,456	35,456
P_2	36,323	36,286
P_3	35,446	35,443
P_a	0,867	0,830
P_2-P_3	0,877	0,843
ρ	0,988	0,985
P_e	0,986	

Tabela 17: Resultados ensaios de abrasão

	CP1	CP 2	CP 3	CP 4
P_i	1,3298	1,1510	1,3770	1,2008
P_f	1,1603	0,9943	1,2091	1,0330
AB	179,9	166,3	178,2	178,1

Tabela 18: Resultados ensaios de dureza

CP1	94,0
CP2	94,0
CP3	94,0
CP4	93,0

P&D

DESIGN 2012 10º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Design, São Luís (MA).

Design de Estufa para Biodegradação de compósitos utilizando materiais alternativos

Greenhouse Design for Biodegradation of composite using alternative materials

SILVA, Marivaldo W. S.; Me; Universidade Federal da Paraíba
eme_dablio@yahoo.com.br

ARAÚJO, Rodrigo B.; Graduando; Universidade Federal da Paraíba
rodrigoba82@hotmail.com

CARVALHO, Laura Hecker de; Dr^a; Universidade Federal de Campina Grande
laura@dema.ufcg.br

Resumo

Com o crescente interesse pelo desenvolvimento de materiais sustentáveis, atualmente a ciência elabora composições contendo derivados de fontes vegetais, que por sua vez são biodegradáveis. Para análise da biodegradação dos artefatos em desenvolvimento a ciência usa a norma ASTM G-160. Normalmente estes ensaios são realizados em estufas para cultura bacteriológica e estas estufas são de alto custo. O objetivo deste trabalho foi desenvolver uma estufa específica para biodegradação que atendesse aos padrões de atmosfera exigidos pela norma, usando materiais e componentes alternativos de baixo custo e acessíveis no mercado local.

Palavras Chave: Design de Equipamentos; Seleção de Materiais; Biodegradação.

Abstract

With the growing interest in the development of sustainable materials, currently produces science-containing compositions derived from plant sources, which in turn are biodegradable. For analysis of the biodegradation of the artifacts under development uses science to ASTM G-160. Usually these tests are conducted in greenhouse for bacterial culture and these greenhouses are expensive. The objective of this study was to develop a greenhouse-specific biodegradation that met the standards required by the standard atmosphere, materials and components using alternative low cost and affordable in the local market.

Keywords: Equipment Design; Materials Selection; Biodegradation.

Introdução

A maioria dos produtos produzidos contém partes e componentes compostos por materiais poliméricos. Os materiais poliméricos derivados de petróleo surgiram no início do século XX, contribuindo ainda mais para o aumento do consumo devido à sua ótima processabilidade e possibilidades de formas e acabamentos (Vinhas, 2007). A procura do bem estar e do conforto, da praticidade e da descartabilidade, da leveza e do estético, foram as forças motrizes para o grande aumento do consumo de materiais plásticos. Esse aumento de consumo provocou o descarte de imensas quantidades desses produtos tanto pelos consumidores quanto pelas indústrias, gerando severos problemas ambientais. Dados estatísticos recentes indicam para a produção e descarte anual de 52 milhões de ton/ano de um grupo de plásticos – os commodities, que levam em torno de 50 anos para se degradarem naturalmente no meio ambiente (Fook et al, 2005). Este crescimento explosivo do consumo de polímeros e pela disposição final deste tipo de resíduo, tem tornado cada vez mais necessária a produção de sistemas apropriados de reciclagem que são importantes não só para o gerenciamento de resíduos, mas também para produção de materiais ambientalmente sustentáveis (Vinhas et. al., 2007).

Em meio a esse problema, os materiais biodegradáveis – também conhecidos como PAD's (polímeros ambientalmente degradáveis) – abrem uma opção adicional de gerenciamento de resíduos, onde a degradação à curto prazo, atualmente, ocupa a função principal. Os materiais biodegradáveis fazem parte de um grande grupo de materiais poliméricos, naturais e sintéticos, que passam por alterações químicas, sob a influência de fatores ambientais, como chuva, sol, temperaturas e ataques microbianos, sofrem ruptura de suas cadeias e reações químicas com o oxigênio do ar, reduzindo-se a substâncias como gás carbônico, metano, hidrogênio e água. A composição química dos materiais biodegradáveis é ampla, sendo muitos deles derivados de fontes naturais renováveis, tais como amido, celulose e outros. Assim, materiais sintéticos, quando misturados a materiais biodegradáveis, reduzem a porcentagem de material não degradável no composto, permitindo a fragmentação e, conseqüentemente, tendem a aumentar a biodegradabilidade da composição polimérica (Innocentini-Mei, 2005).

