UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

OLÁDIO DIAS MIGUEL

Blendas de amido termoplástico e polietileno grafitizado (enxertado)

São Carlos
2014

OLÁDIO DIAS MIGUEL

Blendas de amido termoplástico e polietileno grafitizado (enxertado)

Versão Corrigida
(original na unidade)

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

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

Orientador: Antônio J. F. de Carvalho

**São Carlos
2014**

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

MIGUEL, Oládio Dias.

M634b Blendas de amido termoplástico e polietileno grafitizado (enxertado) / Oládio Dias Miguel; orientador Antônio José Felix de Carvalho. São Carlos, 2014.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Ciência 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. Polietileno. 3. Blendas. 4. Extrusão reativa.
5. Biodegradável. 6. Anidrido Maleico. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro **OLADIO DIAS MIGUEL**.

Título da dissertação: "Blendas de amido termoplástico e polietileno grafitizado (enxertados)".

Data da defesa: 25/07/2014

Comissão Julgadora:

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

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

Prof. Dr. **Fábio Minoru Yamaji**
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar - Sorocaba)

Resultado:

Aprovado

Aprovado

Aprovado

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

Prof. Titular **Waldek Wladimir Bose Filho**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Associado **Paulo César Lima Segantine**

Dedico este trabalho a minha mãe, Vera, e minha noiva, Debora, pelo amor, pelo carinho e principalmente pela compreensão e paciência, sem a qual eu não teria forças para a elaboração deste trabalho. Também dedico ao meu filho, Pedro, que apesar da pouca idade compreendeu os diversos momentos onde me fiz ausente.

AGRADECIMENTOS

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Antônio José Félix de Carvalho, por todo o aprendizado dispensado nestes últimos anos, tanto em conhecimentos científicos como em conhecimentos práticos da vida, pela paciência e compreensão ao longo destes anos, os quais se tornaram mais evidentes no último ano.

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

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES – , pela concessão da bolsa de mestrado e pelo apoio financeiro para a realização desta pesquisa.

À Embrapa de São Carlos, por ceder o equipamento de ensaio de tração para análises das propriedades.

Ao técnico Ricardo Gomes Pereira, pelo apoio e disposição na realização de análises laboratoriais.

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.

Muito obrigada a todos!

Eu creio em mim mesmo. Creio nos que trabalham comigo, creio nos meus amigos e creio na minha família. Creio que Deus me emprestará tudo que necessito para triunfar, contanto que eu me esforce para alcançar com meios lícitos e honestos. Creio nas orações e nunca fecharei meus olhos para dormir, sem pedir antes a devida orientação a fim de ser paciente com os outros e tolerante com os que não acreditam no que eu acredito. Creio que o triunfo é resultado de esforço inteligente, que não depende da sorte, da magia, de amigos, companheiros duvidosos ou de meu chefe. Creio que tirarei da vida exatamente o que nela colocar. Serei cauteloso quando tratar os outros, como quero que eles sejam comigo. Não caluniarei aqueles que não gosto. Não diminuirei meu trabalho por ver que os outros o fazem. Prestarei o melhor serviço de que sou capaz, porque jurei a mim mesmo triunfar na vida, e sei que o triunfo é sempre resultado do esforço consciente e eficaz. Finalmente, perdoarei os que me ofendem, porque compreendo que às vezes ofendo os outros e necessito de perdão.

Mahatma Gandhi

RESUMO

MIGUEL, O. D. **Blendas de amido termoplástico e polietileno grafitizado (enxertado)**. 99p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

O amido termoplástico (TPS) é um material biodegradável que tem sido bastante estudado em função do seu baixo custo e pelo fato de ser derivado de fontes renováveis. Contudo, o TPS apresenta limitações mesmo para aplicação em produtos de baixos requisitos devido a conjunto de fatores como sua baixa propriedade mecânica, térmica, e de resistência à umidade, além de possuir baixa compatibilidade com outros polímeros sintéticos. Nesse trabalho foi testada a modificações do TPS com ácido cítrico e com 4,4-difenil metano diisocianato (MDI) e as blendas desses materiais com polietileno de baixa densidade (PEBD) e o efeito da modificação do PE com anidrido maleico (MA) e da adição de ceras de polietileno não modificada e modificada com anidrido maleico como agente compatibilizante. A modificação do amido com ácido cítrico e com MDI não afetou de forma significativa a sua hidrofilicidade. O uso de MDI se mostrou eficaz na melhoria das propriedades mecânicas do amido não modificado com AC. A compatibilização com cera se mostrou extremamente promissora, tendo no caso da blenda 50/50 de polietileno e TPS compatibilizada com 5 % de cera resultando em um composto com propriedades mecânicas (módulo e resistência à tração) muito similares às do polietileno de origem.

Palavras-chave: amido, polietileno, compatibilidade, modificação.

ABSTRACT

MIGUEL, O. D. **Blends of thermoplastic starch and polyethylene grafted.** 97p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

Thermoplastic starch (TPS) is a biodegradable material that has been extensively studied due to its low cost and because it is derived from renewable sources. However, TPS present several drawbacks even for application in products of low performance due to its poor mechanical properties, thermal properties and moisture resistance, and also due to its low compatibility with other synthetic polymers. In this work we studied the modification of TPS with citric acid and with 4,4'-diphenyl methane diisocyanate (MDI) and the blends of these materials with low density polyethylene (LDPE) and the effect of modification of PE with maleic anhydride (MA) and the addition of polyethylene waxes unmodified and modified with maleic anhydride as compatibilizing agent. The modification of starch with citric acid and MDI did not affect significantly its hydrophilicity. The use of MDI is effective in improving mechanical properties of unmodified starch with AC. The compatibility with wax showed very promising with the case of blend 50/50 TPS and polyethylene compatibilized with 5% wax results in a material with mechanical properties very similar to those of polyethylene (modulus and tensile strength).

Keywords: starch, polyethylene, compatibility, modification.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Amilose	27
Figura 2: Amilopectina.....	28
Figura 3: Estrutura ramificada da amilopectina no grânulo de amido.....	29
Figura 4: Reação de uma molécula de amido com o ácido cítrico.	33
Figura 5: Reação de uma molécula de amido com o isocianato, neste caso o MDI .	34
Figura 6: Reação de grafitação do PE com o anidrido maleico	36
Figura 7: Reação do MDI com a água.....	37
Figura 8: Reação do PE-g-MA com o amido	38
Figura 9: Espectroscopia no Infravermelho do TPS e do TPS modificado com AC ..	48
Figura 10: Absorção de Umidade do TPS e do TPS modificado com AC	49
Figura 11: Espectroscopia no Infravermelho do TPS e do TPS modificado com AC e MDI.....	51
Figura 12: Absorção de Umidade do TPS modificado com AC e MDI	52
Figura 13: Espectroscopia no Infravermelho do TPS puro, PE puro e blendas de TPS/PE sem e com enxertia	54
Figura 14: Espectroscopia no Infravermelho do TPS puro, PE puro e blendas de TPS/PE-g-MA com o TPS modificado com AC e MDI.....	56
Figura 15: Espectroscopia no Infravermelho do TPS puro, PE puro e blendas de TPS/PE com cera de PE	58
Figura 16: Absorção de Umidade do TPS puro, PE puro e blendas de TPS/PE com e sem enxertia.....	59
Figura 17: Absorção de Umidade do TPS puro, PE puro e blendas de TPS/PE-g-MA com TPS modificado por AC e MDI.....	60
Figura 18: Absorção de Umidade do TPS puro, PE puro e blendas de TPS/PE com cera de PE.....	60
Figura 19: Curvas do módulo elástico (E') do TPS puro, PE puro e blendas de TPS/PE sem e com enxertia	63
Figura 20: Curvas de $\tan \theta$ para o TPS puro, PE puro e blendas de TPS/PE sem e com enxertia.....	65
Figura 21: Curvas do módulo elástico (E') do TPS puro, PE puro e blendas de TPS/PE-g-MA com TPS modificado por AC e MDI	67

Figura 22: Curvas de $\tan \theta$ para o TPS puro, PE puro e blendas de TPS/PE-g-MA com TPS modificado por AC e MDI	69
Figura 23: Curvas do módulo elástico (E') do TPS puro, PE puro e blendas de TPS/PE com cera de PE.....	71
Figura 24: Curvas de $\tan \theta$ para o TPS puro, PE puro e blendas de TPS/PE com cera de PE	73
Figura 25: MEV da superfície de fratura frágil com aumento de 3000X das seguintes amostras: (a)TPS puro, (b)PE puro, (c) TPS/PE sem extração da fase TPS, (d) TPS/PE com extração da fase TPS, (e) TPS/PE-g-MA sem extração da fase TPS, (f) TPS/PE-g-MA com extração da fase TPS	77
Figura 26: MEV da superfície de fratura frágil com aumento de 3000X das seguintes amostras: (a) TPS/PE sem extração da fase TPS, (b) TPS/PE com extração da fase TPS, (c) MDI A sem extração da fase TPS, (d) MDI B com extração da fase TPS, (e) MDI B sem extração da fase TPS, (f) MDI B com extração da fase TPS, (g) MDI C sem extração da fase TPS, (h) MDI C com extração da fase TPS, (i) MDI D sem extração da fase TPS, (j) MDI D com extração da fase TPS, (k) MDI E sem extração da fase TPS, (l) MDI E com extração da fase TPS, (m) MDI F sem extração da fase TPS, (n) MDI F com extração da fase TPS.....	79
Figura 27: MEV da superfície de fratura frágil com aumento de 3000X das seguintes amostras: (a) TPS/PE sem extração da fase TPS, (b) TPS/PE com extração da fase TPS, (c) TPSCPE 1 sem extração da fase TPS, (d) TPSCPE 1 com extração da fase TPS, (e) TPSCPE 2 sem extração da fase TPS, (f)TPS CPE 2 com extração da fase TPS, (g)TPS CPE 3 sem extração da fase TPS, (h) TPSCPE 3 com extração da fase TPS, (i) TPSCPE 4 sem extração da fase TPS, (j) TPSCPE 4 com extração da fase TPS, (k) TPSCPE 5 sem extração da fase TPS, (l) TPSCPE 5 com extração da fase TPS, (m) TPSCPE 6 sem extração da fase TPS, (n) TPSCPE 6 com extração da fase TPS	82
Figura 28: Apêndice 1 - Curvas do módulo de amortecimento (E'') de : a) blendas de TPS/PE sem e com grafitação, b) blendas de TPS/PE-g-MA com TPS modificado por AC e MDI, c) blendas de TPS/PE com cera de polietileno	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composições do TPS e do TPS modificado com ácido cítrico	39
Tabela 2: Composições do TPS modificado na segunda etapa	40
Tabela 3: Composições das blendas TPS/PE-g-MA com TPS modificado por AC e MDI	42
Tabela 4: Composições das blendas TPS/PE com cera de PE	43
Tabela 5: Ângulo de contato das blendas de TPS/PE obtidas.....	61
Tabela 6: Temperaturas de transições térmicas obtidas através das curvas do E' e da tang. Θ para blendas com TPS modificado com AC e MDI	70
Tabela 7: Temperaturas de transições térmicas obtidas através das curvas do E' e da tang. Θ para blendas com cera de PE	74
Tabela 8: Propriedades Mecânicas obtidas para a blenda de TPS/PE	75

LISTA DE SIGLAS

A-g-PLA – Amido grafitizado PLA

AC – Ácido cítrico

DBM – Dibutil maleato

DCP – Peróxido de dicumila

DMA – Análises Dinâmico-Mecânicas

EVOH – Copolímero de etileno vinil álcool

FTIR – Espectroscopia no Infravermelho

GE – Grau de esterificação

GS – Grau de substituição

L/D – Razão entre o comprimento e o diâmetro da rosca

MA – Anidrido maleico

MDI – 4,4 difenil metano

OH – Hidroxila

PE – Polietileno

PE-g-MA – Polietileno grafitizado com anidrido maleico

PCL – Policaprolactona

PLA – Poli (ácido lático)

