UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

ANA CLARA LANCAROVICI ALVES

Blendas de amido termoplástico e poli (álcool vinílico-co-etileno)

São Carlos
2018

ANA CLARA LANCAROVICI ALVES

Blendas de amido termoplástico e poli(álcool vinílico-co-etileno)

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

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

Orientador(a): Antonio José Félix de Carvalho

Versão Corrigida

**São Carlos
2018**

**AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTES
TRABALHOS, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETÔNICO, PARA
FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.**

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes e
Seção Técnica de Informática, EESC/USP com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

AA474b Alves, Ana Clara Lancarovici
 Blendas de amido termoplástico e poli (álcool
vinílico-co-etileno) / Ana Clara Lancarovici Alves;
orientador Antonio José Felix de Carvalho. São Carlos,
2017.

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, 2017.

1. Amido termoplástico. 2. Copolímero de
etileno-co-álcool vinílico. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Engenheira **ANA CLARA LANCAROVICI ALVES.**

Título da dissertação: "Blendas de amido termoplástico e poli (álcool vinílico-co-etileno)".

Data da defesa: 30/01/2018.

Comissão Julgadora:

Resultado:

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

Aprovado

Profa. Dra. **Jane Maria Faulstich de Paiva**
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

Aprovado

Prof. Dr. **Suel Eric Vidotti**
(Universidade Federal do ABC/UFABC)

Aprovado

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 **Luís Fernando Costa Alberto**

AGRADECIMENTOS

Ao Profº Dr. Antonio José Felix de Carvalho, pela oportunidade, confiança e orientação durante esses últimos dois anos.

Ao Dr. Rafael Grande pelos conhecimentos e discussões ao decorrer do trabalho.

À Escola de Engenharia de São Carlos, em especial ao Departamento de Engenharia de Materiais e ao Laboratório de Materiais de Fontes Renováveis pela infraestrutura e técnicos de apoio.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico (CNPq) pela bolsa concedida.

Ao Ricardo Gomes pela disposição e pelo conhecimento técnico que foram indispensáveis em todo trabalho experimental.

A todos amigos do Grupo de Pesquisa de Polímeros, Ricardo Kramer, Thaysa, Fabiana, Talita, Nicolino, Lucas e Emanoele pelas discussões, parceria e momentos de descontração. Em especial à Deliane por toda ajuda e amizade durante a realização desse trabalho.

A todos amigos do Departamento de Engenharia de Materiais (SMM).

Às companheiras de apartamento Isabella, Amanda, Naiara, Thaysa e Joseane pela convivência, conversas e pela grande amizade.

À minha família, em especial aos meus pais Donizeti e Marlene e minhas irmãs Driely e Danielle pelo incentivo, amor e paciência.

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!

RESUMO

ALVES, A. C. L. **Blendas de amido termoplástico e poli(álcool vinílico-co-etileno)**. 101p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

O crescente uso do amido como um material termoplástico tem despertado o interesse por esse polímero especialmente devido sua biodegradabilidade e por ser obtido de fontes renováveis. Porém suas propriedades mecânicas inferiores e a alta sensibilidade a umidade têm limitado sua utilização em diversas aplicações. O desenvolvimento de blendas poliméricas tem sido uma boa alternativa para obtenção de novos materiais à base de amido com suas propriedades melhoradas. Blendas de amido termoplástico (TPS) e poli(álcool vinílico -co-etileno) (EVOH), com 27 e 44%mol de etileno, foram obtidas em uma extrusora de rosca simples. O TPS foi produzido pela mistura de amido de milho e glicerol como plastificante (70:30). Para a obtenção das blendas foram acrescentados 5, 10 e 15% (m/m) do EVOH_{27%} e EVOH_{44%}, obtendo assim 6 blendas de diferentes composições. As técnicas de análise térmica dinâmico mecânica (DMTA), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram empregadas para a verificação de possível miscibilidade da mistura. A existência de uma única T_g nas blendas foi um indicativo de um sistema miscível, porém os espectros de infravermelho não apresentaram deslocamento de bandas sendo muito semelhantes ao espectro soma que indica um material totalmente imiscível, nas imagens obtidas pelo MEV não ficou evidente a presença de duas ou mais fases, porém podem ter sido disfarçadas devido à similaridade da morfologia de ambos materiais. As análises termogravimétricas (TGA) não mostraram alterações na estabilidade térmica das blendas. A técnica de difração de raios-X mostrou que não houve um aumento significativo na cristalinidade das blendas em relação ao TPS. As blendas condicionadas em ambientes com umidades relativas controladas apresentaram redução na absorção de umidade e no coeficiente de difusão de água com o aumento do teor de EVOH e de etileno na sua composição. Com o aumento do teor de EVOH, foi observado um aumento na resistência mecânica à tração das blendas e uma redução no alongamento na ruptura e no módulo de elasticidade quando comparados com o TPS puro.

