UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

TAMIRES DE SOUZA NOSSA

Novas Composições Poliméricas Obtidas a partir da Modificação do Amido via
Extrusão Reativa

São Carlos
2014

TAMIRES DE SOUZA NOSSA

**Novas Composições Poliméricas Obtidas a partir da Modificação do Amido via
Extrusão Reativa**

Versão Corrigida

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador(a): Antonio José Felix de Carvalho

**São Carlos
2014**

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTA TRABALHO,
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

N897n Nossa, Tamires de Souza
Novas Composições Poliméricas Obtidas a partir da
Modificação do Amido via Extrusão Reativa / Tamires de
Souza Nossa; orientador Antonio José Félix Carvalho.
São Carlos, 2014.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em
Ciências e Engenharia de Materiais e Área de
Concentração em Desenvolvimento Caracterização e
Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São
Carlos da Universidade de São Paulo, 2014.

1. Amido. 2. Amido termoplástico. 3. Extrusão
Reativa. 4. Blendas. 5. PLA. 6. PBAT. 7. Diels-Alder.
I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Tecnóloga **TAMIRES DE SOUZA NOSSA.**

Título da tese: "Novas composições poliméricas obtidas a partir da modificação do amido via extrusão reativa".

Data da defesa: 23/10/2014.

Comissão Julgadora:

Resultado:

Prof. Associado **Antonio José Felix de Carvalho**
(Orientador)
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Aprovada

Prof. Dr. **Luiz Antonio Pessan**
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

Aprovada

Profa. Dra. **Silvia Helena Prado Bettini**
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

Aprovada

Profa. Dra. **Eliana Aparecida de Rezende Duek**
(Pontifícia Universidade Católica de São Paulo/PUC - Sorocaba)

APROVADA

Prof. Dr. **Marcelo Aparecido Chinelatto**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

APROVADA

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais:

Prof. Associado **Antonio José Felix de Carvalho**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Associado **Paulo César Lima Segantine**

*A Deus,
Aos meus pais, por me ensinarem o valor da honestidade,
Ao André, pelo incentivo e apoio às minhas escolhas,*

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Antonio José Felix de Carvalho, pelos anos de trabalho em equipe, ideias e ensinamentos, contribuindo para meu crescimento científico e intelectual.

Ao Dr. Alessandro Gandini, pesquisador visitante, pelas ideias e paciência.

Ao Prof. Dr. Mohamed Naceur Belgacem, pela atenção, incentivo e principalmente pela sua alegria motivadora durante o desenvolvimento do projeto em Grenoble.

À Escola de Engenharia de São Carlos, pela oportunidade de realização do doutoramento.

Ao Institut Polytechnique de Grenoble, pelo suporte e oportunidade de desenvolver parte do projeto pesquisa em seus domínios.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pela concessão da bolsa de doutorado e pelo apoio financeiro e suporte imprescindível para a realização desta pesquisa.

Ao Departamento de Química e ao Departamento de Materiais da UFSCar, por colocar à disposição os equipamentos de ressonância magnética nuclear e o reômetro de placas paralelas.

Aos alunos e amigos do grupo de pesquisa pelas discussões e parcerias, Adriane, Eliane, Liamara, Ricardo Kramer, Rafa, Letícia, Talita, Lucíola, Oládio, Ere e Wagner.

Aos funcionários, secretárias e técnicos do departamento, por facilitarem o desenvolvimento do projeto e pela convivência.

Aos amigos de Grenoble, Fernando, Daniele, Carolina, Talyta, Kaori, Ussama, Nathallie, Raphael e Jeremy, pela convivência e parceria no laboratório.

À Benê e a Rô, pelo café amargo e bom que me deu disposição para escrever.

Aos professores e alunos, pelas conversas construtivas nos 'happy hours'.

A 'Ba' e família, pela hospedagem neste último ano. Agradeço a alegria da família de São Carlos que me acolheu sempre que precisei.

Em especial ao André, por ouvir pacientemente as minhas prévias de todos os trabalhos relacionados ao doutoramento, por suportar a distância durante todos esses anos e as horas de fúria e pelo apoio em todos os momentos.

Enfim, a todos que de uma forma ou outra estiveram envolvidos na realização desde trabalho e na participação desta etapa da minha vida, os meus sinceros agradecimentos.

Meus sinceros agradecimentos, amigos!

O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis.

José de Alencar

RESUMO

NOSSA, T. S. **Novas Composições Poliméricas Obtidas a Partir da Modificação do Amido via Extrusão Reativa**. 179p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

O amido termoplástico (TPS) é um material biodegradável, de baixo custo, com grande potencial para aplicação na composição de plásticos biodegradáveis. Muitos estudos têm sido realizados no sentido de melhorar algumas de suas propriedades, principalmente a sua baixa resistência mecânica, elevada hidrofiliabilidade, e baixa miscibilidade com polímeros comerciais, fatores que dificultam a ampliação da utilização desse material como plástico biodegradável. Uma alternativa para melhorar tais propriedades, é a produção de blendas destes materiais com outros polímeros. Contudo, quando a natureza química dos materiais a serem combinados é muito diversa, faz-se necessário compatibilizar os materiais, em geral obtida pela adição de agentes compatibilizantes ou promovendo reações durante a extrusão, processo denominado compatibilização reativa. No trabalho, diferentes alternativas foram investigadas com o intuito de aumentar o potencial de aplicação do amido, entre elas: o efeito do ácido cítrico na modificação do amido; o uso da ureia para estabilização da massa molar do amido via extrusão reativa permitindo seu reprocessamento; a modificação do amido com ácido cítrico e ou 4,4'-difênol metano diisocianato e o uso de dois processos de extrusão reativa para produção do amido termoplástico; a produção de blendas de amido com poli(butileno adpato co-tereftalato) e poli(ácido láctico); a produção do amido termoplástico com reticulação termorreversível pela incorporação de reações de Diels-Alder. Foram feitas diversas caracterizações entre elas, análise das propriedades térmicas por meio das técnicas de termogravimetria (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise dinâmico-mecânica (DMA) ensaios mecânicos, absorção de umidade, espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análises reológicas, cromatografia (HPSEC) e viscosimetria. Os resultados das investigações contribuíram para o desenvolvimento de novos polímeros termoplásticos ou termorrígidos a base de amido de milho e esclareceram questões não abordadas na literatura, sobre a modificação do amido via processo de extrusão reativa.

Palavras-chave: Amido termoplástico. Extrusão reativa. Blendas. PLA. PBAT. Diels-Alder.

ABSTRACT

NOSSA, T. S. **Innovative Polymers Compositions obtained from the starch modification by Reactive Extrusion.** 179p. Thesis (Ph.D.) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

Thermoplastic starch (TPS) is a biodegradable material, inexpensive, with high potential of usage in the biodegradable plastics composition. Many studies have been performed to improve some properties, mainly its low mechanical strength, high hydrophilicity and low miscibility with commercial polymers, factors that hinder the usage expansion such material as plastic. An alternative to improve these properties is the polymer blends of starch production with other polymers. However, when the materials chemical nature is quite variable then is necessary to make the polymers compatible. Usually, the reactive compatibility is obtained by the addition of coupling agents or promoting reactions during extrusion. In the present study, new alternatives were studied in order to increase the starch application potential including: the citric acid effect on starch modification; use of urea to stabilize the starch molecular weight by reactive extrusion allowing its reprocessing; the starch modification with citric acid and 4,4'-diphenyl methane diisocyanate and the use of two reactive extrusion processes for thermoplastic starch producing; starch blends production with poly (butylene adipate co-terephthalate) and poly (lactic acid); the starch modification by incorporating crosslinking thermoreversible Diels-Alder adduct. Several characterizations were made including thermal analysis by means of thermogravimetry (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), dynamical mechanical analysis (DMA) mechanical testing, moisture absorption, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), rheology analysis, chromatography (HPSEC) and viscometry. The research results have contributed to the development of new thermoplastic polymers or thermosetting from corn starch and helped to clarify issues not addressed in the literature about the starch modification by reactive extrusion process.

Keywords: Thermoplastic Starch. Reactive Extrusion. Blends. PLA. PBAT. Diels-Alder reaction.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2. 12. Bioplásticos e seus monômeros produzidos por síntese química ou biológica (Chen & Patel, 2012)	36
Figura 2. 2. Estrutura helicoidal e estrutura química da amilose. Adaptado (Scott, R.J, 2011).	38
Figura 2. 3. Esquema da estrutura do grânulo do amido e arranjo da amilopectina. (adaptado) (Buléon <i>et al.</i> , 1998)	39
Figura 2. 3. Imagens de microscopia eletrônica de varredura de grânulos de amido de milho, imagem da estrutura lamelar e esquema da estrutura da amilopectina que origina as lamelas amorfas e cristalinas do grânulo, onde os pontos de ramificação compõem a camada amorfa. Adaptado (Waigh <i>et al.</i> , 1997; PSmicrographs, 2011).....	39
Figura 2. 5. Representação do processo de extrusão e corte do produto final (Nossa & Carvalho, 2011).....	44
Figura 2. 7. Estrutura química do ácido cítrico	46
Figura 2. 8. Representação do funcionamento da coluna de cromatografia por exclusão de tamanho para uma solução de amido, mostrando a fluxo das moléculas em função do tempo e do volume de eluição. Adaptado(Rübsam <i>et al.</i> , 2012)	47
Figura 2. 9. Estrutura química do MDI.....	48
Figura 2. 10. Reação do isocianato com o amido	48
Figura 2. 11 Reações do isocianato com (I) glicerol e (II) água.....	48
Figura 2. 13. Estrutura química do poli(butileno adipato co-tereftalato)(Fukushima <i>et al.</i> , 2012)	51
Figura 2. 15. Estrutura química do furfural, seu derivado o álcool furfurílico e o anel furânico utilizado como base na produção de polímeros	56
Figura 2. 16. Ilustração do sistema de reversão da reticulação do amido funcionalizado com furano (dieno), compreendendo a formação do bisaduto termorreversível pelo ‘click’ com a bismaleimida (dienófilo).	57
Figura 3. 1. Espectros de FTIR do (a) ácido cítrico, (b) amido nativo, (c) TPS, (d) TPS com 3% de AC e (e) glicerol.....	61
Figura 3. 2. Espectros de FTIR das misturas dos componentes (amido/glicerol), na ausência e presença de ácido cítrico em diferentes concentrações (a) depois do processo de extrusão (b) antes da extrusão	62
Figura 3. 3. Espectros de FTIR das composições preparadas por casting de TPS (extrudado sem ácido cítrico) disperso em água e ácido cítrico em temperaturas abaixo de 40°C	62
Figura 3. 4. Espectros FTIR do (a) TPS extrudado sem ácido cítrico, (b) TPS extrudado com 10% AC e (c) TPS extrudado com 10%AC e lavado por centrifugação.....	63
Figura 3. 5. Razão entre as alturas dos picos em 1716 e 2936 cm ⁻¹ em função da concentração de AC das misturas antes e depois da extrusão.	64

Figura 4. 1. Curva de calibração detector de índice de refração GPC	68
Figura 4. 2. Amostras extrudadas de TPS e TPS com 1,5% de AC, processadas em 1, 2, 3, 4 e 5 extrusões reativas (REX).....	69
Figura 4. 3. Cromatogramas de HPSEC para as amostras de (a)TPS; (b)TPS-1,5AC; (c)TPS-1,5AC-1,17UR; (d)TPS-1,5AC-2,35UR.....	70
Figura 4. 4. Curvas de HPSEC de amostras de TPS extrudadas por até 5 ciclos (a) TPS (b) TPS com ácido cítrico, TPS-1,5AC (c) TPS com ácido cítrico e ureia 1:3, TPS-1,5AC-1,17UR e (d) TPS com ácido cítrico e ureia 1:2, TPS-1,5AC-2,35UR.....	71
Figura 4. 5. Variação de Mn em função da concentração de AC e ureia no TPS para amostras reprocessadas de 2 a 5REX	74
Figura 4. 6. Variação da massa molecular em função do número de extrusões (a) Mn e (b) Mw	75
Figura 4. 7. Polidispersividade em função do numero de ciclos para as amostras com diversas concentrações de AC e UR.	75
Figura 5. 1. Perfis de roscas utilizados na extrusão reativa. Em (I) rosca L/d 40 16mm com destaque a zona de alto cisalhamento do tipo abacaxi; (II) rosca L/d 26 16mm com elemento cisalhador do tipo ‘Maddock’	78
Figura 5. 2 Análises de FTIR do TPS, TPS-1.5AC e TPS-3.0AC. Indicação do pico em 1729 cm ⁻¹	83
Figura 5. 3. Espectro de FTIR do (a) TPS puro e TPS modificado com (b) 0,5% MDI; (c) 1,0% MDI; (d) 2,5% MDI e (e) 5,0% MDI.....	84
Figura 5. 4. Espectros dos materiais produzidos por uma etapa (—) e por duas etapas (--) com MDI e (a) 1,5% de AC e (b) 3,0% de AC.....	85
Figura 5. 5 Absorção de umidade (%) em função do tempo (min) para os materiais com 1,5AC condicionados em ambiente com umidade relativa de 53% (a) processados em uma única etapa de REX (b) processados em duas etapas de REX	87
Figura 5. 6 Módulo de elasticidade (E), limite de resistência a tração (LRT) e deformação (ε) em função da concentração de MDI no TPS modificado, produzido em uma etapa (primeira coluna): (a) sem ácido cítrico; (b) com 1,5% de AC; (c) com 3,0% de AC; ou amostras produzidas em duas etapas de extrusão (segunda coluna): (d) com 1,5% de AC e (e) com 3,0% de AC.....	91

Figura 6. 1 Perfis de roscas utilizados na extrusão reativa. Em (II) rosca L/d 26 16mm com elemento cisalhador do tipo ‘Maddock’ e em (III) rosca L/d 26 16mm com região de baixo cisalhamento.	94
Figura 6. 2. Imagens das amostras de PBAT, TPS e das blendas produzidas por extrusão reativa.	97
Figura 6. 3. Espectros de FTIR dos materiais (a)100TPS, (b)50TPS/50PBAT, (c)50TPS-1.5AC/50PBAT, (d)50TPS-1.5AC-0.5MDI/50PBAT, (e)50TPS-1.5AC-5.0MDI/50PBAT, (f)100PBAT	98
Figura 6. 4. Análise termogravimétrica do TPS e PBAT e das blendas TPS/PBAT	100
Figura 6. 5 Gráfico dos módulos de armazenamento (G') e perda (G'') por deformação com identificação da região de viscoelasticidade linear para a amostra de PBAT através de um pré-teste de varredura da deformação ou taxa de cisalhamento (do inglês <i>strain sweep test</i>).	100
Figura 6. 6 Módulo de armazenamento (G') em função da variação da frequência angular para o TPS modificado com AC, o PBAT puro e as blendas dos dois componentes, ensaio conduzido a 180°C com 8 % de deformação.	102
Figura 6. 7 Módulo de perda (G'') em função da variação da frequência angular para o TPS modificado com AC, o PBAT puro e as blendas dos dois componentes, ensaio conduzido a 180°C com 8% de deformação.	103
Figura 6. 8 Viscosidade complexa em função da frequência para os materiais puros e suas blendas. Ensaio realizado a 180°C.....	104
Figura 6. 9 Variação do módulo de armazenamento (G') e do módulo de perda (G'') em função da frequência de cisalhamento em regime dinâmico, para as amostras de (a) 100TPS-1.5AC (b) 100PBAT e (c) 50TPS-1.5AC-0.5MDI/50PBAT	105
Figura 6. 10 Micrografias de 150 μm das superfícies criofraturadas das blendas sem remoção de fase: (a0) 50TPS/50PBAT, (b0) 50TPS-1.5AC/50PBAT, (c0) 50TPS-1.5AC-0.5MDI/50PBAT, (d0) 50TPS-1.5AC-0.5MDI/50PBAT; com remoção de PBAT: (a1) 50TPS/50PBAT, (b1) 50TPS-1.5AC/50PBAT, (c1) 50TPS-1.5AC-0.5MDI/50PBAT, (d1) 50TPS-1.5AC-0.5MDI/50PBAT; e com remoção de TPS: (a2) 50TPS/50PBAT, (b2) 50TPS-1.5AC/50PBAT, (c2) 50TPS-1.5AC-0.5MDI/50PBAT, (d2) 50TPS-1.5AC-0.5MDI/50PBAT	107
Figura 6. 11. Micrografias de 50 μm das superfícies criofraturadas das blendas sem remoção de fase: (a0) 50TPS/50PBAT, (b0) 50TPS-1.5AC/50PBAT, (c0) 50TPS-1.5AC-0.5MDI/50PBAT, (d0) 50TPS-1.5AC-0.5MDI/50PBAT; com remoção de PBAT: (a1) 50TPS/50PBAT, (b1) 50TPS-1.5AC/50PBAT, (c1) 50TPS-1.5AC-0.5MDI/50PBAT, (d1) 50TPS-1.5AC-0.5MDI/50PBAT; e com remoção de TPS: (a2) 50TPS/50PBAT, (b2) 50TPS-1.5AC/50PBAT, (c2) 50TPS-1.5AC-0.5MDI/50PBAT, (d2) 50TPS-1.5AC-0.5MDI/50PBAT	108
Figura 6. 12 Indicação dos descolamentos nas micrografias de 50 μm das superfícies criofraturadas das blendas sem remoção de fase das blendas (a) 50TPS/50PBAT sem adição de ácido cítrico e (b) 50TPS-1.5AC/50PBAT com adição de 1,5% de AC.....	109
Figura 6. 13 Variação do limite de resistência a tração em função da composição das amostras, para o TPS puro, a blenda com 50TPS/50PBAT, as blendas com adição de 1,5 % de AC e concentrações de MDI variadas (0, 0,5 e 5 %).	111

Figura 7. 1 Imagens das amostras de PLA, TPS e das blendas produzidas por extrusão reativa	117
Figura 7. 2. Espectros de FTIR dos materiais (a) 100TPS, (b) 50TPS/50PLA, (c) 50TPS-1.5AC/50PLA, (d) 50TPS-1.5AC-0.5MDI/50PLA, (e) 50TPS-1.5AC-5.0MDI/50PLA, (f) 100PLA.....	118
Figura 7. 3. DSC (a) 100TPS, (b) 50TPS/50PLA, (c) 50TPS-1.5AC/50PLA, (d) 50TPS-1.5AC-0.5MDI/50PLA, (e) 50TPS-1.5AC-5.0MDI/50PLA, (f) 100PLA	119
Figura 7. 4. Análise termogravimétrica do TPS e PLA e das blendas TPS/PLA	120
Figura 7. 5 Módulo de armazenamento (G') em função da variação da frequência angular para o TPS modificado com AC, o PLA puro e as blendas dos dois componentes, ensaio conduzido a 180°C com 8 % de deformação.....	121
Figura 7. 6 Módulo de perda (G'') em função da variação da frequência angular para o TPS modificado com AC, o PLA puro e as blendas dos dois componentes, ensaio conduzido a 180°C com 8 % de deformação.	122
Figura 7. 7 Viscosidade complexa em função da frequência para os materiais puros e suas blendas. Ensaio realizado a 180°C.....	123
Figura 7. 8 Variação do módulo de armazenamento (G') e do módulo de perda (G'') em função da frequência de cisalhamento em regime dinâmico, para as amostras de (a) 100TPS-1.5AC (b) 100PLA e (c) 50TPS-1.5AC-5.0MDI/50PLA.....	123
Figura 8. 1 Reação do álcool furfurílico com o 4,4-difenil metano diisocianato na proporção molar 1:1.....	135
Figura 8. 2 Espectros ^1H RMN do produto da reação entre o álcool furfurílico e o 4,4-difenilmetano diisocianato (AF-MDI)	135
Figura 8. 3 Espectro de FTIR do (a) amido desestruturado (b) AF-MDI (c) AF-MDI-g-amido	136
Figura 8. 4 Reação do AF-MDI com o amido	136
Figura 8. 5 Reação DA e retro-DA entre o amido modificado com furano e a BMI.....	137
Figura 8. 6 Espectro ^1H RMN do amido modificado com furano depois de 210 h a 60°C na presença de BMI	137
Figura 8. 7 À esquerda: viscosidade por tempo de reação do AF-MDI-g-amido e BMI em DMSO a 60 °C (-▷-) seguido de aquecimento a 120°C(▼); à direita: Imagens do viscosímetro de esfera em três estágios, (I) momento inicial da reação, (II) formação do gel depois de 9 dias a 60°C e (III) depois da reação retro-DA a 120°C/5 h.	138
Figura 8. 8 Testes de solubilidade do TR-CTPS (marrom) e do TPS (branco) extrudado em formato de macarrão ou amostras moídas e condicionadas em água a 25°C, em água a 60°C e em DMSO a 25°C.....	139
Figura 8. 9 Amido termoplástico com reticulação termorreversível extrudado na forma cilíndrica antes e depois do re-processamento por prensagem a quente a 140°C e 2 ton, adquirindo formato retangular	139
Figura 8. 10 Curvas termogravimétricas do TPS (-.-) e do TR-CTPS(—).....	140
Figura 8.11 DMA das amostras de (a) TR-CTPS prensado e (b) TPS.....	141

LISTA DE TABELAS

Tabela 2. 1. Polímeros comerciais a base de amido (Shen, L., 2009).....	37
Tabela 2. 2. Potencial de substituição técnica de biopolímeros na Europa Ocidental (Shen, L., 2009).....	43
Tabela 4. 1. Condições de processamento das mistura de TPS (amido/glicerol – 70:30) processados na ausência e na preseça de ácido cítrico (1,5%) e reprocessados sem adição de ureia e adicionados dois teores de ureia (1,17 e 2,35 %)	67
Tabela 4. 2. Solubilidade das amostras preparadas para análise de HPSEC, resultados de massa molar numérica média (Mn), massa molar ponderal média (Mw), Polidispersividade (Mw/Mn) e massa molar média (Mz)	73
Tabela 5. 1 Composição dos materiais produzidos pelos métodos: direto (I) e em duas etapas (II).	79
Tabela 5. 2 Porcentagem de absorção de água dos materiais em ambientes controlados com umidades relativas diferentes	88
Tabela 5. 3. Propriedades mecânicas dos materiais produzidos	89
Tabela 6. 1. Amostras processadas via extrusão reativa.....	94
Tabela 6. 2. Propriedades térmicas das blendas TPS/PBAT	99
Tabela 6. 3 Propriedades mecânicas para as blendas de TPS-PBAT	110
Tabela 7. 1. Amostras processadas via extrusão reativa.....	114
Tabela 7. 2. Propriedades térmicas das blendas TPS/PLA	120
.	
.	

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

% m/m: porcentagem em massa

% mol: porcentagem em mols

η^* : viscosidade complexa

ε : deformação

ΔG_m : variação de energia livre da mistura

ΔH_m : variação molar da entalpia

ΔS_m : variação molar da entropia

^1H RMN: espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton

AA%: porcentagem de absorção de umidade

AC: ácido cítrico

AF: álcool furfurílico

AF-MDI: produto da reação do álcool furfurílico com o 4,4'-difenilmetano diisocianato

AF-MDI-g-amido: amido graftizado com AF-MDI

ATR: refletância total atenuada

BMI: bismaleimida

CHCl_3 : clorofórmio

DA: reação Diels-Alder

DMA: análise dinâmico-mecânica

DMSO: dimetilsulfóxido

DMSO-d6: dimetilsulfóxido deuterado

DSC: calorimetria exploratória diferencial

E: módulo de Young

FEG: *Field emission gun*

FTIR: espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier

G' : módulo de armazenamento

G'' : módulo de perda

GPC: cromatografia por permeação em gel

HDI: hexametileno diisocianato

HDPE: polietileno de alta densidade

HFW: *Horizontal Field Width*

HPSEC: cromatografia líquida de alta performance por exclusão de tamanho

IR: infravermelho

L/d: relação comprimento por diâmetro de uma rosca

LDI: lisina diisociana

LDPE: polietileno de baixa densidade

LRT: limite de resistência a tração

m: massa

MDI: 4,4'-difenil metano diisocianato

MEV: microscopia eletrônica de varredura

M_n : massa molar numérica média

M_o : massa inicial do material seco

M_t : massa total do material no tempo t

MTPS: Maleated thermoplastic starch

M_w/M_n : polidispersividade

M_w : massa molar ponderal média

M_z : massa molar média

OH: hidroxila

P: pressão

PBAT: poli(butileno adipato co-tereftalato)

PBS: polibutileno succinato

PBSA: poli(butileno succinato adipato)

PCL: policaprolactona

PDLLA: poli(DL-ácido láctico)

PEBD: polietileno de baixa densidade

PET: poli(etileno tereftalato)

PHA: poli(hidroxialcanoato)

PHB: poli(hidroxibutirato)

PHBV: poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato)

PLA: poli(ácido láctico)

PLLA: poli(L-ácido láctico)

PMMA: polimetilmetacrilato

PP: polipropileno

PS: poliestireno

PTMAT: poli(tetrametileno adipato tereftalato)

PUR: poliuretano

PVA: poli(vinil álcool)

PVC: poli(cloreto de vinila)

REX: extrusão reativa

RH: umidade relativa

T: temperatura

T_c: temperatura de cristalização

T_d: temperatura de degradação

T_g: temperatura de transição vítrea

TGA: análise termogravimétrica

T_m: temperatura de fusão

T_{offset}: temperatura de término da degradação

T_{onset}: temperatura de início da degradação

TPS: amido termoplástico

TR-CTPS: amido termoplástico com reticulação termorreversível

UR: ureia

VEL: viscoelasticidade linear

wt%: porcentagem em peso

ϕ_i : fração volumétrica de cada componente i da blenda

Sumário

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	29
1.1 – CONSIDERAÇÕES INICIAIS	29
1.2 – OBJETIVOS	31
1.3 – ESTRUTURA DA TESE	32
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	35
2.1 – INTRODUÇÃO.....	35
2.2 – O AMIDO.....	37
2.3 – O AMIDO TERMOPLÁSTICO	40
2.3.1 - DEFINIÇÕES	40
2.3.2 - PLASTIFICANTES.....	41
2.3.3 - LIMITAÇÕES	42
2.3.4 - POTENCIAL DE APLICAÇÃO.....	42
2.4 – EXTRUSÃO DO AMIDO TERMOPLÁSTICO.....	44
2.5 – A MODIFICAÇÃO DO AMIDO COM ÁCIDOS.....	45
2.6 – O USO DE ISOCIANATOS NA MODIFICAÇÃO DO AMIDO	47
2.7 – OS POLIÉSTERES BIODEGRADÁVEIS COMERCIAIS	49
2.8 – BLENDS POLIMÉRICAS.....	51
2.9 – O AMIDO RETICULADO.....	55
2.9.1 - AMIDO TERMORRÍGIDO	55
2.9.2 - O USO DO FURANO NA SÍNTESE DE NOVOS MATERIAIS	55
2.9.3 - O AMIDO TERMORREVERSÍVEL: REAÇÕES DIELS-ALDER E RETRO-DIELS-ALDER.....	56
CAPÍTULO 3 – INFLUÊNCIA DO ÁCIDO CÍTRICO NA MODIFICAÇÃO DO AMIDO	59
3.1 – MATERIAIS E MÉTODOS	59
3.1.1 – MATERIAIS.....	59
3.1.2 – PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS: MISTURAS PARA A EXTRUSÃO	59
3.1.3 – PROCESSAMENTO DO TPS VIA EXTRUSÃO REATIVA	60
3.1.4 – FILME DE AMIDO TERMOPLÁSTICO COM AC OBTIDO EM BAIXA TEMPERATURA.....	60
3.1.5 – ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	60
3.1.6 – EXTRAÇÃO DO AC NÃO REAGIDO NO TPS EXTRUDADO.....	60
3.2 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	61
3.3 – CONCLUSÃO	64
CAPÍTULO 4 – ESTABILIZAÇÃO DO AMIDO TERMOPLÁSTICO MODIFICADO COM ÁCIDO CÍTRICO	65
4.1 – MATERIAIS E MÉTODOS	65
4.1.1 - MATERIAIS	65
4.1.2 – PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	66
4.1.3 – CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA PERFORMANCE POR EXCLUSÃO DE TAMANHO (HPSEC)	67
4.2 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	68
4.3 – CONCLUSÃO	76

CAPÍTULO 5 – MODIFICAÇÃO DO AMIDO TERMOPLÁSTICO POR MEIO DE EXTRUSÃO REATIVA VIA DESPOLIMERIZAÇÃO E (RE)-POLIMERIZAÇÃO.....77

5.1 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	77
5.1.1 - MATERIAIS	77
5.1.2 – PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	77
5.1.3 – ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO	80
5.1.4 – ABSORÇÃO DE UMIDADE.....	80
5.1.5 – ENSAIO MECÂNICO DE TRAÇÃO	81
5.1.6 – TESTE DE SOLUBILIDADE EM SOLUÇÃO AQUOSA ALCALINA.....	81
5.2 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	82
4.2.1 – ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO.....	83
5.2.2 – ABSORÇÃO DE UMIDADE.....	86
5.2.3 – ENSAIO MECÂNICO	88
5.3 – CONCLUSÃO	92

CAPÍTULO 6 – BLENDS DE AMIDO TERMOPLÁSTICO COM PBAT.....93

6.1 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	93
6.1.1 - MATERIAIS	93
6.1.2 – PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	93
6.1.3 – ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO	95
6.1.4 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	95
6.1.5 – CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	95
6.1.6 – ANÁLISES REOLÓGICAS.....	95
6.1.7 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	96
6.1.8 – ENSAIO MECÂNICO	96
6.2 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	97
6.2.1 – ESPECTROS DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER.....	97
6.2.2 – PROPRIEDADES TÉRMICAS.....	98
6.2.3 – COMPORTAMENTO REOLÓGICO.....	100
6.2.4 – ANÁLISE DE SUPERFÍCIE DE FRATURA FRÁGIL E COMPATIBILIDADE ENTRE TPS/PBAT	105
6.2.5 – PROPRIEDADES MECÂNICAS	109
6.3 – CONCLUSÃO	111

CAPÍTULO 7 – BLENDS DE AMIDO TERMOPLÁSTICO COM PLA.....113

7.1 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	113
7.1.1 - MATERIAIS	113
7.1.2 – PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	113
7.1.3 – ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO	114
7.1.4 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	115
7.1.5 – CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL	115
7.1.6 – ANÁLISE REOLÓGICA.....	115
7.1.7 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	115
7.1.8 – ENSAIO MECÂNICO	116
7.2 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	117
7.2.1 – ESPECTROS DE INFRAVERMELHO.....	117
7.2.2 – PROPRIEDADES TÉRMICAS.....	118
7.2.3 – COMPORTAMENTO REOLÓGICO.....	121

7.2.4 – ANÁLISE DE SUPERFÍCIE DE FRATURA FRÁGIL E COMPATIBILIDADE ENTRE TPS/PLA	124
7.2.5 – PROPRIEDADES MECÂNICAS	128
7.3 – CONCLUSÃO	129
 <u>CAPÍTULO 8 – AMIDO TERMOPLÁSTICO COM RETICULAÇÃO TERMORREVERSÍVEL.....</u>	<u>131</u>
8.1 – MATERIAIS E MÉTODOS	131
8.1.1 - MATERIAIS	131
8.1.2 – REAÇÃO AF-MDI	131
8.1.3 – DESESTRUTURAÇÃO DO AMIDO VIA EXTRUSÃO	132
8.1.4 – GRAFTIZAÇÃO DO AMIDO DESESTRUTURADO COM AF-MDI EM SOLUÇÃO DE DMSO (SÍNTESE DO AF-MDI-G-AMIDO).....	132
8.1.5 – AMIDO RETICULADO EM SOLUÇÃO	133
8.1.6 – AMIDO GRAFTIZADO E RETICULADO EM UMA ÚNICA ETAPA VIA EXTRUSÃO REATIVA (TR-CTPS)	133
8.1.7 – CARACTERIZAÇÕES QUÍMICAS E FÍSICAS.....	133
8.1.8 – ANÁLISES TÉRMICAS	134
8.2 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	134
8.2.1 – O PRODUTO AF-MDI	135
8.2.2 – GRAFTIZAÇÃO DO AMIDO EM SOLUÇÃO (AF-MDI-G-AMIDO)	136
8.2.3 – AMIDO RETICULADO E SUA REVERSÃO EM SOLUÇÃO	136
8.2.4 – O AMIDO TERMOPLÁSTICO COM RETICULAÇÃO TERMORREVERSÍVEL (TR-CTPS)	138
8.2.5 – REMOLDAGEM DO TR-CTPS	139
8.2.6 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	139
8.2.7 – PROPRIEDADES DINÂMICO-MECÂNICAS	140
 <u>CONCLUSÃO FINAL</u>	<u>143</u>
 <u>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</u>	<u>145</u>
 <u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</u>	<u>147</u>
 <u>ANEXO A.....</u>	<u>165</u>
 <u>ANEXO B</u>	<u>173</u>
 <u>ANEXO C.....</u>	<u>177</u>

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1.1 – Considerações Iniciais

O uso de polímeros derivados do petróleo para a produção de produtos descartáveis é grande e tem potencial de causar grande impacto ambiental se descartado de forma incorreta, fato que aliado ao esforço no desenvolvimento de novos materiais, derivados de fontes renováveis (Belgacem & Gandini, 2011), tem motivado estudos e o desenvolvimento de polímeros biodegradáveis. De um modo geral, esses materiais podem ser aplicados em produtos de curto prazo de utilização, minimizando assim o impacto sobre o meio ambiente. Dentre as pesquisas mais recentes, destaca-se o desenvolvimento de polímeros a base de amido, que é considerado um candidato promissor para a produção de termoplásticos, tanto devido a seu baixo custo como por ser derivado de fonte abundante e renovável. (Yoon, Chough, & Park, 2006; Yu, Dean, & Li, 2006; Canché-Escamilla *et al.*, 2011; Miranda & Carvalho, 2011; Ramirez-Arreola *et al.*, 2012; Gironès *et al.*, 2012; Da Roz *et al.*, 2012; López *et al.*, 2013; Cerclé, Sarazin, & Favis, 2013; Suwanprateeb *et al.*, 2013)

Além disso, o amido apresenta características únicas como fonte para a obtenção de polímeros, pois pode ser empregado como matéria prima para a síntese de polímeros sintéticos ou diretamente como polímero termoplástico. A utilização direta do amido permite a obtenção de materiais de baixo custo, e de grande interesse, contudo para uma maior utilização desse material são necessários novos estudos, já que compostos com grandes concentrações de amido ou, a base exclusivamente de amido, ainda apresentam muitas deficiências. As principais limitações do amido são a sua elevada hidrofobicidade, baixa resistência mecânica e baixa miscibilidade com outros polímeros. Os métodos mais empregados para melhorar as propriedades do amido são através da produção de blendas com outros polímeros naturais (Arvanitoyannis, 1999; Carvalho *et al.*, 2003; Yu *et al.*, 2006; Mondragón *et al.*, 2009; Kiing, Dzulkefly, & Yiu, 2013; Ramasubramaniam *et al.*, 2014) e comerciais (Wang, Yang, & Wang, 2003; Sarazin *et al.*, 2008; Taguet, Huneault, & Favis, 2009; Ramirez-Arreola *et al.*, 2012; Da Roz *et al.*, 2012; Huneault & Li, 2012; Cerclé *et al.*, 2013; Kiing *et al.*, 2013), compósitos (Yu *et al.*, 2006; Belgacem & Gandini, 2011; Gironès *et al.*, 2012; López *et al.*, 2013) e nanocompósitos (Aila-Suarez *et al.*, 2013; Boonprasith, Wootthikanokkhan, & Nimitsiriwat, 2013; Taghizadeh & Favis, 2013), além da modificação do amido por meio de modificação química (A.J.F. Carvalho, Curvelo, & Gandini, 2005;

Antonio J.F. Carvalho *et al.*, 2005; Yoon *et al.*, 2006; Chaudhary *et al.*, 2009; Chabrat *et al.*, 2012) ou por extrusão reativa (Xie *et al.*, 2006; Da Roz *et al.*, 2011; Moad, 2011; Frost *et al.*, 2011; Olivato *et al.*, 2012; Zhang *et al.*, 2013). Atualmente, vários poliésteres biodegradáveis sintéticos ou obtidos por meio de processos biológicos tem sido empregados em blendas com o TPS, como exemplos, o poli(ácido láctico) (PLA), policaprolactona (PLC), poli(succinato-co-adipato de butileno) (PBSA), poli(hidroxibutirato) (PHB) etc, cuja aplicação isoladamente é limitada pelo alto custo desses materiais.

