

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**DESENVOLVIMENTO DE SISTEMA LIGANTE PARA
PROCESSAMENTO DE ALUMINA POR INJEÇÃO A PARTIR DE
POLÍMEROS DE FONTES RENOVÁVEIS**

Eliane Neves da Mota

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, setembro de 2014.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**DESENVOLVIMENTO DE SISTEMA LIGANTE PARA
PROCESSAMENTO DE ALUMINA POR INJEÇÃO A PARTIR DE
POLÍMEROS DE FONTES RENOVÁVEIS**

Eliane Neves da Mota

Dissertação de Mestrado realizada sob a orientação do Prof. Dr. Ricardo Vinicius Bof de Oliveira, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, setembro de 2014.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha família que sempre me apoiou e incentivou na busca da realização de meus sonhos. Em especial a meus pais que me ensinaram os valores de uma vida digna. E a minha filha que soube ser “a mãe desta relação!”.

Muito obrigada!

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus, por me dar saúde e forças para conquistar meus objetivos, pela vida que é o motivo de tudo, e principalmente pela minha família e amigos com quem sempre posso contar!

Agradeço a minha filha, Larissa, por todo carinho, compreensão nos momentos de ausência e até mesmo impaciência, por me proporcionar um crescimento como pessoa e me ensinar a ser mãe!

Agradeço aos meus pais, Venori e Gorete, por me apoiarem sempre, principalmente nos momentos de maiores dificuldades e dúvidas! Aos meus irmãos, Elias e Eduardo, que me ensinam o sentido de compartilhar a vida! Ao meu padrinho Reisoli, que é um segundo pai.

Agradeço especialmente a uma pessoa que tem me ensinado o verdadeiro significado das palavras amor, companheirismo, compreensão e dedicação, Deiwid Tavares!

Ao meu orientador Prof. Dr. Ricardo Vinícius Bof de Oliveira por todo apoio, incentivo e ensinamentos durante o período de realização deste trabalho.

Aos participantes da banca examinadora por aceitarem o convite e pelas valiosas contribuições para a conclusão deste trabalho.

Agradeço a minhas queridas amigas Josiane Marques e Ticiane Taflick, que sempre me apoiaram e incentivaram, com palavras de carinho, motivação e compreensão, pelas conversas e confidências, por dividirem minhas angústias e alegrias. A Beloni, por ter dedicado um sábado lindo a me auxiliar na preparação de amostras, muito obrigada!

Agradeço a meu amigo Vinícius Martins, com quem aprendi muito durante a realização deste trabalho e com quem pude contar nos momentos difíceis de discussão e elaboração do mesmo!

Agradeço a todos os professores da UFRGS que me deram a oportunidade de novos aprendizados, essenciais para minha formação e elaboração deste trabalho. Em especial as professoras Naira e Rosane, pelo apoio e aprendizado. Ao Rafael, do laboratório de altas pressões, por me ajudar em alguns experimentos. Bem como, a Universidade Federal do Rio Grande do Sul por toda a infraestrutura.

A todos os colegas do laboratório K-208A que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho, em especial ao César, Felipe, Gisele, Gislene, Jóice, Luciano,

Nataly e Rodrigo. Ao amigo Renan, pelos conhecimentos e disponibilidade durante a realização deste trabalho.

Agradeço ao Instituto Senai de Inovação – Engenharia de Polímeros, representado pela Diretora Viviane Lovison, pela oportunidade de aperfeiçoamento profissional, e pelo suporte de infraestrutura para a realização de parte deste trabalho. Bem como aos colegas e amigos, que me auxiliaram no desenvolvimento deste trabalho: Ana, Adriano, Carmem, Clara, Clarissa, Cristiane, Eliane, Eduardo, Felipe, Ildomar, Jocelito, Jordão, Manoela, Maurício, Natália, Núbia, Patrícia, Raquel, Taís e Vinícius.

Agradeço aos meus professores do Instituto Federal de Educação Tecnológica Sul-Rio-Grandense, que foi onde nasceu a vontade de buscar cada vez mais o aprendizado e aperfeiçoamento profissional.

As empresas Almatís, Braskem, Modular Cargas e SGS Polímeros, representadas respectivamente, por Pedro Garcia, Cristóvão de Lemos, Leandro Barbosa e Nei Schneider, pelas doações de materiais e serviços utilizados para realização deste trabalho.

A CAPES e ao CNPq pelas bolsas de estudo e pesquisa.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, e que, por ventura, eu possa ter esquecido de citar, muito obrigado!

“Os sonhos são como uma bússola, indicando os caminhos que seguiremos e as metas que queremos alcançar. São eles que nos impulsionam, nos fortalecem e nos permite crescer!”

Augusto Cury

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	MOLDAGEM DE PÓS POR INJEÇÃO.....	18
2.1.1	Formulação do Ligante.....	19
2.1.2	Mistura	20
2.1.3	Injeção do <i>Feedstock</i>	22
2.1.4	Remoção do Ligante.....	23
2.1.5	Sinterização	24
2.2	MATERIAIS CERÂMICOS	25
2.2.1	Alumina.....	27
2.3	AMIDO.....	27
2.3.1	Estrutura e Organização do Amido	28
2.3.2	Amilose e Amilopectina.....	30
2.3.3	Processos de Gelatinização e Retrogradação	31
2.3.4	Amido Termoplástico.....	33
2.4	POLIETILENO	35
2.4.1	Polietileno de Baixa Densidade Linear	36
2.5	APLICAÇÕES DO AMIDO	37
3	OBJETIVOS	39
3.1	OBJETIVO GERAL.....	39
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	39
4	PARTE EXPERIMENTAL	40
4.1	MATERIAIS	40
4.2	MÉTODOS.....	41
4.2.1	Fluxograma das Etapas Realizadas	41
4.2.2	Preparação do Amido Termoplástico em Câmara de Mistura	42
4.2.3	Preparação do Amido Termoplástico em Extrusora Reativa	43
4.2.4	Preparação das Blendas de TPS e PEBDL em Extrusora Reativa	43
4.2.5	Injeção dos Corpos de Prova.....	44
4.2.6	Preparação dos <i>Feedstocks</i> em Câmara de Mistura	44
4.2.7	Remoção do Veículo Orgânico	45

4.3	CARACTERIZAÇÕES	46
4.3.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	46
4.3.2	Índice de Fluidez	46
4.3.3	Análise Termogravimétrica (TGA).....	47
4.3.4	Análise de Tração.....	47
4.3.5	Análise Dinâmico-Mecânica (DMA).....	47
4.3.6	Reometria Capilar	48
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
5.1	PRODUÇÃO E AVALIAÇÃO DOS TPSs EM CÂMARA DE MISTURA.....	49
5.2	PRODUÇÃO E AVALIAÇÃO DOS TPSs EM EXTRUSORA REATIVA	54
5.3	PRODUÇÃO E AVALIAÇÃO DAS BLENDS TPS/PEBDL.....	63
5.4	PREPARAÇÃO E AVALIAÇÃO DOS <i>FEEDSTOCKS</i>	71
6	CONCLUSÕES	81
7	PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS	83
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	84

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Etapas do processo de moldagem de pós por injeção. Adaptado de Resende ¹⁵	19
Figura 2. Representação esquemática de sistemas pó-ligante, (a) sistema com baixa fração volumétrica; (b) sistema com alta fração volumétrica; (c) sistema homogêneo; (d) sistema heterogêneo. Adaptado de Resende ¹⁵	20
Figura 3. Gráfico proposto por German para determinação da carga crítica. Adaptado de German ² e Bonaldi ⁶	21
Figura 4. Variação do torque em função do tempo de mistura e adição de pó. Adaptado de Harima ¹⁷	21
Figura 5. Representação da estrutura de uma peça durante a etapa de remoção do sistema ligante. Adaptado de Oliveira ³	23
Figura 6. Esquema da mudança de porosidade de uma peça durante a sinterização. Adaptado de Harima ¹⁷	25
Figura 7. Organização das regiões amorfas e cristalinas do amido. Adaptado de Spier ³⁰	28
Figura 8. Estrutura do grânulo de amido em diferentes níveis de magnificação. Adaptado de Soares ³¹ e Gallant ³⁶	29
Figura 9. Estrutura linear da amilose. Adaptado de Soares ³¹ e Morrison e Boyd ⁴²	31
Figura 10. Estrutura ramificada da amilopectina. Adaptado de Soares ³¹ e Morrison e Boyd ⁴²	31
Figura 11. Representação das fases de transição do amido durante os processos de gelatinização e retrogradação. Adaptado de Ramírez ⁴⁸ e Liu <i>et.al.</i> ⁴⁹	33
Figura 12. Representação das etapas do processo de extrusão para obtenção de amido termoplástico. Adaptado de Ramírez ⁴⁸	34
Figura 13. Estrutura química do polietileno. Adaptado de Peacock ⁵³	36
Figura 14. Comparativo do torque em função do tempo entre as “Misturas 1”.....	50
Figura 15. Comparativo do torque em função do tempo entre as “Misturas 2”.....	50
Figura 16. Comparativo do torque em função do tempo entre as “Misturas 3”.....	51
Figura 17. Comparativo do torque em função do tempo entre as amostras com 39% m/m de amido.....	51
Figura 18. Representação esquemática das mudanças microestruturais que ocorrem no amido durante o processamento com diferentes plastificantes. Adaptado de Xie <i>et. al.</i> ³⁷	52

Figura 19. Amostras preparadas em câmara de mistura <i>Haake</i> . As letras identificam a quantidade de amido, sendo A, B, C e D correspondentes à 39, 49, 59 e 69% <i>m/m</i> , respectivamente. O número identifica a razão água:glicerol, onde 1 identifica a razão 1:1; o 2 corresponde à 1:2; e o 3 se refere a razão é de 2:1. (Tabela 3)	53
Figura 20. Análise do torque em função do tempo para as amostras com 39% <i>m/m</i> de amido, 29% <i>m/m</i> de água deionizada, 29% <i>m/m</i> de glicerol e 3% <i>m/m</i> de ácido cítrico (Mistura 1A).	54
Figura 21. Análise do torque em função do tempo para as amostras com 39% <i>m/m</i> de amido, 39% <i>m/m</i> de água deionizada, 19% <i>m/m</i> de glicerol e 3% <i>m/m</i> de ácido cítrico (Mistura 2A).	54
Figura 22. Análise do torque em função do tempo para as amostras com 39% <i>m/m</i> de amido, 19% <i>m/m</i> de água deionizada, 39% <i>m/m</i> de glicerol e 3% <i>m/m</i> de ácido cítrico (Mistura 3A).	55
Figura 23. Análise comparativa do torque em função do tempo para as amostras processadas à 150 rpm em extrusora reativa.....	56
Figura 24. a) curvas TG e b) curvas DTG para as amostras de TPS com 39% <i>m/m</i> de amido, 29% <i>m/m</i> de água deionizada, 29% <i>m/m</i> de glicerol e 3% <i>m/m</i> de ácido cítrico (Mistura 1A).	58
Figura 25. a) curvas TG e b) curvas DTG para as amostras de TPS com 39% <i>m/m</i> de amido, 39% <i>m/m</i> de água deionizada, 19% <i>m/m</i> de glicerol e 3% <i>m/m</i> de ácido cítrico (Mistura 2A).	59
Figura 26. a) curvas TG e b) curvas DTG para as amostras de TPS com 39% <i>m/m</i> de amido, 19% <i>m/m</i> de água deionizada, 39% <i>m/m</i> de glicerol e 3% <i>m/m</i> de ácido cítrico (Mistura 3A).	60
Figura 27. a) curvas TG e b) curvas DTG para as Misturas 1A, 2A e 3A preparadas em extrusora reativa à 150 rpm e para os amidos úmido (como recebido) e seco em estufa nas condições de 80°C por 24 horas.....	62
Figura 28. Imagem de MEV das blendas de TPS/PEBDL: Sendo: 1 para ampliação de 250X e 2 para ampliação de 1000X.....	64
Figura 29. a) curvas TG e b) curvas DTG para as blendas extrudadas em extrusora reativa e para as amostras de amido seco e PEBDL puros.	65
Figura 30. a) curvas TG e b) curvas DTG para as blendas após o processo de injeção e para as amostras de amido seco e PEBDL puros.	66
Figura 31. Módulo de armazenamento determinado por DMA para as amostras de TPS/PEBDL.	68
Figura 32. Módulo de perda determinado por DMA para as amostras de TPS/PEBDL.....	69
Figura 33. Tan Delta determinado por DMA para as amostras de TPS/PEBDL.	69
Figura 34. Análise do torque em função do tempo para os <i>feedstocks</i> preparados com veículo orgânico que apresenta 30% <i>m/m</i> de TPS e 70% <i>m/m</i> de PEBDL em sua composição.	72

Figura 35. Análise do torque em função do tempo para os <i>feedstocks</i> preparados com veículo orgânico que apresenta 40% m/m de TPS e 60% m/m de PEBDL em sua composição.	72
Figura 36. Análise do torque em função do tempo para os <i>feedstocks</i> preparados com veículo orgânico que apresenta 50% m/m de TPS e 50% m/m de PEBDL em sua composição.	73
Figura 37. <i>Feedstocks</i> preparados em câmara de mistura, com as composições de acordo com a Tabela 5.	74
Figura 38. Microscopia da superfície de fratura dos <i>Feedstocks</i> preparados em câmara de mistura, ampliação de 1500x.	75
Figura 39. a) curvas TG e b) curvas DTG para os <i>feedstocks</i> preparados com veículo orgânico que apresenta 30% m/m de TPS e 70% m/m de PEBDL em sua composição.	76
Figura 40. a) curvas TG e b) curvas DTG para os <i>feedstocks</i> preparados com veículo orgânico que apresenta 40% m/m de TPS e 60% m/m de PEBDL em sua composição.	77
Figura 41. a) curvas TG e b) curvas DTG para os <i>feedstocks</i> preparados com veículo orgânico que apresenta 50% m/m de TPS e 50% m/m de PEBDL em sua composição.	78
Figura 42. Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para <i>feedstocks</i> com 50% em volume de alumina.	79
Figura 43. A) imagem do material que não escoou durante a reometria capilar (<i>feedstock</i> preparado com 55% v/v de alumina). B) imagem vista de cima, para visualizar a heterogeneidade.	79
Figura 44. (A) placa após banho maria em água deionizada à 90°C. (B) placa após etapa de sinterização à 1500°C.	80
Figura 45. (A) placa à verde e (B) placa após remoção do veículo orgânico.	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Comparativo entre alguns métodos de remoção do sistema ligante ^{16, 17}	24
Tabela 2. Comparativo das principais diferenças entre as cerâmicas tradicionais e as avançadas ²¹	26
Tabela 3. Composição das misturas processadas em câmara de mistura.	42
Tabela 4: Composição das blendas de TPS/PEBDL preparadas em extrusora reativa.	44
Tabela 5. Composição dos <i>feedstocks</i> preparados em câmara de mistura.	45
Tabela 6. Demonstrativo do valor do torque estabilizado para os TPSs preparados em extrusora reativa a diferentes velocidades de rotações da rosca.	56
Tabela 7: Índice de fluidez das amostras processadas em extrusora reativa à 150 rpm	57
Tabela 8. Resultados das temperaturas de máxima taxa de degradação da água, do glicerol e do amido, para as amostras de TPS preparadas extrusora reativa.....	61
Tabela 9. Resultados das temperaturas <i>onset</i> e <i>endset</i> obtidas por TGA para as blendas de TPS/PEBDL.	67
Tabela 10. Resultados da Tensão Máxima e do Módulo Elástico das blendas de TPS/PEBDL.	70
Tabela 11. Índice de fluidez (130°C / 2,16kg) para as blendas de TPS/PEBDL.	71
Tabela 12. Resumo da análise de TGA dos <i>feedstocks</i>	75

ABREVIATURAS

ASTM: American Society for Testing and Materials

CDP: corpo de prova

DMA: Análise Dinâmico-Mecânica

IF: índice de fluidez

ISI: Instituto Senai de Inovação

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

MPI: moldagem de pós por injeção

NC: não contém

PE: polietileno

PEBDL: polietileno de baixa densidade linear

PIM: *Powder Injection Molding*

rpm: rotação por minuto

TGA: Análise Termogravimétrica

TPS: *thermoplastic starch* (amido termoplástico)

UFRGS: Universidade Federal do Rio Grande do Sul

RESUMO

Neste trabalho, inicialmente, foram obtidos TPSs (amidos termoplásticos) com diferentes concentrações de amido e plastificantes, por processamento em câmara de mistura, com o objetivo de determinar formulações para estudo em extrusora reativa. As formulações de TPS que apresentaram os melhores resultados de torque reométrico foram as que continham 39% m/m de amido. Investigou-se a influência da velocidade da rosca na obtenção de TPS por extrusora reativa, e os resultados mostraram que este parâmetro teve pequena influência na estabilidade do amido termoplástico, sendo possível utilizar 150 rpm de rotação. Foram produzidas 5 blendas com razões de TPS:PEBDL variando de 30:70; 40:60; 50:50; 60:40 e 70:30 para o desenvolvimento de um sistema ligante para a injeção de alumina pelo processo de moldagem de pós (MPI), a partir das quais foi possível analisar a influência do TPS no PEBDL, através de análises de MEV, IF, TGA, DMA e propriedades mecânicas. Quanto maior a concentração de TPS nas blendas, mais heterogênea foi a morfologia observada por MEV e menor o módulo de armazenamento e de perda obtidos por DMA. Este comportamento foi similar ao encontrado pela análise de resistência à tração, que apresentou propriedades mecânicas pobres para elevadas concentrações de TPS. Foram escolhidas três blendas para testar como veículo orgânico em *feedstocks* de alumina, com carga de partícula sólida de 45%, 50% e 55% v/v de Al₂O₃. A carga crítica para o sistema ligante-partículas sólidas determinada por reometria de torque foi de 50% v/v de alumina.

Palavras-chave: Amido termoplástico, PEBDL, Alumina, Moldagem de Pós por Injeção e *feedstock*.

ABSTRACT

In this work, TPSs (thermoplastic starch), with different concentrations of starch and plasticizers for processing in the mixing chamber, were obtained in order to determine formulations for study in a reactive extruder. The TPS formulations that showed the best results for the rheometric torque were those containing 39% w/w starch. The influence of the screw speed to obtain TPS in the reactive extruder was investigated and the results showed that this parameter had little influence on the stability of the thermoplastic starch, allowing the use of 150 rpm rotation speed. Five blends were produced, with TPS:LLDPE ratios of 30:70; 40:60; 50:50; 60:40 and 70:30, to develop a binder for alumina injection by the powder molding process (MPI). From these five systems it was possible to analyze the influence of TPS in LLDPE through SEM analyzes, MFI, TGA, DMA and mechanical properties. The higher the concentration of TPS in blends, more heterogeneous morphology was observed by SEM and the lowest storage and loss modulus were obtained by DMA. This behavior was similar to that found by analysis of tensile strength, which showed poor mechanical properties for high concentrations of TPS. Three blends were chosen for testing as an organic vehicle in alumina feedstocks, with solid particles load of 45%, 50% and 55% v/v of Al₂O₃. The critical load for the system binder-solid particles, determined by torque rheometry, was 50% v/v of alumina.

Keywords: Thermoplastic Starch, LLDPE, Alumina, Powder Injection Molding and feedstock.

1 INTRODUÇÃO

A moldagem por injeção de materiais poliméricos é um processo bastante conhecido que se destaca pela alta produtividade e facilidade de obtenção de produtos com geometrias complexas. Por outro lado, a metalurgia do pó é um processo de obtenção de peças metálicas menos competitivo devido à baixa produção, elevado custo e limitação na geometria das peças¹. Diante disto, uma técnica alternativa ao processamento convencional de pós metálicos ou cerâmicos vem sendo desenvolvida nas últimas décadas. Nesta técnica, a moldagem de pós por injeção (MPI ou PIM – *Powder Injection Molding*), se combinam a versatilidade do processo de injeção de polímeros com as vantagens das propriedades intrínsecas dos materiais metálicos ou cerâmicos².

Na moldagem MPI é necessária a produção de uma mistura injetável (ou *feedstock*), que consiste na combinação do pó (metálico ou cerâmico) com um sistema ligante, constituído de polímeros, plastificantes, solventes e dispersantes, que agem como veículo orgânico³⁻⁶. Assim, as etapas básicas deste processo são: mistura do pó ao sistema ligante para formar uma mistura injetável; injeção deste material em um molde com a geometria desejada, extração química e/ou térmica do veículo orgânico, e por último a sinterização da peça na forma final^{2, 3, 6}. Embora a MPI seja um processo bastante desenvolvido em alguns países, ainda há uma busca por desenvolvimento de novos sistemas ligantes, uma vez que se sabe que esta mistura tem grande influência na processabilidade e moldabilidade do material em pó^{2, 3}. Veículos orgânicos compostos com polímeros convencionais, como polipropileno (PP), polietileno (PE), entre outros, já são muito conhecidos e utilizados. Mas, na atual situação mundial em que há uma crescente preocupação com o meio ambiente, a busca pelo desenvolvimento e aplicação de materiais de fontes renováveis e biodegradáveis é um requisito para a sustentabilidade de todas as cadeias produtivas⁷⁻⁹. Diante deste cenário, o amido vem se destacando como material polimérico na indústria de transformação de termoplásticos, devido a seu baixo custo e sua biodegradabilidade^{9, 10}. No entanto, pouco tem sido relatado sobre a utilização do amido como ligante no processo de injeção de pós.

O amido é formado por dois polissacarídeos de unidades monoméricas de glicose, chamados de amilose e amilopectina. A primeira é constituída de cadeias lineares, enquanto a segunda, possui cadeias altamente ramificadas, com elevada massa molecular, dificultando sua mobilidade durante o processamento^{11, 12}. Os principais fatores que interferem na massa

molecular do amido e na razão amilose/amilopectina são: a fonte de origem e as condições de processamento durante sua extração¹³. Além desta dificuldade de processamento, o amido passa por modificações físicas e químicas durante sua plastificação. Além disto, sua temperatura de fusão é maior do que a sua temperatura de degradação, o que faz necessária a utilização de plastificantes ou agentes auxiliares de gelatinização.

Um dos grandes responsáveis pelo sucesso da moldagem de pós é o sistema ligante². Esta mistura ou *feedstock* tem como objetivo facilitar o fluxo do pó durante a moldagem por injeção e manter a forma da peça a verde até que ocorra a sinterização. Neste processo, o amido é um candidato excelente para ligantes MPI, devido ao seu baixo custo e disponibilidade, além de ser biodegradável. Entretanto, apresenta limitações no seu processamento, como baixas temperaturas de degradação, propriedades mecânicas pobres e alta susceptibilidade a umidade¹⁴.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 MOLDAGEM DE PÓS POR INJEÇÃO

O processamento de materiais pela moldagem de injeção é amplamente utilizado para obtenção de peças em plástico. Porém, por volta de 1920, este método de processamento passou a ser empregado também na moldagem de materiais cerâmicos e metálicos^{2, 6}. A moldagem de materiais cerâmicos e metálicos, chamada de moldagem de pós por injeção (MPI ou PIM – *Powder Injection Molding*), foi desenvolvida para superar as limitações enfrentadas no processamento de materiais a partir da compactação uniaxial da metalurgia do pó^{2, 15}. Esta técnica de processamento conquistou maior espaço a partir da década de 70, devido a sua capacidade de produzir peças sinterizadas com geometrias complexas, sem a necessidade de operações secundárias, e com microestruturas muito difíceis ou muito caras de se obter por outros métodos de fabricação^{2, 15, 16}.

A moldagem de pós por injeção, assim como a injeção de plásticos, compreende o preenchimento da cavidade de um molde com o material a ser processado, sob alta pressão, para obter um produto com a geometria e dimensões próximas a cavidade do molde. Devido à dificuldade de se injetar material em pó, é necessário um veículo orgânico, normalmente formado por polímeros e aditivos, que confere características de fluidez para tornar o pó injetável. O material particulado, em forma de pó, influencia na viscosidade do sistema, bem como, ocasiona grande dificuldade na injeção de peças com seção espessa, o que pode resultar em peças com defeitos^{5, 17}. Conforme pode ser observado na Figura 1, após a escolha dos materiais, o pó é misturado ao veículo orgânico, composto de polímero e aditivos, para se obter uma carga injetável^{2, 6, 15-17}. Normalmente, esta carga é granulada antes de ir para a injetora, na qual, sob pressão, o material será conformado. Em seguida, a peça passa pela etapa de retirada do veículo orgânico que, usualmente, ocorre em dois estágios: primeiro a remoção química para retirada dos materiais de baixa massa molar; e segundo a remoção térmica para conclusão da remoção do ligante³. Esta etapa é bastante crítica, pois a peça costuma se tornar frágil devido à alta porosidade^{2, 3, 6, 15-17}. Após, a peça é exposta a alta temperatura para ocorrer a etapa de sinterização do pó e, assim, obter-se o produto final.

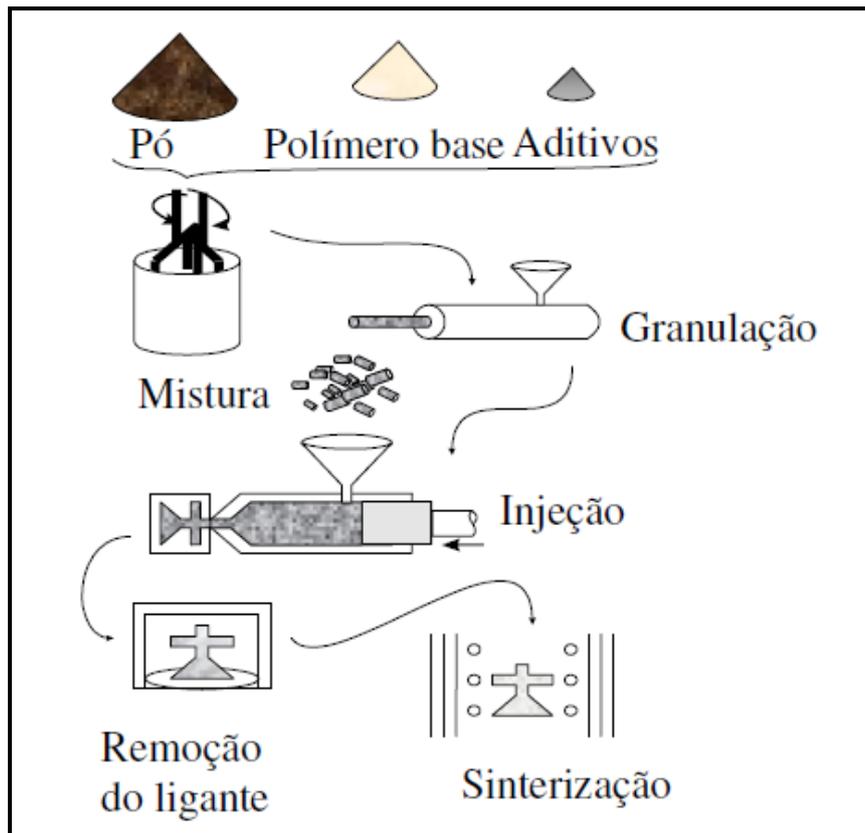


Figura 1. Etapas do processo de moldagem de pós por injeção. Adaptado de Resende¹⁵.