Palavras-chave: Amido Termoplástico. Copolímero de etileno-co-álcool vinílico.

ABSTRACT

ALVES, A. C. L. **Thermoplastic starch and poly(vinyl alcohol-co-ethylene) blends**. 101p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

The increasing use of starch as a thermoplastic material has aroused interest in this polymer especially due to its biodegradability and because it is obtained from renewable sources. However, its lower mechanical properties and the high sensitivity to humidity have limited its use in several applications. The development of polymer blends has been a good alternative to obtain new starch-based materials with their properties improved. Blends of thermoplastic starch (TPS) and poly (vinyl alcohol-ethylene) (EVOH) with 27 and 44 mol% of ethylene were obtained in a single-screw extruder. TPS was produced by mixing corn starch and glycerol as plasticizer (70:30). To obtain the blends, 5, 10 and 15% (w/w) of EVOH27% and EVOH44% were added, thus obtaining 6 blends with different compositions. Mechanical dynamic thermal analysis (DMTA), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM) techniques were used to verify the potential miscibility of the mixture. The existence of a single T_g in the blends was an indicative of a miscible system, but the infrared spectrum did not show bands displacement being very similar to the spectrum sum that indicates a totally immiscible material, in the images obtained by SEM it was not evident the presence of two or more phases, but may have been masked due to the similar morphology of both materials. The thermogravimetric analyzes (TGA) did not show changes in the thermal stability of the blends. The X-ray diffraction technique showed that there was no significant increase in the crystallinity of the blends compared to TPS. Conditioned blends in environments with controlled relative humidity showed a reduction in moisture absorption and water diffusion coefficient with increasing EVOH and ethylene content in their composition. The mechanical properties of the blends showed an increase in tensile strength with increasing EVOH and ethylene content, but the elongation at break and modulus of elasticity were reduced when compared to pure TPS.

Keywords: Thermoplastic starch. Poly(vinyl alcohol-co-ethylene).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estruturas químicas da amilose (a) e da amilopectina (b).	22
Figura 2 - Curva tensão-deformação para amidos de diferentes fontes e composições (amilose/amilopectina).	28
Figura 3- Curvas tensão-deformação do TPS com diferentes concentrações de glicerol. Fonte: CORRADINI, et al.,2007, p. 16 [15].	29
Figura 4 - Absorção de água das matrizes amido/glicerol condicionadas em diversos ambientes com umidade relativa controlada.	30
Figura 5- Estrutura química do poli(álcool vinílico-co-etileno) 100% hidrolisado. Fonte: LIMA, 2008, p. 24 [32].	31
Figura 6 – Módulo de elasticidade e tensão de ruptura para EVOH com diferentes teores de etileno.	33
Figura 7 - Diagrama de fases mostrando o comportamento da temperatura crítica de solução superior (UCST) e temperatura crítica de solução inferior (LCST) para blendas poliméricas. Fonte: ROBESON, 2007, p.12 [45].	38
Figura 8- Diagrama esquemático de uma extrusora de rosca simples.	44
Figura 9 - Elemento de mistura do tipo Maddock.	45
Figura 10 - Diagrama de preparação do TPS e das blendas TPS/EVOH.	48
Figura 11 - Imagem da rosca L/D 26 com Maddock.	49
Figura 12- Perfil de difração de raios-x exibindo o método utilizado por Hulleman. ...	52
Figura 13- Perfil de difração de raios-x de uma amostra original e no estado não cristalino. Fonte: RULAND (1961) apud CAROLINO, 2017, p. 27 [64].	53
Figura 14 - Molde utilizado na estampagem dos corpos de prova para os ensaios mecânicos de tensão x deformação.	55
Figura 16- Análise Termogravimétrica das blendas TPS/EVOH27% (a) TGA; (b) DTG.	58
Figura 17- Análise Termogravimétrica das blendas TPS/EVOH27% (a) TGA; (b) DTG.	59
Figura 18- Curvas de resfriamento da primeira varredura de DSC para os materiais puros e as blendas (a) TPS/EVOH27%; (b) TPS/EVOH44%. Taxa de aquecimento 30°C/min.	62
Figura 19- Curvas de aquecimento da segunda varredura de DSC para os materiais puros e as blendas (a) TPS/EVOH27%; (b) TPS/EVOH44%. Taxa de	