Atualmente existem vários métodos que normatizam a biodegradação de materiais em diferentes atmosferas como química, microbiana, térmica, fotoquímica entre outras. Um dos métodos utilizados pela ciência é a biodegradação em solo simulado. Este método é normatizado pela ASTM G 160-03. Geralmente as pesquisas que desenvolvem materiais biodegradáveis e que usam esta norma utilizam a estufa de cultura bacteriológica para simular a atmosfera de degradação. Porém esta estufa tem um custo bastante elevado e seu espaço não é suficiente para uma pesquisa com um grande número de corpos de prova. Este projeto tem como motivação desenvolver uma estufa para biodegradação, que seja de baixo custo e com espaço suficiente para compor no mínimo 50 beakers. O design deverá permitir que a mesma seja produzida em uma oficina de modelagem ou marcenaria.

Objetivos

Geral

- Desenvolver uma estufa para biodegradação com materiais alternativos de baixo-custo

Específicos

- Atender as especificações da norma ASTM G 160-3;
- Utilizar materiais alternativos de baixo-custo;
- Que comporte no mínimo 50 beakers científicos;
- Permita ser confeccionada em uma oficina de modelagem ou marcenaria;
- Suporte até 40º Graus em temperatura interna;
- Permita que a temperatura permaneça homogênea em seu interior;
- Fácil acesso aos corpos de prova.

Metodologia

Tomou-se como base as linhas metodológicas de BAXTER e de MUNARI, sendo que a metodologia utilizada para o desenvolvimento da estufa foi elaborada de forma específica, já que se trata de um produto diferenciado.

Referencial teórico: Em geral a estufa é um produto indispensável em laboratórios de desenvolvimento de novos materiais, e para consolidação das informações ligadas diretamente ou indiretamente a este produto foi necessário a coleta de dados atinentes a: - compósito polimérico; - compósito biodegradável; - biodegradação; - norma para biodegradação ASTM - G 160 e informações básicas sobre cultura bacteriológica.

Desenvolvimento: Com análise aos materiais utilizados em estufas existentes, buscou-se de forma empírica e posteriormente sua aplicação prática, materiais substitutos aos utilizados nas estufas convencionais.

As dimensões utilizadas na estufa foram estabelecidas com base na norma da ASTM.

Os componentes e implementos foram alocados em posicionamentos lógicos segundo conceitos de função, usabilidade e ergonomia.

Referencial Teórico

Compósito Polimérico

A mistura de dois materiais distintos, de modo a aliar as suas propriedades para atender uma dada necessidade, tendo como resultado a obtenção de uma propriedade não disponível nos materiais individuais, e que possa ser pré-determinada, é algo que fascina e atrai o homem. Este tipo de material é denominado *Material Compósito* que, por definição, é um material multifásico, obtido artificialmente, cujos componentes são distintos quimicamente e que, basicamente são insolúveis uns nos outros e separados por uma interface (Callister, 2002). Em compósitos poliméricos, têm-se a fase

contínua ou matriz, responsável pelas características externas do produto, proteção da carga e transferência das tensões aplicadas ao compósito para o reforço e a fase dispersa (reforço), mais resistente, responsável pelas propriedades mecânicas do sistema (Carvalho, 2006). Alguns autores só utilizam o termo compósito quando o módulo e a resistência mecânica são aumentados pela introdução da fase dispersa, caso contrário, consideram a formulação um composto polimérico. Outros autores aceitam ambas as denominações e consideram a carga (fase dispersa) como sendo ativa ou inativa (Callister 2002, Nielsen & Landel 1994).