De um modo geral, as blendas de TPS com polímeros biodegradáveis comerciais, como poliésteres, são incompatíveis devido à elevada tensão interfacial entre os componentes, sendo necessária a compatibilização dos mesmos de modo a aumentar a adesão entre as fases. Vários agentes de compatibilização têm sido utilizados, como por exemplo, diisocianatos. O uso da extrusão reativa para a modificação do amido e formação de blendas é a técnica mais vantajosa uma vez que elimina o uso de solventes, reatores e ou outras etapas de modificação, onde o material fundido e modificado pode ser transformado diretamente na forma desejada. Extrusoras são equipamentos que fornecem condições ideais para reações químicas por meio de aquecimento, mistura, cisalhamento e pressão. Permitem a adição de reagentes ou outro material desejado em várias etapas do processo e simultaneamente é possível remover subprodutos de reação combinando zonas de fusão, transporte, mistura e de baixa pressão ou degazagem. (Tzoganakis, 1989; Xie *et al.*, 2006, p. 200; Cassagnau, Bounor-Legare, & Fenouillot, 2007; Stagner *et al.*, 2011; Hablot *et al.*, 2013).

Diante do desafio de aumentar o potencial de aplicação do amido, o desenvolvimento de novas alternativas ou estratégias de modificação são de grande interesse acadêmico e tecnológico. No presente trabalho foram desenvolvidas novas investigações e metodologias de modificação do amido, dentre elas: o estudo das reações do ácido cítrico com o amido; a estabilização com ureia possibilitando o reprocessamento do amido termoplástico modificado com ácido cítrico via extrusão reativa e a modificação do amido com o uso de ácido cítrico e diisocianato. Foram estudadas as blendas de amido termoplástico modificado com poliésteres comerciais. Além disso, um processo inovador foi proposto para a preparação do amido reticulado com propriedade de termorreversão utilizando a reação Diels-Alder.

1.2 – Objetivos

O objetivo central do trabalho foi o estudo da modificação do amido via extrusão reativa empregando ácido cítrico para promover a despolimerização, um diisocianato para promover a polimerização e a enxertia de grupos furânicos para produção de amido termoplástico com capacidade de reticular após a extrusão e quando aquecido voltar à forma termoplástica.

Os objetivos específicos foram:

- O estudo da reação entre o ácido cítrico e o amido durante a extrusão reativa do TPS na presença desse ácido. Esse estudo se fez devido à importância do ácido cítrico em nosso trabalho bem como pela sua relevância no desenvolvimento de novos materiais a base de amido;
- A estabilização do amido termoplástico modificado com ácido cítrico utilizando ureia como agente neutralizante, possibilitando o reprocessamento do amido termoplástico na presença de ácidos;
- A modificação por extrusão reativa realizada por meio do processo de despolimerização do amido com ácido cítrico seguido de polimerização com 4,4'-difênil metano diisocianato (MDI), estudando o efeito das condições de processamento. O emprego de duas metodologias de processamento, a primeira, a modificação do amido realizada em uma etapa única de extrusão, e a segunda, o processamento do amido realizado em duas etapas de extrusão;
- A produção via extrusão reativa e caracterização de blendas de amido termoplástico com poli(etileno adpato co-tereftalato) (PBAT) modificadas com ácido cítrico e MDI;
- A produção via extrusão reativa e caracterização de blendas de amido termoplástico com poli(ácido láctico) (PLA) modificadas com ácido cítrico e MDI;
- A produção de um aduto de álcool furfúrico com 4,4-difenilmetano diisocianato para posterior enxertia de grupos furânicos na cadeia do amido, permitindo a reticulação do amido termoplástico por meio do uso de uma bismaleimida (BMI) via reação termorreversível de Diels-Alder em solução e por extrusão reativa.

Para maior clareza dos objetivos dessa Tese um esquema dos objetivos abordados é apresentado a seguir:

1.3 – Estrutura da Tese

O capítulo 1 apresenta uma breve introdução com a inserção do amido termoplástico dentro do contexto dos materiais biodegradáveis, incluindo suas aplicações e limitações. Ao final são apresentadas a justificativa e os objetivos dessa Tese.

O capítulo 2 apresenta o estado da arte, onde os temas abordados foram: o amido, o amido termoplástico, extrusão do amido, modificação do amido com ácido cítrico, o uso de isocianatos na modificação do amido, os poliésteres biodegradáveis comerciais, as blendas poliméricas, a reticulação do amido e a reação Diels-Alder.

O Capítulo 3 apresenta um estudo que teve como objetivo verificar se de fato o ácido cítrico provoca a esterificação do amido durante o processamento do TPS via extrusão reativa na presença do ácido. No Capítulo 4, é apresentado um estudo onde a uréia foi empregada visando neutralizar o ácido cítrico de TPSs modificados com esse ácido, de modo que a massa molar não sofra reduções subsequentes se o material for reprocessado ou reciclado. No Capítulo 5, foi abordada a modificação por extrusão reativa realizada por meio do processo de despolimerização do amido com ácido cítrico (AC) seguido da polimerização com 4,4'-difênol metano diisocianato (MDI); No Capítulo 6 é descrito um estudo da produção de blendas de

amido com poli(butileno adipato co-tereftalato) via extrusão reativa; O Capítulo 7 aborda o estudo de blendas de amido com poli(ácido láctico) produzidas via extrusão reativa; No Capítulo 8, é apresentado um estudo onde o amido foi modificado por meio da enxertia de grupos furânicos e o polímero resultante foi reticulado via reação de Diels-Alder por meio da adição de uma bismaleimida. A reversibilidade desse processo também foi estudada. Os capítulos de 3 a 8 estão subdivididos em ‘Materiais e Métodos’, ‘Resultados e discussão’ e ‘Conclusão’.

O capítulo 9 apresenta as sugestões para trabalhos futuros seguido das referências bibliográficas.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Introdução

Os polímeros se tornaram indispensáveis no cenário atual tendo aplicação em diversas áreas, tais como, agricultura, embalagens, alimentos, medicina, construção civil, materiais aeroespaciais, etc. A produção anual de plásticos estimada para 2015 é de 300 milhões de toneladas, o que representa um retorno econômico expressivo na área (Chen & Patel, 2012). No entanto, a resistência dos polímeros sintéticos à degradação biológica se tornou preocupante devido ao volume expressivo desse material que é descartado no ambiente (Luckachan & Pillai, 2011). Dentro desse contexto, novos polímeros comerciais a base de recursos renováveis em um curto prazo, ou derivado de petróleo, mas de caráter biodegradável, são desenvolvidos com o intuito de minimizar o impacto ambiental gerado pelo grande volume de polímero descartado na natureza. Esses novos polímeros desenvolvidos são chamados de bioplásticos (Luckachan & Pillai, 2011; Ebnesajjad, 2013).

Plásticos biodegradáveis são decompostos em fragmentos de menor massa molar pela ação de microrganismos, fungos, bactérias ou enzimas em um período de tempo relativamente curto quando comparado com polímeros convencionais. A biodegradação é um processo irreversível que em certas condições de umidade, luz, calor e nutrientes orgânicos, gera CO₂, CH₄, H₂O entre outros (ASTM D6400-12, 2012). O primeiro ‘review’ que abordou a biodegradação de polímeros foi publicado em 1981 (Cassidy & Aminabhavi, 1981). Em seguida muitos trabalhos surgiram discutindo aspectos pertinentes sobre a química da biodegradação e relacionando biodegradabilidade com a estrutura de diversos polímeros (Aminabhavi, Balundgi, & Cassidy, 1990; Swift, 1990; Evans & Sikdar, 1990; Bastiulli *et al.*, 1994).

Os polímeros biodegradáveis podem ser subdivididos em 4 categorias (Vroman & Tighzert, 2009; Leja & Lewandowicz, 2010):

- 1 – polímeros naturais ou agrícolas, obtidos através de biomassa (amido, celulose)
- 2 – polímeros microbianos, sintetizados através do metabolismo de alguns microrganismos (polihidroxialcanoatos (PHAs))
- 3 – polímeros sintéticos obtidos a partir de monômeros naturais como o poli (ácido láctico) (PLA)
- 4 – polímeros sintéticos derivados da indústria petroquímica, porém biodegradáveis

como exemplo o poli(adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT)

A Figura 2. 1, mostra alguns polímeros derivados de recursos biológicos, não necessariamente biodegradáveis, mas obtidos por meio de bactérias que convertem matéria prima natural (amido, celulose, açúcar, proteínas, etc.) em monômeros como, por exemplo, ácidos hidroxialcanoatos, D- e L-ácido láctico, ácido succínico e bio-1,4-butanodiol, dióxido de carbono, bio-etileno glicol, etileno (derivado do etanol da cana de açúcar), entre outros (Chen, 2009; Chen & Patel, 2012). Esses monômeros polymerizados formam respectivamente os polímeros: poli(hidroxialcanoato) (PHA), poli(ácido láctico) (PLA), poli(butileno succinato) (PBS), poli(propileno carbonato) (PPC), poli(ácido dihidroferúlico) (PHFA). Dentre os materiais apresentados, somente o PE (polietileno), o PP (polipropileno), o PTT (poli(trimetileno tereftalato)) e o PET (poli(etileno tereftalato)) não são biodegradáveis.

Figura 2. 1. Bioplásticos e seus monômeros produzidos por síntese química ou biológica (Chen & Patel, 2012)

Dentro do contexto de polímeros biodegradáveis, também se inserem os polímeros a base de amido. A Tabela 2. 1 apresenta uma série de materiais comerciais que utilizam amido em sua composição. Porém, é necessário ressaltar que esses materiais ainda apresentam algumas deficiências, sendo necessário o desenvolvimento de novos materiais e melhoria no processamento, aumentando seu potencial de aplicação em novas áreas (Shen, L., 2009).

Tabela 2. 1. Polímeros comerciais a base de amido (Shen, L., 2009)

Fabricante	Nomenclatura comercial	Tipo(s)	Polímeros	Capacidade 2007 (t.p.a)
Novamont (Itália)	Mater-Bi	Blendas	PCL, PVOH	60.000
Biotec (Alemanha)	Bioplast TPS	TPS	Não	20.000
	Bioplast	Blendas	n/a	
Limagrain (França)	Biolice	Blendas	PBS, PLA	10.000
Plantic (Austrália)	Plantic	Blendas de amido	n/a	5.000
Cereplast (EUA)	Cereplast	Blendas de amido	PLA, PBS	10.000
	Compostable e Cereplast Hybride		PP	n/a
Livan (China)	Livan	Blendas de amido	n/a	10.000
PaperFoam (Holanda)	PaperFoam	Compósitos de amido	Celulose	n/a

2.2 – O Amido

O amido é produzido em abundância na natureza, sendo encontrado em praticamente todas as regiões do mundo. Ele é obtido comercialmente a partir de uma grande diversidade de espécies de plantas, sendo que as principais fontes de amido disponíveis comercialmente são: milho, trigo, arroz, batata e mandioca (OECD & Nations, 2009). O Brasil ocupa um papel de destaque na produção de amido sendo o terceiro maior produtor mundial de milho. Em 2012/13, teve uma produção de 77,0 milhões de toneladas superado apenas pelos Estados Unidos com 273,8 milhões de toneladas e pela China com 205,6 milhões de toneladas (Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2012). Do ponto de vista comercial, o amido é caracterizado por seu baixo custo podendo ser utilizado tanto na indústria de alimentos como na produção de insumos químicos básicos ou diretamente na composição de polímeros termoplásticos. O desenvolvimento de novos materiais a partir do amido, com maior valor agregado é, portanto, de grande interesse acadêmico e tecnológico.

A estrutura do amido foi inicialmente analisada em 1920 através da técnica de difração de raios-X, definindo sua unidade estrutural através da fórmula química $C_6H_{10}O_5$ (Sponsler, 1923). O amido apresenta alta hidrofilicidade devido a grande quantidade de grupos OH em sua estrutura, o que permite uma série de modificações químicas como a esterificação,

formação de uretanos, ureia entre outras (Chandra & Rustgi, 1998; Liu *et al.*, 2009).

Os dois principais constituintes do amido são a amilose e a amilopectina, que foram descritas somente nos anos 40 por Meyer, tendo sido uma importante descoberta, na qual Meyer observou diferentes cadeias no amido, lineares e ramificadas e as atribuiu a designação de amilose e amilopectina, respectivamente (Meyer, Gurtler, & Bernfeld, 1947). Ambos os polissacarídeos são compostos por unidades repetitivas de α -D-glicopirranose. A estrutura química da amilose está representada na Figura 2. 2. Estrutura helicoidal e estrutura química da amilose. Adaptado (Scott, R.J, 2011).Figura 2. 2.

Figura 2. 2. Estrutura helicoidal e estrutura química da amilose. Adaptado (Scott, R.J, 2011).

A amilose é uma macromolécula com estrutura essencialmente linear, onde as unidades glicosídicas estão ligadas via ligações $\alpha(1 \rightarrow 4)$, em forma de hélice, e comprimento da cadeia variando de acordo com a planta de onde é extraído o amido, em geral de 500 a 2000 unidades de glicose e massa molar da ordem de 10^5 a 10^6 g/mol (Imberty & Perez, 1988).

A maioria dos amidos contém a amilopectina como seu maior componente que varia em torno de 70%. A amilopectina é caracterizada por uma estrutura molecular ramificada, formada por moléculas de glicose onde os pontos de ramificação são formados por ligação $\alpha(1 \rightarrow 6)$ a cada 24 a 30 unidades de glicose, em média, e apresenta massa molar da ordem de 10^7 a 10^9 g/mol (Chen & Bergman, 2007) muito elevada em comparação com a amilose (Imberty *et al.*, 1988; Imberty & Perez, 1988; Hancock & Tarbet, 2000),.

Na Figura 2. 3 é apresentado o arranjo de uma molécula de amilopectina e sua fórmula química. A amilopectina é complexa e existem vários modelos propostos por diversos autores, porém o mais citado é conhecido como modelo de ‘clusters’, em que a amilopectina é uma molécula grande e ramificada que se organiza em formato de cachos contendo um terminal redutor da molécula e numerosas cadeias ramificadas longas e curtas classificadas em cadeias B (cerca de 40 unidades de glicose) e seguidas pelas cadeias A (aproximadamente 15 unidades

de glicose) mais internas e cristalinas, conforme representado na Figura 2. 3. (Waigh *et al.*, 2000; Daniels & Donald, 2003; Carvalho, 2008).

Figura 2. 3. Esquema da estrutura do grânulo do amido e arranjo da amilopectina. (adaptado) (Buléon *et al.*, 1998)

A organização de domínios amorfos e cristalinos na amilopectina gera uma estrutura em camadas e radialmente orientada, sendo assim, o amido nativo é encontrado no formato de grânulos cujo formato e tamanho depende da fonte de obtenção. Os grânulos podem ser poliédricos, lenticulares, esféricos ou elipsoides, apresentam dimensões que podem variar de 2 a 100µm de diâmetro, e são formados por camadas alternadas amorfas e semicristalinas (Blanshard, J.M.V, 1987; Galliard, 1987). A Figura 2. 4 mostra imagens de microscopia eletrônica de varredura dos grânulos de amido de milho nativo e do grânulo onde foi realizada a remoção parcial das estruturas amorfas, evidenciando o perfil lamelar devido às camadas alternadas de regiões amorfas e cristalinas (Waigh *et al.*, 1997).

Figura 2. 4. Imagens de microscopia eletrônica de varredura de grânulos de amido de milho, imagem da estrutura lamelar e esquema da estrutura da amilopectina que origina as lamelas amorfas e cristalinas do grânulo, onde os pontos de ramificação compõem a camada amorfa. Adaptado (Waigh *et al.*, 1997; PSmicrographs, 2011)

Os grânulos de amido não são solúveis em água à temperatura ambiente, contudo incham e formam um gel com solubilização parcial quando aquecidos e quando as suas suspensões são expostas à ação de forças de cisalhamento. A solubilidade do amido também varia de acordo com a fonte de obtenção, sendo o amido de batata, por exemplo, mais solúvel que os demais seguidos do amido de mandioca, milho, trigo e arroz (Mukerjea, Slocum, & Robyt, 2007). Na presença de água em excesso, em temperaturas entre 60 e 75°C, os grânulos de amido incham devido a difusão e absorção de água, ocorre a perda da cristalinidade e a dissolução parcial do amido. Esse processo irreversível é denominado “gelatinização”. O processo de gelatinização do amido foi primeiramente descrito e estudado por Zobel (1988), que atribuiu esse processo à ‘fusão dos cristais de amido, processo que pode ser caracterizado por meio de medidas de difração de raios-X (Donovan, 1979; Zobel, Young, & Rocca, 1988).

O amido é caracterizado pela dissociação das dupla-hélices em soluções aquosas ou géis, porém com o tempo as hélices interrompidas podem se associarem novamente formando novos cristais de cadeia B e também pode ocorrer a formação de complexos de inclusão, esse processo é chamado de retrogradação do amido, um processo de equilíbrio termodinâmico durante a armazenagem do amido em solução abaixo da temperatura de fusão. (Miles *et al.*, 1985; Bradshaw & Kennedy, 1985; Atwell *et al.*, 1988; Fredriksson *et al.*, 1998; Lionetto *et al.*, 2006).

O amido na sua forma nativa é caracterizado por sua baixa estabilidade sob tensão, hidrofilicidade, ausência de plasticidade e é um material sensível termicamente. Isso ocorre devido a presença de grupos hidroxilas em sua estrutura que corroboram para fortes interações intermoleculares. Sendo assim, o amido é um polímero natural que possui uma temperatura de fusão cristalina maior que sua temperatura de degradação térmica e seu processamento só é possível com a plastificação do material (Bradshaw & Kennedy, 1985).

2.3 – O Amido Termoplástico

2.3.1 - Definições

O amido na sua forma nativa não é considerado um material termoplástico devido a sua estrutura granular e cristalinidade de difícil destruição em função das fortes interações de hidrogênio, fazendo com que a sua temperatura de fusão seja superior a sua temperatura de degradação (Liu *et al.*, 2009). Porém, no início da década de 1990 foram publicados os

primeiros trabalhos envolvendo o TPS (do inglês, ‘Thermoplastic Starch’) definindo um novo campo de pesquisas, onde uma das principais características foi possibilitar o uso do amido diretamente como material termoplástico (Roper & Koch, 1990; Lay *et al.*, 1992; Shogren, Fanta, & Doane, 1993; Griffin, 1994; Poutanen & Forssell, 1996). Desde então houve muitos avanços na área.

O amido termoplástico (TPS), também chamado de amido plastificado (PS) ou amido desestruturado, é um material plástico produzido pelo aquecimento do amido na presença de plastificantes. O processo ao qual o amido é submetido para a formação do TPS é denominado plastificação do amido e pode ser dividido em três estágios: (i) Os grânulos de amido absorvem o plastificante (ii) Os grânulos absorvem energia e suas estruturas cristalinas fundem, o que facilita a formação de novas ligações entre o amido e o plastificante e (iii) o termoplástico é formado com o resfriamento do material abaixo da temperatura de fusão. (Lourdin *et al.*, 1997)

2.3.2 - Plastificantes

A escolha do tipo de plastificante e concentração é muito importante na modificação do amido. Plastificantes são tipicamente moléculas pequenas que interagem com cadeias poliméricas como um solvente, formando uma solução sólida. Atuam diminuindo a temperatura de transição vítrea do material, tornando-o mais maleável e flexível (Sperling, 2006). O glicerol é o plastificante mais empregado na composição do TPS com estrutura molecular pequena e polar e com elevado ponto de ebulição, há uma grande quantidade de trabalhos que utilizam o glicerol na plastificação do amido (VanSoest, DeWit, & Vliegenthart, 1996; Forssell *et al.*, 1997; Arvanitoyannis & Biliaderis, 1999; Moates *et al.*, 2001; Bergo *et al.*, 2010).

O uso do glicerol, que foi considerado crítico devido ao seu elevado custo, nos dias atuais tende a se tornar muito vantajoso devido ao aumento significativo de sua disponibilidade como subproduto da produção de biodiesel. TPSs com teores de glicerol da ordem de 25-35%, em peso, apresentam excelentes características de processamento e boas propriedades mecânicas, aumentando o alongamento e a temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero. TPSs muito plastificados (teor de glicerol acima de 35% em massa) apresentam maior tendência em perder plastificante por exsudação ou lixiviação, o que pode provocar alterações significativas nas propriedades desses materiais. Além do glicerol, existem alguns estudos relacionados com a aplicação de outros polióis na plastificação do amido, entre eles,

etileno glicol, sorbitol, maltose e xilitol (Gaudin *et al.*, 1999, p. 199; Da Roz *et al.*, 2006; Talja *et al.*, 2007; Zullo & Iannace, 2009). A ureia, formamida e formaldeídos também foram usados como plastificantes do amido em alguns estudos e mostraram bons resultados como o aumento do alongamento até a ruptura e o decréscimo da retrogradação (Ma, Yu, & Ma, 2005; Ma, Yu, & Wan, 2006; Yang, Yu, & Ma, 2006; Dai *et al.*, 2008, 2009).

2.3.3 - Limitações

Apesar dos avanços recentes no desenvolvimento de composições de TPS, a sua aplicação é ainda muito limitada em função de algumas deficiências, tais como: sua baixa resistência mecânica, elevada sensibilidade à água, alteração de suas propriedades devido à cristalização durante o armazenamento e baixa compatibilidade com outros polímeros comerciais. A elevada viscosidade do TPS fundido também pode prejudicar a sua utilização por dificultar seu processamento. Essas deficiências são muitas vezes contornadas pela combinação do TPS com outros polímeros (Averous, 2004; Kalambur & Rizvi, 2004; Antonio J.F. Carvalho *et al.*, 2005; Schwach, Six, & Averous, 2008; Miranda & Carvalho, 2011; Da Róz *et al.*, 2012) ou por meio da combinação do TPS com fibras e cargas (Curvelo, de Carvalho, & Agnelli, 2001; Campos, J. M. Marconcini, *et al.*, 2012; Campos, J.M. Marconcini, *et al.*, 2012; Espigule *et al.*, 2013; Zainuddin *et al.*, 2013).

Uma das limitações que pode ser considerada mais crítica é a elevada hidrofiliabilidade do TPS, que se minimizada poderia aumentar as possibilidades de aplicação do TPS. Além disso, a permanência do plastificante no TPS também é um fator crítico sendo que com o passar do tempo ocorre a migração ou perda do plastificante por exudação, que pode ser identificada pela presença do plastificante na superfície das amostras como uma espécie de ‘transpiração’ aumentando sua fragilidade com o possível surgimento de trincas e diminuindo consideravelmente suas propriedades mecânicas (Rabello, 2000). Uma das formas de aumentar a permanência do plastificante é a *plastificação interna* (Stevens, 1999), que consiste em ligar quimicamente o plastificante à cadeia do polímero. A quantidade e o tipo de plastificante também influenciam na temperatura de transição vítrea (T_g) do amido termoplástico. Quanto maior a quantidade de plastificante, menor a T_g do TPS (Lourdin *et al.*, 1997).

2.3.4 - Potencial de aplicação

Apesar de suas propriedades ainda limitadas, o amido termoplástico é vendido

comercialmente na forma de blendas e compósitos. Baseado nesse contexto em 2009 foi realizado um estudo por acadêmicos com a ajuda de especialistas da indústria europeia ocidental (Shen, L., 2009) a respeito do potencial de aplicação do amido no setor de embalagens. O potencial de substituição técnica do amido foi estimado no estudo e comparado com outros polímeros comerciais. Esse termo se refere à habilidade de substituição de plásticos comuns e usuais baseado em suas propriedades mecânicas e térmicas. O potencial de substituição técnica do amido, juntamente com outros polímeros biodegradáveis e ou derivados de fonte renovável é expresso em porcentagem na Tabela 2. 2.

A tabela mostra que comparado com outros biopolímeros, os polímeros a base de amido podem substituir alguns polímeros comerciais como polietilenos, polipropilenos e poliuretanas em somente 8% de suas aplicações mais frequentes. Enquanto que o potencial de aplicação do polietileno derivado de fonte renovável, por exemplo, pode substituir o polietileno de baixa densidade (LDPE) convencional em 72% de suas aplicações, um valor extremamente significativo que está diretamente relacionado com as propriedades mecânicas e térmicas desses materiais que são “idênticas” às do polietileno oriundo do petróleo. Altos percentuais de substituição são atingidos quando polímeros petroquímicos são substituídos por polímeros de fonte renovável de base quimicamente idêntica (Shen, L., 2009). Portanto comparado a outros polímeros comerciais (primeira coluna da Tabela 2. 1), os polímeros com amido em sua composição, tem seu potencial de aplicação muito inferior, confirmando que suas propriedades ainda são muito limitadas.

Tabela 2. 2. Potencial de substituição técnica de biopolímeros na Europa Ocidental (Shen, L., 2009)

Porcentagem de substituição	LDPE	HDPE	PP	PVC	PS	PET	PUR	PMMA
Polímeros com amido	8	8	8	-	8	-	8	4
PLA	-	10	10	-	10	20	-	5
PHA	20	20	10	10	20	10	10	5
Filmes de celulose	-	-	10	10	10	15	-	-
PE**	72	62	-	-	-	-	-	-
PP**	-	-	57	-	-	-	-	-
PVC*	-	-	-	80	-	-	-	-
PET*	-	-	-	-	-	35	-	-
PUR*	-	-	-	-	-	-	80	-

* = parcialmente derivado de fonte renovável

** = derivado de fonte renovável

2.4 – Extrusão do amido termoplástico

O amido pode ser plastificado ou modificado em escala laboratorial utilizando o método por solução de *casting* ou até mesmo em pequenos reatores, entretanto sua produção pode ser feita de maneira direta e eficiente utilizando uma extrusora. O processo de extrusão é tradicionalmente associado à fusão, transporte, e homogeneização de materiais poliméricos. O material fundido tanto pode ser obtido na forma de pellets para posterior processamento, como pode ser transformado diretamente na forma desejada (Moad, 2011).

A configuração básica de uma extrusora é apresentada na Figura 2. 5, seus componentes são basicamente, um funil que armazena o polímero, um ‘barril’ ou cilindro aquecido que contém o fuso ou rosca conectada e acionada pelo motor, um filtro e uma matriz. Extrusoras convencionais possuem zonas de temperaturas específicas de cada seção onde se encontra cada resistência, que podem ser aquecidas até a temperatura desejada e mantidas constantes com o auxílio de termopares posicionados em determinadas seções ao longo do cilindro (Rosato, 1998).

Figura 2. 5. Representação do processo de extrusão e corte do produto final (Nossa & Carvalho, 2011).

As roscas simples têm sulcos com seções e perfis diferenciados para facilitar o transporte, fusão, compressão ou cisalhamento dos materiais. As roscas se adequam de acordo com o tipo de polímero ou aplicação, sendo feitas de uma diversidade de ligas de aço, variando conforme o pH dos produtos químicos processados (Rosato, 1998). Porém, apesar de mais caros, os sistemas dupla rosca são mais vantajosos e mais utilizados na extrusão de polímeros, pois oferecem um maior controle no tempo de residência, maior homogeneidade de misturas e maiores taxas de cisalhamento e pressão (Rosato, 1998).

Partindo desse princípio de funcionamento, extrusoras são equipamentos que fornecem condições ideais para reações químicas, permitem a adição de reagentes ou outro material

desejado em diferentes etapas e durante o processamento e simultaneamente é possível remover subprodutos de reação combinando zonas de fusão, transporte, mistura e de baixa pressão ou degazagem. É usada principalmente para a modificação de polímeros, mas os processos de polimerização completos durante a extrusão partindo de monômeros ou de oligômeros se tornam cada vez mais comuns (Tzoganakis, 1989; Xie *et al.*, 2006, p. 200; Cassagnau, Bounor-Legare, & Fenouillot, 2007; Stagner *et al.*, 2011; Hablot *et al.*, 2013).

Nesse contexto, o amido termoplástico também pode ser modificado quimicamente através do processo de extrusão, esse processamento é denominado extrusão reativa. A extrusão reativa (REX) foi originalmente desenvolvida em 1980, utilizada na modificação de polímeros sintéticos (Brown & Orlando, 1988) e é muito aplicada nos dias de hoje em várias áreas que envolvem polimerização, graftização e ligações cruzadas.

A utilização da REX na modificação do amido é relativamente simples e apresenta muitas vantagens, como: a melhora nas propriedades do amido modificado para aplicações em indústrias não alimentícias; a alta eficiência e baixo custo de produção em relação aos reatores convencionais, por exemplo. Essa técnica permite a produção de uma diversidade de materiais à base de amido, incluindo copolímeros enxertados de amido, amido catiônico, amido oxidado, amido esterificado e capsulas a base de amido para liberação controlada (Carr *et al.*, 1992; Carr, 1994; Liu *et al.*, 2009; Chang *et al.*, 2010).

Há muitos trabalhos que utilizam o processo de extrusão reativa para modificação ou compatibilização do amido por meio do uso de estratégias distintas, porém com o mesmo propósito: suprir as limitações do TPS. Miladinov, (2000) esterificou o amido utilizando anidridos e os relacionou com as propriedades físicas do extrudado. Carvalho, (2005) e Yu, (2005) foram os pioneiros na utilização do ácido cítrico como estratégia na modificação do amido e seus resultados foram muito satisfatórios. Muitos outros estudos compatibilizaram o amido para a formação de blendas com outros polímeros, os mais comuns: poli(ácido láctico) (PLA), poli- β -hidroxibutirato (PHB), policaprolactona (PLC) e poli(butileno succinato adipato) (PBSA) (Jun, 2000, p. 200; Miladinov & Hanna, 2000; Wang, Sun, & Seib, 2002; Innocentini-Mei, Bartoli, & Ballieri, 2003; Kalambur & Rizvi, 2004; Yu, Wang, & Ma, 2005; Yu *et al.*, 2006; Antonio J.F. Carvalho *et al.*, 2005).

2.5 – A Modificação do amido com Ácidos

O ácido cítrico (AC) é o principal ácido orgânico encontrado em uma variedade de frutas e vegetais. Sua estrutura química está representada na Figura 2. 6, caracterizada por um

grupo hidroxila e três grupos carboxílicos. Devido à presença de três grupos carboxílicos, o AC pode ser considerado um agente de ligações cruzadas quando se promove múltiplas reações de esterificação. Essa reação pode ocorrer em determinadas situações, quando submetido a altas temperaturas em contato com o amido e em condições específicas, seus grupos carboxílicos podem reagir com os grupos hidroxilas presentes no amido e ou outros polímeros comerciais, formando grupos éster. Também reagem por hidrólise ácida com os grupos OHs do amido, diminuindo sua massa molar e viscosidade, aumentando sua eficiência no processo por extrusão reativa, por exemplo. Por isso muitos pesquisadores utilizam o AC na confecção de blendas (Yu *et al.*, 2005; Antonio J.F. Carvalho *et al.*, 2005; Shi *et al.*, 2008; Wang *et al.*, 2009; Miranda & Carvalho, 2011; Chabrat *et al.*, 2012).

Figura 2. 6 Estrutura química do ácido cítrico

Além da confecção de blendas, o AC é aplicado como constituinte no TPS para prevenção da recristalização (Antonio J.F. Carvalho *et al.*, 2005). Alguns plastificantes contendo grupos amida foram utilizados em algumas pesquisas, entre eles, formamida, acetamida e misturas de ureia com formamida, entretanto esses plastificantes são considerados tóxicos e limitam a aplicação do TPS em embalagens alimentícias, aplicações biomédicas e fármacos, por exemplo. O AC sendo um produto não tóxico e aprovado pelo FDA (do inglês, ‘*Food and Drug Administration*’) é o substituto ideal desses plastificantes (Yu *et al.*, 2007; Shi *et al.*, 2007).

O número de publicações sobre o assunto tem aumentado consideravelmente o que confirma a importância do ácido cítrico na modificação do amido termoplástico e suas blendas. Segundo alguns autores, a ocorrência da reação de esterificação é parcial durante a fusão do amido, resultando em propriedades diversificadas e muitas vezes superiores ao TPS comum (Wang *et al.*, 2007; Shi *et al.*, 2007; Garcia *et al.*, 2011; Miranda & Carvalho, 2011). Se a esterificação realmente ocorresse durante a extrusão do amido termoplástico, o ácido cítrico poderia agir como um agente de reticulação, uma vez que tem três grupos de ácido carboxílico em sua estrutura. No entanto, a esterificação do amido é controversa e não há evidências suficientes e concretas de que essa reação ocorre no processo de extrusão reativa do amido.

Em 2005, Carvalho constatou uma diminuição na viscosidade e aumento da fluidez do amido termoplástico durante o processo de extrusão na presença de ácidos em baixas concentrações (Carvalho *et al.*, 2005) e analisou a influência desses ácidos na massa molar do amido. Os grupos ácidos carboxílicos diminuem a massa molar do amido e esse pode ser monitorado através da técnica de cromatografia por exclusão de tamanho (SEC ou HPSEC). A técnica começou a ser usada no fim dos anos 50 e também era chamada de cromatografia por permeação em gel (GPC), porém os termos cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) e cromatografia de alta performance por exclusão de tamanho (HPSEC) são mais recomendados e usuais. É muito utilizado na caracterização de novos polímeros determinando a distribuição da massa molar (Berek, 2010).

Para determinação da massa molar através da técnica, uma amostra em solução do polímero é injetada em uma coluna preenchida por materiais porosos. O tamanho das moléculas é determinado pelo tamanho dos poros internos das colunas, o objetivo principal é fornecer informações de valores de Mw em função do tempo. Os valores são determinados através de padrões de calibração, utilizando parâmetros de Mw e viscosidade intrínseca já conhecidos (Radosta, Haberer, & Vorwerg, 2001; Striegel *et al.*, 2009).

A Figura 2. 7 apresenta um esquema do funcionamento da análise de cromatografia por exclusão de tamanho para uma amostra de amido em solução, demonstrando a diferença do tempo de eluição e fluxo para as estruturas moleculares distintas de amilose e amilopectina. Os poros da coluna detêm as moléculas menores por mais tempo dentro da coluna, enquanto que as moléculas maiores de amilopectina deslocam-se mais rapidamente.

Figura 2. 7 Representação do funcionamento da coluna de cromatografia por exclusão de tamanho para uma solução de amido, mostrando a fluxo das moléculas em função do tempo e do volume de eluição. Adaptado (Rübsam *et al.*, 2012)

2.6 – O Uso de Isocianatos na Modificação do Amido

Os isocianatos são compostos altamente reativos e reagem facilmente com grupos hidroxilas presentes no amido formando uretanos. Um dos isocianatos muito utilizado para a modificação do amido é o 4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI), sua estrutura química está ilustrada na Figura 2. 8.

Figura 2. 8 Estrutura química do MDI

A reação de isocianatos com o amido forma uretano, essa reação está esquematizada na Figura 2. 9.

Figura 2. 9 Reação do isocianato com o amido

Porém os isocianatos são susceptíveis às reações com polióis (ex. glicerol) e água, que estão presentes no sistema de formação do amido modificado. A Figura 2. 10 apresenta as possíveis reações do isocianato em uma composição de TPS plastificado com glicerol.

Figura 2. 10 Reações do isocianato com (I) polióis e (II) água

Em (I) o isocianato reage com um grupo hidroxila (-OH) para formar um grupo uretano. Em (II), os isocianatos reagem com a água, convertendo-se em um produto instável o ácido carbâmico, que sofre descarboxilação formando uma amina primária. A amina primária

reage com grupos -NCO formando a ureia (Allinger, 1978).

Além das reações descritas anteriormente, podem ocorrer reações secundárias dos grupos uretano e ureia com o isocianato (Allinger, 1978). Essas são ligações cruzadas e ocorrem em intervalos de temperatura de 100-150°C, entretanto essas reações são indesejadas no processo de REX para modificação do amido e há necessidade de elimina-las no processo. Por exemplo, em (II), diminui-se a probabilidade de formação da ureia controlando a umidade do sistema, entretanto é um processo de difícil controle se tratando do uso de isocianatos livres. A ureia, devido à liberação de CO₂ em sua formação, diminui significativamente a densidade e a resistência mecânica do material, produzindo um material com aspecto de espuma. No trabalho, apresentamos a estratégia da despolimerização-polimerização como uma alternativa para a solução do problema.

Alguns pesquisadores utilizam isocianatos como agentes compatibilizantes na fabricação de blendas de amido termoplástico. Wang, Sun, & Seib, (2001) e Yu *et al.*, (2011) desenvolveram blendas de poli(ácido láctico) (PLA)/amido e obtiveram um aumento na resistência mecânica das blendas com o uso do MDI como agente compatibilizante. Ohkita & Lee, (2004) utilizaram os isocianatos alifáticos, hexametileno diisocianato (HDI) e lisina diisocianato (LDI), como agentes compatibilizantes na produção de blendas de PLA, polibutileno succinato (PBS) e TPS. Carvalho *et al.*, (2005) usaram fenil isocianato (PhNCO), tolueno diisocianato (TDI) e outros, na modificação química de superfícies de filmes de TPS.

Os trabalhos encontrados na literatura utilizando isocianatos no processo de polimerização do amido, não fazem uso da técnica de despolimerização com AC anterior à polimerização. A técnica de despolimerização-polimerização do amido foi desenvolvida pelo nosso grupo de pesquisa (Ferreira, 2011), é exclusiva e eficaz, porém há necessidade de desenvolvimento do trabalho utilizando novas variáveis, inclusive a aplicação da técnica na ausência de água, estratégia que foi utilizada no presente estudo.