PVA – Poli (álcool vinílico)

REX – Extrusão reativa

Sumário

1. Introdução	25
2. Revisão da Literatura	27
2.1. Amido Termoplástico (TPS).....	27
2.2. Modificação do TPS.....	31
2.3. Modificação por enxertia (“grafitização”) de polietileno e cera de polietileno para aplicação em blendas poliméricas.....	34
2.4. Blendas de TPS/PE.....	36
3. Casuística e Métodos.....	39
3.1. Materiais	39
3.2. Preparação do TPS e TPS modificado com Ácido Cítrico.	39
3.3. Preparação do TPS modificado com um diisocianato	40
3.4. Enxertia do polietileno com anidrido maleico.....	40
3.5. Enxertia da cera de polietileno com anidrido maleico.....	41
3.5.1. Reação em “balão”	41
3.5.2. Reação de enxertia da cera por extrusão	41
3.6. Preparação de blendas de TPS/PE-g-MA	42
3.6.1. Blenda TPS/PE-g-MA com TPS modificado.....	42
3.6.2. Blenda TPS/PE-g-MA com cera de PE.....	42
3.7. Caracterização dos materiais	43
3.7.1. Espectroscopia de Infravermelho (FTIR).....	43
3.7.2. Absorção de Umidade	44
3.7.3. Ângulo de Contato.....	44
3.7.4. DMA	44
3.7.5. Propriedades Mecânicas	44
3.7.6. MEV.....	45
4. Resultados e Discussão.....	47
4.1. Modificação do TPS com Ác. Cítrico	47
4.1.1. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR).....	47
4.1.2. Absorção de Umidade	49
4.2. Modificação do TPS com AC e MDI	50
4.2.1. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR).....	50
4.2.2. Absorção de Umidade	52
4.3. Blenda de TPS/PE.....	53

4.3.1.	<i>FTIR</i>	53
4.3.2.	<i>Absorção de Umidade</i>	59
4.3.3.	<i>Ângulo de contato</i>	60
4.3.4.	<i>DMA</i>	62
4.3.5	<i>Propriedades Mecânicas</i>	74
4.3.6.	<i>MEV</i>	76
5.	Conclusão	83
	Referências	85
	Pesquisas Futuras	91
	Apêndice	92

1. Introdução

Muitos pesquisadores focam seu trabalho no estudo de polímeros de novas fontes, principalmente de fontes renováveis, com o intuito de vir a substituir polímero derivados do petróleo, que se encontra escasso atualmente. Estes plásticos derivados de petróleo são prejudiciais ao ambiente, principalmente após o descarte.

Entre as novas fontes de polímero pesquisadas, o amido tem uma atenção especial, uma vez que é encontrado em abundância na natureza, sendo uma fonte renovável, e um material biodegradável. Desde o final dos anos 70, a aplicação do amido nativo como um material polimérico biodegradável, cargas em polímeros (plásticos) sintéticos, é estudada a fim de acelerar o processo de biodegradação (Róz, A.L.D., 2004; Carvalho A.J.F., 2002; Belhassen, R., et al., 2011).

No entanto, o amido natural apresenta uma dificuldade no processamento, devido a pontes de hidrogênio entre as moléculas, do grânulo de amido nativo, o que reduz o movimento destas. A estrutura granular do amido é destruída por adição de um agente plastificante, como o glicerol ou/e água em condições elevadas de temperatura e de cisalhamento (Qiao, X, et al., 2011; Róz, A.L.D., 2004). O polímero obtido a partir da desestruturação do amido granular é conhecido como TPS (amido termoplástico).

O TPS apresenta pobres propriedades mecânicas e térmicas e pobre resistência à umidade. Uma das maneiras para obter um incremento nas propriedades do TPS, para uma possível substituição a polímeros sintéticos em aplicações industriais, é através da produção do TPS com o LDPE (polietileno de baixa densidade), neste caso. No entanto, devido à hidrofiliabilidade do TPS e o carácter hidrofóbico da maioria dos polímeros sintéticos, a blenda é imiscível (Taguet, A., et al., 2009; Gonzalez, R.F.J., 2003; Girija, B.G. & Sailaja, R.R.N., 2006). Devido a esta incompatibilidade da blenda TPS/PE, são necessárias modificações em ambos os constituintes.

A modificação do TPS com a adição de ácido cítrico provoca a hidrólise ácida das moléculas de amido, promovendo uma diminuição na viscosidade, ou seja, diminuição da tensão superficial no amido, o que resultará em uma melhor compatibilidade deste com o PE (Miranda, V.R., 2011). A adição de AC também

evita a recristalização (retrogradação) dos cristais de amidos destruídos na plastificação com o glicerol.

Outra modificação no TPS, que se mostra eficaz em diversos estudos, é a adição de um isocianato, neste estudo foi utilizado o 4,4 difenil metano (MDI), responsável por uma modificação na superfície do amido (Moad, G., 2011; Wang, H., et al., 2001). O MDI atua como um agente de ligação entre o TPS e o PE, sendo que o TPS modificado com isocianato apresenta uma redução efetiva na hidrofiliabilidade e polaridade do TPS (Carvalho, A.J.F., et al., 2005). Porém, o isocianato é altamente reativo com a água, o que pode provocar o enfraquecimento da sua função como agente de acoplamento entre o PE e o TPS (Yu, L., et al., 2007).

No LDPE, a modificação é efetuada com um agente de compatibilização, sendo os compatibilizantes mais comuns o poli (etileno-co-metacrilato de glicidil) (PE-co-GMA), poli (etileno-co-ácido acrílico) (EAA), poli (etileno-co-álcool vinil) (EVOH), o copolímero poli (etileno-g-anidrido maleico) (PE-g-MA), e mais recentemente Sailaja e colaboradores usaram o copolímero poli (PEBD-g- dibutil maleato) (Taguet, A, et al, 2009). Neste trabalho, o agente de compatibilização é usado PE-g-MA.

A cera de polietileno, que apresenta um baixo peso molecular, é adicionada a blenda de TPS/PE, como um agente de acoplamento, de modo a resultar em uma melhora na compatibilidade entre o amido e o PE.

2. Revisão da Literatura

2.1. Amido *Termoplástico* (TPS)

O amido é uma das principais reservas de carboidrato superior. Há séculos o amido tem desempenhado papel importante em diversas aplicações não alimentícias, como por exemplo, na produção de adesivos e na indústria têxtil. E juntamente com a madeira, as fibras naturais e o couro vêm sendo utilizados desde a origem da humanidade (Carvalho, 2008).

O amido apresenta uma estrutura granular ordenada, cuja cristalinidade depende da planta de origem (Carvalho, 2011). Os grânulos de amido apresentam uma variação no diâmetro de 2 a 150 μm e são insolúveis em água fria (Carvalho, 2011). A cristalinidade média do grânulo de amido está entre 20 a 40 %, dependendo da planta de origem (Keetels, 1996).

O amido é um polissacarídeo constituído de unidades repetitivas de D-glucose, em duas formas diferentes de molécula, a amilose e amilopectina (Cunha e Gandini, 2010).

A amilose é um carboidrato linear baseado em ligações $\alpha(1-4)$ -D-glucopiranosose, sendo seu peso molecular de $10^3 - 10^6$ (Cunha e Gandini, 2010; Avérous, 2004).

Figura 1: Amilose

A amilopectina, uma molécula ramificada, composta de ligações $\alpha(1-4)$ -D-glucopiranosose e com ligações $\alpha(1-6)$ (Cunha e Gandini, 2010). Esta apresenta

ramificações a cada 27-70 unidades repetitivas de glucose. A amilopectina apresenta um alto peso molecular da ordem de $10^7 - 10^9$ g/mol (Avérous, 2004). O constituinte principal do amido é a amilopectina, correspondendo a, geralmente, 75% do grânulo de amido, sendo a responsável pela cristalinidade do grânulo.

Figura 2: Amilopectina

O grânulo está organizado em uma estrutura lamelar com alternância de zonas cristalinas e amorfas. Estas estão principalmente orientadas de acordo com o eixo radial, sendo a amilose e as regiões ramificadas da amilopectina a responsável por zonas amorfas e, portanto a amilopectina responsável pela zona cristalina. A estrutura em forma de cacho de uva (figura 3) ocorre devido a ligações intermoleculares tipos pontes de hidrogênio, entre os grupos hidroxilas, com a participação de moléculas de água, composta pela amilopectina, onde temos as ramificações que formam cachos com grau de polimerização igual a 15, responsável pela cristalinidade. As regiões das lamelas que são cristalinas variam de 9 a 10nm de espessura na média, interfaciando com lamelas amorfas das regiões ramificadas da amilopectina (Carvalho, 2011; Avérous, 2004).

Figura 3: Estrutura ramificada da amilopectina no grânulo de amido

O processamento do amido nativo puro e seco na forma de um termoplástico não é possível, uma vez que devido as fortes interações intermoleculares, visto as ligações de hidrogênio, o amido sofre decomposição antes de fundir (Liu, et. al., 2009). Por esse motivo, o processamento do amido no estado fundido é realizado ou com excesso de água, sofrendo gelatinização ou na presença de agentes plastificantes. Como o processamento engloba elevadas temperaturas, a aditivação de plastificantes não voláteis como o glicerol ou outros polióis visa à substituição da água no processo de inchamento e desestruturação do amido (Avérous, 2004). Porém a substituição parcial ou completa da água por solventes não voláteis como o glicerol leva a um incremento na temperatura de gelatinização.

O processamento do amido é muito mais complexo do que o processamento de polímeros sintéticos convencionais, envolvendo a difusão da água ou do plastificante, o inchamento dos grânulos, e a consequente destruição das regiões cristalinas. Após o processamento o amido pode sofrer recristalização. (Lyu, et. al., 2009).

Este processo ocorre em etapas, onde a primeira é conhecida como desestruturação, em poucas palavras trata-se da transição da ordem do grânulo para a desordem. Na sequência temos a gelatinização do amido, que se trata da etapa de difusão ou hidratação do solvente através do grânulo, seguido pela fusão dos cristais do amido (Carvalho, 2011). A destruição da cristalinidade do amido pode também ser conduzida por meio do processamento na presença de quantidades

limitadas de plastificantes de elevado ponto de ebulição, como o glicerol, o etileno glicol e outros.

Esta ordem presente nos grânulos também pode ser destruída na ausência de água, ou com uma baixa concentração desta, pela ação de compostos com altos pontos reativos de hidroxila, como o glicerol, glicose, glicóis e açúcares, como plastificantes. Este processo é distinto da gelatinização, pois além de diminuir as temperaturas de transições do polímero, alteram as propriedades mecânicas dos mesmos (Carvalho, 2011).

A transformação do amido granular altamente cristalino em um material amorfo envolve o afastamento das cadeias moleculares e como consequência uma diminuição da interação entre as cadeias devido às ligações hidrogênio que ocorre principalmente no retículo cristalino. Este processo pode ser realizado por deposição de um filme a partir do amido gelatinizado em água ou pela aplicação de uma energia termomecânica no processamento. A combinação das variáveis térmicas e mecânicas pode ser obtida por extrusão (Avérous, 2004).

Independente, sendo em excesso de água ou em quantidades limitadas, temos a fusão dos cristalitos e desestruturação da ordem, levando a uma massa amorfa de emaranhados de macromoléculas de amilose e amilopectina. Este material obtido é conhecido como amido termoplástico – TPS (Carvalho, 2011).

