

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
DEPARTAMENTO DE PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS

KAIRIN CRISTINE RIBEIRO

OBTENÇÃO DE COMPOSTOS DE POLIPROPILENO COM PECTINA CÍTRICA

PONTA GROSSA

2014

KAIRIN CRISTINE RIBEIRO

OBTENÇÃO DE COMPOSTOS DE POLIPROPILENO COM PECTINA CÍTRICA

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa como avaliação parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais.

Orientador: Prof. Dr Luís Antonio Pinheiro.
Co-orientador (a): Prof^a. Dr(a) Rosilene Aparecida Prestes.

PONTA GROSSA

2014

Ficha Catalográfica
Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG

Ribeiro, Kairin Cristine
R482 Obtenção de compostos de polipropileno
 com pectina cítrica/ Kairin Cristine
 Ribeiro. Ponta Grossa, 2014.
 84f.

 Dissertação (Mestrado em Engenharia e
 Ciência de Materiais - Área de
 Concentração: Desenvolvimento e
 Caracterização de Materiais), Universidade
 Estadual de Ponta Grossa.

 Orientador: Prof. Dr. Luís Antonio
 Pinheiro.

 Coorientadora: Profª Drª Rosilene
 Aparecida Prestes.

 1.Pectina cítrica comercial.
 2.Polipropileno. 3.Mistura polimérica.
 4.Nanopartícula. I.Pinheiro, Luís Antonio.
 II. Prestes, Rosilene Aparecida. III.
 Universidade Estadual de Ponta Grossa.
 Mestrado em Engenharia e Ciência de
 Materiais. IV. T.

CDD: 620.192

KAIRIN CRISTINE RIBEIRO

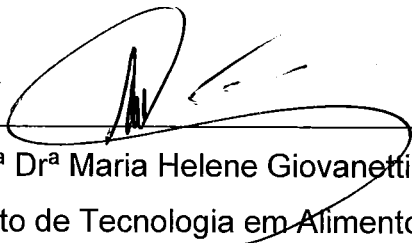
**OBTENÇÃO DE COMPOSTOS DE POLIPROPILENO COM PECTINA
CÍTRICA**

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em Engenharia e
Ciência de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa, Área de
Concentração Desenvolvimento e Caracterização de Materiais.

Ponta Grossa, 15 de agosto de 2014.



Prof. Dr. Luís Antonio Pinheiro – Orientador
Departamento de Engenharia de Materiais – UEPG/PR.



Profª Drª Maria Helene Giovanetti Canteri
Departamento de Tecnologia em Alimentos – UTFPR/PG



Prof. Dr. Benjamim de Melo Carvalho
Departamento de Engenharia de Materiais – UEPG/PR

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus que me capacitou e deu força para chegar até aqui. Sem Ele, eu não seria capaz. Obrigada, meu Senhor!

Aos meus orientadores, o casal mais querido da UEPG, Prof^o Luís Antonio e Prof^a Rosilene, que têm me ajudado sem medir esforços nas pesquisas e nas práticas. Aos professores Adriane Bassani Sowek e Selaucio Vurobi Junior pela disposição em me ouvir e orientar em detalhes do trabalho e da vida de pós graduanda.

A empresa CPKelco e Braskem por cederem os materiais da pesquisa. A CAPES/CNPq que contribuiu com bolsa parcial para produção deste trabalho.

Aos técnicos dos laboratórios da UEPG, Dirceu e Milton pelo auxílio nos ensaios realizados, à equipe do laboratório da UTFPR (Ponta Grossa) Marcela, Wesley, Guilherme, Maria Jara, Fernanda, Sabrina, Caio, Eduardo, meus sinceros agradecimentos pela ajuda, companhia e risadas! Às meninas de iniciação científica Livia e Thaís, que muito contribuíram para a pesquisa e principalmente por sua amizade. E a equipe do laboratório de caracterização de materiais da UFSCar, a Dr^a Carolina Morelli e Dr. Fernando Passareli pelo auxílio com ensaios reológicos e mecânicos; a Eliane, técnica dos laboratórios de Engenharia Industrial Madeireira da UFPR, muito prestativa em todos os momentos.

Aos meus colegas e muito amigos do mestrado, Carlinhos, Aline e Nayana, Raysa, Giovany pelos grupos de estudo, companhias, risadas e afins! Muito obrigada! E principalmente aos meus pais, a minha irmã Sâmela e aos meus amigos que me deram muitas alegrias e me aguentaram nos momentos difíceis.

Muito obrigada por me incentivarem sempre! Amo muito vocês!

Ao Senhor Deus,

“Porque dEle e por Ele, e para Ele, são todas as coisas; glória, pois, a Ele eternamente. Amém.”

Romanos 11:36

RESUMO

Os estudos baseados na mistura de polímeros sintéticos com polímeros naturais têm se intensificado nos últimos tempos. A ideia de usar polissacarídeos em nano ou micro escala junto com poliolefinas é a novidade deste trabalho. Foram preparadas três composições de polipropileno e pectina cítrica comercial em proporções de 1, 3 e 5%. Foi utilizado um agente compatibilizante, o polipropileno grafitizado com anidrido maleico para favorecer a interação entre partículas naturais e as sintéticas. A obtenção de partículas em escala nanométricas de pectina foi feita partir de moagem em moinho coloidal e chegou próxima da faixa de 100nm, pois as partículas atingiram escalas em torno de 300nm. A análise estrutural feita por infravermelho e difração de raios-X demonstrou que houve interação entre o anidrido maleico e a pectina apesar dos aglomerados de partículas hidrofílicas que foram percebidos através da microscopia eletrônica de varredura. Também a partir dos dados de difração de raios-X, a presença de cristais de açúcares foram detectados, que por colorimetria podem ter se caramelizado devido temperaturas de processamento estarem próximas de 200°C. A partir dos dados mecânicos, é possível perceber que a pectina teve um efeito plastificante no polímero sintético, corroborando com dados reológicos e com os testes termogravimétricos, considerando que quanto maior adição de partículas, maior a estabilidade térmica do polímero sintético.

Palavras chave: pectina cítrica comercial, polipropileno, mistura polimérica, nanopartícula.

ABSTRACT

Researches based on the mixture of synthetic with natural polymers have intensified in recent times. The idea of using polysaccharides nano or micro level with polyolefins is the new of this work. Three compositions of polypropylene and commercial citrus pectin was prepared in proportions of 1, 3 and 5%. A coupling agent was used, the graphitized polypropylene with maleic anhydride to advance interaction between natural and synthetic particles. The obtaining of particles in nanometric scale pectin was made from colloid mill grinding. Some particles arrived near 100nm and majority the particles reached scales around 300nm. The structural analysis by X-ray diffraction and Fourier transform infrared spectroscopy demonstrated an interaction between maleic anhydride and pectin despite clusters of hydrophilic particles that were seen by scanning electron microscopy. In the X-ray diffraction, the presence of crystals of sugars were detected. These crystals may have caramelized because processing temperatures are close to 200°C and were detected by colorimetry. Based on the mechanical data, it is possible realize that pectin had a plasticizing effect on the synthetic polymer, corroborating the rheological data and thermogravimetric tests, considering that the addition of higher amount of particles produces more thermal stability of the synthetic polymer.

Keywords: commercial citrus pectin, polypropylene, polymer blend, nanoparticle.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Polimerização do propileno.....	18
Figura 3.2 - Configurações de Taticidade.....	19
Figura 3.3 - Classificação de polímeros biodegradáveis.....	22
Figura 3.4 - Estrutura de ácido poligalacturônico.....	25
Figura 3.5 - Estrutura da parede celular vegetal.....	25
Figura 3.6 - Tipos de compósitos reforçados com fibras.....	29
Figura 3.7 - Esquema de um compósito laminado.....	31
Figura 3.8 - Esquema da intercalação dos reforços em uma matriz polimérica.....	32
Figura 3.9 - Esquema da reação de esterificação entre a superfície celulósica e o anidrido maleico.....	36
Figura 4.1 – Moinho Coloidal.....	39
Figura 4.2 - Perfil de rosca utilizado na extrusão.....	40
Figura 4.3 - Gráfico esquemático de uma difração de raios X.....	42
Figura 4.4 – Representação do sistema colorimétrico CIELAB1976.....	44
Figura 5.1 - Distribuição de Potencial Zeta.....	46
Figura 5.2 - Difratoograma de raios X para a pectina comercial e pectina tratada.....	47
Figura 5.3 - Difratoograma de raios X para as amostras estudadas.....	48
Figura 5.4 - Espectroscopia de infravermelho transformada de Fourier.....	51
Figura 5.5 - Espectroscopia de infravermelho transformada de Fourier: pectina.....	52
Figura 5.6 - Dados de termogravimetria (TGA) para a pectina.....	53
Figura 5.7 - Dados da derivada da termogravimetria (DTGA) para a pectina.....	53
Figura 5.8 - Representação gráfica do cruzamento de retas tangentes.....	54
Figura 5.9 - Curvas termogravimétricas para as amostras. (a); Aumento da região de maior perda de massa (b).....	55
Figura 5.10 - Curvas termogravimétricas para as amostras.....	55
Figura 5.11 - Dados do comportamento mecânico das amostras.....	57
Figura 5.12 - Aparência dos corpos de prova após ensaio de tração. Amostras com 1% pectina (a); amostras com 3% pectina (b) e amostras com 5% de pectina (c) ..	59
Figura 5.13 - (a) Corpo de prova (CP) com 3% de pectina; (b) CP com 5% de pectina. (c) CP com 3% e 5% de pectina, respectivamente.....	59
Figura 5.14 - Dados mecânicos de ensaio de impacto.....	60
Figura 5.15 - Micrografias de MEV para as amostras com 1% de pectina (a); com 3% de pectina (b); com 5% de pectina (c) e PP puro (d).....	61
Figura 5.16 - Micrografia de MEV. Amostras com 5% de pectina. (a) Aumento de 1000 vezes; (b) Aumento de 2400 vezes.....	62
Figura 5.17 - Micrografia de MEV para amostra com 1% de pectina. (a) Escala 500nm; (b) Escala 5µm.....	63
Figura 5.18 - Imagem dos corpos de prova com 1, 3 e 5 % de pectina, da esquerda para a direita.....	65

Figura 5.19 - Curvas módulo de armazenamento em cisalhamento e módulo de perda em cisalhamento em função da frequência para: (a) PP puro; (b) mistura com 1% de pectina; (c) mistura com 3% de pectina e (d) mistura com 5% de pectina.....	66
Figura 5.20 - Gráfico esquemático de análise reológica.	67
Figura 5.21 - Pontos de cruzamento de G' e G''	67
Figura 5.22 - Viscosidade complexa (η^*) versus frequência (ω).	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Dados do polipropileno isotático.....	20
Tabela 4.1 - Perfil de temperatura usado na extrusora.	39
Tabela 4.2 - Composições preparadas.....	40
Tabela 4.3 - Perfil de temperatura da injeção.....	41
Tabela 5.1 - Dados Potencial Zeta para tamanho de partícula.	47
Tabela 5.2 - Dados de cristalinidade.	49
Tabela 5.3 - Temperatura de início da perda de massa (T_{onset}) e temperatura de pico (T_{pico})	55
Tabela 5.4 - Dados de Ensaio Mecânicos.	57
Tabela 5.5 - Dados de colorimetria.....	64
Tabela 5.6 - Dados do Cruzamento do G' e G''	68

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Å	Angstrom
Aa	Área amorfa
ABIPLAST	Associação Brasileira da Indústria do Plástico
Ac	Área cristalina
Al ₂ O ₃	Óxido de alumínio
ASTM	American Society for Testing and Materials (Sociedade Americana para Testes e Materiais)
CIELAB	Commision Internationale L'Eclairage (Comissão Internacional de Iluminação)
DMM	Distribuição de massa molar
DRX	Difração de raios-X
DTGA	Derivada da termogravimetria
EPDM	Borracha de etileno-propileno-dieno
Fe ₂ O ₃	Óxido de ferro III
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy (espectroscopia do infravermelho de Fourier)
G	Grama
G'	Módulo de armazenamento em cisalhamento
G''	Módulo de perda em cisalhamento
GC	Grau de cristalinidade
HM	High methoxyl (alta metoxilação)
HMF	Hidroximetilfurfural
IPN	Interpenetrating networks (reticulado interpenetrantes)
IUPAC	Internacional Union of Pure and Applied Chemistry (União Internacional da Química Pura e Aplicada)
kJ	Quilo Joules
L/D	Comprimento/diâmetro
LM	Low methoxyl (baixa metoxilação)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MM	Massa molar
MPa	Mega Pascal

mV	Milivolts
nm	Nanômetros
PC	Polycarbonato
PE	Polietileno
PHA	Polihidroxialcanoato
PHB	Poli 3-hidroxibutirato
PHBV	Poli (hidroxibutirato-co-valerato)
PHV	Poli 3-hidroxivalerato
PLA	Poli lactato
PP	Polipropileno
PP-g-AM	Polipropileno grafitizado com anidrido maleico
PPi	Polipropileno isotático
PVC	Policloreto de vinila
rpm	Rotações por minuto
T _g	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise termogravimétrica
T _{onset}	Temperatura de início da degradação
ZnO	Óxido de zinco
η^*	Viscosidade complexa
ω	Frequência de deformação

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	15
2. OBJETIVOS.....	17
2.1. OBJETIVO GERAL:.....	17
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS:	17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1 POLIPROPILENO	18
3.2. BIOPOLÍMEROS	21
3.2.1. Pectina	24
3.3. MISTURAS POLIMÉRICAS (BLENDAS E COMPÓSITOS)	26
3.4. NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS.....	31
3.5. COMPATIBILIZAÇÃO	34
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	38
4.1. MATERIAIS:	38
4.2. MÉTODOS:	38
4.2.1. Processamento das partículas de pectina:.....	38
4.2.2. Processamento das misturas:.....	39
4.2.3. Caracterização das partículas de pectina.....	41
4.2.4. Preparo das misturas.....	41
4.2.5. Difração de raios X	42
4.2.6. Espectroscopia de infravermelho.....	42
4.2.7. Análise térmica	43
4.2.8. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	43
4.2.9. Colorimetria.....	43
4.2.10. Análises Mecânicas	44
4.2.11. Análise Reológica	44
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	46
5.1. POTENCIAL ZETA:.....	46
5.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	47
5.3. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO	49
5.4. ANÁLISE TÉRMICA	52
5.5. ANÁLISE MECÂNICA	56

5.6. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	61
5.7. COLORIMETRIA	63
5.8. ANÁLISE REOLÓGICA	65
6. CONCLUSÃO	70
REFERÊNCIAS	71
ANEXO A – Folha de dados pectina.	78
ANEXO B – Folha de dados polipropileno.	81
ANEXO C – Imagens de MEV (extras).....	83

1. INTRODUÇÃO

Uma das maneiras de misturar materiais poliméricos é por meio dos materiais compósitos, que consistem em duas ou mais classes de materiais, sendo uma matriz polimérica e uma segunda fase dispersa. O intuito dessas misturas poliméricas é melhorar as propriedades e aplicações de alguns polímeros como polipropileno, polietileno, poliestireno, entre outros^{1 2}.

O polipropileno (PP) é um dos polímeros termoplásticos mais usados pela indústria, com uma vasta diversidade de aplicações que incluem embalagens rígidas e flexíveis, descartáveis, tubos e produtos injetados, para os mais variados usos³.

Tal mistura de materiais poliméricos tem atraído à atenção dos pesquisadores e industriais, pois materiais em que a fase dispersa tem pelo menos uma das dimensões em escala nanométrica, os chamados nanocompósitos, têm proporcionado melhorias em propriedades de barreira, flamabilidade, propriedades óticas e elétricas e essas são algumas das vantagens em produzi-los^{4 5}.

Estudos vêm sendo desenvolvidos relacionados à adição de polímeros naturais em matrizes sintéticas poliméricas. O aproveitamento de fibras naturais agrega interesse maior de pesquisadores e indústrias visto possibilitar a obtenção de fortes efeitos de reforço com uma fração pequena de carga^{6 7}.

Silva, R. *et al* explicam que, além do aproveitamento, uma das vantagens em se produzir misturas de polímeros sintéticos com naturais é apelo ambiental, em razão da enorme variedade de espécies possíveis de serem pesquisadas. Muitas dessas fibras vegetais ocorrem espontaneamente na natureza, outras são cultivadas como atividade agrícola e ainda há aquelas geradas como resíduos, principalmente, pela agroindústria, sendo todos recursos renováveis⁸.

A partir destes agro recursos, pesquisadores vêm extraindo outros componentes da família de polímeros biodegradáveis naturais que são os polissacarídeos e as proteínas extraídas de fontes renováveis. A celulose, muito utilizada como reforço em nanocompósitos, está inclusa na classe de produtos lignocelulósicos. Outra classe de polissacarídeo explorada é o amido plastificado, também chamado de amido termoplástico. Porém, sua desvantagem é a forte característica hidrofílica e baixa propriedade mecânica comparada a polímeros

convencionais. Para melhorar suas propriedades, costuma-se associar o amido a outros compostos^{7 9}.

Moreira *et al.* produziram blendas de amido termoplástico com pectina concluindo que, quanto maior o teor do amido, maior a elongação e menores os valores de resistência à tração e módulo elástico¹⁰.

A respeito da pectina é possível inferir sobre seu vasto uso na indústria alimentícia e de cosméticos, principalmente como gelificante, estabilizante e agente espessante. Além disso, pode ser usada em adesivos, espumas e plastificantes, materiais para implantações biomédicas e modificador de superfície para aplicações médicas^{11 12}.

Alves *et al* produziram filmes biodegradáveis com pectina e kappa-carragena encontrando ótimas propriedades de barreira à água e a gases. Outro exemplo produzido por Fishman *et al* foi com filmes de pectina e amido plastificados com glicerol, que apresentaram excelentes propriedades mecânicas^{13 14}.

Existe uma minoria de trabalhos de pesquisa que descrevem características de uma mistura polimérica de uma poliolefina e o polímero de origem vegetal, a pectina. O intuito desse trabalho é explorar novas frentes de pesquisa e trabalho descrevendo a caracterização de uma mistura polimérica de polipropileno e pectina cítrica comercial. Outra inovação desse trabalho é o modo de obtenção de partículas em nanoescala. Tal método consiste em cisalhamento mecânico das partículas por meio de um moinho coloidal. Para melhor interação entre a matriz polimérica sintética e o polímero natural, o agente de acoplamento a ser usado é polipropileno grafitizado com anidrido maleico.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL:

Desenvolver uma mistura polimérica de polipropileno com pectina cítrica comercial em presença do agente de acoplagem, polipropileno grafitizado com anidrido maleico.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- Processar mecanicamente as partículas de pectina;
- Caracterizar essas partículas fisicamente através de Potencial Zeta, estruturalmente através difração de raios-X e espectroscopia de infravermelho e termicamente através de termogravimetria;
- Caracterizar das misturas poliméricas através de análise estrutural, térmica, microscópica, colorimétrica, mecânica e reológica.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

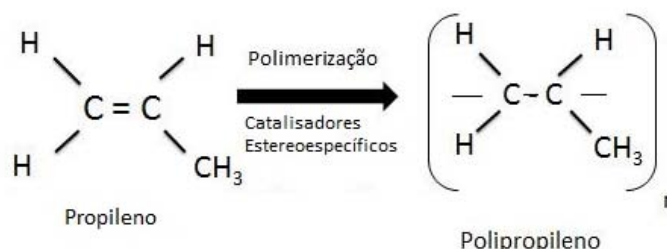
3.1 POLIPROPILENO

De acordo com a União Internacional da Química Pura e Aplicada (Internacional Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC), os polímeros são uma grande classe de materiais constituídos de muitas moléculas pequenas, chamados monômeros, ligados entre si para formar longas cadeias conhecidas por macromoléculas. Um polímero típico pode apresentar dezenas de milhares de monômeros, por isso são chamados de monômeros¹⁵.

Dados da Associação Brasileira da Indústria do Plástico (ABIPLAST) indicam que o consumo aparente de resinas termoplásticas cresceu 4% no Brasil entre 2011 e 2012. O polipropileno é a principal resina consumida no país, representando mais de ¼ do consumo nacional. Segundo o relatório anual de sustentabilidade da Braskem (2010/2011), a principal aplicação do polipropileno é na indústria alimentícia¹⁶.

O polipropileno (PP) pertence à família das poliolefinas sendo obtido pela polimerização do monômero propileno (ou propeno), utilizando-se de sistemas catalíticos estereoespecíficos. O polipropileno homopolímero, por exemplo, é um termoplástico semicristalino obtido a partir da polimerização do monômero propeno na presença de catalisadores tais como Ziegler-Natta ou os metalocênicos. Na Figura 3.1, está representado o esquema na polimerização do monômero propileno¹⁷.

Figura 3.1 - Polimerização do propileno.

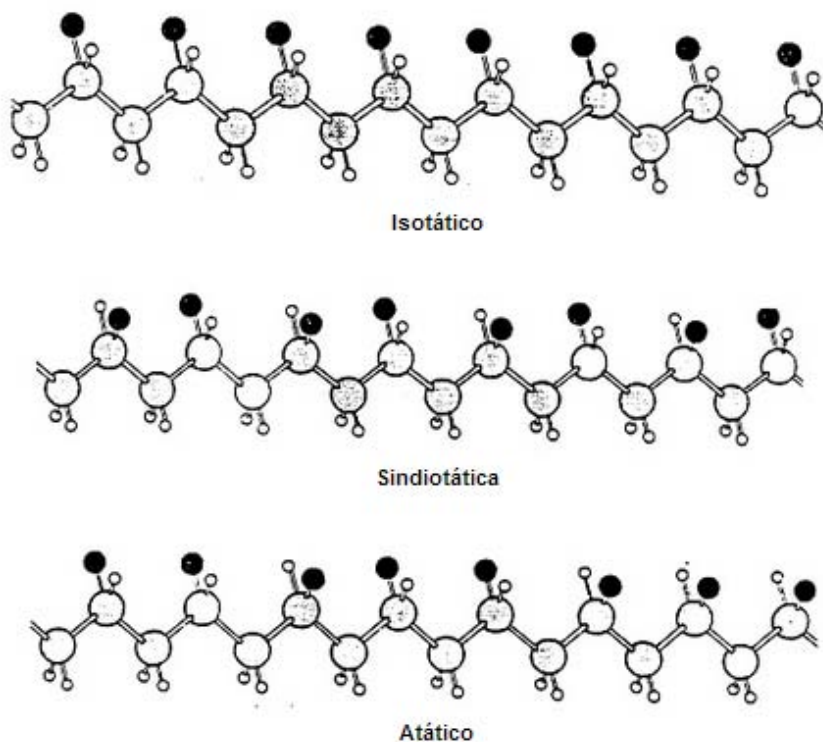


Fonte: Adaptado de CANEVAROLO JR S. V. Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2ª Edição. São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2006.