2.1.1 Formulação do Ligante

O veículo orgânico, também chamado de sistema ligante, é formado por polímeros e aditivos que permitem a injeção do pó cerâmico^{2, 3, 6}. Sendo assim, este tem grande importância para o sucesso do processo MPI². Um sistema ligante usual é composto por, aproximadamente, 50% em volume do polímero base e o restante de aditivos como surfactantes e lubrificantes para conferir ao ligante as características desejadas à MPI^{3, 15}. Para a escolha dos componentes do sistema ligante devem-se considerar as características de molhabilidade da superfície do pó, fluidez adequada do sistema, apresentar baixo coeficiente de expansão térmica e boa estabilidade térmica, resultar em boas propriedades de resistência após a moldagem, gerar baixo conteúdo residual após a queima, ser ambientalmente correto e seguro, com alta disponibilidade e baixo custo^{5, 17}.

As principais funções do veículo orgânico, ou do sistema ligante, na moldagem de pós por injeção são: i) apresentar fluidez adequada à carga injetável; ii) possuir resistência e manter a forma da peça após a desmoldagem até a sinterização; iii) não introduzir defeitos na

peça durante sua remoção^{2, 3, 5, 16, 17}. Após a escolha do veículo orgânico, realiza-se a etapa de mistura dos componentes e granulação, obtendo-se uma carga injetável, denominada de *feedstock*.

2.1.2 Mistura

A etapa de mistura é necessária para preparar o *feedstock* para a injeção. A quantidade de ligante misturado ao pó deve ser o suficiente para dar fluidez ao material, mas deve ser o menor possível para diminuir a contração que a peça sofre durante as etapas de moldagem, remoção do ligante e sinterização da peça.

Além disso, durante a mistura, o ligante deve envolver as partículas do pó de maneira a eliminar aglomerados e homogeneizar o *feedstock*, para diminuir a ocorrência de defeitos após a sinterização da peça^{5, 15}. Na Figura 2 é apresentado um esquema de envolvimento do pó pelo sistema ligante.

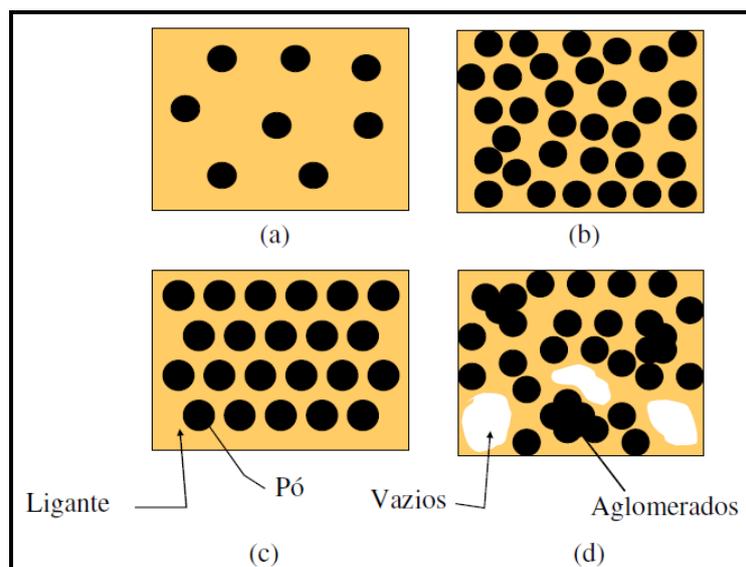


Figura 2. Representação esquemática de sistemas pó-ligante, (a) sistema com baixa fração volumétrica; (b) sistema com alta fração volumétrica; (c) sistema homogêneo; (d) sistema heterogêneo. Adaptado de Resende¹⁵.

Para que ocorra o recobrimento adequado das partículas de pó pelo ligante é necessário determinar a fração volumétrica crítica de pó^{2, 15}. Usualmente, a fração volumétrica crítica de pó, também chamada de carga crítica de sólido, é determinada em percentual de volume. Para uma avaliação inicial de parâmetros para um experimento, costuma-se adotar um valor próximo de 60% em volume para pós metálicos. Enquanto que para materiais

cerâmicos este percentual fica, em torno de 50 a 55%^{2, 16, 17}. Na Figura 3 é apresentado um gráfico proposto por German² para determinação da carga crítica.

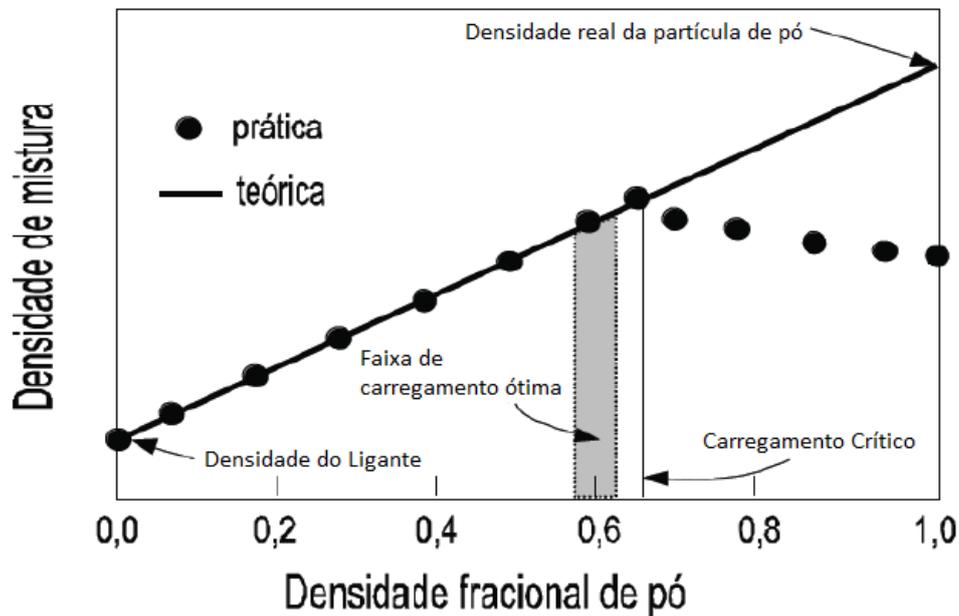


Figura 3. Gráfico proposto por German para determinação da carga crítica. Adaptado de German² e Bonaldi⁶.

De acordo com Medeiros¹⁶, uma maneira de se determinar a carga crítica, é a partir da avaliação de torque reométrico. A Figura 4 apresenta um gráfico com a variação do torque em função do tempo de mistura e adição de partículas sólidas. A figura mostra que a partir de determinada quantidade de carga, a instabilidade do torque aumenta, sendo este o fator que determina a carga crítica.



Figura 4. Variação do torque em função do tempo de mistura e adição de pó. Adaptado de Harima¹⁷.

Os fatores predominantes que influenciam as propriedades do *feedstock* são: características do pó, composição do veículo orgânico, razão de pó e ligante, método de mistura da carga injetável e a técnica de granulação². Comumente, é utilizada extrusora com dupla rosca para homogeneização do *feedstock*, pois este equipamento propicia uma melhor distribuição do pó no sistema ligante, devido ao maior cisalhamento². Após a etapa de mistura é necessário granular o material para ser moldado.

2.1.3 Injeção do *Feedstock*

A etapa de moldagem ocorre em uma máquina similar às injetoras utilizadas para processamento de termoplásticos, podendo ser de baixa ou alta pressão^{2, 18}. Normalmente, para a injeção à baixa pressão se utiliza um sistema ligante com polímero solúvel em água e/ou uma mistura que resulte numa viscosidade de 1 a 4 Pa.s, durante o processo. Enquanto que para moldagem à alta pressão é usual polímeros que apresentem viscosidade entre 100 e 1000 Pa.s, durante a injeção¹⁷.

A moldagem à baixa pressão apresenta vantagens com relação à injeção à alta pressão, tornando-a mais atrativa economicamente, como: simplicidade e baixo custo do equipamento, menor custo de manutenção, menor desgaste do ferramental, e melhor controle de fluxo. Enquanto que com a moldagem à alta pressão se tem um melhor controle dimensional e maior controle de defeitos ocorridos na moldagem, no entanto é necessário um grande número de peças para tornar o processo economicamente viável¹⁷⁻¹⁹.

A injeção é uma etapa que exige determinados cuidados devido à fragilidade da peça e à ocorrência de defeitos, como segregação do pó e do ligante, formação de trincas, bolhas e linhas de solda, marcas de rechupes e empenamentos, contração excessiva, entre outros, que podem inutilizar a peça final^{2, 6, 15}. Assim como no processamento de polímeros, faz-se necessário o ajuste rigoroso de parâmetros de controle do processo para eliminar e/ou diminuir os defeitos gerados durante a moldagem⁶.

A diferença significativa entre os processos de injeção de plásticos e pós está no molde que, devido à abrasão causada pelo material em pó no processo MPI, deve ser fabricado em um material mais duro. Além disso, devem ser levadas em consideração as dimensões requeridas para a peça, uma vez que esta sofre grande contração, sendo que, aproximadamente 50% de seu volume é composto de ligante que será removido após a etapa

de sinterização. Desta forma, o projeto do molde deve levar em consideração, além do material que será injetado, também a geometria e dimensão final do produto.

Para a moldagem de pó de cerâmica por injeção, o grande desafio é produzir peças espessas sem a ocorrência de defeitos^{17, 19}. E para se conseguir um maior controle durante a moldagem por injeção é fundamental conhecer o comportamento reológico do *feedstock*, a fim de otimizar o processo^{2, 5}.

2.1.4 Remoção do Ligante

A remoção do ligante é a etapa mais demorada da MPI, podendo chegar a horas, dependendo das dimensões e geometria da peça, bem como do tamanho das partículas do pó^{6, 15}. Esta etapa da moldagem de pós por injeção costuma ocorrer em dois estágios: i) remoção química por solvente: a peça é imersa em um solvente para solubilizar os componentes de baixa massa molar do ligante; ii) remoção térmica em um forno ou em um reator de plasma: com a remoção parcial do veículo orgânico por solvente, a peça fica com espaços vazios, os quais permitem a evaporação do restante do sistema ligante (normalmente, o polímero estrutural)^{3, 15, 17}. Durante a remoção térmica, a taxa de aquecimento deve ser lenta para proporcionar a evaporação do ligante sem que ocorra a sua carbonização. Além de, não gerar resíduos no interior da peça que possam interferir na etapa de sinterização e gerar defeitos na peça final. A etapa de remoção do ligante pode ser realizada ainda por ação capilar, na qual se recobre a peça com um pó fino seguido de aquecimento³. Na Figura 5 é apresentado um esquema da estrutura de uma peça produzida por MPI convencional antes, durante e após o estágio de remoção do veículo orgânico.

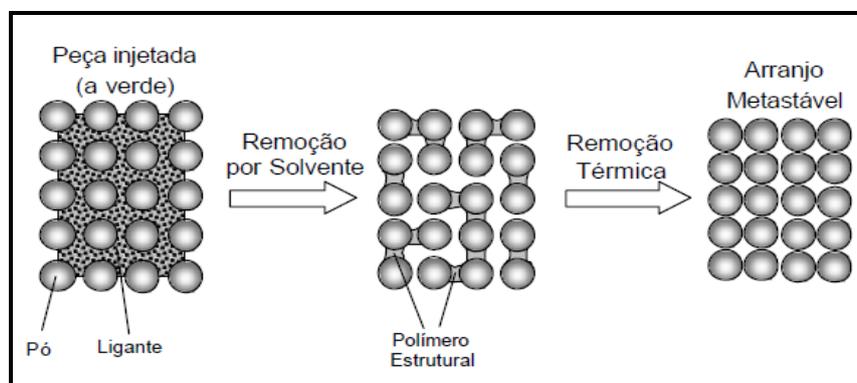


Figura 5. Representação da estrutura de uma peça durante a etapa de remoção do sistema ligante. Adaptado de Oliveira³.

A escolha do método de remoção do veículo orgânico depende, principalmente, dos materiais constituintes do sistema ligante. A Tabela 1 apresenta as características dos métodos de remoção do sistema ligante e pode ser usada como base para determinação do método mais adequado.

Tabela 1. Comparativo entre alguns métodos de remoção do sistema ligante^{16,17}.

Técnica de remoção	Procedimento	Vantagens	Desvantagens
Remoção em solvente	Imersão da peça no solvente para dissolver o ligante seletivamente	Remoção rápida e sem perda de forma	Normalmente o solvente é tóxico e inflamável
Remoção térmica	Aquecimento lento da peça para permitir degradação progressiva do ligante	Uso de equipamento simples e barato	Controle dimensional precário e exigência de longo tempo de remoção
Remoção por ação capilar	Aquece-se peça recoberta de pó fino, que absorve o ligante fundido	Reduz o defeito causado pela evolução dos gases	Aplicável apenas em peças feitas com pós grosseiros
Remoção catalítica	A peça é mantida em uma atmosfera catalítica	Remoção rápida com excelente retenção de forma	Requer controle rigoroso devido ao ácido catalítico

2.1.5 Sinterização

Após a etapa de remoção do sistema ligante, a peça é sinterizada para adquirir consolidação da forma e resistência mecânica final^{2, 3}. A sinterização ocorre a taxas lentas e controladas de aquecimento, até uma temperatura elevada o suficiente para promover a eliminação de resíduos do veículo orgânico e a coalescência das partículas de pó, porém, a temperatura costuma ser inferior à fusão do material particulado para evitar o colapso da peça e garantir a densificação da mesma². Na Figura 6 é apresentada a mudança de porosidade que ocorre em uma peça durante a etapa de sinterização. Pode ser observado que, inicialmente, ocorre a formação de pescoço entre as partículas de pó, até a sua completa coalescência, mudando a forma e o tamanho dos poros durante este tempo. Os espaços vazios, inicialmente sem forma definida, se unem formando poros maiores, que com os processos de coalescência e sinterização da peça se tornam menores e redondos, até o momento que, praticamente, o

poro deixa de existir^{2, 6, 15-17, 20}. A eliminação do poro é a causa da contração sofrida pela peça sinterizada.

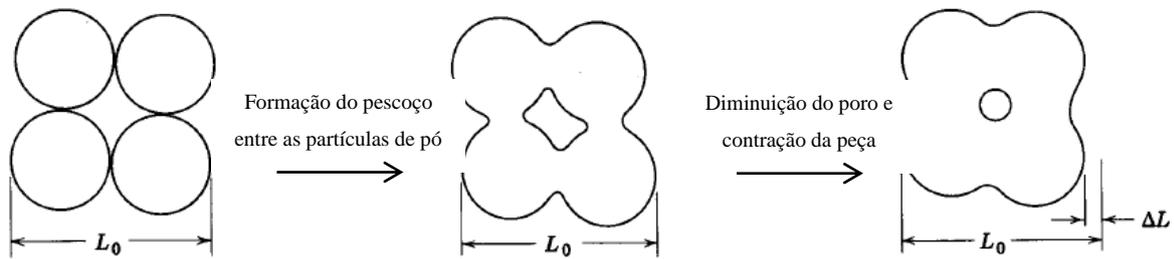


Figura 6. Esquema da mudança de porosidade de uma peça durante a sinterização. Adaptado de Harima¹⁷.

Esta é uma etapa crítica, pois, após a remoção do ligante, a peça apresenta, aproximadamente, 50% de porosidade (vazios internos) que deve ser eliminada com o aquecimento e a sinterização, ocasionando a contração volumétrica do artefato sinterizado^{2, 3, 16, 17}. A contração linear sofrida pelo artefato durante a sinterização estima-se ser superior à 10%, podendo gerar problemas dimensionais e de empenamento na peça^{2, 3, 17}. Para diminuir o efeito da contração é necessário ter um controle rigoroso do projeto do ferramental (molde) e das etapas anteriores de moldagem. Além disso, a sinterização adequada da peça depende do tamanho, da área superficial e do nível de empacotamento do pó utilizado na moldagem, bem como dos parâmetros de processamento¹⁵.

2.2 MATERIAIS CERÂMICOS

Materiais cerâmicos são inorgânicos e não-metálicos, formados por elementos metálicos e não-metálicos, cujas as ligações interatômicas são predominantemente ligações iônicas, com alguma natureza covalente²⁰.

“O termo “cerâmica” vem da palavra grega *keramikos*, que significa “matéria queimada”, indicando que as propriedades desejáveis desses materiais são atingidas normalmente através de um processo de tratamento térmico a alta temperatura chamado de cozimento²⁰.”

A cerâmica é um dos materiais mais antigos trabalhado pelo homem. Há registros de que, aproximadamente, 10000 a.C. o povo japonês Jomon já utilizava cerâmica queimada. Cerca de 4000 a.C. os povos assírios trabalhavam com a cerâmica vitrificada²¹. Segundo Callister²⁰, até metade do século passado, a matéria-prima primária era a argila, e alguns produtos oriundos deste material são: porcelanas, azulejos, tijolos, telhas. No entanto, recentemente, tem-se desenvolvido novos materiais cerâmicos, com propriedades elétricas, magnéticas e ópticas superiores, e com grande potencial de aplicação em sistemas de comunicação por fibra óptica e em sistemas microeletromecânicos, onde há a exigência de determinadas propriedades que não são alcançadas pelos metais e pelos polímeros. Estes novos materiais são chamados de cerâmicas avançadas²⁰. As principais propriedades dos materiais cerâmicos são: comportamento mecânico relativamente rígido e resistente; elevada dureza; fragilidade e suscetibilidade à fratura; isolante térmico e elétrico²⁰⁻²².

As cerâmicas avançadas são produzidas a partir de um pó de natureza sintética e de alta pureza, com o objetivo de alcançar elevadas propriedades. Na Tabela 2 é apresentado um comparativo, entre as cerâmicas ditas tradicionais e as avançadas. Dentre as cerâmicas avançadas, a alumina (óxido de alumínio – Al_2O_3) é uma das mais utilizadas no processamento MPI, por isso foi escolhida para este trabalho.

Tabela 2. Comparativo das principais diferenças entre as cerâmicas tradicionais e as avançadas²¹.

Característica	Tradicional	Avançada
Matéria-prima	Natural	Sintética
Tamanho de partícula	0,5 – 1000 μm	< 10 μm
Preparação do pó	Convencional	Altamente controlado
Conformação	Convencional	Altamente controlado
Sinterização	Considerável percentual de fase líquida	Pouca ou nenhuma fase vítrea
Microestrutura	Microscopia ótica	Microscopia eletrônica

2.2.1 Alumina

A bauxita é a principal matéria-prima para obtenção da alumina, através da calcinação do hidróxido de alumínio, conhecido como processo Bayer^{21, 23}. A alumina comercializada é, na sua maioria, obtida por este processo, que consiste na digestão da bauxita em soda cáustica e subsequente precipitação do hidróxido de alumínio²¹. Durante o tratamento térmico do hidróxido de alumínio surgem várias formas da Al_2O_3 , como η , δ , κ , θ , γ , ρ e a α -alumina que é a fase mais estável termodinamicamente, quando aquecida acima de 1100°C de temperatura.

A alumina apresenta alta resistência à compressão e à abrasão e ao choque térmico, alta dureza e resistividade elétrica, inércia química e baixa condutividade térmica, como principais propriedades^{20, 21}. Suas principais aplicações são como substrato eletrônico, ferramenta de corte, telhas resistentes à abrasão, biocerâmica para aplicação como biomaterial, entre outras, por isso o seu grande consumo e importância como cerâmica avançada.

2.3 AMIDO

O amido tem recebido considerável atenção no cenário dos recursos renováveis para diversas aplicações, devido a sua abundância, baixo custo e possibilidade de ser convertido, tanto biológica, quanto física e quimicamente em diferentes compostos na indústria²⁴⁻²⁷. O amido é um polissacarídeo natural, que serve como principal fonte de energia para muitos organismos e como fonte de reserva de carboidratos em plantas^{24, 28}. Além disso, proporciona de 70 à 80% das calorias consumidas pelos seres humanos²⁹⁻³¹. Sendo encontrado em legumes (30 a 70% do seu peso seco), em grãos de cereais (40 a 90% do seu peso seco), e em tubérculos (65 a 85% do seu peso seco)^{29, 32}. Quando extraído de tubérculos, costuma ser chamado de fécula, e quando sua origem é de grãos, chama-se amido³³.

2.3.1 Estrutura e Organização do Amido

O amido encontra-se nas plantas sob a forma de grânulos. Estes grânulos podem ser classificados como simples ou compostos: nos cereais como milho, trigo, cevada, centeio e sorgo, onde cada plastídeo contém um grânulo é chamado de simples; no arroz e na aveia, os grânulos estão dentro de cada amiloplasto, sendo chamado de composto^{34, 35}.

Estes grânulos variam de forma, tamanho e estrutura dependendo da fonte botânica e do estágio de desenvolvimento da planta. Normalmente, os grânulos variam de 1 à 100 μm de diâmetro com formato regular ou irregular^{24, 30}. Grânulos de amido nativo apresentam uma arquitetura concêntrica com uma cristalinidade total variando de 20% a 45% dependendo da espécie da planta em particular^{24, 36}.

O aparecimento de regiões cristalinas é resultado da associação paralela e das pontes de hidrogênio formadas entre as macromoléculas lineares e ramificadas que estão arranjadas na direção radial das estruturas semicristalinas, que são os grânulos. O grânulo por sua vez se desenvolve ao redor de um hilo que constitui o centro de nucleação^{24, 30, 31, 37}. Os diferentes graus de ordenamento estrutural dos grânulos são responsáveis pelas propriedades de birrefringência e cristalinidade do amido²⁴. A partir da birrefringência óptica sob luz polarizada e da difração de raios-X se tem uma evidência de uma estrutura ordenada, formada por camadas concêntricas²⁴, como pode ser observado na Figura 7.

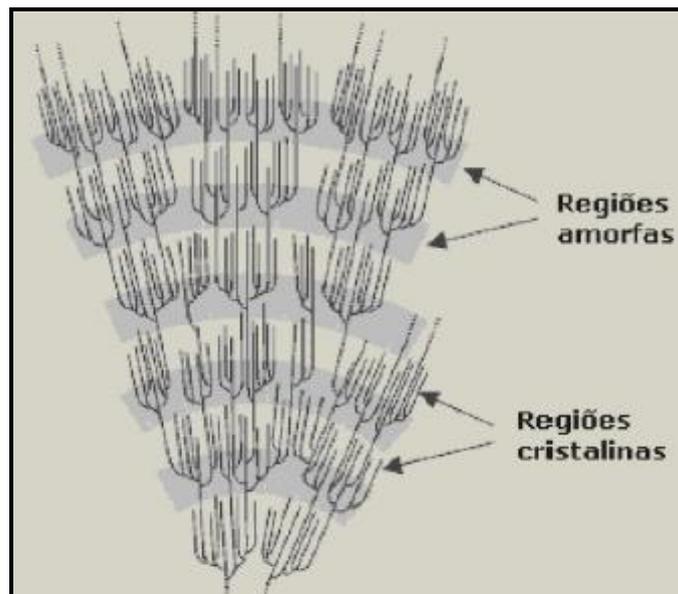


Figura 7. Organização das regiões amorfas e cristalinas do amido. Adaptado de Spier³⁰.

A região amorfa, formada por cadeias lineares da molécula de amilose, é menos densa, absorve mais água em temperaturas baixas e é mais suscetível ao ataque enzimático. Enquanto que a região cristalina, formada por cadeias ramificadas da molécula de amilopectina, mantém a estrutura do grânulo, controla seu comportamento na presença de água e a resistência ao ataque enzimático ou químico³⁰. Segundo Gallant *et al.*³⁶ e Hosney³⁸, existem camadas (lamelas) cristalinas e amorfas alternadas, as quais representariam as regiões ordenadas e desordenadas da amilopectina respectivamente³¹. Na Figura 8 é apresentado um modelo de estrutura do grânulo de amido em diferentes níveis de magnificação.