Um processo importante é também a retrogradação do amido, que se trata da recristalização das moléculas de amido após a destruição da ordem pré-existente, esta ocorre em geral a partir de soluções, sendo um processo lento e em geral irreversível (Lyu, et. al., 2009) e que envolve primordialmente as moléculas de amilose. A retrogradação é um processo que aumenta com o aumento da mobilidade das cadeias das moléculas de amido, que ocorre principalmente em meio aquoso ou do TPS plastificado e pode levar a propriedades mecânicas indesejáveis, como um aumento da fragilidade (García, et al., 2011).

O material amorfo obtido, conhecido como TPS, apresenta baixa cristalinidade se comparado ao amido nativo. Os cristais que estão presentes no TPS são provenientes de cristais induzidos pelo processamento ou/e de cristalização residual, ou seja, a retrogradação discutida anteriormente (Avérous, 2004).

Segundo Carvalho (2008) e (2011) as aplicações do amido como material plástico data desde a década de 60 e 70, com o seu uso em espumas de uretana,

na formulação do PVA (polivinil álcool) e copolímeros de polietileno-co-ácido acrílico, e como reforço no PVC plastificado, porém há diversas outras aplicações materiais e energéticas:

- Como produto polimérico:
 - Utilização como reforço em polímeros naturais ou sintéticos;
 - Destruição e posterior plastificação da estrutura nativa para obtenção do TPS.
 - Modificações químicas ou grafitizações com uma variedade de reagentes, a fim de se obter novos polímeros, como blendas ou compósitos.
- Como matéria prima:
 - Conversão química, obtendo etanol, acetona, ácidos orgânicos, utilizados na produção de polímeros sintéticos.
 - Usado na produção de biopolímeros através do processo de fermentação;
 - Usado na hidrólise para obter monômeros e oligômeros para a produção de poliuretanos
 - Conversão pelo processo de fermentação para obter etanol, para uso como combustível.

O TPS é produzido pelo processamento de uma mistura de amido e um plastificante em uma extrusora em temperaturas da ordem de 110 e 160°C onde a alta pressão e as forças de cisalhamento têm papel fundamental. (Carvalho, 2008). O plastificante mais utilizado é o glicerol, sendo a proporção amido/plastificante em geral usada entre 80/20 e 70/30 (Taguet, Huneault & Favis, 2009; Gonzalez, Ramsay & Favis, 2002).

2.2. Modificação do TPS

O uso do TPS como um material substituto dos polímeros convencionais é muito limitado devido a sua fragilidade e baixa resistência à água. Visto isto sua modificação é interessante, pois altera certas propriedades, como a hidrofiliabilidade, do material sem mudar sua composição principal e suas características. Estas modificações incluem reações químicas nos grupos hidroxilas (Carvalho, 2005).

A modificação do TPS através da técnica de extrusão reativa (REX) é um dos métodos de modificação química e que apresentam melhor relação custo benefício.

Por meio desta técnica temos um processo de extrusão igual ao de plásticos convencionais, com a introdução dos agentes reativos em lugares adequados no processo de reação, uma eficiente homogeneização dos ingredientes e possibilitando tempo suficiente para a completa realização da reação, visto isto temos que em extrusora dupla-rosca a eficiência da REX será maior do que se comparada com uma extrusora mono-rosca (Raquez, Narayan & Dubois, 2008).

Em função do fato do amido termoplástico apresentar alta hidrofiliabilidade e propriedades mecânicas pobres (Wilpiszewska & Szychaj, 2007), o uso da técnica de extrusão reativa para modificar as suas propriedades é muito promissor. Dentre os principais modos de modificação temos:

- Modificação com ácido carboxílico (Shi et al., 2007; Carvalho et al., 2005; Miranda & Carvalho, 2011).
- Modificação com anidrido acético. (Diop et al., 2011; Chi et al., 2007; Shogren, 1995).
- Preparação de amido esterificados (Biswas et al., 2008; Miladinov & Hanna, 1999).
- Grafitação com anidrido maleico. (Moad, G., 2011).

As propriedades do TPS modificado irão depender drasticamente do grau de substituição (GS). O GS nada mais é do que o número médio de substituinte por unidade de anidroglicose no amido (Miladinov & Hanna, 2000). Este número pode ser de no máximo 3, pois esta é a quantidade de hidroxilas presentes em uma unidade de amido (Miladinov & Hanna, 2000; Shi et al., 2007). Esta dependência é mostrada em diversos estudos de autores como Wang et al., 2007; Diop et al., 2011; Wilpiszewska & Szychaj, 2007, além dos autores já citados neste parágrafo.

No intuito de se obter, um material com caráter mais hidrofóbico que o TPS, é produzido por esterificação ou transesterificação ésteres de amido, visto a redução da energia superficial associada com a substituição das hidroxilas por grupos ésteres menos polar (Cunha & Gandini, 2010). Em outro trabalho, Chi e co-autores modificam o amido, convertendo partes dos grupos hidroxilas presentes nas moléculas em grupos acetilas.

Na figura 4 podemos notar a reação que irá ocorrer entre as hidroxilas presentes no amido e as carbonilas do ácido cítrico. Este é considerado um plastificante interno e um plastificante externo (Shi et al., 2007).

Figura 4: Reação de uma molécula de amido com o ácido cítrico.

Devido à hidrólise ácida quando o amido é processado na presença de ácidos orgânicos, ocorre uma redução da massa molar do amido e como consequência redução da viscosidade do TPS. (Shi et al., 2007; Carvalho et al., 2005).

Em estudo recente realizado, ainda não publicado, Nossa, T. & Carvalho, A.J.F., evidenciaram que durante a reação do TPS com o ácido cítrico não temos a ocorrência de uma reação de esterificação, conforme publicado em vários artigos, onde a esterificação é a responsável por diversas modificações nas propriedades do TPS plastificado com AC. Essas devem ser unicamente a hidrólise ácida que ocorre.

Outro aspecto resultante da modificação do amido é a diminuição da temperatura de transição vítrea (T_g) do TPS, segundo Shi e co-autores isto pode estar ligado à redução das fortes ligações de hidrogênios entre as moléculas de amido, levando a um aumento da mobilidade das moléculas.

Carvalho e co-autores (2005) evidenciaram que o TPS obtido com a modificação por adição de ácido carboxílico apresentou um aumento do caráter adesivo e uma diminuição do comprimento médio das cadeias do TPS, ambos os aspectos apresentaram uma maior eficiência quando o TPS foi modificado com ácido cítrico ao invés de ácido ascórbico, devido a maior força ácida do primeiro.

O ácido cítrico adicionado nas moléculas de amidos, além das mudanças na hidrofiliabilidade, nas propriedades mecânicas, térmicas e de processamento, introduzem pontos reativos para uma futura modificação por grafitação ou por

ligações cruzadas (Shi et al., 2007), com isso teremos uma maior eficiência da modificação superficial no amido.

Há vários estudos sobre métodos onde ocorre a modificação superficial e com isso mudança de certas propriedades como a hidrofiliabilidade do TPS sem ocorrer mudanças em sua composição principal e outras características como a biodegradabilidade. Um deste estudo é com base na adição do isocianato como agente de acoplamento nos grupos superficiais OH do TPS (Carvalho, Curvelo & Gandini, 2004).

Esta reação do TPS com o isocianato, esquematizada na figura 5, leva a uma modificação superficial visto que os grupos OH do amido sofrem acoplamento com o isocianato, o que leva a uma diminuição do caráter hidrofílico da superfície do TPS (Wilpiszewska & Spychaj, 2007; Carvalho, Curvelo & Gandini, 2004).

Figura 5: Reação de uma molécula de amido com o isocianato, neste caso o MDI

A diminuição da hidrofiliabilidade do TPS modificado com isocianato é notada com base no aumento do ângulo de contato (molhamento) com a água e diminuição do ângulo de contato do hexadecano. (Carvalho, Curvelo & Gandini, 2004)

A reação do TPS com o isocianato apresenta uma desvantagem, visto que o isocianato é altamente reativo com a água, formando ureias substituídas. (Wilpiszewska & Spychaj, 2007)

2.3. Modificação por enxertia (“grafitização”) de polietileno e cera de polietileno para aplicação em blendas poliméricas

Um dos métodos no qual temos vários estudos no ramo de polímeros biodegradáveis é a formação de blendas de TPS com um polímero convencional,

como o polietileno, a fim de se obter um material que apresente melhores propriedades mecânicas do que as do TPS puro e uma biodegradabilidade característica inerente ao TPS. Porém, devido a hidrofiliabilidade do TPS e o caráter apolar do PE, esta blenda não apresenta uma compatibilidade entre as fases que a constituem. Visto isto, é necessário reduzir a tensão interfacial entre ambos (Nhlapo & Luyt, 2012), ou seja, para termos uma eficiente compatibilidade entre os constituintes, o PE deverá possuir grupos funcionais polares que interajam com os grupos hidroxilas do TPS (Gupta et. al, 2009).

O monômero mais utilizado é o anidrido maleico visto o alto caráter polar dos grupos funcionais inseridos serem mais compatíveis com os grupos polares do amido (Gupta et. al, 2009).

A enxertia de anidrido maleico na estrutura do polietileno aumenta a habilidade deste em fazer ligações com qualquer tipo de superfície que tenha grupos funcionais. Este incremento ocorre devido a presença de grupos carboxilas e hidroxilas do anidrido maleico na estrutura do polietileno (Khalaf, Kumar & Adam, 2008).

O anidrido maleico fundido é insolúvel em hidrocarbonetos alifáticos como o PE, o que resulta em uma inclusão do MA na estrutura do PE esta acompanhada pela formação de ligações cruzadas no polietileno (Ghaemy & Roohina, 2003).

No processo de enxertia do polietileno por anidrido maleico é utilizado como iniciador da reação um peróxido como o peróxido de benzoila e o peróxido de dicumila. Em estudos realizados por Ghaemy (2003) onde temos a comparação entre a % de grafitação do polietileno utilizando três peróxidos diferentes temos que o peróxido de dicumila apresentou os melhores resultados.

Conforme observado em estudo de Nhlapo (2012) há uma melhor compatibilidade entre o polietileno e uma fibra natural com a cera de parafina grafitada sendo utilizada como agente de acoplamento.

A reação de enxertia do anidrido maleico na estrutura do PE envolve diversos mecanismos como: a decomposição do peróxido, a iniciação, a propagação, transferência de cadeia e terminação. No entanto, podemos esquematizar esta reação como observado na figura 6 (Samay, Nagy & White, 1995; Ghaemy & Roohina, 2003).

Figura 6: Reação de grafitação do PE com o anidrido maleico

2.4. Blendas de TPS/PE

Um dos métodos mais estudados e com maior eficiência em aplicar polímeros biodegradáveis como o TPS é através da produção de blendas do amido termoplástico com polímeros convencionais (exemplo: PE, EVOH, PVB) ou através de blenda com outros polímeros biodegradáveis (exemplo: PLA, PCL, PVA).

As blendas de amido com polietileno (TPS/PE) não são biodegradáveis, contudo o amido pode se biodegradar devido a continuidade em certas blendas, como demonstrado por Gonzales e co-autores, 2002, ou seja, esta blenda possui o potencial de tornar todos os domínios de amido acessíveis a biodegradação, esta sendo maior com o aumento da composição de amido chegando a 100% quando a blenda é formada majoritariamente pela fase TPS.

Devido ao caráter hidrofílico do TPS, a compatibilidade com os polímeros convencionais e mesmo polímeros biodegradáveis é um ponto problemático que resulta em pobres propriedades mecânicas e térmicas, visto o caráter hidrofóbico dos polímeros usuais. Vários métodos para aumentar esta compatibilidade são utilizados como: (Avérous, Schwach & Six, 2008)

- Funcionalização do amido e do polímero, in situ;
- Reticulação do amido com o polímero, in situ;
- Síntese de um copolímero, ex situ.