2.7 – Os Poliésteres Biodegradáveis Comerciais

Os poliésteres biodegradáveis podem ser classificados em duas categorias, alifáticos e aromáticos. Os poliésteres alifáticos são, em sua maioria, biodegradáveis, porém muitas vezes possui aplicação limitada por suas propriedades mecânicas inferiores, dentro dessa classe temos o poli(succinato de butileno) (PBS), policaprolactona (PCL), poli(hidroxialcanoatos)

(PHAs) e o poli(ácido láctico) (PLA). Os poliésteres aromáticos, por sua vez, exibem melhores propriedades mecânicas como alto limite de resistência a tração e módulo elástico, porém são mais resistentes ao ataque de microrganismos, como exemplos os poliésteres sintéticos derivados do petróleo: poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) e o poli(tetrametileno adipato tereftalato) PTMAT (Ebnesajjad, 2013).

O Poli(ácido láctico) (PLA), é um poliéster hidrofóbico obtido a partir da poli condensação do D- ou L-ácido láctico, um ácido orgânico encontrado em muitos produtos naturais produzido por síntese química ou fermentação microbiana. O PLA mais comum apresenta Tg em torno de 63,8 °C, alongamento de 30 % e limite de resistência de 33 MPa. As propriedades físicas como cristalinidade e tempo de biodegradação do PLA podem ser diversas, devido às variações na sua síntese. Como exemplo, o polímero PLLA, poli(L-ácido láctico), é um polímero semicristalino (~ 37 %) enquanto que o PDLLA, poli(DL-ácido láctico), é um polímero amorfo com propriedades mecânicas e tempo de degradação distintos. As principais desvantagens do PLA são sua fragilidade e baixa estabilidade térmica (Sodergard & Stolt, 2002).

O PLA é muito utilizado atualmente em aplicações biomédicas, devido a sua biodegradabilidade nos sistemas biológicos e sua biocompatibilidade. Sua aplicação como *commodity* é promissora, porém historicamente limitada pelo seu alto custo de produção (maior que 4 \$/kg) (Lipinsky & Sinclair, 1986; Drumright, Gruber, & Henton, 2000). Em 1997 com a formação da Cargil Dow LLC, união das duas maiores indústrias na área, que após a fusão investiram no mercado do PLA para redução de custos de produção do material em larga escala (Drumright *et al.*, 2000). Essa mesma empresa desenvolveu alternativas de produção do ácido láctico de baixo custo, tornando um produto derivado de fonte natural comercialmente viável e produzido sem o uso de solventes (Callstrom, Bednarski, & Gruber, 1992; Gruber *et al.*, 1992; Gruber *et al.*, 1993; R *et al.*, 1993).

Diferentes tipos de PLA, com diferente distribuição de pesos moleculares, podem ser processados em diversos equipamentos, como por exemplo, via extrusão para produção de chapas ou filmes, moldagem por injeção, por sopro, termoformagem, e até mesmo por *spinning* para produção de fibras (Drumright *et al.*, 2000).

Outro poliéster que também é muito aplicado na área de embalagens e filmes é o copoliéster que combina unidades alifáticas e aromáticas em uma mesma cadeia, gerando um polímero biodegradável e de alto desempenho, o poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) (Hoffmann, Stiehl, & Hoppe, 1998). O PBAT foi comercializado pela BASF no final dos anos 90 sob o nome comercial Ecoflex®, produzido por síntese química através do 1,4-

butanodiol, ácido adípico e do ácido tereftálico, a Figura 2. 11 apresenta a estrutura química deste polímero biodegradável. Apresenta propriedades comparáveis a do polietileno de baixa densidade (PEBD), com boas propriedades mecânicas e térmicas, favorecendo sua utilização em blendas com amido termoplástico, por exemplo (Siegenthaler *et al.*, 2012; Fukushima *et al.*, 2012). Além disso, devido as propriedades similares ao PEBD, pode ser processado em equipamentos tradicionais sem necessidade de investimento em novas tecnologias.

Figura 2. 11. Estrutura química do poli(butileno adipato co-tereftalato) (Fukushima *et al.*, 2012)

Os trabalhos mais recentes com PBAT são voltados para o desenvolvimento de nanocompósitos a base do polímero, sua caracterização térmica e mecânica, biodegradação e biocompatibilidade. Fukushima R. produziu nanocompósitos de PBAT com 5 % e 10 % de montmorilonita modificadas, aumentando as propriedades mecânicas da matriz (Fukushima, Rasyida, & Yang, 2013a, 2013b). Morelli C. utilizou nanocristais de celulose modificados para produção de compósitos biodegradáveis com matriz de PBAT (Morelli *et al.*, 2013).

Também existem alguns trabalhos voltados para a confecção de blendas com PBAT. Em 2009, Signori F. aumentou consideravelmente a ductilidade do PLA pela produção de blendas com PBAT na proporção PLA/PBAT 75/25, estudou o efeito do processamento na distribuição da massa molar, morfologia e propriedades mecânicas (Signori, Coltelli, & Bronco, 2009). Weng Y. produziu blendas de PBAT com PLA na proporção 60:40 por extrusão e por *casting* e estudou sua taxa biodegradação no solo, comparando com os componentes individuais (Weng *et al.*, 2013). Nagarajan V. fabricou biocompósitos de blendas de PBAT com poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) (PHBV) reforçados com fibras naturais de 20-40 %, estudou o efeito da compatibilização e concentração das fibras-matriz nas propriedades mecânicas do biomaterial (Nagarajan, Misra, & Mohanty, 2013).

2.8 – Blendas Poliméricas

As blendas consistem na mistura física de dois ou mais polímeros, de diferente estrutura molecular ou monomérica, em uma determinada proporção. As blendas podem ser preparadas a partir da solução de dois polímeros ou mais em um solvente, seguida da evaporação do

solvente para formação da blenda, ou também pode ser preparada através da mistura mecânicas dos seus componentes fundidos seguido do resfriamento do sistema. O método mais utilizado para produção de blendas é via extrusão (Manson, 2012).

A produção de blendas poliméricas é de grande interesse, pois, permite modificar as propriedades dos materiais poliméricos sem a necessidade de desenvolver novos materiais. Em comparação ao desenvolvimento de novos materiais, as blendas apresentam baixo custo, conferindo grande versatilidade à indústria de transformação de plástico (Manson, 2012).

Do ponto de vista termodinâmico as blendas podem ser classificadas em miscíveis ou imiscíveis, a miscibilidade entre os polímeros ocorre quando há algum tipo de interação química entre eles, como exemplo, interações dipolo-dipolo, ligações de hidrogênio, forças de Van der Waals, etc. Além disso, a miscibilidade completa só ocorre quando a variação da energia livre da mistura (ΔG_m) for negativa, sendo expressa pela equação (Cheremisinoff, 1989):

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1)$$

Onde ΔH_m é a variação da entalpia na mistura, T é a temperatura e ΔS_m a variação da entropia na mistura.

Para que a blenda seja miscível além de ΔG_m ser menor que zero, também é necessário satisfazer a relação representada na equação (2):

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_i^2} \right)_{T,P} > 0 \quad (2)$$

Em que ϕ_i é a fração volumétrica de cada componente i da blenda, T é a temperatura e P , a pressão (Cheremisinoff, 1989).

Nas blendas miscíveis os componentes poliméricos se misturam intimamente formando uma estrutura monofásica, a blenda apresenta uma única temperatura de transição vítrea (T_g) intermediária a dos seus componentes individuais, a entalpia e a energia livre são negativos. Enquanto que as blendas imiscíveis são compostas por duas fases, onde um de seus componentes de maior concentração é a matriz e o outro componente se apresenta como fase dispersa em menor concentração, a blenda apresenta duas ou mais T_g s idênticas a de seus componentes puros e com valores positivos de ΔG_m e ΔH_m . (Cheremisinoff, 1989; Radonjic, 1999; Olabis, 2012).

As propriedades finais das blendas dependem da miscibilidade entre os componentes, interação entre as fases e morfologia do sistema. A distribuição das fases nas blendas

imiscíveis pode variar em função da densidade, viscosidade dos polímeros, temperatura, pressão, tempo de processamento e proporção das fases. Cahn e Hillard em 1958 desenvolveram uma equação que é usada para determinar as propriedades de interface entre duas fases e estimar a energia interfacial livre em sistemas não-uniformes (Cahn & Hilliard, 1958). O modelo foi utilizado em trabalhos mais recentes e soluções computacionais em 2 e 3D foram desenvolvidas e podem ser utilizadas para estimar o perfil da interface em blendas bifásicas de polímeros em função da concentração dos componentes, por exemplo (Zhou & Wang, 2006; Segatti, 2007; Eden & Kalantarov, 2007; Grasselli *et al.*, 2009; Wodo & Ganapathysubramanian, 2011).

Do ponto de vista tecnológico, as blendas podem ser classificadas como compatíveis ou incompatíveis, e normalmente a compatibilização dos polímeros constituintes das blendas é objeto de muito estudo. Uma blenda é considerada compatível quando suas propriedades finais apresentam um desempenho melhor ou aditivo em relação à de seus constituintes puros. Além disso toda blenda miscível é também compatível, enquanto que as blendas imiscíveis podem ser compatíveis ou não. Cabe ressaltar que a imiscibilidade é inerente à maioria dos polímeros, onde os mesmos têm dificuldades em formar misturas homogêneas em solução sólida, porém é possível a compatibilização de sistemas poliméricos com determinadas propriedades de interesse formando os sistemas de blendas poliméricas compatíveis (Olabisi, 2012).

No contexto das blendas, o amido termoplástico é misturado com outros polímeros com o objetivo de melhorar ou modificar as propriedades do TPS, além de contribuir para a redução do custo de outros polímeros, em especial os polímeros biodegradáveis (Amass, Amass, & Tighe, 1998; Wang *et al.*, 2003; Yu *et al.*, 2006). O estudo das blendas de amido com outros polímeros biodegradáveis, oriundos de fontes renováveis, tem recebido grande atenção nos últimos anos (Miranda & Carvalho, 2011; Ramirez-Arreola *et al.*, 2012; Huneault & Li, 2012; Cercelé *et al.*, 2013; Taghizadeh & Favis, 2013). Apesar das blendas poliméricas promoverem grandes avanços no uso do TPS, ainda há muitos obstáculos para a sua utilização, principalmente devido à baixa compatibilidade do amido com os polímeros disponíveis. Nesse sentido, novas abordagens são necessárias para uma maior utilização do amido como material plástico.

Vários poliésteres biodegradáveis tem suas aplicações limitadas pelo seu alto custo, entre eles, o poli(ácido láctico) (PLA), policaprolactona (PLC), polibutileno succinato adipato (PBSA), poli(hidroxibutirato) (PHB) etc. A combinação do amido termoplástico com esses

polímeros poderia levar ao desenvolvimento de uma nova gama de materiais poliméricos biodegradáveis com maior potencial de aplicação (Carvalho *et al.*, 2003; Yu *et al.*, 2006). De um modo geral, as blendas de TPS com polímeros biodegradáveis comerciais são incompatíveis devido à elevada tensão interfacial entre os componentes, sendo necessária a compatibilização dos mesmos, de modo a aumentar a adesão entre a interface TPS e polímero sintético. Vários compatibilizantes e aditivos foram estudados por alguns pesquisadores com esse propósito, sendo avaliados com o intuito de melhorar a interação entre o amido termoplástico e outros polímeros (Wang *et al.*, 2003; Yu *et al.*, 2006; Li *et al.*, 2011; Miranda & Carvalho, 2011; Da Róz *et al.*, 2012; Huneault & Li, 2012).

Ainda há muitos desafios com relação à aplicação dessa estratégia na modificação do amido, novas abordagens são necessárias para aumentar o potencial de aplicação do amido termoplástico. Muitos trabalhos utilizam o processo de extrusão reativa para modificação ou compatibilização do amido por meio do uso de estratégias distintas, porém com o mesmo propósito: suprir as limitações do TPS (Jun, 2000; Wang *et al.*, 2002; Innocentini-Mei *et al.*, 2003; Yu *et al.*, 2006).

Alguns pesquisadores utilizam isocianatos como agentes compatibilizantes na fabricação de blendas de amido termoplástico. Wang, Sun, & Seib, (2001) e Yu *et al.*, (2011), desenvolveram blendas de poli(ácido láctico) (PLA)/amido e obtiveram um aumento na resistência mecânica das blendas com o uso do 4,4'-difênil metano diisocianato (MDI) como agente compatibilizante. Ohkita & Lee, (2004) utilizaram os isocianatos alifáticos, hexametileno diisocianato (HDI) e lisina diisocianato (LDI), como agentes compatibilizantes na produção de blendas de PLA, polibutileno succinato (PBS) e TPS. Outras estratégias também são utilizadas, como a produção de MTPS (*Maleated thermoplastic starch*), bionanocompósitos de TPS com nanofibras e nanocristais de celulose, utilização de amido reticulado na confecção do TPS e tratamentos de superfície por plasma em filmes de amido induzindo a hidrofobicidade na superfície (Bastos *et al.*, 2013; Zainuddin *et al.*, 2013; Hablot *et al.*, 2013; Hietala, Mathew, & Oksman, 2013; Mortazavi, Ghasemi, & Oromiehie, 2013).

2.9 – O amido reticulado

2.9.1 - Amido termorrígido

Um outro exemplo de reação química estratégica utilizada para a produção do amido modificado via extrusão reativa é a reticulação. Comumente utilizada para alterar as propriedades de polímeros através de ligações químicas intermediárias entre cadeias poliméricas e rede. A reticulação causa um decréscimo da mobilidade das cadeias, é eficiente e comumente utilizada com o intuito de modificar as propriedades mecânicas, diminuir a sensibilidade à solventes e melhorar a compatibilidade entre os polímeros. Existe um número menor de estudos recentes que utilizam a reticulação para modificação do amido. Yin *et al.* (2005) reticulou blendas de amido e poli(álcool vinílico) (PVA) utilizando o ácido bórico e obteve melhoras significativas nas propriedades mecânicas. Reddy & Yang (2010) reticulou o amido usando ácido cítrico e relatou melhoras na resistência a tração, estabilidade térmica e solubilidade.

Como exemplos, o estudo de blendas de amido com poli(vinil álcool) (PVA), pós-tratadas por reticulação dadas pela imersão e aquecimento de filmes em soluções aquosas de carbonato de sódio e hexametáfosfato de sódio, mostrou que a reticulação da superfície diminuiu a absorção de umidade e aumentou a resistência mecânica das blendas (Liu *et al.*, 2012). Pesquisadores utilizaram amido reticulado por diferentes estratégias e obtiveram resultados satisfatórios para aplicação em sistemas de *drug delivery*, por exemplo (Fang *et al.*, 2008; Soares *et al.*, 2013), outro recentemente produziu filmes de amido-quitosana reticulados para aplicação em biomedicina (Li *et al.*, 2013).

2.9.2 - O uso do furano na síntese de novos materiais

A biomassa é constituída de aproximadamente 75 % de carboidratos (celulose e hemicelulose), 20 % de lignina e 5 % de outros compostos. Para a produção de biomateriais é necessária a conversão catalítica dos açúcares, como pentose e hexoses, em produtos de primeira geração contendo grupos furano, como exemplo, furfural e hidroximetil furfural. A partir desses produtos de base, suas moléculas são convertidas em monômeros (ex. o álcool furfurílico produzido a partir do furfural) para produção de polímeros (Lichtenthaler & Peters, 2004; Kamm & Kamm, 2004; Fernando *et al.*, 2006).

A partir do furfural são produzidos por operações simples outros produtos químicos versáteis. Dentre seus derivados, o álcool furfurílico tem maior relevância, pois é o produto

comercial produzido em maior quantidade (aproximadamente 80 %) (Gandini & Belgacem, 1997; Belgacem & Gandini, 2011). A Figura 2. 12 apresenta as estruturas químicas do furfural, do álcool furfurílico, e do furano.

Figura 2. 12. Estrutura química do furfural, seu derivado o álcool furfurílico e o anel furânico utilizado como base na produção de polímeros

O anel furânico apresenta um alto caráter diênico, o que tem consequências importantes no contexto da química orgânica, como por exemplo, sua facilidade em reagir com dienófilos pela reação Diels-Alder (Gandini, 2010).

2.9.3 - O amido termorreversível: Reações Diels-Alder e retro-Diels-Alder

Uma possibilidade interessante e ainda não explorada para a reticulação do amido termoplástico é através da utilização da reação termorreversível de Diels-Alder. Descoberta em 1928 por Otto Diels e Kurt Alder, a reação de Diels-Alder (DA) é uma das contribuições mais relevantes na química orgânica. Inserida no contexto da *Click Chemistry*, a reação DA consiste na cicloadição entre dienos (com dupla ligação conjugada) e dienófilos (alcenos ou derivados de alcinos) formando um aduto ciclohexano substituído e estável à temperatura ambiente. Possui como vantagens a necessidade de baixo nível de energia para que a reação ocorra e pode ser revertida por aquecimento à temperaturas moderadas (Lahann, 2009; Tasdelen, 2011; Gandini, 2013), a reação de reversão do aduto DA é conhecida como retro-Diels-Alder (retro-DA). Um exemplo do emprego da reação de Diels-Alder é através da reação do álcool furfurílico com uma bismaleimida formando um diol. A Figura 2. 13 apresenta a reação Diels-Alder e a retro-Diels-Alder a partir da reação dos dois grupos maleimidas de uma molécula de bismaleimida com o anel furânico de duas moléculas de álcool furfurílico. Esse tipo de reação pode ser utilizado na reticulação de materiais poliméricos por exemplo, através da enxertia de um do álcool furfurílico à cadeia do polímero.

Figura 2. 13 Esquema da reação DA entre uma molécula de bismaleimida (dienófilo) e duas moléculas de álcool furfurílico (dieno), compreendendo a formação do bisaduto termorreversível pelo ‘click’ dado pela reação retro-DA onde o bisaduto forma dois dienos e um dienófilo.

A reação DA entre grupos furano e bismaleimida, ocorre tipicamente a 65 °C e é termicamente reversível a aproximadamente 120 °C onde o aduto formado é convertido no dieno e dienófilo que os formaram. A retro-DA, foi descoberta em 1929 pelos mesmos autores da reação DA, que observaram a transformação do aduto em anidrido maleico e furano a 120 °C (Kwart & King, 1968). Outra vantagem dessas reações é que elas podem ser realizadas em solventes orgânicos não polares e até mesmo em água, a água aumenta consideravelmente a velocidade da reação, fato muito interessante e dentro do conceito de processos “verdes” (Rideout & Breslow, 1980; Cativiela *et al.*, 1996).

A aplicação da reação de DA com compostos furânicos na síntese e modificação de polímeros é de grande interesse, uma vez que esses compostos são derivados de fontes renováveis (agrícolas e florestais). Utilizado na produção de polímeros por meio de duas estratégias: pela polimerização de monômeros multifuncionais de furano e bismaleimida ou pela modificação de polímeros lineares comerciais com a inserção de grupos furanos ou maleimidias terminais ao longo da cadeia (Canadell *et al.*, 2010).

A síntese de materiais com reticulação termorreversível produzidos através da reação DA foi descrita em 1979 (Stevens & Jenkins, 1979) e muito investigada nos anos 90 (Canary & Stevens, 1992; Laita, Boufi, & Gandini, 1997; Gousse, Gandini, & Hodge, 1998). Nos últimos anos, esses sistemas poliméricos termorreversíveis adquiriram maior importância dado pelo número de publicações tratando do assunto (Moreau, Belgacem, & Gandini, 2004; Bergman & Wudl, 2008; Gandini, 2010; Du *et al.*, 2014).

É utilizado na modificação de polímeros termorrígidos com o objetivo de introduzir grupos termorreversíveis e consequentemente permitir o reprocessamento, reciclagem ou reparabilidade (ex. restauração de uma fratura) do material (Chen *et al.*, 2002; Liu, Hsieh, & Chen, 2006; Zhang, Broekhuis, & Picchioni, 2009; Canadell *et al.*, 2010). A incorporação de ligações DA em polímeros termoplásticos aumentaria as possibilidades de aplicação desses materiais, pois altera as propriedades mecânicas dos mesmos. A formação do TPS reticulado pelo aduto DA termorreversível é inovadora, e além de uma melhora em suas propriedades

mecânicas é esperado uma diminuição significativa de sua hidrofiliabilidade.

CAPÍTULO 3 – INFLUÊNCIA DO ÁCIDO CÍTRICO NA MODIFICAÇÃO DO AMIDO

Muitos estudos que utilizam o ácido cítrico (AC) para a modificação do amido termoplástico (TPS) tem atribuído as variações nas propriedades desse material parcialmente a esterificação do amido (Yu *et al.*, 2007; Shi *et al.*, 2007). Em muitos estudos a esterificação é confirmada pela observação do espectro de absorção no infravermelho na região de 1729 cm^{-1} . Contudo, a esterificação de alcoóis por ácidos orgânicos não é um processo que ocorre facilmente na ausência de catalisadores e em geral ocorre acima de temperaturas da ordem de 170 a 180 °C. A banda verificada nas misturas de amido com ácido cítrico pode também ser observada no ácido cítrico quando este está disperso em uma matriz de TPS devido a sobreposição de bandas da carbonila do ácido cítrico. (Miladinov & Hanna, 2000; Vargha & Truter, 2005; Wang *et al.*, 2009). Na presente Tese, o efeito do ácido cítrico no TPS foi investigado mais detalhadamente por meio da análise de misturas de amido extrudadas na presença de ácido cítrico e comparação com misturas realizadas à temperatura ambiente em condições brandas onde a esterificação seria ainda mais improvável. Este estudo revelou que durante a extrusão do amido na presença de ácido cítrico não ocorre a esterificação do amido, pelo menos em larga extensão e considerando as condições empregadas. Foi utilizada a técnica de FTIR (*Fourier transform infrared spectroscopy*) de amostras de amido produzidas com diferentes concentrações de AC, e de diferentes maneiras (misturadas, extrudadas ou com extração de ácido não reagido).

3.1 – Materiais e Métodos

3.1.1 – Materiais

Amido de milho (Amidex® 3001, Ingredion) com 28 % de amilose e umidade de aproximadamente 12 %, glicerol (99,5 %, Synth) e ácido cítrico anidro (AC 99,5 %, Synth).

3.1.2 – Preparação das Amostras: Misturas para a extrusão

Uma solução de ácido cítrico (AC) em água (50 %m/m) foi dissolvida em glicerol sob agitação magnética. O amido foi adicionado lentamente a essa solução até a obtenção de uma pasta, em seguida foi misturado manualmente até a obtenção de um pó homogêneo na proporção amido-glicerol 70:30 %m/m. A mistura foi deixada em repouso por uma noite, e

peneirada em peneira de 1 mm para aumentar a homogeneização. O mesmo foi feito com diversas concentrações de AC, variando de 1,5, 3, 6, e 10 %. Amostras dessas misturas foram analisadas por espectroscopia de infravermelho, para verificar as absorções características do AC antes do processo de extrusão reativa.

3.1.3 – Processamento do TPS via extrusão reativa

As misturas previamente preparadas, descritas no Item 3.1.2, foram processadas em extrusora monorrosca (AX-Plásticos-São Paulo, Brasil), rosca simples 16 mm de diâmetro e razão comprimento/diâmetro da rosca L/d 26. A velocidade de rotação utilizada foi de 35 rpm e o perfil de temperatura das zonas de aquecimento foram: 110, 120, e 110 °C. A proporção amido-glicerol 70:30 %m/m foi mantida fixa e a concentração de AC nas misturas foi de 0, 1,5, 3, 6, e 10 %.

3.1.4 – Filme de amido termoplástico com AC obtido em baixa temperatura

Amostras de TPS sem ácido cítrico e processadas via extrusão reativa, foram dissolvidas em água (1 g de TPS / 50 ml de água) sob agitação magnética a 40 °C por 6 horas. Na solução foi adicionado diferentes concentrações de AC, 3, 6 e 10 % em peso, e as soluções foram colocadas em placas de Petri e secas durante uma noite a 50 °C, produzindo filmes de amido.

3.1.5 – Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

O equipamento Perkin Elmer Spectrum 100 foi empregado para essa análise, equipado com um acessório de refletância total atenuada (ATR). As análises foram feitas a temperatura ambiente e com 16 varreduras por amostra, obtendo um espectro na faixa de 4000-400 cm^{-1} . Ambas as amostras, misturas simples ou extrudadas, foram analisadas diretamente no dispositivo de ATR. Para determinação da concentração de ácido cítrico foi calculado a razão entre a altura das bandas, em 1716 cm^{-1} referentes ao estiramento da ligação da carbonila do AC, e a banda referente à deformação axial do C-H em 2936 cm^{-1} (utilizado como padrão para análises comparativas).

3.1.6 – Extração do AC não reagido no TPS extrudado

A amostra de TPS (1,5 g) processada com alta concentração de AC (10 %m/m) via extrusão reativa, foi moída e dispersa em água (50 ml) a temperatura ambiente sob agitação por 48 h. A temperatura da mistura foi aumentada até 80 °C e mantida sob agitação magnética

por mais 5 h. A mistura após atingir a temperatura ambiente, foi centrifugada a 60.000 rpm por 10 min a 23 °C. O amido não dissolvido acumulou-se na base do tubo utilizado na centrifuga, então a camada de líquido superior e transparente foi removida do tubo e substituída por 35 ml de água destilada, em seguida o tubo foi agitado manualmente e submetido a uma nova etapa de centrifugação. Esse procedimento foi repetido por mais quatro vezes para remover todo material solúvel (glicerol e ácido cítrico não reagido). O amido purificado foi seco em estufa a vácuo a 60°C por 12 h, restando 80 % de sua massa teórica. A perda de massa do amido se deu provavelmente devido a solubilidade parcial do amido em água. O material purificado foi caracterizado por FTIR.

3.2 – Resultados e Discussões

A Figura 3. 1 apresenta os espectros de FTIR dos componentes do amido termoplástico (amido nativo e glicerol), ácido cítrico e do amido termoplástico extrudado com e sem ácido cítrico.

Figura 3. 1 Espectros de FTIR do (a) ácido cítrico, (b) amido nativo, (c) TPS, (d) TPS com 3 % de AC e (e) glicerol

Nos espectros de FTIR foi possível observar as absorções em 1743 e 1697 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação C=O dos grupos carboxílicos (-COOH) do ácido cítrico puro (Figura 3. 1(a)) (Ma *et al.*, 2009). Quando o AC é adicionado ao amido termoplástico, essas bandas de absorção dupla do AC sofrem interferência no sinal e sobrepõem formando uma única banda em 1715-1720 cm^{-1} (Figura 3. 1(d)). O aumento da concentração de AC

causa um aumento da altura relativa desta banda sobreposta. O banda próxima a 1716 cm^{-1} é atribuída em alguns estudos à esterificação parcial do amido, entretanto a sobreposição também ocorre para amostras com ácido cítrico não reagido. A banda em 1640 cm^{-1} é atribuída ao dobramento da ligação da água presente no amido. Uma pequena absorção nessa região é devida também a água presente no glicerol.

É importante observar que a banda dupla do ácido cítrico cristalino se sobrepõe gerando uma única banda para ambas as amostras, em misturas analisadas antes ou depois do processo de extrusão reativa (Figura 3. 2). Filmes de misturas de amido, glicerol e ácido cítrico foram preparados por *casting* em água a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ e posteriormente foram analisados por espectroscopia e apresentaram o mesmo perfil das outras amostras (Figura 3. 3).

Figura 3. 2 Espectros de FTIR das misturas dos componentes (amido/glicerol), na ausência e presença de ácido cítrico em diferentes concentrações (a) depois do processo de extrusão (b) antes da extrusão

Figura 3. 3 Espectros de FTIR das composições preparadas por casting de TPS (extrudado sem ácido cítrico)

disperso em água e ácido cítrico em temperaturas abaixo de 40°C

Esses resultados mostram claramente que não se deve associar a ocorrência da esterificação à simples sobreposição de banda em 1715-1720 cm^{-1} . Para confirmar esses dados, uma nova amostra com 10 % de AC, anteriormente extrudada, foi moída e centrifugada utilizando como solvente a água (que dissolve o ácido cítrico não reagido e o glicerol), a amostra extraída foi cuidadosamente removida, seca e analisada. A Figura 3. 4 mostra que a banda em 1715-1720 cm^{-1} desaparece completamente depois da lavagem ou extração do TPS em água. Esse resultado que foi realizado em uma amostra com alta concentração de ácido cítrico, permite concluir que o TPS quando extrudado com ácido cítrico não esterifica extensivamente, somente reage por hidrólise ácida. Porém esse resultado não diminui a importância do AC na modificação do amido, já que o AC é capaz de alterar e melhorar algumas propriedades do TPS através da redução da sua massa molar e sua plastificação.

Figura 3. 4. Espectros FTIR do (a) TPS extrudado sem ácido cítrico, (b) TPS extrudado com 10 % AC e (c) TPS extrudado com 10 %AC e lavado por centrifugação.

Através do estudo é possível determinar o conteúdo de AC em amostras de TPS modificado. A razão entre as alturas (h) das bandas em 1716 cm^{-1} (estiramento da carbonila C=O) e 2936 cm^{-1} foram calculadas, com o intuito de eliminar as diferenças entre as intensidades dos espectros. Os valores das razões foram plotados em função da concentração real de AC e estão apresentados na Figura 3. 5.

A correlação entre a razão das bandas e a concentração de AC é linear, com R^2 próximo a 0,99. A diferença entre as curvas das amostras misturadas (em pó) ou extrudadas (sólidas macias) se deve ao diferente aspecto das amostras que interferiram na aquisição do sinal (ATR-FTIR). Uma alternativa relevante é o fato de poder determinar a concentração de

AC por meio da Equação (1) ou (2), para amostras antes e após o processo de extrusão, respectivamente.

Figura 3. 5. Razão entre as alturas das bandas de absorção em 1716 e 2936 cm⁻¹ em função da concentração de AC das misturas antes e depois da extrusão.

$$AC(wt\%)_{mistura} = \frac{1716 \text{ h da banda}}{2936 \text{ h da banda} \times 0.05885} \quad (1)$$

$$AC(wt\%)_{TPSextrudado} = \frac{1716 \text{ h da banda}}{2936 \text{ h da banda} \times 0.03448} \quad (2)$$

3.3 – Conclusão

As bandas do espectro de infravermelho do ácido cítrico atribuído a absorção do alongamento C=O em 1743 e 1697 cm⁻¹ sofrem interferência apresentando uma única banda em 1716 cm⁻¹, indistintamente se o TPS é processado por extrusão, ou produzido por *casting* em baixas temperaturas. A simples mistura física dos componentes do TPS (amido, glicerol e ácido cítrico) a temperatura ambiente, apresentou a mesma banda em 1716 cm⁻¹. A extração da fração solúvel de uma amostra de TPS (80 % de rendimento) processado por extrusão, na presença de ácido cítrico com 10 % em peso em relação ao amido puro, não apresentou banda na faixa de absorção do grupo éster, entre 1735-1750 cm⁻¹, constatando que a reação de esterificação não ocorre no processo de extrusão reativa do TPS na presença de ácido cítrico e nas condições determinadas no estudo. Além disso, a banda de absorção de ácido cítrico em 1716 cm⁻¹ pode ser utilizada para a quantificação de ácido cítrico na mistura antes ou depois da extrusão do TPS.

CAPÍTULO 4 – ESTABILIZAÇÃO DO AMIDO TERMOPLÁSTICO MODIFICADO COM ÁCIDO CÍTRICO

Dentre os processos de modificação do amido por extrusão reativa, o ácido cítrico (AC) tem sido um dos agentes mais simples e eficazes: atuando como agente plastificante, acelerando o processo de desestruturação do amido por cisão molecular, provocando uma considerável redução em sua massa molar e como consequência, melhorando as propriedades de fluxo do amido termoplástico. (Carvalho *et al.*, 2005; Wang *et al.*, 2009; Liu *et al.*, 2009; Miranda & Carvalho, 2011). O ácido cítrico permanece na mistura após o processamento (Carvalho *et al.*, 2005) e o seu uso tem sido cada vez maior na modificação do amido termoplástico (TPS) (Yu *et al.*, 2005; Shi *et al.*, 2007; Wang *et al.*, 2009; Halley & Averous, 2014), na produção de blendas com outros polímeros (Garcia *et al.*, 2011, 2014; Miranda & Carvalho, 2011; Olivato *et al.*, 2012; Chabrat *et al.*, 2012; Sridach, Jonjankiat, & Wittaya, 2013), em compósitos e nanocompósitos (Ma *et al.*, 2008, 2009; Wilpiszewska & Czech, 2014; Halley & Averous, 2014). Entretanto, o AC pode agir novamente na desestruturação do amido de modo indevido, como por exemplo, em novas etapas de reprocessamento. Essa ação pode levar a resultados indesejáveis em que as propriedades do polímero serão demasiadamente dependentes do número de vezes que o material for processado, prejudicando o seu reuso e, em especial, impossibilitando a reciclagem destes materiais.

No presente capítulo foi investigado o emprego da ureia como agente de neutralização do ácido cítrico e consequentemente sua ação como agente estabilizante do amido termoplástico processado na presença de ácidos orgânicos. O TPS já processado com ácido cítrico foi reprocessado com ureia por diversos ciclos e a sua massa molar foi monitorada por meio da técnica de cromatografia líquida de alta performance de exclusão por tamanho (HPSEC), técnica muito empregada para determinação da massa molar de polímeros e sua distribuição (Striegel *et al.*, 2009; Gaborieau & Castignolles, 2011; Gilbert, 2011; Rübsam *et al.*, 2012).

4.1 – Materiais e Métodos

4.1.1 - Materiais

Neste estudo foi utilizado amido de milho (Amidex® 3001- Ingredion) com 28 % de amilose e teor de umidade de aproximadamente 12 %, glicerol (99,5 % - Synth), ácido cítrico anidro (99,5 % - Synth) e ureia (99,5 % - Sigma Aldrich).

4.1.2 – Preparação das Amostras

O amido de milho, o glicerol e o ácido cítrico foram misturados nas proporções apresentadas na Tabela 4. 1, em sacos de polietileno e deixados descansar por pelo menos três horas. Antes do processamento, a mistura foi peneirada em uma peneira com trama de 1 mm e a mistura na forma de um pó grosseiro, mas não aglomerado, foi processada em uma extrusora de rosca simples de 16 mm, L/d 40 (AX Plásticos), operando com rotação da rosca a 50 rpm. O perfil de temperatura utilizado foi de 110, 125, 125 e 110 °C, da zona de alimentação até a cabeça de extrusão, respectivamente. O material extrudado foi peletizado com o auxílio de um dispositivo cortador da AX Plásticos, o amido termoplástico na forma de pellets foi então misturado com ureia manualmente em sacos de polietileno utilizando as proporções apresentadas na Tabela 4. 1. A mistura foi então reprocessada (extrudada) nas mesmas condições do primeiro processamento. O material obtido foi extrudado novamente, totalizando até 5 extrusões consecutivas. Esse processo rendeu, portanto, amostras de TPS com concentrações de ácido cítrico variando de 0 e 1,5 % e amostras reprocessadas tanto isentas de ácido cítrico como com ácido cítrico, e outras amostras com 1,5 % de ácido cítrico e na presença de ureia nas proporções de 1,17 e 2,25 %m/m. Foi utilizada ureia em excesso em ambas as proporções (em mol, ácido-ureia 1:2 e 1:5), para aumentar a probabilidade de neutralização dos grupos carboxílicos do ácido cítrico.

Tabela 4. 1. Condições de processamento das mistura de TPS (amido/glicerol – 70:30) processados na ausência e na presença de ácido cítrico (1,5%) e reprocessados sem adição de ureia e adicionados dois teores de ureia (1,17 e 2,35 %)

Identificação das amostras*	Proporção dos Materiais (% m/m)		n° de extrusões
	AC	UR	
TPS(1REX)	0	0	1
TPS(2REX)	0	0	2
TPS(3REX)	0	0	3
TPS(4REX)	0	0	4
TPS(5REX)	0	0	5
TPS-1,5AC(1REX)	1,5	0	1
TPS-1,5AC(2REX)	1,5	0	2
TPS-1,5AC(3REX)	1,5	0	3
TPS-1,5AC(4REX)	1,5	0	4
TPS-1,5AC(5REX)	1,5	0	5
TPS-1,5AC-1,17UR(2REX)	1,5	1,17	2
TPS-1,5AC-1,17UR(3REX)	1,5	1,17	3
TPS-1,5AC-1,17UR(4REX)	1,5	1,17	4
TPS-1,5AC-1,17UR(5REX)	1,5	1,17	5
TPS-1,5AC-2,35UR(2REX)	1,5	2,35	2
TPS-1,5AC-2,35UR(3REX)	1,5	2,35	3
TPS-1,5AC-2,35UR(4REX)	1,5	2,35	4
TPS-1,5AC-2,35UR(5REX)	1,5	2,35	5

* o número antes do termo REX representa o número de extrusões a que o material foi submetido

4.1.3 – Cromatografia Líquida de Alta Performance por Exclusão de Tamanho (HPSEC)

As análises de cromatografia foram realizadas para verificar a influência do ácido cítrico na massa molar do amido termoplástico submetido ao processo de extrusão em vários ciclos, estudar a influência do número de processamento e a ação da ureia usada em algumas amostras como agente neutralizador do ácido.