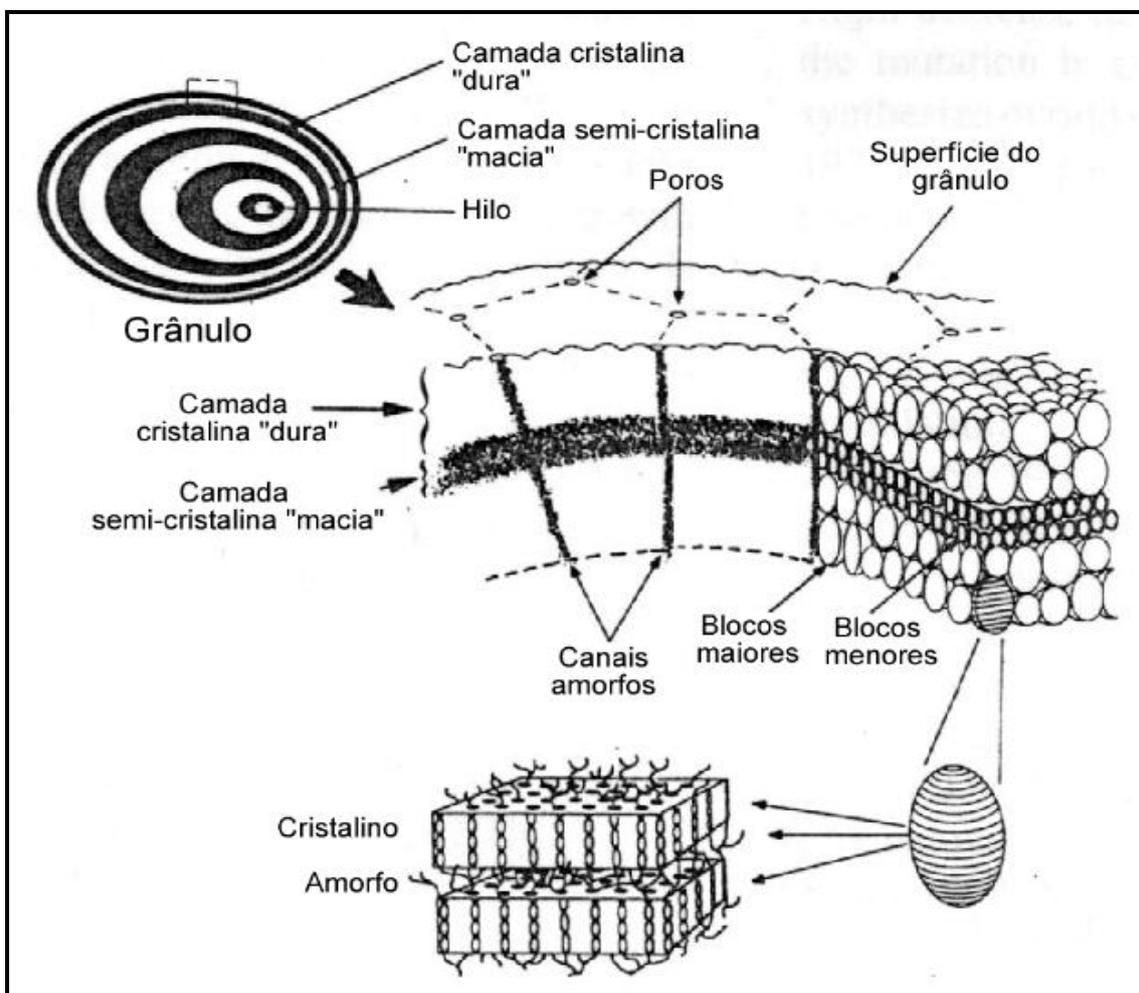


Figura 8. Estrutura do grânulo de amido em diferentes níveis de magnificação. Adaptado de Soares³¹ e Gallant³⁶.

Segundo Soares³¹, existem basicamente três formas ou padrões cristalinos que podem ser visualizados sob difração de raios-x e que dependem das diferentes regiões do grânulo do amido, sendo denominadas: i) Padrão A, encontrado em cereais e apresenta um

arranjo monoclinico; ii) Padrão B, presente em amidos extraídos de tubérculos e de cereais com alto teor de amilose, possui ramificações longas, constituído de dupla hélice empacotada em arranjo hexagonal; iii) Padrão C, encontrado em vagens, é uma forma intermediária entre as formas A e B³³.

2.3.2 Amilose e Amilopectina

O amido é um polissacarídeo de unidades D-glucose, chamada de *homoglucan* ou *glucopirranose*, formado por duas macromoléculas principais que são amilose e amilopectina. Amilose é uma cadeia linear constituída, principalmente, com base em ligação $\alpha(1-4)$, e de 0,3 à 0,5% de ligações $\alpha(1-6)$, com massa molecular média de $1,5 \times 10^5$ a 10^6 g/mol e apresenta um grau de polimerização que varia entre 500 e 2000 unidades de glicose^{24, 39}. De acordo com estudos realizados por Buléon¹², algumas moléculas de amilose apresentam ramificações, que dão origem a pequenos *clusters*. Os grupos hidroxilas localizam-se para o exterior da hélice devido as cadeias apresentarem-se na forma de espiral simples ou duplas hélices com uma ligação de rotação de $\alpha(1-4)$ e com seis por rotação³⁷. O teor de amilose depende da fonte, podendo variar de 1 a 70%. O conteúdo de amilose interfere nas propriedades térmicas, reológicas e no processamento do amido³⁷.

A amilopectina é uma cadeia ramificada e baseia-se cerca de 95% em ligações $\alpha(1-4)$ e 5% em ligações $\alpha(1-6)$, com pontos de ramificação localizados a cada 22-70 unidades de glicose²⁴. A amilopectina apresenta³⁹ massa molecular média de $0,5 \times 10^8$ a 10^9 g/mol e grau de polimerização na ordem de 10^4 a 10^5 . Segundo Pérez *et.al.* (2009)⁴⁰ é um dos maiores polímeros naturais conhecidos. A estrutura ramificada do amido tem um grande efeito nas suas propriedades biológicas, químicas e físicas^{40, 41}. Além disso, a natureza altamente hidrofílica do amido é por causa da abundância de grupos hidroxilas dos polissacarídeos³⁷. Nas Figura 9 e Figura 10 são apresentadas as estruturas da amilose e da amilopectina, respectivamente.

A razão de amilose/amilopectina depende da fonte vegetal da qual o amido foi extraído e influencia diretamente nas propriedades e processamento do amido. Estes teores costumam variar de 20 à 30% de amilose em amidos de cereais, aproximadamente, de 17% de amilose em amido de mandioca. Há os amidos chamados de cerosos (*waxy*) devido apresentarem muito pouco ou nenhum percentual de amilose, sendo formados somente por amilopectina, e também os amidos conhecidos como *high-amilose*, quando são constituídos

por mais de 50% de amilose³⁰. Apesar dos grânulos de amido serem constituídos por, basicamente, amilose e amilopectina, também possuem de 0,5 à 2,0% de outros constituintes, como lipídios e proteínas que, embora em pequena quantidade, podem afetar as propriedades reológicas do amido durante seu processamento³⁷.

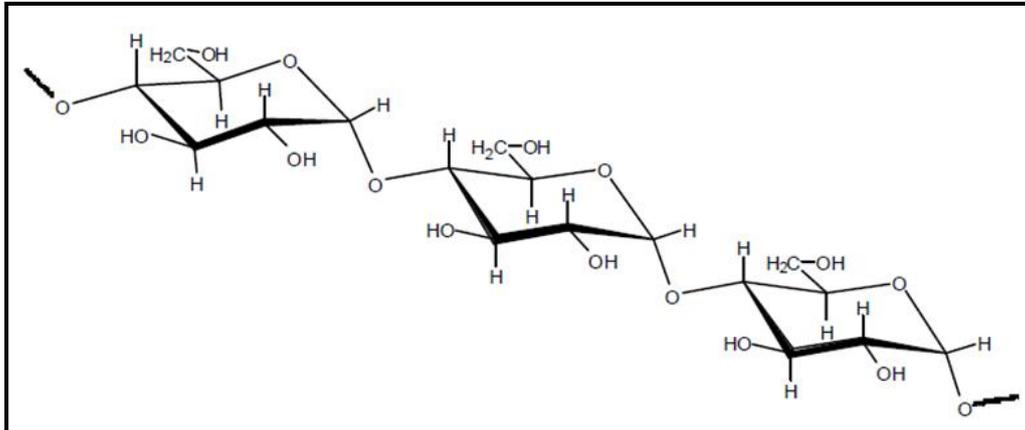


Figura 9. Estrutura linear da amilose. Adaptado de Soares³¹ e Morrison e Boyd⁴².

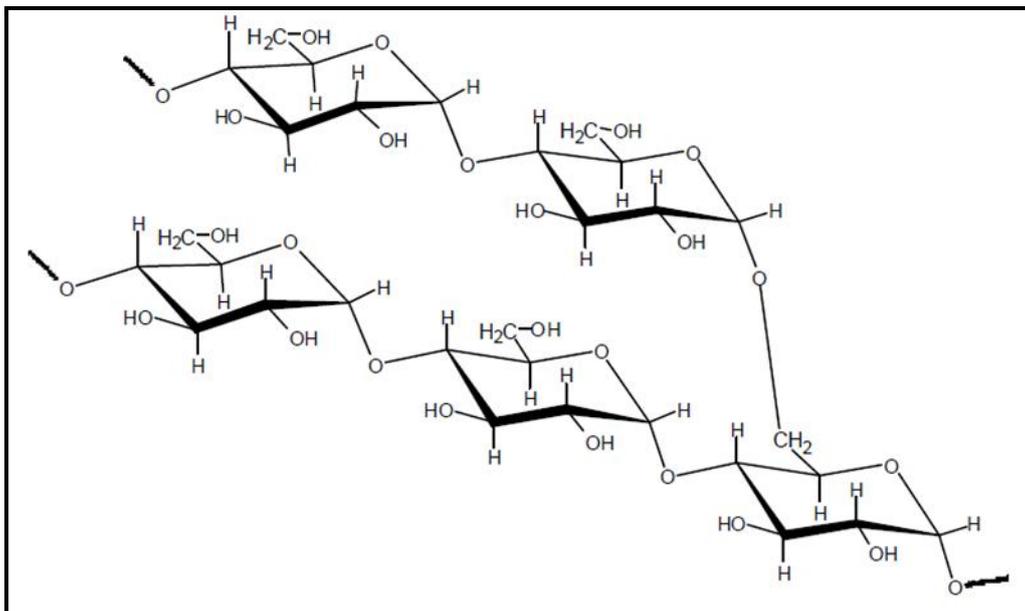


Figura 10. Estrutura ramificada da amilopectina. Adaptado de Soares³¹ e Morrison e Boyd⁴².

2.3.3 Processos de Gelatinização e Retrogradação

As moléculas de amilose e amilopectina são formadas por dois grupos funcionais importantes: i) grupo -OH, que é susceptível às reações de substituições; ii) ligações C-O-C, que são susceptíveis à ruptura de cadeias. Estes grupos influenciam diretamente nas

propriedades do amido como viscosidade e absorção de água, que por sua vez, afetam seu processamento⁴³.

O amido sofre um pequeno inchamento em água fria, mas é praticamente insolúvel, devido às fortes ligações de hidrogênio que mantêm as cadeias de amido unidas³³. Com água e aquecimento os componentes mais solúveis como a amilose se dissociam e se difundem para fora do grânulo de amido devido à incorporação da água na sua estrutura, este processo é conhecido como gelatinização^{24, 30, 31, 33, 44}. O processo de gelatinização pode ser descrito também como a fusão dos cristalitos de amido, os quais podem ser comprovados por análises termodinâmicas. A gelatinização é seguida pelo rompimento da ordem molecular dos grânulos e, conseqüentemente, perda da cristalinidade^{24, 31}. Os grânulos de amido, em uma mesma amostra, não gelatinizam todos à mesma temperatura, geralmente, grânulos maiores gelatinizam primeiro, isto devido às regiões cristalinas dentro do grânulo que são compostas por pequenos cristalitos, cada um exercendo um grau de diferença na composição cristalina³¹. A temperatura de gelatinização inicia entre 60 e 70°C, dependendo da origem do amido^{33, 45}. O amido tem uma natureza altamente hidrofílica devido à presença dos grupos hidroxilas dos sítios de ligação da água, no entanto, sua afinidade pela água é reduzida após a gelatinização, devido à linearidade das moléculas de amilose que se aproximam e se orientam paralelamente, formando ligações de hidrogênio entre as hidroxilas das moléculas de amido adjacentes, resultando em filmes de amido estáveis e flexíveis^{33, 43}.

Após o processo de gelatinização, quando o amido é resfriado e armazenado por um tempo prolongado, este passa por outro processo conhecido como retrogradação. A retrogradação consiste na reassociação das moléculas formando estruturas unidas, altamente estabilizadas, favorecendo a cristalização do amido^{31, 46}. As moléculas de amilose são consideradas as principais responsáveis pela retrogradação, devido a sua estrutura linear tendem a se orientar paralelamente^{46, 47}. Enquanto que, devido à estrutura ramificada da amilopectina, o processo de orientação ocorre somente na periferia das moléculas^{46, 47}. Já para Soares³¹, que citou estudos realizados sobre a retrogradação do amido, este processo consiste em dois estágios separados: i) um processo que ocorre dentro de 24 horas, envolvendo a amilose solubilizada durante a gelatinização; ii) outro que ocorre ao longo de várias semanas, envolvendo a amilopectina do grânulo gelatinizado. Na Figura 11 é apresentado um modelo aceito para as fases de transição do amido, durante os processos de gelatinização e retrogradação.

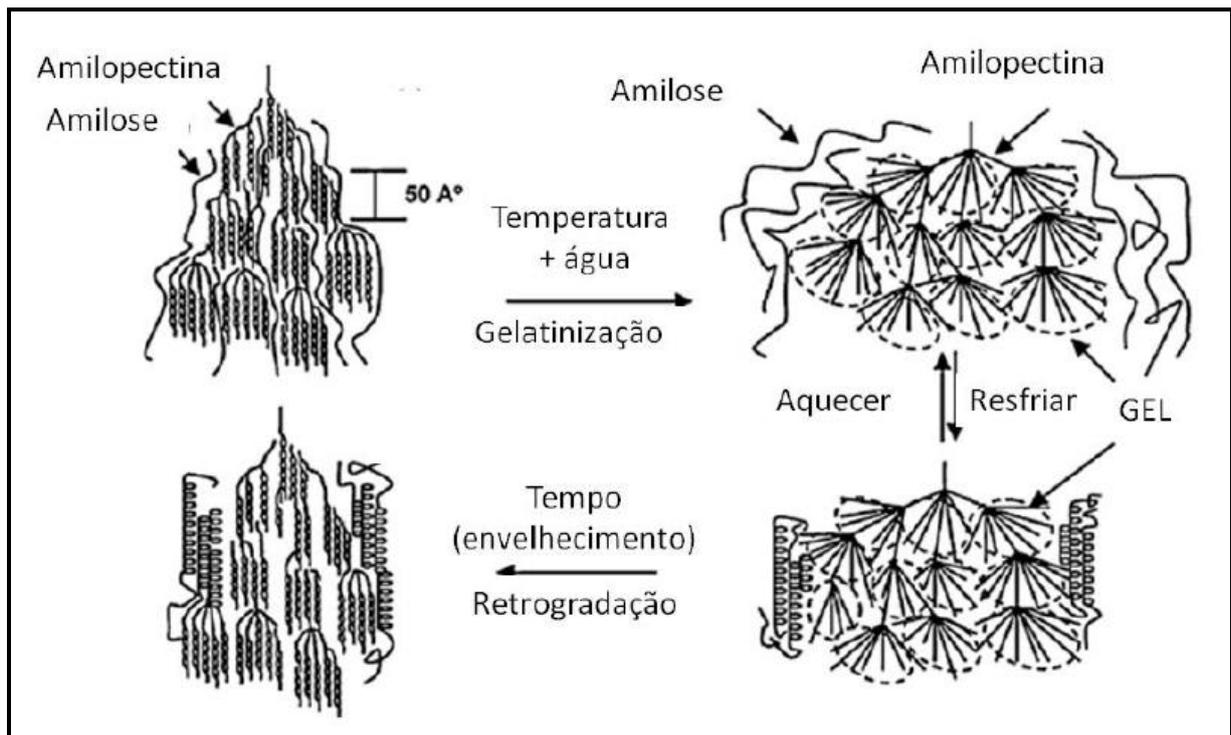


Figura 11. Representação das fases de transição do amido durante os processos de gelatinização e retrogradação. Adaptado de Ramírez⁴⁸ e Liu *et.al.*⁴⁹.

2.3.4 Amido Termoplástico

Existe um crescente interesse em plásticos biodegradáveis obtidos a partir de fontes naturais e renováveis desde, aproximadamente, 1970²⁴. E o amido nativo tem potencial devido a sua capacidade de ser convertido em um material termoplástico, ser abundante e de fonte renovável^{24, 48}. No entanto, em seu estado natural, o amido não pode ser processado, pois sua temperatura de degradação é inferior à temperatura de fusão. Sendo assim, é necessária a utilização de plastificantes que tem como objetivo diminuir a temperatura de fusão do amido. Então, na presença de plastificante, calor e cisalhamento este polímero se torna um amido termoplástico (*Thermoplastic Starch – TPS*), com características de processabilidade semelhante aos termoplásticos sintéticos, microscopicamente homogêneo e passível de ser convertido em máquinas convencionais de processamento de termoplásticos sintéticos^{24-27, 32, 33, 41, 43, 48}. Na Figura 12 são apresentadas as etapas que ocorrem durante o processo de extrusão para obtenção de TPS.

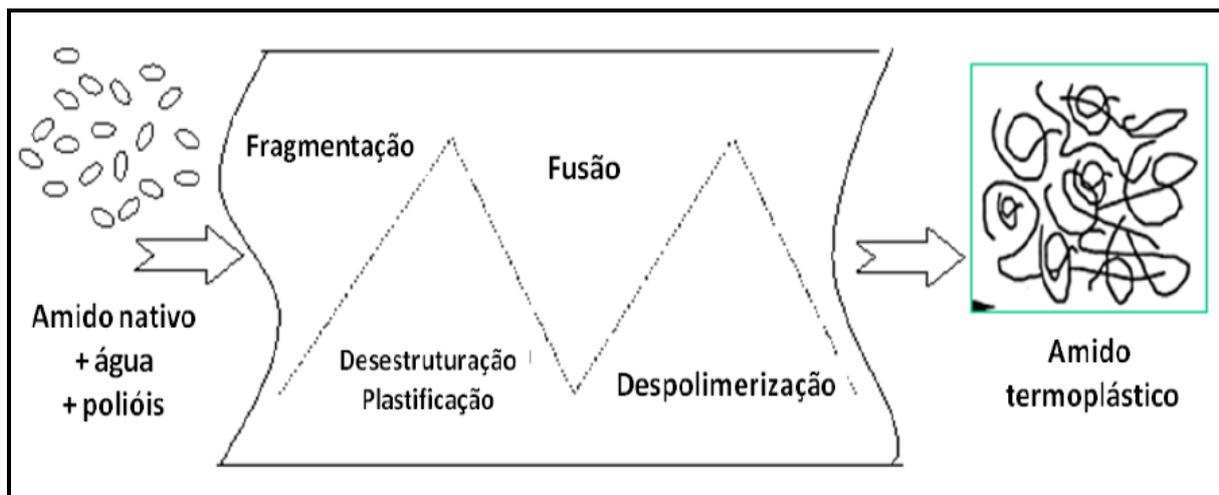


Figura 12. Representação das etapas do processo de extrusão para obtenção de amido termoplástico. Adaptado de Ramírez⁴⁸.

O plastificante mais utilizado no processamento de polímeros à base de amido é a água. No entanto, TPS contendo apenas água como plastificante apresenta baixas propriedades mecânicas e se torna muito frágil, sendo difícil a sua aplicação prática^{48, 49}. Desta maneira, há a necessidade de se utilizar outros plastificantes para a obtenção do amido termoplástico. Dentre os plastificantes utilizados estão glicóis, polietilenoglicol, sorbitol, formamida, etilenoformamida, glicerol, entre outros⁵⁰.

Os plastificantes são aditivos utilizados para melhorar a processabilidade e a flexibilidade de materiais poliméricos. Normalmente, apresentam massa molecular menor do que o polímero, facilitando sua interação intermolecular e aumentando a mobilidade das macromoléculas do material em processamento. O plastificante atua como um agente de lubrificação, facilitando o escoamento das macromoléculas entre si³³.

Segundo Rabello⁵¹, os plastificantes devem exercer três funções básicas: i) baixar a temperatura de processamento do polímero abaixo da temperatura de decomposição; ii) modificar as propriedades do produto final, e; iii) modificar as características de processamento. Além disso, é importante apresentar pureza, não ser volátil, boa estabilidade e resistência química, baixa toxicidade e ser compatível com o polímero^{33, 48, 51}. A quantidade e a natureza de plastificante interferem no grau de desestruturação e despolimerização do amido durante a quebra de ligações secundárias, influenciando nas propriedades físico-mecânicas e nas temperaturas vítrea (T_g) e de fusão (T_m) do TPS⁴⁸.

O glicerol, por apresentar as principais características esperadas de um plastificante, tem sido muito utilizado na conversão de amido granular em TPS, aumentando a mobilidade

das cadeias do polímero, uma vez que diminui a T_g , e melhorando a sua processabilidade³³. O glicerol se destaca por ser totalmente biodegradável, estar disponível em alta quantidade a um preço acessível, e, principalmente, por apresentar na sua composição hidroxilas livres, capazes de interagir com a matriz polimérica do amido^{33-35, 43}. A crescente importância e utilização do glicerol como constituinte de um sistema plastificante para o processamento de TPS é comprovado pelo grande número de pesquisas e trabalhos científicos que vêm sendo desenvolvidos.

Apesar do grande número de pesquisas e desenvolvimentos sobre o amido termoplástico, este polímero ainda apresenta desvantagens quanto a propriedades físicas e mecânicas, quando comparado com polímeros obtidos de fontes petrolíferas. Devido a isto, há uma preocupação em desenvolver blendas de termoplásticos sintéticos e de fonte não renovável com TPS, a fim de conseguir materiais com boas propriedades mecânicas e com características de biodegradabilidade, para diminuir o tempo de decomposição que os plásticos têm em aterros sanitários, diminuindo assim a degradação ambiental.

Uma alternativa para melhorar as propriedades físicas do TPS é na forma de blendas. Segundo Mano⁵², por definição, blendas são materiais obtidos a partir de dois ou mais polímeros, com características configuracionais ou constitucionais diferentes e com baixo grau de ligação química entre si. Os principais objetivos de se trabalhar com blendas são: desenvolver materiais com propriedades físicas superiores, melhorar a processabilidade e reduzir custos; e no caso de se trabalhar com amido, obter polímeros biodegradáveis. Dentre os tipos de matrizes que pode ser utilizado em blendas com TPS está o polietileno, que apresenta boas propriedades mecânicas, fácil processabilidade e baixo custo.

2.4 POLIETILENO

O Polietileno (PE) foi desenvolvido por químicos na década de 1930. Inicialmente, o polietileno era um material altamente ramificado, de baixa densidade e com uma gama limitada de propriedades físicas. Em meados de 1950, se desenvolveu um novo processo de polimerização, a partir do qual foi possível obter um polietileno linear e de alta densidade. Na década seguinte, aumentou-se a gama de polietilenos oferecidos, a partir do processo de copolimerização com alcenos⁵³. Atualmente, existem diversos *grades* de polietilenos disponíveis no mercado, com diferentes propriedades e aplicabilidade.

A fórmula química do PE é $(C_2H_4)_n$, onde n é o grau de polimerização, sua estrutura molecular é apresentada na **Figura 13**. De acordo com Peacock⁵³, o grau de polimerização é maior do que 100 e pode chegar até 250.000, o que resulta em pesos moleculares que variam de 1.400 à 3.500.000.

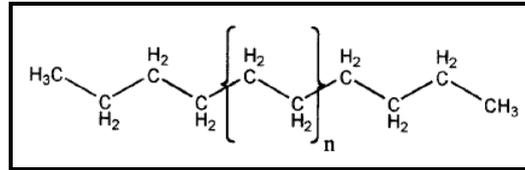


Figura 13. Estrutura química do polietileno. Adaptado de Peacock⁵³.

Os polietilenos podem ser classificados de acordo com a estrutura de suas cadeias poliméricas, sendo estas: i) cadeias lineares; ii) cadeias ramificadas. Os PE com cadeias lineares são chamados de polietileno de alta densidade; os polietilenos com cadeias ramificadas são os de baixa densidade; e os polímeros que apresentam cadeias lineares com pequenas ramificações, são denominados polietileno de baixa densidade linear.

2.4.1 Polietileno de Baixa Densidade Linear

O polietileno de baixa densidade linear (PEBDL) foi introduzido em 1979, e hoje abrange, aproximadamente, um terço de toda a produção de polietilenos consumidos. O PEBDL é um copolímero de etileno com um grupo olefina, que pode ser 1-buteno, octeno ou hexeno, polimerizado via coordenação^{54, 55}. Sua estrutura de cadeias lineares com pequenas ramificações dificulta a ordenação molecular e, conseqüentemente, diminui sua densidade, quando comparado com o polietileno de alta densidade, que apresenta estrutura linear. Segundo Ram⁵⁴, a densidade do PEBDL varia entre 0,910 e 0,950 g/cm³, enquanto sua cristalinidade fica em torno de 65 a 70%, apresenta peso molecular médio (M_n) de 10^4 a 10^5 , com uma estreita distribuição ($M_w/M_n < 5$). O polietileno de baixa densidade linear apresenta boa resistência ao impacto e ao rasgamento, o que justifica a sua grande utilização em filmes extrudados, como agrícolas e industriais. Além disso, o polietileno é um dos polímeros mais utilizados na moldagem de pós por injeção, como constituinte do veículo orgânico, devido suas boas propriedades mecânicas, baixo custo e afinidade com os demais materiais do sistema ligante.

2.5 APLICAÇÕES DO AMIDO

Os primeiros registros de utilização do amido como material polimérico datam de 1951, quando Woff e colaboradores empregaram glicerina para preparar filmes de amilose. Mais tarde, por volta de 1979, Otey e Westhoff utilizaram o amido como carga para o policloreto de vinila (PVC) e empregaram amido com copolímeros de etileno e ácido acrílico para produzir filme biodegradável³⁵.

A partir dos anos 90 o amido tem sido aplicado como um material termoplástico, porém apresenta algumas limitações na sua utilização, devido à alta absorção de água, baixas propriedades mecânicas e pouca compatibilidade com polímeros sintéticos. Isto justifica o grande número de pesquisas e desenvolvimentos que têm sido realizados para obtenção de TPS com melhores propriedades e novas aplicações, como já citado. Algumas formas de se obter TPS com diferentes propriedades e características são através de blendas com outros materiais e/ou modificação química^{24,35}.

O amido termoplástico já é bastante estudado como blenda com o polietileno, como exemplos podem ser citados os seguintes estudos: trabalho desenvolvido por Sabetzadeh *et.al.*⁵⁶, que buscaram desenvolver um material biodegradável com a maior quantidade possível de amido de milho com PEBD, sem afetar as propriedades mecânicas, utilizando PE-g-MA como compatibilizante; Miranda e Carvalho⁵⁷ estudaram o efeito do ácido cítrico como compatibilizante de blendas de amido termoplástico e polietileno de baixa densidade; Dubey *et. al.*⁵⁸ investigaram a modificação da morfologia assistida por radiação de blendas de TPS/PEBD. Também há estudos desenvolvidos sobre plastificantes para o TPS, pois sabe-se que estes têm influência nas características e propriedades do amido. Phetwarotai *et. al.*⁵⁹ estudaram os efeitos do tipo de amido, plastificantes e compatibilizantes para obter filmes biodegradáveis de amido e PLA.