Normalmente, as propriedades resultantes da mistura são associações entre as propriedades dos seus componentes individuais e por isso, um composto ou compósito polimérico pode atender a diferentes requisitos (Tada & Felisberti, 2007, Callister 2002). A escolha dos constituintes de uma mistura polimérica pode ter diversos objetivos. Em geral, os principais incluem melhorar as propriedades mecânicas do sistema e, diminuir custos. Outros aditivos podem ser adicionados especificamente para aumentar a produtividade, facilitar o processamento, aumentar a vida útil do material (reduzir sua degradação), ou para reduzir o impacto ambiental causado pelo artefato no momento do seu descarte, ou seja, um material parcialmente biodegradável, etc (Carvalho et. al, 1999; Carvalho et. al, 2006). Nesta etapa, deve-se levar em consideração a estrutura molecular, morfologia, as condições da mistura, processabilidade, compatibilidade e necessidade de aditivos. A propriedade do compósito está diretamente relacionada com a compatibilidade interfacial dos elementos constituintes e isso deve ser considerado em todo e qualquer sistema multicomponente. Isto porque todas as outras propriedades do sistema dependem do número de fases, de sua morfologia e da adesão entre elas. A compatibilidade de uma mistura é diretamente influenciada por vários fatores como a temperatura, a pressão, a composição, e as propriedades específicas (Callister, 2002; Carvalho et. al., 1999, Carvalho et. al., 2006; Nielsen e Landel, 1994).

Compósito Biodegradável

Na metade do século XX o desenvolvimento tecnológico foi caracterizado pelo surgimento de materiais poliméricos. Atualmente os materiais poliméricos constituem uma boa parte dos materiais que são consumidos e descartados pelo homem e pelas indústrias de uma maneira geral. Esse descarte na maioria das vezes resulta em impactos ambientais e na degradação das reservas ambientais. Com intuito de amenizar o impacto ambiental, foram desenvolvidas novas tecnologias no processo de ciclo de vida do material. Alguns recursos de gerenciamento de resíduo, tecnologias de reciclagem e novas composições poliméricas que facilitam a degradação do material no meio ambiente, foram criados para melhorar a disposição e o reaproveitamento desses resíduos poliméricos. Os polímeros biodegradáveis foram desenvolvidos com objetivo de se obter um substituto ambientalmente degradável dos polímeros sintéticos (Innocentini-Mei, 2005). Após o descarte no meio ambiente, artefatos constituídos com quantidades consideráveis de polímeros e cargas biodegradáveis terão essa parte da mistura removida por microorganismos e pelos sistemas abióticos: calor, luz do sol, oxidação, etc, e

o polímero não biodegradável restante poderá perder sua integridade, fragmentando-se no ambiente (Innocentini-Mei, 2005).

Biodegradação

Segundo Pedroti (2007) biodegradação é um processo conduzido por bactérias, fungos ou enzimas, com uma completa assimilação e desaparecimento do material, resultando em resíduos não tóxicos e seguros para o meio-ambiente. Nesse meio devem ser considerados todos os parâmetros físicos (temperatura, umidade e PH), a composição química da água, do ar e do solo, além dos parâmetros biológicos (ação dos animais, vegetais e microorganismos) que se mostram interdependentes. Biodegradação, logo, não é decorrência apenas de uma simples ação de microorganismos, porque as condições nas quais eles atuam estão relacionadas com todas as características do meio, é sim uma solução bastante propícia, uma vez que é menos agressiva ao meio ambiente por completar o ciclo de degradação beneficiando o solo com material rico em carbono e efeitos benéficos (Franchetti & Marconato, 2006; Rosa, 2003).

A biodegradação ocorre na fase inicial de foto-oxidação, já que os grupos carbonílicos formados nessa fase facilitam o ataque dos microorganismos. A biodegradação ocorre preferencialmente na superfície do polímero. A existência de água acelera o processo de biodegradação, visto que os microorganismos dependem da água para sua sobrevivência (Vasile & Seymour, 1993; Rosa, 2003; Innocentini-Mei, 2005).

Em característica definida por pesquisadores os polímeros biodegradáveis quando degradados, devem ser fragmentados ou convertidos a compostos orgânicos mais simples, por via aeróbia ou anaeróbia, mineralizados e re-inseridos aos ciclos elementares tais como o do carbono, do nitrogênio e do enxofre (Camargo, 2003; Rosa, 2003).

Em conclusão a biodegradação de materiais não dependerá somente da estrutura química do polímero, mas também da presença de sistemas microbiológicos. A atividade microbiana e a biodegradação são influenciadas: pela presença de microorganismos, disponibilidade de oxigênio, disponibilidade de água (umidade), temperatura e química do meio.