As amostras foram solubilizadas em solução de NaOH 1M por uma noite a 40 °C e sob agitação magnética, posteriormente as soluções foram filtradas em filtro de fibra de vidro com porosidade de 1 µm (Filtro Millex PB, diâmetro 25 mm Millipore, cód. SLPBDZ5NZ). O eluente utilizado foi uma solução de NaNO₃ 0,1N com pH ajustado para 11,5 através da adição de uma solução NaOH 1N. Uma pré-coluna Ultrahydrogel TM 10 µm seguida de três colunas em série (Ultrahydrogel TM linear 7,6 mm i.d. x 250 mm) preenchidas com gel de metacrilato entrecruzado, foram utilizadas. O limite de permeação seletiva da coluna Ultrahydrogel TM linear (PEO) foi de 500 a 5.000.000 g/mol. As análises foram realizadas a 35 °C com o fluxo em 0,8 ml/min, pressão de 23-24 Kg/cm² e ciclo da bomba de 20 µL. Os

padrões de calibração foram Pullulan (polimaltotriose) com massa molar de 180, 738, 5.800, 12.200, 23.700, 48.000, 100.000, 212.000, 380.000 e 1.600.000 g/mol. A curva de calibração, valores de massa molar em função do tempo de eluição e a equação $f(x)$, são apresentados da Figura 4. 1. Com base na curva de calibração, o tempo de eluição considerado foi de 22 a 33 minutos, devido aos baixos pesos moleculares acima de 33 minutos.

Figura 4. 1. Curva de calibração detector de índice de refração HPSEC

4.2 – Resultados e Discussões

Na Figura 4. 2 são apresentadas as fotos das amostras processadas na extrusora da forma como saíram da matriz, com formato tipo ‘macarrão’.

Figura 4. 2. Amostras extrudadas de TPS e TPS com 1,5% de AC, processadas em 1, 2, 3, 4 e 5 extrusões reativas (REX)

Para o TPS sem ácido cítrico a alteração do aspecto do extrudado é mais notória a partir da 4ª extrusão em que o polímero apresenta baixa viscosidade na saída da extrusora e aspecto de ‘cola’, pois a amostra adere nas superfícies. As amostras com AC são mais transparentes, porém o material passa a ter baixa viscosidade aparente já na 2ª extrusão, nas extrusões seguintes apresenta uma superfície ‘adesiva’, com aparecimento de bolhas no fundido e demora mais tempo para ser processado devido à sua baixa viscosidade. As amostras com ureia não apresentaram opacidade, desde a segunda extrusão as amostras saíam da cabeça da extrusora apresentando cor branca e uniforme e superfície muito adesiva, esse aspecto foi observado em todas as amostras com ureia. Essas amostras não foram dispostas na Figura 4. 2, justamente por não apresentarem diferenças em função do número de extrusões.

Através da técnica de cromatografia por exclusão de tamanho (HPSEC) foi possível analisar o perfil de distribuição de massa molar do TPS modificado. Os cromatogramas das amostras de TPS processadas na ausência de ácido cítrico, na presença de ácido cítrico e na presença de ácido cítrico e ureia são apresentados na Figura 4. 3(a-d). Os cromatogramas de intensidade do sinal do detector de IR em função do tempo de eluição em minutos foram obtidos para as amostras de TPS em (a), TPS com 1,5% de AC em (b), TPS com 1,5% de AC e 1,17% de UR em (c) e TPS com 1,5% de AC e 2,35% de UR em (d). O deslocamento das curvas para a direita com o número de ciclos indica redução da massa molar, que é visivelmente mais acentuada para as amostras processadas com ácido cítrico.

Figura 4. 3. Cromatogramas de HPSEC para as amostras de (a)TPS; (b)TPS-1,5AC; (c)TPS-1,5AC-1,17UR; (d)TPS-1,5AC-2,35UR

O amido de milho, composto de estruturas de amilose e amilopectina, quando analisado por cromatografia, apresenta um padrão bimodal, com diferentes sinais e diferentes tempos de eluição para a amilose e para a amilopectina (Bradshaw & Kennedy, 1985). Observando os cromatogramas do TPS, a amilopectina é o componente de maior massa molar e apresentou menor tempo de eluição próximo a 22,5 min, enquanto que a amilose (menor massa molar) eluiu em um tempo de retenção em torno de 25 min. Para as amostras com ácido cítrico o tempo de eluição é maior próximo à 26 min e os cromatogramas das amostras extrudadas mais de uma vez apresentam um único pico e menor massa molar. O TPS, independente do número de processamento, apresenta maior grau de polimerização que o TPS com ácido cítrico, fator evidenciado pela diferença no tempo de eluição do primeiro pico sendo aproximadamente 3,5 min maior em amostras com AC.

As amostras de TPS após a 3ª REX apresentam um único pico com um perfil mais alargado, corroborando para uma ampla distribuição de massa molar. A questão da solubilidade total e parcial das amostras pode ter influenciado nos resultados. A amilopectina nas amostras de TPS-AC foi nitidamente mais afetada pelo processo de extrusão, sendo o pico deslocado para a direita aumentando o tempo de eluição em função do número de extrusões

(maior cisalhamento e maior tempo de residência).

As Figura 4. 4 (a- d), apresentam as curvas de massa molar cumulativas obtidas por HPSEC para as amostras de amido isento de ácido cítrico, amido com ácido cítrico, amido com ácido cítrico e ureia adicionada na proporção de 3:5 (grupos ácido:grupos amina) e amido com ácido cítrico e ureia adicionada na proporção de 3:10 de grupos ácido:grupos amina, respectivamente.

Figura 4. 4. Curvas de HPSEC de amostras de TPS extrudadas por até 5 ciclos (a) TPS (b) TPS com ácido cítrico, TPS-1,5AC (c) TPS com ácido cítrico e ureia 1:3, TPS-1,5AC-1,17UR e (d) TPS com ácido cítrico e ureia 1:2, TPS-1,5AC-2,35UR.

O amido termoplástico processado na ausência de ácido cítrico ou nas condições mais brandas (um ciclo com ácido cítrico) apresentou um padrão bimodal de eluição, que é bastante característico (Charoenkul *et al.*, 2006; Da Roz *et al.*, 2011), sendo atribuído as frações de

massa molar distintas de amilose e amilopectina. Aumentando o número de ciclos de processamento ocorre uma tendência de fusão dos picos devido à redução da massa molar do pico de maior massa, cujo máximo ocorre por volta de $1,75\text{E}6 \text{ g.mol}^{-1}$, correspondente a amilopectina. A amilose aparentemente sofre menor ação de cisão por hidrólise tendo um máximo do pico em torno de $0,2\text{E}6 \text{ g.mol}^{-1}$ (Figura 4. 4(a)). É possível notar na curva da Figura 4. 4(a) que ocorre redução progressiva de massa molar, observada pelo deslocamento das curvas para a esquerda com o número de ciclos de extrusão. Já no conjunto de curvas da Figura 4. 4(b) das amostras processadas na presença de ácido cítrico, os deslocamentos são muito mais expressivos, o que se reflete em uma redução acentuada da massa molar com o número de ciclos de extrusão (ver dados da Tabela 4. 2). A observação das curvas das amostras processadas na presença de ureia (Figura 4. 4 (c) e (d)) mostra que a ureia foi capaz de reduzir a tendência de redução da massa molar, efeito que se torna mais evidente a partir da segunda extrusão, onde provavelmente a ureia atingiu um máximo de distribuição pelo material fundido.

Os resultados de massa molar numérica média (M_n), massa molar ponderal média (M_w), polidispersividade (M_w/M_n) e massa molar média (M_z) são apresentados na Tabela 4. 2.

Tabela 4. 2. Solubilidade das amostras preparadas para análise de HPSEC, resultados de massa molar numérica média (Mn), massa molar ponderal média (Mw), Polidispersividade (Mw/Mn) e massa molar média (Mz)

Nomenclatura	Solubilidade	Mn	Mw	Mw/Mn	Mz
TPS(1rex)	Parcial	115535	1039809	8,999948	2875379
TPS(2rex)	Parcial	138375	1073060	7,754724	2538134
TPS(3rex)	Total	120345	948111	7,878275	2239646
TPS(4rex)	Parcial	102909	931250	9,049257	2178333
TPS(5rex)	Total	97244	826282	8,496997	1988515
TPS-1,5AC(1rex)	Total	77293	761719	9,854955	2101545
TPS-1,5AC(2rex)	Parcial	75002	488039	6,507013	1450416
TPS-1,5AC (3rex)	Total	63317	338611	5,347869	992901
TPS-1,5AC(4rex)	Total	57025	259198	4,54534	731347
TPS-1,5AC(5rex)	Total	48790	189296	3,879811	481222
TPS-1,5AC-1,17UR(2rex)	Parcial	66784	412197	6,172092	1230429
TPS-1,5AC-1,17UR(3rex)	Total	58808	266910	4,538668	705914
TPS-1,5AC-1,17UR(4rex)	Total	55527	253141	4,558881	701886
TPS-1,5AC-1,17UR(5rex)	Parcial	52363	210373	4,017589	516201
TPS-1,5AC-2,35UR(2rex)	Total	57054	439835	7,7091	1354326
TPS-1,5AC-2,35UR(3rex)	Parcial	61714	346119	5,608436	975059
TPS-1,5AC-2,35UR(4rex)	Total	59209	275864	4,659157	725606
TPS-1,5AC-2,35UR(5rex)	Parcial	58712	238608	4,064041	594568

O ácido cítrico provoca uma diminuição considerável na viscosidade do amido, fato que é corroborado pelo valor de massa molar do amido, como pode ser visto na Tabela 4. 2.

O efeito da redução da massa molar e consequentemente da viscosidade do fundido pode ser observado na saída do material fundido na cabeça da extrusora, bem como nas características de flexibilidade e adesividade do material após o resfriamento. O número de ciclos de processamento também influenciou na viscosidade do amido termoplástico, devido à despolimerização sucessiva do amido causada pela a ação repetida do ácido cítrico incorporado ao material. O material isento de ácido cítrico também sofre redução de massa molar devido à ação das forças de cisalhamento e ao efeito da temperatura no processo de extrusão (Da Roz *et al.*, 2006).

O ácido cítrico é capaz de reduzir a massa molecular numérica média (M_n) do TPS em 33 % em apenas um único ciclo (extrusão). A ureia é capaz de minimizar esse efeito do ácido cítrico sobre o amido, pois as amostras com AC perdem em massa molar a cada processo de extrusão, na presença de ureia em excesso a massa molar se estabiliza após o terceiro ciclo de extrusão. Esse fenômeno pode ser observado claramente na Figura 4. 5, que apresenta a variação de M_n em função da composição ou concentração dos agentes modificantes do TPS, para cada ciclo de extrusão reativa. A partir da terceira extrusão, representada na figura pelo símbolo (-●-), as amostras com ureia mantêm a massa molar estável e próxima das amostras anteriormente modificadas somente com o ácido. Com ureia em excesso (2,35 %m/m UR) o M_n praticamente não varia de um ciclo para outro.

Figura 4. 5. Variação de M_n em função da composição do TPS, variando as concentrações de AC (0 e 1,5% m/m) e ureia (0, 1,17 e 2,35% m/m) para amostras reprocessadas de 2 a 5 vezes via extrusão reativa.

A Figura 4. 6(a) apresenta M_n em função do número de extrusões para as amostras de TPS, TPS com ácido cítrico e TPS com ácido cítrico e ureia. As amostras quando processado com ureia apresentam valores de M_n praticamente inalterados, neutralizando o efeito do ácido cítrico que diminui consideravelmente o M_n do TPS a cada processo de extrusão. Esse resultado remete ao fato de que a ureia tem a capacidade de neutralizar o efeito do AC na massa molar do amido, atuando mais precisamente sobre as unidades de amilose, pois praticamente estabiliza seu M_n que é sensível às concentrações das espécies de baixa massa molar. Esse comportamento não é evidenciado em M_w , por exemplo, confirmando que a ureia não age efetivamente nas moléculas de amilopectina (Figura 4. 6 (b)).

Figura 4. 6. Variação da massa molecular em função do número de extrusões (a) Mn e (b) Mw

Porém, cabe ressaltar que a determinação do Mw através dessa técnica não é simples, devido a dificuldade de total solubilização do amido e a variação da concentração da amostra no solvente que influenciam no resultado. Sendo assim, verificando algumas literaturas é possível notar a discrepância nos valores de Mw para o amido puro (Flamme, Jurgens, & Jansen, 1994; Baud *et al.*, 1999; Carvalho *et al.*, 2005; Miranda, 2011).

O fato de a ureia não agir efetivamente na estabilização do Mw e somente estabilizar o Mn, explica também a não estabilização da polidispersividade que é dada pela relação de Mw e Mn. A Figura 4. 7 mostra a variação da polidispersividade em função do número de extrusões para o amido termoplástico na ausência de AC, com AC e com AC e UR. A polidispersividade cai somente 5 % da 1ª para a 5ª extrusão no TPS sem AC, enquanto que na presença de 1,5 % de AC a polidispersividade reduz em aproximadamente 61 %.

Figura 4. 7. Polidispersividade em função do numero de ciclos para as amostras com diversas concentrações de

AC e UR.

4.3 – Conclusão

O ácido cítrico mesmo em baixas concentrações é capaz de diminuir a massa molar e a polidispersividade do amido termoplástico em grandes proporções. Facilita o processo de extrusão reativa do amido à medida que diminui sua viscosidade, aumentando a fluidez, velocidade de processamento e melhorando o aspecto final do material (polímero menos opaco). É possível a estabilização da massa molar numérica média (M_n) do amido modificado com ácido cítrico pela adição de ureia no processo de extrusão, melhorando as condições de reproprocessamento e possibilitando a reciclagem do amido termoplástico.

CAPÍTULO 5 – MODIFICAÇÃO DO AMIDO TERMOPLÁSTICO POR MEIO DE EXTRUSÃO REATIVA VIA DESPOLIMERIZAÇÃO E (RE)-POLIMERIZAÇÃO.

O processo de despolimerização seguido de polimerização foi iniciado com o trabalho de Ferreira (2011) e trata-se de uma nova estratégia de processamento que tem como objetivo modificar de forma significativa o amido durante o seu processo de extrusão. No processo descrito por Ferreira, o amido era despolimerizado e repolimerizado em uma única etapa de extrusão, empregando amido nativo sem prévia secagem ou qualquer tratamento. O método constitui em reduzir a massa molar do amido de forma controlada por meio do uso de ácidos orgânicos (Carvalho *et al.*, 2005), realizar a polimerização do material resultante de modo que o produto final seja diferente do amido, com um controle das variáveis de processo (agente e grau de despolimerização e agente e grau de repolimerização). Na presente Tese, o processo foi modificado e estudado em maior profundidade. Para isso, o amido foi despolimerizando na presença de ácido cítrico (AC) em uma primeira extrusão e posteriormente polimerizado por meio do uso de um diisocianato, garantindo a eficiência das reações de despolimerização/re-polimerização pelo isolamento dos processos. Esse método além de permitir um maior controle do processo, possibilita o estudo os efeitos das variáveis de despolimerização e polimerização com maior controle.

5.1 – Materiais e Métodos

5.1.1 - Materiais

Amido de milho (Amidex® 3001, Ingredion) com 28 % de amilose e umidade de aproximadamente 12 %, glicerol (99,5 %, Synth), ácido cítrico anidro (AC 99,5 %, Synth) e 4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI, 99,5 % Basf), foram utilizados para produzir as amostras de amido modificado durante extrusão reativa.

5.1.2 – Preparação das Amostras

O amido foi despolimerizado e re-polimerizado por meio da desestruturação do amido via extrusão (preparação do amido termoplástico) na presença de glicerol como plastificante, ácido cítrico como agente de despolimerização e 4,4'-difênil metano diisocianato (MDI) como agente de polimerização. As variáveis de composição investigadas foram a concentração de ácido cítrico e de MDI na mistura amido/glicerol, cuja proporção amido-plastificante foi fixada em 70:30 m/m (base seca). Todas as extrusões foram realizadas em

uma extrusora da AX Plásticos monorosca de 16 mm e razão comprimento/diâmetro (L/d) 40. A rosca utilizada é apresentada na Figura 5. 1, dotada de uma zona de mistura dispersiva de alto cisalhamento do tipo abacaxi. Foram utilizados dois perfis de matriz para formar materiais com dimensões adequadas à cada tipo de caracterização. A cabeça com perfil circular de diâmetro 4 mm, para confecção de pellets e o perfil retangular nas dimensões 33×2 mm, foi utilizado para fabricação de amostras tipo fita de 2,4 mm de espessura.

Figura 5. 1. Perfil de rosca utilizado na extrusão reativa. Tipo (I), rosca L/d 40 16mm com destaque a zona de alto cisalhamento do tipo abacaxi

Foram utilizados dois procedimentos para o processamento dos materiais. No primeiro, método (I), todos os componentes, amido, glicerol, ácido cítrico e MDI, foram previamente misturados e peneirados em peneira com abertura de aproximadamente 1 mm e posteriormente processados na extrusora simultaneamente em uma única etapa. Os materiais produzidos e suas respectivas proporções (em peso e em mols) estão apresentados na Tabela 5. 1. No segundo método (II), inicialmente foi produzido TPS despolimerizado por meio do processamento do amido na presença de AC, sendo o material produzido na forma de pellets e seco em estufa a vácuo a 70 °C por 8 h, posteriormente, foi incorporado MDI aos pellets para então, a mistura resultante ser processada novamente. Portanto, no método (II) as etapas de despolimerização e de polimerização foram realizadas separadamente em extrusões sequenciais. A ideia do segundo método é realizar a polimerização somente após a despolimerização do amido e também após a secagem desse, portanto evitando que a água presente originalmente no amido consuma o MDI por meio da formação de amina e posteriormente ureia com eliminação de CO₂.

Tabela 5. 1 Composição dos materiais produzidos pelos métodos: direto (I) e em duas etapas (II).

Identificação das amostras	Forma de Processamento	Composição*			
		Ácido cítrico*		MDI •	
		%, m/m	Mols	%, m/m	Mols
TPS70-30	Uma etapa direta (Método I)	0	0	0	0
TPS-1.5AC		1,5	1,03	0	0
TPS-3.0AC		3,0	2,06	0	0
TPS-0.5MDI		0	0	0,5	0,26
TPS-1.0MDI		0	0	1,0	0,53
TPS-2.5MDI		0	0	2,5	1,32
TPS-5.0MDI		0	0	5,0	2,64
TPS-1.5AC-0.5MDI		1,5	1,03	0,5	0,26
TPS-1.5AC-1.0MDI		1,5	1,03	1,0	0,53
TPS-1.5AC-2.5MDI		1,5	1,03	2,5	1,32
TPS-1.5AC-5.0MDI		1,5	1,03	5,0	2,64
TPS-3.0AC-0.5MDI		3,0	2,06	0,5	0,26
TPS-3.0AC-1.0MDI		3,0	2,06	1,0	0,53
TPS-3.0AC-2.5MDI		3,0	2,06	2,5	1,32
TPS-3.0AC-5.0MDI		3,0	2,06	5,0	2,64
(TPS-1.5AC)-0.5MDI	Duas etapas (Método II)	1,5	1,03	0,5	0,26
(TPS-1.5AC)-1.0MDI		1,5	1,03	1,0	0,53
(TPS-1.5AC)-2.5MDI		1,5	1,03	2,5	1,32
(TPS-1.5AC)-5.0MDI		3,0	1,03	5,0	2,64
(TPS-3.0AC)-0.5MDI		3,0	2,06	0,5	0,26
(TPS-3.0AC)-1.0MDI		3,0	2,06	1,0	0,53
(TPS-3.0AC)-2.5MDI		3,0	2,06	2,5	1,32
(TPS-3.0AC)-5.0MDI		3,0	2,06	5,0	2,64

* proporção fixa de amido/glicerol para todas as misturas, 70:30 %m/m e 57:43 % em mols.

* proporção expressa como percentual em massa

• proporção expressa como percentual em mol

Para uma maior clareza sobre os códigos adotados na identificação dos materiais preparados, segue o exemplo: No (TPS-1.5AC)-0.5MDI, temos o TPS com 1,5% de AC processado na primeira extrusão e o produto dessa reação (TPS-1.5AC), posteriormente foi processado novamente com o acréscimo de 0,5% de MDI (método II). Enquanto que para o

material identificado como TPS-1.5AC-0.5MDI, temos todos os materiais processados juntamente em uma única extrusão (método I).

O perfil de temperatura das zonas da extrusora adotados inicialmente foi baseado nos trabalhos desenvolvidos anteriormente pelo nosso grupo de pesquisa (Miranda, 2011; Ferreira, 2011; Miranda & Carvalho, 2011). No início utilizamos para todos os materiais as seguintes condições de temperatura: zona 1: 110 °C, zona 2: 130 °C, zona 3: 130 °C e zona 4: 110 °C. Porém para materiais com alta concentração de AC (3 %) a condição considerada ideal foi: zona 1: 110 °C, zona 2: 120 °C, zona 3: 120 °C e zona 4: 110 °C. A velocidade de rotação da rosca utilizada para todos os materiais produzidos foi de 30 rpm e a frequência de alimentação de material foi em torno de 25 Hz.

Para os materiais produzidos através do método II, foi necessária uma diminuição da temperatura relativa aos materiais correspondentes produzidos no método I. Determinamos as seguintes condições para os materiais com 1,5 % de AC: zona 1: 90 °C, zona 2: 120 °C, zona 3: 120 °C, zona 4: 110 °C; e para os materiais com 3,0 % de AC: zona 1: 110 °C, zona 2: 120 °C, zona 3: 120 °C, zona 4: 110 °C.

5.1.3 – Espectroscopia de Infravermelho

Os espectros de infravermelho foram obtidos em um equipamento Perkin Elmer Spectrum 100 pelo método de refletância total atenuada (ATR) utilizando um cristal de seleneto de zinco recoberto com diamante de três reflexões. As análises foram realizadas à temperatura ambiente, foram efetuadas 16 varreduras por amostra, na faixa de 4000-400 cm^{-1} .

5.1.4 – Absorção de umidade

As amostras empregadas no teste de absorção de umidade foram cortadas em formato circular com 4 mm de diâmetro e 2 mm de espessura e previamente secas em estufa a vácuo a 65 °C por 24 h. Três recipientes herméticos foram preparados com soluções supersaturadas de sais para controle da umidade relativa, segundo a norma ASTM E 104. Os sais utilizados em temperatura controlada de 20 ± 3 °C, foram carbonato de potássio (K_2CO_3), nitrato de magnésio ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e cloreto de sódio (NaCl) gerando ambientes com umidades relativas de 43, 53 e 75 %, respectivamente. Após o início do ensaio, os corpos de prova foram pesados em tempos regulares até que se atingisse o equilíbrio, característico pela massa constante. O ensaio foi feito empregando três corpos de prova e a porcentagem de absorção de

água (AA%) das amostras foi calculada através da equação abaixo:

$$AA\% = \frac{M_t - M_o}{M_o} 100 \quad (1)$$

onde, M_t é a massa do material no tempo t e M_o a massa inicial do material seco antes da exposição ao ambiente com umidade específica e controlada. As medidas foram feitas até o nono dia e em escala logarítmica de tempo.

5.1.5 – Ensaio Mecânico de tração

Os materiais produzidos em formato de fita (com largura de 33 mm e espessura de 2,4 mm), foram cortadas na forma de borboleta (tipo I - ASTM D638-10). Para todas as amostras foram preparados cinco corpos de prova que foram então condicionados em ambiente com umidade de 53 % (nitrato de magnésio) e temperatura de 23 ± 2 °C até que atingissem o equilíbrio (massa constante). Após o condicionamento, as amostras foram submetidas ao ensaio mecânico de tração.

Para ensaio de tração utilizou-se uma EMIC – DL-10000, com célula de carga de 5 kgf e velocidade de ensaio 50 mm/min. A partir do ensaio foi determinado o limite de resistência a tração (LRT), a deformação na ruptura (ϵ), e o módulo de Young (E). O módulo de Young foi determinado em função do coeficiente angular de uma reta secante traçada entre os pontos de origem do gráfico tensão x deformação e o início da deformação elástica do material .

5.1.6 – Teste de solubilidade em solução aquosa alcalina

As amostras foram moídas, colocadas em solução 1 molar de NaOH, com concentração da amostra de 0,4 g para 100 ml de solução de NaOH e foram aquecidas a 50 °C durante 2 h sob agitação magnética. As soluções foram filtradas, através de um sistema a vácuo com a utilização de um kitassato e um funil de Buchner com um papel filtro posicionado no funil para retenção do soluto. Após a filtragem, os papéis filtros foram secos em estufa a vácuo a 50 °C por 12h. Para evitar variações significativas nos resultados devido à perda de material insolúvel que eventualmente fica retido nas superfícies dos instrumentos, foi utilizada água quente para limpeza dos instrumentos que entraram em contato com a solução (béquer, termostato e agitadores magnéticos) e em seguida a mistura (água e TPS) foi filtrada. Para cálculo da massa solúvel, foi feita uma relação entre a massa inicial e final do papel de filtro utilizado na filtragem de cada amostra, com as pesagens realizadas em

condições equivalentes de umidade. Através desse cálculo foi possível encontrar a massa do soluto retido no papel filtro, a partir da qual foi determinada a solubilidade das amostras.

5.2 – Resultados e Discussões

No processo de extrusão reativa do amido termoplástico na presença de ácido cítrico, a viscosidade diminuiu consideravelmente. Além disso, materiais com 3,0 % de AC e baixos teores de MDI nos perfis de temperatura inicialmente utilizados, apresentaram um aspecto ‘caramelado’ com cor mais escura que os demais. Então foi determinado que para materiais com 3,0 % de AC e para TPS modificado somente com MDI, a extrusão seria em temperaturas mais baixas.

Rotações a partir de 40 rpm foram utilizadas, porém o material apresentou-se com uma superfície irregular de aspecto escamado e uma proporção baixa de amido não desestruturado. O problema foi solucionado com a diminuição da rotação da rosca, assim o material ficaria mais tempo sob a ação de forças cisalhantes e temperatura para completa desestruturação do amido e eliminação desses problemas. A velocidade ideal e padronizada para todos os materiais produzidos foi de 30 rpm. Para essa velocidade a frequência de alimentação de material correspondente foi em torno de 25 Hz.

No método II encontramos algumas dificuldades e algumas condições de processo predeterminadas foram alteradas. Foram produzidos amidos termoplásticos modificados sem MDI, que fora posteriormente adicionado por extrusão reativa. O produto final da primeira extrusão foi cortado na forma de pellets, seco em estufa à vácuo à 70 °C por 8 horas e posteriormente adicionou-se o MDI aos pellets. O material produzido dessa maneira não apresentou uniformidade em sua extensão, logo, o MDI não reagiu com o TPS-AC de maneira ideal e adequada. Então, com o intuito de melhorar o processamento, foi feita a moagem criogênica do produto final da primeira extrusão através do uso de um *cutter*. As amostras de TPS-AC foram moídas e secas em estufa a vácuo a 70°C por 24 horas, e em seguida misturados com MDI em diferentes proporções. A partir dessa segunda metodologia foi possível obter materiais uniformes e com propriedades superiores aos anteriores.

Inicialmente seria produzido também materiais com 10 % de MDI, porém utilizando o processamento em duas etapas não foi possível extrudar a mistura com 10 % de MDI, já que esse aumentava consideravelmente o torque da rosca na extrusão, inviabilizando a operação.

Referente ao aspecto visual das amostras extrudadas, foi observado que as amostras de amido termoplástico após a extrusão eram mais opacas que as amostras de amido

termoplástico modificado com ácido cítrico. Com o aumento da concentração de MDI a transparência do material extrudado foi diminuída e esse apresentou cor branca em maiores concentrações. As amostras com 2,5 % de MDI apresentaram um aspecto de espuma com a formação de bolhas no fundido na saída da matriz, característica que influenciou diretamente nas propriedades deste material.

4.2.1 – Espectroscopia no infravermelho

A Figura 5. 2 apresenta os espectros de infravermelho do TPS e das amostras de TPS com concentrações de AC de 1,5 e 3,0%.

Figura 5. 2 Análises de FTIR do TPS, TPS-1.5AC e TPS-3.0AC. Indicação da banda em 1729 cm^{-1}

As bandas típicas atribuídas ao TPS (sem agentes modificantes) foram evidenciadas em: 3000-3600 cm^{-1} , do estiramento da ligação dos grupos hidroxilas do amido e do plastificante (glicerol); 950-1200 cm^{-1} do C-O-C $\alpha(1-4)$ e C-O-C modos de alongamento do anel glicopirranose; 987 e 1013 cm^{-1} do C-OH; 1366 cm^{-1} e 1407 cm^{-1} do CH_2 e CH, respectivamente (Miranda e Carvalho, 2011). Os espectros das amostras de TPS processadas com ácido cítrico (Figura 5. 2) apresentaram uma banda em 1720 cm^{-1} devido a absorção da carbonila dos grupos carboxílicos, que não são observados no TPS sem adição de ácido cítrico.

Os espectros das amostras com MDI são apresentados na Figura 5. 3. O MDI apresenta

uma banda característica de absorção no infravermelho em torno de 2250 cm^{-1} devido aos grupos NCO. A ausência dessa banda nos espectros das amostras de amido modificado com MDI indicam que todos os grupos NCO do diisocianato reagiram com os grupos OH presentes no amido ou glicerol durante o processo de extrusão, formando uretano. A principal banda de absorção do uretano foi observada em 1740 cm^{-1} e está relacionada com o alongamento da ligação do grupo carbonila (C=O) (Colthup, Daly, & Wiberley, 1990).

Figura 5. 3. Espectro de FTIR do (a) TPS puro e TPS modificado com (b) 0,5% MDI; (c) 1,0% MDI; (d) 2,5% MDI e (e) 5,0% MDI

Os materiais com concentrações de 2,5 e 5,0 % de MDI apresentaram bandas discretas de $1650\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$, também relacionadas com as vibrações do uretano. A banda em 1597 cm^{-1} em amostras de TPS-2.5MDI e TPS-5.0MDI refere-se às vibrações dos anéis de benzeno da estrutura do MDI. A absorção em 1540 cm^{-1} torna-se mais evidente em materiais com maiores concentrações de MDI devido aos grupos C-N-H.

Por outro lado, as bandas em 1640 cm^{-1} (carbonila), $1590\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ e 1550 cm^{-1} são devidos ao alongamento da C-N-H da ureia substituída (RNH-CO-NHR) (Colthup *et al.*, 1990). A banda em 1640 cm^{-1} também é atribuída a água associada e foi observado em todas as amostras, tanto processadas na ausência quanto na presença de ácido cítrico, por uma ou duas etapas de extrusão reativa. A ureia pode ter sido formada através da reação parcial de MDI com a água presente nos materiais, gerando uma amina. A amina reage prontamente com uma segunda molécula de isocianato para gerar uma ureia substituída.

Na figura seguinte analisamos os espectros das amostras processadas na presença dos dois

agentes modificantes, ácido cítrico e MDI. A Figura 5. 4(a) apresenta um gráfico comparativo dos espectros dos materiais processados em uma única etapa (—) e em duas etapas de extrusão (---) para as amostras com 1,5 % de AC e concentrações variadas de MDI (0,5 a 5,0 %). Nas amostras processadas com AC, uma banda relativamente intensa em 1367 cm^{-1} foi observada e a altura relativa é proporcional a banda em 1739 cm^{-1} (uretano). Esta absorção é atribuída a poliuretanos aromáticos e foi também observado em amostras processadas sem adição de AC, mas com menor intensidade relativa (relação altura da banda em 1740 cm^{-1} pela altura da banda em 3000 cm^{-1} , padrão em todas as amostras). A altura relativa das bandas é mais evidente em materiais processados em duas etapas. A reação do MDI com o TPS nos materiais produzidos pelo método II, mais especificamente o (TPS-1.5AC)-5.0MDI e o (TPS-1.5AC)-0.5MDI, ocorreu em maior proporção que nos outros materiais devido à maior relação entre a altura das bandas de absorção. A maior relação entre as alturas das bandas indica que os grupos químicos correspondentes estão presentes em maior quantidade no material.

Figura 5. 4. Espectros dos materiais produzidos por uma etapa (—) e por duas etapas (---) com MDI e (a) 1,5% de AC e (b) 3,0% de AC.

A Figura 5. 4(b) mostra os espectros dos materiais produzidos em uma única etapa (—) e em duas etapas de extrusão (---) para as amostras processadas com 3,0 % de AC e com concentrações variadas de MDI (0,5 a 5,0 %). Estes materiais apresentaram comportamento similar aos TPS com 1,5 % de AC (Figura 5. 4(a)), prevalecendo bandas de maior altura relativa para materiais produzidos em duas etapas. O TPS-3.0AC-0.5MDI não apresentou bandas características da reação MDI-TPS. As bandas representadas pelas vibrações de grupos no uretano, resultado da reação MDI-TPS, quando presentes, foram mais evidentes para materiais com 3,0 % de AC.

A banda em 1648 cm^{-1} , evidente em todos TPSs produzidos, é constantemente associado à água absorvida por esses materiais (Colom *et al.*, 2003). Alguns autores associam picos entre $1660\text{-}1640\text{ cm}^{-1}$ ao alongamento das ligações C=O presentes na ureia ($-\text{NH-CO-NH-}$) (Gironès *et al.*, 2007). A ureia poderia ser resultado da reação indesejável do MDI com a água presente no amido. No caso dos materiais produzidos em uma única etapa, foram evidenciadas sobreposições na banda em 1648 cm^{-1} e um pequeno deslocamento para a esquerda, evidenciando a presença de ureia nesses materiais. Para os materiais produzidos em duas etapas, não foi observado alterações consideráveis nesse comprimento de onda, já que o mesmo apresentou menor sobreposição que o próprio TPS puro.

5.2.2 – Absorção de umidade

As curvas de absorção de umidade em função do tempo são mostradas na Figura 5. 5 (dados apresentados integralmente no Anexo A). Em todos os casos foi observado que as amostras absorveram água em função do tempo de condicionamento até atingirem o equilíbrio que se deu por volta de 3000 e 5000 min (2 e 4 dias). Foi observado também que a taxa de absorção de água é maior nos dois primeiros dias (2500 min), diminuindo até se estabilizar em até 4 dias. Na Figura 5. 5 temos como exemplo, a diferença no comportamento de absorção de água de materiais com a mesma composição química, porém processados em uma única etapa (Figura 5. 5 (a)) e em duas etapas (Figura 5. 5 (b)). Trata-se de materiais condicionados em ambiente com umidade relativa (RH) de 53%.

Figura 5. 5 Absorção de umidade (%) em função do tempo (min) para os materiais com 1,5AC condicionados em ambiente com umidade relativa de 53% (a) processados em uma única etapa de REX (b) processados em duas etapas de REX

Na Figura 5. 5(a), os materiais com maior concentração de MDI (2,5 e 5,0 %) apresentaram menor absorção de água, que pode ser explicado pela modificação do TPS frente aos isocianatos. Quanto maior a concentração de MDI, menor a absorção de umidade, pois o uretano formado pela reação do MDI com o sistema amido-glicerol é menos hidrofílico que os demais.

Na Figura 5. 5(b), é possível notar que os materiais se comportam de maneira similar e praticamente independente da concentração de MDI, fator que ocorreu para ambientes com umidade relativa (RH) mais alta. Em ambientes com 43 % de RH esse material teve comportamento similar ao produzido em uma única etapa, com diminuição da absorção de água em função do aumento de isocianato.

A Tabela 5. 2 apresenta a porcentagem de absorção de água para todos os materiais produzidos e permite constatar que todos os materiais produzidos por duas etapas de extrusão apresentaram maior absorção de água que aqueles processados por uma única etapa. Além

disso, para os materiais produzidos em uma etapa a absorção diminui com o aumento da concentração de MDI. Observando a influência do AC, a absorção aumenta com o aumento do teor de AC, o que já era esperado devido à influência dos grupos hidroxilas disponíveis no AC.