As propriedades reológicas de amido termoplástico têm sido estudadas por diversos autores, como Xie *et. al.*³⁷, Xue *et. al.*⁶⁰, Xie *et. al.*⁶¹, Tajuddin *et. al.*⁶². Bem como outras propriedades: Jagadish e Raj⁶³ investigaram as propriedades mecânicas, de barreira, óticas e térmicas de blendas de amido com óxido de polietileno (PEO). Jiang *et. al.*⁶⁴ estudaram as propriedades térmicas e mecânicas de blendas de amido termoplástico acetilado e copolímero de etileno e álcool vinílico (EVOH).

Com aplicação em moldagem de materiais cerâmicos, o amido tem sido utilizado desde 1998, quando Lyckfeldt e Ferreira⁶⁵ desenvolveram um método usando amido para

produzir cerâmica porosa. Desde então, há estudos sobre a utilização de amido em outros métodos de processamento, bem como para controle da porosidade⁶⁶. Segundo Minatti *et al.*⁶⁶, que estudaram a utilização de amido de batata pré-gelificado para obtenção de peças de alumina, é possível obter cerâmica com alta densidade pelo processo de injeção uniaxial, com amido pré-gelatinizado e com tamanhos de grânulos reduzidos. No entanto, não foram encontrados trabalhos onde o amido foi utilizado como veículo orgânico para MPI. Sendo assim, justifica-se o estudo aqui proposto para desenvolver um veículo orgânico para injeção de alumina por MPI.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho teve como objetivo obter um *feedstock* com amido termoplástico (TPS) e polietileno de baixa densidade linear (PEBDL) para injeção de alumina pelo processamento de MPI.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para alcançar o objetivo principal foram estabelecidos objetivos específicos necessários para a realização deste, que são listados a seguir:

- Definir a melhor condição de preparação do amido termoplástico com relação à composição e velocidade de processamento, através da avaliação de reometria de torque, análise termogravimétrica e índice de fluidez;
- Estabelecer as melhores composições de TPS/PEBDL para a aplicação como veículo orgânico para o processo MPI, sendo avaliadas as propriedades térmicas (TGA e DMA), fluidez, resistência mecânica e morfologia das blendas;
- Investigar condições de preparação e composições de *feedstock* com alumina, utilizando TPS/PEBDL como veículo orgânico, através da análise de torque, morfologia e viscosidade.

4 PARTE EXPERIMENTAL

Este capítulo apresentará a parte experimental da preparação e da caracterização do amido termoplástico estudado neste trabalho. Inicialmente, serão apresentados os materiais utilizados para realização dos experimentos. Após, serão descritos os métodos de preparação dos mesmos. E em seguida, serão descritas as técnicas utilizadas para caracterização dos materiais.

4.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados para o desenvolvimento deste estudo foram os seguintes:

- Amido de Milho Regular: comercializado sob o código AMISOL 3408, fornecido pela empresa Ingredion. Todo o amido utilizado neste trabalho foi seco à 80°C por 24 horas antes do uso;
- Ácido Cítrico Anidro P.A.: segundo fornecedor, apresenta 99,7% de pureza, fórmula química: $\text{HOC}(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH})$ e P.M.: 192,12 g/mol;
- Glicerol: segundo fornecedor, apresenta 99,8% de pureza, fórmula química: $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ e P.M.: 92,09 g/mol;
- Água Deionizada: à temperatura ambiente;
- Polietileno de Baixa Densidade Linear: doado pela empresa Braskem S/A. Segundo especificação, apresenta índice de fluidez (IF) de 48 g/10min (190°C/2,16kg) e densidade de 0,931 g/cm³;
- Alumina: comercializada sob código de A 1000 SG, doada pela empresa Almatris. Segundo especificação, apresenta 99,8% de Al₂O₃; área superficial de 8,2 m²/g; densidade após sinterização de 3,85 g/cm³; Temperatura de sinterização: 1540°C;
- Ácido esteárico: comercializado sob o código ADYVEX AEV, doado pela empresa SGS Polímeros. De acordo com especificação, apresenta ponto de fusão de 57 à 65°C, teor de umidade máximo de 0,5% e índice de acidez de 195 à 208mg KOH/g. Sua fórmula química é $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Fluxograma das Etapas Realizadas

Na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** é apresentado um fluxograma das etapas realizadas neste trabalho, com o objetivo de facilitar o entendimento.

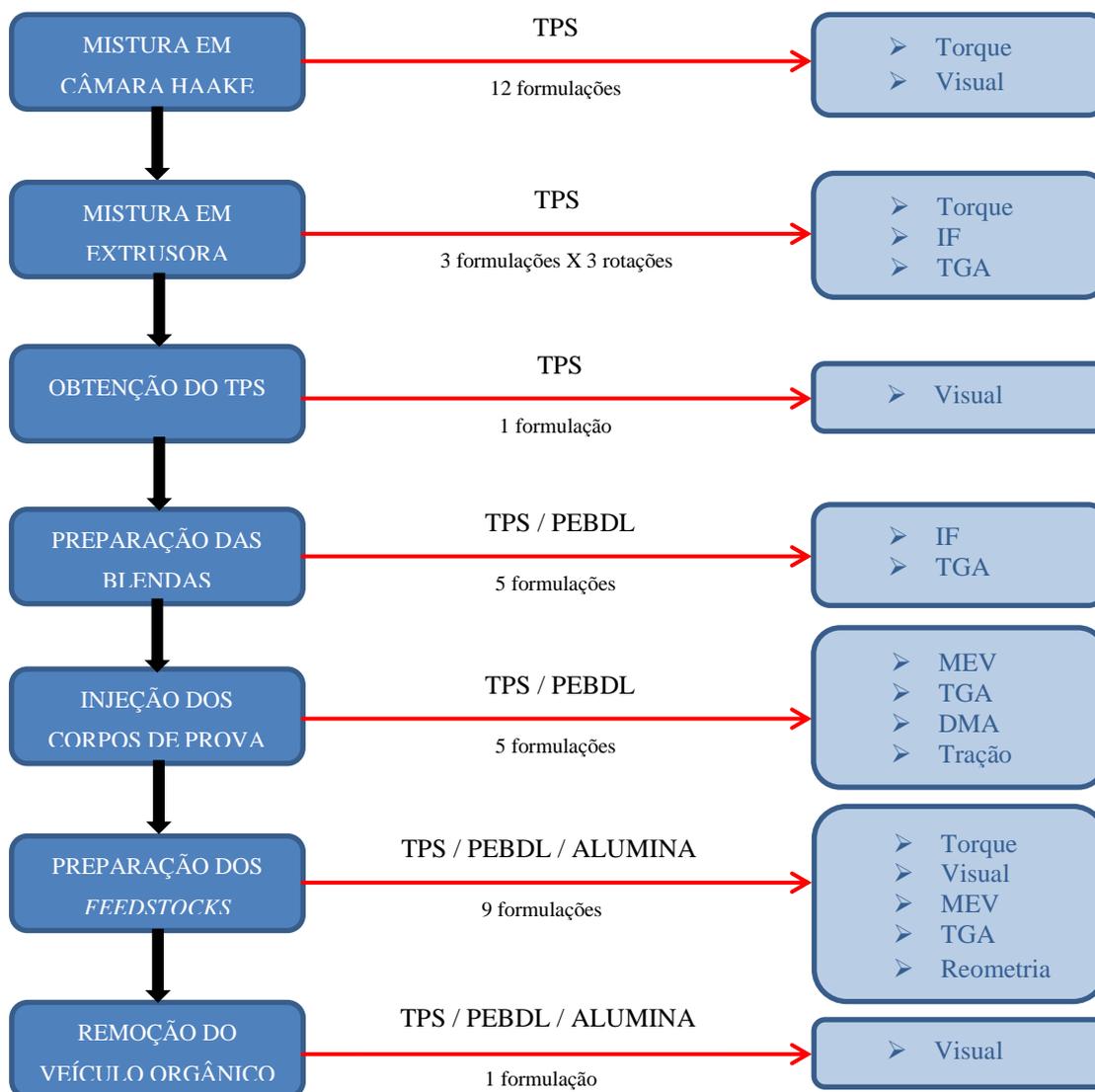


Figura 14. Fluxograma das etapas de preparação e análises realizadas neste trabalho.

Inicialmente, preparou-se TPS com diferentes composições, em câmara de mistura, a fim de definir as formulações com a menor viscosidade. Depois, investigou-se a influência da velocidade de processamento, em extrusora reativa, na viscosidade e na estabilidade térmica dos TPSs. Após optar por uma composição, foi produzida uma determinada

quantidade de TPS para misturar com PEBDL, obtendo-se 5 composições diferentes. Estas blendas foram avaliadas quanto à morfologia, viscosidade, propriedades térmicas e mecânicas. A partir disso, foram definidas 3 blendas para obter *feedstocks* com 3 razões diferentes de alumina. Os *feedstocks* foram caracterizados quanto à carga crítica, morfologia, estabilidade térmica e reometria capilar. Por último, foram realizadas duas tentativas para remoção do veículo orgânico de placas obtidas a partir de um *feedstock*.

4.2.2 Preparação do Amido Termoplástico em Câmara de Mistura

Inicialmente, misturou-se em um recipiente o amido, previamente seco em estufa à 80°C por 24 h, com o glicerol e a água deionizada, de acordo com as proporções apresentadas na Tabela 3. Em seguida, acrescentou-se 3% m/m de ácido cítrico. Após, esta pré-mistura foi adicionada na câmara de mistura de um reômetro de torque *Haake Rheomix 3000*, com capacidade volumétrica de 375 cm³ e torque máximo de 160 Nm, para se obter amostras de TPS. Esta etapa de preparação do amido termoplástico em câmara de mistura foi realizada no Laboratório do Instituto Senai de Inovação – Engenharia de Polímeros.

Tabela 3. Composição das misturas processadas em câmara de mistura.

		AMIDO (%m/m)	GLICEROL (%m/m)	ÁGUA (%m/m)	ÁC. CÍTRICO (%m/m)
MISTURA 1	A	39,0	29,0	29,0	3,0
	B	49,0	24,0	24,0	3,0
	C	59,0	19,0	19,0	3,0
	D	69,0	14,0	14,0	3,0
MISTURA 2	A	39,0	19,0	39,0	3,0
	B	49,0	15,7	32,3	3,0
	C	59,0	12,3	25,7	3,0
	D	69,0	9,0	19,0	3,0
MISTURA 3	A	39,0	39,0	19,0	3,0
	B	49,0	32,3	15,7	3,0
	C	59,0	25,7	12,3	3,0
	D	69,0	19,0	9,0	3,0

As condições de processamento na câmara de mistura foram determinadas com base em estudos anteriores: temperatura de 130°C, tempo de mistura de 6 min e rotação dos rotores de 50 rpm. A taxa de preenchimento utilizada foi de 70% da capacidade da câmara. As

misturas obtidas no reômetro de torque foram avaliadas quanto ao aspecto visual e flexibilidade, além da avaliação do torque durante o processamento.

4.2.3 Preparação do Amido Termoplástico em Extrusora Reativa

Após a análise das misturas preparadas na câmara, escolheu-se as composições com o menor torque para prepará-las na extrusora reativa *Haake Rheomex* PTW16/25 de dupla rosca co-rotacional com L/D 25, localizada no Laboratório de Processamento do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). O perfil de temperatura da zona de alimentação para a zona da matriz foi de 80, 80, 85, 85, 90 e 90°C, e a alimentação do material no funil foi realizada manualmente. A temperatura de processamento foi menor do que a utilizada na câmara de mistura porque na extrusora o material processado expandiu ao sair na matriz, sendo necessário diminuir a temperatura. As composições escolhidas foram compostas com 39% m/m de amido (1A, 2A e 3A). A fim de avaliar a influência da velocidade de rotação da rosca na preparação das amostras foi variada a rotação em três velocidades diferentes: 100 rpm, 125 rpm e 150 rpm, após foi analisado o torque e realizada análise termogravimétrica (TGA).

4.2.4 Preparação das Blendas de TPS e PEBDL em Extrusora Reativa

A partir das análises realizadas nas amostras obtidas na etapa anterior, escolheu-se uma amostra para continuar o trabalho. A amostra de TPS escolhida foi a 1A, ou seja, a amostra composta com 39% m/m de amido, 29% m/m de glicerol, 29% m/m de água deionizada e 3% m/m de ácido cítrico, preparada com velocidade de 150 rpm.

Para preparação das blendas de TPS e PEBDL foram determinadas 5 formulações diferentes, que são apresentadas na Tabela 4. Inicialmente, foi preparado o TPS (nas condições de processamento já descrito) para depois produzir as blendas de TPS/PEBDL, as quais foram preparadas na mesma extrusora reativa *Haake Rheomex*, já descrita. O perfil de temperatura da zona de alimentação para a zona da matriz foi de 90, 100, 110, 120, 125 e 130°C, com velocidade de 100 rpm. Nesta etapa foi utilizada uma temperatura maior do que a utilizada para obtenção dos TPS em extrusora, por causa do PEBDL, uma vez que à 90°C este material não flui adequadamente.

As blendas obtidas em extrusora reativa foram avaliadas quanto a morfologia através de MEV, propriedades térmicas (análise termogravimétrica e análise dinâmico-mecânica), propriedades mecânicas e índice de fluidez.

Tabela 4: Composição das blendas de TPS/PEBDL preparadas em extrusora reativa.

AMOSTRA	TPS (%m/m)	PEBDL (%m/m)
30A70PE	30,0	70,0
40A60PE	40,0	60,0
50A50PE	50,0	50,0
60A40PE	60,0	40,0
70A30PE	70,0	30,0

4.2.5 Injeção dos Corpos de Prova

As blendas de TPS/PEBDL obtidas em extrusora reativa foram injetadas, na forma de corpos de prova, conforme a norma ASTM D638-03 tipo I, em uma injetora *Battenfeld Plus 350*. O perfil de temperatura de 110-115°C e temperatura do molde de 25°C. O material a ser injetado foi seco à 60°C por duas horas antes da injeção, com o objetivo de retirar a umidade residual. Esta etapa foi realizada no Laboratório de Processamento do Instituto de Química da UFRGS.

4.2.6 Preparação dos *Feedstocks* em Câmara de Mistura

A partir das análises realizadas nas blendas de TPS/PEBDL, foram escolhidas três composições para continuação do trabalho. As amostras escolhidas foram: 30A70PE, 40A60PE e 50A50PE (ver composição na Tabela 4).

Para a preparação dos *feedstocks*, utilizou-se uma câmara de mistura de um reômetro de torque *Haake Rheomix 3000*, já descrita, localizada no Laboratório do Instituto Senai de Inovação – Engenharia de Polímeros.

Inicialmente, a câmara foi abastecida com o PEBDL, o qual foi aquecido e misturado por, aproximadamente, 1 minuto, até a sua plastificação. Em seguida, foram acrescentados o TPS e o ácido esteárico, e misturado em torno de 1 minuto, novamente, para

se obter uma massa homogênea. Por último, adicionou-se a alumina, lentamente e misturando-se até se obter torque estável. A alumina foi previamente seca em estufa à 80°C por 2 horas. E o ácido esteárico foi utilizado como surfactante.

As condições de processamento de todas as amostras na câmara de mistura foram: temperatura de 170°C, rotação dos rotores de 50 rpm e tempo total de mistura de 17 minutos. A taxa de preenchimento utilizada foi de 70% da capacidade da câmara. As composições utilizadas para a preparação dos *feedstocks* são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5. Composição dos *feedstocks* preparados em câmara de mistura.

	AMOSTRA	TPS		PEBDL		ÁC. EST.		ALUMINA	
		%m/m	%v/v	%m/m	%v/v	%m/m	%v/v	%m/m	%v/v
FEED 1	30A70PE_45AL	7,1	13,0	16,7	41,0	0,4	1,0	75,8	45,0
	40A60PE_45AL	9,7	17,9	14,6	36,1	0,4	1,0	75,3	45,0
	50A50PE_45AL	12,4	23,0	12,4	30,9	0,4	1,0	74,8	45,0
FEED 2	30A70PE_50AL	6,1	11,9	14,2	37,1	0,4	1,0	79,4	50,0
	40A60PE_50AL	8,3	16,2	12,5	32,8	0,4	1,0	78,9	50,0
	50A50PE_50AL	10,6	20,9	10,6	28,0	0,4	1,0	78,5	50,0
FEED 3	30A70PE_55AL	5,2	10,7	12,1	33,4	0,3	1,0	82,4	55,0
	40A60PE_55AL	7,1	14,7	10,6	29,4	0,3	1,0	82,0	55,0
	50A50PE_55AL	9,0	18,7	9,0	25,1	0,3	1,0	81,7	55,0

A quantidade de alumina foi calculada em unidade de volume sobre a quantidade das blendas TPS/PEBDL, já que em moldagem de pós por injeção é usual utilizar o percentual de partículas em volume.

4.2.7 Remoção do Veículo Orgânico

Após a obtenção e análise dos *feedstocks*, foi escolhido um para a etapa de remoção do veículo orgânico. O *feedstock* escolhido foi o composto por 30% m/m de amido e 70% m/m de PEBDL, com 50% v/v de alumina, uma vez que a carga crítica determinada foi esta. Para o estudo da remoção do sistema ligante foram obtidas placas com dimensões de 50 x 50 mm, pelo método de prensagem, temperatura de 170°C por 5min. A remoção foi realizada por dois métodos:

Método A: inicialmente uma placa foi submetida a banho maria em água deionizada durante 6 horas à 90°C. Após esta placa foi levada para um forno, no qual foram programadas taxas de aquecimento: de 0,2°C/min de 23°C à 480°C, tempo de patamar de 4 horas; de 0,5°C/min de 480°C à 600°C, sem tempo de patamar; de 2,0°C/min de 600°C à 1000°C, tempo de patamar de 0,5 horas. E finalmente esta placa foi sinterizada à 1500°C à taxa de 10°C/min.

Método B: uma placa foi submetida a aquecimento numa taxa de 0,1°C/min de 23°C à 600°C.

4.3 CARACTERIZAÇÕES

Nesta seção estão descritas as técnicas utilizadas para caracterizações/análises dos materiais e amostras utilizados/obtidos neste trabalho.

4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para obtenção das morfologias das blendas de TPS/PEBDL foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6060 do Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS, com potencial de aceleração do feixe mantido constante em 8kV. As amostras foram preparadas a partir de uma quebra criogênica, no sentido perpendicular a injeção dos corpos de prova, e metalizadas com ouro. Enquanto que para avaliação das morfologias dos *feedstocks*, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6010LA do Laboratório do ISI – Engenharia de Polímeros, com potencial de aceleração do feixe mantido constante em 8kV. As amostras foram preparadas a partir de uma quebra criogênica e metalizadas com ouro.

4.3.2 Índice de Fluidiez

As amostras 1A, 2A e 3A preparadas em extrusora reativa, com velocidade de 150 rpm e as blendas de TPS/PEBDL, foram analisadas através do índice de fluidez, baseado na norma ASTM D1238-13, método B. Esta análise foi realizada em um aparelho da marca

CEAST, no Laboratório do ISI – Engenharia de Polímeros. A temperatura utilizada foi de 130°C e com peso de 2,16 Kg, sendo o resultado expresso em g/10 min.

4.3.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

As amostras de TPS e as blendas de TPS/PEBDL preparadas em extrusora reativa, bem como os corpos de prova obtidos por injeção foram avaliados por TGA, no Laboratório do ISI – Engenharia de Polímeros. Esta análise foi realizada em um aparelho T.A. Instruments modelo QA 50. Foram utilizadas $10,0 \pm 0,3$ mg de amostra. As amostras foram submetidas a aquecimento de 25°C (equilíbrio por 5 min) até 600°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ sob atmosfera de nitrogênio. Para a análise dos *feedstocks*, as amostras foram submetidas a aquecimento até 800°C utilizando-se o equipamento e as demais condições descritas antes.

4.3.4 Análise de Tração

Para realização desta análise foram utilizados corpos de prova do tipo I com espessura de 3,2 mm, conforme a norma ASTM D638-08. Os corpos de prova foram expostos, por pelo menos, 40 horas à 23 ± 2 °C e umidade relativa de $50 \pm 5\%$ antes do ensaio. Esta condição ambiente foi mantida durante a realização dos testes. O equipamento utilizado foi uma Máquina Universal de Ensaio Emic instalado no Laboratório do ISI – Engenharia de Polímeros, com velocidade de afastamento das garras de 5 mm/min e comprimento base de 50 mm, conforme a ASTM D638-08. O módulo na tração foi determinado utilizando micro-extensômetro com deformação de até 25 mm.

4.3.5 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

As blendas de TPS/PEBDL foram analisadas por DMA no Instituto de Química da UFRGS. A análise foi realizada em um aparelho T. A. Instruments modelo QA 800 operando em modo “*single cantilever*”. Os corpos de prova foram retirados da região central dos CDPs injetados, nas dimensões aproximadas de: 17,8 x 3,16 x 12,75 mm³. As condições de análise

foram: frequência de 1 Hz, faixa de temperatura de -80°C à 120°C com taxa de aquecimento de 3°C min⁻¹. Esta

4.3.6 Reometria Capilar

Os *feedstocks* foram analisados no Laboratório de Transformação Mecânica da UFRGS por reometria capilar em um aparelho CEAST, modelo Smart RHEO, com capilar de 30 mm e diâmetro 1 mm. A temperatura utilizada foi de 170°C e 180 s de pré-aquecimento. As taxas de cisalhamento variaram de 50 à 6000 s⁻¹.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados das análises realizadas neste trabalho, organizados em diferentes seções, de acordo com as diferentes técnicas e métodos utilizados.

5.1 PRODUÇÃO E AVALIAÇÃO DOS TPSs EM CÂMARA DE MISTURA

Durante a preparação dos TPSs com diferentes proporções de amido e plastificantes, foram avaliados os torques reométricos medidos pelo equipamento e estão representados nas Figura 14 à 17, considerando as diferentes misturas utilizadas. As figuras foram separadas por misturas, com o objetivo de avaliar a influência do percentual de amido e da razão entre os dois plastificantes utilizados: água e glicerol, sendo que as letras representam a quantidade de amido (A, B, C e D) correspondendo à 39, 49, 59 e 69% m/m, respectivamente. Na mistura 1 a razão água: glicerol é de 1:1; na mistura 2, é de 1:2; e na mistura 3 a razão é de 2:1.

Optou-se por realizar a avaliação do torque durante o processamento pois, fez-se necessário definir formulações apropriadas, considerando o percentual máximo de amido a ser utilizado nas misturas, uma vez que um material com um torque muito alto indica alta viscosidade e para o objetivo proposto neste estudo, foi essencial obter misturas com baixa viscosidade. Misturadores internos com câmara fechada têm sido utilizados em diversos estudos para preparar TPS sob condições termodinâmicas definidas e, assim, monitorar seu comportamento reológico em tempo real³⁷. Em alguns estudos o misturador interno com câmara fechada tem sido usado para investigar a transformação do amido granular em material termoplástico, através da variação do torque em função do tempo^{37, 60, 67}.

Ao analisar o resultado dos ensaios representados nos gráficos, constatou-se que quanto menor a concentração de amido, menor foi o torque do equipamento, como esperado. Tal resultado é decorrente da ação do plastificante, que teve a função de aumentar a mobilidade molecular e, conseqüentemente, diminuir a viscosidade do material. Quando é compatível com o polímero em uso, o plastificante se difunde entre suas macromoléculas

diminuindo a energia necessária para que ocorra a mobilidade entre as cadeias poliméricas^{24,51}.

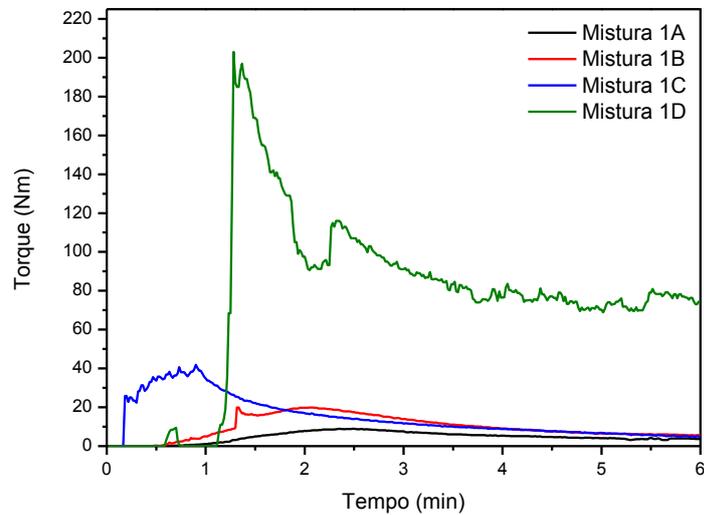


Figura 14. Comparativo do torque em função do tempo entre as “Misturas 1”.

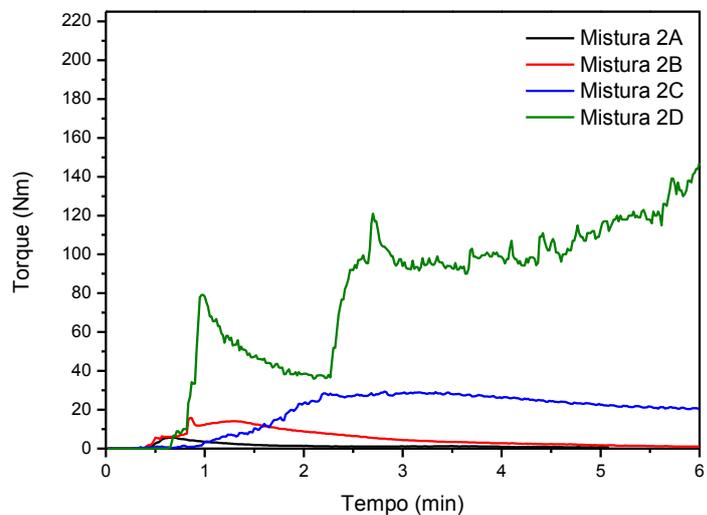


Figura 15. Comparativo do torque em função do tempo entre as “Misturas 2”.

Como as misturas com 69% m/m de amido eram mais secas, não foi possível adicionar o material em uma única etapa na câmara de mistura, resultando em dois picos nos gráficos com esta formulação que caracteriza o momento que a câmara foi aberta para o segundo carregamento.