Quando a modificação é realizada durante o processo de obtenção da blenda, esta reação é in situ, porém quando ocorre em um constituinte da blenda em uma etapa anterior o da obtenção da mesma, chamamos esta modificação de ex situ (Avérous, Schwach & Six, 2008).

Em estudo realizado por Avérous e co-autores, 2008, onde temos a compatibilização do TPS com o PLA pelos três métodos citados, a síntese do

copolímero, neste caso A-g-PLA (Pla - grafitizado – Amilose), mostram os melhores resultados no incremento das propriedades mecânicas e térmicas, o que indica um maior efeito da compatibilização.

Outros estudos apresentam um incremento nas propriedades mecânicas (Yu et al., 2006) e térmicas (Wang, Sun & Seib, 2001) da blenda de TPS com outro polímero utilizando como compatibilizante o isocianato - MDI. Esta compatibilização ocorre in situ, onde os grupos isocianatos do MDI reagem com os grupos hidroxilas do TPS e do polímero, este vindo a ser grafitizado em alguns casos. Ou seja, temos a formação de um copolímero em bloco. Porém este resultado pode não ser significativo, pois os grupos isocianatos presentes no MDI são altamente reativos com a água, caso estes sejam consumidos pela água a compatibilização entre as fases da blenda será comprometida (Yu et al., 2006). Isto pode ser o que ocorreu no estudo de Avérous e co-autores, 2008, pois a compatibilização in situ via adição do MDI não apresentou incrementos significantes nas propriedades mecânicas.

Figura 7: Reação do MDI com a água

No estudo de Shujun e co-autores, 2004, é averiguado o incremento nas propriedades mecânicas por compatibilização via funcionalização do amido e do PE, in situ. Neste estudo o amido é adicionado na sua forma granular junto ao PE, sendo adicionado posteriormente o glicerol, o compatibilizante, anidrido maleico e o peróxido de dicumila. Além da adição do MA como compatibilizante, é adicionado DCP como agente iniciador.

Figura 8: Reação do PE-g-MA com o amido

Um compatibilizante alternativo utilizado na síntese de copolímeros é o maleato de dibutila (DBM). O copolímero formado na reação com o PE é o PE-g-DBM. Este copolímero mostrou ser um eficiente compatibilizante, apresentando uma melhora significativa nas propriedades mecânicas da blenda do TPS/PE. A eficiência do compatibilizante está limitada a 10% da composição final da blenda, visto que acima deste valor o excesso do compatibilizante se depositará em uma das fases da blenda e esta terá comportamento semelhante a uma blenda ternária (Girija et al., 2005).

3. Casuística e Métodos

3.1. Materiais

Foi utilizado amido de milho regular fornecido por Corn Products, com aproximadamente 30% de amilose e 70% de amilopectina, contendo umidade entre 11 e 12%. Os reagentes utilizados foram glicerol bi-destilado e ácido cítrico obtidos da empresa Synth. Anidrido maleico e peróxido de dicumila, obtidos da Sigma-Aldrich 4,4 diisocianato difenil metano (MDI) da Basf. Foi empregado polietileno de baixa densidade (PEBD) com índice de fluidez de 8,1 g/10min e densidade de 0,918g/cm³ da Braskem e cera de polietileno com ponto de fusão de 96 °C.

Solventes e outros reagentes utilizados foram fornecidos pela Synth e foram utilizados sem prévio tratamento.

3.2. Preparação do TPS e TPS modificado com Ácido Cítrico.

O amido termoplástico (TPS) foi obtido pelo processamento em uma extrusora monorosca de 16 mm com L/D 40, da marca AX Plásticos, modelo Lab – 16, dotada de um misturador intensivo do tipo abacaxi. Para realizar a extrusão, todos os componentes foram pré-misturados em sacos plásticos, peneirados em uma peneira com malha de 1 mm e alimentados diretamente na extrusora por meio de um funil Chramer, sem a necessidade de uma pré-secagem. A extrusora é dotada de quatro zonas de aquecimento, tendo sido utilizado o seguinte perfil de temperatura 110 °C, 130 °C, 130 °C e 110 °C da zona de alimentação para a cabeça de extrusão. A rosca foi operada na velocidade de 30 rpm.

Os materiais obtidos apresentam 30 % de glicerol para a mistura amido/glicerol com as seguintes concentrações de ácido cítrico, 0, 1,5 e 3,0 %, como são apresentados na tabela 1.

Tabela 1: Composições do TPS e do TPS modificado com ácido cítrico

Amostra	Amido (% m/m)	Glicerol (% m/m)	Ácido Cítrico (% m/m)
TPS	70	30	0
TPS 1,5AC	69	29,5	1,5
TPS 3AC	68	29	3

O material foi obtido em uma matriz com perfil cilíndrico, conhecido como macarrão. Foram obtidos corpos de prova no formato da norma ASTM D-638, em prensa hidráulica a uma temperatura de 140 °C.

3.3. Preparação do TPS modificado com um diisocianato

A modificação do TPS com o MDI foi conduzida em uma etapa posterior a obtenção do TPS ou do TPS modificado com ácido cítrico obtidos no processo descrito no item 3.2.

O TPS ou o TPS modificado com ácido cítrico foi moído criogenicamente, em seguida seco em estufa à vácuo (-650 mmHg) por 12 horas a 90 °C. As composições empregadas são apresentadas na tabela 2.

Tabela 2: Composições do TPS modificado na segunda etapa

Amostra	TPS (% m/m)	Ácido Cítrico proveniente 1ªetapa (% m/m)	MDI (% m/m)
TPS 2,5MDI	97,5	0	2,5
TPS 5MDI	95	0	5
TPS 1,5AC2,5MDI	96	1,5	2,5
TPS 1,5AC5MDI	93,5	1,5	5
TPS 3AC2,5MDI	94,5	3	2,5
TPS 3AC5MDI	92	3	5

As misturas TPS ou TPS-AC com MDI foram extrudadas em extrusora com rosca simples de 16 mm com perfil térmico 110 °C, 120 °C, 120 °C e 110 °C da zona de alimentação para a cabeça, com velocidade da rosca de 25 rpm.

A matriz utilizada nesta etapa foi a mesma citada no item 3.2. Os corpos de prova foram preparados por prensagem do material obtido 130 °C, na forma de pellets em placas com 3 mm de espessura que foram posteriormente cortados em uma prensa dotada de faca no formato ASTM D 638.

3.4. Enxertia do polietileno com anidrido maleico

A enxertia foi realizada com peróxido de dicumila como iniciador, sendo a proporção deste igual a 1%, e a composição do anidrido maleico de 5%, ambos em relação a massa do PE.

A mistura destes reagentes com o PE foi realizada previamente em um saco de polietileno.

Posteriormente a este passo o material é alimentado na mesma extrusora já citada, com um perfil de temperatura de 160 °C, 175 °C, 180 °C, 160 °C e velocidade da rosca de 30 rpm.

O PE-g-MA foi obtido na forma de macarrão, foi então cortado na forma de pellets por meio de uma peletizadora instalada na frente da extrusora. O resfriamento do material antes do corte foi feito pela passagem do macarrão sobre a bancada.

O grau de grafitização do PE foi determinado por espectroscopia de infravermelho.

3.5. Enxertia da cera de polietileno com anidrido maleico

A etapa de enxertia da cera de PE foi realizada de duas maneiras.

A cera de polietileno foi enxertada utilizando dois procedimentos: em solução e por extrusão reativa.

3.5.1. Reação em “balão”

A enxertia da cera de PE é conduzida em um balão com fundo redondo conectado a um condensador de refluxo resfriado com água. Uma mistura de cera e 10% de anidrido maleico e 5% de peróxido de dicumila, ambos em relação a massa da cera de PE, foi coberta por fluxo de nitrogênio e o balão imerso em óleo a 140 °C por 20 minutos. O produto obtido após o processo, foi filtrado e posteriormente seco em uma estufa a 50 °C para evaporação de água.

3.5.2. Reação de enxertia da cera por extrusão

A enxertia do anidrido maleico na cera de PE, utilizando o peróxido de dicumila como iniciador, nas respectivas proporções mássicas de 10% e 5%, ambas em relação a massa da cera, foi realizada na extrusão em conjunto com os constituintes da blenda TPS/PE. A composição da blenda com a cera de PE e os respectivos reagentes foi adicionada em um saco de polietileno e agitado manualmente. Após isto, a extrusora é alimentada com esta mistura para obtenção da blenda com cera grafitizada. O perfil de temperatura é 125 °C, 140 °C, 140 °C, 125 °C e velocidade de rosca de 30 rpm.

Assim como para o PE a determinação do grau de grafitização é realizada através do FTIR.

3.6. Preparação de blendas de TPS/PE-g-MA

O estudo das blendas de TPS/PE foi realizado em dois grupos. Sendo que o primeiro engloba blendas do TPS modificado em várias etapas e o PE grafetizado em etapa posterior. O segundo grupo estudado foi de blendas do TPS sem modificação com PE e cera de PE.

O TPS e o PE foram previamente misturados em um saco plástico, agitado e posteriormente alimentado na extrusora. O perfil de temperatura utilizado foi de 120 °C, 135 °C, 135 °C, 120 °C e velocidade de rosca de 30 rpm.

3.6.1. Blenda TPS/PE-g-MA com TPS modificado

As blendas de TPS/ PE-g-MA com TPS modificado foram obtidas nas composições presentes na tabela 3.

Tabela 3: Composições das blendas TPS/PE-g-MA com TPS modificado por AC e MDI

Amostra	TPS (% m/m)	Ácido Cítrico na fase TPS (% m/m)	MDI na fase TPS (% m/m)	PEBD (% m/m)	PEBD-g-MA (% m/m)
TPS/PE-g-MA	50	0	0	0	50
MDI A	50	0	2,5	0	50
MDI B	50	0	5	0	50
MDI C	50	1,5	2,5	0	50
MDI D	50	1,5	5	0	50
MDI E	50	3	2,5	0	50
MDI F	50	3	5	0	50

Os pellets dos constituintes das blendas foram adicionados em sacos plásticos. Em seguida as misturas foram alimentadas na extrusora, com o seguinte perfil de temperatura: 135 °C, 150 °C, 150 °C, 135 °C e velocidade de rosca de 30 rpm. O material obtido, ou seja, a blenda, foi reprocessada em uma prensa hidráulica com a temperatura de 160 °C para obter corpos de prova que serão caracterizados por ensaios mecânicos e outras técnicas que constam neste trabalho.

3.6.2. Blenda TPS/PE-g-MA com cera de PE

Os constituintes principais destas blendas foram adicionados em pellets em um saco plástico. Após a agitação manual, a mistura é alimentada na extrusora que apresenta o seguinte perfil de temperatura: 125 °C, 140 °C, 140 °C, 125 °C e velocidade de 30 rpm. Em blenda onde é adicionado o anidrido maleico e o peróxido

de dicumila, a REX para obtenção da blenda ocorre concomitantemente à enxertia na cera de PE, reação in situ.

A composição das blendas obtidas segue na tabela a seguir.

Tabela 4: Composições das blendas TPS/PE com cera de PE

Amostra	TPS (% m/m)	Cera de PE presente na blenda (% m/m)	Cera de PE grafitizada presente na blenda (% m/m)	PEBD (% m/m)	PEBD-g-MA (% m/m)
TPSCPE1	50	5	0	50	0
TPSCPE2*	50	5	0	50	0
TPSCPE3	50	0	5	50	0
TPSCPE4	50	5	0	0	50
TPSCPE5*	50	5	0	0	50
TPSCPE6	50	0	5	0	50
*Adicionado anidrido maleico e peróxido de dicumila, nas respectivas proporções: 10% e 5% em relação à massa da cera de PE, reação in situ.					