aquecimento 30°C/min.	64
Figura 20 - Curvas da tangente de perda ($\tan \delta$) e módulo de armazenamento em função da temperatura obtidas pelo TPS.	66
Figura 21- Gráficos de (a) módulo de armazenamento (E') e (b) $\tan \delta$ em função da temperatura para as blendas TPS/EVOH _{27%} e seus componentes puros.	67
Figura 22- Gráficos de (a) módulo de armazenamento (E') e (b) $\tan \delta$ em função da temperatura para as blendas TPS/EVOH _{44%} e seus componentes puros.	68
Figura 23- Espectro de FTIR para o TPS e suas principais atribuições de bandas. .	71
Figura 24- Espectro de FTIR para o EVOH e suas principais atribuições de bandas.	72
Figura 25- Espectro de FTIR para os materiais puros e as blendas (a) TPS/EVOH _{27%} e (b) TPS/EVOH _{44%}	74
Figura 26- Espectros da soma algébrica dos espectros das blendas (a) TPS/EVOH _{27%} e (b) TPS/EVOH _{44%}	75
Figura 27 - Difratoograma de raios-X do amido termoplástico.	77
Figura 28- Difração de raios X para os polímeros puros e suas blendas: (a) TPS/EVOH _{27%} ; (b) TPS/EVOH _{44%}	79
Figura 29 – Micrografia de MEV para as amostras dos componentes puros.	82
Figura 30- Micrografias de MEV para as amostras das blendas TPS/EVOH _{44%}	83
Figura 31 - Micrografias de MEV para as amostras das blendas TPS/EVOH _{44%}	84
Figura 32 – Absorção de umidade dos polímeros puros e das blendas.	86
Figura 33- Coeficiente de difusão de água das blendas a) TPS/EVOH _{27%} b) TPS/EVOH _{44%} em função do teor de EVOH.	89
Figura 34 - Curva tensão-deformação do TPS e das blendas TPS/EVOH.	91
Figura 35 - Gráfico de ganho e perda de propriedades mecânicas das blendas a) TPS/EVOH _{27%} e b) TPS/EVOH _{44%} em relação ao TPS.	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Características de amidos de diversas fontes vegetais	23
Tabela 2 - Propriedades selecionadas do EVOH com diferentes composições de etileno.....	34
Tabela 3- Composições do TPS e das blendas TPS/EVOH.....	48
Tabela 4 - Programação de temperatura para ensaio de DSC empregada nas amostras de TPS.....	50
Tabela 5 - Programação de temperatura para ensaio de DSC empregada nas amostras de EVOH e das blendas	50
Tabela 6- Dados de TGA para os materiais puros e para as blendas TPS/EVOH	60
Tabela 7 - Resultados obtidos por DSC referentes ao resfriamento dos polímeros puros e suas blendas.	61
Tabela 8 – Dados do segundo aquecimento para os materiais puros e suas blendas.	65
Tabela 9 – Valores de transição vítrea obtida por $\tan \delta$ e do módulo de armazenamento, na temperatura de 25°C, dos materiais puros e das blendas TPS/EVOH	69
Tabela 10- Bandas características de FTIR para o TPS	71
Tabela 11- Bandas características de FTIR para o EVOH.....	73
Tabela 12- Perfil cristalino do TPS	77
Tabela 13- Cristalinidades dos copolímeros EVOH puros	80
Tabela 14 - Dados de índice de cristalinidade para os padrões cristalinos dos tipos B e V_h	80
Tabela 15- Quantidade de água absorvida no equilíbrio (AA) e coeficiente de difusão (D) dos materiais puros e das blendas TPS/EVOH.....	88
Tabela 16 - Resultados de módulo, tensão de ruptura e alongamento das blendas ..	91