Dando continuidade ao trabalho de Ziegler, da Alemanha, Natta conseguiu a aplicação industrial do polipropileno em larga escala a partir de 1957 com o desenvolvimento dos catalisadores citados acima, Ziegler-Natta. A produção comercial começou em 1957 e uso de polipropileno tem apresentado um forte crescimento a partir desta data. A versatilidade do polímero, a capacidade de se adaptar a uma ampla gama de métodos de fabricação e aplicações, tem proporcionado ao PP uma série de materiais alternativos e infinidade de aplicações¹⁸.

Quando polimerizado, ocorre a formação de um átomo de carbono assimétrico, que pode dar origem às três seguintes configurações: isotática com grupos metila estão dispostos do mesmo lado da cadeia; sindiotática quando o grupo metila se apresenta numa sucessão regular e alternada em relação ao plano da cadeia e atática quando o grupo metila está distribuído aleatoriamente em relação ao plano da cadeia. Esses três tipos de configurações podem ser observados na Figura 3.2^{17 18}.

Figura 3.2 - Configurações de Taticidade.



Fonte: Adaptado Plastipédia. Disponível em <www.plastipedia.co.uk>. Acesso em: 18 de fev. 2013.

O PP é um dos mais leves termoplásticos, com densidade aproximada de $0,9\text{g/cm}^3$ e, devido a sua alta resistência em relação ao peso, é um dos mais rígidos entre as poliolefinas. Tem a maior temperatura de fusão ($160 - 170^\circ\text{C}$) de todos os termoplásticos *comoditties* e a melhor resistência ao calor que outros termoplásticos de baixo custo. Apresenta ótima resistência química incluindo resistência à maioria dos solventes orgânicos exceto para fortes agentes oxidantes. O polipropileno está disponível nos mais variados índices de fluidez desde 0,3 até acima de $100\text{g}/10\text{min}$ sendo facilmente reciclável. Pode ser processado em muitos métodos, como injeção, moldagem por sopro, extrusão, extrusão por filme e por molde, termoformagem²².

O polipropileno comercial, o PP isotático (PPi) tem uma cristalinidade média de 60%, ou seja, com duas fases, uma amorfa e uma cristalina. A cadeia do PPi é linear com um radical metila presente em cada mero de uma forma espacial ordenada. A presença do radical de forma ordenada favorece que as cadeias da fase cristalina se empacotem helicoidalmente. A fase amorfa, por não ter ordem, tem conformação aleatória em novelo. Assim as cadeias de PPi no estado sólido tem duas conformações: helicoidal para a fase cristalina e novelo para a fase amorfa^{17 19}.

A Tabela 3.1 apresenta alguns dados do polipropileno isotático. Outras informações técnicas do polipropileno podem ser encontradas no Anexo B.

Tabela 3.1 - Dados do polipropileno isotático.

PP Isotático	
Densidade (g/cm^3)	0,9
Módulo Elástico (MPa)	16,5
Tensão de Impacto (kJ/m^2)	16
Opacidade (%)	85
Cristalinidade	40 – 60
$T_{\text{fusão}} (^\circ\text{C})$	163

Fonte: Adaptado de BRYDSON, J. *Plastics Materials*. 7ª Ed. Londres .Butterworth Heinemann. 1999.

A cristalinidade do polipropileno cresce de acordo com a estereoregularidade da estrutura molecular. Estruturas atáticas são predominantemente amorfas. As cadeias do polipropileno apresentam formato

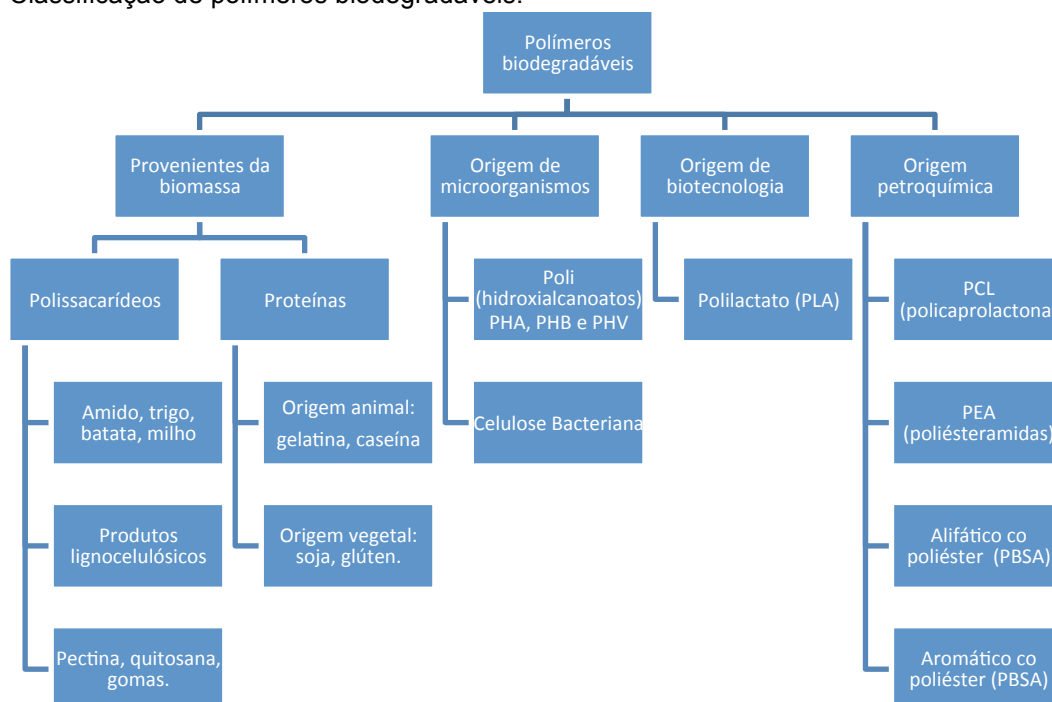
helicoidal, à medida que se cristalizam devido à presença do grupo metil na estrutura do polímero. As hélices se dobram para formar as lamelas, estruturas finas e ordenadas e seu tamanho irá depender da temperatura de cristalização e do processamento empregado. As lamelas crescem radialmente formando os esferulitos, estruturas esféricas para fora a partir de um núcleo central, conectadas por regiões amorfas (irregularidades na cadeia polimérica) chamadas de pontos de ancoramento²².

3.2. BIOPOLÍMEROS

Os biopolímeros são materiais poliméricos classificados estruturalmente como poliésteres, polissacarídeos ou poliamidas. Geralmente, são provenientes de uma fonte de carbono renovável, o qual pode ser um carboidrato derivado de plantios comerciais, como por exemplo, cana de açúcar, milho, batata, plantas oleaginosas como soja, girassol, entre outras²³.

Para serem chamados de biopolímeros, essas substâncias apresentar características biodegradáveis, ou seja, capaz de ser facilmente decompostos por ação de micro-organismos. Na Figura 3.3, está demonstrada a classificação dos polímeros biodegradáveis sendo as três primeiras colunas provenientes de fontes renováveis, e a quarta coluna, proveniente de fontes fósseis⁹.

Figura 3.3 - Classificação de polímeros biodegradáveis.



Fonte: Adaptado de Averous, L., Boquillon, N. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. Carbohydrate Polymers, vol.56, p 111 – 122, 2004.

O primeiro grupo são os obtidos da biomassa, por fracionamento. A partir deste agro recurso, pesquisadores vêm extraindo outros componentes da família de polímeros biodegradáveis, os polissacarídeos e as proteínas⁷.

Os polissacarídeos são polímeros naturais, os quais podem ser constituídos de um único ou de diferentes tipos de monossacarídeos. Amido, goma, pectina, e produtos lignocelulósicos são exemplos de polissacarídeos extraídos respectivamente de tubérculos, sementes, frutos e vegetais. A quitosana e o alginato são extraídos, respectivamente de animais crustáceos e algas de espécies específicas. Sua aplicação tem sido muito ampla nas áreas de alimentos, biomédica, farmacêutica e de cosméticos. Na área alimentícia, a grande maioria é utilizada como estabilizante e espessante. Os polissacarídeos de algas são utilizados como agentes geleificantes²⁸.

A celulose é muito utilizada como reforço em nanocompósitos, incluída na classe de produtos lignocelulósicos. A desvantagem do uso dessas microfibrilas ou nanowhiskers de celulose é que sua produção apresenta um custo razoável, uma degradação a temperaturas próximas de 230 °C e sua baixa dispersão na matriz polimérica^{7 9}.

De acordo com um levantamento feito por Donini *et al*, a celulose bacteriana é um biopolímero bastante promissor. Muito utilizada para a área biomédica, é obtida de rotas de biossíntese por meio de bactérias de alguns gêneros como: *Gluconacetobacter*, *Rhizobium*, *Sarcina*, *Agrobacterium*, *Alcaligenes*.²⁰ Esta forma de obtenção torna a celulose bacteriana livre de impurezas além de diminuir o custo final do produto. Os pesquisadores Zhijiang e Guang²¹ também concluíram que a celulose bacteriana associada a outros biopolímeros, como colágeno, apresenta ótimas propriedades mecânicas.

Outra classe de polissacarídeo explorada é o amido plastificado, também chamado de amido termoplástico. É assim chamado, pois em condições específicas como energia térmica, emprego de cisalhamento e plastificantes permitem uma desestruturação do grão e a formação de uma fase homogênea quando fundido. Isto permite que seu processamento ocorra em equipamentos de extrusão e injeção como outros polímeros *commodities* e de engenharia. Sua desvantagem é a forte característica hidrofílica e baixa propriedade mecânica comparada a polímeros convencionais^{7 9}.

Para melhorar essas fragilidades, costuma-se associar o amido a outros compostos, como um estudo feito por Moreira *et al*, a produção de blendas de amido termoplástico com pectina, concluindo que quanto maior o teor do amido, maior a elongação e menores os valores de resistência a tração e módulo elástico¹⁰.

O segundo grupo são os poliésteres. O termo polihidroxialcanoato (PHA) é usado para uma família de poliésteres acumulados por diversas bactérias na forma de grânulos intracelulares de reserva de carbono, energia e equivalentes redutores. São completamente biodegradáveis em ambiente micro biologicamente ativo. Podem ser biosintetizados por bactérias quando há excesso de carbono e limitação de pelo menos um nutriente necessário a multiplicação das células (nitrogênio, fósforo, magnésio, ferro, entre outros). Estes polímeros tem despertado grande interesse comercial, pois são termoplásticos biodegradáveis e sintetizados a partir de materiais primas renováveis. Suas propriedades são próximas de polímeros convencionais, porém essas propriedades e aplicações dependem de sua composição monomérica e da natureza química da matéria- prima oferecida como fonte de carbono à bactéria que produzirá o PHA. Tais propriedades podem ser termoplásticas ou elastoméricas, que diferenciará sua aplicação. Dessa forma, há grande potencial para produzir PHA bacterianos com diferentes composições e

propriedades diversas. Os PHA's mais conhecidos são poli (3-hidroxibutirato) (PHB), poli (3-hidroxivalerato) (PHV) e poli (hidroxibutirato-co-valerato) (PHBV) todos produzidos a partir de bactérias^{25 26}.

O terceiro grupo são biopolímeros provenientes de fontes químicas, polilactato (PLA) é um poliéster produzido por síntese química a partir de ácido láctico por fermentação bacteriana na glucose extraída no milho, como uso potencial em embalagens⁷.

Estudos feitos por Bledzka e Jaszkievicza²⁷, demonstraram que biocompósitos com matriz de PHVB e PLA demonstraram claramente melhoras nas propriedades mecânicas de compósitos com matriz de polipropileno. Além do aumento típico de rigidez, um aumento significativo na resistência (> 50%) e uma melhora notável da resistência ao impacto (> 250%) foram observados. Isso comprova o fato que os biopolímeros podem ser alternativos para substituição de polímeros convencionais em certas aplicações.

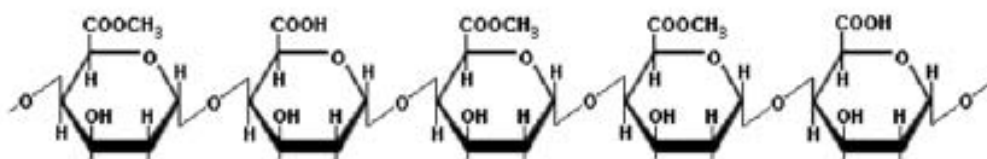
O quarto grupo são totalmente sintetizados por processos petroquímicos. São polímeros sintéticos e biodegradáveis⁹. A partir de um estudo feito por Borschiver *et al*, as aplicações dos biopolímeros são muito amplas e estão em desenvolvimento constante tanto em área nanotecnológica, medicinal e alimentícia²⁴. A principal matéria prima utilizada para a produção de biopolímeros tem sido a celulose, com destaque também para o trigo, amido³⁰.

3.2.1. Pectina

A pectina pertence a uma família de oligossacarídeos e polissacarídeos com características comuns, mas muito diversificada em sua estrutura fina. Os polissacarídeos pécticos são um grupo de polímeros que contém resíduos do homopolímero ácido galacturônico ligado em α (1→4), com grau variável de grupos carboxilas metil-esterificados¹¹.

Em 1934, as pectinas cítricas foram reconhecidas como cadeias lineares de ácido galacturônico (Figura 3.4). Desde então, evidenciou-se que a pectina é uma molécula altamente complexa e o recente grande desafio é acomodar toda informação disponível em um único modelo estrutural¹².

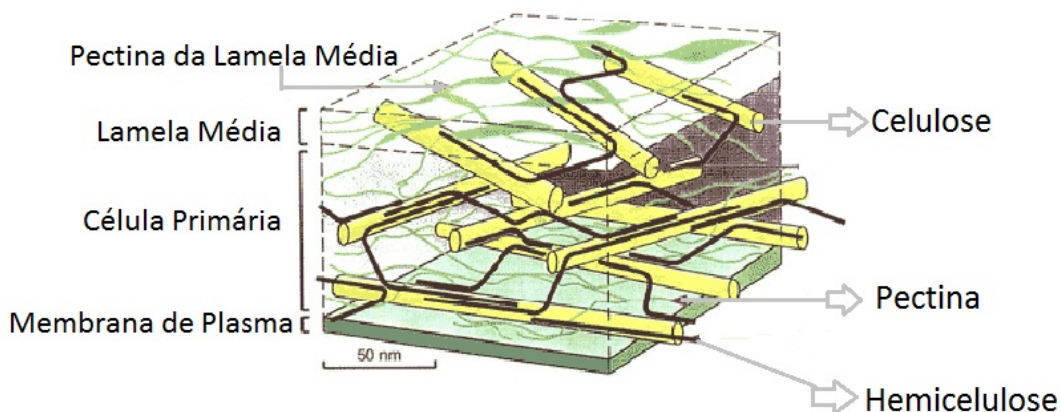
Figura 3.4 - Estrutura de ácido poligalacturônico.



Fonte: Adaptado de CANTERI, M.H.G. Caracterização comparativa entre pectinas extraídas do pericarpo de maracujá-amarelo (*Passiflora edulis* f. *flavicarpa*). Tese (Doutorado em Tecnologia em Alimentos), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

Esses polissacarídeos são em sua maioria componente das células primárias de vegetais superiores. Entre as paredes primárias de células vizinhas encontra-se uma estrutura denominada lamela média, formada por moléculas de pectina, unidas por meio de ligações cruzadas, com camadas de cadeias de homogalacturonana depositadas subsequentemente em pectinas de células opostas. Na Figura 3.5, é possível observar a estrutura da parede celular de um vegetal^{29 31}.

Figura 3.5 - Estrutura da parede celular vegetal.



Fonte: Adaptado de International Pectin Producers Association – IPPA - What is Pectin? Disponível em: <http://www.ippa.info/what_is_pectin.htm>. Acesso em 20 de fev. 2014.

A maior fonte de pectina comercial tem sido os resíduos de frutas cítricas. O polímero é extraído em condições ácidas, precipitado e então transformado em pó de acordo com as necessidades para as quais a pectina será usada¹⁰.

As frutas cítricas possuem paredes celulares que contêm uma grande variedade de polissacarídeos. Os polissacarídeos são formas de armazenamento de açúcares. Nas plantas, o principal polissacarídeo estrutural é a

celulose e as paredes celulares também contém dois outros tipos de polissacarídeos, as pectinas e as hemiceluloses³⁶.

Comparativamente, os valores de massa molar de pectinas são menos elevados que os da celulose ou do amido. Os valores citados na literatura variam entre 20.000 a 360.000 g/mol e as amostras comerciais entre 35.000 a 120.000 g/mol^{12 29}. Sua estrutura molecular complexa é modificada por alterações químicas e enzimáticas decorrentes dos metabolismos dos vegetais em que fazem parte. O teor de ácido galacturônico na cadeia se encontra geralmente acima de 75% enquanto o grau de metil esterificação pode variar de 30 a 80 %. Quando este grau é maior do que 50%, as pectinas são denominadas “HM – high methoxyl” (do inglês significa alta metoxilação) e quando é menor são chamadas “LM – low methoxyl” (baixa metoxilação)^{33 36}.

O grau de metoxilação de uma pectina é definido como a relação de unidades de ácidos galacturônicos esterificados por unidade de ácido galacturônico total. A proporção de metoxilação, ou de grupos carboxílicos esterificados, é expressa pelo conteúdo de metoxilas, o que irá influenciar as propriedades de solubilidade, capacidade de gelificação, temperatura e condições de gelificação das pectinas. Quando apresentam teor de grupos metoxílicos superior a 70% são chamadas de pectinas rápidas, por gelificar a temperatura mais alta do que as pectinas com menor teor de grupos metoxílicos. O grupamento metoxila é representado por (-OCH₃) e o grupamento éster é representado por (-COOH)³⁸.

Em função de seu caráter hidrofílico, devido à presença de grupos polares, a pectina apresenta a propriedade de envolver grande quantidade de água e produzir uma solução viscosa³⁵. Por isso, é muito utilizada como agente espessante e gelificante em produtos alimentícios e também como ingrediente funcional e pré-biótico. No entanto, diversos trabalhos têm originado aplicações promissoras para a área de engenharia de materiais tais como nanocompósitos, compósitos biodegradáveis e blendas poliméricas^{10 37}.

3.3. MISTURAS POLIMÉRICAS (BLENDAS E COMPÓSITOS)

As misturas poliméricas têm sido amplamente utilizadas na indústria de embalagens, automobilística, de bens de consumo em geral. Elas consistem em misturar dois polímeros diferentes para que as propriedades se tornem melhores de

acordo com a aplicação desejada. A principal razão de misturas polímeros diferentes é melhorar as propriedades e custos dos polímeros individuais^{17 39}.

Existem duas maneiras distintas de misturas polímeros: blendas poliméricas e compósitos. As blendas são misturas de dois ou mais polímeros e/ou copolímeros diferentes, sem que haja um elevado grau de reações. A diferença entre copolímeros e blendas é que um copolímero é formado na polimerização, ou seja, um radical livre em um conjunto de reações químicas as quais provocam a união das moléculas por ligação covalente para a formação do polímero^{17 39}.

Uma classificação de blendas poliméricas pode ser feita por métodos de obtenção, sendo de três tipos: por solução, reticulados poliméricos interpenetrantes (IPN) e mistura mecânica no estado fundido. Essa mistura ocorre em uma extrusora e/ou com o auxílio de um misturador interno⁴².

As que são obtidas por solução são preparadas por soluções individuais de cada polímero em um solvente comum e posterior mistura das soluções nas proporções desejadas⁴³. Normalmente, utiliza-se de aumento de temperatura para aumentar o grau de solubilidade dos componentes individuais ou da mistura. A evaporação do solvente é feita através da formação de um filme e posterior evaporação à temperatura ambiente, em estufa ou em vácuo. Esse tipo de blenda usualmente é desenvolvida em laboratório devido a sua baixa produtividade⁴².

As blendas por reticulado polimérico interpenetrantes (IPN-interpenetrating networks) são obtidas de uma mistura polimérica onde polímeros estão na forma de reticulados que se interpenetram e formando um único reticulado, sem existir reação química entre eles. Quando somente um dos constituintes está na forma reticulada, este tipo de mistura pode ser chamada de semi-IPNs, como exemplo a blenda PP/EPDM (borracha de etileno-propileno-dieno). Os INPs são tipos especiais de blendas poliméricas e sua função é melhorar a interação entre fases e a compatibilidade de blendas por solução e por mistura mecânica⁴².

Aquelas que são produzidas por mistura mecânica no estado fundido ou são obtidas pela mistura dos constituintes em seu estado fundido ou amolecido. A mistura mecânica envolve aquecimento e alto cisalhamento. Costuma ser o método mais utilizado para produções em grandes escalas pela praticidade⁴².

As blendas podem ser miscíveis, parcialmente miscíveis ou imiscíveis. Miscibilidade é capacidade de duas ou mais substâncias se misturarem

entre si com maior ou menor facilidade, formando uma ou mais fases. A mistura é considerada como imiscível quando há separação das fases na mistura de dois polímeros diferentes. A miscibilidade é dependente de fatores como concentração, temperatura e pressão. Existem faixas de concentração dos componentes e determinadas temperaturas onde existe solubilidade, então a blenda é considerada parcialmente miscível. Devido à miscibilidade da blenda depender da concentração dos componentes, existem situações de metaestabilidade, ou seja, onde qualquer perturbação (mudança de pressão ou temperatura) facilita mudar a miscibilidade da blenda⁴³.

A compatibilidade é outro critério de classificação de deste tipo de mistura poliméricas. A compatibilidade está relacionada com o desempenho da blenda. Quando ocorre sinergismo e aditividade, as propriedades finais serão iguais ou superiores aos polímeros individuais. Quando a blenda é incompatível, vai ocorrer deletereidade, ou seja, as propriedades serão inferiores aos polímeros puros. Todas as blendas miscíveis são compatíveis e no mínimo possuem aditividade. Quando são incompatíveis é necessário fazer uma compatibilização⁴⁴.

A respeito dos materiais compósitos, sua característica básica é a combinação, a nível macroscópico, pelos menos duas fases distintas denominadas matriz e reforço. Embora o termo compósito esteja associado a tecnologias de ponta, como componentes de satélite, aeronaves, implantes ortopédicos, instrumentos musicais entre outras, a origem dessa importante classe de matérias remete a milhares de anos atrás, uma vez que madeiras, ossos e tecidos musculares são exemplos de compósitos naturais. A fase reforço é distinguida como fase filamentar e a matriz como fase aglutinante, a qual permite que os reforços transmitam esforços mecânicos entre si, trabalhando de forma integrada⁴¹.