Tabela 5. 2 Porcentagem de absorção de água dos materiais em ambientes controlados com umidades relativas diferentes

Amostras	Processamento	Concentração (%m/m)		Absorção de Água (%)		
		AC	MDI	RH 43%	RH 53%	RH 75%
TPS70-30	Etapa direta (Método I)	0	0	1,53±0,16	4,22±0,89	15,82±0,22
TPS-0.5MDI		0	0,5	1,06±0,14	4,09±0,15	15,34±0,25
TPS-1.0MDI		0	1,0	1,05±0,08	3,95±0,07	15,22±0,17
TPS-2.5MDI		0	2,5	1,21±0,12	3,9±0,08	14,95±0,47
TPS-5.0MDI		0	5,0	0,12±0,10	2,46±0,32	13,01±0,18
TPS-1.5AC-0.5MDI		1,5	0,5	1,03±0,15	3,77±0,13	15,48±0,59
TPS-1.5AC-1.0MDI		1,5	1,0	0,84±0,21	3,68±0,02	14,52±0,54
TPS-1.5AC-2.5MDI		1,5	2,5	0,25±0,20	2,24±0,03	12,93±0,02
TPS-1.5AC-5.0MDI		1,5	5,0	0,33±0,16	2,36±0,24	13,11±0,3
TPS-3.0AC-0.5MDI		3,0	0,5	1,13±0,30	4,22±0,03	15,13±0,6
TPS-3.0AC-1.0MDI		3,0	1,0	1,19±0,19	3,9±0,28	14,51±0,18
TPS-3.0AC-2.5MDI		3,0	2,5	0,23±0,10	1,74±0,17	11,93±0,21
TPS-3.0AC-5.0MDI		3,0	5,0	0,24±0,20	2,18±0,77	13,00±0,39
(TPS-1.5AC)-0.5MDI	Duas etapas (Método II)	1,5	0,5	1,95±0,41	3,99±0,08	15,91±0,37
(TPS-1.5AC)-1.0MDI		1,5	1,0	1,59±0,18	4,13±0,45	16,00±0,25
(TPS-1.5AC)-2.5MDI		1,5	2,5	1,81±0,20	4,65±0,25	15,62±0,43
(TPS-1.5AC)-5.0MDI		1,5	5,0	1,13±0,08	3,87±0,68	15,24±0,29
(TPS-3.0AC)-0.5MDI		3,0	0,5	1,59±0,16	4,4±0,03	16,21±0,11
(TPS-3.0AC)-1.0MDI		3,0	1,0	1,7±0,13	4,29±0,33	16,27±0,24
(TPS-3.0AC)-2.5MDI		3,0	2,5	0,91±0,08	3,3±0,12	16,32±0,19
(TPS-3.0AC)-5.0MDI		3,0	5,0	1,16±0,06	3,81±0,11	16,37±0,16

5.2.3 – Ensaio mecânico

A absorção de umidade dos materiais tem influência direta nas propriedades mecânicas, promovendo um aumento na plastificação e na cristalinidade do material. A recristalização do material provoca um decréscimo da resistência e do módulo devido às regiões cristalinas serem menos eficientes que as amorfas na transferência de tensão entre as cadeias poliméricas. Por isso a necessidade de uniformização da umidade em todas as amostras a serem submetidas ao ensaio de tração.

Os dados de módulo de Young, limite de resistência (LRT) e alongamento na ruptura obtidos através dos ensaios mecânicos de tração para todas as amostras de TPS processadas

em uma etapa ou duas etapas de extrusão são apresentados na Tabela 5. 3.

Tabela 5. 3. Propriedades mecânicas dos materiais produzidos

Nomenclatura	n° de etapas	Concentração (%m/m)		Propriedades Mecânicas		
		AC	MDI	LRT (Mpa)*	ϵ (%)**	E (Mpa) ^x
TPS70-30	1	0	0	3,0±0,04	23,1±1,16	32,5±0,89
TPS-1.5AC	1	1,5	0	8,6±0,22	51,4±2,77	60,0±3,49
TPS-3.0AC	1	3,0	0	3,0±0,09	20,5±0,18	34,1±1,25
TPS-0.5MDI	1	0	0,5	3,1±0,00	27,1±0,45	38,1±0,71
TPS-1.0MDI	1	0	1,0	2,9±0,04	27,8±1,2	33,0±0,58
TPS-2.5MDI	1	0	2,5	2,1±0,04	25,0±1,56	27,5±1,25
TPS-5.0MDI	1	0	5,0	4,3±0,58	47,0±3,44	33,4±3,35
TPS-1.5AC-0.5MDI	1	1,5	0,5	2,1±0,04	16,5±0,71	28,8±0,4
TPS-1.5AC-1.0MDI	1	1,5	1,0	2,0±0,09	18,7±1,21	26,8±1,52
TPS-1.5AC-2.5MDI	1	1,5	2,5	0,7±0,09	12,0±1,25	9,4±0,85
TPS-1.5AC-5.0MDI	1	1,5	5,0	3,9±0,54	37,9±6,26	29,8±4,74
TPS-3.0AC-0.5MDI	1	3,0	0,5	2,0±0,22	16,3±2,59	28,1±1,61
TPS-3.0AC-1.0MDI	1	3,0	1,0	0,9±0,18	16,5±0,71	12,9±2,68
TPS-3.0AC-2.5MDI	1	3,0	2,5	0,9±0,13	12,1±0,76	14,0±1,56
TPS-3.0AC-5.0MDI	1	3,0	5,0	3,0±0,13	62,3±2,32	15,1±0,85
(TPS-1.5AC)-0.5MDI	2	1,5	0,5	7,7±0,09	50,5±1,16	55,9±0,94
(TPS-1.5AC)-1.0MDI	2	1,5	1,0	7,2±0,04	58,0±1,21	50,7±2,1
(TPS-1.5AC)-2.5MDI	2	1,5	2,5	6,5±0,40	53,0±2,5	51,6±6,22
(TPS-1.5AC)-5.0MDI	2	1,5	5,0	5,1±0,22	53,1±2,32	23,5±1,79
(TPS-3.0AC)-0.5MDI	2	3,0	0,5	5,9±0,27	37,6±6,98	48,2±3,76
(TPS-3.0AC)-1.0MDI	2	3,0	1,0	6,0±0,31	67,0±5,46	43,5±3,58
(TPS-3.0AC)-2.5MDI	2	3,0	2,5	3,4±0,45	36,5±1,97	23,5±2,78
(TPS-3.0AC)-5.0MDI	2	3,0	5,0	2,9±0,18	58,9±2,41	15,1±0,85

* = Limite de Resistência à Tração; ** = alongamento na ruptura; ^x = Módulo de Elasticidade determinado pelo método da secante

O TPS comum sem modificação apresentou LRT de 3 MPa, alongamento de 23 % e módulo de 32 MPa, enquanto que o TPS modificado com apenas 1,5 % de AC praticamente teve todas suas propriedades mecânicas aumentadas em até 100%, um resultado muito

significativo, já que com baixas concentrações de um ácido comum e de baixo custo é possível melhorar consideravelmente as propriedades mecânicas do TPS que tem sua aplicação limitada devido a sua baixa resistência mecânica, por exemplo. Quando se utiliza uma maior concentração de AC (3 %) as propriedades mecânicas do TPS praticamente não se alteram mantendo seu LRT em 3 MPa, ϵ de 20,5 % e E igual a 34 MPa.

Analisando a influência do MDI nas propriedades mecânicas do TPS, mesmo em baixas concentrações o MDI melhora o módulo e alongamento na ruptura do amido termoplástico. As amostras com 0,5 % de MDI apresentaram alongamento na ruptura de 27 % e módulo de 38 MPa. Com 5,0 % de MDI a resistência do TPS aumentou de 3 para 4,3 MPa, o alongamento praticamente dobrou para 47 % e o módulo não teve alteração significativa (em torno de 33 MPa). O aumento significativo do alongamento do amido termoplástico causado pela adição de MDI em maiores concentrações, remete ao fato de que o MDI haje como um extensor de cadeia do amido.

As amostras de TPS modificadas com os dois agentes em uma etapa de extrusão apresentaram, em sua maioria, propriedades mecânicas inferiores à do próprio TPS sem modificação. Porém, é possível notar claramente que os materiais produzidos pelo método II apresentaram propriedades mecânicas superiores às dos materiais processados em uma única etapa. O TPS modificado em duas etapas (método II) com baixas concentrações de MDI e de AC apresentou propriedades superiores aos demais, como exemplo, as amostras de (TPS-1.5AC)-0.5MDI com LRT igual a 7,7 MPa, alongamento de 50 % e módulo de 56 MPa.

Uma das explicações para esse resultado é o efeito da água presente no amido que no processamento em uma única etapa reage com o MDI formando amina, que por sua vez, reage novamente com outro grupo MDI para formar uma ureia substituída, com liberação de CO_2 . Esse processo, portanto, faz com que cada molécula de água consuma dois grupos NCO, prejudicando muito a sua ação. Além disso, o CO_2 modifica as propriedades do TPS que assume o aspecto de um material expandido. Esta característica foi observada nos materiais processados em uma única etapa e com 2,5 % de MDI (amostra com propriedades mecânicas inferiores). Os materiais produzidos por duas extrusões apresentaram maior limite de resistência a tração e módulo de elasticidade superior ao dos materiais com concentrações correspondentes de amido-AC-MDI, porém processados em apenas uma etapa.

Com o objetivo de visualizar melhor os resultados dos ensaios mecânicos, a Figura 5. 6 mostra a variação do módulo de elasticidade e da resistência à tração em função da

concentração de MDI.

Figura 5. 6 Módulo de elasticidade (E), limite de resistência a tração (LRT) e deformação (ϵ) em função da concentração de MDI no TPS modificado, produzido em uma etapa (primeira coluna): (a) sem ácido cítrico; (b) com 1,5 % de AC; (c) com 3,0 % de AC; ou amostras produzidas em duas etapas de extrusão (segunda coluna): (d) com 1,5 % de AC e (e) com 3,0 % de AC

Sem ácido cítrico, o módulo aumenta em torno de 17 % em função da adição de MDI para amostras com 0,5 % de MDI. Entretanto em outras concentrações (1,5, 3,0 e 5,0 %) o módulo diminui. A resistência aumenta 43 % com 5 % de MDI e a deformação dobra com

relação ao TPS puro. A segunda coluna da figura apresenta o limite de resistência à tração (LRT) e o módulo de elasticidade (E) em função da concentração de MDI em materiais produzidos em duas etapas. Na Figura 5. 6(d), os materiais com 1,5 % de AC apresentaram uma diminuição brusca do LRT e do módulo E em função do aumento da concentração de MDI. A Figura 5. 6 (e) mostra que, para o TPS com 3,0 % de AC ocorreu um aumento em ambas as propriedades (módulo de elasticidade e LRT) quando a concentração de MDI é entre 0,5 e 1,0 %.

O TPS modificado por duas etapas apresenta propriedades mecânicas superiores aos materiais produzidos em uma única etapa. A absorção de umidade pode afetar as propriedades mecânicas, causando um aumento de plastificação e de cristalinidade do material. A recristalização causa um decréscimo do módulo e da resistência devido às regiões cristalinas serem menos eficientes que as regiões amorfas na transferência de carga entre as cadeias poliméricas.

5.3 – Conclusão

Foram preparados compostos de amido termoplástico (TPS), modificados com ácido cítrico e 4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI) por extrusão reativa, utilizando duas metodologias. As análises de espectroscopia de infravermelho (FTIR) realizadas com os materiais modificados evidenciaram o aparecimento da banda de uretano nas amostras processadas com MDI. A altura relativa dessa banda é maior para os materiais processados em duas etapas (método II) devido a maior eficiência do processo, já que nesse caso o material é seco após a primeira etapa de processamento.

Nos ensaios de absorção de umidade foi observada uma diminuição na absorção de umidade com o aumento da concentração de MDI, devido a formação de uretano formado pela reação do MDI com o sistema amido-glicerol, produto que é menos hidrofílico que os demais.

Através dos ensaios mecânicos foi possível verificar um aumento muito significativo nas propriedades mecânicas do TPS, com a adição de 1,5 % de AC. As diferenças nas propriedades das amostras são realmente notáveis pela variação da estratégia de processamento. A estratégia da despolimerização/re-polimerização é mais eficiente em processos isolados (método II), então o TPS modificado com MDI e AC em duas etapas de extrusão reativa é uma nova alternativa para explorar o amido e expandir suas aplicações.

CAPÍTULO 6 – BLENDA DE AMIDO TERMOPLÁSTICO COM PBAT

O Poli(adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT) é um poliéster sintético biodegradável com propriedades físicas, térmicas e mecânicas ideais para aplicação em embalagens (Park *et al.*, 2012). Suas propriedades e facilidade de processamento via extrusão reativa favorecem a produção de blendas desse material com o amido termoplástico. Nesse capítulo abordamos a produção de blendas de TPS/PBAT na proporção 50:50 utilizando diferentes agentes modificantes e ou compatibilizantes, baseados em estudos anteriormente desenvolvidos nesta pesquisa. Avaliamos as propriedades mecânicas, reológicas e de miscibilidade dos materiais produzidos.

6.1 – Materiais e Métodos

6.1.1 - Materiais

Foram utilizados no estudo o amido de milho (Amidex® 3001, Ingredion) com 28 % de amilose e umidade de aproximadamente 12 %, glicerol (99,5 %, Synth), ácido cítrico anidro (AC 99,5 %, Synth), 4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI, 99,5 % Basf) e poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) (Ecoflex®, Basf)

6.1.2 – Preparação das Amostras

O PBAT foi seco em estufa a vácuo a 60 °C por 12 horas. Misturas de amido, glicerol e ácido cítrico foram previamente processadas, para produção do amido termoplástico modificado em formato de ‘macarrão’ com diâmetro de 4 mm, em extrusora (da AX Plásticos) rosca simples 16 mm L/d 26 perfil (III) apresentado na Figura 6. 1. Em seguida o TPS foi cortado na forma de pellets, e misturado com o PBAT na proporção 50/50 e novamente extrudados utilizando uma rosca com região de mistura dispersiva de elemento cisalhador tipo Maddock (Figura 6. 1 perfil (II)) mais eficiente na produção de blendas, aumentando a homogeneidade entre as fases.

Figura 6. 1 Perfis de roscas utilizados na extrusão reativa. Em (II) rosca L/d 26 16 mm com elemento cisalhador do tipo ‘Maddock’ e em (III) rosca L/d 26 16 mm com região de baixo cisalhamento.

Para produção das blendas modificadas com ácido cítrico e MDI, 100 g dos pellets de TPS já modificado com 1,5% de AC via extrusão, foram misturados com 100 g de pellets de PBAT e em seguida foi adicionado o MDI nas proporções de 0,5 g e 5 g para cada 100 g da mistura de pellets (TPS/PBAT 50:50). Para que as misturas ficassem homogêneas antes da extrusão foi necessária a impregnação com MDI, para isso foi utilizado um rotavapor com um sistema a vácuo, rotação de 100 rpm e temperatura de 50 °C, mantido sob rotação por 10 min. Os pellets impregnados foram em seguida processados via extrusão reativa para confecção das blendas TPS/PBAT (proporção 50:50) compatibilizadas. As misturas produzidas com suas respectivas proporções são apresentadas na Tabela 6. 1.

Tabela 6. 1. Amostras processadas via extrusão reativa

Identificação das amostras	AC (%w)	MDI (%w)	TPS* (%w)	PBAT (%w)	Zonas de Aquecimento (°C)	Vr □ (rpm)
100TPS	0	0	100	0	110-130-120	25
50TPS/50PBAT	0	0	50	50	115-120-120	30
50(TPS-1.5AC)/50PBAT	1,5	0	50	50	115-120-110	30
50(TPS-1.5AC-0.5MDI)/50PBAT	1,5	0,5	50	50	115-120-120	30
50(TPS-1.5AC-5.0MDI)/50PBAT	1,5	5,0	50	50	115-120-120	30
100PBAT	0	0	0	100	115-120-120	20

* proporção em peso amido/glicerol 70:30 para todas as amostras

□ velocidade de rotação da rosca

As amostras em formato de ‘macarrão’ foram prensadas em prensa hidráulica com
Novas Composições Poliméricas Obtidas a partir da Modificação do Amido via Extrusão Reativa

sistema de resfriamento à água. O TPS foi prensado a 150 °C durante 7 min e pressão de 5 toneladas, em seguida resfriado até 80 °C e retirado do molde. Para o PBAT puro e as blendas com PBAT, utilizou-se o mesmo procedimento, porém com temperatura de 130 °C.

6.1.3 – Espectroscopia de Infravermelho

O equipamento Perkin Elmer Spectrum 100 foi empregado para essa análise, equipado com um acessório de refletância total atenuada (ATR). As análises foram feitas a temperatura ambiente e com 16 varreduras por amostra, obtendo um espectro na faixa de 4000-400 cm⁻¹.

6.1.4 – Análise Termogravimétrica (TGA)

Conduzidas no equipamento Perkin Elmer Pyris 1 TGA, com taxa de aquecimento de 20 °C/min partindo da temperatura ambiente até 600°C em atmosfera de nitrogênio. Foi utilizado em torno de 7 mg de cada amostra e a taxa de liberação de nitrogênio foi mantida constante em 20 ml/min.

6.1.5 – Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O equipamento Perkin Elmer DSC 8000 foi utilizado para analisar as temperaturas de transição vítrea, cristalização e fusão das blendas. Aproximadamente 0,010 g das amostras foram condicionadas em placas herméticas de alumínio, inicialmente aquecidas de 25 até 200 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C, seguida de isoterma por 10 min a 200 °C, resfriamento de 200 °C a -65 °C com taxa de 20 °C/min, e um segundo aquecimento de -60°C a 200°C com taxa de 10 °C/min. A curva correspondente ao segundo aquecimento foi utilizada como resultado.

6.1.6 – Análises Reológicas

As análises reológicas foram realizadas em um reômetro modelo ARES da Rheometric Scientific, com geometria de placas paralelas de 25 mm de diâmetro e 1 mm de distância entre as placas. Para todas as amostras inicialmente foi realizado um ensaio de varredura de tensão para determinar a região de viscoelasticidade linear em cada amostra. Essa região é determinada em alguns polímeros através da solicitação mecânica em cisalhamento em regime oscilatório e de baixas amplitudes e é uma ferramenta muito importante para a investigação de tensões interfaciais e morfologia em blendas poliméricas. É uma região onde

a estrutura molecular do material é preservada, ou seja, caracterizada por um comportamento independente dos módulos de armazenamento (G') e o módulo de perda (G'') com relação a deformação imposta ao polímero (γ) ou a tensão de cisalhamento (σ). Assim, foi feito o pré-teste com o objetivo de definir as taxas de tensão de cisalhamento em que os módulos G' e G'' são paralelos, característica do comportamento viscoelástico linear, utilizamos uma deformação de 0,1 a 10 %.

Além disso, também foram estudados vários perfis de temperatura 160, 165, 170 e 180 °C e definido 180 °C como a melhor situação para realização de todas as análises em todas as amostras para efeito de comparação. Foram utilizadas amostras na forma de pellets para esse tipo de análise e foi verificado a variação do módulo de armazenamento (G'), módulo de perda (G'') e viscosidade dinâmica (η^*) em função da variação da frequência de cisalhamento em baixas taxas (de 0,1 a 100 rad.s⁻¹).

6.1.7 – Microscopia Eletrônica de Varredura

As amostras extrudadas em formato de ‘macarrão’ foram fraturadas em nitrogênio líquido para obtenção de uma superfície de fratura frágil. Os corpos de prova foram submetidos a extrações em clorofórmio (CHCl₃) e em água por 24 h para remoção das fases de PBAT e TPS, respectivamente. As amostras foram secas a vácuo, e posteriormente foram recobertas por um processo de *sputtering* de ouro, o qual através de átomos de ouro (Au) um recobrimento condutor é criado para viabilizar a observação no microscópio eletrônico de varredura. As características morfológicas das superfícies das blendas foram analisadas no microscópio eletrônico de varredura modelo INSPECT F50 (FEI, Holanda), cuja fonte de elétrons é um canhão de emissão de campo (FEG, *Field emission gun*). Foi utilizada uma tensão de 5 kV para evitar a degradação dos polímeros analisados.

6.1.8 – Ensaio Mecânico

Os materiais extrudados via REX utilizando a matriz de perfil circular ($d = 4$ mm), foram conformados em prensa hidráulica com sistema de resfriamento à água, utilizando moldes no formato conforme representado na Figura 6. 2. As amostras foram prensadas por 6 minutos a 150 °C com carga de 5 ton e em seguida resfriadas até 80 °C (aproximadamente 2 min até o resfriamento) e posteriormente removidas do molde. Foi necessário o condicionamento das mesmas em ambiente com umidade e temperatura controlada como previsto no Procedimento A da norma ASTM D618. Os corpos de prova ficaram em ambiente

Novas Composições Poliméricas Obtidas a partir da Modificação do Amido via Extrusão Reativa

com solução de Nitrato de Magnésio com umidade relativa de 53 % a temperatura de 23 ± 2 °C e foram utilizados após atingirem o equilíbrio com o ambiente, o que foi verificado através de pesagem, e finalmente ensaiados após 15 dias. A absorção de água dos materiais tem influência direta nas propriedades mecânicas, promovendo um aumento na plastificação e na cristalinidade do material ou retrogradação. A recristalização do material provoca um decréscimo da resistência e do módulo devido às regiões cristalinas serem menos eficientes que as amorfas na transferência de tensão entre as cadeias poliméricas. Por isso a necessidade de uniformização da umidade em todas as amostras a serem submetidas a ensaio de tração para efeitos de comparação.

Para ensaio de tração universal utilizou-se uma EMIC – DL-10000, com célula de carga de 5 kgf e velocidade de ensaio 50 mm/min segundo parâmetros determinados pela norma ASTM D638-10.

Figura 6. 2 Imagens das amostras de PBAT, TPS e das blendas produzidas por extrusão reativa.

6.2 – Resultados e Discussões

As blendas com PBAT, mesmo na ausência de agentes compatibilizantes, foram facilmente processadas e apresentaram opacidade e uniformidade.

6.2.1 – Espectros de Infravermelho por transformada de Fourier

Os grupos funcionais do PBAT foram relacionados com as bandas de absorção geradas pela análise de espectroscopia de infravermelho e apresentado na Figura 6. 3. A banda em

Novas Composições Poliméricas Obtidas a partir da Modificação do Amido via Extrusão Reativa

torno de 3000 cm^{-1} é referente ao alongamento da ligação C-H alifático e aromático; os grupos carbonila (C=O) e C-O da ligação éster com absorção em 1710 e 1267 cm^{-1} , respectivamente; e absorção em 720 cm^{-1} referente a grupos de metileno adjacentes. Os demais espectros são referentes às blendas de TPS com PBAT e apresentam bandas características dos dois materiais, além de evidenciar a formação de uretano nas blendas com MDI, pela ausência da absorção do grupo $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ em 2300 cm^{-1} .

Figura 6. 3. Espectros de FTIR dos materiais (a)100TPS, (b)50TPS/50PBAT, (c)50TPS-1.5AC/50PBAT, (d)50TPS-1.5AC-0.5MDI/50PBAT, (e)50TPS-1.5AC-5.0MDI/50PBAT, (f)100PBAT

6.2.2 – Propriedades Térmicas

As blendas de TPS-PBAT também foram analisadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC), porém no segundo aquecimento não ocorreu nenhuma transição térmica evidente, somente em torno de $119\text{ }^{\circ}\text{C}$ um pico endotérmico (Figura 6. 4(a)). Esse pico discreto foi considerado como sendo a fusão do PBAT. Não foi possível a identificação nem mesmo da temperatura de transição vítrea utilizando as curvas de aquecimento. Na curva de resfriamento do PBAT puro foi observado um pico exotérmico em torno de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, a adição de TPS ao PBAT deslocou o pico para $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figura 6. 4(b)). Também utilizamos a curva de resfriamento para identificar a T_g , os valores de grau de cristalinidade não foram calculados pelas transições de T_m e T_c não serem evidentes na mesma curva de aquecimento. A Tabela 6. 2 apresenta os resultados de análise térmica das amostras.

Figura 6. 4. Curvas de calorimetria exploratória diferencial em (a) segunda curva de aquecimento de -65 até 200°C e em (b) curva de resfriamento de 200 até 65°C. Para as amostras de TPS, PBAT puro e suas blends: 50TPS/50PBAT, 50TPS-1,5AC/50PBAT, 50TPS-1,5AC-0,5MDI/50PBAT.

Tabela 6. 2. Propriedades térmicas das blends TPS/PBAT

Amostras	T _g (°C)	T _{cc} (°C)	ΔH _{cc} (J/g)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	T _{onset} (°C)	T _d (°C)	T _{offset} (°C)
100TPS	-	-	-	-	-	320	342	369
50TPS/50PBAT	-41,4	60,77	-12,78	118,85	2,05	320; 389	336; 414	428
50TPS-1.5AC/50PBAT	-41,2	61,37	-11,7	118,83	2,13	325; 387	337; 408	424
50TPS-1.5AC-0.5MDI/50PBAT	-41,9	79,80	-9,89	119,78	0,34	324; 396	339; 420	437
50TPS-1.5AC-5.0MDI/50PBAT	-41,1	86,70	6,53	119,80	1,07	321; 396	342; 420	435
100PBAT	-41,6	50,66	-19,76	120,46	4,09	395	421	437

A Figura 6. 5 apresenta os termogramas das blends de TPS/PBAT. O PBAT puro inicia seu processo de degradação a 395 °C, enquanto que o TPS é menos estável termicamente apresentando uma perda de massa acentuada à aproximadamente 120 °C, referente a evaporação da água, seguida pela pirólise do glicerol e a 320 °C se inicia a degradação do amido. As blends de TPS/PBAT apresentam duas perdas acentuadas de massa, representadas pela fase amido e PBAT, respectivamente. A Tabela 6. 2 apresenta as propriedades térmicas identificadas pela análise de TGA.

Figura 6. 5. Análise termogravimétrica do TPS e PBAT e das blends TPS/PBAT

6.2.3 – Comportamento Reológico

Inicialmente foi realizado um ensaio de varredura de tensão para determinar a região de viscoelasticidade linear em cada amostra. A Figura 6. 6 apresenta o resultado deste ensaio para a amostra de PBAT, como exemplo, e com identificação da região de viscoelasticidade linear utilizada como parâmetro nas análises reológicas posteriores.

Figura 6. 6 Gráfico dos módulos de armazenamento (G') e perda (G'') por deformação com identificação da região de viscoelasticidade linear para a amostra de PBAT através de um pré-teste de varredura da deformação ou taxa de cisalhamento (do inglês *strain sweep test*).

Os ensaios posteriores de cisalhamento oscilatório foram realizados utilizando 8% como parâmetro de deformação para todas as amostras garantindo que o ensaio ocorresse dentro do regime de viscoelasticidade linear. Esse valor foi utilizado como parâmetro de

deformação fixa nas análises.

Os ensaios permitiram avaliar a variação da viscosidade, do módulo de armazenamento (G') e do módulo de perda (G'') em função da variação da frequência (em baixas taxas) para as misturas dos polímeros extrudados. As amostras foram analisadas em frequências de 0,01 a 100 rad/s dentro da região correspondente a deformação de cisalhamento de viscoelasticidade linear. Não foi possível analisar a amostra de TPS, pois como a análise foi realizada a 180 °C por 3 horas o TPS não fluía e degradava entre as placas do equipamento, ou seja, as propriedades reais não eram medidas de maneira coerente.

A dificuldade na análise reológica do TPS já era prevista, já que muitos autores descrevem o comportamento reológico do amido termoplástico como complexo, dado pela influência da volatilidade de seus plastificantes, já que os reômetros muitas vezes não conseguem preservar os plastificantes. Além disso relatam que podem ocorrer mudanças macromoleculares durante a medição devido a submissão a temperatura e cisalhamento e as propriedades reológicas são difíceis de medir. Pesquisadores que conseguem fundir o amido termoplástico em reômetros, também algumas vezes não conseguem realizar a medição devido a alta viscosidade deste polímero fundido. A utilização de diferentes plastificantes e aditivos é frequente na modificação do TPS com o objetivo de diminuir sua viscosidade e melhorar seu processamento, facilitando ou permitindo seu estudo reológico. Portanto a análise reológica de polímeros a base de amido é ainda hoje um grande desafio para os pesquisadores da área (Della Valle *et al.*, 1998; Rodriguez-Gonzalez, Ramsay, & Favis, 2004; Tajuddin *et al.*, 2011; Xie, Halley, & Avérous, 2012)

A impossibilidade de realizar as medidas com as amostras de TPS produzidas nesse estudo, ocorreu possivelmente devido a perda do plastificante a essa temperatura, além da presença de moléculas de amilopectina (ramificadas), já que o amido termoplástico não fundia ou fluía entre as placas do reômetro. Esse problema não ocorreu com as amostras de TPS-1.5AC, já que conforme apresentado nos Capítulos anteriores o ácido cítrico em concentrações de 1,5 %m/m é capaz de atuar nas moléculas de amilopectina por hidrólise, diminuindo consideravelmente a massa molar do amido e modificando suas propriedades. Os pellets das amostras de TPS-1,5AC fluíram facilmente entre as placas e os resultados reológicos desta amostra foram utilizados como base do amido termoplástico puro para efeitos de comparação com as blendas de amido termoplástico/poliéster (proporção 50:50).

A Figura 6. 7 mostra a variação do módulo de armazenamento em função da frequência para as amostras de TPS com 1,5 % de ácido cítrico, PBAT, a blenda de TPS/PBAT

não compatibilizada e blendas TPS/PBAT na presença de AC e MDI. O módulo aumenta em função do aumento da frequência de rotação, e, além disso, ele é maior para as blendas com agentes compatibilizantes. A amostra que apresentou maior módulo foi a blenda de TPS/PBAT com 1,5 % de AC. No geral, as misturas apresentaram maior módulo de armazenamento que seus componentes individuais TPS ou PBAT.

A blenda com maior concentração de MDI e na presença de ácido cítrico, 50TPS-1.5AC-5MDI/50PBAT, apresentou menores módulos G' e G'' , indicando que o MDI influenciou na cristalinidade do material já que a redução da cristalinidade leva ao decréscimo dos módulos (Della Valle *et al.*, 1998).

Figura 6. 7 Módulo de armazenamento (G') em função da variação da frequência angular para o TPS modificado com AC, o PBAT puro e as blendas dos dois componentes, ensaio conduzido a 180 °C com 8 % de deformação.

A Figura 6. 8 apresenta a variação do módulo de perda G'' em função da frequência para todas as formulações processadas. O mesmo ocorre com o módulo de perda, aumentando em função do aumento da frequência. A blenda TPS/PBAT com 1,5 % de ácido cítrico apresentou módulo de perda superior às outras misturas.

Figura 6. 8 Módulo de perda (G'') em função da variação da frequência angular para o TPS modificado com AC, o PBAT puro e as blends dos dois componentes, ensaio conduzido a 180 °C com 8 % de deformação.

A Figura 6. 9 mostra a variação da viscosidade complexa em função da frequência angular para os materiais puros e suas blends. Através das curvas é possível observar a diferença entre o comportamento do PBAT e os demais, que possui viscosidade inferior e praticamente constante em função da variação da frequência apresentando uma região de platô newtoniano, comportamento típico de um fluido newtoniano. É importante ressaltar que o PBAT tem um comportamento pseudoplástico quando analisado em equipamentos que utilizam maiores taxas de cisalhamento (ex. reômetro capilar), mas quando analisado somente em baixas taxas seu comportamento é distinto e a região de platô newtoniano é típica para esse material nestas condições. O TPS-1.5AC e todas as blends de TPS com PBAT apresentaram um platô inicial em baixas frequências e em seguida a viscosidade decresce com o aumento da frequência, apresentando um comportamento típico de um pseudoplástico. O material que possui maior viscosidade é a blend de TPS/PBAT com 1,5 % de ácido cítrico.

Figura 6. 9 Viscosidade complexa em função da frequência para os materiais puros e suas blendas. Ensaio realizado a 180°C.

A Figura 6. 10 apresenta a variação dos módulos G' e G'' em função da frequência para os materiais usados como componentes principais na composição das blendas e para a blenda TPS-1.5AC-0.5MDI. O amido termoplástico modificado com 1,5 % de AC (Figura 6. 10(a)), TPS-1.5AC, possui G' superior a G'' devido a sua estrutura formar uma rede tridimensional majoritariamente elástica típica de um gel, por exemplo, enquanto que para o PBAT (Figura 6. 10(b)) ocorre o inverso G' é inferior a G'' . As blendas apresentaram um comportamento mais parecido com o do TPS (Figura 6. 10(c)). Em baixas tensões, o comportamento altamente elástico do amido termoplástico, semelhante a um gel, é devido a sua estrutura semi-cristalina, seu comportamento viscoelástico é resultado da elasticidade da rede cristalina e da viscoelasticidade da matriz amorfa (Della Valle *et al.*, 1998).

Figura 6. 10 Variação do módulo de armazenamento (G') e do módulo de perda (G'') em função da frequência de cisalhamento em regime dinâmico, para as amostras de (a) 100TPS-1.5AC (b) 100PBAT e (c) 50TPS-1.5AC-0.5MDI/50PBAT

As propriedades reológicas do amido termoplástico são distintas em muitas pesquisas, devido a variação no processamento termomecânico, a extrusão reativa utilizando sistema monorosca ou duplarosca, as condições de processamento (temperatura, velocidade de rotação da rosca, taxa de alimentação), a presença de diferentes plastificantes (água, polióis), a concentração de agentes modificantes distintos e até mesmo a fonte de obtenção do amido nativo, são fatores que influenciam consideravelmente nas medidas reológicas, além dos diferentes tipos de reômetros utilizados nas análises (DellaValle *et al.*, 1995; Martin, Averous, & Della Valle, 2003; Berzin *et al.*, 2010; Al-Mulla *et al.*, 2013). Sendo assim, não foi possível a comparação dos resultados obtidos com os abordados por outros pesquisadores, dado pela exclusividade das blendas com ácido cítrico e MDI.

6.2.4 – Análise de superfície de fratura frágil e compatibilidade entre TPS/PBAT

As micrografias de microscopia eletrônica de varredura das superfícies de fratura criogênica das amostras são apresentadas na Figura 6. 11 e Figura 6. 12 com largura de campo horizontal (HFW) de 150 μm e 50 μm , respectivamente. As imagens na primeira coluna de ambas as figuras são na superfície de fratura das blendas sem remoção de nenhuma das fases. Na Figura 6. 12 (a0) para a blenda de 50TPS/50PBAT sem agente compatibilizante é possível notar a presença das duas fases mesmo sem a extração de uma delas, pois devido a não compatibilização, um descolamento entre as fases é aparente e aparecem fissuras na interfase. Isso é confirmado para a mesma amostra, observando as imagens com extração de fases na

Figura 6. 12 (a1) e (a2) onde a presença das fases e sua dispersão são evidentes e, além disso, é possível observar que apesar da mistura consistir de 50 % de fase TPS e 50 % de PBAT, o TPS é a matriz e o PBAT está disperso de maneira homogênea na fase de amido termoplástico.

Figura 6. 11 Micrografias com HFW de 150 µm das superfícies criofraturadas das blendas sem remoção de fase: (a0) 50TPS/50PBAT, (b0) 50TPS-1.5AC/50PBAT, (c0) 50TPS-1.5AC-0.5MDI/50PBAT, (d0) 50TPS-1.5AC-0.5MDI/50PBAT; com remoção de PBAT: (a1) 50TPS/50PBAT, (b1) 50TPS-1.5AC/50PBAT, (c1) 50TPS-1.5AC-0.5MDI/50PBAT, (d1) 50TPS-1.5AC-0.5MDI/50PBAT; e com remoção de TPS: (a2) 50TPS/50PBAT, (b2) 50TPS-1.5AC/50PBAT, (c2) 50TPS-1.5AC-0.5MDI/50PBAT, (d2) 50TPS-1.5AC-0.5MDI/50PBAT

Figura 6. 12. Micrografias com HFW de 50 μ m das superfícies criofraturadas das blendas sem remoção de fase: (a0) 50TPS/50PBAT, (b0) 50TPS-1.5AC/50PBAT, (c0) 50TPS-1.5AC-0.5MDI/50PBAT, (d0) 50TPS-1.5AC-0.5MDI/50PBAT; com remoção de PBAT: (a1) 50TPS/50PBAT, (b1) 50TPS-1.5AC/50PBAT, (c1) 50TPS-1.5AC-0.5MDI/50PBAT, (d1) 50TPS-1.5AC-0.5MDI/50PBAT; e com remoção de TPS: (a2) 50TPS/50PBAT, (b2) 50TPS-1.5AC/50PBAT, (c2) 50TPS-1.5AC-0.5MDI/50PBAT, (d2) 50TPS-1.5AC-0.5MDI/50PBAT

Com o intuito de verificar o efeito do ácido cítrico nas misturas, a Figura 6. 13 dá ênfase às imagens das blendas sem ácido cítrico Figura 6. 13(a) e a blenda com adição de ácido cítrico Figura 6. 13(b), a blenda com AC (50TPS-1.5AC/50PBAT) apresentou morfologia mais uniforme, onde a interfase não é evidenciada na imagem e as fissuras perpendiculares a superfície de fratura estão presentes em menor proporção. Isso ocorreu devido à ação do ácido cítrico no processo de extrusão reativa, que agiu no amido termoplástico diminuindo sua viscosidade, aumentando a fluidez do material, e consequentemente uniformizando a mistura.

Figura 6. 13 Indicação dos descolamentos nas micrografias (HFW 50 µm) das superfícies criofraturadas das blendas sem remoção de fase. Amostras: (a) 50TPS/50PBAT sem adição de ácido cítrico e (b) 50TPS-1.5AC/50PBAT com adição de 1,5 % de AC

Já com a adição de MDI nas blendas, foi observado um aumento no tamanho das partículas da fase dispersa de PBAT. A blenda com maior concentração de MDI (5 %) (Figura 6. 12(d0)) praticamente não apresentou descolamento na superfície de fratura e as partículas de PBAT dispersas homogeneamente nessa blenda apresentaram um perfil mais esférico (Figura 6. 12(d1)) que nas demais misturas processadas.