LISTA DE SIGLAS

ΔG_m – Variação da energia livre de mistura de Gibbs
 ΔH_f – Entalpia de fusão
 ΔH_m – Variação da entalpia de mistura
 ΔS_m - Variação da entropia de mistura
AA% - Quantidade de água absorvida
D – Coeficiente de difusão
DMTA – Análise térmica dinâmico mecânica
DRX – Difração de raios-X
DSC – Calorimetria exploratória diferencial
DTG – Derivada da curva de TGA
E' – Módulo de armazenamento
EVA – Etileno vinil acetato
EVOH – Poli(álcool vinílico-co-etileno)
FTIR – Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
 H_a – Altura correspondente a fase amorfa
 H_c – Altura do pico cristalino
 I_a – Área correspondente ao halo amorfo
 I_c – Somatória das áreas correspondentes à fase amorfa
IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada
LCST – Temperatura crítica de solução inferior
MET – Microscopia eletrônica de transmissão
MEV – Microscopia eletrônica de varredura
OH – Grupo hidroxila
PVA – Poli (álcool vinílico)
PVDC – Poli(cloreto de vinilideno)
 T_c – Temperatura de cristalização
 T_g – Temperatura de transição vítrea
TGA – Análise termogravimétrica
 T_m – Temperatura de fusão
 T_{ONSET} – Temperatura do início da decomposição
 T_p – Temperatura do pico da DTG

TPS – Amido termoplástico

UCST – Temperatura crítica de solução superior

UR – Umidade relativa

X_c – Índice de cristalinidade

Sumário

1.	INTRODUÇÃO	17
2.	OBJETIVO	19
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
	3.1. Materiais.....	21
	3.1.1. Amido	21
	3.1.2. Amido Termoplástico (TPS).....	24
	3.1.3. Poli (álcool vinílico-co-etileno)	30
	3.2. Blendas Poliméricas.....	35
	3.2.1. Principais métodos de obtenção de blendas	35
	3.2.2. Miscibilidade e Compatibilidade.....	35
	3.2.3. Termodinâmica da mistura	36
	3.2.4. Caracterização das blendas	39
	3.2.5. Blendas TPS/EVOH.....	40
	3.3. Processamento por extrusão.....	43
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	47
	4.1. Materiais:.....	47
	4.2. Preparação do TPS puro:.....	47
	4.3. Preparação das blendas TPS/EVOH:.....	47
	4.4. Extrusão dos materiais	49
	4.5. Caracterização das blendas	49
	4.5.1. Análise Termogravimétrica (TGA)	49
	4.5.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	50
	4.5.3. Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)	51
	4.6. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	51
	4.7. Difração de Raio-X (DRX)	51
	4.8. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	53
	4.9. Absorção de Umidade e Coeficiente de Difusão de Água.....	54
	4.10. Ensaio Mecânico por Tração	55
5.	RESULTADOS.....	57
	5.1. Análise Termogravimétrica (TGA)	57
	5.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	61
	5.3. Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA).....	65

5.4.	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	70
5.5.	Difração de Raio-X (DRX).....	76
5.6.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	81
5.7.	Absorção de Umidade e Coeficiente de Difusão de Água	85
5.8.	Ensaio Mecânico por Tração	90
6.	CONCLUSÕES.....	95
7.	REFERÊNCIAS	97

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de blendas poliméricas a partir de polímeros derivados de fontes renováveis tem atraído a atenção de pesquisadores devido a dois principais fatores: impacto ambiental ocasionado pelo grande descarte de materiais plásticos e a constatação de que os recursos petrolíferos são finitos. As blendas poliméricas são produzidas com base em polímeros já disponíveis sem a necessidade de sintetizar novos materiais, sendo desse modo um processo mais rápido e econômico [1].

Os polissacarídeos de celulose, quitina e amido são alguns dos polímeros derivados de fontes renováveis mais abundantes na natureza e com maior possibilidade de substituir materiais de fontes petrolíferas. O amido apresenta algumas vantagens sobre os outros dois polissacarídeos, tais como sua solubilidade em água, melhor processabilidade como um material termoplástico e fácil isolamento na forma de grânulos de alta pureza. Tais aspectos têm despertado o interesse de pesquisadores que buscam materiais de fácil biodegradação [2].

O amido termoplástico (TPS – *Thermoplastic Starch*) é um polímero semicristalino obtido a partir do processamento do amido na presença de um plastificante, sob ação de temperatura e cisalhamento. Sua aplicação ainda é muito limitada devido a suas baixas propriedades mecânicas e térmicas e sua alta sensibilidade à umidade [3–5].