Norma para biodegradação: ASTM - G160

A norma da ASTM padroniza o processo de biodegradação através da cultura de bactérias e fungos no interior de uma atmosfera simulada e controlada. A cultura de fungos por sua vez terá o objetivo de degradar o material através da absorção e do consumo da fração orgânica vegetal do material em análise. O detalhamento da norma para biodegradação no referencial teórico tem como principal objetivo, transparecer padrões de atmosfera simulada para o efetivo entendimento sobre o processo de biodegradação. A norma estabelece como ponto primordial o controle de variáveis da temperatura, PH do solo e Umidade do solo. O solo é composto por partes iguais de areia grossa, esterco de cavalo e solo fértil com baixo teor de argila.

Coleta de dados

A seguir temos: especificações técnicas de estufa para cultura bacteriológica, detalhamento da norma e requisitos de projeto.

Estufa para cultura bacteriológica

Como citado, as estufas utilizadas para biodegradação são estufas para cultura bacteriológicas.

ESTUFA 1 – MA 032/1 – MARCONI



Figura 88 – MA 032/1 (Fonte: Marconi)

Gabinete externo e interno: aço 1020 com tratamento anti corrosivo com pintura eletrostática em epóxi

Porta interna: em vidro com trinco

Porta externa: aço 1020 pintado com vedação de silicone

Prateleiras: acompanha uma em aço 1020 pintado (suporte para três prateleiras)

Resistências: blindadas em inox AISI304 400W

Controlador de temperatura: microprocessado PID, indicação digital e precisão de ± 0.1 °C

Sensor: tipo PT 100

Temperatura de trabalho: 7°C acima do ambiente a 100°C com propagação do calor por convecção mecânica

Proteção: termostato eletromecânico contra super aquecimento

Isolação: lã de vidro

Dimensões externas: L=500 x P=480 x A=690 mm

Dimensões internas: L=300 x P=300 x A=320mm (28 litros)

Consumo: 400W, alimentação 220V

Itens configuráveis sob pedido: diferentes tamanhos e câmara interna em inox

Valor consultado: 4.560,00 Reais

Fabricante: Marconi

ESTUFA 2 – MA 1032/36 – MARCONI



Figura 89 – MA 1032/36 (Fonte: Marconi)

Estrutura externa: gabinete superior, colunas e base inferior em aço 1020 com pintura eletrostática em epóxi

Câmara interna e porta frontal: acrílico fumê 8mm

Prateleiras: acompanham 6 em aço 1020 pintadas

Resistências: aço inox aletada 400W

Controlador de temperatura: microprocessado PID, com indicação digital e precisão de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$

Sensor: tipo PT 100

Temperatura de trabalho: 7°C acima do ambiente a 65°C

Proteção: termostato eletromecânico contra super aquecimento

Isolação: lã de vidro

Circulação de ar: microventiladores com regulagem através de janelas reguláveis

Volume útil: 36 litros

Dimensões externas: (L x P x A): 410 x 420 x 450 mm

Dimensões internas: (L x P x A): 350 x 400 x 330 mm

Consumo máximo: 600 W

Itens configuráveis sob pedido: diferentes tamanhos e número de prateleiras

Preço consultado: 5.021,00 Reais

Fabricante: Marconi

ESTUFA 3 – SP-101 – SP LABOR



Figura 90 – SP-101 – SP Labor

1 Porta interna: em vidro lapidada transparente.

1 Porta externa: em aço 1020 com pintura eletrostática anticorrosiva em azul.

Gabinete: construído em aço 1020 com pintura eletrostática anticorrosiva.

Câmara interna: em aço 1020 com pintura eletrostática anticorrosiva.

Isolação da caixa interna: em lã de vidro (espessura 8 cm).

Vedação da porta: em perfil de silicone.

Resistência: blindada em aço inox AISI 304.

Sensor de temperatura: PT 100.

Circulação de ar: por convecção natural.

Saída de fluxo superior: de aço inox com orifício central para acomodação de termômetro.

Sistema de proteção: de super aquecimento por termostato analógico

Controle de temperatura microprocessado PID

Alimentação 220 volts

Potência 600 watts

Temperatura: 5°C acima do ambiente a 70°C graus.

Exatidão: +- 0,5°C

Resolução: 0,1°C

Opcionais: Bandejas sobressalentes e certidão de calibração RBC do controle de temperatura.

Preço Consultado: 2.370,00

Fabricante: SP Labor

Detalhamento breve da norma ASTM G-160-03

A norma para biodegradação é originalmente intitulada de *Evaluating Microbial Susceptibility of Nonmetallic Materials By Laboratory Soil Burial*, onde é normatizada a avaliação da biodegradação de materiais poliméricos em solo simulado.