6.2.5 – Propriedades Mecânicas

Não foi possível ensaiar todas amostras de PBAT puro, pois as mesmas deslizavam na garra durante o ensaio, devido à alta deformação. Além disso com o equipamento que utilizamos as amostras alongavam mais que o comprimento total da coluna da máquina de

ensaio. Portanto, utilizando as dimensões padrões para ensaio e o equipamento utilizado em estudo não foi possível gerar dados até a ruptura para todos os corpos de prova de PBAT puro, sendo assim, somente os módulos foram calculados e os valores de limite de resistência a tração e deformação na ruptura foram baseados no resultado de uma única amostra. No anexo B é mostrado o gráfico tensão x deformação de uma das amostras de PBAT puro ensaiadas na EMIC e que apresentou propriedades compatíveis com valores da literatura (de Moraes, 2004). O resultado das outras amostras de PBAT puro foram desconsiderados.

As propriedades mecânicas de limite de resistência (LRT), módulo de Young (E) e alongamento na ruptura (ϵ), obtidos através dos ensaios mecânicos de tração para todas as blendas estão apresentados na Tabela 6. 3.

Tabela 6. 3 Propriedades mecânicas para as blendas de TPS/PBAT

Identificação das amostras	LRT (MPa)	ϵ (%)	E (MPa)
TPS	$3,0 \pm 0,04$	$26,7 \pm 1,07$	$30 \pm 3,9$
50TPS/50PBAT	$4,5 \pm 0,31$	$38,4 \pm 10,48$	$44 \pm 1,5$
50TPS-1.5AC/50PBAT	$4,7 \pm 0,22$	$46,0 \pm 1,92$	$51 \pm 1,7$
50TPS-1.5AC-0.5MDI/50PBAT	$4,7 \pm 0,31$	$54,5 \pm 14,31$	$52 \pm 1,4$
50TPS-1.5AC-5.0MDI/50PBAT	$5,4 \pm 0,09$	$96,4 \pm 9,97$	$54 \pm 0,9$
PBAT*	12,3	300	65

* resultado de uma amostra ensaiada e com propriedades compatíveis com a literatura

Todas as blendas produzidas possuem propriedades mecânicas superiores às do amido termoplástico. A blenda 50TPS/50PBAT apesar de ter apresentado propriedades mecânicas superiores às propriedades do TPS, é importante ressaltar que os erros observados em especial para o alongamento se devem a incompatibilidade das blendas. A não uniformidade das misturas de 50TPS/50PBAT na ausência de agentes modificantes, foi confirmada pela variação nos valores de alongamento, com uma média de 38,4% e um erro muito elevado de 10,48%, as amostras que apresentaram maior alongamento possivelmente tinham uma concentração de PBAT maior que 50% em sua composição. Essa heterogenidade das amostras de 50TPS/50PBAT foi resultado da diferença na viscosidade entre os dois polímeros influenciando no processamento e mistura dos dois polímeros na extrusão, contribuindo para a não uniformidade das amostras finais e variação significativa nas propriedades entre as amostras de uma mesma mistura.

Na Figura 6. 14 é possível comparar a variação do limite de resistência do TPS e das blendas obtidas com TPS não modificado e modificado por adição de 1,5 % de ácido cítrico e MDI variando entre 0, 0,5 e 5 %. A resistência mecânica da blenda de TPS e PBAT com 1,5 %

Novas Composições Poliméricas Obtidas a partir da Modificação do Amido via Extrusão Reativa

de AC e 5 % de MDI (50TPS-1.5AC-5.0MDI/50PBAT) é superior aos outros materiais.

Figura 6. 14 Variação do limite de resistência a tração em função da composição das amostras, para o TPS puro, a blenda com 50TPS/50PBAT, as blendas com adição de 1,5 % de AC e concentrações de MDI variadas (0, 0,5 e 5 %)

Além disso, a blenda 50TPS-1.5AC-5.0MDI/50PBAT apresentou um alongamento na ruptura em torno de 96 % (3,6 vezes maior que o alongamento do TPS puro) e módulo de aproximadamente 54 MPa, propriedades muito relevantes se tratando de um material a base de amido.

Os gráficos tensão $\times$ deformação para todas as amostras ensaiadas estão apresentados no ANEXO B da Tese.

6.3 – Conclusão

Os valores de viscosidade das blendas foram superiores a viscosidade do PBAT e do TPS com 1,5 % de AC. A viscosidade diminuiu proporcionalmente em função do aumento da frequência de rotação para o TPS e todas as blendas, confirmando seu caráter pseudoplástico, enquanto que para o PBAT puro a viscosidade se manteve constante devido a realização do ensaio em baixas taxas de cisalhamento.

Segundo as análises de microscopia eletrônica de varredura, a fase de PBAT se apresentou dispersa na matriz de TPS. O ácido cítrico aumenta consideravelmente a homogeneidade das blendas. Além disso a variação da concentração de MDI altera o perfil da fase dispersa de PBAT. A blenda de TPS/PBAT com 1,5 % de AC e 5,0 % de MDI apresentou morfologia mais homogênea que as demais, sem descolamento interfacial e com a fase de

PBAT dispersa na forma de esferas de tamanho constante e disperso homogeneamente ao longo da superfície de fratura da amostra.

O módulo elástico das blendas é muito superior ao módulo elástico do TPS puro, aumentado de 30 para até 54 MPa em blendas 50TPS/50PBAT na presença de AC e MDI. Os resultados das análises mecânicas podem ser relacionados com os resultados de microscopia, já que a blenda de TPS/PBAT com 1,5 % de AC e 5 % MDI com morfologia mais uniforme, também apresentou propriedades mecânicas de limite de resistência, módulo de Young e alongamento muito superiores ao TPS e as demais blendas.

A modificação das blendas de TPS/PBAT com ácido cítrico e MDI é viável e aumenta a compatibilização entre os componentes, dado pelos resultados nas propriedades analisadas neste estudo. O MDI age como um extensor de cadeia diminuindo a degradação e aumentando a massa molar das blendas.

CAPÍTULO 7 – BLENDA DE AMIDO TERMOPLÁSTICO COM PLA

O poli(ácido láctico) (PLA) é um poliéster alifático produzido através da polimerização do ácido láctico que por sua vez é um produto da fermentação de açúcares (glicose, sacarose ou lactose) e do amido (Dorgan *et al.*, 2001). Foi produzido em larga escala pela NatureWork's a partir de 2002 obtido a partir do amido de milho (Shen, Worrell, & Patel, 2010). O PLA tem destaque no mercado atual principalmente por seu caráter biodegradável e biocompatível tendo aplicações tanto na área de embalagens e têxtil quanto na medicina (Garlotta, 2001). Apesar de seu potencial, esse poliéster ainda tem algumas aplicações limitadas, como exemplo, sua aplicação industrial como material termoplástico na produção de embalagens, principalmente pelo seu alto custo e alta fragilidade (Shen *et al.*, 2010). Uma das abordagens empregadas para expandir a aplicabilidade do PLA é a produção de blendas com amido termoplástico (TPS). Existem diversos trabalhos no desenvolvimento dessas blendas, porém novos estudos no sentido de melhorar a compatibilidade desses dois polímeros são necessários (Aminabhavi *et al.*, 1990; Averous, 2004; Huneault & Li, 2007, 2007; Aouada, Mattoso, & Longo, 2011; Chabrat *et al.*, 2012). Nesse capítulo abordamos a produção de blendas de TPS/PLA utilizando o ácido cítrico como agente modificante e o 4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI) como compatibilizante. As blendas foram avaliadas e caracterizadas de acordo com suas propriedades térmicas, mecânicas, reológicas e de miscibilidade.

7.1 – Materiais e Métodos

7.1.1 - Materiais

Amido de milho (Amidex® 3001, Ingredion) com 28 % de amilose e umidade de aproximadamente 12 %, glicerol (99,5 %, Synth), ácido cítrico anidro (AC 99,5 %, Synth), 4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI, 99,5 % Basf); poli(ácido láctico) (PLA) (Ingeo™ Biopolymer 3251D, NatureWorks LLC)

7.1.2 – Preparação das Amostras

O PLA foi seco em estufa a vácuo a 60 °C por 12 horas. Misturas de amido, glicerol e ácido cítrico foram previamente processadas, para produção do amido termoplástico modificado em formato de macarrão com diâmetro de 4 mm, em extrusora (da AX Plásticos)

Novas Composições Poliméricas Obtidas a partir da Modificação do Amido via Extrusão Reativa

rosca simples 16mm L/d 26 perfil (III) apresentado anteriormente no Capítulo 6, Figura 6. 1. Em seguida o TPS foi cortado na forma de pellets, e misturado com o PLA na proporção 50/50 e novamente extrudados utilizando uma rosca com região de mistura dispersiva de elemento cisalhador tipo Maddock (Capítulo 6, Figura 6. 1 perfil (II)) mais eficiente na produção de blendas, aumentando a homogeneidade entre as fases.

Para produção das blendas modificadas com ácido cítrico e MDI, 100 g dos pellets de TPS já modificado com 1,5% de AC via extrusão, foram misturados com 100 g de pellets de PLA e em seguida foi adicionado o MDI nas proporções de 0,5 g e 5 g para cada 100 g da mistura de pellets (TPS/PLA). Para que as misturas ficassem homogêneas antes da extrusão foi necessária a impregnação com MDI, para isso foi utilizado um rotavapor com um sistema a vácuo, rotação de 100 rpm e temperatura de 50 °C sob rotação por 10 min, em seguida as misturas foram processados via extrusão reativa para confecção das blendas TPS/poliéster compatibilizadas. As misturas produzidas com suas respectivas proporções são apresentadas na Tabela 7. 1.

Tabela 7. 1. Amostras processadas via extrusão reativa

Identificação das amostras	AC (%w)	MDI (%w)	TPS* (%w)	PLA (%w)	Zonas de Aquecimento (°C)	Vr □ (rpm)
100TPS	0	0	100	0	110-130-120	25
50TPS/50PLA	0	0	50	50	135-165-155	10
50TPS-1.5AC/50PLA	1,5	0	50	50	130-165-155	25
50TPS-1.5AC-0.5MDI/50PLA	1,5	0,5	50	50	130-165-155	25
50TPS-1.5AC-5.0MDI/50PLA	1,5	5,0	50	50	130-150-150	25
100PLA	0	0	0	100	135-165-160	10

* proporção em peso amido/glicerol 70:30 para todas as amostras

□ velocidade de rotação da rosca

As amostras em formato de macarrão foram prensadas em prensa hidráulica com sistema de resfriamento à água. O TPS foi prensado a 150 °C durante 7 min e pressão de 5 toneladas, em seguida resfriado até 80 °C e retirado do molde. O PLA puro foi prensado a 170 °C por 2 min sem aplicação de carga e em seguida pressionado com 5 ton por mais 4 min, resfriado até 90 °C e retirado do molde. Para as blendas TPS/PLA, utilizou-se o mesmo procedimento, porém com temperatura de 160 °C.

7.1.3 – Espectroscopia de Infravermelho

O equipamento Perkin Elmer Spectrum 100 foi empregado para essa análise, equipado com um acessório de refletância total atenuada (ATR). As análises foram feitas a temperatura ambiente e com 16 varreduras por amostra, obtendo um espectro na faixa de 4000-400 cm^{-1} .

7.1.4 – Análise Termogravimétrica

Conduzidas no equipamento Perkin Elmer Pyris 1 TGA, com taxa de aquecimento de 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ partindo da temperatura ambiente até 600 $^{\circ}\text{C}$ em atmosfera de nitrogênio. Foi utilizado em torno de 7 mg de cada amostra e a taxa de liberação de nitrogênio foi mantida constante em 20 ml/min.

7.1.5 – Calorimetria Exploratória Diferencial

O equipamento Perkin Elmer DSC 8000 foi utilizado para analisar as temperaturas de transição vítrea, cristalização e fusão das blendas. Aproximadamente 0,010 g das amostras foram condicionadas em placas herméticas de alumínio, inicialmente aquecidas de 25 até 200 $^{\circ}\text{C}$ a uma taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}$, seguida de isoterma por 10 min a 200 $^{\circ}\text{C}$, resfriamento de 200 $^{\circ}\text{C}$ a -65 $^{\circ}\text{C}$ com taxa de 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, e segundo aquecimento de -60 $^{\circ}\text{C}$ a 200 $^{\circ}\text{C}$ com taxa de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. A curva correspondente ao segundo aquecimento foi utilizada como resultado.

7.1.6 – Análise Reológica

As análises reológicas foram realizadas em um reômetro modelo ARES da Rheometric Scientific, com geometria de placas paralelas de 25 mm de diâmetro e 1 mm de distância entre as placas. Para todas as amostras foi feito um pré-teste inicial para definir um valor de deformação dentro do regime viscoelástico linear do material. Além disso, também foi estudado vários perfis de temperatura 160, 165, 170 e 180 $^{\circ}\text{C}$ e definido 180 $^{\circ}\text{C}$ como a melhor situação para realização de todas as análises em todas as amostras para efeito de comparação. Foram utilizadas amostra na forma de pellets para esse tipo de análise e foi verificado a variação do módulo de armazenamento (G'), módulo de perda (G'') e viscosidade dinâmica (η^*) em função da variação da frequência de cisalhamento a baixas taxas (de 0,1 a 100 rad.s^{-1}).

7.1.7 – Microscopia Eletrônica de Varredura

As amostras extrudadas em formato de ‘macarrão’ foram fraturadas em nitrogênio líquido para obtenção de uma superfície de fratura frágil. Os corpos de prova foram

submetidos a extrações em clorofórmio (CHCl_3) e em água por 24 h para remoção das fases de PLA e TPS, respectivamente. As amostras foram secas a vácuo, e posteriormente foram recobertas por um processo de *sputtering* de ouro, o qual através de átomos de ouro (Au) um recobrimento condutor é criado para viabilizar a observação no microscópio eletrônico de varredura. As características morfológicas das superfícies das blendas foram analisadas no microscópio eletrônico de varredura modelo INSPECT F50 (FEI, Holanda), cuja fonte de elétrons é um canhão de emissão de campo (FEG, *Field emission gun*). Foi utilizada uma tensão de 5 kV para evitar a degradação dos polímeros analisados.

7.1.8 – Ensaio Mecânico

Os materiais extrudados no formato de ‘macarrão’ via REX utilizando a matriz de perfil circular ($d = 4 \text{ mm}$), foram conformadas em prensa hidráulica com sistema de resfriamento a água, utilizando moldes no formato conforme representado na Figura 6. 2. As amostras foram prensadas por seis minutos a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ com carga de 5 ton e em seguida resfriadas até $80 \text{ }^\circ\text{C}$ (aproximadamente 2 min até o resfriamento) e posteriormente removidas do molde. Foi necessário o condicionamento das mesmas em ambiente com umidade e temperatura controlada como previsto no Procedimento A da norma ASTM D618. Os corpos de prova ficaram em ambiente com solução de Nitrato de Magnésio com umidade relativa de 53 % a temperatura de $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ e foram utilizados após atingirem o equilíbrio com o ambiente, o que foi verificado através de pesagem, e finalmente ensaiados após 15 dias. A absorção de água dos materiais tem influência direta nas propriedades mecânicas, promovendo um aumento na plastificação e na cristalinidade do material. A recristalização do material provoca um decréscimo da resistência e do módulo devido às regiões cristalinas serem menos eficientes que as amorfas na transferência de tensão entre as cadeias poliméricas. Por isso a necessidade de uniformização da umidade em todas as amostras a serem submetidas a ensaio de tração para efeitos de comparação.

Para ensaio de tração universal utilizou-se uma EMIC – DL-10000, com célula de carga de 5 kgf e velocidade de ensaio 50 mm/min segundo parâmetros determinados pela norma ASTM D638-10.

Figura 7. 1 Imagens das amostras de PLA, TPS e das blendas produzidas por extrusão reativa

7.2 – Resultados e Discussões

As blendas com PLA, na ausência de agentes compatibilizantes, foram de difícil processamento. Mesmo na presença de agentes compatibilizantes as misturas demoraram a sair da extrusora, a viscosidade dos materiais na saída era muito baixa e as amostras apresentaram superfície irregular e não uniformidade.

7.2.1 – Espectros de Infravermelho

Os espectros das blendas de TPS/PLA são apresentados na Figura 7. 2. As absorções características do PLA, representado na figura por (f), são três fortes bandas devidas a vibrações do grupo CCOOC. Ou seja, a banda devida ao estiramento do C=O em 1749 cm^{-1} , a banda devida ao estiramento assimétrico do CO em 1195 cm^{-1} e em 1110 cm^{-1} ao estiramento simétrico COC. A ausência de uma banda intensa na região $3500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ (estiramento do grupamento O-H) é um indicativo de ausência de subprodutos de hidrólise do PLA. As blendas de TPS/PLA apresentaram absorções em 3300 cm^{-1} correspondente às hidroxilas do amido, e duas absorções próximas a 1750 e 1647 cm^{-1} , referentes ao estiramento do C=O do PLA e a flexão da ligação O-H da água (presente no amido), respectivamente.

Figura 7. 2. Espectros de FTIR dos materiais (a) 100TPS, (b) 50TPS/50PLA, (c) 50TPS-1.5AC/50PLA, (d) 50TPS-1.5AC-0.5MDI/50PLA, (e) 50TPS-1.5AC-5.0MDI/50PLA, (f) 100PLA

7.2.2 – Propriedades Térmicas

Os termogramas das blendas TPS/PLA obtidos no DSC são apresentados na Figura 7. 3, com identificação da temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização (T_c) e temperatura de fusão (T_m). O PLA puro (f) apresenta T_g de 62 °C, T_c de 101 °C e T_m de 167 °C, enquanto que não foi possível observar essas transições no TPS puro. A blenda 50PLA/50TPS não apresentou T_g e tem T_c e T_m menores que do PLA puro, devido o efeito do glicerol que migra e aumenta a mobilidade das cadeias de PLA e devido também a presença de TPS que acelera o processo de nucleação do PLA porém não afeta seu grau de cristalinidade. As temperaturas de transições da fase PLA na blenda com 1,5 % de AC e 5,0 % de MDI diminuíram, esse resultado indica que o MDI agiu como um agente de reticulação ligando o TPS e o PLA, formando uma interface do copolímero TPS-g-PLA já que blendas de TPS e PLA são imiscíveis. A T_m do PLA puro diminuiu em aproximadamente 7 °C com relação às blendas de TPS/PLA na presença dos agentes compatibilizantes, ocorreu o fenômeno chamado depressão do ponto de fusão que é comum em blendas imiscíveis na presença de compatibilizantes (Rim & Runt, 1984). O duplo pico de fusão da fase PLA indica presença de diferentes estruturas cristalinas.

Figura 7. 3. Curvas de DSC referentes ao segundo aquecimento (a)100TPS, (b)50TPS/50PLA, (c)50TPS-1.5AC/50PLA, (d)50TPS-1.5AC-0.5MDI/50PLA, (e)50TPS-1.5AC-5.0MDI/50PLA, (f)100PLA

O grau de cristalinidade (X_c) das blendas foi calculado segundo a equação:

$$\% \text{ Cristalinidade} = x_c = 100 \cdot \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{w_{PLA} \Delta H_m^\infty} \quad (1)$$

Onde, ΔH_m é a variação de entalpia endotérmica do fundido dada pela área do pico endotérmico identificado na análise de DSC, ΔH_c é a variação de entalpia exotérmica que é absorvida na cristalização do material durante a varredura de temperatura considerando o segundo aquecimento. w_{PLA} é a porcentagem de PLA nas blendas, fixada em 50 % e ΔH_m^∞ é o valor teórico de entalpia endotérmica para o PLA 100 % cristalino, igual a 93 Jg^{-1} .

Conforme apresentado na Tabela 7. 2, os valores do grau de cristalinidade (X_c) para as amostras com AC e MDI, foram próximos a zero, o que indica que todo material cristalizado durante o aquecimento sofreu fusão. O PLA puro processado via extrusão reativa nas condições especificadas anteriormente, apresentou X_c igual a 6,31 J/g enquanto que o TPS é um polímero amorfo por não ter apresentando pico exotérmico de cristalização, nem mesmo é possível identificar a fusão, pico de transformação endotérmica que não apareceu nas análises. O TPS diminuiu em aproximadamente 50 % a entalpia de fusão do PLA.

Tabela 7. 2. Propriedades térmicas das blendas TPS/PLA

Amostras	T _g (°C)	T _c (°C)	ΔH _c (Jg ⁻¹)	X _c (%)	T _m (°C)	ΔH _m (Jg ⁻¹)	T _{onset} (°C)	T _d (°C)	T _{offset} (°C)
100TPS	-	-	-	-	-	-	320	342	369
50TPS/50PLA	-	97	-24,62	5,03	160	26,96	314	371	386
50TPS-1.5AC/50PLA	57	97	-22,77	2,73	147;161	24,04	323	345	373
50TPS-1.5AC-0.5MDI/50PLA	58	99	-26,94	0,56	147;162	27,2	326	368	394
50TPS-1.5AC-5.0MDI/50PLA	56	96	-20,50	0,56	146;160	20,76	314	335	384
100PLA	62	101	-38,79	6,31	152;167	44,66	350	376	384

A

(b)

Figura 7. 4 apresenta as curvas de TGA das amostras do TPS e PLA puros e as blendas 50TPS/50PLA com variação das proporções de AC e MDI. De acordo com a análise o PLA apresenta maior estabilidade térmica que o amido e as blendas. A T_{onset} (temperatura de início de degradação) do PLA é em torno de 350°C e a degradação é completa (T_{offset}) em 384 °C gerando apenas 3 % de resíduo. A Tabela 7. 2 apresenta os valores referentes à análise, o TPS apresenta uma perda de massa a partir de 100 °C devido a evaporação da água e a perda de massa é contínua e associada a volatilidade do glicerol. O TPS é termicamente menos estável com T_{onset} em torno de 320°C, T_{offset} próximo a 369 °C apresentando 10 % de resíduo sólido. Portanto o PLA aumenta a estabilidade térmica do TPS, e as blendas 50TPS/50PLA apresentaram um único estágio de degradação superior ao TPS puro.

Figura 7. 4. Análise termogravimétrica do TPS e PLA e das blendas TPS/PLA (a) curva da perda de massa em função do aumento da temperatura (b) primeira derivada da curva de perda de massa

7.2.3 – Comportamento Reológico

Inicialmente foi realizado um ensaio de varredura de tensão para determinar a região de viscoelasticidade linear em cada amostra. É uma região onde a estrutura molecular do material é preservada, ou seja, caracterizada por um comportamento independente dos módulos de armazenamento (G') e o módulo de perda (G'') com relação a deformação imposta ao polímero (γ) ou a tensão de cisalhamento (σ). Assim, foi feito o pré-teste, seguindo os mesmos parâmetros utilizados para as blendas abordadas no Capítulo 6 item 6.2.3.

Em seguida foram realizados os ensaios em regime oscilatório que permitiu avaliar as medidas dos módulos de armazenamento (G'), módulo de perda (G'') e viscosidade (η) em função da frequência angular (ω). A Figura 7. 5 apresenta a variação do módulo de armazenamento para as blendas produzidas e seus componentes puros. O G' aumenta em função do aumento da frequência e é maior para o TPS modificado com ácido. O PLA puro apresentou menor módulo e as blendas TPS/PLA com módulos mais próximos ao do TPS, ainda apresentaram um aumento do módulo em função do aumento da concentração de AC e MDI.

Para as amostras de TPS puro e a blenda TPS/PLA sem compatibilizante não foi possível realizar o ensaio, pois a fase TPS não fluía no equipamento. Discussões a respeito do assunto foram abordadas no capítulo anterior da presente Tese. Para efeitos de comparação utilizamos a amostra de TPS com 1,5 % de ácido cítrico.

Figura 7. 5 Módulo de armazenamento (G') em função da variação da frequência angular para o TPS modificado com AC, o PLA puro e as blendas dos dois componentes, ensaio conduzido a 180 °C com 8 % de deformação.

O mesmo ocorre também com o módulo de perda G'' , com a adição de agentes compatibilizantes nas blendas TPS/PLA o módulo é aumentado, ou seja, tanto a energia

armazenada quanto a energia dissipada aumenta, conforme Figura 7. 6.

Figura 7. 6 Módulo de perda (G'') em função da variação da frequência angular para o TPS modificado com AC, o PLA puro e as blendas dos dois componentes, ensaio conduzido a 180 °C com 8 % de deformação.

Na Figura 7. 7, a presença dos agentes modificantes (ácido cítrico e MDI) nas blendas interfere também na viscosidade dos polímeros fundidos, a viscosidade complexa aumenta com o aumento da concentração de MDI. A viscosidade também depende do tamanho das partículas da fase dispersa, resultado que será tratado nas análises por microscopia eletrônica de varredura. Através das curvas é possível observar a diferença entre o comportamento do PLA e os demais, que possui viscosidade inferior e praticamente constante em função da variação da frequência, onde uma região de platô newtoniano é observada em baixas taxas. O TPS-1.5AC e todas as blendas de TPS com PLA apresentaram um decréscimo na viscosidade em função do aumento da frequência, apresentando um comportamento típico de um pseudoplástico. O material que possui maior viscosidade é a blenda de TPS-PLA com 1,5 % de ácido cítrico e máxima concentração de MDI (5%). Os valores de viscosidade das misturas tenderam a se aproximar mais do comportamento do TPS-1,5AC. Com o aumento da frequência angular, a diferença entre os valores de viscosidade das blendas e seu componente PLA, tendem a reduzir.

O comportamento reológico das blendas indicou que o MDI aumenta as interações moleculares da mistura TPS/PLA, e o movimento das cadeias dos polímeros é dificultado dado pelo aumento na viscosidade.

Figura 7. 7 Viscosidade complexa em função da frequência para os materiais puros e suas blends. Ensaio realizado a 180°C.

A Figura 7. 8 apresenta a variação dos módulos G' e G'' em função da frequência para os materiais usados como componentes principais na composição das blends e para a blend TPS-1.5AC-5.0MDI . O amido termoplástico modificado com 1,5 % de AC (Figura 7. 8(a)), TPS-1.5AC , possui G' superior a G'' devido a sua estrutura formar uma rede tridimensional majoritariamente elástica típica de um gel, por exemplo, enquanto que para o PLA (Figura 7. 8(b)) ocorre o inverso G' é inferior a G'' . As blends apresentaram um comportamento mais parecido com o do TPS (Figura 7. 8(c)).

Figura 7. 8 Variação do módulo de armazenamento (G') e do módulo de perda (G'') em função da frequência de cisalhamento em regime dinâmico, para as amostras de (a) 100TPS-1.5AC (b) 100PLA e (c) 50TPS-1.5AC-5.0MDI/50PLA

7.2.4 – Análise de superfície de fratura frágil e compatibilidade entre TPS/PLA

As micrografias de microscopia eletrônica de varredura das superfícies de fratura criogênica das amostras são apresentadas na Figura 7. 9 e Figura 7. 10 com largura de campo horizontal (HFW) de 150 μm e 50 μm , respectivamente. As imagens na primeira coluna de ambas as figuras apresentam a superfície de fratura das blendas sem remoção de nenhuma das fases. Na segunda coluna são mostradas as imagens das superfícies de fratura das blendas após a remoção da fase de PLA (em clorofórmio) e na terceira coluna as imagens das superfícies após a extração da fase TPS (em água). Foram estudadas as morfologias das blendas na ausência de agentes compatibilizantes e com diferentes concentrações de ácido cítrico e MDI.

A amostra com 5% de MDI apresentou menos fissuras e descolamentos na superfície de fratura, confirmando que o MDI aumenta a compatibilidade entre as fases e melhora a adesão na interface entre os componentes. Porém a amostra com 0,5% de MDI apresentou uma maior dispersão entre as fases, fator que é confirmado pelos resultados de propriedades mecânicas a serem apresentados a seguir no item 7.2.5 da presente Tese.

Figura 7. 9 Micrografias com HFW de 150 µm das superfícies criofraturadas das blendas sem remoção de fase: (a0) 50TPS/50PLA, (b0) 50TPS-1.5AC/50PLA, (c0) 50TPS-1.5AC-0.5MDI/50PLA, (d0) 50TPS-1.5AC-0.5MDI/50PLA; com remoção de PLA: (a1) 50TPS/50PLA, (b1) 50TPS-1.5AC/50PLA, (c1) 50TPS-1.5AC-0.5MDI/50PLA, (d1) 50TPS-1.5AC-0.5MDI/50PLA; e com remoção de TPS: (a2) 50TPS/50PLA, (b2) 50TPS-1.5AC/50PLA, (c2) 50TPS-1.5AC-0.5MDI/50PLA, (d2) 50TPS-1.5AC-0.5MDI/50PLA

Figura 7. 10 Micrografias com HFW de 50 µm das superfícies criofraturadas das blendas sem remoção de fase: (a0) 50TPS/50PLA, (b0) 50TPS-1.5AC/50PLA, (c0) 50TPS-1.5AC-0.5MDI/50PLA, (d0) 50TPS-1.5AC-0.5MDI/50PLA; com remoção de PLA: (a1) 50TPS/50PLA, (b1) 50TPS-1.5AC/50PLA, (c1) 50TPS-1.5AC-0.5MDI/50PLA, (d1) 50TPS-1.5AC-0.5MDI/50PLA; e com remoção de TPS: (a2) 50TPS/50PLA, (b2) 50TPS-1.5AC/50PLA, (c2) 50TPS-1.5AC-0.5MDI/50PLA, (d2) 50TPS-1.5AC-0.5MDI/50PLA

Conforme observado nas imagens anteriores foi possível distinguir as diferentes morfologias das blendas e, além disso, identificar as fases. A figura a seguir apresenta as imagens das superfícies de fratura com identificação das fases, o PLA tem um perfil de fratura distinto do TPS e é possível distingui-los. A Figura 7. 11 (a) apresenta a superfície de fratura do PLA puro, que é mais rugosa que o TPS, permitindo a identificação das duas fases nas blendas conforme indicado na Figura 7. 11(b). A Figura 7. 11(b) também mostra uma pobre interface entre as fases TPS/PLA dado pelo descolamento em todo contorno das fases sugerindo uma baixa adesão entre os dois componentes na ausência de um agente compatibilizante. A blenda TPS/PLA é incompatível dado pelo seu difícil processamento e aspecto das amostras que a olho nu é possível distinguir a separação das fases, confirmada por sua morfologia através das imagens de MEV.

Figura 7. 11 Microscopia eletrônica de varredura diferenças na superfície de fratura do (a) PLA puro e do (b) TPS/PLA na proporção 50:50 com identificação das fases.

A morfologia da blenda não compatibilizada de TPS/PLA (proporção 50:50) é apresentada novamente na Figura 7. 12(a), segundo a imagem as fases são co-contínuas. Já quando é acrescentado 1,5 % de AC no amido termoplástico, o perfil morfológico da blenda se altera, com o PLA presente como matriz e o TPS-1,5AC como fase dispersa e na forma de partículas menores.

Figura 7. 12 Microscopia eletrônica de varredura diferenças na superfície de fratura das blendas (a) TPS/PLA e (b) TPS-1,5AC/PLA na proporção 50:50 com identificação das fases

7.2.5 – Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas de limite de resistência (LRT), módulo de Young (E) e alongamento na ruptura (ϵ), obtidos através dos ensaios mecânicos de tração para todas as blendas estão apresentados na Tabela 7. 3.

Os gráficos de tensão $\times$ deformação para todas as amostras são apresentados no ANEXO C.

Tabela 7. 3 Propriedades mecânicas para as blendas de TPS-PLA

Identificação das amostras	LRT (MPa)	ϵ (%)	E (MPa)
100TPS	3,0 $\pm$ 0,04	26,7 $\pm$ 1,07	30 $\pm$ 3,9
100PLA	27,6 $\pm$ 3,89	3,6 $\pm$ 0,31	1300 $\pm$ 90,7
50TPS/50PLA	1,4 $\pm$ 0,18	1,6 $\pm$ 0,18	184 $\pm$ 19,4
50TPS-1,5AC/50PLA	2,6 $\pm$ 0,54	1,0 $\pm$ 0,09	482 $\pm$ 45,4
50TPS-1,5AC-0,5MDI/50PLA	3,6 $\pm$ 0,31	1,0 $\pm$ 0,13	542 $\pm$ 21,8
50TPS-1,5AC-5,0MDI/50PLA	2,2 $\pm$ 0,45	1,6 $\pm$ 0,31	255 $\pm$ 32,0

De acordo com a tabela, comparando os componentes puros utilizados na preparação das blendas, o TPS é um material flexível caracterizado por sua baixa deformação na ruptura (26,7 %) e pelos seus baixos módulo de 30 MPa e limite de resistência de 3 MPa. Enquanto que o PLA puro é um termoplástico rígido que possui baixa deformação na ruptura de apenas 3,6 %, módulo elevado e alto limite de resistência, de 1300 e 27,6 MPa, respectivamente.

A blenda de 50TPS/50PLA sem compatibilizante, apresentou propriedades inferiores a dos seus componentes puros, exceto pelo módulo de 184 MPa superior ao módulo do TPS.

Uma blenda incompatível, onde era possível distinguir suas fases a olho nu.

Analisando a variação do limite de resistência a tração, somente a blenda com baixa concentração de MDI e AC, 50TPS-1,5AC-0,5MDI/50PLA, apresentou maior resistência que o TPS puro. Com relação a deformação na ruptura, todas as blendas apresentaram baixa deformação (de 1 a 1,6 %) inferior até mesmo a deformação do PLA (3,6 %). As blendas foram caracterizadas por sua fragilidade. O único aumento significativo foi com relação ao módulo elástico, em que todas as amostras apresentaram módulo superior ao do TPS, e a blenda 50TPS-1,5AC-0,5MDI/50PLA também apresentou maior módulo que as demais (542 MPa).

7.3 – Conclusão

As blendas de amido termoplástico (TPS) e poli(ácido lático) (PLA) foram preparadas por extrusão reativa em extrusora rosca simples. O processamento dos materiais foi dificultado pela diferença na viscosidade entre os dois componentes. Foi possível determinar as temperaturas de transformação de fase por calorimetria exploratória diferencial, as blendas apresentaram temperatura de fusão e temperatura de transição vítrea inferior ao PLA, além disso, o grau de cristalinidade e entalpia de fusão também foram mais baixos. Porém, as blendas são mais estáveis termicamente que o TPS puro.

Nas análises reológicas o PLA apresentou um platô newtoniano de viscosidade, devido a realização do ensaio em baixas taxas, enquanto que o TPS apresentou comportamento de um material pseudoplástico com viscosidade decrescente em função do aumento da taxa de cisalhamento. As blendas apresentaram comportamento similar ao do TPS (pseudoplástico). Os módulos de armazenamento e perda das blendas foram superiores aos módulos do PLA puro, e aumentaram com o aumento da concentração dos agentes compatibilizantes. Os valores de viscosidade das blendas também foram superiores a viscosidade do PLA. A viscosidade diminuiu proporcionalmente em função do aumento da frequência de rotação para o TPS modificado com 1,5% de ácido cítrico (AC) e para todas as blendas, confirmando seu caráter pseudoplástico. A diferença nas propriedades reológicas dos componentes puros das blendas explicam suas baixas propriedades mecânicas.

Segundo as análises de microscopia eletrônica de varredura, todas as blendas foram classificadas em imiscíveis. É possível distinguir as fases presentes nas blendas dado pela

diferença na superfície de fratura frágil de seus componentes. A blenda de TPS/PLA é co-contínua, porém as blendas com agentes modificantes, ácido cítrico e 4,4-difenilmetano diisocianato (MDI), apresentam partículas de amido termoplástico dispersas na matriz PLA. Na presença de ácido cítrico, o tamanho das partículas da fase de TPS é diminuído.

Os resultados de análise mecânica mostraram que as blendas apresentaram propriedades inferiores ao PLA puro, porém as blenda de TPS/PLA com 1,5 % de AC e 0,5 % de MDI apresentaram limite de resistência à tração e módulo de Young superiores ao TPS.

A modificação das blendas de TPS-PLA com ácido cítrico e MDI é viável somente nas concentrações de 1,5 % de ácido cítrico e 0,5 % de MDI, dado principalmente pelas limitações nas propriedades mecânicas das outras misturas.

CAPÍTULO 8 – AMIDO TERMOPLÁSTICO COM RETICULAÇÃO TERMORREVERSÍVEL

Inicialmente foram feitas as sínteses dos reagentes para a modificação do amido em solução e a modificação do amido foi realizada em solução e posteriormente foi aprimorada na extrusão reativa. Foi possível a obtenção do amido termoplástico termorreversível pela incorporação de grupos furânicos à estrutura do amido e posterior reação com bismaleimida. A amostra extrudada foi caracterizada com o intuito de comprovar a propriedade de termorreversão e o material apresentou propriedades superiores às do amido termoplástico. O material obtido, foi chamado de TR-CTPS (*Thermoreversible Crosslinked Thermoplastic Starch*), é um material inovador e de grande importância na área de materiais poliméricos biodegradáveis e a base de fontes renováveis.