Uma alternativa para melhorar as propriedades do TPS e ampliar seu potencial de aplicações é o uso desse material como componente em uma blenda polimérica [6]. Um grande desafio no desenvolvimento de blendas contendo TPS é sua incompatibilidade com a maioria dos polímeros sintéticos existentes [3]. Sendo assim, o poli (álcool vinílico-co-etileno), EVOH, que é um copolímero semi-cristalino composto de sequências aleatórias de etileno (componente hidrofóbico) e álcool vinílico (grupos -OH), destaca-se como um bom candidato para compor uma blenda com o TPS, uma vez que os grupos hidroxilas são capazes de promover a compatibilidade entre o amido e os grupos de etileno, tornando o material mais hidrofóbico e diminuindo seu caráter

higroscópico [7–9].

Blendas constituídas por EVOH e TPS já vêm sendo pesquisadas por alguns autores [10–12]. Trata-se de um material constituído por uma razão de 60/40 (EVOH/TPS, mol/mol), insolúvel, não-tóxico e de biodegradação lenta devido ao grande teor de EVOH na blenda. O intuito dessa blenda é melhorar as propriedades do copolímero como por exemplo aumentar sua tenacidade [13].

2. OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo melhorar as propriedades do TPS que são responsáveis por suas limitadas aplicações tais como a resistência mecânica e a sensibilidade à umidade. Para isso esse estudo visa a obtenção e caracterização de blendas TPS/EVOH preparadas via extrusão, variando a concentração do copolímero de 5 a 15% em massa.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Materiais

3.1.1. Amido

O amido é uma das fontes mais abundantes de carboidratos que, em forma de grânulos, são acumulados nas células vegetais de diversas plantas devido a formação de glicose durante a fotossíntese. Sua composição, tamanho e forma variam de acordo com sua origem botânica [14,15].

Assim como a celulose, o amido é um polissacarídeo composto por unidades repetitivas de D-glicopirranose, porém são unidas por ligações α -1,4 enquanto que na primeira são unidas por ligações β -1,4. Além disso o amido é formado por dois constituintes, amilose e amilopectina, ambos são polissacarídeos formados por unidades de glicose, porém a maneira com que as unidades estão ligadas uma as outras é a responsável por suas diferentes propriedades [14–18].

As estruturas dos componentes do amido provam seu caráter hidrofílico devido a presença de grupos hidroxilas (OH) como é possível observar na Figura 1.

Figura 1 - Estruturas químicas da amilose (a) e da amilopectina (b).

Fonte: SCHLEMMER 2007, p.7 [18].

A amilose (Figura 1a) é uma molécula de carboidrato com cadeia essencialmente linear formada por ligações do tipo α -1,4- D-glicopirranose. Sua massa molar é da ordem de 10^3 - 10^6 g/mol. Essa molécula é a responsável pela região amorfa do amido, pois mesmo que tenha a estrutura mais linear ela está disposta na forma helicoidal o que dificulta sua associação regular com outras cadeias [18,19].

Já a amilopectina (Figura 1b) é uma molécula maior e apresenta cadeias ramificadas, unidas por ligações do tipo α -1,4- D-glicopirranose e α -1,6, tendo sua massa molar na ordem de 10^7 - 10^9 . É responsável pela cristalinidade do amido. [14,15,18].

Como já foi descrito, a cristalinidade granular do amido, que varia de 15 a 45%, deve-se basicamente à estrutura de amilopectina. De acordo com o

empacotamento das cadeias ramificadas presentes na amilopectina, a estrutura cristalina do amido pode ser caracterizada em três padrões, tipo-A, tipo-B e tipo-C, presentes em cereais, tubérculos e mandioca, respectivamente. Cada padrão apresenta perfis diferentes de difração de raios-x. O tipo-A é caracterizado pela grande quantidade de cadeias ramificadas, o tipo-B apresenta alta proporção de cadeias longas, já o padrão tipo-C é um intermediário entre os padrões A e B. A estrutura cristalina do amido varia de acordo com a razão amilose/amilopectina, massa molar, grau de ramificações, e pelo comprimento das cadeias de amilopectina [18].

O diâmetro dos grânulos de amido varia de 2 a 100µm, e podem apresentar, dentre outras, formas esféricas, cilíndricas, ovais ou poliédricas. A geometria dos grãos, é determinada de acordo com a fonte de extração ou da origem da planta. A Tabela 1 mostra características de amidos obtidos a partir de diferentes fontes [14,16].