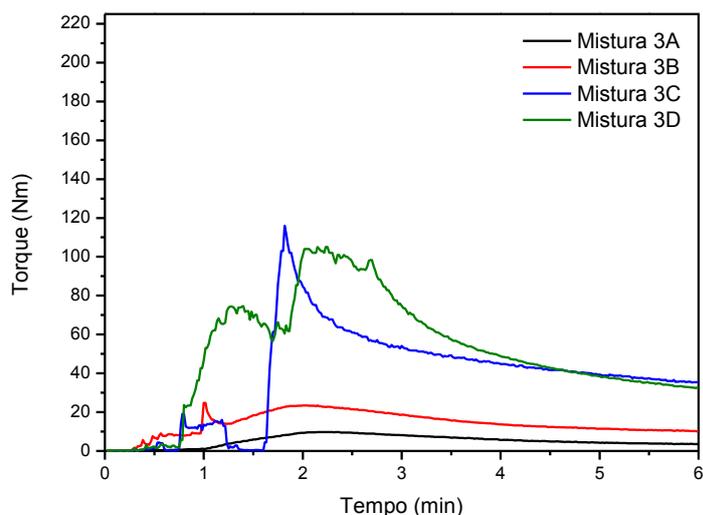


Figura 16. Comparativo do torque em função do tempo entre as “Misturas 3”.

Foram avaliadas também, comparativamente, as amostras com menor teor de amido para analisar a influência da água e do glicerol no torque do equipamento durante a preparação das misturas. Na Figura 17 é apresentado este comparativo.

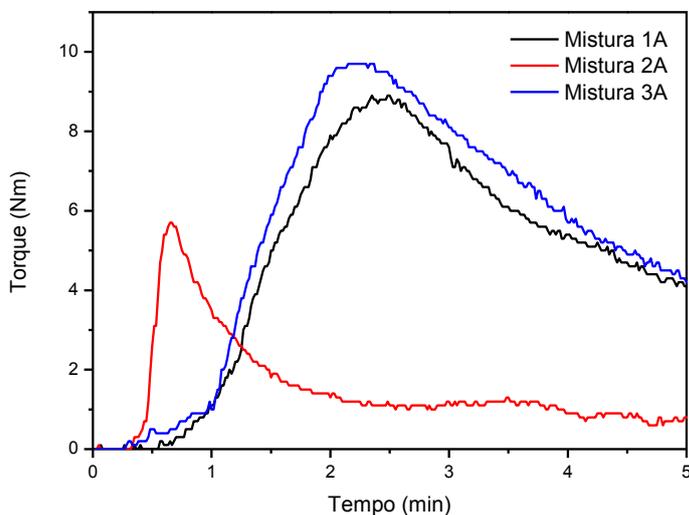


Figura 17. Comparativo do torque em função do tempo entre as amostras com 39% m/m de amido.

Como pode ser observado na Figura 17, a mistura 2A (composta de 39% m/m de amido, 39% m/m de água deionizada, 19% m/m de glicerol e 3% m/m de ácido cítrico) apresentou o menor torque, o que indica que esta amostra tem a menor viscosidade. Isto deve

ter ocorrido devido a maior quantidade de água, facilitando a sua penetração entre as cadeias do amido e, conseqüentemente, aumentando a mobilidade deste. No entanto, quanto maior a concentração de água, menores as propriedades mecânicas do TPS, isto é um grande limitador na utilização da água como plastificante^{48, 49}. Segundo Da Róz²⁴, a quantidade e a natureza dos plastificantes influenciam nas propriedades físicas do amido pela ação de amolecimento do material e pelo controle do grau de despolimerização e desestruturação devido à quebra das ligações de hidrogênio durante o processamento.

O comportamento do torque das misturas apresentado na Figura 17 pode ser explicado pelo modelo proposto por Xie *et.al.*³⁷, que citam estudos realizados para investigar as propriedades viscosas do TPS plastificado com água e glicerol. A partir desses estudos se propôs que diferentes plastificantes resultam em diferentes estruturas, conforme apresentado na Figura 18. Devido à molécula de água ser menor do que a molécula de glicerol, esta tem maior facilidade em penetrar entre as macromoléculas do amido e aumentar o espaço entre elas, facilitando o seu escoamento e conseqüentemente diminuindo o torque reométrico, similar ao que pode ter ocorrido com as misturas 1A, 2A e 3A.

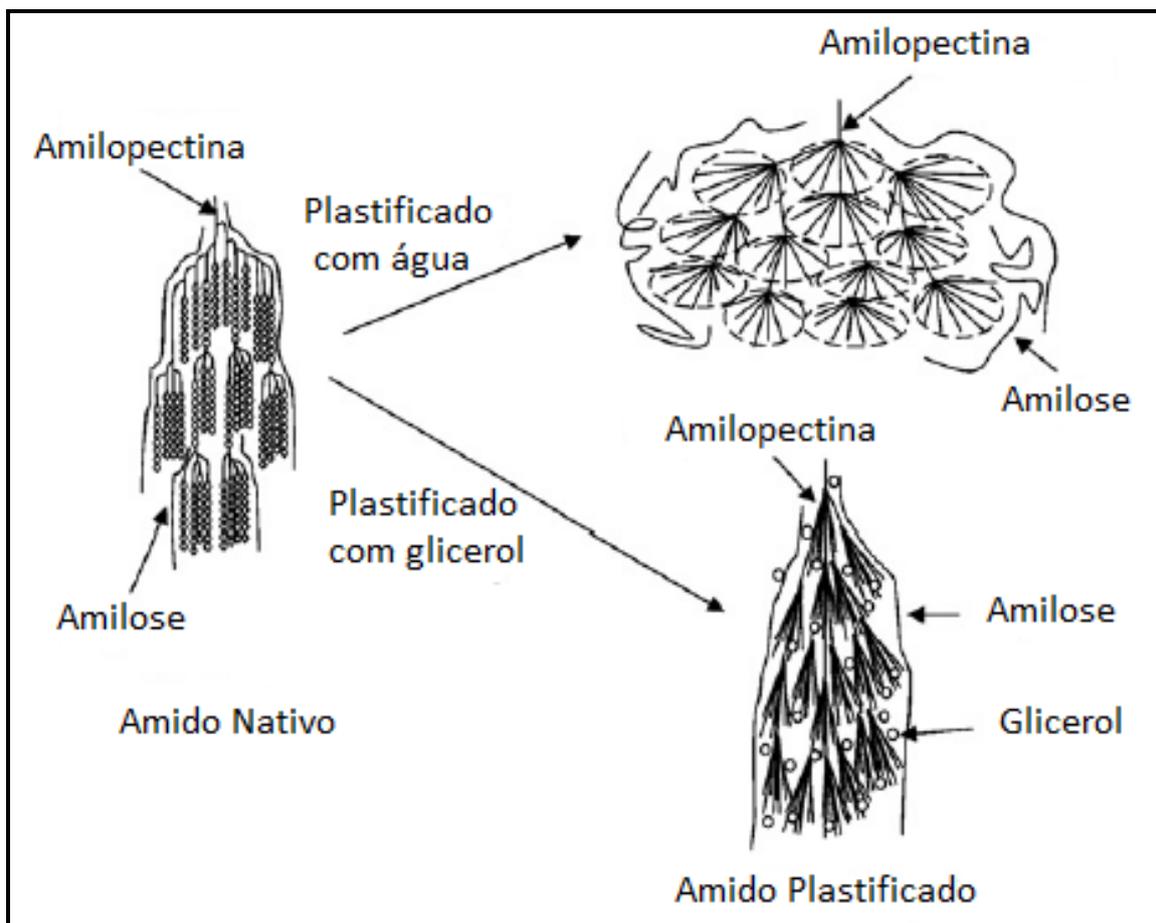


Figura 18. Representação esquemática das mudanças microestruturais que ocorrem no amido durante o processamento com diferentes plastificantes. Adaptado de Xie et. al.³⁷.

Além do comportamento reométrico, também foram avaliadas visualmente as misturas preparadas em câmara de mistura. Na Figura 19 são apresentadas as imagens dos TPSs obtidos em câmara de mistura.



Figura 19. Amostras preparadas em câmara de mistura *Haake*. As letras identificam a quantidade de amido, sendo A, B, C e D correspondentes à 39, 49, 59 e 69% m/m, respectivamente. O número identifica a razão água:glicerol, onde 1 identifica a razão 1:1; o 2 corresponde à 1:2; e o 3 se refere a razão é de 2:1. (Tabela 3)

As imagens dos TPSs preparados em câmara de mistura se apresentaram coerentes com a análise de torque reométrico, pois as amostras que tiveram o maior torque exibiram um aspecto mais ressecado e quebradiço. Enquanto que as amostras com menor percentual de amido apresentaram uma textura homogênea e com maior flexibilidade. Este comportamento ocorreu, possivelmente, porque a maior concentração de plastificante diminuiu as forças de interação entre as moléculas de polímero e aumentaram a mobilidade das cadeias tornando o material mais flexível. De acordo com Van Soest *et al.*¹¹, quando se tem um elevado conteúdo de plastificante, o material se torna tão flexível quanto um gel e apresenta um comportamento plástico. Sendo assim, as misturas escolhidas para continuação do estudo foram as que apresentam a menor concentração de amido, 39% m/m (identificadas como 1A, 2A e 3A).

5.2 PRODUÇÃO E AVALIAÇÃO DOS TPSs EM EXTRUSORA REATIVA

Após a escolha de 3 formulações para continuação do trabalho, buscou-se saber a influência da velocidade de rotação da rosca, durante a preparação do TPS, na reometria de torque e na estabilidade térmica do material em estudo. As Figuras 21 à 23 apresentam o torque em função do tempo para as amostras 1A, 2A e 3A preparadas na extrusora reativa, com rotação de 100 rpm, 125 rpm e 150 rpm.

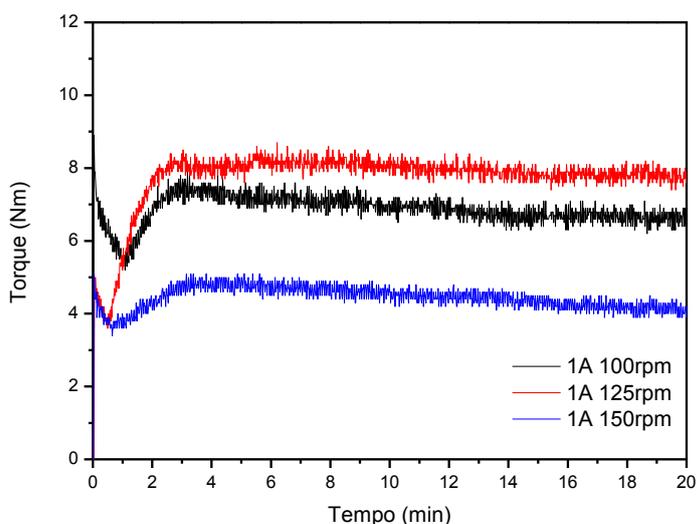


Figura 20. Análise do torque em função do tempo para as amostras com 39% m/m de amido, 29% m/m de água deionizada, 29% m/m de glicerol e 3% m/m de ácido cítrico (Mistura 1A).

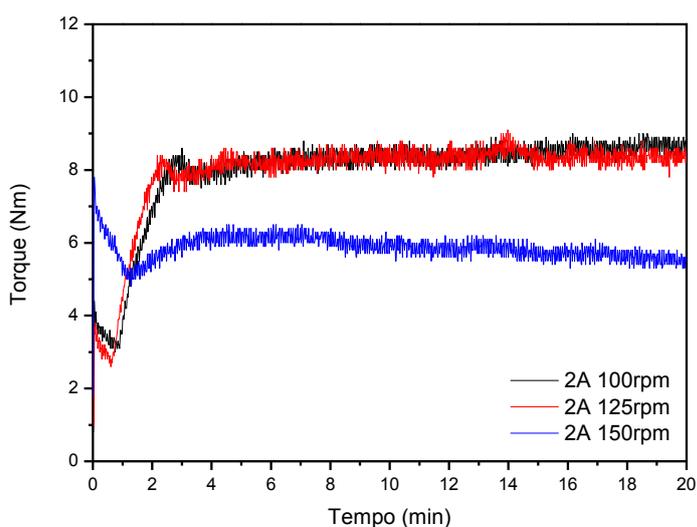


Figura 21. Análise do torque em função do tempo para as amostras com 39% m/m de amido, 39% m/m de água deionizada, 19% m/m de glicerol e 3% m/m de ácido cítrico (Mistura 2A).

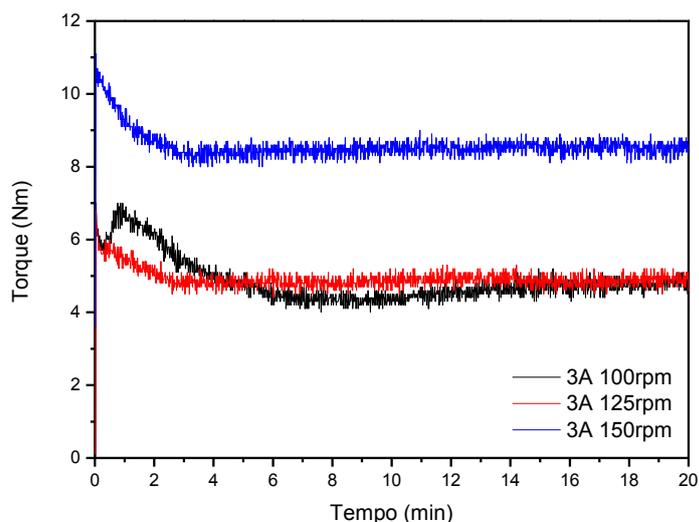


Figura 22. Análise do torque em função do tempo para as amostras com 39% m/m de amido, 19% m/m de água deionizada, 39% m/m de glicerol e 3% m/m de ácido cítrico (Mistura 3A).

Durante o processamento o amido é submetido a diferentes graus de degradação macromolecular, por isso pode-se obter materiais com diferentes propriedades reológicas. Esperava-se que com o aumento do cisalhamento ocorresse uma melhor dispersão e incorporação do plastificante entre as cadeias poliméricas, facilitando o escoamento uma sobre as outras e consequentemente diminuindo o torque. No entanto, este comportamento é pouco observado para as misturas, principalmente para a 3A processada a 150 rpm que apresentou o maior torque quando comparada com as demais que tem a mesma formulação, processadas à 100 e 125 rpm. Todavia, quando comparadas às misturas processadas a 150 rpm, observa-se que a mistura 1A apresentou o menor torque, conforme observado na Figura 23. Na Tabela 6 é apresentado torque estabilizado para as misturas preparadas na extrusora reativa, a fim de facilitar o entendimento do que foi dito.

Estudos reportam que a velocidade da rosca diminui a viscosidade do material. Embora o tempo médio de residência seja reduzido com o aumento da velocidade da rosca, esta intensifica o cisalhamento, resultando em maior transformação granular e degradação de macromoléculas, reduzindo a viscosidade do material fundido³⁷. De acordo com Vergnes e Villemaire⁶⁸, que observaram em seus estudos que as propriedades viscosas do amido são afetadas em diferentes graus pelo tratamento mecânico, de acordo com a temperatura de processamento.

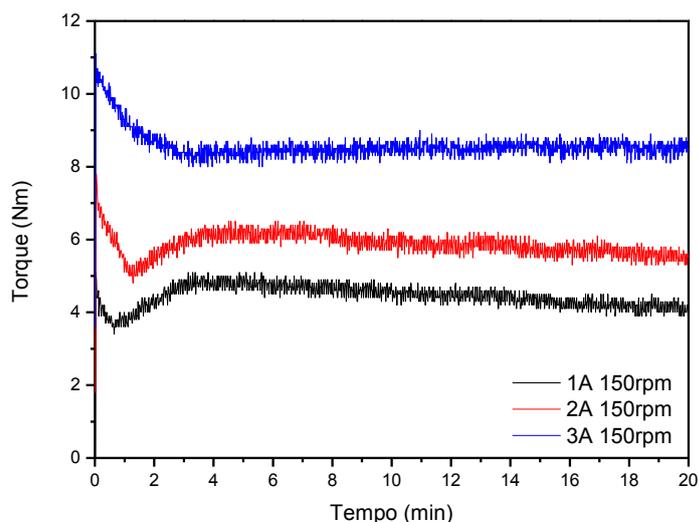


Figura 23. Análise comparativa do torque em função do tempo para as amostras processadas à 150 rpm em extrusora reativa.

Tabela 6. Demonstrativo do valor do torque estabilizado para os TPSs preparados em extrusora reativa a diferentes velocidades de rotações da rosca.

		ROTAÇÃO (rpm)	TORQUE ESTAB.* (Nm)
Mistura	1A	100	6,7 ± 0,2
		125	7,9 ± 0,2
		150	4,3 ± 0,2
Mistura	2A	100	8,5 ± 0,2
		125	8,4 ± 0,2
		150	5,7 ± 0,2
Mistura	3A	100	4,7 ± 0,2
		125	4,9 ± 0,2
		150	8,5 ± 0,2

* Torque calculado como a média dos torques entre 10 e 20 minutos de processamento.

Analisando a Tabela 6 é possível observar que as amostras denominadas “3A” apresentaram o menor torque estabilizado a 100 e 125 rpm, diferente do que aconteceu com as misturas preparadas na câmara, onde a amostra com menor torque foi a 2A (Figura 17). Outro fato relevante é que esta amostra demorou mais tempo para ser produzida do que as demais (1A e 2A), sendo inicialmente misturada a mesma quantidade de material, tornando assim inviável seu processamento.

Quanto ao aspecto visual, as misturas 1A apresentaram o melhor aspecto e foi possível formar um espaguete contínuo durante a extrusão. Com as misturas 2A e 3A foi mais difícil de formar um espaguete, porque o fio se rompia com maior facilidade. Devido as misturas de mesma formulação apresentarem o torque estabilizado similar entre si, indicando que o torque não foi influenciado significativamente pela rotação da rosca, pôde ser escolhida a maior velocidade de rosca para preparar o TPS, pois assim se terá uma maior produtividade.

Na Tabela 7 é apresentado o valor médio do índice de fluidez obtido para as misturas 1A, 2A e 3A preparadas na extrusora reativa, com rotação de 150 rpm. Foram escolhidas estas misturas para avaliar o índice de fluidez porque, quando preparadas com diferentes velocidades de rotação da rosca, as misturas com a composição igual não apresentaram variação significativa do torque estabilizado em função do tempo, sendo possível optar por uma condição de maior produtividade. Além disso, espera-se que com maior rotação obtenha-se uma melhor homogeneização do material. O valor médio para o IF foi obtido a partir de sete medições, desprezando-se os valores extremos e obtendo-se a média das cinco medições intermediárias.

Tabela 7: Índice de fluidez das amostras processadas em extrusora reativa à 150 rpm

	1A	2A	3A
IF (g/10min)	51,2	232,3	181,1
Desvio Padrão	18,9	26,5	20,8

A mistura 1A 150 rpm apresentou IF de 51,2 g/10min, e o menor desvio padrão entre os valores obtidos para o índice de fluidez dos TPSs testados. Isto pode ter ocorrido devido a uma melhor homogeneidade do TPS preparado com a mesma razão entre os dois plastificantes, água e glicerol. Além disso, apresentou o IF mais próximo do PEBDL escolhido para ser utilizado neste trabalho (48 g/10min). Por isto, optou-se pela Mistura 1A para continuação do trabalho nas próximas etapas.

A análise por termogravimetria foi realizada para avaliar a estabilidade térmica dos amidos termoplásticos preparados com diferentes velocidades de rotação da rosca em extrusora reativa, com o objetivo de conhecer a temperatura máxima de utilização dos TPSs sem que sofram degradação. É de suma importância conhecer os fenômenos e as temperaturas de degradação do TPS para determinar os parâmetros de processamento, pois a degradação do material resulta em alterações e perdas de propriedades do mesmo. As curvas TG/DTG, de

perda de massa em função da temperatura foram obtidas, inicialmente, para as amostras com a mesma composição, conforme as Figura 24 à 27.

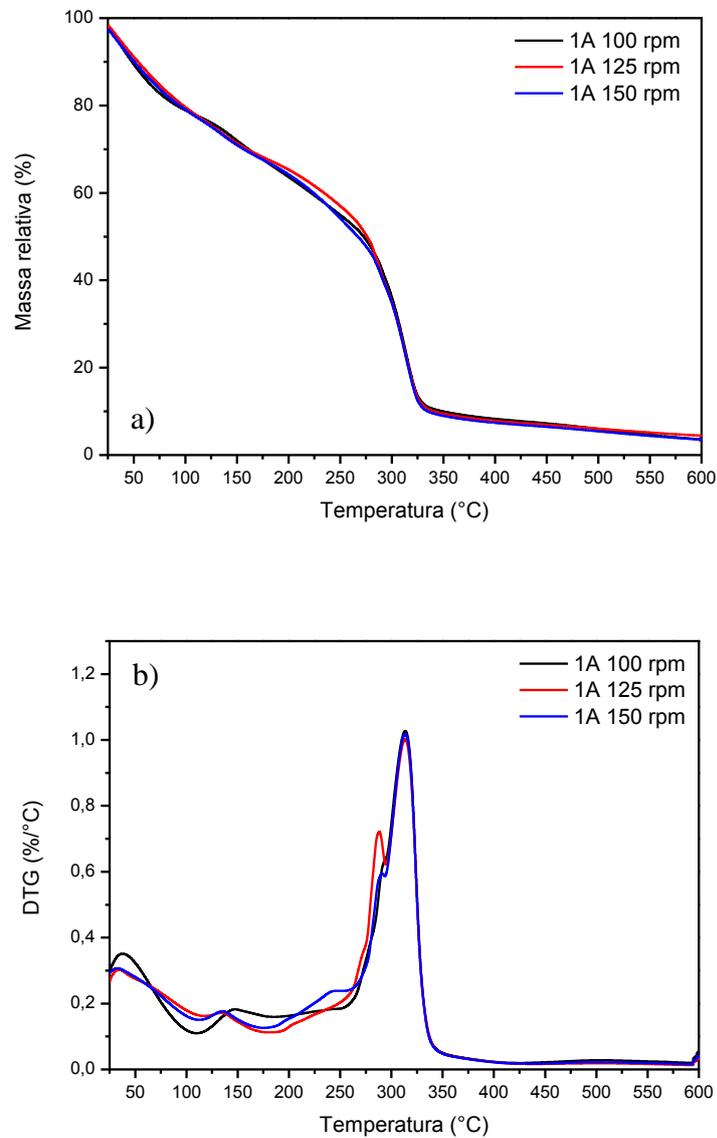


Figura 24. a) curvas TG e b) curvas DTG para as amostras de TPS com 39%*m/m* de amido, 29%*m/m* de água deionizada, 29%*m/m* de glicerol e 3%*m/m* de ácido cítrico (Mistura 1A).

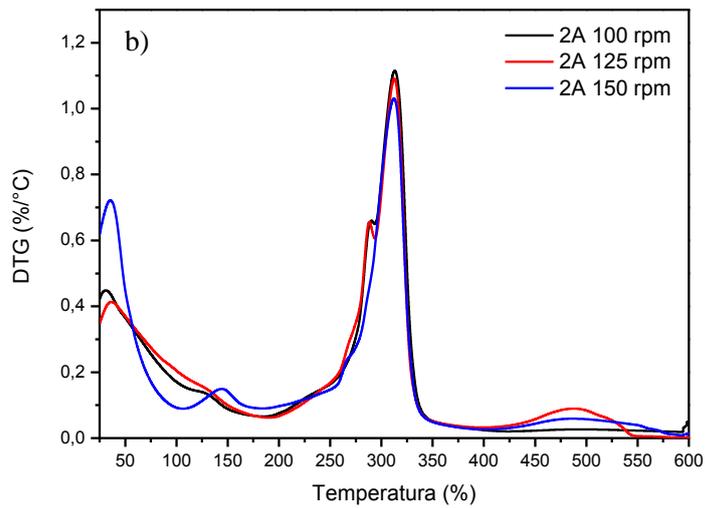
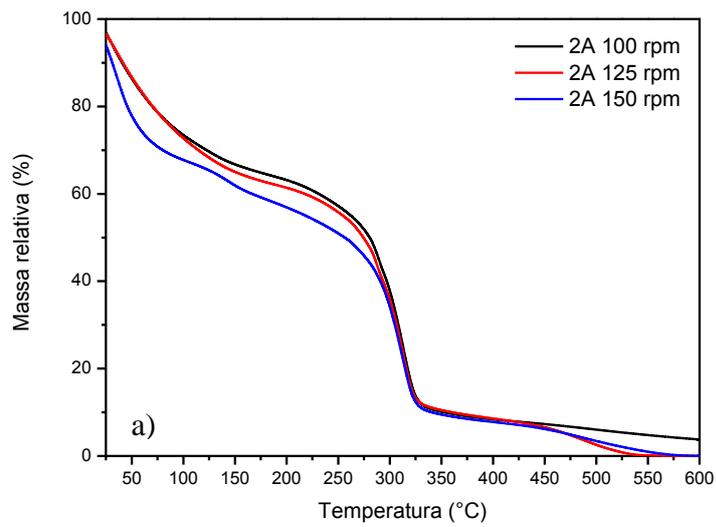


Figura 25. a) curvas TG e b) curvas DTG para as amostras de TPS com 39%*m/m* de amido, 39%*m/m* de água deionizada, 19%*m/m* de glicerol e 3%*m/m* de ácido cítrico (Mistura 2A).