Os materiais compósitos podem ser divididos em três classes:

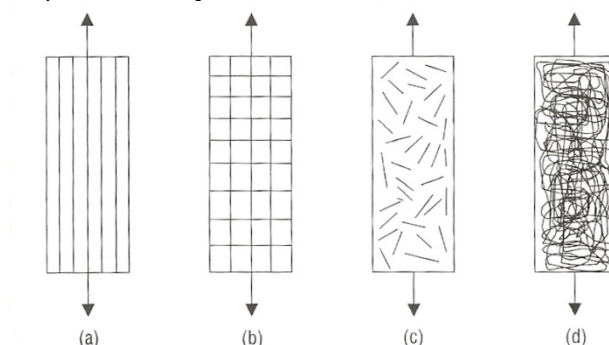
- Compósitos reforçados com fibras;
- Compósitos reforçados com partículas;
- Compósitos laminados.

As fibras sintéticas constituem um meio efetivo de reforço porque apresentam um menor número de defeitos em sua forma, pois à medida que os materiais se tornam mais finos tendem a apresentar menor número de defeitos qual possa induzir a falha, ou seja, a resistência tende a se aproximar da resistência teórica do material. No entanto, as fibras não tem utilidade estrutural se não forem

aglutinadas por uma matriz. A configuração geométrica da fibra também irá influenciar, ou seja, pequeno diâmetro e grande comprimento permitem alto valor na relação área superficial/volume e por consequência a área interfacial fibra/matriz disponíveis para transferência de tensões será maior ⁴¹.

Os compósitos reforçados por fibras podem se dividir de acordo com a orientação o reforço em unidirecional (a), bidirecional (b), fibras picadas (c) e do tipo manta contínua (d), conforme representado na Figura 3.6.

Figura 3.6 - Tipos de compósitos reforçados com fibras.



Compósito com reforço em unidirecional (a); com reforço bidirecional (b); com fibras picadas (c) e do tipo manta contínua (d).

FONTE: Adaptado de NETO, F.L., PARDINI, L.C. Compósitos Estruturais. Ciência e Tecnologia. Editora Edgard Blucher, São Paulo, 1ª Edição, 2006.

É comum encontrar compósitos reforçados com fibras de carbono, fibras de vidro, fibras poliméricas (aramida, polietileno de ultra alto peso molecular, poliimida etc), fibras cerâmicas, fibras de boro e fibras naturais⁴¹.

O uso de fibras naturais vem sendo alternativa na busca por matérias-primas renováveis e de baixo custo⁸. Dentre as pesquisas nesta área, as que buscam a aplicação de recursos naturais na preparação dos materiais têm sido importantes no estudo de materiais compósitos reforçados por fibras naturais⁴²⁴⁵.

Em poucas palavras, as principais vantagens das fibras naturais de origem vegetal são: baixa massa específica; maciez e abrasividade reduzida; recicláveis, não tóxicas e biodegradáveis; baixo custo; baixo consumo de energia na produção. Já entre as desvantagens e limitações estão: baixas temperaturas de processamento, isto é não toleram mais que 200°C; acentuada variabilidade nas propriedades mecânicas e baixa estabilidade dimensional; sensibilidade a efeitos do ambiente (umidade e temperatura); apresentam seções transversais de geometria complexa e não uniforme⁴¹.

As propriedades mecânicas finais do compósito são influenciadas não somente pelo tipo de fibra, mas também pela atividade química superficial, isto é, dos grupamentos químicos presentes ou mesmo por sua topografia superficial^{41 42}.

Compósitos reforçados por partículas apresentam melhoras nas propriedades mecânicas e físicas. Estudos feitos por Carvalho *et al* demonstraram que adição de partículas de ardósia em uma matriz de polipropileno contribuem para melhora em propriedades mecânicas do material final além de contribuir para aproveitamento desse material, sendo um resíduo, de pouco valor mercadológico, da construção civil⁴⁸.

Materiais reforçados por partículas são influenciadas pelo tamanho, distribuição do tamanho de partículas e fração volumétrica presente no compósito⁴⁹. Para a maioria desses compósitos a fase reforço é mais dura e mais rígida que a matriz. Para serem eficazes, as partículas precisam ter geometrias aproximadas e estejam bem distribuídas na matriz⁴¹.

Materiais poliméricos, como elastômeros e termoplásticos são reforçados, com frequência, com partículas. O negro de fumo consiste em partículas de carbono muito pequenas, essencialmente esféricas que são produzidas pela combustão do gás natural em meio a uma atmosfera com um suprimento de ar apenas limitado. Quando adicionado à borracha vulcanizada, esse material melhora o limite de resistência à tração, tenacidade, resistência à ruptura e a abrasão. É possível citar os pneus de automóveis os quais contêm aproximadamente, 15 a 30 % em volume de negro de fumo⁵⁰.

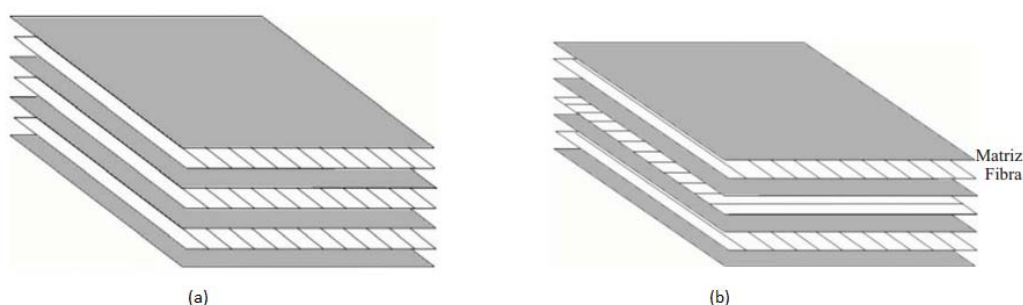
Ashori e Nourbakhsh concluíram claramente que os materiais lignocelulósicos, em ambas as formas de fibra e farinha (pó) podem ser eficazmente utilizados como elementos de reforço na matriz de polipropileno⁴⁷. Além disso, os efeitos significativos sobre as propriedades mecânicas e físicas do compósito compensam a produção desse tipo de material além do apelo ambiental. Dentre as pesquisas nesta área, aquelas as quais buscam a aplicação de recursos naturais na preparação dos materiais vêm crescendo bastante⁸.

A terceira classe dos materiais compósitos pode ser chamada de compósitos laminados. Os compósitos laminados são compostos por folhas ou painéis onde possuem uma direção preferencial de maior resistência, reforçados com fibras alinhadas. As camadas são unidas umas às outras de forma que o alinhamento de cada camada é disposto formando um ângulo de 90° umas com as

outras. Dessa forma, a resistência do compósito estrutural será relativamente mais alta se comparado a um compósito o qual as fibras longas estão orientadas em apenas uma direção^{50 51}.

Lima *et al* produziram compósitos laminados com placas de argamassa reforçadas com fibras longas de sisal e observavam que adição de sisal aumentou a capacidade de absorver energia, a resistência a flexão e a deflexão última do material. Constaram inclusive, as camadas distribuídas de forma ortogonal apresentaram melhor comportamento mecânico⁵¹. Na Figura 3.7 é possível observar o esquema desses laminados.

Figura 3.7 - Esquema de um compósito laminado.



(a) Compósito laminado com reforço direcional paralelo. (b) Compósito laminado com reforço ortogonal.

Fonte: Adaptado de Lima, P. R. L., Toledo Filho, R.D., Nagahama, K. J., Fairbairn, E. M. Caracterização mecânica de laminados cimentícios esbeltos reforçados com fibras de sisal. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v.11, n.6, p.644–651, 2007.

3.4. NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Nanocompósitos poliméricos são materiais que apresentam sua estrutura formada de duas ou mais classes de materiais, sendo uma matriz polimérica e uma segunda fase dispersa, onde pelo menos uma das dimensões tem escala nanométrica¹. Com crescimento da pesquisa na área de nanocompósitos, essa mistura de polímeros é algo bastante explorado com a finalidade de melhorar as propriedades e aplicações de alguns polímeros como polipropileno, polietileno, poliestireno entre outros^{2 3}.

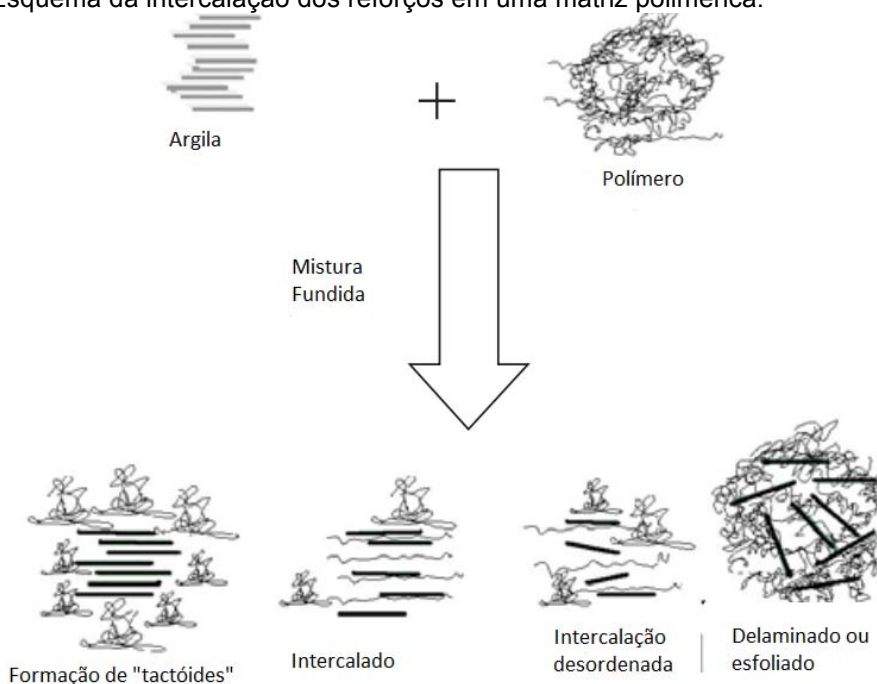
Os primeiros a estudar os nanocompósitos foram os pesquisadores da equipe da Toyota, quando divulgaram um trabalho de um nanocompósito de poliamida 6 e montmorilonita o qual apresentou propriedades mecânicas melhores que o polímero puro. As quantidades de cargas adicionadas a matriz polimérica são

muito pequenas, na faixa de 1 a 5 %, e já são suficientes para agregar ao polímero melhoras nas propriedades mecânicas e de barreira^{54 55}.

Entre os reforços mais comuns em nanocompósitos encontram-se os carbonatos, sulfatos, alumino-silicatos e óxidos metálicos (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , ZnO) argilas e silicatos lamelares por apresentarem baixo custo e ótima aderência na matriz polimérica⁶¹. A intercalação da carga com o polímero é feita de maneira que a cadeia polimérica fique entre cada lamela de argila pelo do mecanismo de dispersão da molécula de argila com o polímero, de acordo com a Figura 3.8⁵⁹.

É possível observar os tipos de estrutura encontrados em nanocompósitos quando a argila é dispersa na matriz polimérica, na Figura 3.8. A estrutura de fase separada, quando as cadeias poliméricas não intercalam as camadas de argila levam à obtenção de uma estrutura de propriedades similares às de um compósito convencional; a estrutura intercalada, quando as cadeias poliméricas são intercaladas entre as camadas de argila, formam uma estrutura bem ordenada e multicamada que apresenta propriedades superiores à de um compósito convencional; e a estrutura esfoliada ou delaminada, onde a argila é uniformemente dispersa na matriz polimérica e dessa forma maximiza as interações polímero-argila e leva a significativas melhorias nas propriedades físicas e mecânicas^{59 61}.

Figura 3.8 - Esquema da intercalação dos reforços em uma matriz polimérica.



Fonte: Adaptado de FORNES, T. D., PAUL, D.R. Formation and Properties of Nylon 6 Nanocomposites. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 13, p. 212 – 217, 2003.

Várias pesquisas podem ser encontradas com nanocompósitos de matriz polimérica e adição de materiais inorgânicos. Estas pesquisas têm demonstrado ser possível obter melhorias nas propriedades óticas e elétricas, além das propriedades de barreira e flamabilidade citadas anteriormente^{45 54 55}.

De acordo com Siqueira *et al*, as pesquisas na área de nanocompósitos com reforços de biopolímeros tem crescido nas últimas décadas. Estudos têm demonstrado, nanopartículas de celulose podem ser utilizadas para melhorar as propriedades mecânicas e de barreira dos chamados bionanocompósitos⁵⁸.

Darder *et al*, define bionanocompósitos de duas maneiras: como materiais feitos a partir de nanopartículas renováveis (microfibrilas ou nanowhiskers de celulose) com os polímeros derivados do petróleo como PP, PE, e epóxis. E também, materiais derivados de biopolímeros (por exemplo, PLA e PHA) com partículas sintéticas ou inorgânicas (por exemplo, nanotubos de carbono e nanoargila)⁵³.

Teixeira *et al* relata que por hidrólise ácida suspensões aquosas de nanofibras de celulose podem ser preparadas para formação de partículas coloidais de alta cristalinidade. Estas partículas com diâmetro na faixa de 5 a 90 nm e com alta razão de aspecto são empregadas como reforço para matrizes poliméricas e os nanocompósitos resultantes geralmente apresentam propriedades superiores de estabilidade térmica, resistência mecânica e de permeação de líquidos e gases, mesmo quando as nanofibras estão em baixa concentração. A desvantagem está em que estas nanofibras de celulose obtidas via hidrólise com ácido degradam-se em temperaturas menores do que sua fibra de origem⁶².

Iwamoto *et al* demonstrou a possibilidade de produzir nanofibras de celulose a partir de fibras da polpa da madeira em um moinho coloidal por ação cisalhante mecânica. Neste tipo de moinho, a principal ação de moagem é cisalhante através de um disco rotatório e um disco fixo com uma abertura ajustável entre eles. Por meio do contato mecânico, as partículas são reduzidas a tamanhos menores. A polpa de da madeira foi dissolvida em uma solução aquosa de 1% em peso. A partir de microscopia eletrônica de varredura, o autor observou que o tamanho das fibras obtido foi de aproximadamente 20 a 50 nm de largura e mais de 1µm de comprimento⁶³.

Estudos realizados por Viana constaram o processo de desfibrilação mecânica, ou seja, de produção de nanofibrilas de celulose a partir de processos mecânicos (moinho coloidal) como uma possibilidade para obtenção de nanocelulose a partir de madeira ou polpa com lignina residual. A autora não encontrou diferenças morfológicas nas fibras e nanofibrilas para os tratamentos deslignificados e não-deslignificados. As nanofibrilas apresentaram pelo menos uma de suas dimensões menores que 100 nm, baseados nas imagens de microscopia eletrônica de transmissão⁵⁷.

De acordo com Esteves *et al*, o método da mistura dos componentes para produção dos nanocompositos, a nível industrial, tem sido o mais utilizado principalmente em compósitos os quais as cargas nanométricas apresentam estrutura lamelar ou camadas, que quando comparadas as estruturas tridimensionais, apresentam maior flexibilidade na homogeneização do material final⁵⁹.

A vantagem desse método é a não necessidade de uso de solventes voláteis, contribuindo para a manutenção do meio ambiente. O método consiste em aquecer a matriz polimérica a uma temperatura superior ao ponto de fusão para polímeros semicristalinos, ou acima da T_g (temperatura de transição vítrea) para os polímeros amorfos. Dessa forma, o polímero ganha mobilidade e com isso facilita a inserção das cargas nanométricas no interior do polímero. O meio utilizado para esse processamento é o mecanismo de extrusão⁵⁹.

3.5. COMPATIBILIZAÇÃO

Segundo, Siqueira *et al*, a maior parte das dificuldades relacionadas a falta de adesão na interface das fibras naturais ocorre devido a presença dos grupos hidrofílicos na sua estrutura química. Tais grupos conferem polaridade às fibras naturais, enquanto as matrizes são normalmente de polímeros sintéticos. Para se obter um nanocompósito polimérico com propriedades melhores, se comparado ao polímero puro, é necessário aumentar a interação entre a matriz e os reforços submetendo a fibra ou o polímero sintético a um tratamento químico⁵⁸.

Em nanocompósitos com reforços de celulose ou fibras naturais vem sendo utilizado tratamentos como a mercerização, tratamento com ácidos, com grupos silano, acetil, isocianato, permanganato e peróxido⁶⁰.

Outra maneira de aperfeiçoar as características entre a fibra e a matriz é através da incorporação dos chamados agentes de acoplamento ou de adesão interfacial. O compatibilizante ou agente de acoplamento, em contato com a superfície do reforço deve interagir com as fibras por ligações covalentes fortes ou interações secundárias do tipo ácido-base ou pontes de hidrogênio. Para que isso ocorra é necessária existência de uma quantidade suficiente de grupos reativos presentes no compatibilizante ⁶⁴.

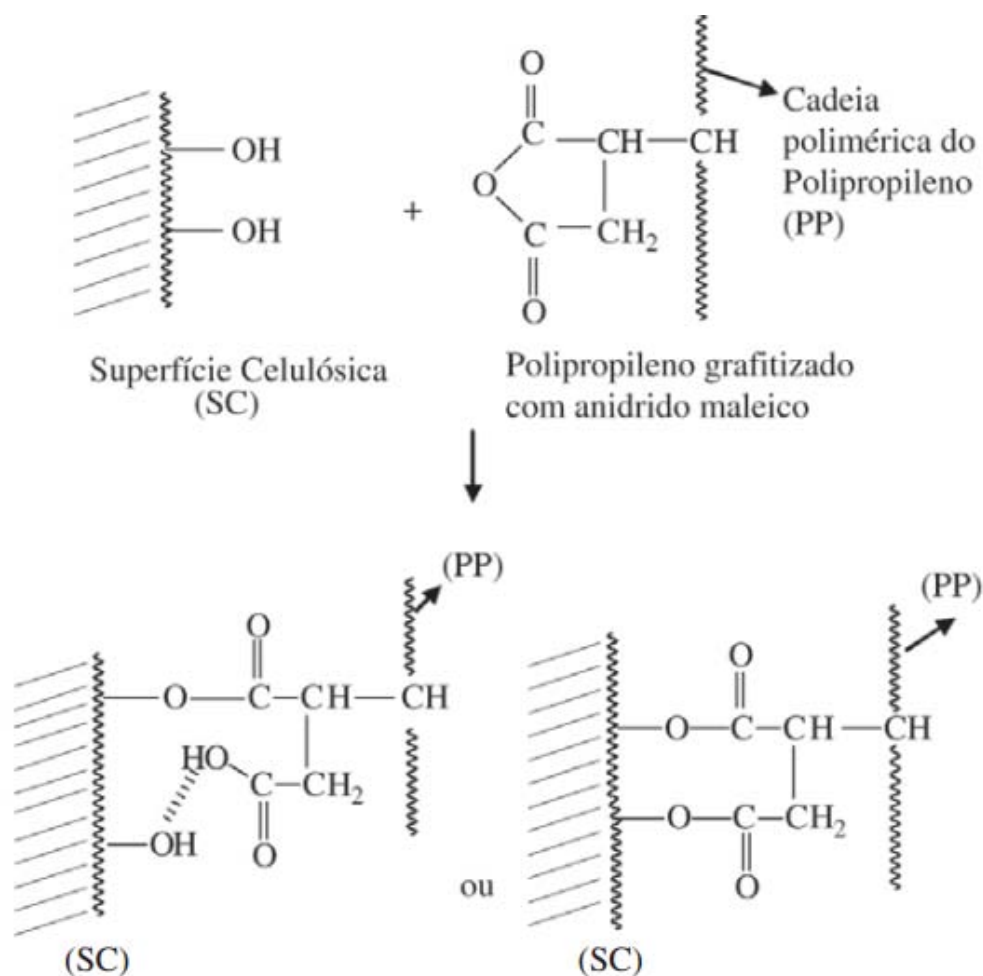
Do ponto de vista mecânico, os compatibilizantes atuam de maneira a evitar o processo conhecido como delaminação da fibra na matriz por falta de compatibilidade química. Isso compromete o reforço devido transferência de ineficiente de esforços na interface matriz⁶⁴.

Estudos feitos por Manchado *et al*, comprovaram que a presença do polipropileno grafitizado com anidrido maleico em compósitos de PP com fibras de linho melhoraram o molhamento entre as fibras e matriz por intermédio das reações de esterificação entre o agente compatibilizante e a superfície da fibra⁸².

Bahar *et al* produziu nanocompósitos com matriz de polipropileno reforçada com nanopartículas de celulose e constatou que em presença do agente de acoplamento polipropileno grafitizado com anidrido maleico, ocorreu a formação de ligações covalentes através de reações de esterificação e interações secundárias por pontes de hidrogênio entre o anidrido maleico presente no polipropileno grafitizado com anidrido maleico (PP-g-AM) e as hidroxilas da celulose⁶.

A partir disso, acredita-se que o copolímero de polipropileno-anidrido maleico é um ótimo agente de acoplamento para compósitos com matriz de poliolefinas e fibras celulósicas^{64 82}. Um esquema da reação de esterificação que ocorre está ilustrada na Figura 3.9.

Figura 3.9 - Esquema da reação de esterificação entre a superfície celulósica e o anidrido maleico.



Fonte: Adaptado de CORREA, C. A., FONSECA, C. N. P., NEVES, S., RAZZINO, C. A., HAGE JR, E. Compósitos Termoplásticos com Madeira. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol.13, n.3, p. 154-165, 2003.

A partir das informações levantadas da literatura,^{10 11} surgiu a ideia de produzir a mistura do polímero sintético, polipropileno, com um polímero natural de origem vegetal, ou seja, a pectina. É muito comum a utilização da pectina em biofilmes poliméricos, blendas poliméricas em conjunto com k-caragena, amido e celulose, como agentes espessantes em alimentos devido sua característica hidrofílica, porém são poucas as pesquisas usando pectina como reforço em materiais compósitos de matriz poliolefinicas⁸³.

Conhecendo os benefícios dos materiais nanocompósitos, optou-se por adicionar as partículas de pectina em pequenas quantidades (1, 3 e 5%) e a tentativa de um método diferenciado para produção de partículas com escala nanométrica. Tal método é o processamento mecânico, satisfatório com polpa de

madeira, segundo Iwamoto *et al*⁶³, e Viana⁵⁷ que consiste na moagem das partículas em um moinho coloidal.