A norma inicia falando sobre biodegradação de materiais por meios microbianos. A obtenção e a mistura do solo favorece a criação de fungos e bactérias por atmosfera controlada. Portanto a composição do solo solicitada

pela norma é: três partes iguais em peso de areia grossa, solo fértil com baixo teor de argila e esterco de cavalo.



Figura 91 - Composição do solo

As composições deverão ser misturadas até que se obtenha a uniformidade e posteriormente deixada em decomposição por durante três meses. Após este tempo é avaliado a degradabilidade do material com o enterro de uma lona de algodão por 5 dias. A lona será submetida a ensaio de tração com cinco corpos de prova da mesma lona e posteriormente deverá perder em 50% de sua resistência para consolidação da biodegradabilidade do solo.

A avaliação dos corpos de prova submetidos à biodegradação deverão passar por análises morfológicas de superfície em microscópios e perda de massa. Com o solo apto a degradar as amostras deverão ser enterradas conforme a Figura 5 em beckers para ensaio de 600ml. As amostras devem ser enterradas em duplicatas e posteriormente retiradas depois da 1^a, 2^a, 3^a, 4^a, 8^a, 12^a e 24^a semanas. E posteriormente analisadas.

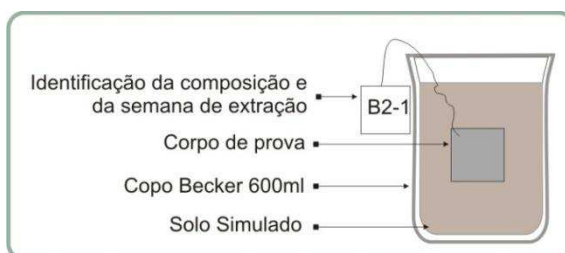


Figura 92 - padronização do enterro das amostras

A norma estabelece que o controle da temperatura, umidade do solo e PH do solo deve ser monitorado diariamente e obedeça os respectivos valores:

Temperatura: 30° ±2
Umidade: 20% - 30%
PH: 7,5 – 8,5

Requisitos de Projeto

Com análise na coleta de dados obtém-se que o projeto deve conter os respectivos requisitos:

- Fácil acesso ao interior da estufa
- Temperatura estável e homogênea a mais ou menos 30°C;
- A largura e o comprimento do interior da estufa devem caber no mínimo 7 fileiras e 7 colunas de beckers de 600 ml;
- Superfície interna obrigatoriamente de chapa metálica;

Desenvolvimento

No início do desenvolvimento uma análise detalhada nas estufas existentes, dos mecanismos utilizados, dos materiais, dimensões e sistemas – foi confrontada com os padrões e requisitos da norma ASTM.

Na etapa de criação foram desenvolvidas várias ideias onde posteriormente foram mesclados os melhores componentes e partes isoladas de cada ideia dando origem ao conceito escolhido para o desenvolvimento. A escolha dos materiais substitutos dos utilizados nas estufas existentes foi realizada com o preenchimento de uma tabela de forma paralela em todas as etapas de desenvolvimento.

Para o dimensionamento geral de todos os conceitos foi utilizado um esquema que simula a biodegradação dos corpos de prova. Sendo as colunas para as semanas de deposição e as linhas as composições em análise, totalizando 56 beckers. A medida interna da estufa foi a soma do diâmetro de 7 Beckers mais um espaço de 2,5 centímetros entre cada um, onde atingiu-se empiricamente 1 metro de comprimento e 1 metro de largura. O esquema presumível é ilustrado na Figura 6.

Composições	Semanas							
	1º	2º	3º	4º	8º	12º	24º	
B2	●	●	●	●	●	●	●	
B5	●	●	●	●	●	●	●	
BIO0	●	●	●	●	●	●	●	
BIO10	●	●	●	●	●	●	●	
BIO20	●	●	●	●	●	●	●	
BIO30	●	●	●	●	●	●	●	
BIO40	●	●	●	●	●	●	●	
BIO50	●	●	●	●	●	●	●	

Figura 93: Esquema presumível de biodegradação

Com o dimensionamento pré-estabelecido foram configurados os componentes responsáveis pela homogeneização da atmosfera interna; estabilização, conservação e obtenção da temperatura no valor de mais ou menos 30°C conforme instituído na norma. Portanto, para homogeneizar a atmosfera no interior da estufa foi atribuída a instalação em posição estratégica de ventiladores denominados, comercialmente, de *coolers* na parte superior. Para estabilizar a temperatura foi atribuído ao projeto um termostato utilizado em chocadeiras (Figura 7).