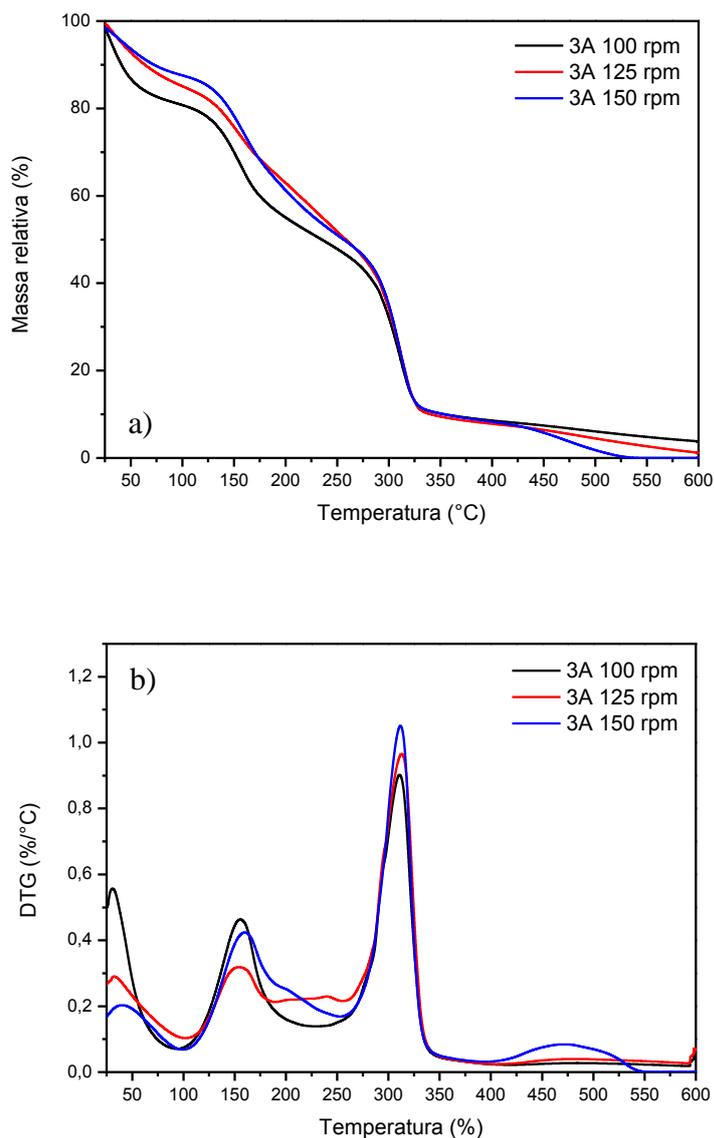


Figura 26. a) curvas TG e b) curvas DTG para as amostras de TPS com 39%*m/m* de amido, 19%*m/m* de água deionizada, 39%*m/m* de glicerol e 3%*m/m* de ácido cítrico (Mistura 3A).

A partir da análise das figuras pode ser observado que as misturas 1A não apresentaram variação significativa para as diferentes rotações da rosca, indicando que para esta composição, a velocidade de processamento teve pequena influência na perda de plastificante durante a preparação dos TPSs. As misturas 2A e 3A apresentaram diferentes percentuais de perda de massa para as diferentes rotações, o que propõe que a velocidade de rotação teve maior influência na perda de plastificante durante o processamento.

Através da Tabela 8, na qual é apresentado um resumo das curvas TG para as amostras de amidos termoplásticos (com 39%*m/m* de amido) preparados em extrusora reativa,

com diferentes velocidades de rotação, é possível verificar que a presença de plastificante alterou a temperatura máxima ($T_{m\acute{a}x}$) de decomposição do amido, para as diferentes razões de plastificantes e para as diferentes velocidades de rotação da rosca. As misturas com a mesma proporção de água e glicerol (1A) apresentaram as maiores temperaturas de máxima taxa de degradação para o amido, independente da velocidade de processamento. Já as amostras com maior concentração de glicerol (3A) apresentaram as menores temperaturas de máxima taxa de degradação para o amido, em média, porém maiores do que para a amostra de amido puro.

Tabela 8. Resultados das temperaturas de máxima taxa de degradação da água, do glicerol e do amido, para as amostras de TPS preparadas extrusora reativa.

AMOSTRA	T_{H_2O} (°C)	$T_{glicerol}$ (°C)	T_{amido} (°C)
1A 100rpm	41	146	314
1A 125rpm	35	136	314
1A 150rpm	34	136	314
2A 100rpm	32	130	313
2A 125rpm	37	130	313
2A 150rpm	37	144	312
3A 100rpm	32	155	311
3A 125rpm	35	151	313
3A 150rpm	42	159	312
Amido úmido*	35	NC	310
Amido seco	46	NC	309

*material analisado conforme recebido.
NC = não contém.

A primeira perda de massa ocorreu abaixo de 100°C e a segunda abaixo de 160°, estes estágios correspondem a saída de água e de glicerol, respectivamente. Já o terceiro estágio foi percebido entre 250 e 350°C, devido principalmente ao processo de decomposição do amido. Estas faixas de temperaturas em que ocorreram perda de massa são similares as encontradas por outros autores na literatura, como por exemplo, os trabalhos de Jiang *et. al.*⁶⁴, Niasi *et. al.*⁶⁹; e Gómes *et. al.*⁷⁰. Foram analisadas comparativamente as amostras produzidas à 150 rpm com o amido seco e com o amido sem secar, como pode ser observado na Figura 27.

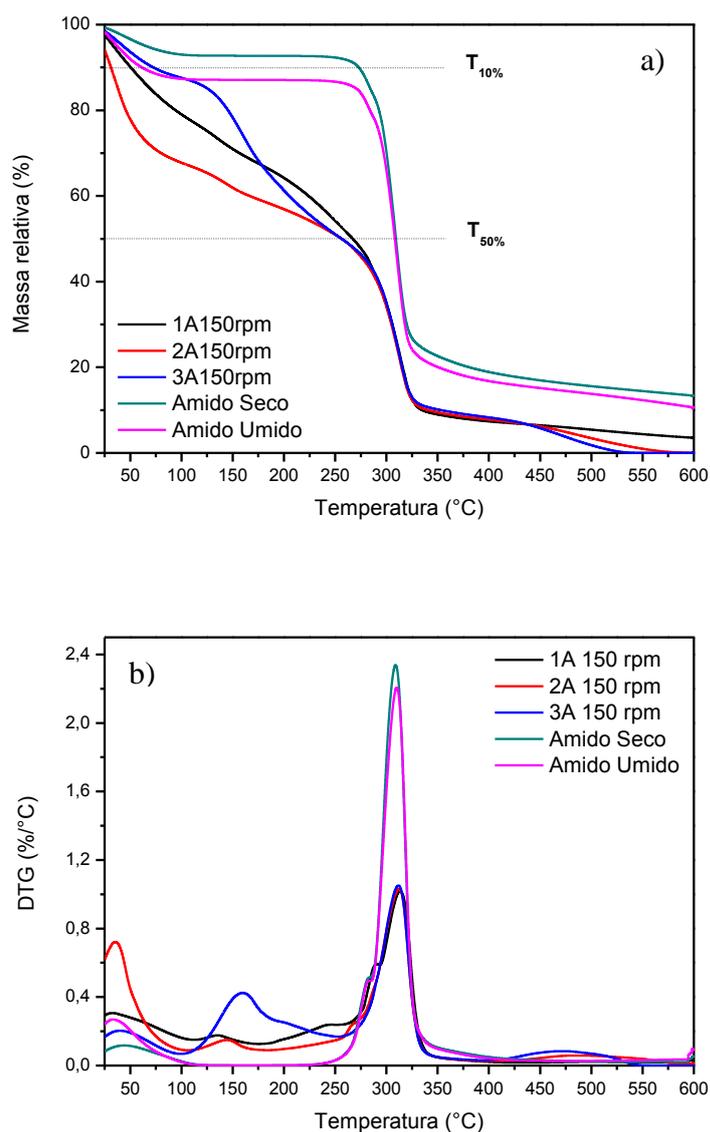


Figura 27. a) curvas TG e b) curvas DTG para as Misturas 1A, 2A e 3A preparadas em extrusora reativa à 150 rpm e para os amidos úmido (como recebido) e seco em estufa nas condições de 80°C por 24 horas.

Através das curvas TG da Figura 27 é possível observar o percentual de perda de massa em função do aumento da temperatura para as amostras preparadas com mesma velocidade de rotação da rosca em comparação com as amostras de amido puro. Fica evidente a perda de massa para as diferentes razões de água e glicerol. A amostra que possui maior concentração de água apresenta a primeira inflexão mais acentuada, pois a temperatura de perda de água é menor do que a de perda de glicerol e amido. Já a amostra que é composta com maior quantidade de glicerol, exibiu a segunda inflexão mais acentuada, indicando a temperatura de perda do glicerol claramente. Enquanto que as amostras de amido puro não

apresentaram perda de massa entre 100°C e 250°C, confirmando que este evento ocorreu nas amostras de TPSs devido a decomposição do glicerol. Segundo Da Róz²⁴, em torno de 100°C ocorre a saída de água do amido, após em temperaturas maiores, ocorrem mudanças com a despolimerização das macromoléculas, formando diferentes produtos, como β -(1-6) anidro D-glicopirranose e 2-furaldeído, além de fragmentados voláteis de baixa massa molecular como o CO₂ e o CO. O principal processo de decomposição inicia com uma rápida desidratação e decomposição dos grupos hidroxilas nos anéis de glucose para formar moléculas de água, e durante este estágio ocorre a quebra de ligações de C-C-H, C-O e C-C da cadeia principal. Os principais produtos da decomposição de voláteis são H₂O, CO, CO₂, e compostos como CH₄ e C₂H₄⁷⁰.

A partir da avaliação de TGA é possível concluir que para as diferentes amostras processadas à 150 rpm, a perda de massa relativa ao amido ocorreu no intervalo de 250°C a 350°C, indicando que os plastificantes não interferiram na estabilidade térmica do amido de milho, embora tenham aumentado a temperatura em que ocorre o pico máximo de degradação do mesmo. O uso de plastificantes durante o processamento de amido é necessário porque a temperatura de degradação do amido é menor do que sua temperatura de fusão.

5.3 PRODUÇÃO E AVALIAÇÃO DAS BLENDA TPS/PEBDL

A amostra escolhida para preparar as blendas com PEBDL foi a Mistura 1A, pois, esta amostra apresentou um índice de fluidez mais próximo da fluidez do PEBDL escolhido para este trabalho. Outra característica foi que esta amostra apresentou pouca alteração na estabilidade térmica, comprovado pelas curvas TG/DTG, quando processada em diferentes velocidades de rotação da rosca, diferente do que aconteceu com as misturas 2A e 3A. Portanto, daqui pra frente todo o TPS utilizado no trabalho se trata da amostra composta de 39% m/m de amido, 29% m/m de água deionizada, 29% m/m de glicerol e 3% m/m de ácido cítrico. As microestruturas das blendas de TPS/PEBDL são apresentadas na Figura 28. A identificação 1 é para as imagens com ampliação de 250X e 2 para ampliação de 1000X.

As blendas TPS/PEBDL são imiscíveis devido à grande diferença de polaridade entre as fases polar do TPS e apolar de PEBDL. Como a densidade do amido utilizado é maior do que a densidade do PEBDL, a razão volumétrica entre as fases TPS:PEBDL (50:50 m/m) não será igual, resultando em volumes diferentes entre as fases do TPS e do PEBDL.

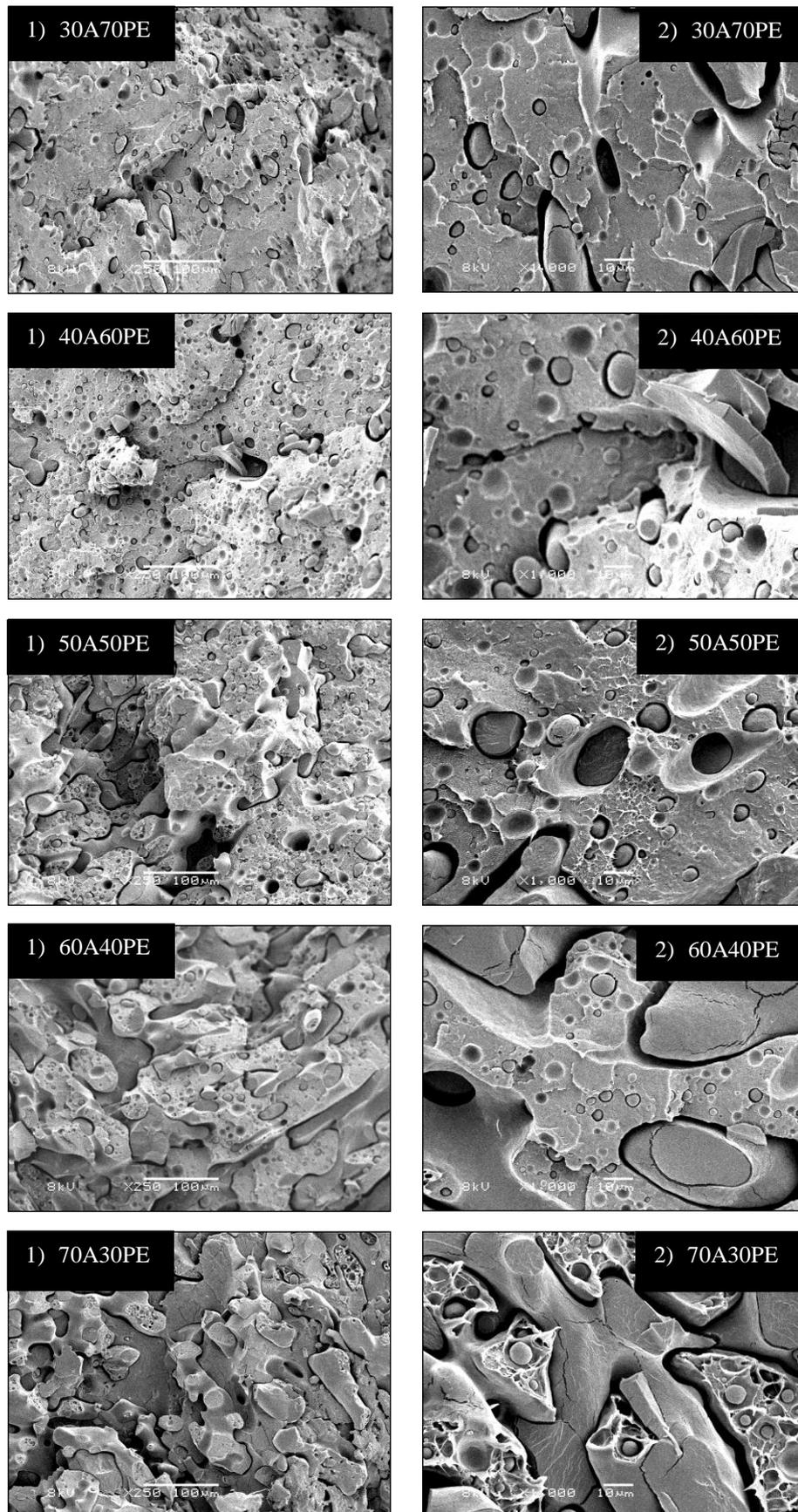


Figura 28. Imagem de MEV das blendas de TPS/PEBDL: Sendo: 1 para ampliação de 250X e 2 para ampliação de 1000X.

Por isso, é provável que o TPS constitua a fase dispersa do sistema estudado⁵⁷. A observação das imagens de MEV evidencia claramente um sistema imiscível, com fases distintas.

As blendas preparadas em extrusora reativa e após o processamento por injeção foram analisadas por termogravimetrias com o objetivo de avaliar a estabilidade térmica do material quando reprocessado. Nas Figura 29 e Figura 30 são apresentadas as curvas TG e DTG para as diferentes composições das blendas de TPS/PEBDL preparadas por extrusão e após o processo de injeção, respectivamente, comparadas com o amido seco e o PEBDL puros.

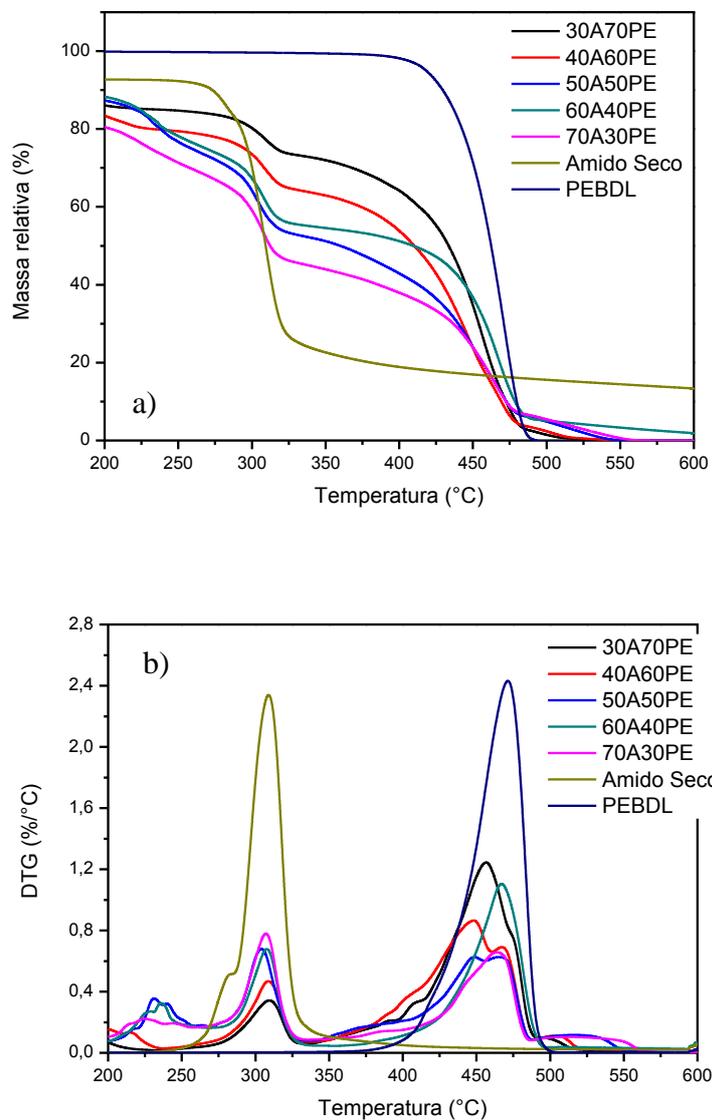


Figura 29. a) curvas TG e b) curvas DTG para as blendas extrudadas em extrusora reativa e para as amostras de amido seco e PEBDL puros.

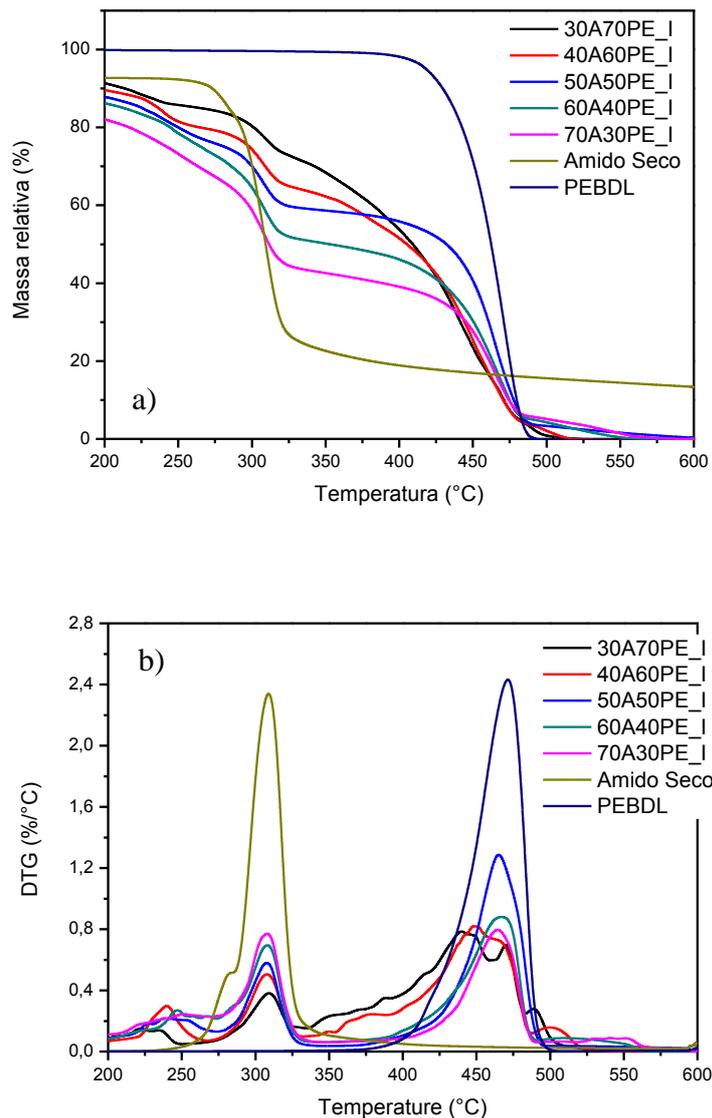


Figura 30. a) curvas TG e b) curvas DTG para as blendas após o processo de injeção e para as amostras de amido seco e PEBDL puros.

Pela análise das curvas de TG pode-se observar que, de maneira geral, todas as amostras apresentaram estabilidade térmica similar, evidenciando que o reprocessamento por injeção não alterou significativamente a estabilidade das blendas de TPS/PEBDL. Isso pode ser observado pela análise das temperaturas *onset* e *endset* da decomposição do amido e do PEBDL, conforme apresentado na Tabela 9. Com este estudo pode-se definir que a temperatura de processamento na preparação e posterior moldagem dos TPSs não deve ser superior à 200°C, para que o mesmo não degrade e nem ocorra a perda significativa de plastificantes e consequente perda de termoplasticidade. Segundo Da Róz²⁴, através da análise

termogravimétrica é possível observar que a degradação do amido ocorre em diversas fases. De acordo com os estudos realizados por Morais⁷¹, a temperatura inicial de degradação do amido de milho foi em 321°C e a temperatura máxima de degradação foi de 349°C. Já Soliman *et al.*⁷² encontraram em seus estudos temperatura inicial de degradação do amido em 275°C e a temperatura máxima foi de 305°C. Neste estudo a temperatura inicial de decomposição do amido foi em 289°C e a temperatura máxima foi em 319°C, sendo estes valores intermediários aos encontrados na literatura.

Tabela 9. Resultados das temperaturas *onset* e *endset* obtidas por TGA para as blendas de TPS/PEBDL.

AMOSTRA	AMIDO		PEBDL	
	T _{onset} (°C)	T _{endset} (°C)	T _{onset} (°C)	T _{endset} (°C)
30A70PE	289	319	423	475
40A60PE	291	318	410	472
50A50PE	293	315	414	478
60A40PE	297	317	440	481
70A30PE	294	316	438	476
30A70PE_I*	292	317	422	479
40A60PE_I*	294	317	425	474
50A50PE_I*	295	318	441	481
60A40PE_I*	295	318	435	479
70A30PE_I*	295	319	439	478
Amido seco	291	319	-	-
PEBDL	-	-	442	483

I* amostras injetadas.

Para verificar as características viscoelásticas das blendas de TPS/PEBDL preparadas em extrusora reativa, foram realizadas análises dinâmico-mecânicas (DMA), pois é uma técnica comum e muito utilizada para caracterizar polímeros. Através do DMA é possível relacionar propriedades microscópicas às macroscópicas dos materiais. Um exemplo disso é a correlação entre as propriedades mecânicas com as relaxações moleculares que são relacionadas às mudanças conformacionais e as deformações microscópicas sofridas pelos rearranjos moleculares⁷³. A partir da análise das curvas obtidas por DMA é possível avaliar os módulos de armazenamento e perda, bem como o fator de perda do material em função da temperatura. O módulo de armazenamento (E') está relacionado com a energia armazenada no

sistema, ou seja, é a resposta elástica à deformação. Enquanto que o módulo de perda (E'') corresponde a resposta plástica à deformação, ou seja, se refere a energia dissipada durante o processo, e o fator de perda ($\tan\delta$) é a razão entre os módulos de perda e armazenamento, expresso por E''/E' ,⁷⁴. As curvas de módulo de armazenamento, módulo de perda e fator de perda são apresentadas nas Figura 31, Figura 32 e Figura 33, respectivamente.

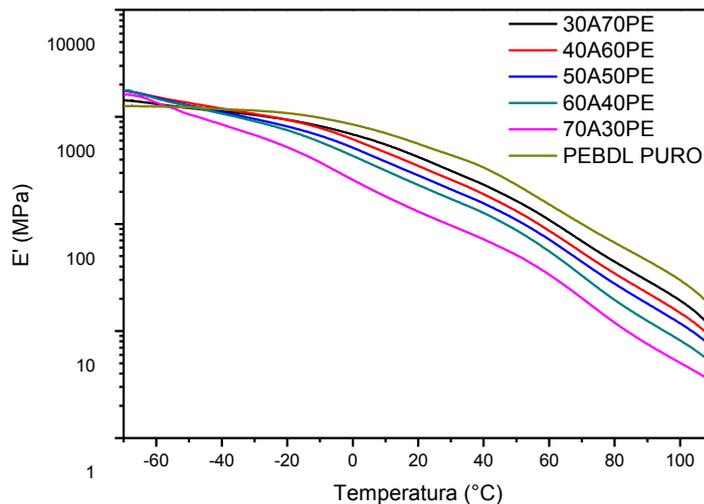


Figura 31. Módulo de armazenamento determinado por DMA para as amostras de TPS/PEBDL.

Conforme pode ser observado na Figura 31, com o aumento da temperatura, E' diminuiu inicialmente de maneira lenta, e em torno de 0°C o módulo diminuiu de maneira mais drástica. Percebeu-se que com a maior concentração de TPS o módulo diminuiu mais drasticamente, este valor está coerente com os resultados de índice de fluidez, os quais apresentaram maior fluidez às amostras com maior concentração de amido. Isto se justifica pelo fato do amido não ser um polímero estrutural, ou seja, apresenta baixa resposta elástica quando submetido a deformações.

Analisando a Figura 32 foi possível observar que próximo de -30°C ocorreu uma inversão no comportamento do módulo de perda das blendas de TPS/PEBDL. Abaixo de, aproximadamente -30°C , as amostras com maior concentração de TPS apresentaram o E'' maior, e acima desta temperatura, apresentaram o E'' menor. Este comportamento está, possivelmente, relacionado com a T_g do glicerol. Este resultado corrobora com valores encontrados em outros estudos.

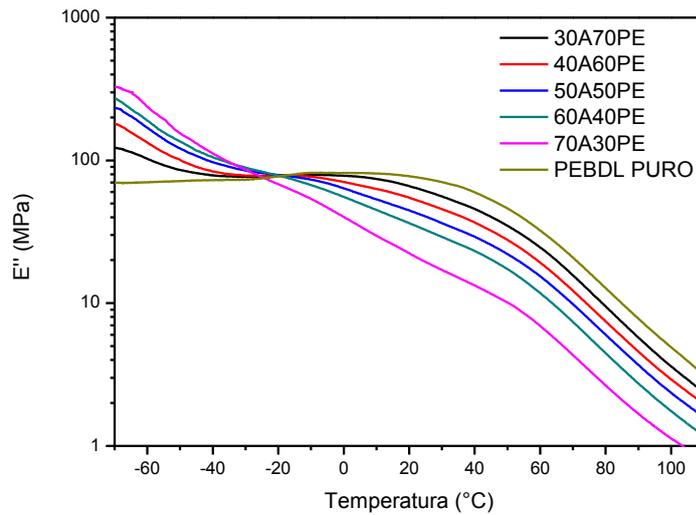


Figura 32. Módulo de perda determinado por DMA para as amostras de TPS/PEBDL.