8.1 – Materiais e Métodos

8.1.1 - Materiais

Amido de milho (Amidex® 3001, Ingredion) com 28 % de amilose e umidade de aproximadamente 12 %, glicerol (99,5 %, Synth), 4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI, 99,5 %, Basf); álcool furfurílico (AF, 99,5 %, Sigma-Aldrich) e a 1,1'-(metilenodi-4,1-fenileno)bismaleimida (BMI, 99,5 %, Sigma-Aldrich). Para a titulação foram utilizados tolueno (99 %, Sigma Aldrich), acetona (99 %, Sigma Aldrich), Di-n-butilamina (99,5 %, Sigma Aldrich), ácido clorídrico (99 %, Sigma Aldrich), etanol (99 %, Sigma Aldrich), e os indicadores azul de bromofenol e azul de bromotiol. Os solventes utilizados foram o dimetilsulfóxido (DMSO, 99 %, Sigma Aldrich), o tolueno (99 %, Sigma-Aldrich) e o acetato de amila (99 %, Sigma-Aldrich), todos os solventes foram previamente secos com a adição de peneiras moleculares (3 Å, 8-12 mesh) por 48 h antes do uso. O dimetilsulfóxido-d6 (DMSO-d6) da Sigma-Aldrich foi utilizado para as análises de ^1H RMN.

8.1.2 – Reação AF-MDI

O MDI (25 g, 0,1 mol) foi dissolvido em uma mistura dos solventes, tolueno (75 ml) e acetato de amila (78 ml) a 60 °C, a solução foi mantida sob agitação magnética vigorosa e o álcool furfurílico (9,81 g, 0,1 mol) foi adicionado gota a gota à solução. Durante a adição, amostras da solução foram removidas e o teor de NCO livre foi estimado através de titulação com butilamina (Mashlyakovskiy *et al.*, 2000).

Para a titulação, em um erlenmeyer de 250 ml foi adicionado 0,95 g do pré-polímero, 25 ml de tolueno e 10 ml de acetona, a solução foi mantida sob agitação magnética por 5 min, em seguida foi adicionado 25 ml de solução de di-n-butilamina (0,1N em tolueno anidro) e a solução continuou sob agitação por mais 15 min. Foi adicionado a solução 100 ml de álcool isopropílico e duas gotas de uma mistura de azul de bromofenol com azul de bromotiol (1:1, 0,1 % em etanol) obtendo uma solução de cor azul escuro. A solução foi titulada com ácido clorídrico 0,1N padronizado até que a coloração da solução com o pré-polímero mudou para verde. Também foi feito um 'branco' seguindo o mesmo procedimento com a inclusão de todos e a omissão da amostra. Para cálculo da porcentagem de NCO livre no pré-polímero AF-MDI foi utilizado a equação a seguir:

$$[\%NCO] = \frac{(B-V) \cdot Nf \cdot 0,04202 \cdot 100}{m} \quad (1)$$

Onde, B é o volume de HCl utilizado no branco (ml), V é o volume de HCl (ml) consumido com a solução com amostra (AF-MDI), Nf é a normalidade corrigida do HCl (N) e a constante 0,04202 é o miliequivalente do grupo NCO (Mashlyakovskiy *et al.*, 2000).

A reação terminou após 4 h, quando o teor de NCO atingiu cerca de 50 % do valor inicial. O agitador foi removido e a mistura foi deixada em repouso até atingir a temperatura ambiente, quando um precipitado amarelo claro foi observado. Os solventes foram então removidos por evaporação sob pressão reduzida em um evaporador rotativo. O produto depois de seco apresentou a forma de flocos brancos, foi removido do balão e armazenado em condições herméticas.

8.1.3 – Desestruturação do Amido via Extrusão

O amido nativo foi misturado com água destilada de modo a obter uma mistura com 20 % em peso de água. Essa mistura foi extrudada em uma extrusora rosca simples de 16 mm e relação comprimento/diâmetro (L/d) de 26, com quatro zonas de aquecimento a 110 °C. O produto extrudado foi moído e seco em estufa a vácuo a 70 °C durante 12 h.

8.1.4 – Graftização do Amido Desestruturado com AF-MDI em Solução de DMSO (síntese do AF-MDI-g-amido)

O amido desestruturado (2,8 mmol com base na massa molar da glicose, 162 g/mol) e o aduto AF-MDI (0,28 mmol) foram dissolvidos em 6,4 ml de DMSO sob agitação magnética a temperatura ambiente durante 15 minutos, a solução resultante foi aquecida a 60 °C e

agitada por mais 2 h. O término da reação foi confirmado por espectroscopia de infravermelho (ATR-FTIR), através do desaparecimento da absorção em 2250 cm^{-1} correspondente ao grupo NCO. Essa solução foi em seguida utilizada na preparação do amido reticulado.

8.1.5 – Amido reticulado em solução

A bismaleimida (BMI, 0,14 mmol) foi adicionada à solução de AF-MDI-g-amido e a mistura foi agitada até a dissolução completa da BMI. A reticulação (reação Diels-Alder) e a retro-Diels-Alder foram conduzidas em um tubo de vidro com esfera de aço, que funcionou tanto como um recipiente para a reação como um viscosímetro caseiro (tubo de vidro com diâmetro interno 4,9 mm e esfera de aço de diâmetro 4,5 mm). A reticulação ocorreu depois de 10 dias de condicionamento temperatura de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Durante esse período o tempo que a esfera demorava a percorrer a extensão do tubo foi monitorado periodicamente e o coeficiente de viscosidade foi calculado (Collins, 1954; Yang & Zhu, 2002).

Depois desse período, a temperatura de condicionamento foi aumentada para $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a retro-DA foi monitorada pelo mesmo método durante 5 horas.

As reações também foram monitoradas por meio da técnica de ^1H RMN, condicionando o material em condições idênticas as especificadas anteriormente, porém utilizando DMSO- d_6 .

8.1.6 – Amido graftizado e reticulado em uma única etapa via extrusão reativa (TR-CTPS)

Uma mistura de AF-MDI (43 mmol), amido de milho seco (430 mmol), bismaleimida (43 mmol) e glicerol (na proporção 70:30, amido/glicerol) foi extrudado em extrusora rosca simples 16 mm, L/d 26, velocidade de rotação da rosca de 30 rpm, e zonas de temperatura (sentido matriz-alimentador): 110 , 150 e $140\text{ }^{\circ}\text{C}$. A fim de verificar a capacidade de reciclagem do TPS modificado, as amostras extrudadas na forma de macarrão foram prensadas em prensa hidráulica a $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 10 min e carga de 2 ton.

8.1.7 – Caracterizações Químicas e Físicas

O produto da reação AF e MDI assim como os outros materiais foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho FTIR (com um acessório de refletância total atenuada – ATR) no equipamento Spectrum 100 da Perkin Elmer, com resolução de 4 cm^{-1} e 16 varreduras por amostra na faixa de $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$. Os espectros de ^1H RMN foram adquiridos em um espectrômetro de RMN da BrukerBioSpin operando a 300 MHz e utilizando DMSO-

Novas Composições Poliméricas Obtidas a partir da Modificação do Amido via Extrusão Reativa

d6 como solvente. A quantidade de grupos NCO livres foi estimada por titulação volumétrica, seguindo metodologia descrita anteriormente. Em suma, a amostra reage com o excesso de solução 1N n-butilamina (25 ml de n-butilamina e 1,35 g de AF-MDI dissolvido em 35 ml da mistura de solventes tolueno/acetona (25:10), que foi então titulado com HCl 1N. Antes da titulação a mistura da reação foi agitada durante 5 min e algumas gotas de azul de bromofenol foram adicionadas. Para os testes de solubilidade em água e DMSO, cerca de 0,05 g de TR-CTPS foi adicionado em 2 ml de solvente, a temperatura ambiente utilizando DMSO como solvente e em água a temperatura ambiente e a 60 °C, sob agitação magnética por 24 h.

8.1.8 – Análises Térmicas

A análise dinâmico-mecânica (DMA) foi realizada no equipamento DMA 8000 da Perkin Elmer, utilizando o modo *dual cantilever bending* a uma frequência de 1 Hz com 0,05 mm de deformação máxima. A amostra foi previamente aquecida a 60 °C durante 4 h antes dos ensaios para assegurar a reticulação completa. As análises foram realizadas a partir da temperatura ambiente aquecidas até 180 °C a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min. A análise termogravimétrica foi realizada no equipamento Perkin Elmer Pyris 1 TGA, utilizando uma taxa de aquecimento de 20 °C/min partindo da temperatura ambiente até 800 °C em atmosfera de nitrogênio. Foi utilizado em torno de 7 mg de cada amostra e a taxa de liberação de nitrogênio foi mantida constante em 20 ml/min.

8.2 – Resultados e Discussões

Neste estudo, o amido termoplástico com grupos laterais furânicos foi extrudado na presença de uma bismaleimida e reticulado depois do resfriamento a temperatura ambiente, através da reação Diels-Alder com o dienófilo difuncional agente de ligação cruzada. Uma vez a extrusão reativa é um processo complexo, reações modelo foram previamente conduzidas em solução.

A primeira etapa consistiu na reação do álcool furfurílico com o 4,4'-difênol metano diisocianato (MDI), o qual foi usado como agente de graftização do amido, tanto em solução como no estado fundido. O amido modificado resultante foi reticulado em uma solução de DMSO com BMI a 60 °C. A reação de reversão foi realizada por meio do aquecimento da mesma solução a 120 °C. Para a graftização no estado fundido, uma mistura de amido, glicerol, o reagente AF-MDI e a bismaleimida foram processados a 140 °C, dando origem a um amido termorrígido a temperatura ambiente que quando submetido a altas temperaturas se

torna termoplástico através da reação retro-DA.

8.2.1 – O Produto AF-MDI

A reação entre o MDI e o álcool furfurílico em condições equimolares ideais está apresentada na Figura 8. 1, resultando em um produto que contém um grupo NCO terminal livre que pode ser usado para reagir com os grupos OH do amido. Uma vez que os grupos NCO do MDI são idênticos, algum MDI poderá ser dissubstituído e outros poderão não reagir. A reação abaixo reflete uma situação não estatística ideal.

Figura 8. 1 Reação do álcool furfurílico com o 4,4'-difênil metano diisocianato na proporção molar 1:1, mostrando o produto preferencial.

O espectro de ^1H RMN do produto da reação de AF-MDI (Figura 8. 2) confirmou a ocorrência da estrutura esperada (Figura 8. 1), com o aparecimento do pico para o próton $-\text{NH}$ do grupo uretano em 9,7 ppm. Os outros picos foram atribuídos aos prótons do furano em 7,58 (H5), 6,4 (H4), e 6,42 (H3), os prótons de furfuril metileno em 5,09 ppm, os prótons aromáticos do MDI em 7,10 e 7,35 ppm e, finalmente, os prótons de metileno do MDI em 3,97 ppm.

Figura 8. 2 Espectros ^1H RMN do produto da reação entre o álcool furfurílico e o 4,4'-difênilmetano diisocianato (AF-MDI)

O espectro de infravermelho na Figura 8. 3 também confirmou o sucesso da reação pela presença de bandas características do uretano em 3298 (N-H), 1728 (C=O) e 1536 cm^{-1} (C-N-H), em comparação com espectro do isocianato não reagido com uma banda característica do NCO em 2272 cm^{-1} .

Figura 8. 3 Espectro de FTIR do (a) amido desestruturado (b) AF-MDI (c) AF-MDI-g-amido

8.2.2 – Graftização do Amido em solução (AF-MDI-g-amido)

O AF-MDI-g-amido foi preparado em uma solução de DMSO e a reação idealizada no sistema está descrita na Figura 8. 4, o produto da reação foi então caracterizado por FTIR (Figura 8. 3(c)) e ^1H RMN. O espectro de FTIR demonstrou claramente o desaparecimento da absorção do grupo NCO, sugerindo a ocorrência da graftização do amido. O espectro de ^1H RMN também confirmou a graftização, uma vez que a área do pico correspondente ao NH do uretano (9,71 ppm) aumenta em relação à área do pico H5 do furano em 7,58 ppm.

Figura 8. 4 Reação do AF-MDI com o amido

8.2.3 – Amido reticulado e sua reversão em solução

A reticulação do AF-MDI-g-amido pela reação Diels-Alder com 1,1'-(metileno-4,1-fenileno)bismaleimida (BMI) idealmente ocorre conforme ilustrado na Figura 8. 5. A reticulação foi confirmada por espectroscopia de ^1H RMN e através da análise da viscosidade em função do tempo de reação. Por meio dos espectros de FTIR não foi possível notar alguma alteração. O espectro de RMN mostrou uma diminuição na intensidade do pico de H5 do furano, confirmando a formação do aduto (Laita *et al.*, 1997), conforme apresentado na

Figura 8. 6. A diminuição do pico foi de aproximadamente 25 % após condicionamento da amostra a 60 °C por 210 h. Neste momento, foi observado que a viscosidade da solução no tubo de RMN tinha aumentado de tal modo que a solução não mais fluía no tubo. Quando a mostra no tubo de RMN foi aquecida a 120 °C, uma reversão quase completa da reação foi observada após 5 h, e a proporção residual de aduto foi estimada em apenas 4 % remanescente, baseado na variação da área do pico do H5.

Figura 8. 5 Reação DA e retro-DA entre o amido modificado com furano e a BMI

Figura 8. 6 Espectro ^1H RMN do amido modificado com furano depois de 210 h a 60°C na presença de BMI

A evolução da reação de reticulação através da reação-DA e a reversão dada pela reação retro-DA, foram monitoradas através de medidas de viscosidade da solução em DMSO, dos reagentes AF-MDI-g-amido e BMI em um viscosímetro tubular com esfera.

A Figura 8. 7 mostra a variação da viscosidade em função do tempo de reação. A 60 °C a viscosidade aumenta com o aumento do tempo de reação até um ponto em que ocorre a formação de um gel e a esfera fica imobilizada no tubo do viscosímetro. Posteriormente o tubo foi aquecido a 120 °C e foi observado um decréscimo acentuado na viscosidade da solução, o que confirma a ocorrência da reação retro-DA, além de demonstrar que a retro-DA é muito mais rápida que a reação DA.

Figura 8. 7 À esquerda: viscosidade por tempo de reação do AF-MDI-g-amido e BMI em DMSO a 60 °C (-▷-) seguido de aquecimento a 120 °C(▼); à direita: Imagens do viscosímetro de esfera em três estágios, (I) momento inicial da reação, (II) formação do gel depois de 9 dias a 60 °C e (III) depois da reação retro-DA a 120 °C/5 h.

8.2.4 – O Amido Termoplástico com Reticulação Termorreversível (TR-CTPS)

O TR-CTPS extrudado apresentou-se na forma de um ‘macarrão’ castanho claro, opaco e homogêneo, enquanto o TPS comum é um material translúcido e claro (Figura 8. 8). Outra diferença significativa observada foi que o material modificado, mesmo logo após resfriamento era mais rígido do que o TPS não modificado.

Testes de solubilidade da TPS modificado e não modificado, realizados para avaliar a eficácia de ligação cruzada, foram ensaiados em DMSO e água (a temperatura ambiente e 60 °C) e mostraram que o extrudado de BMI-AF-MDI-g-amido é insolúvel em ambos solventes, DMSO e água, enquanto que o TPS foi rapidamente dissolvido em DMSO e desintegrou-se em água. A Figura 8. 8 mostra as amostras antes e depois dos testes de solubilidade.

	Amostra extrudada	Amostra inicial para testes de solubilidade	24 h em DMSO a 25°C	24 h em água a 25°C	24 h em água a 60°C
TR-CTPS
TPS

Figura 8. 8 Testes de solubilidade do TR-CTPS (marrom) e do TPS (branco) extrudado em formato de macarrão ou amostras moídas e condicionadas em água a 25 °C, em água a 60 °C e em DMSO a 25 °C

8.2.5 – Remoldagem do TR-CTPS

O reprocessamento do TR-CTPS foi confirmado por prensagem a quente a 140 °C, que transformou facilmente as hastes rígidas do ‘macarrão’ em placas retangulares, como pode ser visto na Figura 8. 9, o que confirma que a reticulação é reversível pois permitiu que o material fluísse no molde.

Figura 8. 9 Amido termoplástico com reticulação termorreversível extrudado na forma cilíndrica antes e depois do reprocessamento por prensagem a quente a 140 °C e 2 ton, adquirindo formato retangular

8.2.6 – Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) das amostras de TPS e TR-CTPS são apresentadas na Figura 8. 10. A perda de massa inicial até 150 °C é muito semelhante em ambas as curvas e se dá principalmente devido à perda de umidade. Depois disso, uma diferença significativa na taxa de perda de massa entre o TPS não reticulado e o TR-CTPS é evidente, uma vez que a massa do TPS continuou a cair, provavelmente devido à perda de glicerol, enquanto o TR-CTPS mostrou um perfil mais estável, o que sugere que o glicerol também reagiu

(parcialmente) com o monoisocianato AF-MDI. A temperatura de início de degradação foi a mesma para os dois materiais e próximo a 300 °C, embora a perda de massa correspondente a este ponto tenha sido significativamente diferente, com 25 % de perda para o TPS e apenas 13 % para o TR-CTPS. Estes resultados mostram, como esperado, que o material reticulado foi termicamente mais estável do que o amido termoplástico normal. À medida que a taxa de aquecimento utilizada foi bastante elevada (10 °C/min), não houve tempo para que a reação de retro-DA ocorresse e o comportamento do material pode ser considerado similar a um polímero reticulado convencional.

Figura 8. 10 Curvas termogravimétricas do TPS (---) e do TR-CTPS(—)

8.2.7 – Propriedades Dinâmico-Mecânicas

As análises de DMA foram iniciadas à temperatura ambiente, uma vez que, quando resfriada a temperaturas mais baixas, a amostra de TR-CTPS apresentou trincas superficiais. As curvas de DMA para o módulo de armazenamento são mostradas na Figura 8.11 para o TPS e o TR-CTPS. Enquanto o TPS apresentou comportamento elástico desde o início, TR-CTPS se mostrou rígido e frágil, apresentando um módulo superior ao longo de toda a faixa de temperatura investigada. O TR-CTPS exibiu um platô vítreo até 145 °C, enquanto que o módulo do TPS caiu continuamente. A retro-DA foi evidenciada pela diminuição acentuada do módulo de TR-CTPS a 145 °C.

Figura 8.11 DMA das amostras de (a) TR-CTPS prensado e (b) TPS

8.3 – Conclusão

A reação química de ‘click’ foi aplicada nesse estudo através da reação Diels-Alder e retro-DA. Foi possível a modificação do TPS tanto em solução quanto por extrusão reativa. A ocorrência da reação-DA e retro-DA via extrusão reativa abordada no estudo é muito relevante, já que possibilita a produção de adutos DA em maiores quantidades, dado pela desvantagem desta reação em solução, modificação ou sínteses de outros polímeros abordados em outros trabalhos e limitadas pelos seus baixos rendimentos. A confirmação do comportamento termorreversível do amido também foi abordada no estudo por meio das caracterizações químicas, físicas e mecânicas. Além da propriedade termorreversível, o amido termoplástico com reticulação reversível (TR-CTPS) apresentou propriedades superiores e distintas do amido termoplástico comum (TPS), como maior estabilidade térmica e menor hidrofilicidade, propriedades críticas e limitantes na aplicação do TPS. A criação do amido termoplástico com reticulação termorreversível abre o caminho para novas aplicações promissoras para os materiais à base de amido.

CONCLUSÃO FINAL

Nesta Tese foram investigadas algumas frentes relevantes para o desenvolvimento de materiais a base de amido termoplástico, abordando o estudo da modificação do amido com ácido cítrico, utilização de agentes neutralizantes para estabilização de composições de amido termoplástico modificadas com ácido cítrico, estudo do processo de modificação do amido com ácido cítrico e um diisocianato por meio da despolimerização e repolimerização, estudo de blendas de amido termoplástico (TPS) com poli(butileno adipato-tereftalato) (PBAT) e poli(ácido láctico) (PLA) e o estudo da modificação do amido com grupos furânicos para a produção de um material termorreversível.

Nos estudos envolvendo o processamento com ácido cítrico (AC), foi possível concluir que não ocorrem reações de esterificação do amido durante o processamento por extrusão reativa. O efeito do ácido cítrico se dá somente sobre a massa molar e a polidispersividade do amido termoplástico, facilitando o processo durante a extrusão reativa, uma vez que diminui a viscosidade do fundido e melhora o aspecto final do material. A utilização da ureia foi eficaz como agente neutralizante, possibilitando a estabilização de misturas de TPS processadas com ácidos orgânicos. O uso do ácido cítrico e o 4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI) na modificação do amido, aumentou seu potencial de aplicação mesmo em baixas concentrações dado pela diminuição da sua hidrofilicidade, aumento muito significativo nas propriedades mecânicas. A estratégia da despolimerização/repolimerização se mostrou mais eficiente em processos isolados (método II), então o TPS modificado com MDI e AC em duas etapas de extrusão reativa é uma nova alternativa para explorar o amido e expandir suas aplicações.

Os estudos das blendas de TPS modificado com PBAT revelaram um aumento da homogeneidade das blendas na presença de ácido cítrico, e foi observado que a variação da concentração de MDI altera o perfil da fase dispersa de PBAT. Consequentemente, o módulo elástico das blendas (na presença de AC e MDI), sua resistência mecânica e alongamento foram muito superiores às propriedades mecânicas do TPS puro. As blendas de amido termoplástico e PLA na presença de ácido cítrico e MDI em baixas concentrações apresentaram limite de resistência à tração e módulo de Young superiores ao TPS.

O processo de modificação do amido termoplástico que permite a sua reticulação de forma termorreversível (TR-CTPS) foi bem sucedido tanto em solução quanto por extrusão reativa. A ocorrência da reação-DA e retro-DA via extrusão reativa é inédita e muito

relevante, já que possibilita a produção de adutos DA em maiores quantidades, dado pela desvantagem desta reação em solução, modificação ou sínteses de outros polímeros abordados em outros trabalhos e limitadas pelos seus baixos rendimentos. Além da propriedade termorreversível, o TR-CTPS apresentou propriedades superiores e distintas do amido termoplástico comum (TPS), como maior estabilidade térmica e menor hidrofilicidade, propriedades críticas e limitantes na aplicação do TPS. A criação do amido termoplástico com reticulação termorreversível abre o caminho para novas aplicações promissoras para os materiais à base de amido.

O trabalho gerou contribuições inéditas e relevantes no contexto da modificação e aplicação do amido, por meio de várias estratégias envolvendo extrusão reativa e modificação química para a produção de materiais termorreversíveis, empregando agentes modificadores em baixas concentrações e de baixo custo.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Baseado nos estudos apresentados, a continuidade do trabalho é imprescindível, pois apesar dos objetivos do trabalho terem se cumprido, durante o estudo de doutoramento novas questões antes impensadas foram surgindo e merecem maior atenção. Como exemplo, o estudo de novos plastificantes faz-se necessário na substituição do glicerol com o intuito de utilizar um poliol menos reagente para então aumentar a probabilidade de reação dos agentes modificantes com o amido e uma menor interação com o plastificante.

O estudo da produção de blendas principalmente de TPS/PBAT, que apresentaram propriedades superiores ao amido termoplástico puro, pode ser continuado com o intuito de estudar novas concentrações de agentes modificantes e outras variáveis. Além disso, um estudo das propriedades de biodegradabilidade das blendas produzidas seria interessante.

A produção do amido termoplástico termorreversível abriu inúmeras possibilidades, no sentido de que o amido poderia ser aplicado como um material rígido com possibilidade de reprocessamento e no sentido de que o agente modificante AF-MDI produzido no trabalho pode ser aplicado na modificação de outros materiais, qualquer material orgânico que possua grupos hidroxilas em sua estrutura, como exemplo, a celulose e a borracha natural. Além disso, o potencial comprovado no estudo da ocorrência da reação-DA via extrusão reativa, possibilitando a produção de novos materiais termorreversíveis em grandes quantidades um fator limitante na maioria dos trabalhos na área.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AILA-SUAREZ, S., PALMA-RODRIGUEZ, H.M., RODRIGUEZ-HERNANDEZ, A.I., HERNANDEZ-URIBE, J.P., BELLO-PEREZ, L.A. & VARGAS-TORRES, A. (2013) Characterization of films made with chayote tuber and potato starches blending with cellulose nanoparticles. *Carbohydrate Polymers* **98**, 102–107.
- ALLINGER, N.L. (1978) *Química Organica*. Ed. Guanabara Dois.
- AMASS, W., AMASS, A. & TIGHE, B. (1998) A review of biodegradable polymers: Uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies. *Polymer International* **47**, 89–144.
- AMINABHAVI, T., BALUNDGI, R. & CASSIDY, P. (1990) A Review on Biodegradable Plastics. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* **29**, 235–262.
- AOUADA, F.A., MATTOSO, L.H.C. & LONGO, E. (2011) New strategies in the preparation of exfoliated thermoplastic starch–montmorillonite nanocomposites. *Industrial Crops and Products* **34**, 1502–1508.
- ARVANITOYANNIS, I. & BILIADERIS, C.G. (1999) Physical properties of polyol-plasticized edible blends made of methyl cellulose and soluble starch. *Carbohydrate Polymers* **38**, 47–58.
- ARVANITOYANNIS, I.S. (1999) Totally and Partially Biodegradable Polymer Blends Based on Natural and Synthetic Macromolecules: Preparation, Physical Properties, and Potential as Food Packaging Materials. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews* **39**, 205–271.
- ASTM D6400-12 (2012) Specification for Labeling of Plastics Designed to be Aerobically Composted in Municipal or Industrial Facilities. ASTM International.
- ATWELL, W., HOOD, L., LINEBACK, D., VARRIANOMARSTON, E. & ZOBEL, H. (1988) The Terminology and Methodology Associated with Basic Starch Phenomena. *Cereal Foods World* **33**, 306 – &.
- AVEROUS, L. (2004) Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: A review. *Journal of Macromolecular Science-Polymer Reviews* **C44**, 231–274.
- BASTIOLLI, C., LOMBI, R., BELLOTI, V. & RALLIS, A. (1994) Expanded articles of biodegradable plastics materials and a method for their production.
- BASTOS, D.C., SANTOS, A.E.F., DA FONSECA, M.D. & SIMÃO, R.A. (2013) Inducing surface hydrophobization on cornstarch film by SF6 and HMDSO plasma treatment. *Carbohydrate Polymers* **91**, 675–681.
- BAUD, B., COLONNA, P., DELLA VALLE, G. & ROGER, P. (1999) Macromolecular degradation of extruded starches measured by HPSEC-MALLS. In *Biopolymer Science: Food and Non Food Applications* (eds P. COLONNA & S. GUILBERT), pp. 217–221.

- BELGACEM, M.N. & GANDINI, A. (2011) *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. Elsevier.
- BEREK, D. (2010) Size exclusion chromatography - A blessing and a curse of science and technology of synthetic polymers. *Journal of Separation Science* **33**, 315–335.
- BERGMAN, S.D. & WUDL, F. (2008) Mendable polymers. *Journal of Materials Chemistry* **18**, 41–62.
- BERGO, P., SOBRAL, P.J.A., GUEVARA, V.C.I. & VADALA, A.C.S. (2010) Semi Crystalline Behaviour of Cassava Starch Films Plasticized with Glycerol. In *Advanced Materials Forum V, Pt 1 and 2* (eds L.G. ROSA & F. MARGARIDO), pp. 745–752.
- BERZIN, F., TARA, A., TIGHZERT, L. & VERGNES, B. (2010) Importance of Coupling Between Specific Energy and Viscosity in the Modeling of Twin Screw Extrusion of Starchy Products. *Polymer Engineering and Science* **50**, 1758–1766.
- BLANSHARD, J.M.V (1987) Starch granule structure and function: a physicochemical approach. In *Starch: Properties and Potential* pp. 16–54. John Wiley & Sons.
- BOONPRASITH, P., WOOTHIKANOKKHAN, J. & NIMITSIRIWAT, N. (2013) Mechanical, thermal, and barrier properties of nanocomposites based on poly(butylene succinate)/thermoplastic starch blends containing different types of clay. *Journal of Applied Polymer Science* **130**, 1114–1123.
- BRADSHAW, I.J. & KENNEDY, J.F. (1985) *Starch: Chemistry and technology*, 2nd edition edited by R. L. Whistler, J. N. BeMiller and E. F. Paschall, Academic Press, Orlando, Florida, 1984. pp. 736, price £53.00. ISBN 0-12-746270-8. *British Polymer Journal* **17**, 377–378.
- BROWN, S.B. & ORLANDO, C.M. (1988) Reactive extrusion. *Wiley-Interscience, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. **14**, 169–189.
- BULÉON, A., COLONNA, P., PLANCHOT, V. & BALL, S. (1998) Starch granules: structure and biosynthesis. *International Journal of Biological Macromolecules* **23**, 85–112.
- CAHN, J. & HILLIARD, J. (1958) Free Energy of a Nonuniform System .1. Interfacial Free Energy. *Journal of Chemical Physics* **28**, 258–267.
- CALLSTROM MR, BEDNARSKI MD & GRUBER PR (1992) New polymer-linker-protein cpds.[with polymer and/or linker contg. hydroxy gps. to stabilise protein in hostile environment.
- CAMPOS, A., MARCONCINI, J.M., IMAM, S.H., KLAMCZYNSKI, A., ORTIS, W.J., WOOD, D.H., WILLIAMS, T.G., MARTINS-FRANCHETTI, S.M. & MATTOSO, L.H.C. (2012) Morphological, mechanical properties and biodegradability of biocomposite thermoplastic starch and polycaprolactone reinforced with sisal fibers. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* **31**, 573–581.
- CAMPOS, A., MARCONCINI, J.M., MARTINS-FRANCHETTI, S.M. & MATTOSO, L.H.C. (2012) The influence of UV-C irradiation on the properties of thermoplastic starch and

- polycaprolactone biocomposite with sisal bleached fibers. *Polymer Degradation and Stability* **97**, 1948–1955.
- CANADELL, J., FISCHER, H., DE WITH, G. & VAN BENTHEM, R.A.T.M. (2010) Stereoisomeric effects in thermo-remendable polymer networks based on Diels–Alder crosslink reactions. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **48**, 3456–3467.
- CANARY, S. & STEVENS, M. (1992) Thermally Reversible Cross-Linking of Polystyrene Via the Furan-Maleimide Diels-Alder Reaction. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **30**, 1755–1760.
- CANCHÉ-ESCAMILLA, G., CANCHÉ-CANCHÉ, M., DUARTE-ARANDA, S., CÁCERES-FARFÁN, M. & BORGES-ARGÁEZ, R. (2011) Mechanical properties and biodegradation of thermoplastic starches obtained from grafted starches with acrylics. *Carbohydrate Polymers* **86**, 1501–1508.
- CARR, M. (1994) Preparation of Cationic Starch Containing Quaternary Ammonium Substituents by Reactive Twin-Screw Extrusion Processing. *Journal of Applied Polymer Science* **54**, 1855–1861.
- CARR, M., KIM, S., YOON, K. & STANLEY, K. (1992) Graft-Polymerization of Cationic Methacrylate, Acrylamide, and Acrylonitrile Monomers Onto Starch by Reactive Extrusion. *Cereal Chemistry* **69**, 70–75.
- CARVALHO, A.J.F. (2008) Chapter 15 - Starch: Major Sources, Properties and Applications as Thermoplastic Materials. In *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources* (eds MOHAMED NACEUR BELGACEM & ALESSANDRO GANDINI), pp. 321–342. Elsevier, Amsterdam.
- CARVALHO, A.J.F., CURVELO, A.A.S. & GANDINI, A. (2005) Surface chemical modification of thermoplastic starch: reactions with isocyanates, epoxy functions and stearyl chloride. *Industrial Crops and Products* **21**, 331–336.
- CARVALHO, A.J.F., ZAMBON, M.D., DA SILVA CURVELO, A.A. & GANDINI, A. (2005) Thermoplastic starch modification during melt processing: Hydrolysis catalyzed by carboxylic acids. *Carbohydrate Polymers* **62**, 387–390.
- CARVALHO, A.J., JOB, A., ALVES, N., CURVELO, A.A. & GANDINI, A. (2003) Thermoplastic starch/natural rubber blends. *Carbohydrate Polymers* **53**, 95–99.
- CASSAGNAU, P., BOUNOR-LEGARE, V. & FENOUILLOT, F. (2007) Reactive processing of thermoplastic polymers: A review of the fundamental aspects. *International Polymer Processing* **22**, 218–258.
- CASSIDY, P. & AMINABHAVI, T. (1981) Enhanced Environmental Degradation of Plastics. *Journal of Macromolecular Science-Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics* **C21**, 89–133.
- CATIVIELA, C., GARCIA, J.I., MAYORAL, J.A. & SALVATELLA, L. (1996) Modelling of solvent effects on the Diels-Alder reaction. *Chemical Society Reviews* **25**, 209 – &.

- CERCLÉ, C., SARAZIN, P. & FAVIS, B.D. (2013) High performance polyethylene/thermoplastic starch blends through controlled emulsification phenomena. *Carbohydrate Polymers* **92**, 138–148.
- CHABRAT, E., ABDILLAHI, H., ROUILLY, A. & RIGAL, L. (2012) Influence of citric acid and water on thermoplastic wheat flour/poly(lactic acid) blends. I: Thermal, mechanical and morphological properties. *Industrial Crops and Products* **37**, 238–246.
- CHANDRA, R. & RUSTGI, R. (1998) Biodegradable polymers. *Progress in Polymer Science* **23**, 1273–1335.
- CHANG, D., ABBAS, S., HAYAT, K., XIA, S., ZHANG, X., XIE, M. & KIM, J.M. (2010) Encapsulation of ascorbic acid in amorphous maltodextrin employing extrusion as affected by matrix/core ratio and water content. *International Journal of Food Science and Technology* **45**, 1895–1901.
- CHAROENKUL, N., UTTAPAP, D., PATHIPANAWAT, W. & TAKEDA, Y. (2006) Simultaneous determination of amylose content & unit chain distribution of amylopectins of cassava starches by fluorescent labeling/HPSEC. *Carbohydrate Polymers* **65**, 102–108.
- CHAUDHARY, A.L., TORLEY, P.J., HALLEY, P.J., MCCAFFERY, N. & CHAUDHARY, D.S. (2009) Amylose content and chemical modification effects on thermoplastic starch from maize – Processing and characterisation using conventional polymer equipment. *Carbohydrate Polymers* **78**, 917–925.
- CHEN, G.G.-Q. (2009) *Plastics from Bacteria: Natural Functions and Applications*. Springer.
- CHEN, G.-Q. & PATEL, M.K. (2012) Plastics Derived from Biological Sources: Present and Future: A Technical and Environmental Review. *Chemical Reviews* **112**, 2082–2099.
- CHEN, M.-H. & BERGMAN, C.J. (2007) Method for determining the amylose content, molecular weights, and weight- and molar-based distributions of degree of polymerization of amylose and fine-structure of amylopectin. *Carbohydrate Polymers* **69**, 562–578.
- CHEN, X., DAM, M.A., ONO, K., MAL, A., SHEN, H., NUTT, S.R., SHERAN, K. & WUDL, F. (2002) A Thermally Re-mendable Cross-Linked Polymeric Material. *Science* **295**, 1698–1702.
- CHEREMISINOFF, N.P. (1989) *Handbook of Polymer Science and Technology*. CRC Press.
- COLLINS, W.D. (1954) A note on Stokes's stream-function for the slow steady motion of viscous fluid before plane and spherical boundaries. *Mathematika* **1**, 125–130.
- COLOM, X., CARRASCO, F., PAGÈS, P. & CAÑAVATE, J. (2003) Effects of different treatments on the interface of HDPE/lignocellulosic fiber composites. *Composites Science and Technology* **63**, 161–169.
- COLTHUP, N.B., DALY, L.H. & WIBERLEY, S.E. (1990) *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*. Academic Press.