A blenda obtida é reprocessada em uma prensa hidráulica com temperatura de 160 °C para obtenção de corpos de prova conforme norma ASTM D 638 para caracterização por ensaios mecânicos e outras técnicas presentes neste trabalho.

3.7. Caracterização dos materiais

As amostras obtidas foram caracterizadas por espectroscopia de infravermelho, ensaio de tração, ângulo de contato, absorção de umidade e microscopia eletrônica de varredura.

3.7.1. Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

O equipamento utilizado para obter os espectros de infravermelho das amostras foi um Espectrômetro Perkin Elmer FTIR Spectrum 100 Gold. O equipamento é composto de um detector ATR com cristal de ZnSe e os espectros foram obtidos com uma resolução de 4 cm⁻¹ com 16 varreduras para captação do espectro. A técnica foi empregada com o intuito de se quantificar a eficiência da reação em questão.

3.7.2. Absorção de Umidade

As amostras foram testadas em intervalos de algumas horas, estas foram mantidas em ambiente com umidade relativa controlada de 53% e temperatura de 23 °C conforme a norma ASTM E-104.

As amostras citadas foram ensaiadas com o intuito de se observar o avanço do caráter hidrofóbico.

3.7.3. Ângulo de Contato

Os ângulos de molhamento das diversas amostras testadas foram obtidos com três líquidos diferentes: água, formamida e diiodo. Nesta análise foi utilizado o equipamento da marca KSV modelo CAM 101.

Com o objetivo de se quantificar a polaridade das amostras de TPS modificado e de blendas de TPS/PE.

3.7.4. DMA

As curvas da análise dinâmica – mecânica (DMA), ou conhecida também como análise termodinâmica – mecânica (DMTA) foram obtidas no instrumento Perkin Elmer Pyris DMA8. As amostras preparadas com dimensões de 10 mm de comprimento, 6 mm de largura e 2 mm de espessura foram submetidas a um ensaio de tensão onde o deslocamento máximo compreende 10 μm e a frequência da análise é de 1 Hz. A temperatura onde na qual são obtidos os valores que são plotados no gráfico do módulo elástico (E'), módulo de perda (E'') e $\tan \theta$, que nada mais é a relação entre E' e E'' , é na faixa de -100°C até 200°C, com uma taxa constante de 3°C/min.

3.7.5. Propriedades Mecânicas

Este ensaio foi conduzido em uma EMIC, no Laboratório da EMBRAPA – São Carlos de acordo com a norma ASTM D-638. O ensaio foi conduzido em temperatura ambiente, com velocidade do ensaio igual a 50 mm/min e uma célula de carga de 50 N.

Uma melhor compatibilidade entre as fases que constituem a blenda TPS/PE se reflete em um ganho nas propriedades mecânicas obtidas através deste ensaio.

3.7.6. MEV

As micrografias da superfície de fratura frágil das amostras foram obtidas através do equipamento SEM Instrument FEI Inspect S50 do LCE (Laboratório de Caracterização Estrutural – DEMa/UFSCar – São Carlos, Brasil) operando a 25KV.

As superfícies de fratura frágil das amostras foram preparadas através do mergulho em nitrogênio líquido por alguns minutos, em seguida dois corpos de prova de cada amostra (um sem extração da fase TPS e um outro com a extração do TPS por imersão em água a ferver durante 3 minutos), foram secos num forno de vácuo a 40 ° C durante 24 horas, e em seguida cobertas com um revestimento de ouro de aproximadamente 20 nm de espessura.

4. Resultados e Discussão

4.1. Modificação do TPS com Ác. Cítrico

4.1.1. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

Na figura 11 são apresentados os espectros no infravermelho para o TPS e para o TPS's modificados com ácido cítrico. A curva abrange a região entre 500 cm^{-1} até 4000 cm^{-1} . É dado um foco especial na região entre 1500 cm^{-1} até 1800 cm^{-1} , pois nesta faixa deveriam se concentrar as modificações químicas mais importantes, por exemplo, o aparecimento de ligação de éster devido a possível esterificação do amido.

Figura 9: Espectroscopia no Infravermelho do TPS e do TPS modificado com AC

A única diferença entre os espectros ocorre na região entre 1500 e 1800 cm^{-1} . Observa-se que nas amostras com AC aparece um pico em 1720 cm^{-1} , que aumenta com o aumento da concentração de AC. Este pico tem sido atribuído por alguns autores à esterificação do amido pelo ácido cítrico (Carvalho, A.J.F., 2002; Yu, J., et al., 2005; Shi, R., et al., 2007; Miranda. V., 2011). Contudo, em um trabalho recente do nosso grupo de pesquisa ficou demonstrado que esse pico se deve a coalescência dos picos de carbonila do ácido cítrico quando este está disperso em uma matriz de TPS.

O pico ao redor de 1648 cm^{-1} que ocorre nas 3 curvas é proveniente da deformação da molécula de água fortemente ligada ao amido. O amido apresentará picos abaixo de 1000 cm^{-1} provenientes da vibração de estiramento do anel de anidroglicose.

4.1.2. Absorção de Umidade

A absorção de umidade em função do tempo para o TPS e o TPS modificado com AC pode ser observada na figura 12.

Figura 10: Absorção de Umidade do TPS e do TPS modificado com AC

Podemos verificar que não houve uma melhora na susceptibilidade do TPS modificado com AC se comparado com o TPS sem modificação. As curvas do TPS modificado com AC exibem uma absorção de umidade, a taxa inicial de absorção, que indica se maior, porém no valor de equilíbrio, que ocorre a partir de 72 a 96 horas, mostram um teor de absorção da umidade em 11 % para todas as amostras.

4.2. Modificação do TPS com AC e MDI

4.2.1. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

Através das curvas de espectroscopia no infravermelho do TPS modificado com MDI, que é apresentada em uma faixa de entre 4000 cm^{-1} e 5000 cm^{-1} . É possível observar alterações nos intervalos de 3600 cm^{-1} a 3000 cm^{-1} e, de 1800 cm^{-1} até 1500 cm^{-1} , que são apresentados em separado na figura 13.

Figura 11: Espectroscopia no Infravermelho do TPS e do TPS modificado com AC e MDI

Em todos os espectros é possível observar um pico em 3300 cm^{-1} que ocorre aos grupos OH presentes e devido a ligação N-H presente na uretana formada entre o TPS e o MDI.

Os espectros do TPS modificado com MDI exibem um pico em torno de 1712 cm^{-1} que é proveniente do estiramento da carbonila ($\text{C}=\text{O}$) presente na uretana formada na reação entre o TPS e o MDI. É possível notar um aumento de intensidade dos picos com um incremento na adição de AC. Este fato também foi verificado em trabalho do nosso grupo de pesquisa (Ferreira, A.M., 2011).

São encontradas bandas de absorção em 1545 cm^{-1} e 1510 cm^{-1} , devido ao estiramento da ligação N-H, presente na uretana. A intensidade desta banda é maior conforme o aumento da composição de MDI.

4.2.2. Absorção de Umidade

As curvas de absorção de umidade em função do tempo para as amostras de TPS modificado com MDI são apresentadas na figura 14.

Figura 12: Absorção de Umidade do TPS modificado com AC e MDI

É possível notar que a modificação do TPS com o MDI, não provocou uma diminuição da afinidade com a água como esperado, o valor médio encontrado é similar ao valor exibido pelo TPS sem modificação, estando em 11% de absorção de umidade. A queda que se observa na água absorvida depois de 72 h pode ser devido à cristalização progressiva do material ou a condensação de água sobre as amostras que acaba se aderindo ao suporte usado dentro da câmara de condicionamento.

4.3. Blenda de TPS/PE

4.3.1. FTIR

As figuras a seguir apresentam as curvas de infravermelho para as blendas de TPS, sendo a figura 18 para blendas sem e com grafitação do PE, a figura 19 para blendas com PE grafitado e TPS modificado por AC e MDI e a figura 20 para blendas com PE grafitado e cera de PE. As regiões entre 900 cm^{-1} até 1200 cm^{-1} e 11400 cm^{-1} até 1800 cm^{-1} ; receberam uma especial atenção, visto que os picos que apresentam relevância para este estudo se localizam nestas áreas.

4.3.1.1. Blendas de TPS/PE sem e com enxertia

Na figura 18, são exibidos os espectros no infravermelho das blendas de TP/PE sem e com enxertia com MA, utilizando como iniciador o DCP.

Figura 13: Espectroscopia no Infravermelho do TPS puro, PE puro e blendas de TPS/PE sem e com enxertia

É possível notar picos na banda em 1000 cm^{-1} a 1020 cm^{-1} , provenientes do estiramento da ligação C-O-C. Esses picos para o TPS puro e para a blenda de TPS/PE-g-MA apresentam uma maior intensidade, visto que estas ligações estão presentes na estrutura da molécula de anidroglicose do amido, e possivelmente devido à reação entre o anel de anidrido maleico enxertado no PE e o TPS, teremos a formação de grupos C-O-C.

Ainda na figura 18, desta vez no gráfico que consta a região de 1400 cm^{-1} até 1800 cm^{-1} , o esperado era um pico mais intenso do que o fraco e quase imperceptível pico na blenda de TPS/PE-g-MA. Visto que a reação entre o MA e o TPS resulta no surgimento de grupos carbonilas como demonstrado na figura 8.

4.3.1.2. Blendas de TPS/ PE-g-MA com amido modificado por AC e MDI

Na figura 19, os espectros no infravermelho das blendas de TPS/PE-g-MA com TPS modificado por AC e MDI são apresentados.

Figura 14: Espectroscopia no Infravermelho do TPS puro, PE puro e blendas de TPS/PE-g-MA com o TPS modificado com AC e MDI

É possível de notar picos duplos em 1020 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} , correspondente aos picos derivados do estiramento da ligação C-O-C. A intensidade destes picos é maior para o TPS, porém com a reação entre o anidrido maleico e o TPS, temos a ligação C-O-C e conforme a figura é possível concluir que a miscibilidade entre os componentes será melhor na blenda MDI C, visto que este apresenta picos, nesta região, de maior intensidade.

É possível verificar no gráfico da figura 19, que dá atenção especial para os valores entre 1400 cm^{-1} e 1800 cm^{-1} , picos em torno de 1720 cm^{-1} e 1740 cm^{-1} , devido ao estiramento da ligação C=O. Esta coalescência entre os picos ocorre, possivelmente, devido a ésteres formados entre o TPS e o AC, e a uretana formada entre o TPS e o MDI.

4.3.1.3. Blendas de TPS/PE com cera de PE

Na figura 20, os espectros no infravermelho das blendas de TPS/PE-g-MA com cera de PE são observados.

Figura 15: Espectroscopia no Infravermelho do TPS puro, PE puro e blendas de TPS/PE com cera de PE

Como apresentado nas curvas de espectroscopia no infravermelho para outras blendas, os espectros para as blendas contendo cera de PE e PE enxertado apresentam duplos picos em 1020 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} , devido ao estiramento da ligação C-O-C. Estes picos são característicos da estrutura do amido, porém a reação entre o anidrido maleico e o amido irá resultar em grupos C-O-C. Logo é esperado que para uma melhora na compatibilização, estes picos não apresentem uma diminuição significativa de sua intensidade.

No caso da formação do grupo carbonila, observado devido à absorção em 1720 cm^{-1} , notasse que o mesmo é mais proeminente para o TPSCPE5, onde foi adicionada a blenda TPS/PE-g-MA a cera de PE, por meio de grafitação na reação in situ.