Com base em estudos nos quais se propõe o polipropileno grafitizado com anidrido maleico como um bom compatibilizante entre poliolefinas e fibras naturais, utilizou-se tal compatibilizante para o presente estudo^{64 82}.

A partir disso, o trabalho consiste em analisar essa nova possibilidade de mistura de polímeros e levantar novas frentes para pesquisa e conhecimento.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. MATERIAIS:

A pectina utilizada neste trabalho é de origem cítrica, com alta metoxilação e grau de esterificação, não especificado, mas tipicamente 72%. A amostra de pectina foi cedida pela empresa CPKelco, Limeira – SP, Brasil. Com especificação no ANEXO A.

O polímero sintético utilizado no trabalho foi homopolímero polipropileno isotático H301, cedido pela Braskem, com densidade de 0,905g/cm³ e índice de fluidez de 10g/10min (ANEXO B). O compatibilizante foi o polipropileno grafitizado com anidrido maleico (PP-g-MA) POLYDOND 3200® cedido pela empresa Chemtura, com índice de fluidez igual a 100g/10min.

4.2. MÉTODOS:

4.2.1. Processamento das partículas de pectina:

As partículas de pectina foram processadas em um moinho coloidal Modelo Super Masscolloider Masuko Sangyo que se encontra na UFPR – Departamento de Engenharia Florestal e Madeireira. A principal ação de moagem é cisalhante por um disco rotatório (velocidade 1500 rpm) e um disco fixo com uma abertura ajustável entre eles, para que através do contato mecânico, as partículas sejam reduzidas a tamanhos menores.

Tal processamento mecânico foi baseado em estudos feitos por Iwamoto, que obteve resultados satisfatórios de moagem de polpa de celulose em moinho coloidal⁶³.

Na Figura 4.1, é possível observar uma foto do moinho coloidal. Na indicação com seta vermelha é o funil de alimentação e a indicação com seta branca é o local de saída da solução já processada.

O material foi alimentado em solução, com concentração de 50g/L, pelo funil de alimentação e a válvula indicada com uma seta verde, é o ajuste, onde era possível regular a proximidade entre as pedras que realizavam a moagem, ou seja, quanto mais próxima uma da outra, maior a intensidade do moinho. Após esse

procedimento, a secagem do material foi feita por evaporação de parte da água da solução tornando-a com uma concentração de 100g/L. devido característica hidrofílica da pectina, a solução foi acondicionada em baixas temperaturas para que apresentasse uma textura de gelatina.

Figura 4.1 – Moinho Coloidal.



Fonte: A autora.

4.2.2. Processamento das misturas:

Para o processamento das misturas foi utilizada uma extrusora dupla rosca, modelo ZSK-30, Werner-Pfleiderer, com razão de aspecto $L/D = 35$ mm, a uma velocidade de 100 rpm, com perfis de temperatura, nas respectivas zonas de aquecimento segundo a Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Perfil de temperatura usado na extrusora.

	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5	Zona 6
Temperatura (°C)	220	210	210	210	210	210

Fonte: A autora.

Primeiramente, foi preparado um *masterbatch* contendo 80% de polipropileno isotático e 20% de polipropileno grafitizado com anidrido maleico para

facilitar a interação da pectina com a matriz em função da polaridade do anidrido maleico.

As composições foram preparadas a partir do *masterbatch* preparado anteriormente de maneira que fossem obtidas 1, 3 e 5% de concentração de pectina. Também foi processado o polipropileno puro, nas mesmas condições. Na Tabela 4.2, estão descritas as composições em proporção de massa estudadas.

Tabela 4.2 - Composições preparadas.

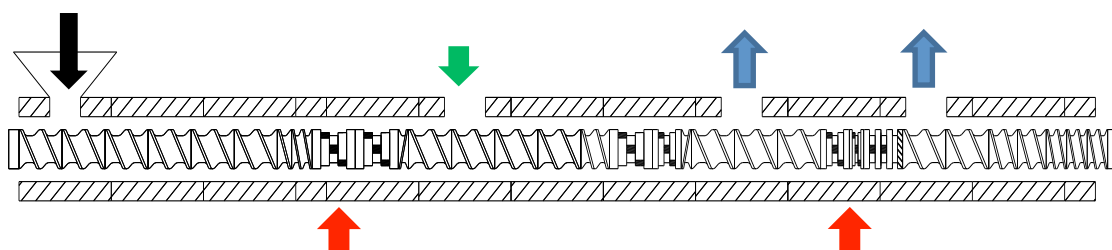
Pectina	PP-g-MA	PP
0%	0%	100%
1%	2%	97%
3%	6%	91%
5%	10%	85%

Fonte: A autora

A pectina foi adicionada na extrusora no quinto segmento (zona 3) indicado com sinalizador verde na Figura 4.2 que representa o perfil de rosca utilizado na mistura. As regiões de degasagem estão indicadas com sinalizador azul.

Os primeiros elementos malaxadores (indicados com sinalizador vermelho) foram colocados para garantir que a partir daquele ponto o material estaria totalmente fundido. E no final, foram colocados mais dois elementos malaxadores para ajudar na dispersão das partículas de pectina na matriz de polipropileno.

Figura 4.2 - Perfil de rosca utilizado na extrusão.



Fonte: A autora.

4.2.3. Caracterização das partículas de pectina

O método utilizado para caracterização das partículas de pectina foi através do Potencial Zeta que consiste em medir a mobilidade eletroforética de partículas dispersas em um campo elétrico. A partir dos dados levantados em mV (milivolts), é possível determinar a distribuição de tamanho de partícula. As amostras foram diluídas em 1:20 (v/v) e homogeneizadas até completa dissolução em água destilada e submetidas à análise, a temperatura de 25°C, em equipamento da Malvern modelo Zetasizer Nano S90.

As partículas de pectina em forma de pó também foram caracterizadas por difração de raios-X (com varredura de 2θ na faixa de 2 – 32° sendo realizado em 0,5°/min), espectroscopia de infravermelho (com as seguintes condições de operação: região 400-4000 cm^{-1} , com 32 varreduras e resolução de 2 cm^{-1}) e análise termogravimétrica (sob atmosfera de gás nitrogênio e aquecimento de 0 a 400°C em uma taxa de 10°C/min).

4.2.4. Preparo das misturas

Para caracterização das misturas foram preparados os corpos de prova através do processo de injeção em uma Injetora BOY Modelo 55M de rosca simples. As peças foram injetadas de acordo com temperaturas descritas na Tabela 4.3. Foram padronizadas de acordo com a norma ASTM D638 e ASTM D256, para posterior análise mecânica de tração e impacto, respectivamente.

Tabela 4.3 - Perfil de temperatura da injeção.

	Zona de Alimentação	Zona de Transição	Zona de Dosagem	Bico de Injeção
Temperatura (°C)	180	190	200	200

Fonte: A autora

A partir dos pellets extrudados, foram produzidos pequenos filmes, prensados a 180°C, com três toneladas por dois minutos, em uma prensa hidráulica modelo Schwing para posterior análise a partir de difração de raios X, espectroscopia do infravermelho (FTIR) e análise térmica.

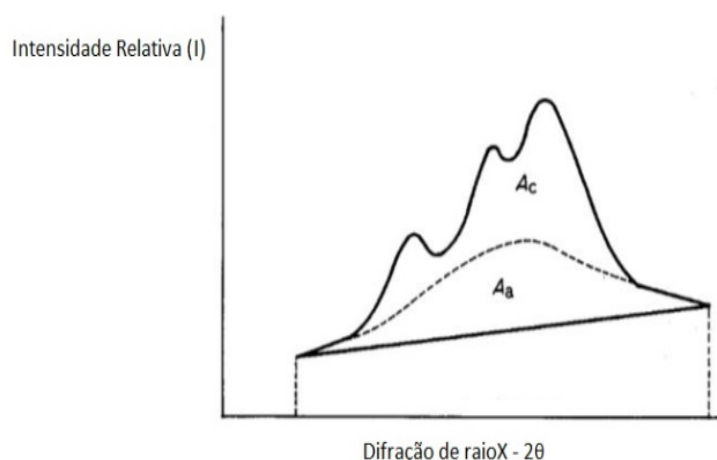
4.2.5. Difração de raios X

Com a finalidade de verificar a cristalinidade e dispersão da estrutura formada pela mistura polimérica, as composições feitas foram analisadas em equipamento da marca Rigaku, modelo Ultima IV, com varredura de 2θ na faixa de $2 - 32^\circ$ sendo realizado em $0,5^\circ/\text{min}$. As misturas poliméricas foram analisadas em formato de filmes finos.

Baseado no espectro de difração de raios X e partir da Equação 1, foi possível calcular o grau de cristalinidade (GC) estimado de cada composto de polipropileno com pectina, onde A_c corresponde a contribuição cristalina e A_a corresponde a contribuição amorfa⁷⁴, conforme esquema da Figura 4.3.

$$GC = \frac{A_c}{(A_a + A_c)} \times 100 \quad \text{Eq. (1)}$$

Figura 4.3 - Gráfico esquemático de uma difração de raios X .



Fonte: Adaptada de Stern, P.G., Segerman, G. On the Structure of Polypropylene Fibres. Polymer, vol 9, p. 471–477, 1968.

4.2.6. Espectroscopia de infravermelho

As análises de espectroscopia de absorção na região do infravermelho de Fourier (FTIR) foram realizadas em Infravermelho Shimadzu IR Prestige – 21 seguindo as seguintes condições de operação: região $400-4000\text{ cm}^{-1}$, com 32 varreduras e resolução de 2 cm^{-1} . As amostras de pectina foram analisadas em formato de pastilha, feitas com 100 miligramas de KBr (brometo de potássio) e

de 1 a 2% de pectina. As amostras do composto foram analisadas em formato de filme, conforme descrito no item 4.2.4.

4.2.7. Análise térmica

A análise termogravimétrica (TGA) é definida como um processo que mede a variação de massa de uma amostra em função da temperatura (varredura de temperatura), ou do tempo a uma temperatura constante (modo isotérmico). Amostras foram ensaiadas em formato de filmes em um equipamento TA instruments modelo SDT2960, sob atmosfera de gás nitrogênio e aquecidos de 0 a 600°C em uma taxa de 10°C/min.

4.2.8. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

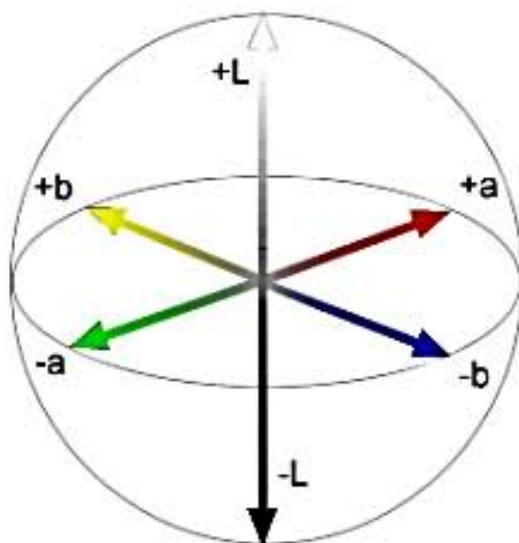
A análise de microscopia eletrônica de varredura foi realizada a partir de duas regiões distintas dos corpos de prova. Primeiramente, as imagens foram a partir de lascas dos corpos de prova injetados. Depois, foram realizadas imagens da superfície fraturada criogenicamente. Nesta, corpos de prova foram imersos em nitrogênio líquido durante alguns minutos para depois serem fraturados.

Em seguida, os dois tipos de amostras foram metalizadas com ouro para que a se tornasse condutora. A camada de metal tem o objetivo de evitar o acúmulo de carga negativa, no caso dos materiais poliméricos não condutores. O metalizador usado foi o Shimadzu Modelo IC – 50 e as imagens obtidas por meio do Microscópio Eletrônico de Varredura Shimadzu, modelo SSX 550 SUPER SCAN.

4.2.9. Colorimetria

Para a medida da cor foi utilizado o Colorímetro Hunterlab, (ULTRASCAN) e adotado o sistema de cores CIELAB, da Comissão Internacional de Iluminação. As cores foram definidas pela luminosidade (L^*) que vai de preto (-100) a branco (+100); a coordenada a^* que vai de verde (-60) a vermelho (+60) e a coordenada b^* que vai de azul (-60) a amarelo (+60)⁸⁵. A Figura 4.4, representa o esquema de cores CIELAB.

Figura 4.4 – Representação do sistema colorimétrico CIELAB1976.



Fonte: Adaptado de GRIEBELER, C. G. O. Colorimetria da madeira de *Eucalyptus grandis* Whill ex Maiden modificada termicamente. (Dissertação) Mestrado em Engenharia Florestal, Universidade Federal do Paraná, 2013.

4.2.10. Análises Mecânicas

O ensaio de tração foi realizado em uma Máquina de Ensaio Mecânicos Universal AG-I 10kN da Shimadzu. Foram utilizados dez corpos de prova, a velocidade do ensaio foi de 50 mm/min e célula de carga de 10kN normalizadas através da norma ASTM D638.

O ensaio de impacto Izod consiste em fazer um entalhe no corpo de prova para prevenir a deformação dos mesmos no momento do impacto. As amostras foram padronizadas de acordo com Norma ASTM D256 com um entalhe de 2,5 mm de profundidade feito em 10 corpos de prova em uma máquina de entalhar Modelo CEAST tipo 6828 e série 15191. Posteriormente, o ensaio de impacto foi realizado em máquina Modelo CEAST tipo 6545 série 15093 com pêndulo de 1 J (Joule). Foram anotadas as energias de impacto e diminuídas da energia de atrito, dada pelo equipamento.

4.2.11. Análise Reológica

A análise de reologia realizada em Reômetro Rheometrics ARES com taxa de 0,1 a 100 s⁻¹. A geometria utilizada foi de placas paralelas, com

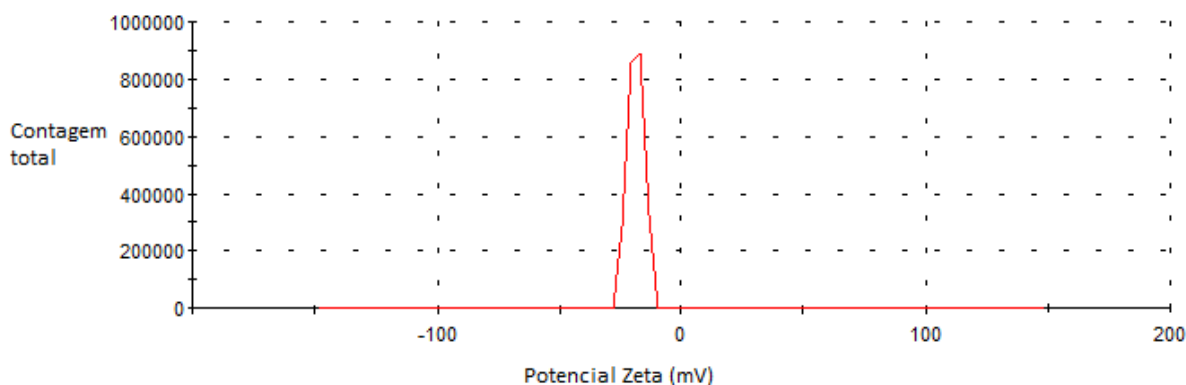
diâmetro das placas de 25 mm e distância entre elas de 1 mm à temperatura de 200 °C, em atmosfera inerte de nitrogênio, com velocidade angular de 0,01 a 500 rad/s. Determinou-se a partir dos resultados a viscosidade complexa em função da frequência e do tempo (ω, t), o módulo de armazenamento em cisalhamento $G'(\omega)$ e o módulo de perda em cisalhamento $G''(\omega)$ em função da frequência.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. POTENCIAL ZETA:

A análise de potencial Zeta das partículas de pectina demonstrou caráter negativo de suas partículas em solução aquosa, como é possível ser observado na Figura 5.1. O valor encontrado foi de -18,4mV (milivolts). A intensidade do Potencial Zeta constatada foi baixa, o que permite afirmar que as partículas apresentam tendência à aglomeração, pois potenciais altos indicam que as partículas se repelem⁶⁵.

Figura 5.1 - Distribuição de Potencial Zeta.



Fonte: A autora.

Portanto, a interação das partículas se dá pela magnitude do potencial Zeta e não por sua carga de superfície. Então quanto menor o módulo do valor, maior será a interação entre as partículas corroborando com a ideia de um potencial baixo, assim as partículas podem ter se aglomerado o que dificultou a medição do tamanho de partículas. Devido ao princípio do equipamento consistir em medir o tamanho de partícula pela incidência de luz (considerando que a partícula é uma esfera ideal, ou seja, volume de esfera equivalente), o equipamento pode ter detectado um aglomerado em vez detectar somente a partícula. No entanto, para uma ideia inicial do tamanho de partícula, mesmo com o possível aglomeramento, foi possível detectar que aproximadamente 20% das partículas apresentaram tamanhos na faixa de 200 a 500nm de acordo com a Tabela 5.1, a seguir.

Tabela 5.1 - Dados Potencial Zeta para tamanho de partícula.

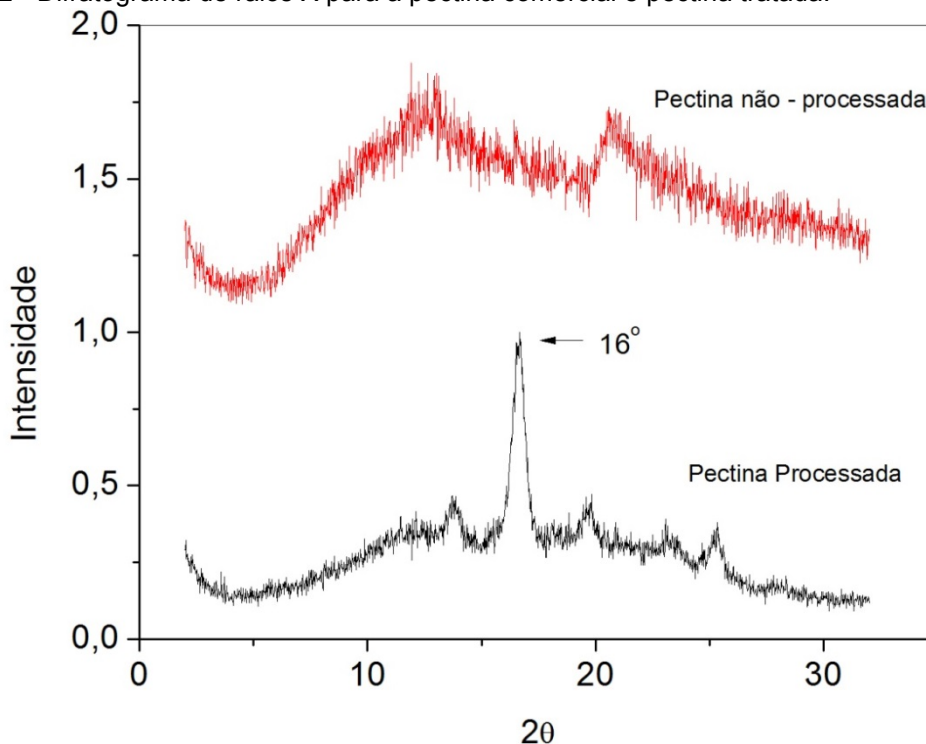
Tamanho médio (diâmetro nm)	Intensidade (%)
2604	80,6
370,9	19,4
0	0

Fonte: A autora

5.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Baseado nos dados encontrados para a difração de raios-X é possível perceber que a pectina tratada mecanicamente demonstrou um pico intenso em 16° como pode ser observado na Figura 5.2. De acordo com estudos feitos por Gnanasambandam e Proctor, as maiores intensidades de difração foram observadas na região entre 10° e 30° , correspondendo às distâncias inter-atômicas de cerca de 7 e 31 Å (angstrom) respectivamente. O perfil encontrado para pectina é semelhante ao padrão de difração de raios-X da celulose³³.

Figura 5.2 - Difratoograma de raios X para a pectina comercial e pectina tratada.



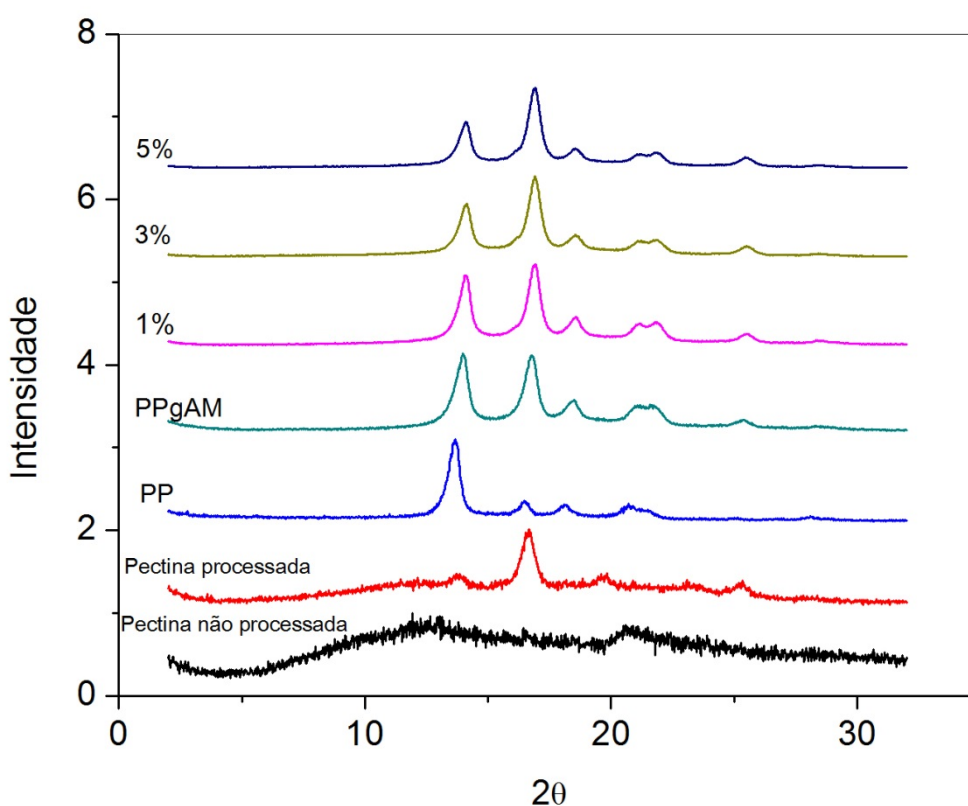
Fonte: A autora.