Tabela 1- Características de amidos de diversas fontes vegetais

Fonte	Tipo de amido	Forma do grânulo	Diâmetro (µm)	Amilose (%)	Amilopectina (%)
Milho	Cereal	Redondo, poligonal	5-26	28	72
Trigo	Cereal	Redondo	2-10; 20-35	28	72
Arroz	Cereal	Poligonal, angular	3-8	30	70
Mandioca	Tubérculo	Redondo, oval	5-30	14-18	82-86
Batata	Tubérculo	Redondo, oval	15-100	18-20	80-82

Fonte: Adaptado de TEIXEIRA (2007, p.30) [14].

3.1.2. Amido Termoplástico (TPS)

Devido às fortes interações intra e intermoleculares das ligações de hidrogênio, consequência das numerosas hidroxilas presentes em sua estrutura, o amido quando aquecido na ausência de umidade se decompõe antes que ocorra sua fusão [20]. Esse fenômeno impossibilita o amido ser caracterizado como um material termoplástico, no entanto na presença de um solvente ou de um agente plastificante e com aumento da temperatura inicia-se o processo de destruição de sua estrutura cristalina, o que permite a processabilidade do polímero [21].

A quebra das estruturas cristalinas inicia-se com a sua desestruturação, ou seja, a transição de ordem para desordem na estrutura dos grânulos de amido, causado pela difusão da água ou do plastificante no material. Em seguida ocorre a etapa conhecida como gelatinização, onde os grãos de amido inchados são aquecidos e consequentemente as ligações de hidrogênio intermoleculares são rompidas e sua cristalinidade destruída. A temperatura na qual inicia-se esse fenômeno é conhecida como temperatura de gelatinização e varia entre 60 e 70°C de acordo com sua origem [17,18].

Ao destruir a estrutura cristalina dos grânulos devido a ação do plastificante, calor (90-180°C) e cisalhamento, o amido se transforma em um material fundido, com suas cadeias de amilopectina e amilose dispostas de forma intercalada. Esse material é conhecido como amido desestruturado ou amido termoplástico (TPS) [16–18].

O amido termoplástico vem sendo objeto de estudos, principalmente nos últimos anos, devido seu caráter biodegradável, por ser proveniente de fontes renováveis de baixo custo e de fácil cultivo [4,5,23,24]. Porém, apesar de suas características sustentáveis, o TPS apresenta algumas limitações principalmente quanto à suas propriedades mecânicas e térmicas. Contudo, mesmo em sua forma termoplástica, o TPS apresenta elevada fragilidade e é altamente susceptível a umidade, embora em alguns casos essa característica possa ser observada como uma característica vantajosa do material [16].

3.1.2.1. Plastificantes

Os plastificantes são geralmente substâncias de baixa massa molar (quando

comparado aos polímeros no geral), apresentam elevado ponto de ebulição e atuam diretamente com as moléculas dos polímeros proporcionando-lhes maior mobilidade. São utilizados para melhorar a processabilidade e a mobilidade do material de interesse, reduzindo sua temperatura de transição vítrea [15,20].

A principal função do plastificante é se difundir entre as cadeias poliméricas. No entanto, alguns obstáculos dificultam sua ação, como as forças atrativas das moléculas do polímero, levando em consideração também as forças intermoleculares entre o polímero e o plastificante e entre as próprias moléculas do plastificante. Sendo assim, para que o plastificante atue no polímero todas as interações do sistema (plastificante-plastificante, plastificante-polímero, polímero-polímero) devem ser da mesma ordem de grandeza. Dessa forma, os plastificantes podem alterar as propriedades mecânicas do polímero, assim como suas temperaturas de transições vítrea e de fusão sem alterar sua natureza química [25].

A penetração das moléculas do plastificante no polímero proporciona um aumento na mobilidade de suas cadeias, ou seja, aumenta o seu volume livre. O volume livre de um polímero nada mais é que o espaço interno vazio entre as moléculas responsável pelo movimento das cadeias poliméricas, o que lhe proporciona maior flexibilidade. O plastificante aumenta o volume livre entre as moléculas do polímero e conserva esse volume à medida que a mistura se resfrie após a fusão [26].

É importante que o plastificante seja compatível com o polímero e que permaneça no sistema durante e depois do processamento, para isso deve haver uma similaridade de forças intermoleculares entre os componentes. Ao incorporar o plastificante no polímero as moléculas desse entram na fase polimérica e quando compatível toda estrutura dessa fase se desintegra gradualmente ao longo da diluição, com as moléculas do plastificante se dispondo entre as macromoléculas dando maior mobilidade para as cadeias [27].