Figura 94 - Termostato

Nas estufas convencionais usam-se lã de vidro para conservação de temperatura. Este cerâmico é utilizado devido às altas temperaturas de trabalho atingidas. Na estufa em desenvolvimento foi utilizado o Poliestireno Expandido (EPS), uma vez que a temperatura para biodegradação não ultrapassará os 32°C. A cidade de Campina Grande-PB, onde a estufa foi desenvolvida e assim como a maioria dos estados Brasileiro a temperatura média não ultrapassa os 30°C em ambientes sombrios (CLIMA TEMPO). Essa característica favorece que a obtenção da temperatura interna a 30°C seja adquirida através de lâmpadas incandescentes.

Um croqui resumiu os componentes e partes funcionais da estufa em desenvolvimento. A visualização do desenho permitiu a adaptação de implementos e localização de partes, assim como o ajustamento de posição de componentes com vistas a otimização de suas funções e dimensionamento.

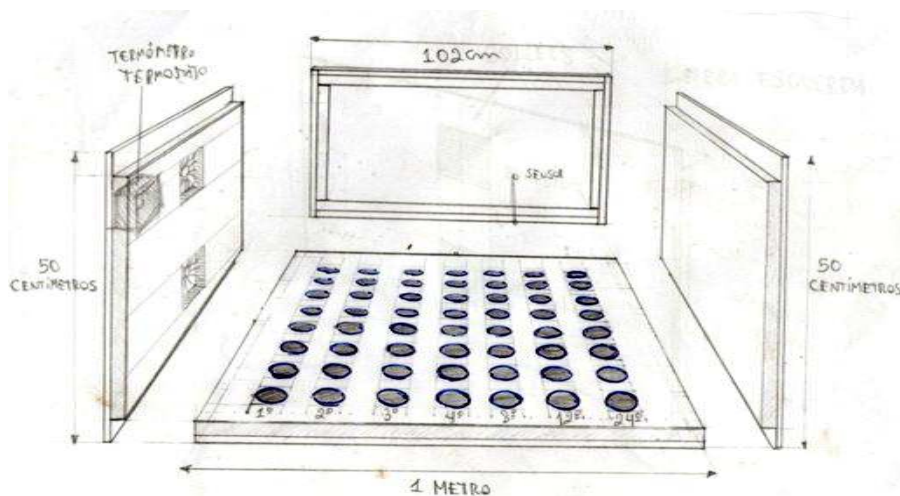


Figura 95 – Croqui de partes e componentes da estufa

A figura anterior mostra quatro das cinco paredes que compõe o gabinete do produto. Para fabricação do gabinete foi escolhido o *Medium-density fiberboard (MDF)*, visto que é um material de fácil manuseio e usinagem. Na camara interna foi atribuído chapas de alumínio (Figura 9). A porta do gabinete foi desenvolvida da mesma forma.



Figura 96 - Materiais alternativos para o Gabinete

A parede do gabinete foi configurada com os três materiais: MDF, EPS e Chapa de alumínio. O dimensionamento final da estufa foi revelado através da usabilidade, da quantidade de beakers no interior e da dimensão padrão dos materiais alternativos utilizados no corpo da estufa.

Dessa forma atingiu-se a configuração do conceito final e iniciou-se a confecção do protótipo.

Conceito (confecção do protótipo)

O conceito escolhido foi o quarto conceito adquirido da união de partes e componentes de três conceitos elaborados. Para a fabricação do protótipo do conceito final temos o seguinte detalhamento:

- Gabinete:** *Medium-density fiberboard;*
- Camara Interna:** *Chapa de alumínio de 1mm;*

Porta: Medium-density fiberboard;
Isolação da Caixa Interna: Poliestireno Expandido – EPS (espessura 30mm).
Vedação da Porta: Encaixe;
Resistencia (aquecimento): Foi utilizada 4 Lâmpadas incandescentes sendo 2 de 100wats e 2 de 40wats;
Saída de Fluxo Superior: Fluxo natural por meio de 8 orifícios de 60mm de diâmetro
Sistema de Proteção: Naturalmente a potência das lâmpadas escolhidas não ultrapassa o limite de temperatura suportado pelos materiais aplicados;
Controle de Temperatura: termostato eletrônico digital microprocessado (modelo: TLZ-10)
Alimentação: BiVolt (220 e 110).
Potência: Variável com as lâmpadas
Temperatura: Ambiente a 50°C
Exatidão: +- 0,5°C
Custo Final: R\$ 600,00 (aproximadamente)