O difratograma de pectina comercial revela uma estrutura de polímero pouco cristalino com dois principais picos de difração em 13° e 21° . Este

resultado é muito semelhante aos resultados obtidos por Andrade *et al* para a pectina cítrica comercial⁶⁶.

O pico de 16° encontrado nas amostras de pectina processada no moinho pode estar associado a algum tipo de fase cristalina, como cristais de açúcares de baixa massa molar que podem estar presentes no polímero¹⁰. É perceptível que o pico foi intensificado quanto maior o teor de pectina nas misturas, na Figura 5.3.

Figura 5.3 - Difratoograma de raios X para as amostras estudadas.



Fonte: A autora

De acordo com Nam *et al*⁶⁷, polipropileno apresenta picos de difração em $2\theta = 13,52^\circ$; $16,33^\circ$; $17,98^\circ$ e $21,19^\circ$, que correspondem aos planos (110), (040), (130) e (111) do cristalito da fase cristalina α do polipropileno, respectivamente. As amostras de polipropileno puro apresentaram picos de maior intensidade em $13,7^\circ$; $16,5^\circ$; $18,2^\circ$ e $20,8^\circ$ corroborando com valores encontrados na literatura^{68 69}.

Os dados encontrados para cristalinidade das amostras estão indicados na Tabela 5.2. É possível constatar que com a adição de partículas de

pectina, o grau de cristalinidade do polipropileno apresentou aumento de 61% para 73% com apenas 1% de pectina.

Tabela 5.2 - Dados de cristalinidade.

Amostra	Porcentagem de Cristalinidade (%)
Pectina Processada	17,27
PP	61,27
PP-g-AM	64,68
1%	73,35
3%	70
5%	71,05

Fonte: A autora

A partir de estudos feitos por Manchado *et al*, a incorporação de pequenas quantidades de polipropileno enxertado com os grupos maleico acelera o processo de cristalização. Pode-se supor que o monômero funcional se comporta um agente nucleante eficaz para a matriz de PP, promovendo o cristallização do polímero semi-cristalino. Uma explicação dos resultados pode ser encontrada no fato de um maior número de núcleos ativos são formados durante o processo de cristalização. Além disso, observa-se um aumento da cristalinidade do PP quando existe a presença do polipropileno grafitizado com anidrido maleico⁸².

É possível constatar que a alteração na cristalinidade foi razoável se levar em conta que foram adicionadas pequenas quantidades de pectina, e o dobro de compatibilizante em relação à quantidade de pectina adicionada em cada amostra.

5.3. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

O espectro da espectroscopia de infravermelho transformada de Fourier (FTIR) na Figura 5.4 revela as bandas de absorção características de ligações carbono de hidrogênio presentes no polipropileno, ou seja, estiramento de grupos CH/CH₂/CH₃ entre 2850 e 2980 cm⁻¹, deformação angular de grupos CH₃ em 1354 e 1460 cm⁻¹, estiramento de ligações C-C em 1167 cm⁻¹ e deformação angular dos grupos C-H em 890 cm⁻¹⁷³.

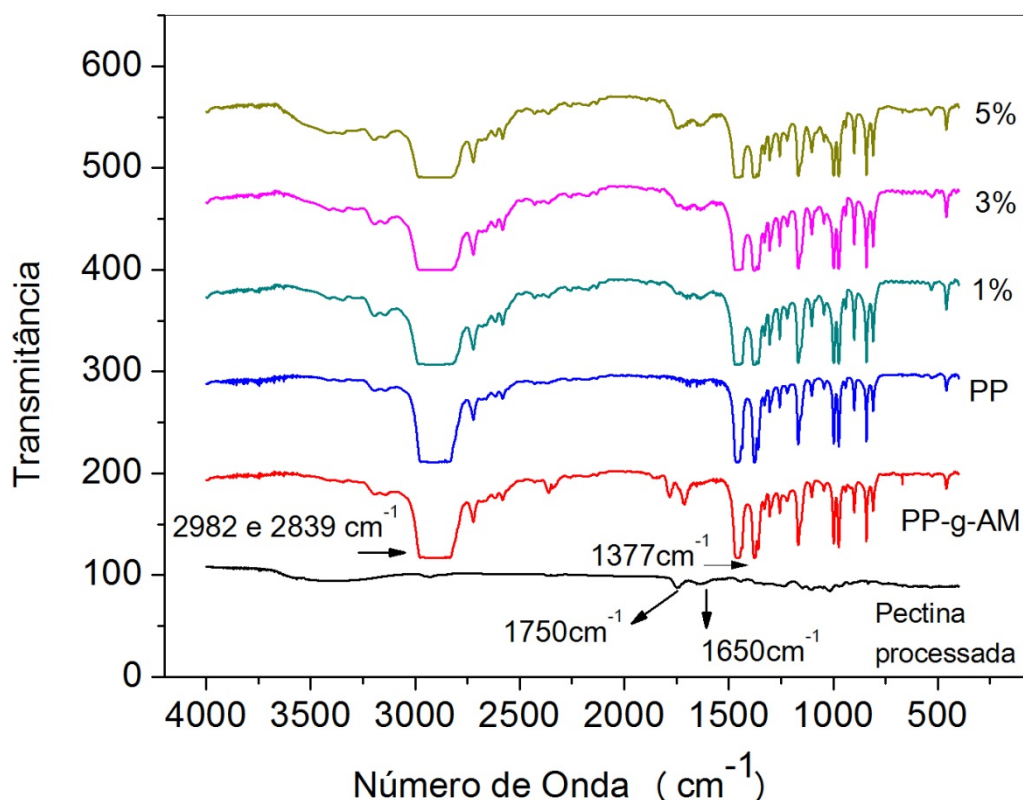
A partir do espectrômetro (Figura 5.4) é possível inferir que houve uma pequena diminuição no pico entre 2982 e 2839 cm^{-1} , dos compostos formados em relação ao polipropileno puro, referente à vibração do estiramento simétrico e assimétrico das ligações de CH_2 e CH_3 ⁷⁰.

Isto pode ser explicado pelas interações secundárias que passam a ocorrer entre a pectina e o anidrido maleico do polipropileno grafitizado. As moléculas de pectina podem estar entre as cadeias da fase amorfa do polímero e dessa forma, diminuir a interação entre as moléculas da parte amorfa do polipropileno, flexibilizando a molécula e reduzindo a intensidade de sua vibração. Também pode ser similar a esse fato, a variação observada no pico de 1377 cm^{-1} que se refere à deformação angular da ligação CH_3 possivelmente pelo mesmo motivo descrito anteriormente entre o anidrido maleico e as cadeias de pectina.

As bandas de absorção em 1780 cm^{-1} , como as exibidas no espectro da Figura 5.6 podem ser associadas ao estiramento simétrico da carbonila do anidrido. Já a banda de absorção a 1710 cm^{-1} é normalmente associada à carbonila do ácido maleico⁷³.

É possível que o anidrido tenha se convertido em ácido, já que os anidridos são naturalmente instáveis e convertidos para ácido na presença de espécies polares, com as partículas de pectina. A presença das carbonilas é importante para favorecer interações entre a superfície polar das partículas de pectina e o polímero modificado, através, por exemplo, da formação de ligações de hidrogênio ou reações de esterificação⁷³.

Figura 5.4 - Espectroscopia de infravermelho transformada de Fourier.

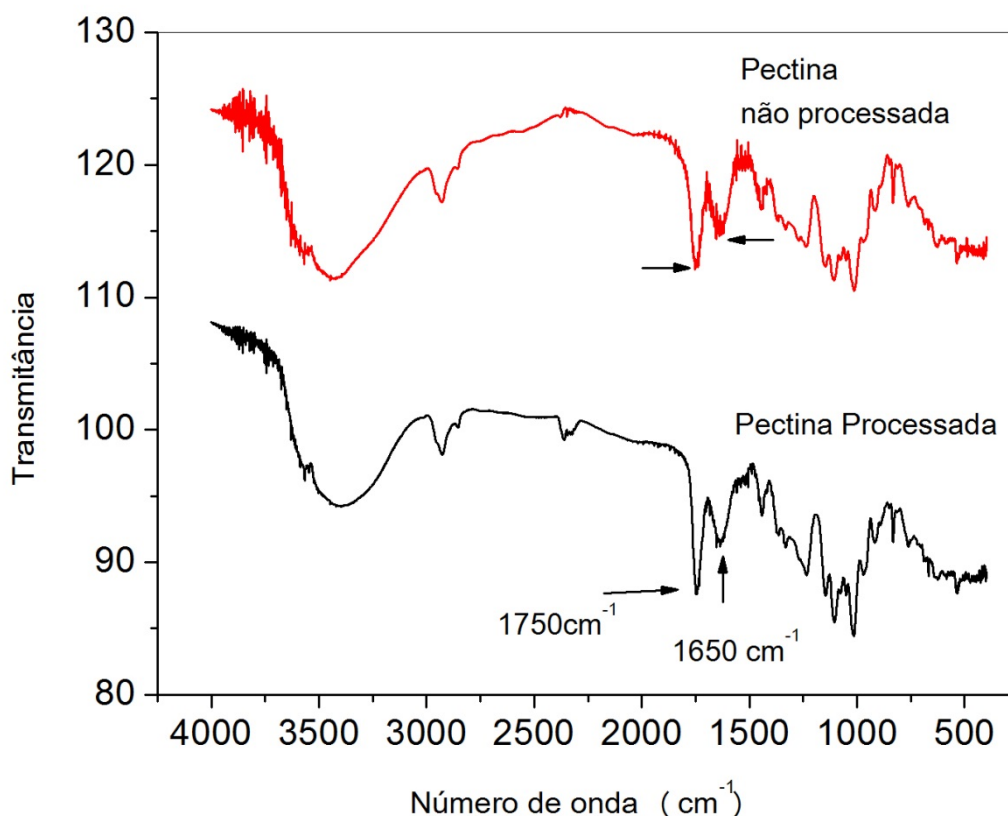


Fonte: A autora

Na Figura 5.5, a pectina pode ser comprovada nos compostos pela presença dos picos de 1650 e 1750 cm^{-1} correspondentes à banda de absorção dos grupos de carboxila livres e esterificados, respectivamente, presentes na pectina ⁷¹
⁷².

Considerando que o grau de esterificação da pectina é de 72%, a quantidade de carboxilas livres para reagirem é mínima, por isso a intensidade da interação foi maior nas misturas com 5% de pectina, na faixa de absorção entre 1750 e 1650 cm^{-1} , conforme Figura 5.5.

Figura 5.5 - Espectroscopia de infravermelho transformada de Fourier: pectina.

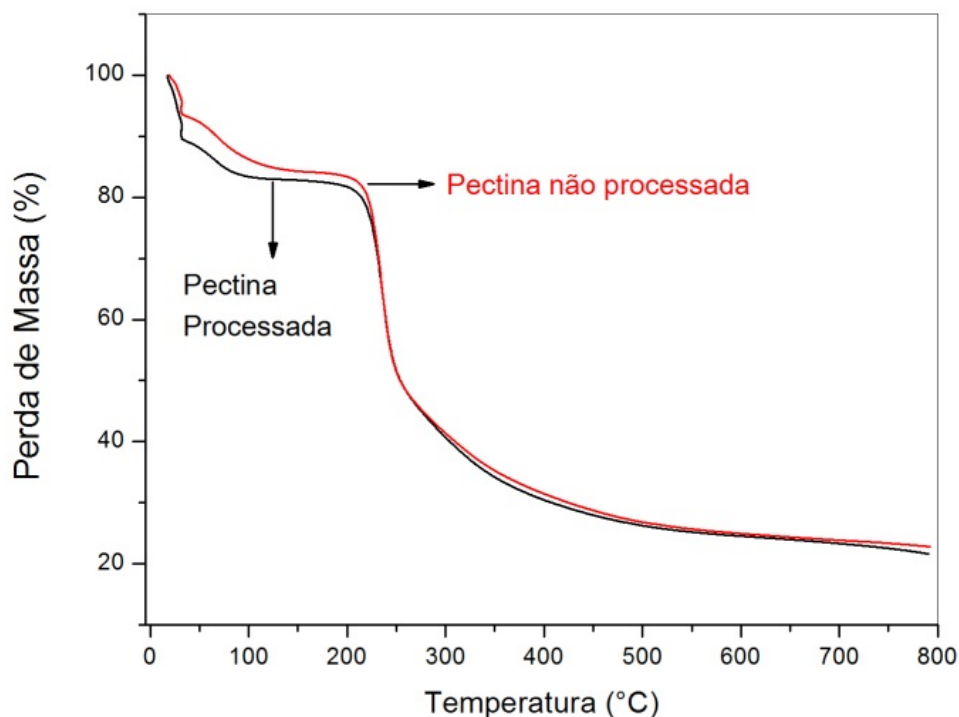


Fonte: A autora

5.4. ANÁLISE TÉRMICA

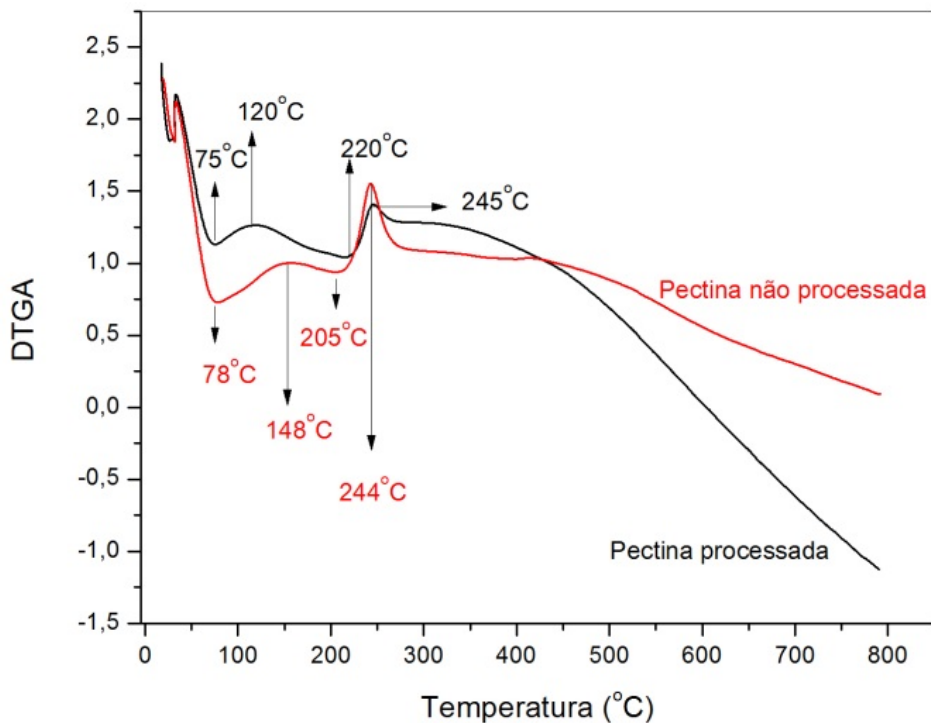
A partir dos dados de termogravimetria foram plotados os gráficos da perda de massa e derivada da perda de massa versus temperatura para a pectina comercial e para a pectina processada, na Figura 5.6 e Figura 5.7, respectivamente. Os dados encontrados para pectina comercial demonstraram que a primeira perda de massa ocorreu entre 78 e 148°C, em torno de 10% que corresponde à eliminação de água ligada fisicamente e à perda de voláteis de baixa massa molar. O mesmo ocorreu com a pectina processada entre as temperaturas de 75°C e 120°C.

Figura 5.6 - Dados de termogravimetria (TGA) para a pectina.



Fonte: A autora.

Figura 5.7 - Dados da derivada da termogravimetria (DTGA) para a pectina.



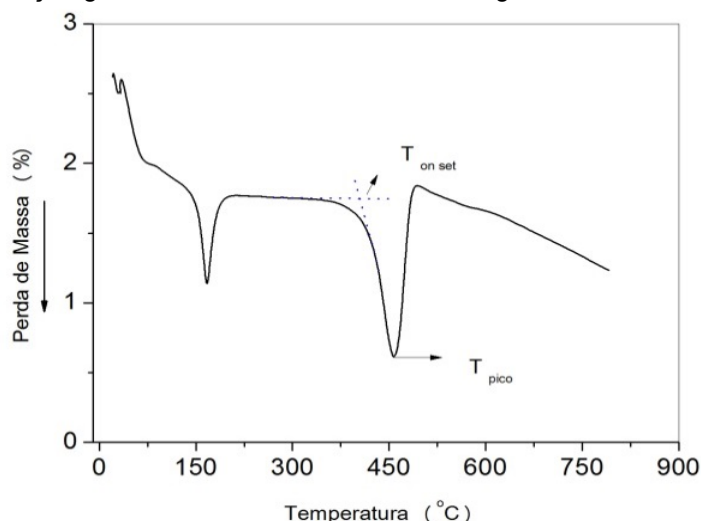
Fonte: A autora.

A temperatura de início da perda de massa (T_{onset}) para a pectina não processada foi de 205°C e para a pectina processada, a T_{onset} houve um pequeno aumento, sendo indicada em 220°C. A temperatura onde ocorreu maior

perda de massa, ou seja, na temperatura de pico (T_{pico}) está indicada na Figura 5.7, e os valores encontrados foram equivalentes, 244°C para pectina não processada e 245°C para a pectina processada. Estes resultados corroboram com os resultados encontrados por Mangiacapra *et al*³⁷ que produziu nanocompósitos de matriz de pectina e montmorilonita e Moreira⁷⁷ que produziu blends de pectina e amido.

Existem métodos distintos para determinação da T_{onset} : com base na mudança da linha de base inicial; pode-se usar a regra do cruzamento das retas tangentes ou também a porcentagem de desvio da perda de massa a partir da linha base⁷⁵. Neste caso foi utilizado o cruzamento de retas tangentes, conforme representado na Figura 5.8.

Figura 5.8 - Representação gráfica do cruzamento de retas tangentes.



Fonte: A autora

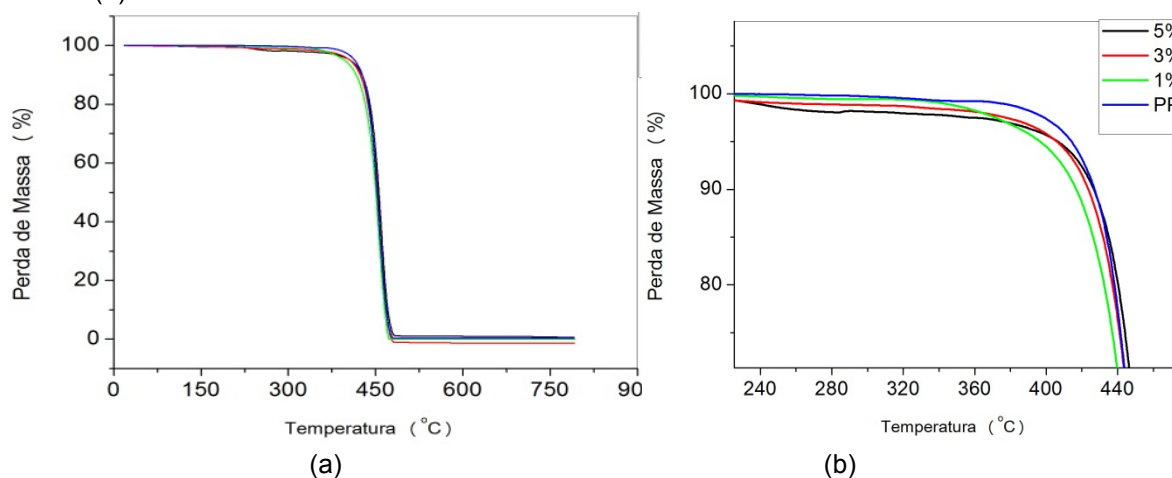
Para as misturas de pectina e polipropileno também foi determinada a T_{onset} e a T_{pico} , listadas na Tabela 5.3. É possível observar que as curvas termogravimétricas estão praticamente sobrepostas. Porém com o acréscimo de pectina na matriz de polipropileno, a temperatura de início da degradação aumentou de $404,6^{\circ}\text{C}$ para $420,2^{\circ}\text{C}$. As temperaturas de pico encontradas demonstraram aumento pouco significativo com o acréscimo de pectina na matriz de polipropileno, conforme Tabela 5.3. As curvas termogravimétricas e suas derivadas estão representadas na Figura 5.9 e Figura 5.10, respectivamente.

Tabela 5.3 - Temperatura de início da perda de massa (T_{onset}) e temperatura de pico (T_{pico}).

	PP	1%	3%	5%
T_{onset} (°C)	404,5786	406,236	408,97	420,1717
T_{pico} (°C)	457,161	457,1366	458,6457	460,872

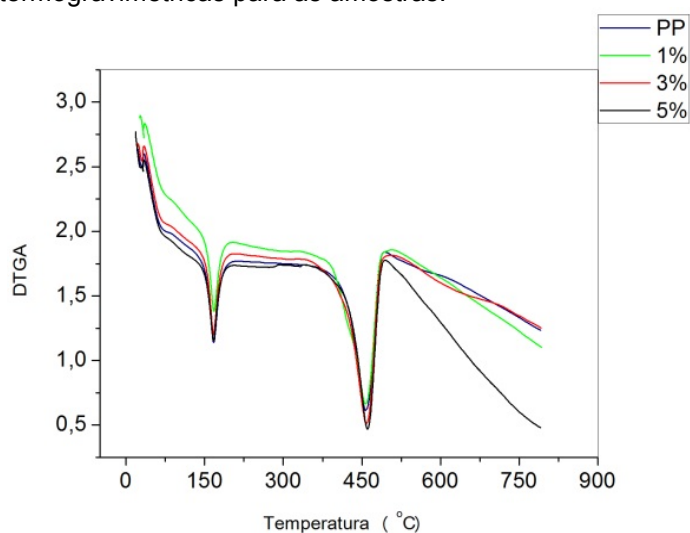
Fonte: A autora

Figura 5.9 - Curvas termogravimétricas para as amostras. (a); Aumento da região de maior perda de massa (b).



Fonte: A autora

Figura 5.10 - Curvas termogravimétricas para as amostras.



Fonte: A autora.

Segundo Beckermann⁷⁶, a presença de fibra de cânhamo, rica em hemicelulose e pectina em uma matriz de polipropileno, tornaria a matriz de polipropileno mais instável termicamente se comparado ao polipropileno puro.

Porém, a estabilidade térmica do composto de polipropileno e pectina apresentou tendência em aumentar com adição da pectina possivelmente pela presença do polipropileno grafitizado com anidrido maleico que é capaz de ligar-se com a pectina melhorando a estabilidade térmica do composto⁷⁶.