Um bom e eficiente plastificante deve apresentar algumas características básicas como pureza, nenhuma ou baixa toxicidade, boa taxa de difusão no polímero e apresentar massa molar grande o suficiente para não ser vaporizado durante o processamento. Ele ainda deve ser capaz de diminuir a temperatura de processamento do polímero sendo ela menor que a temperatura de decomposição,

modificar as propriedades do produto final e melhorar as propriedades do processamento [20].

3.1.2.2. Efeito do plastificante

No processo de plastificação as moléculas do plastificante substituem as ligações intra e intermoleculares de hidrogênio causando a destruição da estrutura cristalina do grânulo de amido. No entanto, para que isso aconteça o agente plastificante deve ser polar, hidrofílico e compatível com o amido. A água além de agente do processo (necessário para que ocorra o processo de gelatinização) age também como agente plastificante. No entanto, a adição de outro plastificante é fundamental para facilitar o processamento e para obter um material mais flexível. Entre todos os plastificantes utilizados no processamento do amido é comum o uso de polióis, tal como o glicerol [28].

O crescente interesse pelos materiais à base de amido termoplástico tem motivado grande número de estudos sobre o efeito dos plastificantes no amido. Alguns estudos mostraram que o glicerol, devido sua estrutura, é capaz de melhorar a processabilidade e aumentar a flexibilidade entre as moléculas do polímero e que o aumento no teor de glicerol confere uma contínua diminuição na temperatura de transição vítrea (T_g) [18].

Estudos feitos por Carvalho (2002) [16] mostraram também que o teor de glicerol utilizado na preparação do TPS pode interferir, além da T_g , em outras propriedades, tais como a cristalinidade e o seu desempenho mecânico. Foi verificado em seus estudos e de outros autores [14,24,28] que o aumento do teor de glicerol pode provocar uma queda no módulo, no limite de resistência e no alongamento na ruptura do TPS. Além disso, tanto a absorção de umidade quanto o coeficiente de difusão do material apresentaram aumento com o acréscimo do plastificante.

3.1.2.3. Cristalinidade do TPS

Após o processamento o amido pode recrystalizar dando origem a novas estruturas cristalinas, sendo afetada pelas condições de processamento. Dois tipos principais de cristalinidade podem ser observados no material, a induzida pelo processamento e a induzida pelo envelhecimento. A recrystalização é originada principalmente pela cristalização da amilopectina e também pela amilose. A recrystalização da amilose com lipídeos, glicerol ou outros agentes presentes que induzem a formação de hélices simples que são características de um perfil do tipo-V. Esse tipo de cristalinidade pode ser apresentado em duas formas diferente dependendo da sua hidratação, o tipo- V_h (hidratado) com picos no padrão cristalográfico em $19,6^\circ$ e $22,2^\circ$ (2θ) ou o tipo- V_a (anidro) com $2\theta=12,6^\circ$ [14,28].

O padrão cristalino do tipo-B é outro tipo de cristalinidade que pode ocorrer no amido de milho, especialmente naqueles constituídos basicamente de amilopectina, onde essa se recrystaliza na forma B. Esse tipo de recrystalização tem pico característico em $2\theta \sim 17^\circ$ e pode ocorrer quando o material é condicionado em ambientes com temperatura acima da temperatura de transição vítrea [16].

A natureza do amido e a concentração de plastificante também influenciam na cristalinidade do amido, pois estão diretamente relacionados com a mobilidade das cadeias e que será responsável pela velocidade de recrystalização da amilose e amilopectina. O aumento do teor de plastificante acarreta em um aumento no teor de água no TPS que facilita a reorganização das cadeias do amido [14].

3.1.2.4. Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas do TPS dependem diretamente da estrutura do amido, razão amilose/amilopectina. O aumento da quantidade de amilose acarreta em melhores propriedades mecânicas, de barreiras e de formação de filmes do TPS [4]. A Figura 2 compara o comportamento mecânico de diferentes tipos de amido de acordo com sua origem botânica.

Figura 2 - Curva tensão-deformação para amidos de diferentes fontes e composições (amilose/amilopectina).

Fonte: Adaptado de FERREIRA, 2011, p. 8 [19].