A confecção do protótipo foi a etapa fundamental para adição e mudanças não previstas no desenvolvimento do projeto. A primeira parte da confecção foi cortar as partes do MDF, da chapa de alumínio e do isopor para montar as paredes do gabinete. O corte foi realizado com base nas dimensões internas e das espessuras das partes constituintes. As paredes do gabinete foram configuradas no modo sanduiche conforme ilustrado na Figura 10. As partes foram unidas através de adesivo para EPS.

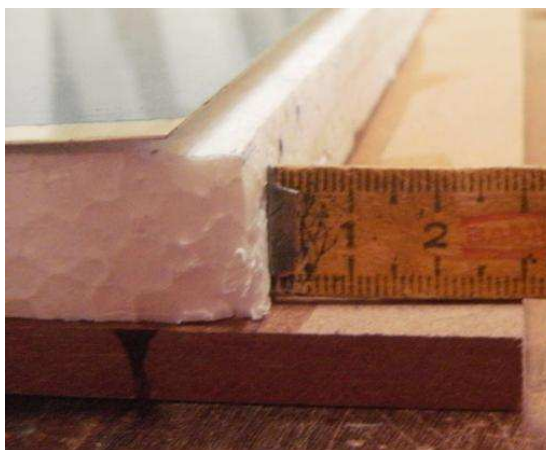


Figura 97 - Configuração da parede do gabinete.

As paredes foram unidas através de parafusos de rosca rápida. Para vedar as faces foi utilizado cola branca nas arestas de contato. Antes da união das paredes do gabinete um esquema elétrico foi desenhado na superfície da chapa de alumínio. O desenho do esquema teve como principal objetivo apontar na prática as posições originais dos componentes elétricos (coolers, lâmpadas, fios e etc). Com o esquema desenhado, observou-se

alguns problemas não esclarecidos no projeto e portanto foi realizada algumas correções na lógica das posições. Os erros encontrados eram diretamente ligados a posição dos coolers em relação as lâmpadas. Os coolers foram posicionados a frente da lâmpada em duplicata e a linha de ventilação foi definida de forma cíclica e passando por quatros dos nove orifícios de fluxo de ar natural conforme a Figura 11.

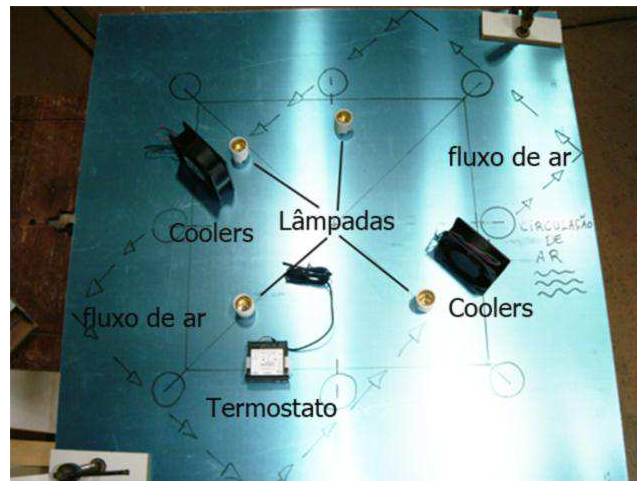


Figura 98 - Esquema do sistema elétrico - Teto do gabinete

Com o esquema montado, partiu-se para abertura do orifício e fixação dos componentes elétricos. Acima do gabinete foi elaborado um compartimento para comportar toda fiação elétrica, bem como fixar o termostato e a chave de ligar/desligar. O processo de fixação de partes, fixação de parafusos e componentes, abertura de orifícios e ligação da parte elétrica, foi totalmente pensado no desenvolvimento de projeto, bem como, exigidos no objetivos, de forma a viabilizar a execução por qualquer marceneiro e por qualquer pessoa com conhecimentos básicos em ligações elétricas.



Figura 99 - Marceneiro executando a confecção da estufa.

A figura mostra o protótipo do tipo funcional já em utilização pelo programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande



Figura 100 - Protótipo Final

Considerações Finais

O protótipo funcional foi testado por alunos de doutorado de programa de pós-graduação da UFCG e constatou-se em seu uso que:

- Todos os materiais, partes e componentes, aplicados embora de baixo custo atenderam especificamente cada função a se dirigida.