5.5. ANÁLISE MECÂNICA

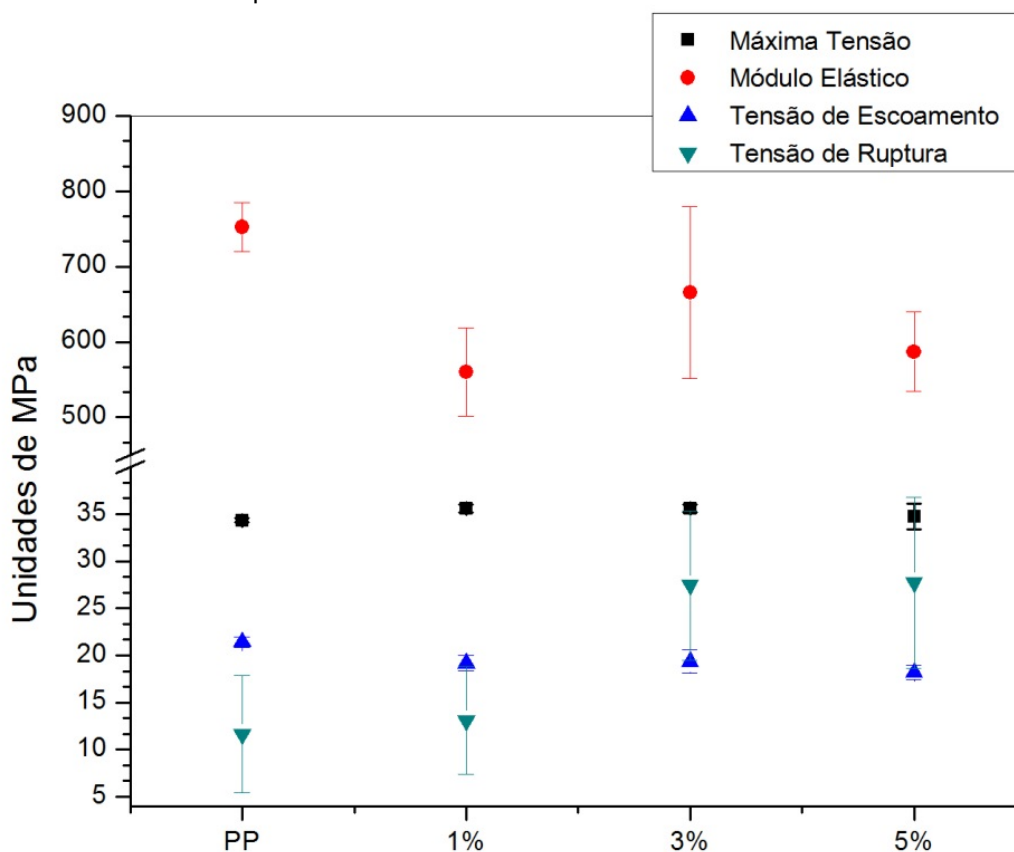
A partir dos dados obtidos do ensaio de tração, o gráfico abaixo foi plotado em função das concentrações processadas. Na Figura 5.11, foi possível observar que o módulo elástico apresentou uma tendência em redução. Considerando o desvio razoável apresentado, essa pequena alteração pode ter sido resultado da pequena adição de partículas de pectina.

De acordo com Mohnen, a pectina além de outras aplicações na indústria alimentícia, também pode ser usada como plastificante o que justifica esse início de um comportamento de plastificação que pode ter ocorrido na matriz de polipropileno¹¹.

A tensão de escoamento segue a tendência em reduzir, corroborando com o efeito de plastificação indicado por Mohnen. A ação da pectina como plastificante pode ter atuado na fase amorfa do polipropileno, inserindo-se entre suas macromoléculas e favorecendo o deslizamento e mobilidade molecular³⁷.

A partir dos dados de tensão de ruptura suportada pelo material, é possível considerar que o efeito de flexibilização foi predominante, apesar do desvio observado, a adição de pectina levou a uma menor perda de resistência mecânica. Contudo, a máxima tensão permanecendo pouco alterada, o ganho na tensão de ruptura pode ser benéfico já que, em diversas aplicações, o ganho de flexibilidade em um composto juntamente com perda mínima de resistência mecânica é desejável⁷⁸ (Tabela 5.4).

Figura 5.11 - Dados do comportamento mecânico das amostras.



Fonte: A autora.

Tabela 5.4 - Dados de Ensaio Mecânicos.

	Módulo Elástico (MPa)	Tensão Máxima (MPa)	Tensão de Ruptura (MPa)	Energia de Impacto (J/m)
PP	752,4 ± 32,3	34,33±0,24	11,62 ± 6,22	22,7 ± 1,77
1%	560,2 ± 58,4	35,58±0,43	13,10 ± 5,72	21,8 ± 3,75
3%	665,8 ± 114,1	35,63±0,42	27,43 ± 7,93	24,6 ± 3,84
5%	587,0 ± 52,5	34,73±1,4	27,73 ± 9,07	20,5 ± 2,20

Fonte: A autora.

Segundo, Titow (apud Nascimento), o ganho em resistência mecânica pode estar associado ao efeito de antiplastificação, fenômeno em que o plastificante, quando em baixas concentrações promove elevação da resistência à tração pela possível criação de cristalitos que atuam como reticuladores físicos⁷⁸.

Tais reticuladores físicos podem ser comparados ao termo “efeito de bloqueio” usado por Bahar *et al*, onde declaram que reforços em escalas nanométricas devido à sua grande área de superfície, apresentam uma interação mais intensa com a matriz polimérica. Portanto, tendem a interferir no movimento da cadeia de polímero, causando um efeito de bloqueio que diminui a mobilidade molecular que conduz a um aumento na resistência⁶.

De acordo com Carvalho⁸⁶ (*apud* Corradini) a plastificação somente ocorre quando a quantidade suficiente de plastificante é adicionada. Caso contrário, o efeito de antiplastificação pode estar presente.

Nas amostras ensaiadas mecanicamente foi detectada presença de porosidade, o que permitiu que os materiais apresentassem um comportamento frágil. A maior intensidade de poros foi observada com maior concentração de pectina. Isto se deve ao fato da característica higroscópica desse biopolímero. O tempo de permanência na extrusora não foi suficiente para que essa umidade evaporasse pelas zonas de degasagem. Essa heterogeneidade das amostras justifica os valores altos de desvio padrão observados em todos os gráficos dos ensaios mecânicos.

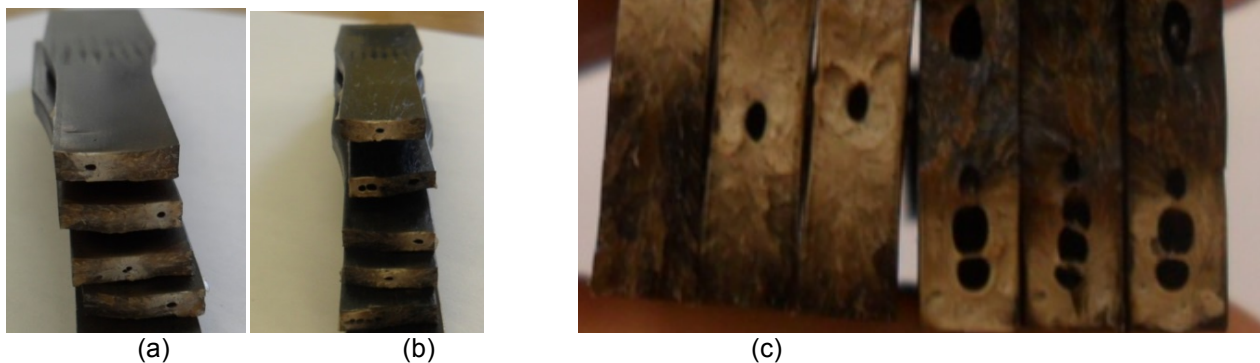
Na Figura 5.12 estão os corpos de prova após ensaio de tração. As amostras com menor concentração de pectina não apresentaram porosidade aparente e sua fratura demonstrou ser parcialmente elástica antes da ruptura, que pode ser observado devido aparência dos corpos de prova. As amostras com concentração de 3 e 5 % de pectina tiveram um comportamento frágil, explicado pela porosidade da superfície de fratura dos corpos de prova, que pode ser observado na Figura 5.13.

Figura 5.12 - Aparência dos corpos de prova após ensaio de tração. Amostras com 1% pectina (a); amostras com 3% pectina (b) e amostras com 5% de pectina (c).



Fonte: A autora

Figura 5.13 - (a) Corpo de prova (CP) com 3% de pectina; (b) CP com 5% de pectina. (c) CP com 3% e 5% de pectina, respectivamente.



Fonte: A autora.

A Tabela 5.4 apresenta os principais dados dos ensaios mecânicos que são módulo elástico, tensão máxima e tensão de ruptura, retirados a partir do ensaio de tração; e a energia de impacto, dada através do ensaio de impacto Izod. Mesmo com a presença de porosidade no interior dos corpos de prova, a tensão de ruptura apresentou tendência em aumentar comparada com polipropileno puro (mais que o dobro).

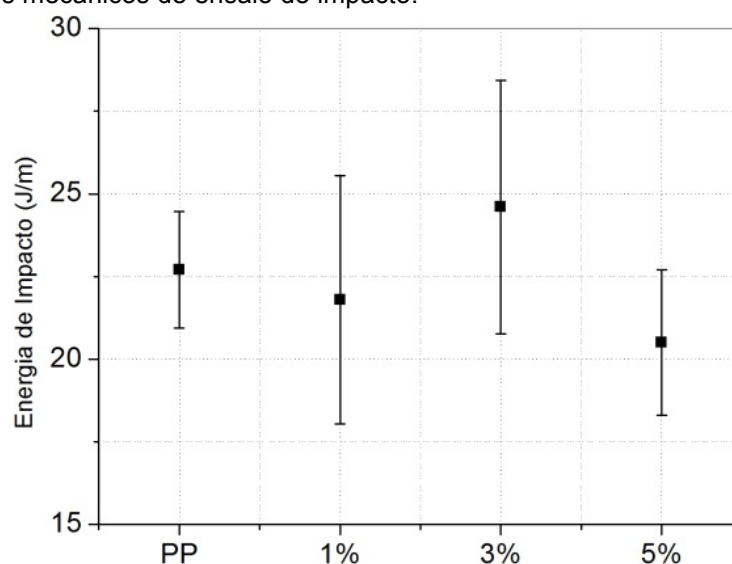
De acordo com Correa *et al*⁶⁴, aumentos de resistência à tração observados em amostras de polipropileno compatibilizadas com anidrido maleico e com adição de celulose demonstram melhor transferência de tensão da matriz para as partículas de celulose na interface decorrente de uma provável ocorrência de ancoramento mecânico ou interações químicas entre os grupos anidrido e as hidroxilas da celulose na interface polímero-madeira. Nesse caso, as possíveis interações químicas podem ter ocorrido entre anidrido maleico e os grupamentos de hidroxila presentes na estrutura do ácido poligalacturônico presente na pectina.

De acordo com Correa *et al*, aumentos de resistência à tração observados em amostras de polipropileno compatibilizadas com anidrido maleico e com adição de celulose demonstram melhor transferência de tensão da matriz para as partículas de celulose na interface decorrente de uma provável ocorrência de ancoramento mecânico ou interações químicas entre os grupos anidrido e as hidroxilas da celulose na interface polímero-madeira. Nesse caso, as possíveis interações químicas similares entre anidrido maleico e os grupamentos de hidroxila presentes na estrutura do ácido poligalacturônico presente na pectina⁶⁴.

Essas interações químicas estão associadas às ligações covalentes fortes ou interações secundárias do tipo pontes de hidrogênio. Isto implica que uma quantidade suficiente de grupos funcionais deve estar presente no compatibilizante que possibilite a reação com as hidroxilas da celulose.

Na Figura 5.14, a seguir, a energia de impacto teve certa tendência em aumentar apesar da presença da porosidade. Possivelmente, a energia de impacto não aumentou mais devido a cristalinidade observada nas amostras. As misturas apresentaram um aumento do grau de cristalinidade de 61% para 73%, as misturas com apenas 1% de pectina. Quanto maior o grau de cristalinidade, menor a tenacidade das amostras.

Figura 5.14 - Dados mecânicos de ensaio de impacto.



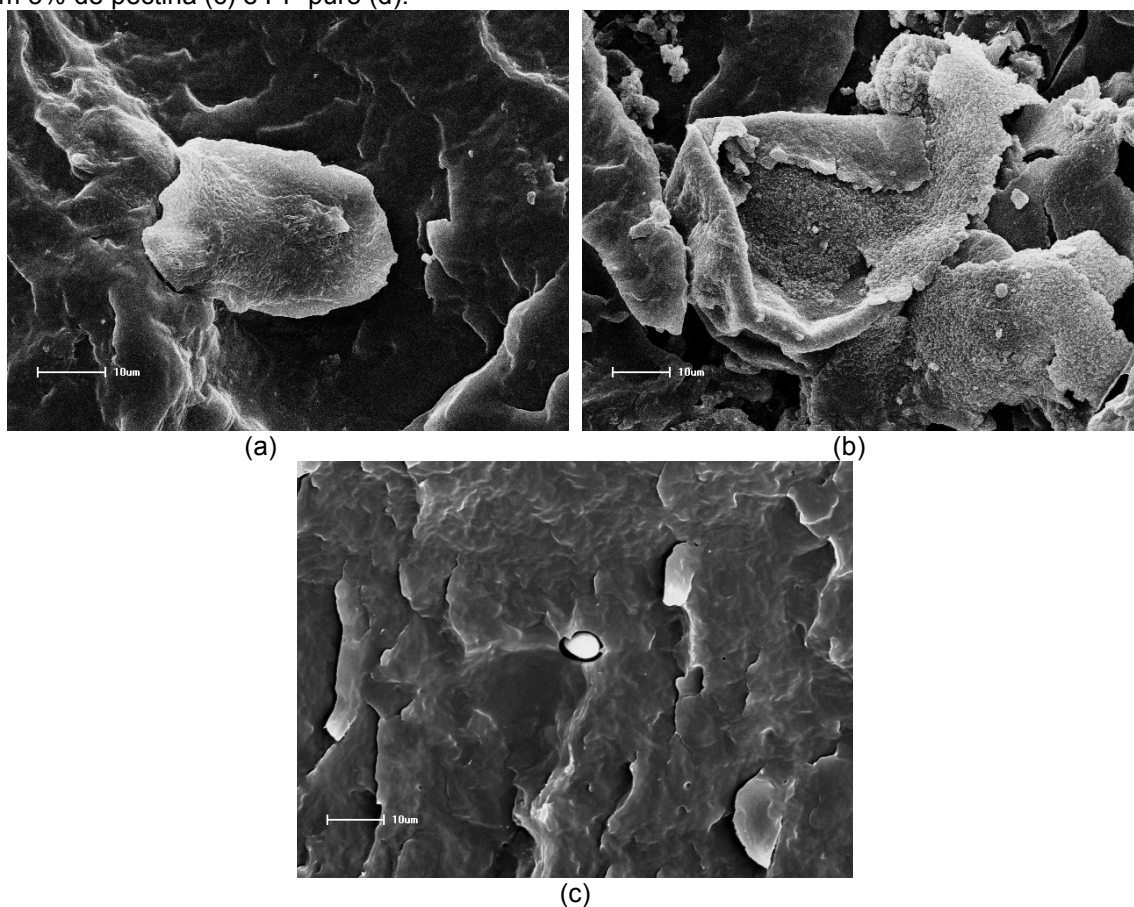
Fonte: A autora.

5.6. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas com o intuito de observar a distribuição das partículas de pectina na matriz, a morfologia do reforço e a interface entre a fase dispersa e a matriz polimérica.

A Figura 5.15, demonstra imagens das misturas com 1%, 3% e 5% de pectina dada como imagem a, b e c, respectivamente. A partir dessas imagens, feitas a partir do corpo de prova, com o parâmetro de 10 μm e aumento de 1000 vezes, é possível perceber que se formaram aglomerados de partículas de pectina nas três composições. Esses permaneceram pouco dispersos na matriz de polipropileno. Na Figura 5.15c, é possível observar a partícula “encapsulada” na matriz, e isso pode ter ocorrido porque a mistura de 5% de carga demonstra a maior concentração de pectina.

Figura 5.15 - Micrografias de MEV para as amostras com 1% de pectina (a); com 3% de pectina (b); com 5% de pectina (c) e PP puro (d).



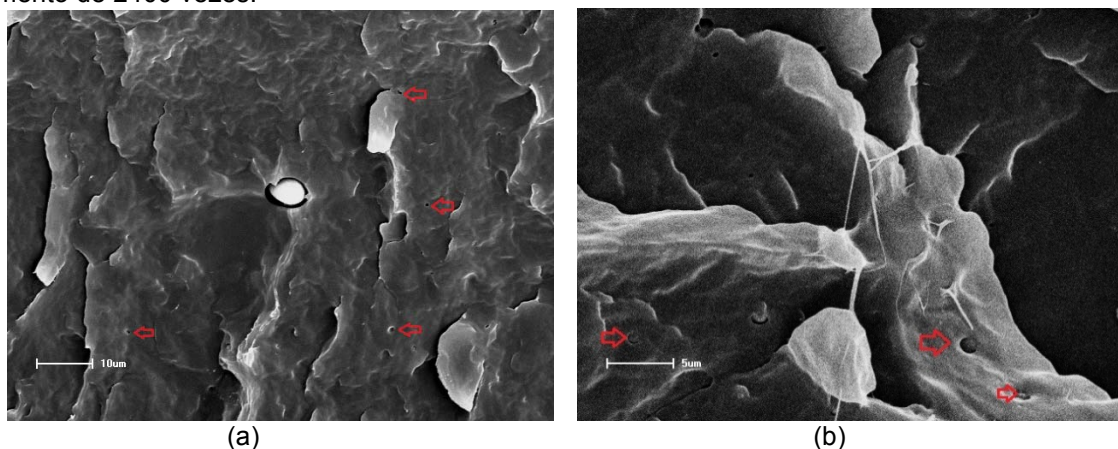
Fonte: A Autora.

Tais observações a respeito de possíveis aglomerações estão de acordo com dados constatados pela análise do Potencial Zeta, que foi detectada com baixa intensidade (18mV), o que permite afirmar que as partículas apresentaram tendência à aglomeração, pois maior é a interação entre elas⁶⁵.

Além disso, é perceptível a presença de poros, indicados na Figura 5.16, pois quanto maior for quantidade de partículas adicionadas, maior a umidade presente na extrusão, não totalmente eliminada na zona de degasagem da extrusora dupla rosca.

Fishman *et al*¹⁴ produziu filmes biodegradáveis de blendas de amido e pectina plasticizadas com glicerol em extrusão dupla rosca e as imagens de microscopia eletrônica de varredura mostraram a presença de cavidades, que podem estar presentes devido a umidade presente na extrusão. Estas amostras foram produzidas em uma extrusora dupla rosca, bastante similar à utilizada neste trabalho e os perfis de temperatura variaram desde 35 até 140°C.

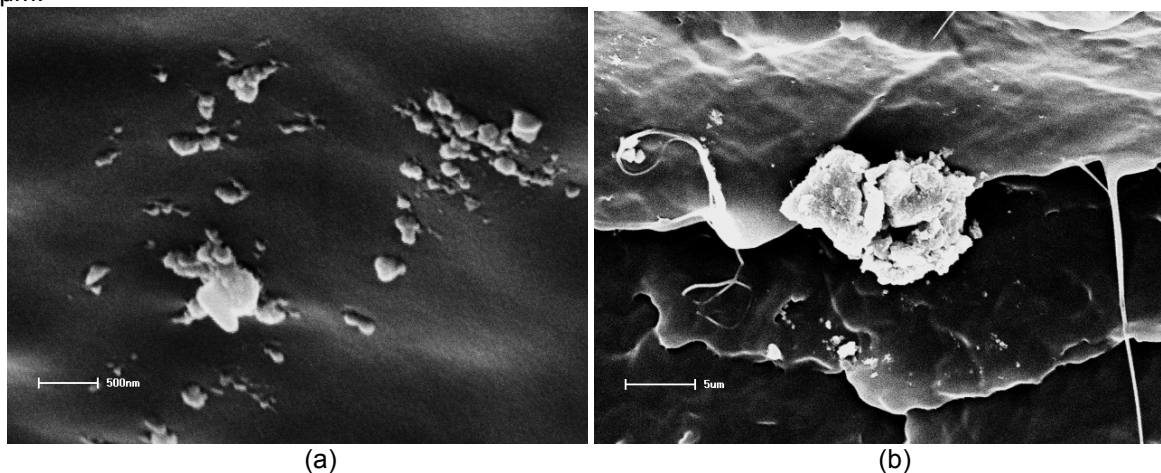
Figura 5.16 - Micrografia de MEV. Amostras com 5% de pectina. (a) Aumento de 1000 vezes; (b) Aumento de 2400 vezes.



Fonte: A autora.

Na Figura 5.17a, é possível observar que os aglomerados de partículas com tamanho em escala nanométrica (escala de 500nm) estão pouco dispersos na matriz polimérica, pois é possível observar o acúmulo dos aglomerados na imagem. Apesar da interação química por meio das reações de esterificação, as partículas de pectina ficaram aglomeradas e pouco dispersas na matriz.

Figura 5.17 - Micrografia de MEV para amostra com 1% de pectina. (a) Escala 500nm; (b) Escala 5 μ m.



Fonte: A autora

As imagens feitas na superfície fratura dos corpos de prova ensaiados mecanicamente estão no ANEXO C. Também foi perceptível a presença dos aglomerados das partículas e porosidade.

5.7. COLORIMETRIA

A Tabela 5.5. indica os resultados de colorimetria do polipropileno puro e das misturas. A coordenada L^* diminuiu conforme maior o teor de partículas de pectina se comparada ao polipropileno puro, indicando que a presença das partículas de pectina diminuiu a luminosidade, ou seja, se aproxima do preto. O valor da coordenada a^* , para as misturas aumentaram se comparadas ao polipropileno puro, sendo que as mistura com 1% de pectina aumentou com maior intensidade, seguida da mistura com 3 e 5% em direção ao vermelho. O mesmo aconteceu para a coordenada b^* , pois a mistura com 1% de pectina aumentou com maior intensidade em direção ao amarelo, seguida das misturas com 3 e 5%.

Tabela 5.5 - Dados de colorimetria.