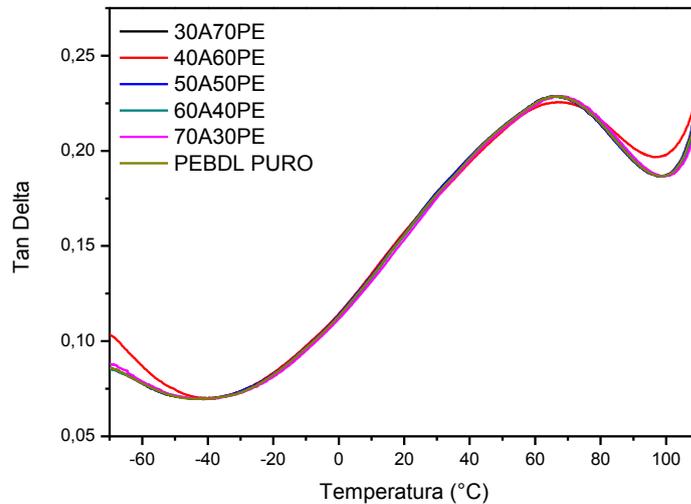


Figura 33. Tan Delta determinado por DMA para as amostras de TPS/PEBDL.

Estudos anteriores mostraram que o amido sem plastificante apresenta uma única relaxação α correspondente a T_g em, aproximadamente, 50°C ⁷⁵. Na Figura 33 é observado que as amostras apresentaram um pico máximo próximo de 65°C , possivelmente, devido a transição α do PEBDL. Os resultados de DMA durante o aquecimento do amido é muito mais complexo do que aqueles para polímeros convencionais, pois envolve desde o processo de

gelatinização, como muitas reações físicas e químicas, tais como difusão da água, intumescimento dos grânulos, fusão da cristalinidade, dissolução e decomposição⁷⁶.

As baixas propriedades mecânicas dos materiais produzidos a base de amido são características relevantes e limitantes na aplicação de TPS como substituição de polímeros convencionais. Através do ensaio de resistência à tração confirmaram-se as baixas propriedades mecânicas das blendas que contêm TPS, conforme apresentado na Tabela 10 que mostra os valores médios obtidos para a tensão máxima e o módulo elástico das blendas de TPS/PEBDL.

Tabela 10. Resultados da Tensão Máxima e do Módulo Elástico das blendas de TPS/PEBDL.

AMOSTRA	Tensão Máxima (MPa)	Módulo Elástico (MPa)
30A70PE	7,6 ± 0,1	273 ± 35
40A60PE	6,2 ± 0,1	207 ± 13
50A50PE	5,2 ± 0,2	170 ± 11
60A40PE	3,8 ± 0,1	111 ± 9
70A30PE	2,9 ± 0,1	84 ± 3

Conforme esperado, com o aumento na concentração de amido termoplástico ocorreu um decréscimo nas propriedades mecânicas analisadas por ensaio de resistência à tração, este comportamento está de acordo com os resultados obtidos por análise de DMA. O PEBDL puro é altamente resistente, enquanto o amido sozinho é um material frágil. Numa blenda de TPS/PEBDL existe uma matriz resistente com um material frágil, resultante em menores propriedades mecânicas, quanto maior for a concentração de material frágil⁷⁵.

O módulo elástico também diminui com o aumento da concentração de amido termoplástico. Isto pode ter ocorrido porque o amido gera uma descontinuidade na matriz do PEBDL devido a falta de interação química entre estes materiais, diminuindo a elongação⁷⁵. As propriedades mecânicas do TPS são dependentes do conteúdo de plastificante, fonte botânica do amido, bem como de parâmetros de processamento, como temperatura e cisalhamento²⁴.

Após a obtenção das blendas de TPS/PEBDL foi avaliado o índice de fluidez das mesmas, com o objetivo de avaliar a influência do percentual de TPS no PEBDL, no escoamento do material. Foram utilizadas cinco amostras de cada blenda para realizar as

medidas de IF. A Tabela 11 apresenta os valores médio e de desvio padrão para as blendas de TPS/PEBDL.

Tabela 11. Índice de fluidez (130°C / 2,16kg) para as blendas de TPS/PEBDL.

Amostras	IF (g/10min)	Desvio Padrão
30A70PE	14,4	0,06
40A60PE	10,1	0,68
50A50PE	4,5	0,05
60A40PE	3,6	1,36
70A30PE	2,0	1,09
PEBDL*	14,6	0,09

*analisado à 130°C, conforme as blendas de TPS/PEBDL foram preparadas e analisadas.

Conforme pode ser observado na Tabela 11, o valor do índice de fluidez diminuiu com o aumento da concentração de TPS. O resultado corrobora com resultados encontrados por Sabetzadeh⁵⁶. Sendo assim, foram escolhidas as blendas de TPS/PEBDL com a menor concentração de amido termoplástico para a preparação dos *feedstocks*, uma vez que, para a aplicação como veículo orgânico é importante que o sistema apresentasse elevada fluidez para facilitar a etapa de injeção. Além do mais, quanto maior a concentração de TPS menores foram as propriedades mecânicas das blendas, o que aumenta a possibilidade de ocorrer a quebra das peças injetadas e antes da etapa de sinterização.

5.4 PREPARAÇÃO E AVALIAÇÃO DOS *FEEDSTOCKS*

Após a interpretação e avaliação das análises realizadas nas blendas de TPS/PEBDL, conforme citado anteriormente, foram escolhidas três blendas como veículo orgânico para preparação dos *feedstocks* (30A70PE, 40A60PE e 50A50PE), com 3 diferentes concentrações de alumina (45%v/v, 50%v/v e 55%v/v). As composições escolhidas podem ser observadas na Tabela 5 (PÁG. 30).

Durante a preparação dos *feedstocks* foi acompanhado e avaliado o torque do equipamento para a determinação da carga crítica. Nas Figuras 35 à 37 são apresentados os gráficos com os torques em função do tempo.

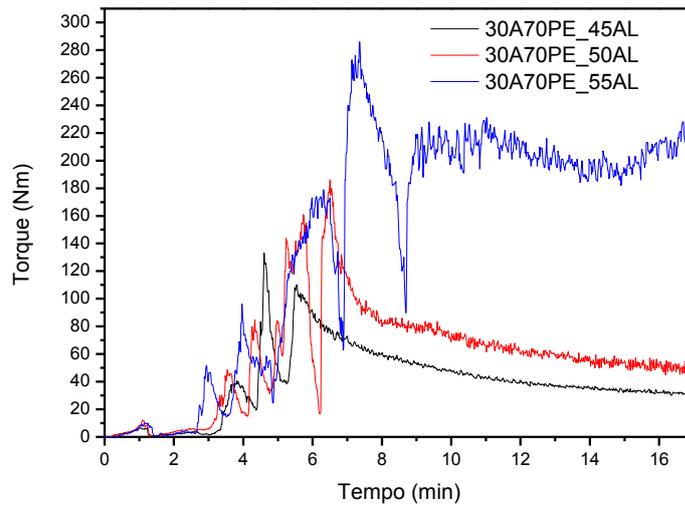


Figura 34. Análise do torque em função do tempo para os *feedstocks* preparados com veículo orgânico que apresenta 30% m/m de TPS e 70% m/m de PEBDL em sua composição.

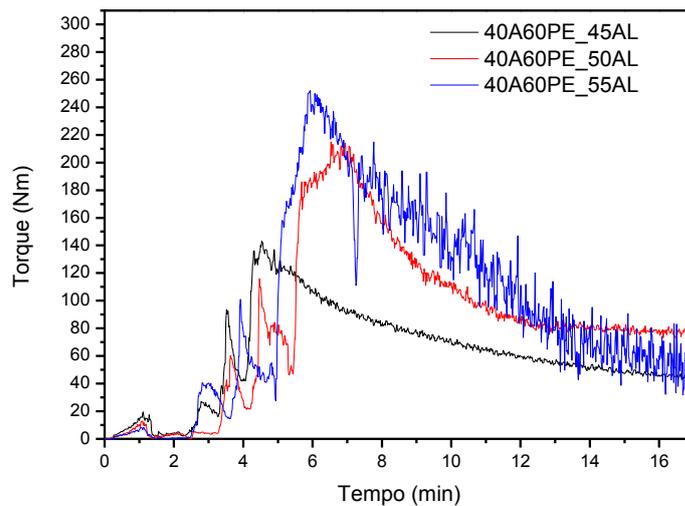


Figura 35. Análise do torque em função do tempo para os *feedstocks* preparados com veículo orgânico que apresenta 40% m/m de TPS e 60% m/m de PEBDL em sua composição.

O tempo máximo para adição da alumina na câmara de mistura variou entre 7 e 9 minutos, aproximadamente. Os gráficos foram separados por *feedstocks* para melhor visualização do efeito do volume de partículas sólidas, quando utilizado o mesmo sistema ligante.

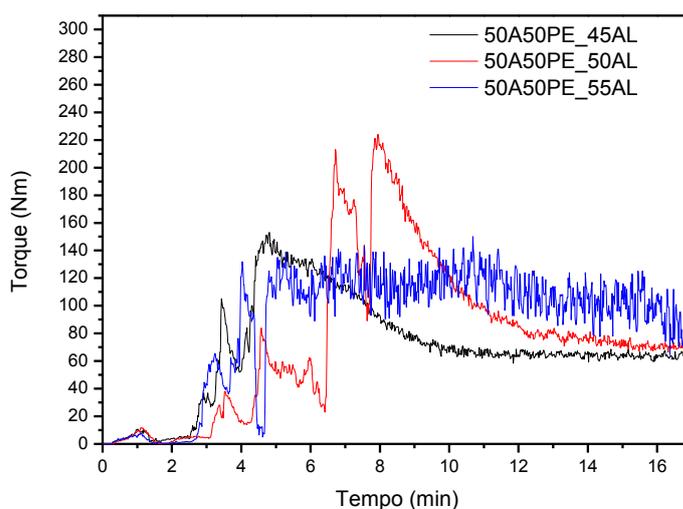


Figura 36. Análise do torque em função do tempo para os *feedstocks* preparados com veículo orgânico que apresenta 50% m/m de TPS e 50% m/m de PEBDL em sua composição.

Como pode ser avaliado nas Figuras 35 à 37, os *feedstock* com 55% v/v de alumina não apresentaram um torque estável, a partir da adição de toda a alumina, sendo possível então determinar que para o sistema usado (veículo orgânico + partículas sólidas) a carga crítica foi de 50% v/v de alumina. Este percentual de carga crítica está de acordo com valores encontrados na literatura para *feedstock* de materiais cerâmicos^{2, 16, 17}. A carga crítica é o máximo de material particulado possível de incorporar num veículo orgânico, sem prejudicar o processo de moldagem na etapa de injeção.

A partir das imagens apresentadas na Figura 37 foi possível observar que os *feedstocks* preparados com 55% v/v de alumina apresentaram um aspecto de material enrijecido e heterogêneo, não sendo possível utiliza-los para injeção de corpos de prova. A análise visual corrobora com o resultado encontrado pela análise de torque, a qual determinou que a carga crítica foi de 50% v/v de alumina para o veículo orgânico em estudo.

A análise de microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para investigar a morfologia dos *feedstocks* preparados em câmara de mistura. Na Figura 38 são apresentadas as morfologias das superfícies de fratura dos *feedstocks*. As imagens obtidas por MEV mostraram que para os diferentes *feedstocks* preparados, obteve-se uma morfologia homogênea, mesmo para aqueles que não apresentaram uma boa incorporação da alumina, conforme a análise visual (Figura 37). Isto pode ter ocorrido porque foi analisada a camada interna da amostra de *feedstock* durante a análise de MEV.



Figura 37. *Feedstocks* preparados em câmara de mistura, com as composições de acordo com a Tabela 5.

Nas imagens microscópicas das blendas TPS/PEBDL era possível observar grânulos residuais de amido, devido à imiscibilidade entre os materiais. Quando comparado a microscopia dos *feedstocks* não se teve mais este comportamento, possivelmente, pelo reprocessamento das blendas, os grânulos residuais foram rompidos. Além disso, as partículas de alumina também não são observadas claramente, evidenciando que foram recobertas pelo veículo orgânico, como desejado para uma boa fluidez do *feedstock*.

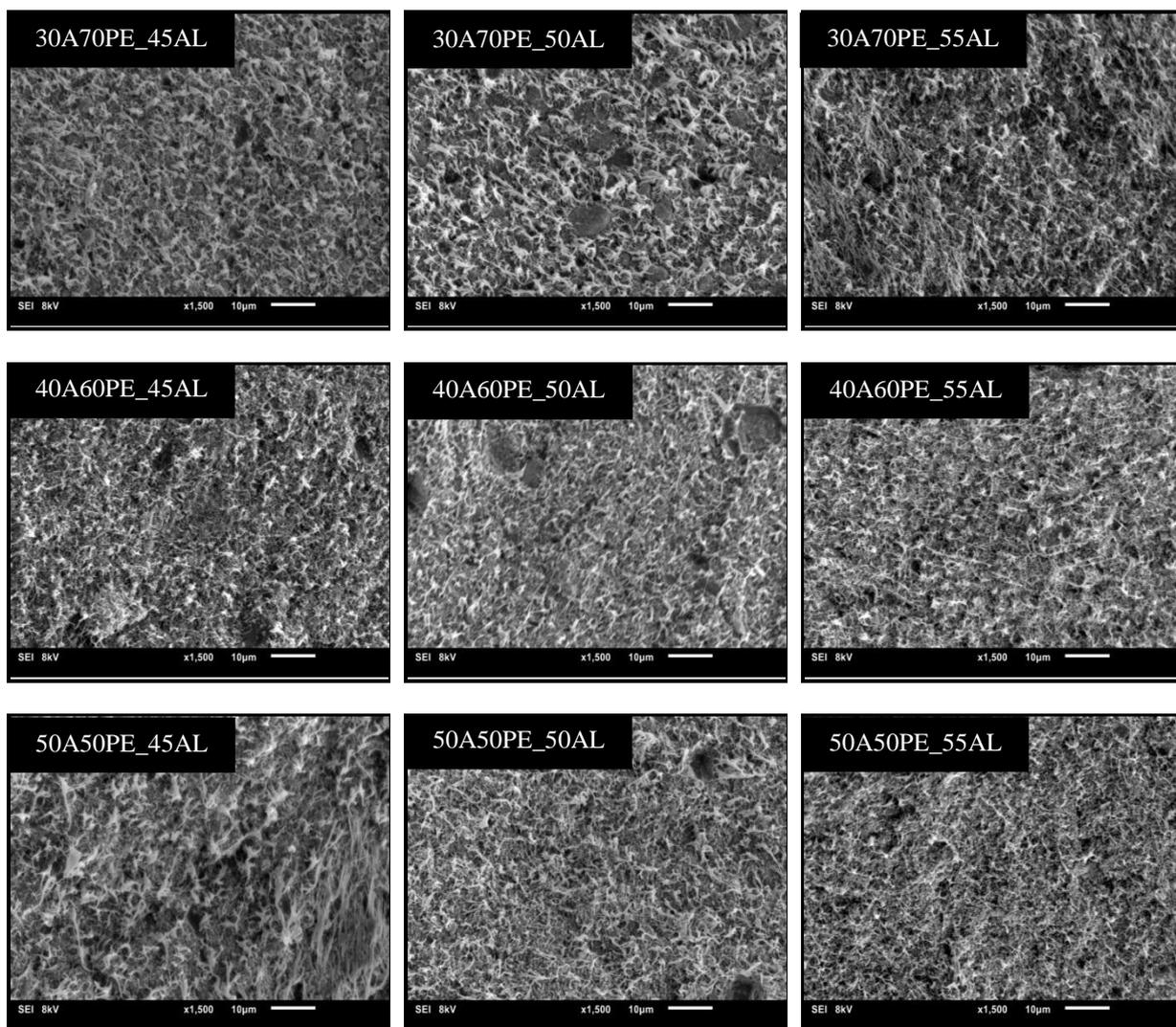


Figura 38. Microscopia da superfície de fratura dos *Feedstocks* preparados em câmara de mistura, ampliação de 1500x.

Tabela 12. Resumo da análise de TGA dos *feedstocks*

AMOSTRA	VEÍCULO ORGÂNICO		ALUMINA	
	calculado	real	calculado	real
	%m / %v	%m / %v	%m / %v	%m / %v
30A70PE_45AL	24 / 55	22 / 52	76 / 45	78 / 48
30A70PE_50AL	21 / 50	20 / 49	79 / 50	80 / 49
30A70PE_55AL	18 / 45	16 / 42	82 / 55	84 / 52
40A60PE_45AL	25 / 55	22 / 52	75 / 45	78 / 48
40A60PE_50AL	21 / 50	19 / 47	79 / 50	81 / 50
40A60PE_55AL	18 / 45	17 / 44	82 / 55	83 / 51
50A50PE_45AL	25 / 55	22 / 52	75 / 45	78 / 48
50A50PE_50AL	22 / 50	19 / 47	78 / 50	81 / 50
50A50PE_55AL	18 / 45	17 / 44	82 / 55	83 / 51

Posteriormente, os *feedstocks* preparados em câmara de mistura foram analisados por TGA para confirmar a quantidade de material orgânico e inorgânico. Foi possível observar que as quantidades de materiais orgânicos/inorgânicos determinados por análise de TGA ficaram próximas dos valores calculados. Isto está demonstrado na Tabela 12, que apresenta o resumo da análise de TGA para os *feedstocks*. As pequenas diferenças encontradas entre os valores calculado e real pode ter ocorrido devido à perda de materiais voláteis durante o processamento, bem como algum desperdício durante o abastecimento da câmara. Acima de 750°C todo o resíduo encontrado nas curvas TG correspondem a material inorgânico, provavelmente a alumina. Nas Figuras 40 à 42 são apresentadas as curvas TG e DTG dos *feedstocks*.

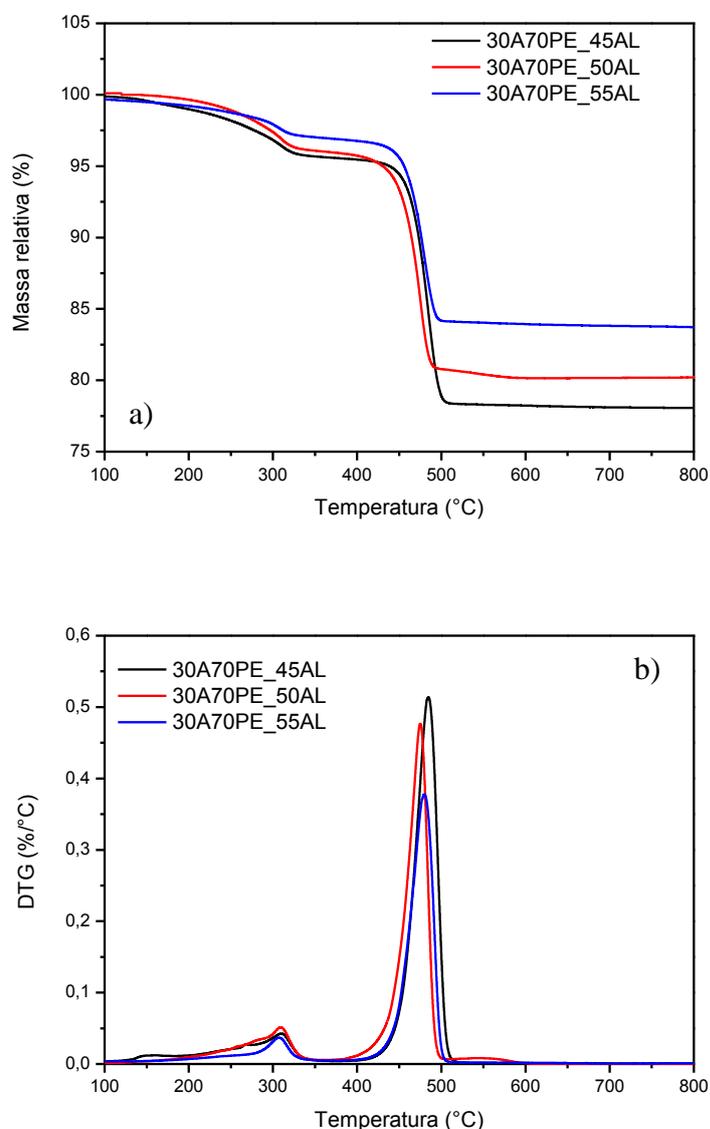


Figura 39. a) curvas TG e b) curvas DTG para os *feedstocks* preparados com veículo orgânico que apresenta 30% m/m de TPS e 70% m/m de PEBDL em sua composição.

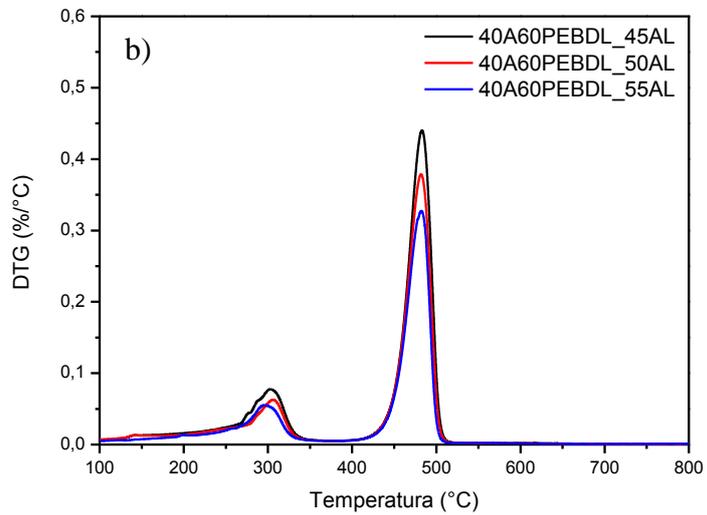
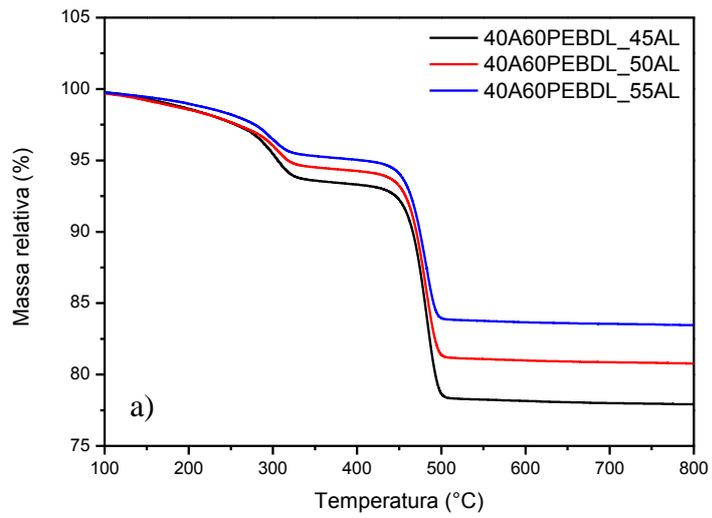


Figura 40. a) curvas TG e b) curvas DTG para os *feedstocks* preparados com veículo orgânico que apresenta 40% m/m de TPS e 60% m/m de PEBDL em sua composição.

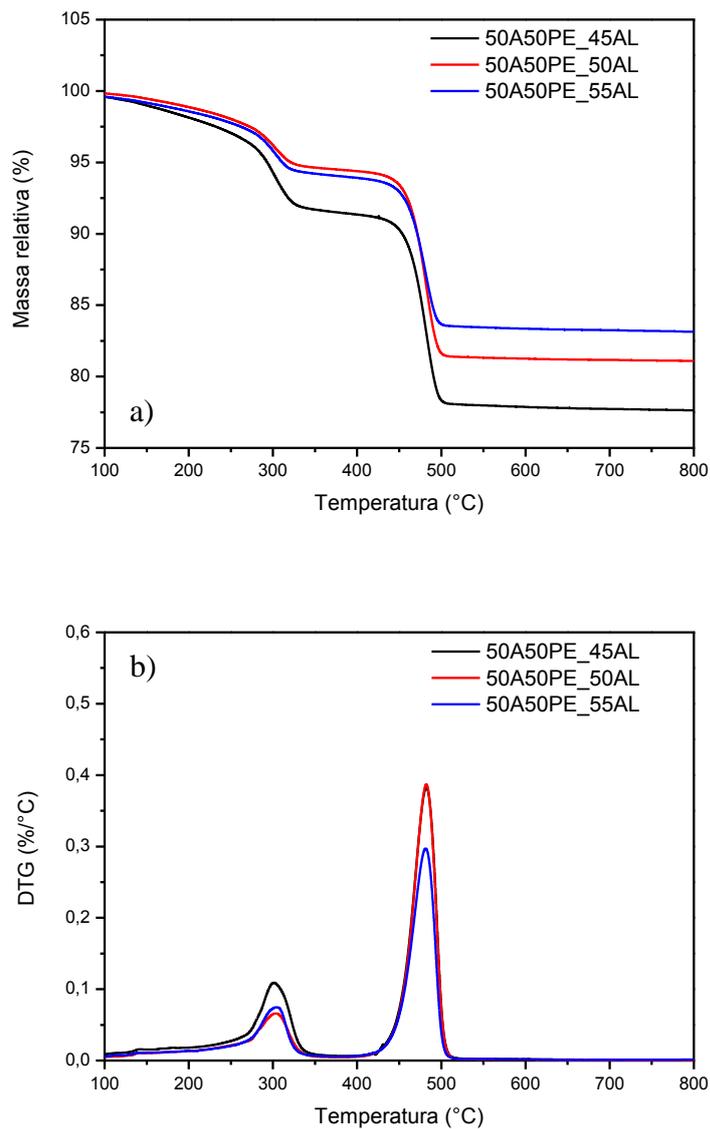


Figura 41. a) curvas TG e b) curvas DTG para os *feedstocks* preparados com veículo orgânico que apresenta 50% m/m de TPS e 50% m/m de PEBDL em sua composição.

Os *feedstocks* também foram analisados por reometria capilar com o objetivo de investigar sua viscosidade sob taxa de cisalhamento, pois esta é uma propriedade importante para um bom desempenho na etapa de injeção. Na Figura 42 são apresentadas as curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para as amostras preparadas com 50% v/v de alumina, uma vez que a carga crítica foi de 50% v/v optou-se por, inicialmente, estudar a viscosidade desta composição.