4.3.2. Absorção de Umidade

As blendas de TPS com o PE apresentam uma melhora significativa na susceptibilidade à água em comparação ao TPS, sendo o valor médio encontrado para as blendas da figura 21 igual a 4 %. As blendas de TPS/PE, que apresenta MA como compatibilizante, apresentam uma maior susceptibilidade a água, o que já é esperado visto à inserção de grupos reativos polares.

Figura 16: Absorção de Umidade do TPS puro, PE puro e blendas de TPS/PE com e sem enxertia

É possível notar através da figura 22, uma significativa melhora da susceptibilidade a água das blendas de TPS/PE-g-MA modificado com AC e MDI, que apresentam valor final de absorção na média de 4%. Novamente podemos evidenciar que as blendas com maior concentração de AC são mais susceptíveis a água.

Figura 17: Absorção de Umidade do TPS puro, PE puro e blends de TPS/PE-g-MA com TPS modificado por AC e MDI

É notado, pelo gráfico de absorção de umidade da blenda TPS/PE-g-MA com cera de PE, figura 23, uma melhora significativa na susceptibilidade a água, comparado ao TPS puro e outras blends de TPS/PE. O gráfico nos apresenta uma maior susceptibilidade das blends de TPS/PE-g-MA com cera de PE, onde temos a ocorrência da reação de grafitação da cera in situ, seguido pela blenda de TPS/PE com cera grafitada in situ, e após para blends com MA em sua estrutura. Um melhor resultado é encontrado para a blenda de TPS/PE sem cera grafitada.

Figura 18: Absorção de Umidade do TPS puro, PE puro e blends de TPS/PE com cera de PE

4.3.3. Ângulo de contato

Na tabela 7, constam os valores de ângulo de contato para o TPS puro, PE puro e blends de TPS/PE encontrados com o molhamento por três líquidos distintos: água, formamida e diiodometano. Nesta tabela também é apresentado o valor da tensão superficial dispersiva (γ_s^d), polar (γ_s^p) e total (γ_s).

Tabela 5: Ângulo de contato das blendas de TPS/PE obtidas

Amostras	H ₂ O(°)	Formamida (°)	Diiodo (°)	γ _s ^d (mJ/m ²)	γ _s ^p (mJ/m ²)	γ _s (mJ/m ²)
TPS	58,7	57,8	39,4	32,2	14	46,2
PE*	91,2	74,5	59	26,9	2,4	29,3
TPS/PE	105,3	100	71	17,8	0,6	18,4
TPS/PE-g-MA	107,2	101	65	20,3	0,2	20,4
MDI A	108,84	99	70	19,1	0,2	19,3
MDI B	110,3	97	64,4	22,2	0	22,2
MDI C	104,9	91	67,4	21,5	0,4	21,9
MDI D	108,4	90	55	27,9	0	27,9
MDI E	112,31	95	65	22,9	0	22,9
MDI F	110,9	99	63	22,4	0	22,4
TPSCPE1	100,4	88,5	64	22,7	0,8	23,5
TPSCPE2	106,4	99	59	23,1	0,1	23,2
TPSCPE3	85,45	97	80	11,7	8,3	20,1
TPSCPE4	108,3	100	59	23,2	0	23,2
TPSCPE5	110,8	94	61	24,6	0	24,6
TPSCPE6	99,5	93	76	16,5	2,1	18,5
* Valor encontrado para o PE muito acima do que na literatura						

É possível observar que a tensão superficial das blendas decai em relação ao PE, com o valor ficando próximo ao encontrado na literatura para o PE de 20 mJ/m². Isto ocorre possivelmente devido a formação de uma estrutura nas blendas de TPS/PE onde a fase TPS fica no centro com a fase de PE na superfície, e não como esperado do TPS, sendo a fase dispersa, e o PE sendo a matriz.

4.3.4. DMA

4.3.4.1. Blendas de TPS/PE sem e com enxertia

O gráfico do módulo elástico das blendas de TPS/PE sem e com grafitação por anidrido maleico pode ser verificado na figura 24. As curvas para o TPS puro e PE puro também estão presentes para efeito de comparação.

Figura 19: Curvas do módulo elástico (E') do TPS puro, PE puro e blendas de TPS/PE sem e com enxertia

As curvas evidenciam o que pode vir a significar uma melhor compatibilização da blenda que contém MA, atuando como agente de acoplamento, do que a que não apresenta esta enxertia. Como pode ser notada, a curva da blenda de TPS/PE-g-MA se apresenta mais próxima do comportamento do PE.

Os resultados encontrados para as curvas de tang. Θ para as blendas de TPS sem e com enxertia de MA estão representados na figura 25, este também apresenta os resultados obtidos para o TPS puro e PE puro para efeito de comparação.

Figura 20: Curvas de tang θ para o TPS puro, PE puro e blendas de TPS/PE sem e com enxertia

São observados dois picos na curva TPS, um em torno de $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ que corresponde a T_g da fase de glicerol que não está dispersa no amido e um pico em torno de $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ que corresponde ao TPS (amido/glicerol). Sendo a intensidade destes picos menores para as blendas de TPS/PE, visto que a composição de amido decai, pois se trata de uma blenda 1:1. Comparando-se a curva das blendas de TPS/PE e TPS/PE-g-MA, vemos que estes valores apresentam menores intensidades para a blenda de TPS/PE-g-MA. Outra propriedade que pode ser notada para a blenda TPS/PE-g-MA é uma faixa compreendida em torno de $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, que irá corresponder a uma relaxação térmica. Comportamento semelhante ao apresentado para o PE puro, porém com maior intensidade.

4.3.4.2. Blendas de TPS/PE-g-MA com TPS modificado por AC e MDI

As curvas de módulo elástico das blendas de TPS/PE com TPS modificado por AC e MDI estão apresentadas na figura 26. As curvas para o TPS puro e para o PE puro também são apresentadas para efeito de comparação.

Figura 21: Curvas do módulo elástico (E') do TPS puro, PE puro e blendas de TPS/PE-g-MA com TPS modificado por AC e MDI

É notado um comportamento das blendas próximo ao comportamento do PE puro, possivelmente, devido à melhora na compatibilização resultante da grafitação do PE com MA. Nas blendas com TPS modificado por AC e MDI conseguimos notar que após o PE estar completamente fundido, 110 °C, a fase TPS apresenta uma resposta até a temperatura final do ensaio, isto ocorre, possivelmente, devido a uma co-continuidade presente nas blendas.

As curvas correspondentes a tangente de θ para as blendas de TPS/PE-g-MA com TPS modificado por AC e MDI são apresentadas na figura 27, onde as curvas para o TPS puro e o PE puro são apresentadas.

Figura 22: Curvas de tang θ para o TPS puro, PE puro e blendas de TPS/PE-g-MA com TPS modificado por AC e MDI

Notamos uma diminuição até um desaparecimento e do pico relativo do pico relativo ao PE e a fase TPS, em função do surgimento de um pico único que é correspondente à blenda, em temperaturas ao redor de 25 °C, evidenciando uma melhora na miscibilidade da blenda de TPS/PE-g-MA com TPS modificado por AC e MDI.

As temperaturas de transição vítrea das blendas de TPS/PE-g-MA com amido modificado e PE grafitizado, estabelecida de acordo com o método já descrito em seção anterior são apresentadas na tabela 8.

Tabela 6: Temperaturas de transições térmicas obtidas através das curvas do E' e da tang. θ para blendas com TPS modificado com AC e MDI

<i>Amostras</i>	<i>T_g (°C)</i>
<i>MDIA</i>	27
<i>MDI B</i>	20,5
<i>MDI C</i>	24
<i>MDI D</i>	17
<i>MDI E</i>	27
<i>MDI F</i>	19

4.3.4.3. Blendas de TPS/PE com cera de PE

São apresentadas na figura 28 as curvas de módulo elástico para as blendas de TPS/PE com cera de polietileno grafitizada por reação in situ e ex situ, curvas referente ao TPS puro e ao PE puro também são apresentadas para efeito comparativo.

Figura 23: Curvas do módulo elástico (E') do TPS puro, PE puro e blends de TPS/PE com cera de PE

Um comportamento mais próximo ao exibido pelo PE é apresentado nas curvas de E' , porém em temperaturas acima de onde o PE encontra-se fundido, observamos uma contribuição característica do TPS, nas blendas que apresentam o PE e a cera de PE, possivelmente a uma bicontinuidade presente nas blendas.

A tangente de θ das blendas de TPS/PE com cera de PE é apresentada na figura 29, sendo que as curvas para o TPS puro e o PE puro também são exibida para efeito de comparação.

Figura 24: Curvas de tang θ para o TPS puro, PE puro e blendas de TPS/PE com cera de PE

Os picos provenientes da T_g das fases TPS e PE, individuais, estão ausentes nas curvas exibidas, com o pico da T_g proveniente da blenda mais evidente. Conforme observado no gráfico as blendas, tende a apresentar um pico na região de $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, este proveniente da fase rica em glicerol no TPS, com menor intensidade do que apresentado pelo TPS, visto que na blenda o TPS se encontra em 50% da mesma, e com o incremento de MA nas blendas este torna-se menor.

Através de valores médios obtidos entre o ponto de inflexão apresentado na curva de módulo elástico e o pico que consta na curva de $\tan \delta$, podemos chegar a valores aproximados das temperaturas de transição vítrea para estas blendas. A tabela 9 contém estes valores.

Tabela 7: Temperaturas de transições térmicas obtidas através das curvas do E' e da $\tan \delta$ para blendas com cera de PE

<i>Amostras</i>	<i>T_g ($^{\circ}\text{C}$)</i>
<i>TPSCPE 1</i>	44,5
<i>TPSCPE 2</i>	38
<i>TPSCPE 3</i>	41
<i>TPSCPE 4</i>	36,5
<i>TPSCPE 5</i>	35
<i>TPSCPE 6</i>	49,5

4.3.5 Propriedades Mecânicas

Os valores encontrados para as propriedades mecânicas das blendas de TPS/PE são apresentados na tabela 10.

Tabela 8: Propriedades Mecânicas obtidas para a blenda de TPS/PE

Amostras	Resistência à Tração (MPa)	Alongamento (%)	Módulo de Elasticidade (MPa)
TPS	$2,5 \pm 0,2$	58 ± 5	$31 \pm 10,8$
PE	$9 \pm 0,3$	$121 \pm 2,3$	$133,2 \pm 2,48$
TPS/PE	$1,5 \pm 1,3$	-	-
TPS/PE-g-MA	$4 \pm 0,7$	$28 \pm 3,5$	$53 \pm 7,3$
MDI A	$4,5 \pm 0,5$	18 ± 7	$76,7 \pm 8,2$
MDI B	$2,5 \pm 0,36$	$10 \pm 2,7$	54 ± 9
MDI C	$2,3 \pm 0,5$	$12 \pm 4,6$	$57 \pm 12,7$
MDI D	$2,5 \pm 0,4$	12 ± 4	$52,3 \pm 8,5$
MDI E	$1,2 \pm 0,6$	$15 \pm 1,4$	$42,5 \pm 2,9$
MDI F	$1,6 \pm 0,28$	$32 \pm 2,2$	$43,1 \pm 5,5$
TPSCPE1	$7,4 \pm 0,2$	$19 \pm 4,5$	122 ± 11
TPSCPE2	$3,7 \pm 0,57$	$7 \pm 3,6$	$96,9 \pm 11,5$
TPSCPE3	$5 \pm 2,1$	$6 \pm 2,4$	$99 \pm 10,3$
TPSCPE4	$3,7 \pm 1,13$	$6 \pm 3,2$	$106 \pm 2,32$
TPSCPE5	$1,8 \pm 0,2$	$12 \pm 4,1$	$58,5 \pm 11,59$
TPSCPE6	$4,4 \pm 0,52$	$9 \pm 2,6$	$103,6 \pm 5,9$

O TPS puro apresenta propriedades mecânicas inferiores ao PE puro, porém a blenda de TPS/PE sem qualquer modificação apresenta uma resistência à tração inferior ao TPS, sendo impossível obter as demais propriedades visto sua fragilidade.