	L*	a*	b*
PP puro	32,75±0,61	-0,30±0,08	-1,85±0,08
1%	25,84±0,20	1,23±0,17	1,52±0,14
3%	26,45±0,69	0,22±0,26	-0,18±0,19
5%	24,41±0,28	-0,007±0,09	-0,28±0,10

Fonte: A autora

Segundo, Silvano *et al*⁷⁹, o aumento da coordenada b* está associado ao amarelamento dos materiais poliméricos, ou seja, presença de grupos carbonila. O grupamento carbonila está presente no polipropileno grafitizado com anidrido maleico e também na estrutura da pectina, como foi visto na análise de espectroscopia de infravermelho^{72 73}.

De acordo com Fennema, quando um carboidrato é aquecido, em ausência de complexos nitrogenados, promove um grupo de reações conhecida como caramelização. O aquecimento causa desidratação da molécula de açúcar com a introdução de ligações duplas ou a formação de anéis anidros. Dessa reação formam-se intermediários como 3-desoxiosonas e furanos. Os anéis insaturados podem condensar para formar polímeros úteis, como duplas ligações conjugadas, de coloração marrom. Eventualmente forma-se um derivado do furano, comumente conhecido como hidroximetilfurfural (HMF). Em condições menos ácidas, os compostos de HMF e os que contêm amina se polimerizam originando pigmentos escuros, que contêm nitrogênio, chamados de melanoidina⁴⁰.

Na Figura 5.18., da esquerda para direita é possível observar a coloração dos corpos de prova com 1, 3 e 5%, respectivamente. Quanto maior o teor de pectina, mais próximo do preto a amostra ficou.

Figura 5.18 - Imagem dos corpos de prova com 1, 3 e 5 % de pectina, da esquerda para a direita.



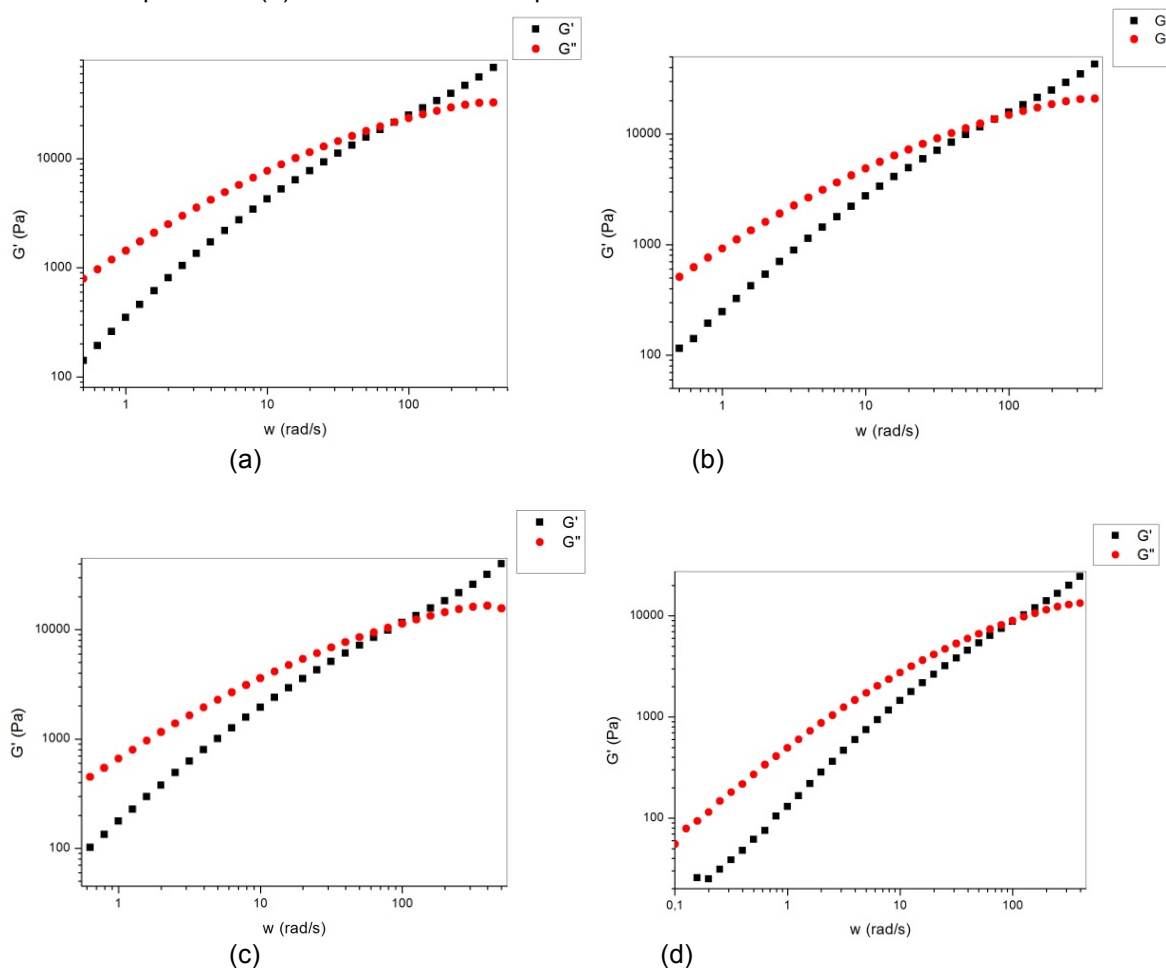
Fonte: A autora.

5.8. ANALISE REOLÓGICA

A caracterização reológica em regime dinâmico pode fornecer informações como viscosidade complexa (η^*), módulo de armazenamento em cisalhamento (G') e módulo de perda em cisalhamento (G'') todos em função da frequência de deformação (ω). A partir dos gráficos plotados das curvas de módulo de armazenamento e módulo de perda em cisalhamento em função da frequência para o polipropileno puro e para as composições estudadas, foi possível levantar os dados que correspondem ao ponto de cruzamento de G' e G'' e também a frequência em que esse cruzamento ocorreu.

Na Figura 5.19 estão plotados os valores de módulo de armazenamento e perda em cisalhamento em função da frequência para o polipropileno puro e para as composições estudadas, respectivamente, com 1, 3, e 5 % de pectina.

Figura 5.19 - Curvas módulo de armazenamento em cisalhamento e módulo de perda em cisalhamento em função da frequência para: (a) PP puro; (b) mistura com 1% de pectina; (c) mistura com 3% de pectina e (d) mistura com 5% de pectina.



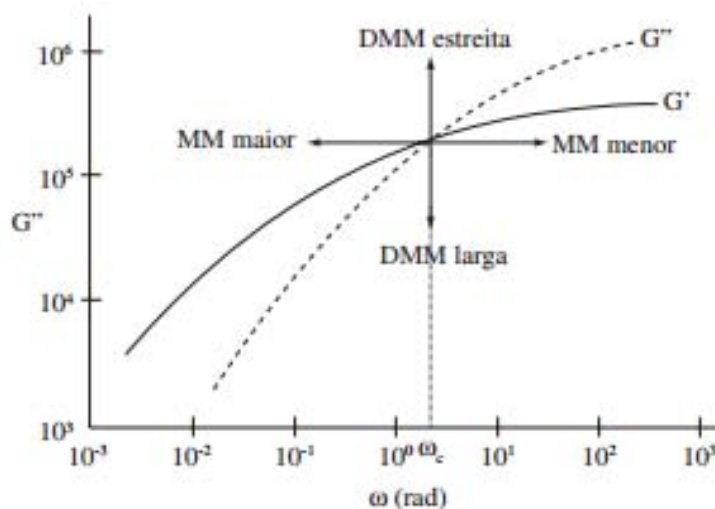
Fonte: A autora.

De acordo com Silvano *et al*, o não cruzamento das curvas de G' e G'' permite indicar a formação de estruturas percoladas, para nanocompósitos com argila⁷⁹.

A partir dos dados obtidos, não é possível afirmar a formação de um nanocompósito, pois além do cruzamento das curvas do módulo de armazenamento e módulo de perda, foi possível observar que houve o início do fenômeno de plastificação promovido pela presença das partículas de pectina.

Segundo Bretas e D'Avila⁸⁰, o deslocamento do ponto de cruzamento das curvas de G' e G'' permite dizer se está ocorrendo o efeito de aumento ou diminuição da massa molar bem como alargamento ou estreitamento da distribuição de massa molar (DMM) baseado na Figura 5.20.

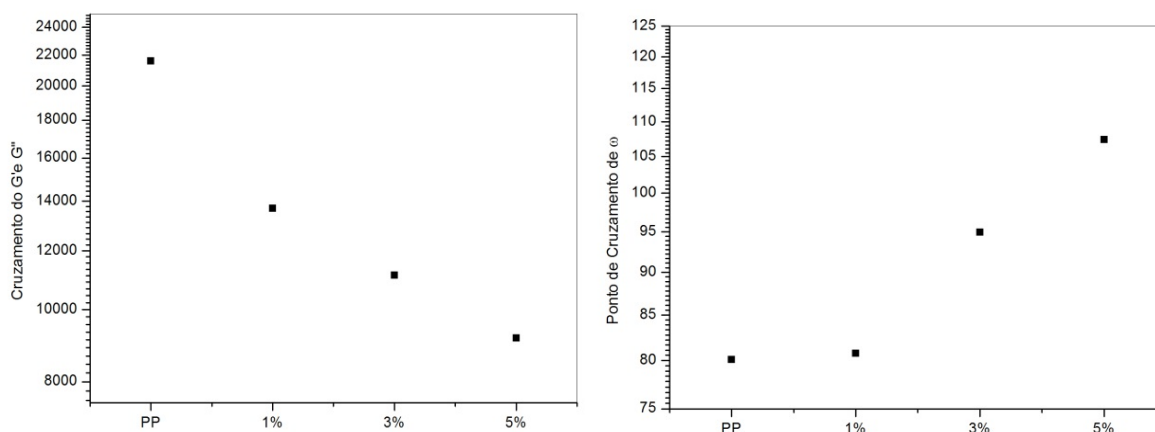
Figura 5.20 - Gráfico esquemático de análise reológica.



Fonte: BRETAS, R.R.S., D'ÁVILA, M. A. Reologia de polímeros fundidos. 1ª Ed. São Carlos, Editora da UFSCar, 2000.

Os dados de cruzamento das curvas de G' e G'' estão decaindo e da frequência do tempo está aumentando, ou seja, a curva se desloca para a direita e para baixo, demonstrando que tem se o efeito de alargamento da massa molar e tendência na diminuição da massa molar, de acordo com a Figura 5.21. Os dados estão tabelados na Tabela 5.6.

Figura 5.21 - Pontos de cruzamento de G' e G'' .



Fonte: A autora.

Tabela 5.6 - Dados do Cruzamento do G' e G''.

	Cruzamento de G' e G''	Frequência (ω)
PP	21599,5	80,1
1%	13694,6	80,8
3%	11129,4	95,0
5%	9162,9	107,5

Fonte: A autora.

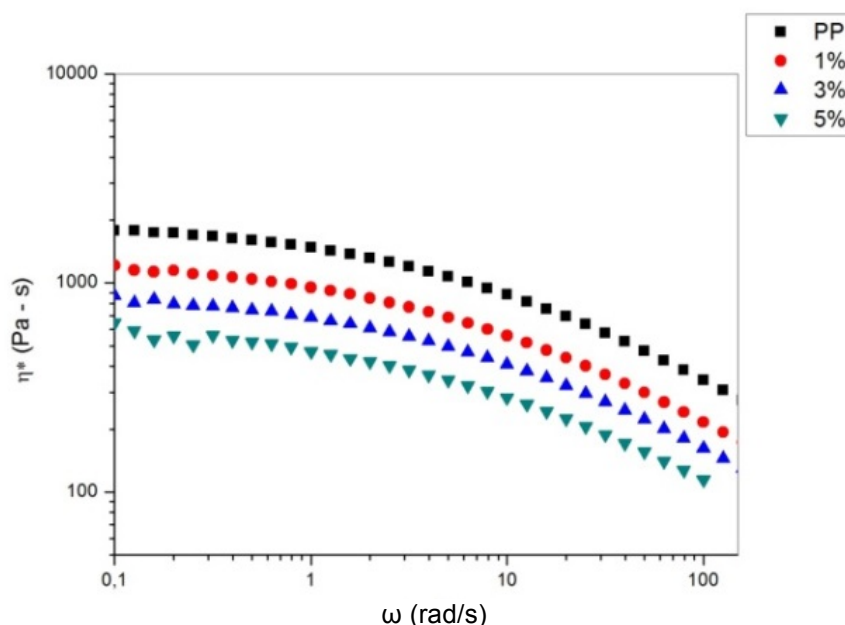
Os resultados encontrados para viscosidade complexa demonstram queda na viscosidade do material, o que sugere que o polipropileno foi plastificado pela presença da pectina em sua estrutura, corroborando com os dados obtidos a partir dos ensaios mecânicos.

A redução na viscosidade, observada na Figura 5.22, pode ser comprovada pela presença do compatibilizante por si só que possui viscosidade 10 vezes menor que homopolímero de polipropileno. Considerando que polipropileno é uma molécula apolar, em conjunto com o compatibilizante, polipropileno grafitizado com anidrido maleico se torna uma molécula reativa.

Segundo, Correa *et al*, a reação de esterificação entre os grupamentos hidroxila da pectina e o anidrido maleico no polipropileno deveria produzir um aumento na viscosidade do sistema compatibilizado. Porém, a presença do copolímero polipropileno grafitizado com anidrido maleico explica o fato da menor viscosidade das misturas⁶⁴.

Considerando que quantidade de polipropileno grafitizado com anidrido maleico está duas vezes mais que a quantidade de reforço em cada mistura, as partículas de pectina, mesmo com pequena contribuição, cooperaram também para essa diminuição da viscosidade.

Figura 5.22 - Viscosidade complexa (η^*) versus frequência (ω).



Fonte: A autora.

Doolittle propôs que para o policloreto de vinila, os plastificantes atuam sobre as ligações de Van der Waals, atenuando-as, e, conseqüentemente, reduzindo a rigidez do polímero. A atenuação das ligações de Van der Waals ocorre uma vez que as moléculas de plastificante se posicionam entre as cadeias de PVC e dessa forma aumentam a distância entre as mesmas⁸¹.

Baseado nisso, é possível inferir que a hidroxila presente na estrutura do ácido poligalacturônico da pectina pode ter reagido com o anidrido maleico através de uma reação de esterificação. E as ligações de Van der Waals presentes entre as moléculas de polipropileno chamadas de pontes de hidrogênio passam a ocorrer com as moléculas de pectina, permitindo que as cadeias moleculares de pectina fiquem entre as cadeias de polipropileno, aumentando a distância intermolecular e flexibilizando a matriz polimérica de polipropileno. Por isso uma distribuição de massa molar mais larga e menor viscosidade. Tais informações corroboram com dados encontrados nos ensaios mecânicos que demonstraram redução no módulo elástico e tensão de escoamento das amostras com partículas de pectina, de forma que quanto maior a quantidade de partículas, maior foi a influência.

6. CONCLUSÃO

A partir das análises das partículas processadas, é possível inferir que o método de moagem mecânica pode ter sido satisfatório na obtenção de partículas nanométricas, apesar da grande aglomeração observada nas partículas de pectina, como foi detectado pelo Potencial Zeta. A respeito das misturas poliméricas, é possível afirmar que houve boa interação entre as partículas de pectina com a matriz polimérica pela presença do compatibilizante. Dados estruturais de espectroscopia de infravermelho e difração de raios-X, identificaram a presença da carboxila interagindo com os grupamentos OH^- presentes no ácido galacturônico da pectina. Isto corrobora com resultados de análise térmica que demonstraram maior estabilidade térmica pela presença das partículas de pectina e o início de um efeito da plastificação da matriz de polipropileno, observada nas análises mecânicas. Também a partir dos difratogramas de raios-X foi perceptível o aumento na cristalinidade das amostras que pode ter sido causado pela presença do compatibilizante em proporções de duas vezes mais que porcentagem de pectina. Tal aumento na cristalinidade colaborou com a tendência na diminuição da tenacidade das amostras.

Apesar da aglomeração observada nas partículas de pectina, o efeito plastificação pode ser comprovado pela reologia das amostras que indicaram menor viscosidade complexa (η^*), quanto maior a quantidade de pectina presente nas misturas. Estes resultados estão baseados na interação da pectina com o compatibilizante, anidrido maleico, pois se não houvesse a presença da polaridade referente ao compatibilizante, não haveria interação das partículas polares de pectina com a matriz apolar de polipropileno.

REFERÊNCIAS

- 1 ARAÚJO, A. R. A., FELINTO, W. B. M., CANEDO, E. L., RAPOSO C. M. O. DE. ANDRADE, D. L. A. C. S., CARVALHO, L. H., SILVA, S. M. L. Desenvolvimento de Filmes de Nanocompósitos Polipropileno/Argila Organofílica para Embalagens. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 22, n. 3, p. 238-244, 2012.
- 2 SILVA, P. S. R. C., TAVARES, M. I. B. Intercalação por Solução de Poliestireno de Alto Impacto em Montmorilonita Organofílica – Obtenção e Caracterização. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 23, n. 5, p. 644-648, 2013.
- 3 NASCIMENTO, U. A., TIMÓTEO, G. A. V. RABELLO, M. S. Efeito de Plastificantes à base de Poliisobutenos nas Propriedades Físicas e Mecânicas do Polipropileno. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol.81, 2013.
- 4 PAUL, D. R. ROBESON L.M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer*. **Texas**, vol. 49, p. 3187–3204, 2008.
- 5 PAIVA, L. B., MORALES, A. R., GUIMARÃES, T. R. Propriedades Mecânicas de Nanocompósitos de Polipropileno e Montmorilonita Organofílica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol.16, n.2, p. 136-140, 2006.
- 6 BAHAR, E., UCAR, N., ONEN, A., WANG, Y., OKSU, M., AYAZ, O., UCAR, M., DEMIR, A. Thermal and Mechanical Properties of Polypropylene Nanocomposite Materials Reinforced with Cellulose Nano Whiskers. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 125, p. 2882–2889, 2012. Wiley Periodicals, Inc.
- 7 JOHN, M. J., THOMAS S. Biofibres and biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, vol.71, p.343 – 364, 2008.
- 8 SILVA, R., HARAGUCHI, S. K., MUNIZ, E.C., RUBIRA, A.F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, vol. 32, n. 3, p. 661-671, 2009.
- 9 AVEROUS, L., BOQUILLON, N. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. **Carbohydrate Polymers**, vol.56, p. 111 – 122, 2004.
- 10 MOREIRA, F. K. V., MARCONCINI, J. M., MATTOSO, L. H. C. Analysis of the influence of composition and processing parameters on the mechanical properties of biodegradable starch/pectin blends. **Polymer Bulletin**, vol.69, p. 561–577, 2012.
- 11 MOHNEN, D. Pectin structure and biosynthesis. **Current Opinion in Plant Biology Science Direct**, vol.11, p. 266–277, 2008.
- 12 VORAGEN, A. G. J., COENEN A. G. J., VERHOEF R. P., SCHOLS H.A. Pectin, a versatile polysaccharide present in plant cell walls. **Structural Chemical**, vol.20, p. 263-275, 2009.

- 13 ALVES, V.D., COSTA, N., COELHO, I.M. Barrier properties of biodegradable composite films based on kappa-carrageenan/pectin blends and mica flakes. **Carbohydrate Polymers** vol 79, p. 269–276, 2010.
- 14 FISHMAN, M. L., COFIN, D. R., KONSTANCE, R. P., ONWULATA, C. I. Extrusion of pectin/starch blends plasticized with glycerol. **Carbohydrate Polymers**, vol 41, p. 317–325, 2000
- 15 PCL – Polymers & Liquids Crystals. Virtual textbook. Disponível em <<http://plc.cwru.edu/tutorial/enhanced/files/textbook.htm>>. Acesso em 18 de fevereiro de 2013.
- 16 COELHO, J. R. R. Perfil 2012: Indústria brasileira de transformação de material plástico: Abiplast, 2012. Disponível em <http://file.abiplast.org.br/download/estatistica/perfil2012_versao_eletronica.pdf> Acesso em 18 de fevereiro de 2013.
- 17 CANEVAROLO JR S. V. **Ciência dos Polímeros**: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2ª Edição. São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2006.
- 18 Plastipédia. Disponível em <www.plastipedia.co.uk>. Acesso em 18 de fevereiro de 2013.
- 19 BRYDSON, J. **Plastics Materials**. 7ª Ed. Londres .Butterworth Heinemann. 1999.
- 20 DONINI, I. A. N., SALVI, D. T. B., FUKUMOTO, F. K., LUSTRI, W. R., BARUD, H. S. MARCHETTO, R., MESSADDEQ, Y., RIBEIRO, S. J. L. Biossíntese e recentes avanços na produção de celulose bacteriana. **Eclética Química**, v.35, n.4, 2010.
- 21 ZHIJIANG, C., GUANG, Y. Bacterial cellulose/collagen composite: Characterization and first evaluation of cytocompatibility. **Journal of Applied Polymer Science**, v.120, n.5, p. 2938–2944, 2011.
- 22 MAIER, C., CALAFUT, T. **Polypropylene**: The Definitive User's Guide and Databook. In Plastics Design Library, vol A, William Andrew Inc., 1998.
- 23 PRADELLA, J. G. C. **Biopolímeros e Intermediários Químicos**. Relatório técnico nº 84396-205, Centro de Tecnologia de Processos e Produtos, Laboratório de Biotecnologia Industrial – LBI/CTPP (2006).
- 24 BORSCHIVER, S., ALMEIDA, L. F. M., ROITMAN, T. Monitoramento Tecnológico e Mercadológico de Biopolímeros. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 18, n. 3, p. 256-261, 2008.
- 25 SILVA, L.F., GOMEZ, J. G. C., ROCHA, R.C. S., TACIRO, M. K., PRADELLA, J. G. C. Produção biotecnológica de poli-hidroxialcanoatos para a geração de polímeros biodegradáveis no Brasil. **Química Nova**, vol. 30, n. 7, p. 1732-1743, 2007.