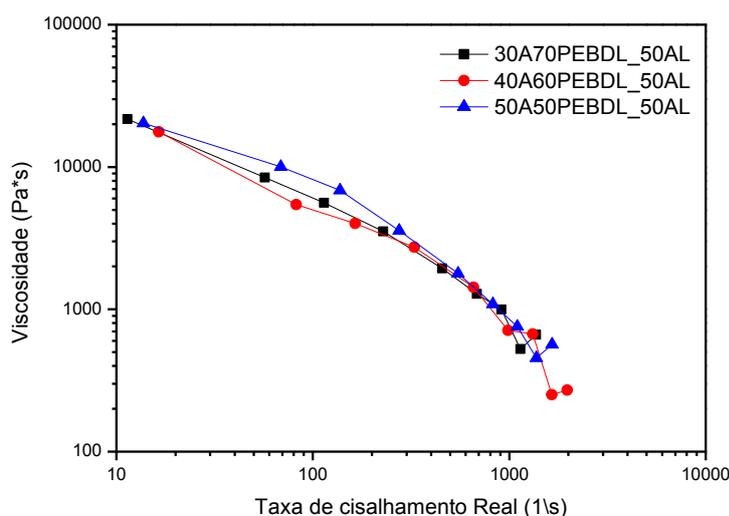


Figura 42. Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para *feedstocks* com 50% em volume de alumina.

Para os *feedstocks* preparados com 50%v/v de alumina, a viscosidade apresentou um comportamento similar para todos, independentemente, da composição do veículo orgânico. Os valores estão de acordo com os esperados para o processo de injeção. Quando estudado o mesmo sistema ligante para diferentes concentrações de alumina, não foi possível realizar a reometria capilar para os *feedstocks* compostos com 55%v/v de alumina, conforme pode ser observado na Figura 43, o material não escoou pelo capilar, sendo necessário abrir o equipamento, e inserir um desmoldante para retirar o material enrijecido. Os resultados encontrados na reometria capilar confirmaram que a carga crítica para o sistema ligante em estudo é de 50%v/v de alumina, conforme determinado pela avaliação do torque reométrico.

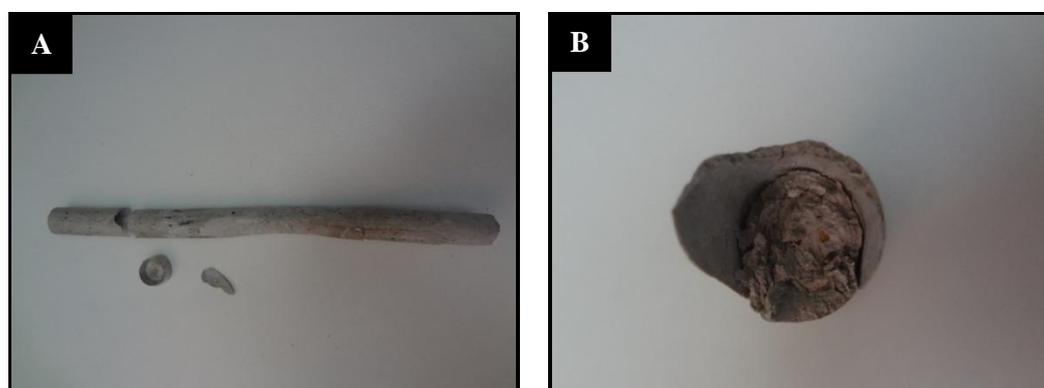


Figura 43. A) imagem do material que não escoou durante a reometria capilar (*feedstock* preparado com 55%v/v de alumina). B) imagem vista de cima, para visualizar a heterogeneidade.

A etapa de remoção apresentou problemas para os dois métodos testados. No método A, no qual foi realizada uma remoção em água deionizada à 90°C (Figura 44 – A) e após submetida a taxas de aquecimento e por último a sinterização à 1500°C (Figura 44 – B), a placa apresentou orifícios oriundos da volatilização do veículo orgânico, conforme pode ser observado na Figura 44. Estas falhas indicam que a taxa de remoção do veículo orgânico não foi adequada.

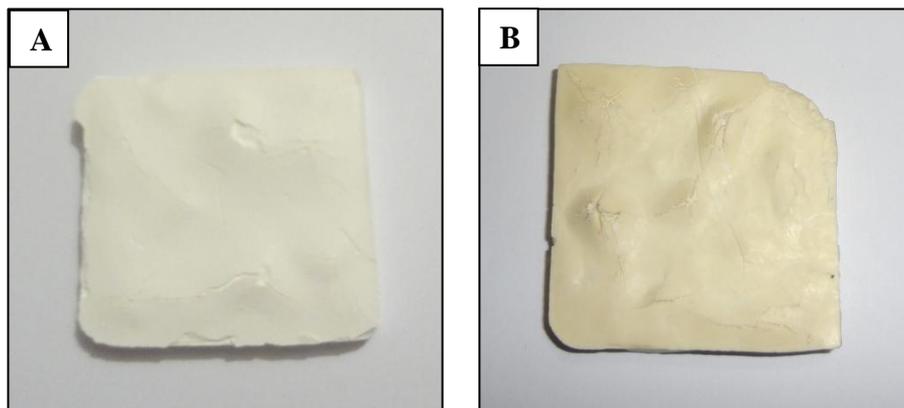


Figura 44. (A) placa após banho maria em água deionizada à 90°C. (B) placa após etapa de sinterização à 1500°C.

No método B, a placa obtida a partir do *feedstock* escolhido foi submetida somente a tratamento térmico e o resultado encontrado foi pior do que para o método A, pois a placa carbonizou na etapa de remoção do ligante, antes de ser submetida a temperaturas elevadas para a sinterização. Na Figura 45 – A é apresentada a placa à verde (constituída de alumina e veículo orgânico) e na Figura 45 – B é o que restou da placa após exposição numa taxa de 0,1°C/min de 23°C à 600°C.

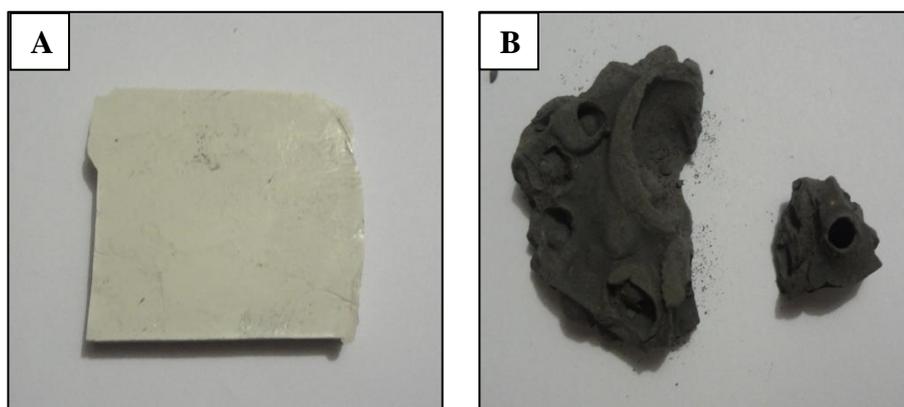


Figura 45. (A) placa à verde e (B) placa após remoção do veículo orgânico.

O resultado encontrado no método A indica que é possível remover o veículo orgânico para o sistema em estudo, porém é necessário fazer ajustes como taxa de aquecimento, temperatura e tempo.

6 CONCLUSÕES

As melhores condições de preparação de TPS em câmara de mistura foram obtidas para as composições com 39%*m/m* de amido, pois foram as que apresentaram o menor torque reométrico e maior flexibilidade. Quando processadas em extrusora reativa, a composição de 39%*m/m* de amido com razão de água deionizada: glicerol de 1:1, foi a que se apresentou mais estável pela análise termogravimétrica e o menor torque reométrico, indicando a menor influência das diferentes velocidades de rotação da rosca durante a sua preparação, sendo então determinado que, para continuação do estudo seria utilizada a mistura 1A produzida a 150 rpm.

A microscopia eletrônica de varredura mostrou que as blendas de TPS/PEBDL apresentaram uma fase dispersa, possivelmente devido à imiscibilidade entre os dois materiais. Isto é adequado para um veículo orgânico, porque durante a etapa de remoção do mesmo, é importante que os materiais sejam retirados da peça de alumina em mais de um estágio para diminuir a possibilidade de ocorrer fraturas. A análise de TGA indicou que as blendas apresentaram boa estabilidade térmica depois de serem produzidas por extrusão reativa e reprocessadas por injeção.

Através das análises de DMA e resistência a tração, concluiu-se que quanto maior a concentração de TPS, menores foram as propriedades de módulo elástico e de perda, bem como resistência à tração e módulo elástico, indicando que o amido termoplástico não pode ser usado como um polímero estrutural. A análise de IF mostrou que a concentração de TPS influenciou na fluidez das blendas, corroborando com os resultados encontrados por DMA. A blenda que apresentou o IF próximo do PEBDL puro e testado nas condições do TPS foi a que continha 30%*m/m* de amido termoplástico e 70%*m/m* de PEBDL.

Os *feedstocks* produzidos com 30%, 40% e 50%*m/m* de TPS com 45%, 50% e 55%*v/v* de alumina apresentaram morfologia homogênea pela análise de MEV. No entanto, quando analisada a viscosidade sob taxa de cisalhamento, os *feedstocks* com 55%*v/v* de alumina não escoram, indicando que o material não teria um bom escoamento durante o processo de injeção para obtenção de peças de alumina. Este comportamento foi confirmado pelo torque reométrico, que determinou que a carga crítica para os veículos orgânicos em estudo foi de 50%*v/v* de alumina. Na etapa de remoção do veículo orgânico, não foi possível determinar uma condição adequada, pois as peças apresentaram falhas. No entanto, foi

possível concluir que o mais adequado é realizar a remoção do veículo orgânico em dois estágios.

De maneira geral, o objetivo proposto foi alcançado, pois foi possível desenvolver um veículo orgânico à base de amido termoplástico com PEBDL, realizou-se a preparação dos *feedstocks* e se determinou a carga crítica de partículas sólidas para o sistema em estudo. Para uma maior investigação sobre a eficiência dos *feedstocks* era necessário obter CDPs por injeção para estudar a remoção do veículo orgânico, porém esta etapa não pode ser concluída, ficando como sugestão para próximos trabalhos. Todavia, é possível confirmar que é TPS pode ser aplicado para a preparação de *feedstocks* com alumina.

7 PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS

Devido as dificuldades encontradas neste trabalho e, principalmente, o entendimento de que o TPS é uma alternativa de material de fonte renovável e biodegradável para ser utilizado na MPI, propõe-se novos estudos, como:

- Investigar e testar métodos de extração do veículo orgânico, química e térmica;
- Investigar novas formulações de veículo orgânico, substituindo o polímero sintético estrutural;
- Testar amidos de outras fontes vegetais;
- Analisar a utilização de ceras como constituinte do veículo orgânico;
- Determinação de parâmetros de injeção para os *feedstocks* obtidos por TPS/PEBDL.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Thummler, F.; Oberacker, R.; Introduction to Powder Metallurgy; British Library Cataloguing-in-Publication Data, **1993**, 332p.
2. German, R. M.; Bose, A.; Injection Molding of Metals and Ceramics; Princeton: New Jersey, **1997**, 413p.
3. Oliveira, R. V. B.; Moldagem de alumina por injeção: estudo das interações entre os componentes e dos processos de remoção dos polímeros, parafina e surfactante em peças com diferentes geometrias. *Tese de Doutorado*. Florianópolis: Programa de Pós-Graduação em Química – UFSC, **2004**.
4. Setsuaki, M.; Kinki, R.; Toshio, I.; et al.; Influence of particle size and aggregation state of alumina on the rheology of a ceramic paste with an organic binder of ethylene-vinyl acetate copolymer and stearic acid; *Ceramics International*. **2012**, vol. 38, 1591.
5. Mannschatz, A.; Muller, A.; Moritz, T.; Influence of powder morphology on properties of ceramic injection moulding feedstocks; *J. European Ceramic Society*. **2011**, vol. 31, 2551.
6. Bonaldi, P. O.; Estudo, Fabricação e Caracterização de Pinças de Biópsia para Endoscopia Flexível Através do Processo de Moldagem de Pós por Injeção. *Dissertação de Mestrado*. Porto Alegre: Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais – PPGEM – UFRGS, **2008**.
7. James, M.; Beau, L.; Boonyongmaneerat, Y.; Comparison study of aqueous binder systems for slurry-based processing; *Materials Science and Engineering*. **2007**, 17.
8. Yua, L.; Deana, K.; Li, L.; Polymer blends and composites from renewable resources; *Progress in Polymer Science*. **2006**, vol. 31, 576.
9. Tang, X.; Alavi, S.; Recent advances in starch, polyvinyl alcohol based polymer blends, nanocomposites and their biodegradability; *Carbohydrate Polymers*. **2011**, vol. 85, 7.
10. Kaseem, M.; Hamad, K.; Deri, F.; Thermoplastic Starch Blends: A Review of Recent Works; *Polymer Science*. **2012**, vol. 54, 165.
11. Van Soest, J. J. G.; Benes, K.; de Wit, D.; Vliegthart, J. F. G.; The influence of starch molecular mass on the properties of extruded thermoplastic starch; *Polymer*. **1996**, vol. 37, 3543.
12. Buléon, A., Colonna, P., Planchot, V., Ball, S.; Starch granules: structure and biosynthesis; *International Journal of Biological Macromolecules*. **1998**, vol. 23, 85.

13. Whistler, R. L.; Bemiller, J. N.; *Carbohydrate Chemistry for Food Scientists*; Eagan Press: Minnesota, **1999**, p. 241.
14. Lourdin, D.; Coignard, L.; Bizot, H.; Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials; *Polymer*. **1997**, vol. 38, 5401.
15. Resende, L. M. M., Estudo Reológico de uma Mistura para Moldagem de Pós por Injeção. *Tese de Doutorado*. Florianópolis: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – UFSC, **2001**.
16. Medeiros, G. A., Estudo de Mistura para a Fabricação de Machos Cerâmicos por Moldagem de Pós por Injeção. *Trabalho de Conclusão de Curso*. Florianópolis: Curso de Graduação em Engenharia de Materiais – UFSC, **2009**.
17. Harima, E., Estudo da Moldagem de Pós de Alumina por Injeção com Ênfase na Formulação e Remoção do Ligante. *Tese de Doutorado*. Florianópolis: Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – UFSC, **2003**.
18. Ourique, P.A., Neto, A. S., Echeverrigaray, S. G., Cruz, R. C. D., Zorzi, J. E.; Effect of processing variables in alumina/organic binders mixtures used in low-pressure injection molding; *Cerâmica*. **2013**, vol. 59, 71.
19. Zorzi, J. E., Perottoni, C. A., Jornada, J. A. H.; Low-pressure injection molding of complex parts of advanced ceramic produced with fine powder; *Cerâmica*. **2004**, vol. 50, 202.
20. Callister, W. D. Jr.; *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*; tradução: Sérgio Murilo Stamile Soares. LTC: Rio de Janeiro, **2008**, p. 705.
21. Souza, R. B.; Desenvolvimento de elementos cerâmicos para uso em dispositivos de inspeção de dutos (PIGS). *Tese de doutorado*. Porto Alegre: Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais – UFRGS, **2010**.
22. Mutsuddy, B. C., Ford, R. G.; *Ceramic Injection Molding*. Chapman & Hall: London, **1995**, p. 367.
23. Encyclopaedia Britannica; *Alumina*, disponível em <http://global.britannica.com.ez45.periodicos.capes.gov.br/EBchecked/topic/17897/alumina> (acesso em 10/07/2014).
24. Da Róz, A. L.; Preparação e caracterização de amidos termoplásticos; *Tese de doutorado*. São Paulo: Área Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais – IFSC-USP, **2004**.
25. Curvelo, A. A. S., Carvalho, A. J. F., Agnelli, J. A. M.; Thermoplastic starch-cellulosic fibers composites: preliminary results; *Carbohydrate Polymers*. **2001**, vol. 45, 183.
26. Averous, F., Bouquillon, N.; Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviors; *Carbohydrate Polymers*. **2004**, vol. 56, 111.

27. Stepto, R. F. T.; Thermoplastic Starch; *Macromolecular Symposia*. **2009**, vol. 279, 163.
28. Richardson, S., Gorton, L.; Characterisation of the substituent distribution in starch and cellulose derivatives; *Analytica Chimica Acta*. **2003**, vol. 497, 27.
29. Freitas, R. A., Paula, R. C., Feitosa, J. P. A., Rocha, S., Sierakowski, M.R.; A rheological description of mixtures of a galactoxiloglucan with high amylose and waxy corn starches; *Carbohydrate polymers*. **2003**, vol. 51, 25.
30. Spier, F.; Efeito dos tratamentos alcalino, ácido e oxidativo nas propriedades de amido de milho. *Dissertação de Mestrado*. Pelotas: Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Agroindustrial – UFPel, **2010**.
31. Soares, R. M. D.; Caracterização parcial de amido em cultivares brasileiros de cevada (*Hordeum vulgare* L.). *Dissertação de Mestrado*. Florianópolis: Curso de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos – UFSC, **2003**.
32. Denardin, C. C., Silva, L. P.; Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas; *Ciência Rural*. **2009**, vol. 39, 945.
33. Schlemmer, D.; Preparação, caracterização e degradação de blendas de poliestireno e amido termoplástico usando glicerol e óleo de buriti (*Mauritia flexuosa*) como plastificantes. *Dissertação de Mestrado*. Brasília: Instituto de Química, Laboratório de Pesquisa em Polímeros – UnB, **2007**.
34. Lindeboom, N. et al.; Analytical, biochemical and physicochemical aspects of starch granule size, with emphasis on small granule starches: a review; *Starch/Stärke*. **2004**, vol. 56, 89.
35. Ferreira, A. M.; Estudo de composições de amidos termoplásticos: extrusão reativa e nanocompósitos com microfibrilas de celulose. *Dissertação de mestrado*. Sorocaba: Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais – UFSCar, **2011**.
36. Gallant, D. J., Bouchet, B., Baldwin, P.M.; Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization; *Carbohydrate Polymers*. **1997**, vol. 32, 177.
37. Xie, F., Halley, P. J., Avérous, L.; Rheology to understand and optimize processibility, structures and properties of starch polymeric materials; *Progress in Polymer Science*. **2012**, vol.37, 595.
38. Hosney, R. C.; *Principios de ciencia y tecnologia de los Cereales*; Acribia: Zaragoza, **1991**, p. 321.
39. Silva, A. H.; Nanocompósitos de amido termoplástico contendo hidróxidos duplos lamelares. *Dissertação de Mestrado*. Curitiba: Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais – UFPR, **2012**.

40. Pérez, S., Baldwin, P. M., Gallant, D. J.; *Structural features of starch granules*; CA: Academic Press: San Diego, **2009**, p. 149-192.
41. Pérez, S., Bertoft, E.; The molecular structures of starch components and their contribution to the architecture of starch granules: a comprehensive review; *Starch – Stärke*. **2010**, vol. 62, 389.
42. Morrison, R. T., Boyd, R. N.; *Organic Chemistry*; Addison-Wesley Iberoamericana: Massachussets, **1990**, p. 1309-1315.
43. Bona, J. C.; Preparação e caracterização de filmes biodegradáveis a partir de blendas de amido com polietileno. *Dissertação de Mestrado*. Florianópolis: Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos – UFSC, **2007**.
44. Peng, L., Zhongdong, L., Kennedy, J.F.; The study of starch nano-unit chains in the gelatinization process; *Carbohydrate Polymers*. **2007**, vol. 68, 360.
45. Lagarrigue, S., Alvarez, G., Cuvelier, G., Flick, D.; Swelling kinetics of waxy maize and maize starches at high temperatures and heating rates; *Carbohydrate Polymers*. **2008**, vol. 73, 148.
46. Koxsel, H., Masetcioglu, T., Kahraman, K., Ozturk, S., Basman, A.; Improving effect of lyophilization on functional properties of resistant starch preparations formed by acid hydrolysis and heat treatment; *Journal of Cereal Science*. **2008**, vol. 47, 275.
47. Jaillais, B., Ottenhof, M. A., Farhat, I. A., Rutledge, D. N.; Outer-product analysis (OPA) using PLS regression to study the retrogradation of starch; *Vibrational Spectroscopy*. **2006**, vol. 40, 10.
48. Ramírez, M. G. L.; Desenvolvimento de Biocompósitos de amido termoplástico reforçados por fibra de coco verde. *Tese de Doutorado*. Curitiba: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal – UFPR, **2011**.
49. Liu, H., Xie, F., Yu, L., Chena, L., Li, L.; Thermal processing of starch-based polymers; *Progress in Polymer Science*. **2009**, vol. 34, 1348.
50. Li, H.; Huneault, M. A.; Comparison of Sorbitol and Glycerol as Plasticizers for Thermoplastic Starch in TPS/PLA Blends; *J. Applied Polymer Science*. **2011**, vol. 119, 2439.
51. Rabello, M.; *Aditivação de Polímeros*; Artliber: São Paulo, **2000**.
52. Mano, E., Mendes, L. C.; *Introdução a Polímeros*; Edgar Blüncher: São Paulo, **2001**.
53. Peacock, A. J.; *Handbook of Polyethylene: structures, properties, and applications*; Marcel Dekker, Inc.: New York, **2000**, p. 538.
54. Ram, A.; *Fundamentals of Polymer Engineering*; Plenum Press: New York, **1997**, p. 264.

55. Poliolefinas – Tabelas de propriedades. Catálogo Braskem, disponível em <http://www.braskem.com.br/catalogo2014junho12/> (acesso em 11/07/2014).
56. Sabetzadeh, M.; Bagheri, R.; Masoomi, M; Effect of corn starch content in thermoplastic starch/low-density polyethylene blends on their mechanical and flow properties; *Journal of Applied Polymer Science*. **2012**, vol. 126, E63.
57. Miranda, V. R.; Carvalho, A. J. F; Blendas compatíveis de amido termoplástico e polietileno de baixa densidade compatibilizadas com ácido cítrico; *Polímeros*. **2011**, vol. 21, 353.
58. Dubey, K. A.; Chaudhari, C. V.; Raje, N.; Panickar, L.; Bhardwaj, Y. K.; Sabharwal, S.; Radiation-Assisted Morphology Modification of LDPE/TPS Blends: A Study on Starch Degradation-Processing-Morphology Correlation; *Journal of Applied Polymer Science*. **2011**, vol. 124, 3501.
59. Phetwarotai, W.; Potiyaraj, P.; Aht-Ong, D.; Characteristics of Biodegradable Polylactide/Gelatinized Starch Films: Effects of Starch, Plasticizer, and Compatibilizer; *Journal of Applied Polymer Science*. **2012**, vol. 126, E162.
60. Xue, T.; Yu, L.; Xie, F.; Chen, L.; Li, L.; Rheological properties and phase transition of starch under shear stress; *Food Hydrocolloids*. **2008**, vol. 22, 973.
61. Xie, F.; Yu, L.; Su, B.; Liu, P.; Wang, J.; Liu, H.; Chen, L.; Rheological properties of starches with different amylose/amylopectin ratios; *Journal of Cereal Science*. **2009**, vol. 49, 371.
62. Tajuddina, S.; Xie, F.; Nicholson, T. M.; Liu, P.; Halley, P. J.; Rheological properties of thermoplastic starch studied by multipass rheometer; *Carbohydrate Polymers*. **2011**, vol. 83, 914.
63. Jagadish, R. S.; Raj, B.; Properties and sorption studies of polyethylene oxide starch blended films; *Food Hydrocolloids*. **2011**, vol. 25, 1572.
64. Jiang, W.; Qiao, X.; Sun, K.; Mechanical and thermal properties of thermoplastic acetylated starch/poly(ethylene-co-vinyl alcohol) blends; *Carbohydrate Polymers*. **2006**, vol. 65, 139.
65. Lyckfeldt, O.; Ferreira, J. M. F.; Processing of porous ceramics by “starch consolidation”; *J. European Ceramic Society*. **1998**, vol. 18, 131.
66. Minatti, J. L.; Santana, J. G. A.; Fernandes, R. S.; Campos, E.; Alumina developed by pre-gelling starch consolidation (PSC); *J. European Ceramic Society*. **2009**, vol. 29, 661.

67. Wang, J.; Yu, L.; Xie, F.; Chen, L.; Li, X.; Liu H.; Rheological properties and phase transition of corn starches with different amylose/amylopectin ratios under shear stress; *Starch – Starke*. **2010**, vol. 62, 667.
68. Vergnes, B.; Villemaire, J. P.; Rheological behaviour of low moisture molten maize starch; *Rheol Acta*. **1987**, vol. 26, 570.
69. Niazi, M. B. k.; Zijlstra, M.; Broekhuis, A. A.; Spray drying thermoplastic starch formulations: Need for processing aids and plasticizers?; *European Polymer Journal*. **2013**, vol. 49, 1861.
70. Gómez, P. P.; Coral, D. F.; Rivera, D. R.; Rivera, A. R.; García, M. R.; Thermo-alkaline treatment. A process that changes the thermal properties of corn starch; *Procedia Food Scienc*. **2011**, vol. 1, 370.
71. Morais, L. C.; Preparação e caracterização de novos materiais de amido e lignin. *Tese de doutorado*. São Carlos: Instituto de Química – USP, **2003**.
72. Soliman, A. A. A.; ElShinnawy, N. A.; Mobarak, F.; Thermal beh Thermal behaviour of starch and oxidized starchaviour of starch and oxidized starch; *Thermochimica Acta*. **1997**, vol. 296, 149.
73. Cassu, S. N.; Felisberti, M. I.; Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas; *Química Nova*. **2005**, vol. 28, 255.
74. Ornaghi, F. G.; Nanocompósitos TPU/OMMT: processamento reativo e caracterização. *Dissertação de mestrado*. Porto Alegre: Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais – UFRGS, **2013**.
75. Oromiehie, A. R.; Lari, T. T.; Rabiee, A.; Physical and thermal mechanical properties of corn starch/LDPE composites; *Journal of Applied Polymer Science*. **2013**, vol. 127, 1128.
76. Xie, F.; Yu, L.; Chen, L.; Li, L.; A new study of starch gelatinization under shear stress using dynamic mechanical analysis; *Carbohydrate Polymers*. **2008**, vol. 72, 229.