Para as amostras modificadas com MDI, é possível observar uma expressiva melhora das propriedades da amostra MDI A que trata-se do TPS processado na presença de 2,5% de MDI sem modificação com AC. Todas as outras amostras apresentaram valores de resistência da mesma ordem dos valores observados para o TPS contudo foi observado de um modo geral um aumento do módulo de elasticidade.

As blendas TPS-PE apresentam valores de resistência e de módulo intermediários entre os valores do TPS puro e do PE, contudo no caso da blenda compatibilizada com cera de polietileno não modificada, pode ser observado um aumento muito significativo tanto do módulo de elasticidade como do limite de resistência, evidenciando a eficácia da cera em compatibilizar o TPS e o polietileno. Outro aspecto que chama bastante atenção é o incremento, em todas as propriedades mecânicas da blenda de TPS/PE com cera de PE pura. O valor da

resistência à tração corresponde a 80% do encontrado para o PE puro e o módulo corresponde a 90 % do valor do módulo do PE.

Na maioria dos casos, temos um comportamento das propriedades mecânicas que mostram a compatibilização do TPS com o PE, porém com menor eficiência do que o sistema TPS/PE/Cera.

4.3.6. MEV

Como é possível de se notar através das imagens microscópicas da blenda de TPS/PE formadas, a fase contínua é o PE, sendo a fase dispersa o TPS, visto que o PE apresenta densidade próxima a 1,5 g/cm³ e o polietileno utilizado apresenta uma densidade de 0,92 g/cm³.

4.3.6.1. Blendas de TPS/PE sem e com enxertia

As imagens microscópicas do TPS puro, PE puro e de blendas de TPS/PE com e sem enxertia estão demonstradas nas figuras 30-a, 30-b, 30-c, 30-d, 30-e e 30-f, sendo as figuras 30-d e 30-f das blendas com extração do TPS em água fervente.

(a)

(b)

(c)

(d)

Figura 25: MEV da superfície de fratura frágil com aumento de 3000X das seguintes amostras: (a)TPS puro, (b)PE puro, (c) TPS/PE sem extração da fase TPS, (d) TPS/PE com extração da fase TPS, (e) TPS/PE-g-MA sem extração da fase TPS, (f) TPS/PE-g-MA com extração da fase TPS

A separação entre as fases que constituem a blenda é mais distinguível na que não possui MA enxertado, assim como a presença de vacâncias em maiores quantidades e cavidades com maiores irregularidades formadas devido à remoção do TPS.

4.3.6.2. Blendas de TPS/ PE-g-MA com TPS modificado por AC e MDI

As microscopias eletrônicas das blendas de TPS/PE-g-MA podem ser notada na figura 31-a até 31-n, sendo as figuras 31-b, 31-d, 31-f, 31-h, 31-j, 31-l e 31-n, correspondente à extração da fase TPS. As imagens referentes à blenda de TPS/PE também são apresentadas para efeito de comparação.

(c)

(d)

(e)

(f)

(g)

(h)

(i)

(j)

Figura 26: MEV da superfície de fratura frágil com aumento de 3000X das seguintes amostras: (a) TPS/PE sem extração da fase TPS, (b) TPS/PE com extração da fase TPS, (c) MDI A sem extração da fase TPS, (d) MDI B com extração da fase TPS, (e) MDI B sem extração da fase TPS, (f) MDI B com extração da fase TPS, (g) MDI C sem extração da fase TPS, (h) MDI C com extração da fase TPS, (i) MDI D sem extração da fase TPS, (j) MDI D com extração da fase TPS, (k) MDI E sem extração da fase TPS, (l) MDI E com extração da fase TPS, (m) MDI F sem extração da fase TPS, (n) MDI F com extração da fase TPS.

É possível notar um aumento na homogeneidade da blenda com uma melhor distribuição da fase TPS, em comparação a blenda sem compatibilizante. Pode ser observada, também, a cisão transversal da estrutura homogênea, o que é devido a uma excelente adesão entre as fases constituintes. As blendas contendo o TPS modificado por AC e MDI apresentam uma regularidade da fase PE presente na blenda e a diminuição ou escassez das cavidades geradas pela extração da fase TPS, o que indica uma melhora na compatibilidade entre as fases TPS.

4.3.6.3. Blendas de TPS/PE com cera de PE

As imagens de microscopia apresentadas nas figuras 32-a até 32-n são relativas as blendas de TPS/PE com a adição de cera de PE, como um compatibilizante, sendo as figuras 33-b, 32-d, 32-f, 32-h, 32-j, 32-l e 32-n,

correspondente a extração da fase TPS. As microscopias da blenda de TPS/PE ausente de modificação também são apresentadas para efeito de comparação.

(a)

(b)

(c)

(d)

(e)

(f)

(g)

(h)

(i)

(j)

(k)

(l)

(m)

(n)

Figura 27: MEV da superfície de fratura frágil com aumento de 3000X das seguintes amostras: (a) TPS/PE sem extração da fase TPS, (b) TPS/PE com extração da fase TPS, (c) TPSCPE 1 sem extração da fase TPS, (d) TPSCPE 1 com extração da fase TPS, (e) TPSCPE 2 sem extração da fase TPS, (f)TPS CPE 2 com extração da fase TPS, (g)TPS CPE 3 sem extração da fase TPS, (h) TPSCPE 3 com extração da fase TPS, (i) TPSCPE 4 sem extração da fase TPS, (j) TPSCPE 4 com extração da fase TPS, (k) TPSCPE 5 sem extração da fase TPS, (l) TPSCPE 5 com extração da fase TPS, (m) TPSCPE 6 sem extração da fase TPS, (n) TPSCPE 6 com extração da fase TPS.

A separação interfacial entre as fases da blenda é quase indistinguível nas imagens da blenda TPS/PE com cera de PE, isto pode ser uma indicação de uma melhora na homogeneidade e conseqüentemente na dispersão da fase TPS na matriz de PE devido ao efeito de compatibilização da cera. É possível visualizar nas microscopias das blends de TPS/PE-g-MA com cera de PE grafitizada, com a reação de enxertia ocorrendo in situ ou ex situ a formação de um invólucro, uma película ao redor da fase TPS, possivelmente, esta película é formada pela cera de PE, que apresenta baixo peso molecular e uma vez modificada tem a capacidade de “molhar” a matriz de TPS com maior eficiência.

5. Conclusão

Foram produzidos amidos termoplásticos modificados com ácido cítrico e com 4,4-diisocianato difenil metano (MDI) e suas blendas com polietileno de baixa densidade não modificado e modificado por enxertia com anidrido maleico as quais foram compatibilizadas com cera de polietileno não modificada e modificada com anidrido maleico. As modificações com anidrido maleico do polietileno foram realizadas por extrusão e as modificações da cera por extrusão e em solução.

A modificação por meio de MDI que leva a formação de uretano foi confirmada por meio de espectroscopia de infravermelho. Foi observada a formação de ureia também devido à reação de parte do MDI com a água presente no amido.

O TPS modificado via extrusão reativa com AC, não apresentou uma alteração de sua afinidade com a água, observada por meio de ensaios de absorção de umidade em diferentes ambientes de umidade relativa controlada.

Os ensaios de absorção de umidades das amostras de TPS modificado com AC e MDI não revelaram alterações significativas com relação ao TPS não modificado.

A cera de polietileno se mostrou eficaz na compatibilização do TPS com o PE, resultado confirmado por meio dos ensaios mecânicos de tração e de DMA, os quais foram corroborados pelos ensaios de microscopia eletrônica de varredura que no caso das blendas compatibilizadas com cera mostra uma morfologia mais homogênea com uma fase dispersas mais fina. Contudo, o melhor resultado em termos de dispersão observada por MEV foi observado para a blenda TPS/PE-g-MA, o que não se reflete nos resultados dos ensaios mecânicos.

De um modo geral, as blendas de PE apresentam uma significativa redução na absorção de umidade, visto que o PE constituinte da blenda forma uma superfície nesta. Esta redução na susceptibilidade é ainda superior para blendas de TPS/PE com cera de PE, pois esta forma um invólucro sobre o TPS.

Referências

- Aggarwal, P.; Dollimore, D.. The combustion of starch, cellulose and cationically modified products of these compounds investigated using thermal analysis. *Thermochimica Acta*, v. 291, p. 65 – 72, 1997.
- Asveld, E. W. H.; Stamhuis, E. J.; Joosten, G. E. H.. On the reaction of potato starch with isocyanates. *Carbohydrate Polymers*, v. 4, p. 103 – 110, 1984.
- Avérous, L. Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch: A Review. *Journal of macromolecular science*, part c – polymer reviews, France, v. c44. n. 3, p. 231-274, 2004.
- Avérous, L.; Schwach, E.; Six J.L. Biodegradable blends based on starch and poly (lactic acid): comparison of different strategies and estimate of compatibilization. *Journal of Polymer and Environment*, v. 16, p. 286-297, 2008.
- Belhassen, R.; Vilaseca, F; Mutjé, P.; Boufi, S.. Preparation and Properties of starch-based Biopolymers Modified with Difunctional Isocyanates. *BioResources*, v. 6, p. 81-102, 2011.
- Biswas, A.; Shogren, R.L.; Selling, G.; Salsch, J.; Willett, J.L.; Buchanan, C.M. Rapid and environmentally friendly preparation of starch esters. *Carbohydrate Polymers*, v. 74, p. 137-141, 2008.
- Bray, T.; Damiris, S.; Grace, A.; Moad, G.; O'Shea, M.; Rizzardo, E.; van Diepen, G.. Developments in the synthesis of maleated polyolefins by reactive extrusion. *Macromolecular Symposia*, v. 129, p. 109 – 118, 1998.
- Campos, P. G. S.; Fantini, M. C. A.; Petri, D. F. S. Grafting of Tetrahydrophthalic and Maleic Anhydride Onto Polyolefins in Solution. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v.15, p. 532-540, 2004.
- Carvalho, A. J. F. *Compósitos de amido termoplástico e fibras celulósicas: Preparação, caracterização e estudo do efeito dos teores de plastificantes e reforço*. 2002. 140 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2002.
- Carvalho, A.J.F. Cap 4: Starch as source of polymeric materials. In: Kalia, S. and Avérous, L. *Biopolymers: Biomedical and environmental application*. Scrivener Publishing LLC, 2011, p. 81-98.

Carvalho, A. J.F. Cap. 15: Starch: major sources, properties and applications as thermoplastic materials. In: Belgacem, M.N. and Gandini, A. *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. Elsevier, v.01, 2008, p. 321-338.

Carvalho, A.J.F.; Curvelo, A.A.S.; Gandini, A. Surface chemical modification of thermoplastic starch: reactions with isocyanates, epoxy functions and stearyl chloride. *Industrial Crops and Products*, v. 21, p. 331-336, 2005.

Carvalho, A.J.F.; Zambon, M.D.; Curvelo, A.A.S., Gandini, A. Thermoplastic starch modification during melt processing: Hydrolysis catalyzed by carboxylic acids. *Carbohydrate Polymers*, v. 62, p. 387-390, 2005.

Cha, J.; White, J. L. Maleic Anhydride Modification of Polyolefin in an Internal Mixer and a Twin-Screw Extruder: Experiment and Kinetic Model. *Polymer Engineering and Science*, v. 41, p. 1227-1237, 2001.