- 26 MACHADO, M. L.C., PEREIRA, N.C., MIRANDA, L.F., TERENCE, M.C., PRADELLA, J. G. C. Estudo das Propriedades Mecânicas e Térmicas do Polímero Poli-3-Hidroxibutirato (PHB) e de Compósitos PHB/Pó de Madeira. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 20, n. 1, p. 65-71, 2010.
- 27 BLEDZKI, A. K., JASZKIEWICZ, A. Mechanical performance of biocomposites based on PLA and PHBV reinforced with natural fibres – a comparative study to PP. **Composite Science and Technology**, vol.70, p. 1687-1696, 2010.
- 28 CUNHA, P. L. R., PAULA, R. C. M., FEITOSA, J. P. A. Polissacarídeos da biodiversidade brasileira: uma oportunidade de transformar conhecimento em valor econômico. **Química Nova**, vol. 32, n. 3 , p. 649-660, 2009.
- 29 CANTERI, M.A., MORENO L., WOSIACKI, G., SCHEER, A.P. Pectina: da Matéria-Prima ao Produto Final. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 22, p. 149-157, 2012.
- 30 FOGAÇA, J. Classificação dos carboidratos. Disponível em <<http://www.brasilecola.com/>>. Acesso em: 10 de fevereiro de 2014.
- 31 International Pectin Producers Association – IPPA - What is Pectin? Disponível em: <http://www.ippa.info/what_is_pectin.htm>. Acesso em 20 de fevereiro de 2014.
- 32 CANTERI, M.A. **Caracterização comparativa entre pectinas extraídas do pericarpo de maracujá-amarelo (*Passiflora edulis f. flavicarpa*)**. Tese (Doutorado em Tecnologia em Alimentos), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.
- 33 GNANASAMBANDAM, R., PROCTOR, A. Preparation of soy hull pectin. **Food Chemistry**, vol 65, p. 461 – 467, 1999.
- 34 KALAPATHY, U., PROCTOR, A. Effect of acid extraction and alcohol precipitation conditions on the yield and purity of soy hull pectin. **Food Chemistry**, vol 73, p. 393 -396, 2001.
- 35 WILLATS, W. G. T., KNOXB, J. P., MIKKELSEN, J. D. Pectin: new insights into an old polymer are starting to gel. **Trends in Food Science & Technology**, vol 17, p. 97 – 104, 2006.
- 36 Pectinas: ação e utilização nos alimentos. **Revista Aditivos e Ingredientes**. Edição 86, março-2012.
- 37 MANGIACAPRA, P., GORRASI, G., SORRENTINO, A., VITTORIA, V. Biodegradable nanocomposites obtained by ball milling of pectin and montmorillonites. **Carbohydrate Polymers**, vol 64, p. 516–523, 2006.
- 38 QUIROGA, A.L.B. Dossiê gelificantes. **Food Ingredients**, Brasil, nº 27, 2013.
- 39 ULRICH, H. **Introduction to Industrial Polymers**. 2ª Edição. Munich: Hanser Publishers, 1993.

- 40 DAMODARAN, S., PARKIN, K.L., FENNEMA, O.R. **Química de alimentos de Fennema**. 4ª Edição. Artmed Editora, Porto Alegre, 2008.
- 41 NETO, F.L., PARDINI, L.C. **Compósitos Estruturais**. Ciência e Tecnologia. Editora Edgard Blucher, São Paulo, 1ª Edição, 2006.
- 42 PASSADOR, F.R., PESSAN, L.A., RODOLFO JR, A. Estado de Mistura e Dispersão da Fase Borrachosa em Blendas PVC/NBR. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 16, nº 3, p. 174-181, 2006.
- 43 XAVIER, S.F. **Properties and Performance of Polymer Blends**. In: _____. Polymer Blends Handbook. Vol1, Montreal, Kluwer Academic Publishers, 1999, p. 861-942.
- 44 UTRACKI, L.A., KAMAL, M.R. **The Rheology of Polymer Alloys and Blends**. In: _____. Polymer Blends Handbook. Vol1, Montreal, Kluwer Academic Publishers, 1999, p. 515-524.
- 45 BAJPAI, P. K., INDERDEEP, S., MADAAN, J. Comparative studies of mechanical and morphological properties of polylactic acid and polypropylene based natural fiber composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, vol 31, n. 24, p. 1712–1724, 2012.
- 46 PHILLIPS, S., LESSARD, L. Application of natural fiber composites to musical instrument top plates. **Journal of Composite Materials**, vol.46, n.2, p. 145–154, 2011.
- 47 ASHORI, A., NOURBAKHSHB, A. Reinforced polypropylene composites: Effects of chemical compositions and particle size. **Bioresource Technology**. vol.101, n. 7, p. 2515–2519, 2010.
- 48 CARVALHO, G. M. X, MANSUR, H.S., VASCONCELOS, W. L., ORÉFICE, R. L. Obtenção de Compósitos de Resíduos de Ardósia e Polipropileno. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 17, n. 2, p. 98-103, 2007.
- 49 REDIGHIERI, K.I., COSTA, D.A. Compósitos de Polietileno Reciclado e Partículas de Madeira de Reflorestamento Tratadas com Polietileno Modificado. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 18, n. 1, p. 5-11, 2008.
- 50 CALLISTER JR, W. D. **Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais: uma abordagem integrada**. 2ª Ed. LTC – Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Editora, 2006.
- 51 LIMA, P. R. L., TOLEDO FILHO, R.D., NAGAHAMA, K. J., FAIRBAIRN, E. M. Caracterização mecânica de laminados cimentícios esbeltos reforçados com fibras de sisal. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, vol.11, n.6, p.644–651, 2007.

- 52 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. D 638 – 03 Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. Wets Conshohocken: ASTM, 2003.
- 53 DARDER, M., ARANDA, P., HITZKY, E. R. Bionanocomposites: A new concept of ecological, bioinspired, and functional hybrid materials. **Advanced Materials**, vol. 19, p. 1309–1319, 2007.
- 54 TANG, Y.; HU, Y.; WANG S.F.; GUI Z.; CHEN, Z.; FAN W.C. Preparation and flammability of ethylene-vinyl acetate copolymer/montmorillonite nanocomposite. **Polymer Degradation and Stability**, China, vol 78, pgs 555–559, 2002.
- 55 PAIVA, L.B.; MORALES, A.R.; GUIMARÃES, T.R. Propriedades Mecânicas de Nanocompósitos de Polipropileno e Montmorilonita Organofílica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 16, n° 2, pgs 136-140, 2006.
- 56 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. D 256 – 10 Standard Test Method for Determining the Izod Pendulum Impact D 256 – 10 Standard Test Method for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics. Wets Conshohocken: ASTM, 2003.
- 57 VIANA, L. C. **Desenvolvimento de filmes celulósicos nanoestruturados a partir da polpa kraft de Pinus sp.** (Tese) Doutorado em Engenharia Florestal, Universidade Federal do Paraná, 2013.
- 58 SIQUEIRA, G., BRAS, J., DUFRESNE, A. Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation Properties and Applications. **Polymers**, vol 2, p. 728-765, 2010.
- 59 ESTEVES, A.C.C., TIMMONS A.B., TRINDADE, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. **Química Nova**, vol. 27, p. 798-806, 2004.
- 60 ALBINANTE, S. R., PACHECO, E. B. A. V., VISCONTE, L. L. Y. Revisão dos tratamentos químicos da fibra natural para mistura com poliolefinas. **Química Nova**, vol. 36, n.1, p. 114-122, 2013.
- 61 FORNES, T. D., PAUL, D.R. Formation and Properties of Nylon 6 Nanocomposites. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 13, p. 212 – 217 2003.
- 62 TEIXEIRA, E.M., OLIVEIRA, C.R., MATTOSO, L.H.C., CORRÊA, A.C., PALADIN, P.D. Nanofibras de Algodão Obtidas sob Diferentes Condições de Hidrólise Ácida. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 20, p. 264-268, 2010.
- 63 IWAMOTO, S., NAKAGAITO, A.N., YANO, N. Nanofibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites. **Applied Physics A**, vol 89, p. 461–466, 2007.

- 64 CORREA, C. A., FONSECA, C. N. P., NEVES, S., RAZZINO, C. A., HAGE JR, E. Compósitos Termoplásticos com Madeira. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol.13, n.3, p. 154-165, 2003.
- 65 Malvern Instruments Limited. A basic guide to particle characterization. Disponível em <www.malvern.com> .
- 66 ANDRADE, J. R., RAPHAEL, E., PAWLICKA, A. Plasticized pectin-based gel electrolytes. **Electrochimica Acta**, vol. 54, p. 6479–6483, 2009.
- 67 NAM, P.H., MAITI, P., OKAMOTO, M., KOTAKA, T., HASEGAWA, N., USUKI, A. A hierarchical structure and properties of intercalated polypropylene/clay nanocomposites. **Polymer**, vol 42, p. 9633-9640, 2001.
- 68 LÍBANO, E.V.D.G., VISCONTE, L.L.Y., PACHECO, E.B.A.V. Propriedades térmicas de compósitos de polipropileno e bentonita organofílica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 22, n. 5, p. 430-435, 2012.
- 69 WANG, Z., HU, J., AN, F., GONG, J.,GAO, X., DENG, C., SHEN, K. Vibration-dependent morphology and crystal structure of isotactic polypropylene. **Journal Material Science**, vol.48, p. 6986–6993, 2013.
- 70 DESHMANE, C., YUAN, Q., PERKINS, R.S., MISRA, R.D.K. On striking variation in impact toughness of polyethylene–clay and polypropylene–clay nanocomposite systems: The effect of clay–polymer interaction. **Materials Science and Engineering A**, vol 458, p. 150-157, 2007.
- 71 MONSOOR, M.A., KALAPATHY, U., PROCTOR, A. Determination of poligalacturonic acid content in pectin extracts by diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy. **Food Chemistry**, vol 74, p. 233-238, 2001.
- 72 SHARMA, R.K., WOOTEN, J. B., BALIGA, V.L., HAJALIGOL, M. R. Characterization of chars from biomass-derived materials: pectin chars. **Fuel**, vol 80, p. 1825 – 1836, 2001.
- 73 CARVALHO, G HERMAN. M. X., MANSUR, S., VASCONCELOS, W. L., ORÉFICE, R. L. Obtenção de Compósitos de Resíduos de Ardósia e Polipropileno. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 17, n. 2, p. 98-103, 2007.
- 74 STERN, P.G., SEGERMAN, G. On the Structure of Polypropylene Fibres. **Polymer**, vol 9, p. 471–477, 1968.
- 75 MONTEIRO, S. N., CALADO, V., RODRIGUEZ, R. J. S., MARGEM, F. M. Thermogravimetric behavior of natural fibers reinforced polymer composites—An overview. **Journal Material Science & Engineering A**, vol.557, p. 17–28, 2012.
- 76 BECKERMANN, G.W., PICKERING, K.L. Engineering and evaluation of hemp fibre reinforced polypropylene composites: fibre treatment and matrix modification. **Composites: Part A**, vol.39, p. 979–988, 2008.

- 77 MOREIRA, F. K. V. **Desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos biodegradáveis a partir de pectina, amido e nanofibras de celulose.** (Dissertação) Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, 2010.
- 78 TITOW, W. V. 1984 APUD NASCIMENTO, U. A., TIMÓTEO, G. A. V. RABELLO, M. S. Efeito de Plastificantes à base de Poliisobutenos nas Propriedades Físicas e Mecânicas do Polipropileno. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol.81, 2013.
- 79 SILVANO, J.R., RODRIGUES, S. A., MARINI, J., BRETAS, R. E. S., CANEVAROLO, S. V., CARVALHO, B. M., PINHEIRO, L. A. Effect of reprocessing and clay concentration on the degradation of polypropylene/montmorillonite nanocomposites during twin screw extrusion. **Polymer Degradation and Stability**, vol 98, p. 801-808, 2013.
- 80 BRETAS, R.R.S., D'ÁVILA, M. A. **Reologia de polímeros fundidos.** 1ª Ed. São Carlos, Editora da UFSCar, 2000.
- 81 DOOLITTLE, A. K. 1965 APUD RODOLFO JR, A., NUNES, L. R., ORMANJI, W. HAGE JR, E., AGNELLI, J. A. M., PESSAN, L. A. **Tecnologia do PVC.** 2ª Edição revista e ampliada. São Paulo. Pró Editores Associados Ltda, 2006.
- 82 MANCHADO, M. A L., ARROYO, M., BIAGIOTTI, J., KENNY, J. Enhancement of Mechanical Properties and Interfacial Adhesion of PP/EPDM/Flax Fiber Composites Using Maleic Anhydride as a Compatibilizer. **Journal of Applied Polymer Science**, vol.90, p.2170 –2178, 2003.
- 83 RODRIGUES, T. A. F. **Preparação e caracterização de membranas biodegradáveis** (Dissertação) Mestrado em Engenharia Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, 2008.
- 84 ABREU, F. O. M. S., FORTE, M. M. D. C., LIBERMAN, S. A. Propriedades Mecânicas e Morfologia de Blendas de Polipropileno com TPEs. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 16, nº 1, p. 71-78, 2006.
- 85 GRIEBELER, C. G. O. **Colorimetria da madeira de Eucalyptus grandis Whill ex Maiden modificada termicamente.** (Dissertação) Mestrado em Engenharia Florestal, Universidade Federal do Paraná, 2013.
- 86 CORRADINI, E. **Desenvolvimento de blendas poliméricas de zeína e amido de milho.** (Tese) Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, 2004.

ANEXO A – Folha de dados pectina.

PRODUCT DATA SHEET



GENU® pectin type B rapid set-Z

File no.: 0001176-11

Revision date: January 15, 2011

Description GENU® pectin type B rapid set-Z is a high ester pectin extracted from citrus peel.

Features

- High setting temperature
- Gelling agent in high sugar products

Typical Applications

- Jams with soluble solids 63 - 68%
- Jellies with soluble solids 63 - 68%

Typical Use Level 0.3 - 1.0%

Standard packaging Packed in 20 kg paper bags. All packaging material complies with FDA and EU food contact legislation.

Regulatory Compliance The hydrocolloid(s) in question complies with current purity criteria according to

- Food Chemicals Codex
- FAO/JECFA specifications
- EU directive

Further details appear from:

GENU® publication	Title
Product Specification 0000001	Purity Specifications for pectin

Labeling information GENU® pectin type B rapid set-Z

E440 Pectin, CAS: 9000-69-5
For manufacture of foodstuffs and not for retail sale.

Specifications	Property	Specification	Method
	pH of 1% solution	3.2 – 3.6	0006041
	Loss on drying, %	Not more than 12.0	0006042
	*HM-SAG, grade USA-SAG	200 - 250	0101001

*Functional Property for the product

Functional property:

Functional property is guaranteed 365 days (12 months) from date of manufacture, when stored in a roofed and well ventilated area in the unopened original package.

If date of use is after the Functionality guarantee date but within Shelf Life/Best Before date the product can still be used but functionality may have changed slightly.

GENU® pectin type B rapid set-Z

File no.: 0001176-11

Revision date: January 15, 2011

- Other characteristics**
- Texture free-flowing powder
 - Particle size less than 1% gum on a 0.250 mm test sieve
 - Colour cream to light tan
 - Essentially flavourless, free from off-flavours and odours
 - Degree of esterification not specified, typically 72%

Shelf Life/Best Before When stored in a roofed and well ventilated area in the unopened original package, the product may be stored up to 1095 days (36 months) from date of manufacture.

Shelf Life/Best Before period is based on purity and identity specifications and is the guaranteed period through which we guarantee that the products are in compliance with the purity and identity criteria defined in the regulatory compliance section.

Documentation Test methods and Nutritional Data Profiles are available upon request. CP Kelco reserves the right to use company test methodology.

Production facilities Possible production facilities of CP Kelco:
CP Kelco, Grossenbrode, Germany
CP Kelco, Limeira, Brazil
CP Kelco, Lille Skensved, Denmark

The information contained herein is, to our best knowledge, true and accurate, but all recommendations or suggestions are made without guarantee, since we can neither anticipate nor control the different conditions under which this information and our products are used. Each manufacturer should evaluate their final products to determine compliance with all relevant federal, state and local regulations. Further we can disclaim all liability with regard to its customers' infringement of third party intellectual property including, but not limited to, patents. We recommend that our customers apply for licenses under any relevant patents. No statement herein or by our employees shall be construed to imply the non-existence of relevant patents nor as a recommendation or inducement to infringe said patents. It is our policy, however, to assist our customers and to help in the solution of particular problems which may arise in connection with applications of our products.

GENU® is a registered trademark of CP Kelco ApS and/or CP Kelco U.S., Inc. and may be registered or applied for in other countries.
© CP Kelco ApS 2001.

Page 2 of 2

e-mail solutions@cpkelco.com
www.cpkelco.com

ANEXO B – Folha de dados polipropileno.



Folha de Dados

Revisão11 (Novembro/12)

Polipropileno H 301

Subfamília:

Homopolímero

Descrição:

O H 301 é um polipropileno de médio índice de fluidez, com distribuição normal de peso molecular e aditivado para uso geral. É indicado para processos de moldagem por injeção e extrusão de fibras. Este produto apresenta excelente processabilidade com boa estabilidade do fundido, bom balanço rigidez/impacto e baixa transferência de odor e sabor.

Aplicações:

Utilidades domésticas; Tampas com lacre ou *flip-top*; Tampas injetadas para uso geral; Monofilamento para cordas, redes de pesca; Filamentos contínuos para fios de costura, móveis, colchões.

Processo:

Moldagem por Injeção

Extrusão de Fibras

Propriedades de Controle:

	Método ASTM	Unidades	Valores
Índice de Fluidez (230°C/2,16 kg)	D 1238	g/10 min	10

Propriedades Típicas^a:

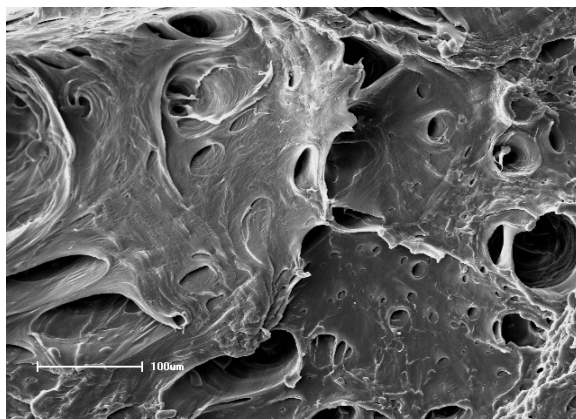
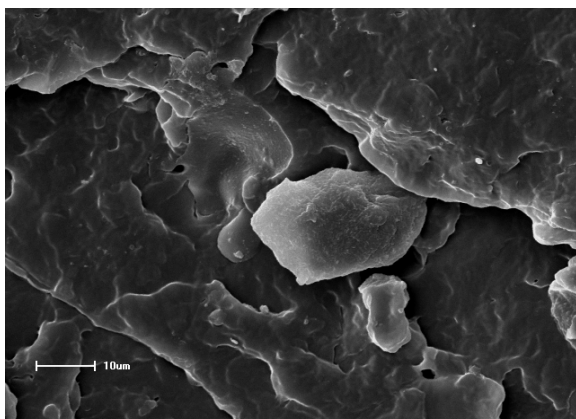
	Método ASTM	Unidades	Valores
Densidade	D 792	g/cm ³	0,905
Módulo de Flexão Secante a 1%	D 790	MPa	1200
Resistência à Tração no Escoamento	D 638	MPa	32
Alongamento no Escoamento	D 638	%	14
Dureza Rockwell (Escala R)	D 785	-	100
Resistência ao Impacto Izod a 23°C	D 256	J/m	25
Temperatura de Deflexão Térmica a 0,455 MPa	D 648	°C	91
Temperatura de Deflexão Térmica a 1,820 MPa	D 648	°C	53
Temperatura de Amolecimento Vicat a 10 N	D 1525	°C	153

a) Ensaios em corpo de prova moldado por injeção conforme ASTM D 4101

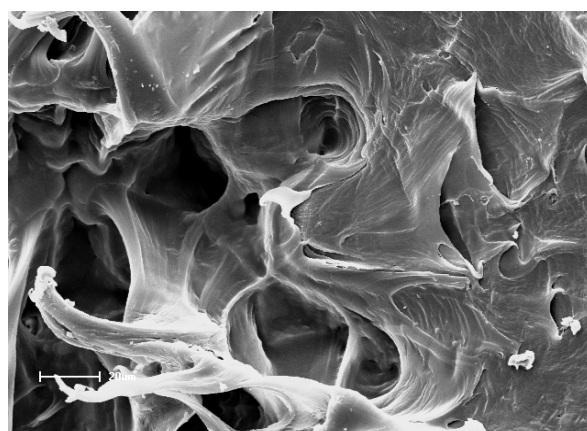
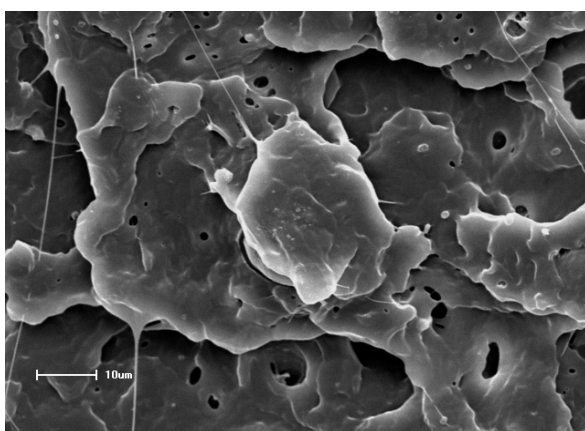
Observações Finais:

- Esta resina atende à regulamentação FDA (*Food and Drug Administration*) para polímeros olefinicos do CFR 21 seção 177.1520, vigente na data de publicação desta especificação. Os aditivos presentes são sancionados por regulamentação apropriada do FDA.
- As informações aqui contidas são dadas de boa fé, indicando valores típicos obtidos em nossos laboratórios, não devendo ser consideradas como absolutas ou como garantia. Apenas as propriedades e os valores que constam do certificado de qualidade devem ser considerados como garantia do produto.
- Em algumas aplicações a Braskem tem desenvolvido resinas *tailor-made* para alcançar características específicas.
- Em caso de dúvida na utilização ou para discutir outras aplicações, entre em contato com a Área de Serviços Técnicos.
- Para informações de segurança, manuseio, proteção individual, primeiros socorros e disposição de resíduos, consultar a FISPQ – Folha de Informações de Segurança de Produtos Químicos. Número de registro no CAS: 9003-07-0.
- Os valores constantes nesse documento poderão sofrer alterações sem comunicação prévia da Braskem.
- A Braskem não recomenda o uso desse produto para fabricação de embalagens, peças ou qualquer outro tipo de produto, que será utilizado para o armazenamento ou contato com soluções parenterais ou que terá qualquer tipo de contato interno com o corpo humano.
- Esta resina não contém a substância Bisfenol A (BPA, CAS#80-05-7) em sua composição.

ANEXO C – Imagens de MEV (extras).



Imagens de MEV – Misturas com 3% de pectina.



Imagens de MEV – Misturas com 5% de pectina.