- Foi atendido os padrões de atmosfera exigidos pela Norma ASTM que rege a biodegradação em solo simulado.
- A usabilidade da estufa permite com o mínimo de dificuldade a movimentação de todos os beakers, bem como a manipulação de amostras e sensores de umidade e PH.
- A soma do custo de todas as partes, materiais e componentes, bem como a mão de obra do marceneiro não ultrapassou o custo total de R\$550,00, atendendo desta forma o requisito de baixo-custo.

Referências

ASTM - American Society for Testing and Materials. **Standard Practice for Evaluating Microbial Susceptibility of Nonmetallic Materials By Laboratory Soil Burial**. Designation: G 160 – 03 (Reapproved 2009).

VINHAS, Glória M. ; ALMEIDA, Yêda M. B. De; LIMA, Maria Alice Gomes de Andrade e SANTOS, Lívia Almeida. **Estudo das Propriedades e Biodegradabilidade de Blendas de Poliéster/ Amido Submetidas ao Ataque Microbiano**. Quim. Nova, v. XY, nº. 00, 1-x, Recife - PE, Brasil, 2007.

FOOK, M. V. L. et AL. **Avaliação de Variáveis Climáticas Sobre Blendas de Polietilenos Reciclados pós-consumo sobre as propriedades mecânicas**. Revista Iberoamericana de Polímeros. Volumen 6(4), diciembre, 2005, p.321-332.

INNOCENTINI-MEI, Lucia Helena; Corrêa Mariani, Pilar D. S. **Visão Geral sobre Polímeros ou Plásticos Ambientalmente Degradáveis Pads**. Campinas, 2005.

CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5. ed. São Paulo, LTC , 2002.

CARVALHO, Laura Hecker et. AL. **Propriedades Mecânicas de Tração de compósitos Poliéster/Tecidos Híbridos Sisal/Vidro**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 16, nº1. 2006. p. 33-37.

NILSEN, L. E; LANDEL, R, F. **Mechanical properties polymers and composites**, 2th ed. Marcel Decker, New York, 1994.

TADA, E. S; FELISBERTI, M, I. **Estudo da miscibilidade de misturas poliméricas de poli (3-hidróxibutirato) e copolímeros poli(estireno-co-metacrilato de 2-hidróxietila)**. Cidade Universitária “Zeferino Vaz”, Campinas – SP 2007.

CARVALHO, Laura Hecker et. AL. **Compósitos de Matriz Poliéster Reforçados por Fibras Curtas de Sisal**. Polímeros: Ciência e Tecnologia – Dezembro, 1999. p. 136-141.

SHYU, H.; SHYU, Y. **EVA-based foamable composition and process for making biodegradable EVA foam**. Patent nº US006201032B1 (2001).

GUIMARÃES, José Luiz ;SATYANARAYANA, Kestur G. ; WYPYCH, Fernando; RAMOS, Luiz P. **Preparo de Compósitos Biodegradáveis a Partir de Fibras de Bananeira Plastificadas com Amido e Glicerina Bruta Derivada da Alcoólise de Óleos Vegetais**. Centro de Pesquisa em Química Aplicada (CEPESQ), Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná – UFPR, Curitiba, PR, 2006.

ROSA, Derval dos Santos;PÂNTANO FILHO,Rubens. **Biodegradação: Um ensaio com Polímeros**. Editora da Universitária São Francisco e Editora Moara, Itatiba, 2003.

PEDROTI, G. I. **Ensaio de Biodegradabilidade Aérobica de Hidrocarbonetos Derivados de Petróleo em Solo**. Dissertação de Mestrado, PPGEA, Vitória, 2007.

FRANCHETTI, Sandra Mara Martins e MARCONATO, José Carlos. **Polímeros Biodegradáveis – Uma Solução Parcial Para Diminuir a Quantidade dos Resíduos Plásticos**. Quim. Nova, v. 29, nº. 4, Rio Claro - SP, Brasil, p.811-816, 2006.

VASILE, C.; SEYMOUR, R.B.; **Handbook of Polyolifins – synthesis and properties**. Marcel Dekker, Inc., 1993.

CAMARGO, F. A.; **Obtenção, caracterização e estudo da biodegradabilidade de blendas de poli(3-hidroxibutirato-co-valerato)/ PHBV com lignini de bagaço de cana-de-açúcar**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2003.