Chang, D.; White, J.. Experimental Study of Maleation of Polypropylene in Various Twin-Screw Extruder Systems. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 90, p. 1775 – 1764, 2003.

Chartoff, R. P.; Menczel, J. D.; Dillman, S. H. *Dynamic mechanical analysis (DMA)*. Inc: Menczel, J. D.; Prime, R. B. *Thermal analysis of polymers: Fundamentals and Applications*. New Jersey: Wiley, 2009, p 387-495.

Chi, H.; Xu, K.; Wu, X.; Chen, Q.; Xue, D.; Song, C.; Zhang, W.; Wang, P. Effect of acetylation on the properties of corn starch. *Food Chemistry*, v. 106, p. 923-928, 2008.

Cunha, A. G. and Gandini, A. Turning Polysaccharides into Hydrophobic Materials: a Critical Review. Part 2. Hemicelluloses, Chitin/chitosan, Starch, Pectin and Alginates. *Cellulose*, v. 17, p. 1045-1065, 2010.

Da Róz, A. L. *Preparação e Caracterização de Amidos Termoplásticos*. 2004. 171 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2004.

Diop, C.I.K.; Li, H.L.; Xie, B.J.; Shi, J. Effects of acetic acid/acetic anhydride ratios on the properties of corn starch acetates. *Food Chemistry*, v. 126, p. 1662-1669, 2011.

Ferreira, A. M. *Estudo de Composições de Amido Termoplástico: Extrusão Reativa e Nano compósitos com Microfibrilas de Celulose*. 2011. 82 f. Dissertação

(Mestrado em Ciência dos Materiais) – Departamento de Ciência dos Materiais, Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba. 2011.

García, N. L.; Ribba L.; Dufresne A.; Aranguren M.; Goyanes S. Effect of glycerol on the morphology of nanocomposites made from thermoplastic starch and starch nanocrystals. *Carbohydrate Polymers*, v. 84, p. 203-210, 2011.

Gaylord, N. G.; Mehta, R.; Kumar, V.; Tazi, M.. High Density Polyethylene-g-Maleic Anhydride Preparation in Presence of Electron Donors. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 38, p. 359 – 371, 1989.

Ghaemy, M.; Roohina, S.. Grafting of Maleic Anhydride on Polyethylene in a Homogeneous Medium in the Presence of Radical Initiators. *Iranian Polymer Journal*, v. 12, p. 21 – 29, 2003.

Girija, B.G.; Sailaja R.R.N. Low-Density Polyethylene/Plasticized Tapioca Starch Blends with the Low-Density Polyethylene Functionalized with Maleate Ester: Mechanical and Thermal Properties. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 101, p. 1109-1120, 2006.

Guan, J.; Eskridge, K.M.; Hanna, M.A. Acetylated starch-poly(lactic acid) loose-fill packaging materials. *Industrial Crops and Products*, v. 22, p. 109-123, 2005.

Gupta, A. P.; Kumar, V.; Sharma, M.; Shukla.. Physicochemical Studies on Interaction Behavior of Potato Starch Filled Low Density Polyethylene Grafted Maleic Anhydride and Low Density Polyethylene Biodegradable Composite Sheets. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, v. 48, p. 587-594, 2009.

Huang, C. Y.; Roan, M. L.; Kuo, M. C.; Lu, W. L.. Effect of compatibiliser on the biodegradation and mechanical properties of high-content starch/low-density polyethylene blends. *Polymer Degradation and Stability*, v. 90, p. 95 – 105, 2005.

Kalambur, S.; Rizvi S.S.H. An overview of starch-based plastic blends from reactive extrusion. *Journal of Plastic Film and Sheeting*, v. 22, p. 39-58, 2006.

Keetels, C.J.A.M.; Oostergetel, G. T.; Van Vliet, T. Recrystallization of amylopectin in concentrated starch gels. *Carbohydrate Polymers*, v. 30, p. 61-64, 1996.

Khalaf, M. N.; Al-Mowali, A. H.; Adam G. A. Rheological Studie of Modified Maleated Polyethylene/Medium Density Polyethylene Blends. *Malaysian Polymer Journal*, v. 3, p. 54 – 64, 2008.

Krump, H.; Alexy, P.; Luyt, A. S. Preparation of maleated Fischer-Tropsch paraffin wax and FTIR analysis of grafted maleic anhydride. *Polymer Testing*, v. 24, p. 129-135, 2005.

Liu, H.; Xie, F.; Yu, L.; Chen, L.; Li, Lin. Thermal processing of starch-based polymers. *Progress in Polymer Science*, v. 34, p. 1348-1368, 2009.

Machado, A. V.; Covas, J. A.; van Duin, M.. Effect of polyolefin structure on maleic anhydride grafting. *Polymer*, v. 42, p. 3649 – 3655, 2001.

Malpass, D. B. Introduction to Industril Polyethylene: Properties, Catalysts, Processes. New Jersey: Wiley, 2010, 133p.

Martínez, J. G.; Benavides R.; Guerrero, C.; Reyes, B. E.. UV sensitization of polyethylenes for grafting of maleic anhydride. *Polymer Degradation and Stability*, v. 86, p. 129 – 134, 2004.

Miladinov, V.D.; Hanna, M.A. Starch esterification by reactive extrusion. *Industrial Crops and Products*, v. 11, p. 51-57, 2000.

Miranda, V. A. R. *Blendas de polietileno e amido termoplástico modificado*. 2011. 64 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Departamento de Ciência dos Materiais, Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba. 2011.

Miranda, V.R.; Carvalho, A.J.F. Blendas compatíveis de amido termoplástico e polietileno de baixa densidade compatibilizadas com ácido cítrico. *Polímeros*, v. 21, nº 5, p.353-360, 2011.

Moad, G.. Chemical modification of starch by reactive extrusion. *Progress in Polymer Science*, v. 36, p. 218-237, 2011.

Nhlapo, L. P.; Luyt, A. S.. Thermal and Mechanical Properties of LDPE/Sisal Fiber Composites Compatibilized with Functionalized Paraffin Waxes. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 123, p. 3627 – 3634, 2012.

Passaglia, E.; Coiai, S.; Augier, S.. Control of macromolecular architecture during the reactive functionalization in the melt of olefin polymers. *Progress in Polymer Science*, v. 34, p. 911 – 947, 2009.

Qiao, X., Tang, Z., & Sun, K., Plasticization of corn starch by polyol mixtures, *Carbohydrate Polymers* (2010), doi:10.1016/j.carbpol.2010.08.035.

Raquez, J.M.; Narayan, R.; Dubois, P. Recent Advances in Reactive Extrusion Processing of Biodegradable Polymer-Based Compositions. *Macromolecular Material and Engineering*, v. 293, p. 447-470, 2008.

Rodrigues-Gonzales, F.J.; Ramsay, B.A.; Favis, B.D. High performance LDPE/thermoplastic starch blends: a sustainable alternative to pure polyethylene. *Polymer*, v. 44, p. 1517-1526, 2003.

Samay, G.; Nagy, T.; White, J. L.. Grafting Maleic Anhydride and Comonomers onto Polyethylene. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 56, p 1423 – 1433, 1995.

Santayanan, R.; Wootthilankhan, J.. Modification of cassava starch by using propionic anhydride and properties of the starch-blended polyester polyurethane. *Carbohydrate Polymers*, v. 51, p. 17-24, 2003.

Semsarzadeh, M.A.; Poursorkhabi, V.. Synthesis and kinetics of non-isothermal degradation of amide grafted high density polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, v. 94, p. 1860 – 1866, 2009.

Senna, M. M.; Hossam, F. M.; El-Naggar, A. W. M.. Compatibilization of Low-Density Polyethylene/Plasticized Starch Blends by Reactive Compounds and Electron Beam Irradiation. *Polymer Composites*, v. 29, p. 1137 – 1144, 2008.

Shi, R.; Zhang, Z.; Liu, Q.; Han, Y.; Zhang, L.; Chen, D.; Tian, W. Characterization of citric acid/glycerol co-plasticized thermoplastic starch prepared by melt blending. *Carbohydrate Polymers*, v. 69, p. 748-755, 2007.

Shogren, R.L. Preparation, thermal properties, and extrusion of high-amylose starch acetates. *Carbohydrate Polymers*, v.29, p 57-62, 1996.

Shujun, W.; Jiugao, Y.; Jinglin, Y. Compatible thermoplastic starch/polyethylene blends by one-step reactive extrusion. *Polymer International*, v. 54, p. 279-285, 2005.

Shujun, W.; Jiugao, Y.; Jinglin, Y. Preparation and characterization of compatible thermoplastic starch/polyethylene blends. *Polymer Degradation and Stability*, v.87, p. 395-401, 2005.

Shujun, W.; Jiugao, Y.; Jinglin, Y. Preparation and characterization of compatible and degradable thermoplastic starch/polyethylene film. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 14, p.65-70, 2006.

Taguet, A.; Huneault M.A.; Favis, B.D. Interface/morphology relationships in polymer blends with thermoplastic starch. *Polymer*, v. 50, p. 5733-5743, 2009.

Wang, H.; Sun, X.; Seib, P. Strengthening blends of poly (lactic acid) and starch with methylenediphenyl diisocyanate. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 82, p. 1761-1767, 2001.

Wang, H.; Sun, X.; Seib, P. Effects of Starch Moisture on Properties of Wheat Starch/Poly (Lactic Acid) Blend Containing Methylenediphenyl Diisocyanate. *Journal of Polymers and Environment*, v. 10, p. 133-138, 2002.

Wilpiszewska, K.; Szychaj, T. Chemical modification of starch with hexamethylene diisocyanate derivatives. *Carbohydrate Polymers*, v. 70, p. 334-340, 2007.

Wilpiszewska, K.; Szychaj, T.. Ionic liquids: Media for starch dissolution, plasticization and modification. *Carbohydrate Polymers*, v. 86, p. 424-428, 2011.

Yang, L.; Zhang, F.; Endo, T.; Hirotsu, T.. Structural characterization of maleic anhydride grafted polyethylene by C NMR spectroscopy. *Polymer*, v. 43, p. 2591 – 2594, 2002.

Yu, J.; Wang, N.; Ma, X. The effects of citric acid on the properties of thermoplastic starch plasticized by glycerol. *Starch/Starke*, v. 57, p. 494-504, 2005.

Yu, L.; Dean, K.; Yuan, Q.; Chen, L.; Zhang, X. Effect of compatibilizer distribution on the blends of starch/biodegradable polyesters. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 103, p. 812-818, 2007

Zhou, J.; Ma, Y.; Ren, L.; Tong, J.; Liu, Z.; Xie, L.. Preparation and characterization of surface crosslinked TPS/PVA blend films. *Carbohydrate Polymers*, v. 76, p. 632 – 638, 2009.

Pesquisas Futuras

- Investigar com maior profundidade a utilização de cera de polietileno na compatibilização de blendas de TPS e polietileno e outras poliolefinas;
- Investigar a utilização de outros tipos de ceras, como por exemplo cera microscristalina, cera de abelha, cera de carnaúba como agente de compatibilização de blendas de TPS e polietileno e outras poliolefinas;
- Investigar a eficácia da compatibilização com ceras para outros sistemas envolvendo TPS e outros polímeros como poliésteres biodegradáveis, poliamidas e outros.
- Estudo do efeito verificado sobre o ângulo de contato, onde as blendas apresentam uma menor tensão superficial do que o PE puro.

Apêndice

Figura 28: Apêndice 1 - Curvas do módulo de amortecimento (E'') de : a) blendas de TPS/PE sem e com grafitação, b) blendas de TPS/PE-g-MA com TPS modificado por AC e MDI, c) blendas de TPS/PE com cera de polietileno