- CURVELO, A.A., DE CARVALHO, A.J. & AGNELLI, J.A. (2001) Thermoplastic starch–cellulosic fibers composites: preliminary results. *Carbohydrate Polymers* **45**, 183–188.
- DAI, H., CHANG, P.R., PENG, F., YU, J. & MA, X. (2009) N-(2-Hydroxyethyl)formamide as a new plasticizer for thermoplastic starch. *Journal of Polymer Research* **16**, 529–535.
- DAI, H., CHANG, P.R., YU, J. & MA, X. (2008) N,N-Bis(2-hydroxyethyl)formamide as a New Plasticizer for Thermoplastic Starch. *Starch-Starke* **60**, 676–684.
- DANIELS, D.R. & DONALD, A.M. (2003) An improved model for analyzing the small angle x-ray scattering of starch granules. *Biopolymers* **69**, 165–175.
- DELLA VALLE, G., BOCHE, Y., COLONNA, P. & VERGNES, B. (1995) The extrusion behaviour of potato starch. *Carbohydrate Polymers* **28**, 255–264.
- DELLA VALLE, G., BULEON, A., CARREAU, P.J., LAVOIE, P.A. & VERGNES, B. (1998) Relationship between structure and viscoelastic behavior of plasticized starch. *Journal of Rheology* **42**, 507–525.
- DONOVAN, J. (1979) Phase-Transitions of the Starch-Water System. *Biopolymers* **18**, 263–275.
- DORGAN, J.R., LEHERMEIER, H.J., PALADE, L.I. & CICERO, J. (2001) Polylactides: Properties and prospects of an environmentally benign plastic from renewable resources. *Macromolecular Symposia* **175**, 55–66.
- DRUMRIGHT, R.E., GRUBER, P.R. & HENTON, D.E. (2000) Polylactic acid technology. *Advanced Materials* **12**, 1841–1846.
- DU, P., WU, M., LIU, X., ZHENG, Z., WANG, X., JONCHERAY, T. & ZHANG, Y. (2014) Diels-Alder-Based Crosslinked Self-Healing Polyurethane/Urea from Polymeric Methylene Diphenyl Diisocyanate. *Journal of Applied Polymer Science* **131**.
- EBNESAJJAD, S. (2013) *Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics: Properties, Processing and Applications*. William Andrew.
- EDEN, A. & KALANTAROV, V.K. (2007) 3D convective Cahn-Hilliard equation. *Communications on Pure and Applied Analysis* **6**, 1075–1086.
- ESPIGULE, E., PUIGVERT, X., VILASECA, F., ALBERTO MENDEZ, J., MUTJE, P. & GIRONES, J. (2013) Thermoplastic Starch-based Composites Reinforced with Rape Fibers: Water Uptake and Thermomechanical Properties. *Bioresources* **8**, 2620–2630.
- EVANS, J. & SIKDAR, S. (1990) Biodegradable Plastics - an Idea Whose Time Has Come. *Chemtech* **20**, 38–42.
- FANG, Y., WANG, L., LI, D., LI, B., BHANDARI, B., CHEN, X.D. & MAO, Z. (2008) Preparation of crosslinked starch microspheres and their drug loading and releasing properties. *Carbohydrate Polymers* **74**, 379–384.
- FERNANDO, S., ADHIKARI, S., CHANDRAPAL, C. & MURALI, N. (2006) Biorefineries: Current status, challenges, and future direction. *Energy & Fuels* **20**, 1727–1737.

- FERREIRA AM (2011) Estudo de Composições de Amido Termoplástico: Extrusão Reativa e Nanocompósitos com Microfibrilas de Celulose. dissertação de mestrado, Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba.
- FLAMME, W., JURGENS, H. & JANSEN, G. (1994) Quantitative-Determination of Amylose and Amylopectin in Starches by Hplc with DmsO as Solvent and Eluant. *American Laboratory* **26**, 29 – &.
- FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (2012) *FAO Statistical Yearbook 2012*.
- FORSSELL, P.M., MIKKILA, J.M., MOATES, G.K. & PARKER, R. (1997) Phase and glass transition behaviour of concentrated barley starch-glycerol-water mixtures, a model for thermoplastic starch. *Carbohydrate Polymers* **34**, 275–282.
- FREDRIKSSON, H., SILVERIO, J., ANDERSSON, R., ELIASSON, A.C. & AMAN, P. (1998) The influence of amylose and amylopectin characteristics on gelatinization and retrogradation properties of different starches. *Carbohydrate Polymers* **35**, 119–134.
- FROST, K., BARTHES, J., KAMINSKI, D., LASCARIS, E., NIERE, J. & SHANKS, R. (2011) Thermoplastic starch–silica–polyvinyl alcohol composites by reactive extrusion. *Carbohydrate Polymers* **84**, 343–350.
- FUKUSHIMA, K., RASYIDA, A. & YANG, M.-C. (2013a) Characterization, degradation and biocompatibility of PBAT based nanocomposites. *Applied Clay Science* **80-81**, 291–298.
- FUKUSHIMA, K., RASYIDA, A. & YANG, M.-C. (2013b) Biocompatibility of organically modified nanocomposites based on PBAT. *Journal of Polymer Research* **20**.
- FUKUSHIMA, K., WU, M.-H., BOCCHINI, S., RASYIDA, A. & YANG, M.-C. (2012) PBAT based nanocomposites for medical and industrial applications. *Materials Science and Engineering: C* **32**, 1331–1351.
- GABORIEAU, M. & CASTIGNOLLES, P. (2011) Size-exclusion chromatography (SEC) of branched polymers and polysaccharides. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **399**, 1413–1423.
- GALLIARD, T. (1987) *Starch: Properties and Potential*. Elsevier.
- GANDINI, A. (2010) Furans as offspring of sugars and polysaccharides and progenitors of a family of remarkable polymers: a review of recent progress. *Polymer Chemistry* **1**, 245–251.
- GANDINI, A. (2013) The furan/maleimide Diels–Alder reaction: A versatile click–unclick tool in macromolecular synthesis. *Progress in Polymer Science* **38**, 1–29.
- GANDINI, A. & BELGACEM, M.N. (1997) Furans in polymer chemistry. *Progress in Polymer Science* **22**, 1203–1379.
- GARCIA, P.S., EIRAS GROSSMANN, M.V., YAMASHITA, F., MALI, S., DALL’ANTONIA, L.H. &

- BARRETO, W.J. (2011) Citric Acid as Multifunctional Agent in Blowing Films of Starch/Pbat. *Quimica Nova* **34**, 1507–U366.
- GARCIA, P.S., GROSSMANN, M.V.E., SHIRAI, M.A., LAZARETTI, M.M., YAMASHITA, F., MULLER, C.M.O. & MALI, S. (2014) Improving action of citric acid as compatibiliser in starch/polyester blown films. *Industrial Crops and Products* **52**, 305–312.
- GARLOTTA, D. (2001) A literature review of poly(lactic acid). *Journal of Polymers and the Environment* **9**, 63–84.
- GAUDIN, S., LOURDIN, D., LE BOTLAN, D., ILARI, J.L. & COLONNA, P. (1999) Plasticisation and mobility in starch-sorbitol films. *Journal of Cereal Science* **29**, 273–284.
- GILBERT, R.G. (2011) Size-separation characterization of starch and glycogen for biosynthesis-structure-property relationships. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **399**, 1425–1438.
- GIRONÈS, J., LÓPEZ, J.P., MUTJÉ, P., CARVALHO, A.J.F., CURVELO, A.A.S. & VILASECA, F. (2012) Natural fiber-reinforced thermoplastic starch composites obtained by melt processing. *Composites Science and Technology* **72**, 858–863.
- GIRONÈS, J., PIMENTA, M.T.B., VILASECA, F., DE CARVALHO, A.J.F., MUTJÉ, P. & CURVELO, A.A.S. (2007) Blocked isocyanates as coupling agents for cellulose-based composites. *Carbohydrate Polymers* **68**, 537–543.
- GOUSSE, C., GANDINI, A. & HODGE, P. (1998) Application of the Diels-Alder reaction to polymers bearing furan moieties. 2. Diels-Alder and retro-Diels-Alder reactions involving furan rings in some styrene copolymers. *Macromolecules* **31**, 314–321.
- GRASSELLI, M., SCHIMPERNA, G., SEGATTI, A. & ZELIK, S. (2009) On the 3D Cahn-Hilliard equation with inertial term. *Journal of Evolution Equations* **9**, 371–404.
- GRIFFIN, G. (1994) Starch Polymer Blends. *Polymer Degradation and Stability* **45**, 241–247.
- GRUBER, P., HALL, E., KOLSTAD, J., IWAN, M., BENSON, R. & BORCHARDT, R. (1993) Continuous prodn. of poly:lactide polymers from lactic acid|by removing water or solvent carrier to concentrate lactic acid feed then polymerising to low mol.wt. prepolymer which is fed to reactor contg. catalyst.
- GRUBER PR, BENSON RD, IWEN ML & HALL ES (1992) L- or D-lactide prepn.|for use as bio-degradable prod. suitable as cost-competitive replacement for petrochemical-based polymers.
- HABLOT, E., DEWASTHALE, S., ZHAO, Y., ZHIGUAN, Y., SHI, X., GRAIVER, D. & NARAYAN, R. (2013) Reactive extrusion of glycerylated starch and starch–polyester graft copolymers. *European Polymer Journal* **49**, 873–881.
- HALLEY, P. & AVEROUS, L.R. (2014) *Starch Polymers: From Genetic Engineering to Green Applications*. Newnes.
- HANCOCK, R.D. & TARBET, B.J. (2000) The other double helix - The fascinating chemistry of

- starch. *Journal of Chemical Education* **77**, 988–992.
- HIETALA, M., MATHEW, A.P. & OKSMAN, K. (2013) Bionanocomposites of thermoplastic starch and cellulose nanofibers manufactured using twin-screw extrusion. *European Polymer Journal* **49**, 950–956.
- HOFFMANN H, STIEHL J & HOPPE D (1998) Polyester film for lamination with metal plates|is based on 2 copolyesters, especially of aliphatic di:ol(s) and aromatic di:carboxylic acids, useful for sealing edge of board, lath or chipboard, with specified softening point and viscosity and short open time.
- HUNEAULT, M.A. & LI, H. (2007) Morphology and properties of compatibilized polylactide/thermoplastic starch blends. *Polymer* **48**, 270–280.
- HUNEAULT, M.A. & LI, H. (2012) Preparation and properties of extruded thermoplastic starch/polymer blends. *Journal of Applied Polymer Science* **126**, E96–E108.
- IMBERTY, A., CHANZY, H., PEREZ, S., BULEON, A. & TRAN, V. (1988) The Double-Helical Nature of the Crystalline Part of α -Starch. *Journal of Molecular Biology* **201**, 365–378.
- IMBERTY, A. & PEREZ, S. (1988) A Revisit to the 3-Dimensional Structure of B-Type Starch. *Biopolymers* **27**, 1205–1221.
- INNOCENTINI-MEI, L.H., BARTOLI, J.R. & BALLIERI, R.C. (2003) Mechanical and thermal properties of poly(3-hydroxybutyrate) blends with starch and starch derivatives. *Macromolecular Symposia* **197**, 77–87.
- JUN, C.L. (2000) Reactive blending of biodegradable polymers: PLA and starch. *Journal of Polymers and the Environment* **8**, 33–37.
- KALAMBUR, S.B. & RIZVI, S.S. (2004) Starch-based nanocomposites by reactive extrusion processing. *Polymer International* **53**, 1413–1416.
- KAMM, B. & KAMM, M. (2004) Principles of biorefineries. *Applied Microbiology and Biotechnology* **64**, 137–145.
- KIING, S.C., DZULKEFLY, K. & YIU, P.H. (2013) Characterization of Biodegradable Polymer Blends of Acetylated and Hydroxypropylated Sago Starch and Natural Rubber. *Journal of Polymers and the Environment* **21**, 995–1001.
- KWART, H. & KING, K. (1968) Reverse Diels-Alder or Retrodiene Reaction. *Chemical Reviews* **68**, 415 – &.
- LAHANN, J. (2009) *Click Chemistry for Biotechnology and Materials Science*. John Wiley & Sons.
- LAITA, H., BOUFI, S. & GANDINI, A. (1997) The application of the Diels-Alder reaction to polymers bearing furan moieties .1. Reactions with maleimides. *European Polymer Journal* **33**, 1203–1211.

- LAY, G., REHM, J., STEPTO, R.F., THOMA, M., SACHETTO, J.-P., LENTZ, D.J. & SILBIGER, J. (1992) Polymer compositions containing destructurized starch. [Http://www.google.com/patents?id=jaUIAAAAEBAJ](http://www.google.com/patents?id=jaUIAAAAEBAJ) [accessed 12 March 2013].
- LEJA, K. & LEWANDOWICZ, G. (2010) Polymer Biodegradation and Biodegradable Polymers - a Review. *Polish Journal of Environmental Studies* **19**, 255–266.
- LICHTENTHALER, F.W. & PETERS, S. (2004) Carbohydrates as green raw materials for the chemical industry. *Comptes Rendus Chimie* **7**, 65–90.
- LI, G., SARAZIN, P., ORTS, W.J., IMAM, S.H. & FAVIS, B.D. (2011) Biodegradation of Thermoplastic Starch and its Blends with Poly(lactic acid) and Polyethylene: Influence of Morphology. *Macromolecular Chemistry and Physics* **212**, 1147–1154.
- LI, H., GAO, X., WANG, Y., ZHANG, X. & TONG, Z. (2013) Comparison of chitosan/starch composite film properties before and after cross-linking. *International Journal of Biological Macromolecules* **52**, 275–279.
- LIONETTO, F., MAFFEZZOLI, A., OTTENHOF, M.A., FARHAT, I.A. & MITCHELL, J.R. (2006) Ultrasonic investigation of wheat starch retrogradation. *Journal of Food Engineering* **75**, 258–266.
- LIPINSKY, E. & SINCLAIR, R. (1986) Is Lactic-Acid a Commodity Chemical. *Chemical Engineering Progress* **82**, 26–32.
- LIU, H., XIE, F., YU, L., CHEN, L. & LI, L. (2009) Thermal processing of starch-based polymers. *Progress in Polymer Science* **34**, 1348–1368.
- LIU, Y.-L., HSIEH, C.-Y. & CHEN, Y.-W. (2006) Thermally reversible cross-linked polyamides and thermo-responsive gels by means of Diels–Alder reaction. *Polymer* **47**, 2581–2586.
- LIU, Z., DONG, Y., MEN, H., JIANG, M., TONG, J. & ZHOU, J. (2012) Post-crosslinking modification of thermoplastic starch/PVA blend films by using sodium hexametaphosphate. *Carbohydrate Polymers* **89**, 473–477.
- LÓPEZ, J.P., MUTJÉ, P., CARVALHO, A.J.F., CURVELO, A.A.S. & GIRONÈS, J. (2013) Newspaper fiber-reinforced thermoplastic starch biocomposites obtained by melt processing: Evaluation of the mechanical, thermal and water sorption properties. *Industrial Crops and Products* **44**, 300–305.
- LOURDIN, D., COIGNARD, L., BIZOT, H. & COLONNA, P. (1997) Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials. *Polymer* **38**, 5401–5406.
- LUCKACHAN, G.E. & PILLAI, C.K.S. (2011) Biodegradable Polymers- A Review on Recent Trends and Emerging Perspectives. *Journal of Polymers and the Environment* **19**, 637–676.
- MANSON, J.A. (2012) *Polymer Blends and Composites*. Springer London, Limited.

- MARTIN, O., AVEROUS, L. & DELLA VALLE, G. (2003) In-line determination of plasticized wheat starch viscoelastic behavior: impact of processing. *Carbohydrate Polymers* **53**, 169–182.
- MASHLYAKOVSKIY, L., KHOMKO, E., ZAIVYI, V. & TONELLI, C. (2000) Fluoropolyethers end-capped by polar functional groups. II. Effect of catalyst and reagents concentration, solvent nature, and temperature on reaction kinetics of α,ω -bis(hydroxy)-terminated fluoropolyethers with cycloaliphatic and aromatic diisocyanates. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **38**, 2579–2602.
- MA, X., CHANG, P.R., YU, J. & STUMBORG, M. (2009) Properties of biodegradable citric acid-modified granular starch/thermoplastic pea starch composites. *Carbohydrate Polymers* **75**, 1–8.
- MA, X.F., YU, J.G. & MA, Y.B. (2005) Urea and formamide as a mixed plasticizer for thermoplastic wheat flour. *Carbohydrate Polymers* **60**, 111–116.
- MA, X.F., YU, J.G. & WAN, J.J. (2006) Urea and ethanolamine as a mixed plasticizer for thermoplastic starch. *Carbohydrate Polymers* **64**, 267–273.
- MA, X., JIAN, R., CHANG, P.R. & YU, J. (2008) Fabrication and Characterization of Citric Acid-Modified Starch Nanoparticles/Plasticized-Starch Composites. *Biomacromolecules* **9**, 3314–3320.
- MEYER, K., GÜRTLER, P. & BERNFELD, P. (1947) Structure of Amylopectin. *Nature* **160**, 900–901.
- MILADINOV, V.D. & HANNA, M.A. (2000) Starch esterification by reactive extrusion. *Industrial Crops and Products* **11**, 51–57.
- MILES, M., MORRIS, V., ORFORD, P. & RING, S. (1985) The Roles of Amylose and Amylopectin in the Gelation and Retrogradation. *Carbohydrate Research* **135**, 271–281.
- MIRANDA, V.R. (2011) Blendas de polietileno e amido termoplástico modificado. dissertação de mestrado, Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba.
- MIRANDA, V.R. & CARVALHO, A.J.F. (2011) Compatible Blends of Thermoplastic Starch and Low Density Polyethylene Compatibilized with Citric Acid. *Polimeros-Ciencia E Tecnologia* **21**, 353–360.
- MOAD, G. (2011) Chemical modification of starch by reactive extrusion. *Progress in Polymer Science* **36**, 218–237.
- MOATES, G.K., NOEL, T.R., PARKER, R. & RING, S.G. (2001) Dynamic mechanical and dielectric characterisation of amylose-glycerol films. *Carbohydrate Polymers* **44**, 247–253.
- MONDRAGÓN, M., HERNÁNDEZ, E.M., RIVERA-ARMENTA, J.L. & RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ, F.J. (2009) Injection molded thermoplastic starch/natural rubber/clay nanocomposites: Morphology and mechanical properties. *Carbohydrate Polymers* **77**, 80–86.

- DE MORAES, M.F.V. (2004) Produção e Caracterização da Blenda Polimérica Biodegradável Poli(hidroxibutirato) [PHB] / co-poliéster alifático aromático [Ecoflex®] para aplicações em embalagens. dissertação de mestrado, Unifersidade federal de Ouro Preto, Belo Horizonte.
- MOREAU, C., BELGACEM, M.N. & GANDINI, A. (2004) Recent catalytic advances in the chemistry of substituted furans from carbohydrates and in the ensuing polymers. *Topics in Catalysis* **27**, 11–30.
- MORELLI, C., BELGACEM, N., BRANCIFORTI, M.C., BRETAS, R., TORREZAN, T. & BRAS, J. (2013) Chemical modification of cellulose nanocrystals for biodegradable composite with PBAT. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **245**.
- MORTAZAVI, S., GHASEMI, I. & OROMIEHIE, A. (2013) Effect of phase inversion on the physical and mechanical properties of low density polyethylene/thermoplastic starch. *Polymer Testing* **32**, 482–491.
- MUKERJEA, R., SLOCUM, G. & ROBYT, J.F. (2007) Determination of the maximum water solubility of eight native starches and the solubility of their acidic-methanol and -ethanol modified analogues. *Carbohydrate Research* **342**, 103–110.
- AL-MULLA, A., ALFADHEL, K., QAMBAR, G. & SHABAN, H. (2013) Rheological study of recycled polypropylene-starch blends. *Polymer Bulletin* **70**, 2599–2618.
- NAGARAJAN, V., MISRA, M. & MOHANTY, A.K. (2013) New engineered biocomposites from poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) blends and switchgrass: Fabrication and performance evaluation. *Industrial Crops and Products* **42**, 461–468.
- NOSSA, T.S. & CARVALHO, A.J.F. (2011) Thermoplastics Blends of Starch Modified and Poly (lactic acid) by Reactive Extrusion. In *Thermoplastics Blends of Starch Modified and Poly (lactic acid) by Reactive Extrusion* p. 1. Gramado - RS, Brazil.
- OECD & NATIONS, F. AND A.O. OF THE U. (2009) *OECD-FAO Agricultural Outlook 2009*. OECD Publishing.
- OHKITA, T. & LEE, S.H. (2004) Effect of aliphatic isocyanates (HDI and LDI) as coupling agents on the properties of eco-composites from biodegradable polymers and corn starch. *Journal of Adhesion Science and Technology* **18**, 905–924.
- OLABIS, O. (2012) *Polymer-Polymer Miscibility*. Elsevier.
- OLIVATO, J.B., GROSSMANN, M.V.E., YAMASHITA, F., EIRAS, D. & PESSAN, L.A. (2012) Citric acid and maleic anhydride as compatibilizers in starch/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends by one-step reactive extrusion. *Carbohydrate Polymers* **87**, 2614–2618.
- PARK, H.Y., KIM, S.S., KIM, S.G. & SEO, K.H. (2012) Modification of Physical Properties of PBAT by Using TPS. In *Modification of Physical Properties of PBAT by Using TPS* pp. 67–71. IPCBEE, Singapore.

- POUTANEN, K. & FORSSELL, P. (1996) Modification of starch properties with plasticizers. *Trends in Polymer Science* **4**, 128–132.
- PSMICROGRAPHS (2011) Cornflour particles or maize starch Science Image Science Image. *PSmicrographs*. [Http://www.psmicrographs.co.uk/cornflour-particles-or-maize-starch/science-image/80200614](http://www.psmicrographs.co.uk/cornflour-particles-or-maize-starch/science-image/80200614) [accessed 31 October 2013].
- RABELLO, M. (2000) *Aditivação de polímeros*. Artliber.
- RADONJIC, G. (1999) Compatibilization effects of styrenic/rubber block copolymers in polypropylene/polystyrene blends. *Journal of Applied Polymer Science* **72**, 291–307.
- RADOSTA, S., HABERER, M. & VORWERG, W. (2001) Molecular characteristics of amylose and starch in dimethyl sulfoxide. *Biomacromolecules* **2**, 970–978.
- RAMASUBRAMANIAM, S., GOVINDARAJAN, C., NASREEN, K. & SUDHA, P.N. (2014) Removal of cadmium (II) ions from aqueous solution using chitosan/starch polymer blend. *Composite Interfaces* **21**, 95–109.
- RAMIREZ-ARREOLA, D.E., ROBLEDO-ORTIZ, J.R., MOSCOSO, F., ARELLANO, M., RODRIGUE, D. & GONZALEZ-NUNEZ, R. (2012) Film Processability and Properties of Polycaprolactone/Thermoplastic Starch Blends. *Journal of Applied Polymer Science* **123**, 179–190.
- REDDY, N. & YANG, Y. (2010) Citric acid cross-linking of starch films. *Food Chemistry* **118**, 702–711.
- R, G.P., S, H.E., J, K.J., L, I.M., D, B.R., L, B.R., L, I.M. & R, G.P. (1993) L- or D-lactide prepn. by forming crude poly:lactic acid, depolymerising, purifying the crude lactide by distn. and polymerising again.
- RIDEOUT, D. & BRESLOW, R. (1980) Hydrophobic Acceleration of Diels-Alder Reactions. *Journal of the American Chemical Society* **102**, 7816–7817.
- RIM, P. & RUNT, J. (1984) Melting-Point Depression in Crystalline Compatible Polymer Blends. *Macromolecules* **17**, 1520–1526.
- RODRIGUEZ-GONZALEZ, F.J., RAMSAY, B.A. & FAVIS, B.D. (2004) Rheological and thermal properties of thermoplastic starch with high glycerol content. *Carbohydrate Polymers* **58**, 139–147.
- ROPER, H. & KOCH, H. (1990) The Role of Starch in Biodegradable Thermoplastic Materials. *Starch-Starke* **42**, 123–130.
- ROSATO, D.V. (1998) *Extruding Plastics: A Practical Processing Handbook*. Springer.
- DA ROZ, A.L., CARVALHO, A.J.F., GANDINI, A. & CURVELO, A. A. S. (2006) The effect of plasticizers on thermoplastic starch compositions obtained by melt processing. *Carbohydrate Polymers* **63**, 417–424.
- DA ROZ, A.L., FERREIRA, A.M., YAMAJI, F.M. & CARVALHO, A.J.F. (2012) Compatible blends

- of thermoplastic starch and hydrolyzed ethylene-vinyl acetate copolymers. *Carbohydrate Polymers* **90**, 34–40.
- DA RÓZ, A.L., FERREIRA, A.M., YAMAJI, F.M. & CARVALHO, A.J.F. (2012) Compatible blends of thermoplastic starch and hydrolyzed ethylene-vinyl acetate copolymers. *Carbohydrate Polymers* **90**, 34–40.
- DA ROZ, A.L., ZAMBON, M.D., CURVELO, A.A.S. & CARVALHO, A.J.F. (2011) Thermoplastic starch modified during melt processing with organic acids: The effect of molar mass on thermal and mechanical properties. *Industrial Crops and Products* **33**, 152–157.
- RÜBSAM, H., KROTTENTHALER, M., GASTL, M. & BECKER, T. (2012) An overview of separation methods in starch analysis: The importance of size exclusion chromatography and field flow fractionation. *Starch - Stärke* **64**, 683–695.
- SARAZIN, P., LI, G., ORTS, W.J. & FAVIS, B.D. (2008) Binary and ternary blends of polylactide, polycaprolactone and thermoplastic starch. *Polymer* **49**, 599–609.
- SCHWACH, E., SIX, J.-L. & AVEROUS, L. (2008) Biodegradable Blends Based on Starch and Poly(Lactic Acid): Comparison of Different Strategies and Estimate of Compatibilization. *Journal of Polymers and the Environment* **16**, 286–297.
- SCOTT, R.J. B., D.W. (2011) *The Basics of General, Organic, and Biological Chemistry*, 1st edition. Flatworld.
- SEGATTI, A. (2007) On the hyperbolic relaxation of the Cahn-Hilliard equation in 3D: Approximation and long time behaviour. *Mathematical Models & Methods in Applied Sciences* **17**, 411–437.
- SHEN, L., P., M.K. (2009) Product overview and market projection of emerging bio-based plastics. Group Science, Technology and Society (STS) Copernicus Institute for Sustainable Development and Innovation Utrecht University.
http://www.plastice.org/fileadmin/files/PROBIP2009_Final_June_2009.pdf.
- SHEN, L., WORRELL, E. & PATEL, M. (2010) Present and future development in plastics from biomass. *Biofuels Bioproducts & Biorefining-Biofpr* **4**, 25–40.
- SHI, R., BI, J., ZHANG, Z., ZHU, A., CHEN, D., ZHOU, X., ZHANG, L. & TIAN, W. (2008) The effect of citric acid on the structural properties and cytotoxicity of the polyvinyl alcohol/starch films when molding at high temperature. *Carbohydrate Polymers* **74**, 763–770.
- SHI, R., ZHANG, Z., LIU, Q., HAN, Y., ZHANG, L., CHEN, D. & TIAN, W. (2007) Characterization of citric acid/glycerol co-plasticized thermoplastic starch prepared by melt blending. *Carbohydrate Polymers* **69**, 748–755.
- SHOGREN, R., FANTA, G. & DOANE, W. (1993) Development of Starch-Based Plastics - a Reexamination of Selected Polymer Systems in Historical-Perspective. *Starch-Starke* **45**, 276–280.
- SIEGENTHALER, K.O., KUENKEL, A., SKUPIN, G. & YAMAMOTO, M. (2012) Ecoflex (R) and
- Novas Composições Poliméricas Obtidas a partir da Modificação do Amido via Extrusão Reativa*

- Ecovio (R) : Biodegradable, Performance-Enabling Plastics. In *Synthetic Biodegradable Polymers* (eds B. RIEGER, A. KUNKEL, G.W. COATES, R. REICHARDT, E. DINJUS & T.A. ZEVACO), pp. 91–136.
- SIGNORI, F., COLTELLI, M.-B. & BRONCO, S. (2009) Thermal degradation of poly(lactic acid) (PLA) and poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) and their blends upon melt processing. *Polymer Degradation and Stability* **94**, 74–82.
- SOARES, G.A., DE CASTRO, A.D., CURY, B.S.F. & EVANGELISTA, R.C. (2013) Blends of cross-linked high amylose starch/pectin loaded with diclofenac. *Carbohydrate Polymers* **91**, 135–142.
- SODERGARD, A. & STOLT, M. (2002) Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition. *Progress in Polymer Science* **27**, 1123–1163.
- SPERLING, L.H. (2006) *Introduction to Physical Polymer Science, 4th Edition*.
- SPONSLER, O.L. (1923) STRUCTURAL UNITS OF STARCH DETERMINED BY X-RAY CRYSTAL STRUCTURE METHOD. *The Journal of General Physiology* **5**, 757–776.
- SRIDACH, W., JONJANKIAT, S. & WITTAYA, T. (2013) Effect of citric acid, PVOH, and starch ratio on the properties of cross-linked poly(vinyl alcohol)/starch adhesives. *Journal of Adhesion Science and Technology* **27**, 1727–1738.
- STAGNER, J., ALVES, V.D., NARAYAN, R. & BELEIA, A. (2011) Thermoplasticization of High Amylose Starch by Chemical Modification Using Reactive Extrusion. *Journal of Polymers and the Environment* **19**, 589–597.
- STEVENS, M. & JENKINS, A. (1979) Crosslinking of Polystyrene Via Pendant Maleimide Groups. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **17**, 3675–3685.
- STEVENS, M.P. (1999) *Polymer Chemistry: An Introduction*. Oxford University Press.
- STRIEGEL, A., YAU, W.W., KIRKLAND, J.J. & BLY, D.D. (2009) *Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography: Practice of Gel Permeation and Gel Filtration Chromatography*. John Wiley & Sons.
- SUWANPRATEEB, J., SUVANNAPRUK, W., THAMMARAKCHAROEN, F., CHOKEVIVAT, W. & RUKSKUL, P. (2013) Preparation and characterization of PEG-PPG-PEG copolymer/pregelatinized starch blends for use as resorbable bone hemostatic wax. *Journal of Materials Science-Materials in Medicine* **24**, 2881–2888.
- SWIFT, G. (1990) Degradability of Commodity Plastics and Specialty Polymers - an Overview. *Acs Symposium Series* **433**, 2–12.
- TAGHIZADEH, A. & FAVIS, B.D. (2013) Carbon nanotubes in blends of polycaprolactone/thermoplastic starch. *Carbohydrate Polymers* **98**, 189–198.
- TAGUET, A., HUNEULT, M.A. & FAVIS, B.D. (2009) Interface/morphology relationships in polymer blends with thermoplastic starch. *Polymer* **50**, 5733–5743.

- TAJUDDIN, S., XIE, F., NICHOLSON, T.M., LIU, P. & HALLEY, P.J. (2011) Rheological properties of thermoplastic starch studied by multipass rheometer. *Carbohydrate Polymers* **83**, 914–919.
- TALJA, R.A., HELEN, H., ROOS, Y.H. & JOUPPIA, K. (2007) Effect of various polyols and polyol contents on physical and mechanical properties of potato starch-based films. *Carbohydrate Polymers* **67**, 288–295.
- TASDELEN, M.A. (2011) Diels-Alder ‘click’ reactions: recent applications in polymer and material science. *Polymer Chemistry* **2**, 2133–2145.
- TZOGANAKIS, C. (1989) Reactive extrusion of polymers: a review. *Advances in Polymer Technology* **9**, 321–330.
- VANSOEST, J.J.G., DEWIT, D. & Vliegenthart, J.F.G. (1996) Mechanical properties of thermoplastic waxy maize starch. *Journal of Applied Polymer Science* **61**, 1927–1937.
- VARGHA, V. & TRUTER, P. (2005) Biodegradable polymers by reactive blending trans-esterification of thermoplastic starch with poly(vinyl acetate) and poly(vinyl acetate-co-butyl acrylate). *European Polymer Journal* **41**, 715–726.
- VROMAN, I. & TIGHZERT, L. (2009) Biodegradable Polymers. *Materials* **2**, 307–344.
- WAIGH, T.A., HOPKINSON, I., DONALD, A.M., BUTLER, M.F., HEIDELBACH, F. & RIEKEL, C. (1997) Analysis of the native structure of starch granules with X-ray microfocus diffraction. *Macromolecules* **30**, 3813–3820.
- WAIGH, T.A., KATO, K.L., DONALD, A.M., GIDLEY, M.J., CLARKE, C.J. & RIEKEL, C. (2000) Side-chain liquid-crystalline model for starch. *Starch-Starke* **52**, 450–460.
- WANG, H., SUN, X.Z. & SEIB, P. (2001) Strengthening blends of poly(lactic acid) and starch with methylenediphenyl diisocyanate. *Journal of Applied Polymer Science* **82**, 1761–1767.
- WANG, H., SUN, X.Z. & SEIB, P. (2002) Effects of starch moisture on properties of wheat starch/poly(lactic acid) blend containing methylenediphenyl diisocyanate. *Journal of Polymers and the Environment* **10**, 133–138.
- WANG, N., YU, J., CHANG, P.R. & MA, X. (2007) Influence of Citric Acid on the Properties of Glycerol-plasticized dry Starch (DTPS) and DTPS/Poly(lactic acid) Blends. *Starch - Stärke* **59**, 409–417.
- WANG, N., ZHANG, X., HAN, N. & BAI, S. (2009) Effect of citric acid and processing on the performance of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposites. *Carbohydrate Polymers* **76**, 68–73.
- WANG, X.L., YANG, K.K. & WANG, Y.Z. (2003) Properties of starch blends with biodegradable polymers. *Journal of Macromolecular Science-Polymer Reviews* **C43**, 385–409.
- WENG, Y.-X., JIN, Y.-J., MENG, Q.-Y., WANG, L., ZHANG, M. & WANG, Y.-Z. (2013)

- Biodegradation behavior of poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), poly(lactic acid) (PLA), and their blend under soil conditions. *Polymer Testing* **32**, 918–926.
- WILPISZEWSKA, K. & CZECH, Z. (2014) Citric acid modified potato starch films containing microcrystalline cellulose reinforcement – properties and application. *Starch - Stärke*, n/a – n/a.
- WODO, O. & GANAPATHYSUBRAMANIAN, B. (2011) Computationally efficient solution to the Cahn–Hilliard equation: Adaptive implicit time schemes, mesh sensitivity analysis and the 3D isoperimetric problem. *Journal of Computational Physics* **230**, 6037–6060.
- XIE, F., HALLEY, P.J. & AVÉROUS, L. (2012) Rheology to understand and optimize processibility, structures and properties of starch polymeric materials. *Progress in Polymer Science* **37**, 595–623.
- XIE, F.W., YU, L., LIU, H.S. & CHEN, L. (2006) Starch modification using reactive extrusion. *Starch-Starke* **58**, 131–139.
- YANG, J.H., YU, J.G. & MA, X.F. (2006) A novel plasticizer for the preparation of thermoplastic starch. *Chinese Chemical Letters* **17**, 133–136.
- YANG, T. & ZHU, C. (2002) Compressible Navier–Stokes Equations with Degenerate Viscosity Coefficient and Vacuum. *Communications in Mathematical Physics* **230**, 329–363.
- YIN, Y.P., LI, J.F., LIU, Y.C. & LI, Z. (2005) Starch crosslinked with poly(vinyl alcohol) by boric acid. *Journal of Applied Polymer Science* **96**, 1394–1397.
- YOON, S.D., CHOUGH, S.H. & PARK, H.R. (2006) Properties of starch-based blend films using citric acid as additive. II. *Journal of Applied Polymer Science* **100**, 2554–2560.
- YU, J.G., WANG, N. & MA, X.F. (2005) The effects of citric acid on the properties of thermoplastic starch plasticized by glycerol. *Starch-Starke* **57**, 494–504.
- YU, L., DEAN, K. & LI, L. (2006) Polymer blends and composites from renewable resources. *Progress in Polymer Science* **31**, 576–602.
- YU, L., DEAN, K., YUAN, Q., CHEN, L. & ZHANG, X. (2007) Effect of compatibilizer distribution on the blends of starch/biodegradable polyesters. *Journal of Applied Polymer Science* **103**, 812–818.
- YU, L., PETINAKIS, E., DEAN, K., LIU, H. & YUAN, Q. (2011) Enhancing Compatibilizer Function by Controlled Distribution in Hydrophobic Polylactic Acid/Hydrophilic Starch Blends. *Journal of Applied Polymer Science* **119**, 2189–2195.
- ZAINUDDIN, S.Y.Z., AHMAD, I., KARGARZADEH, H., ABDULLAH, I. & DUFRESNE, A. (2013) Potential of using multiscale kenaf fibers as reinforcing filler in cassava starch-kenaf biocomposites. *Carbohydrate Polymers* **92**, 2299–2305.
- ZHANG, Y., BROEKHUIS, A.A. & PICCHIONI, F. (2009) Thermally Self-Healing Polymeric

- Materials: The Next Step to Recycling Thermoset Polymers? *Macromolecules* **42**, 1906–1912.
- ZHANG, Y., HUANG, L., ZHOU, H., ZHANG, P., ZHU, M., FAN, B. & WU, Q. (2013) Tough thermoplastic starch modified with polyurethane microparticles by reactive extrusion. *Starch-Starke* **65**, 425–432.
- ZHOU, S. & WANG, M.Y. (2006) 3D Multi-material structural topology optimization with the generalized Cahn-Hilliard equations. *Cmes-Computer Modeling in Engineering & Sciences* **16**, 83–101.
- ZOBEL, H., YOUNG, S. & ROCCA, L. (1988) Starch Gelatinization - an X-Ray-Diffraction Study. *Cereal Chemistry* **65**, 443–446.
- ZULLO, R. & IANNACE, S. (2009) The effects of different starch sources and plasticizers on film blowing of thermoplastic starch: Correlation among process, elongational properties and macromolecular structure. *Carbohydrate Polymers* **77**, 376–383.

ANEXO A

Absorção de umidade

Com umidade controlada de 43%:

Com umidade controlada de 53%:

Com umidade controlada de 75%:

ANEXO B

ANEXO C