Porém, o seu comportamento mecânico não depende somente da morfologia do amido, as condições do processamento também influenciam nas propriedades finais desse polímero, tais como temperatura, pressão e concentração de plastificante. O aumento do teor de plastificante induz ao aumento na ductilidade, deformação plástica, e na queda da resistência a tração e no módulo de elasticidade [14]. Esse comportamento é devido ao enfraquecimento das ligações intermoleculares causado pela presença do plastificante, a Figura 3 mostra o desempenho do TPS com diferentes teores de glicerol (plastificante) [14,15].

Figura 3- Curvas tensão-deformação do TPS com diferentes concentrações de glicerol.
Fonte: CORRADINI, et al.,2007, p. 16 [15].

No geral, o TPS apresenta propriedades mecânicas inferiores quando comparado com outros polímeros sintéticos já utilizados, sendo essa uma das principais limitações na aplicação desses materiais.

3.1.2.5. Absorção de Água

A natural higroscopicidade dos materiais a base de amido é outra de suas grandes limitações devido a facilidade em absorver água atmosférica. Com isso, tanto o estudo da quantidade de água absorvida quanto a velocidade que ela se difunde no material tem sido de grande importância nessa área [16].

Estudos mostraram que as primeiras moléculas de plastificante adicionadas ao amido interagem com as unidades monoméricas do substrato através de ligações de hidrogênio que provoca um afastamento entre elas. Quando grandes quantidades são acrescentadas o afastamento entre as cadeias é intensificado e esse espaço é ocupado pelo próprio plastificante e/ou água formando assim ligações de hidrogênio entre plastificante e plastificante assim como entre água e plastificante. Portanto, quanto maior a concentração de plastificante acrescentada no amido maior será a

sua sensibilidade à água ambiente [20].

Estudos feitos por Carvalho (2002) [16] indicam a relação entre o teor de glicerol (plastificante) no TPS e sua absorção de água no equilíbrio. Foram obtidos resultados para corpos de prova condicionados em ambientes com diferentes teores de umidade como é mostrado na Figura 4, onde é possível observar um aumento linear de absorção de água em função do teor do plastificante, em ambientes com teor de umidade inferior a 97%. Também foi observado pelo autor que o TPS quando condicionado em ambientes com umidades relativas menores que 53% a absorção de água quase não depende do teor de glicerol, já em ambientes com umidades relativas maiores de 64% essa dependência é maior.

Figura 4 - Absorção de água das matrizes amido/glicerol condicionadas em diversos ambientes com umidade relativa controlada.

Fonte: CARVALHO, 2002, p. 116 [16].

3.1.3. Poli (álcool vinílico-co-etileno)

O Poli (álcool vinílico-co-etileno), EVOH, é um copolímero semi-cristalino de sequência aleatória. Sua obtenção é dada pela hidrólise controlada do copolímero etileno vinil acetato (EVA), onde o grupo acetato de vinila é transformado em álcool

vinílico (grupos -OH), sendo assim esse polímero combina segmentos hidrofílicos (com grupos hidroxilas) e hidrofóbicos (etileno). A estrutura química do EVOH 100% hidrolisado está representada na Figura 5 [7,29–31].

Figura 5- Estrutura química do poli(álcool vinílico-co-etileno) 100% hidrolisado.
Fonte: LIMA, 2008, p. 24 [32].

Comercialmente a composição do EVOH varia entre 27 e 48%mol de etileno e suas propriedades variam drasticamente com essas concentrações, quando inferior a 50 mol% e em ambientes secos ele apresenta excelente propriedade de barreira a gás se comparado com outros materiais poliméricos [8,29,33]. Porém com o aumento da concentração de álcool vinílico, grupos -OH, o copolímero se torna mais hidrofílico, ou seja, mais sensível a umidade prejudicando sua propriedade de barreira a oxigênio e limitando suas aplicações [7].

O copolímero EVOH foi inserido no mercado no início na década de 70 no Japão e rapidamente seu uso se estendeu especialmente em aplicações onde suas propriedades de barreira ao oxigênio é solicitada. O propósito do seu desenvolvimento era obter um polímero livre de cloro que possa substituir o uso de poli(cloreto de vinilideno) (PVDC) que por sua vez ainda é um polímero muito utilizado em embalagens de alimentos por apresentar excelentes propriedades de barreira a gases, porém seu uso é questionado principalmente por questões ambientais [7,34,35].

3.1.3.1. Propriedades do EVOH

Os copolímeros de álcool vinílico e etileno (EVOH) são uma família de resinas com ótimas propriedades de barreira a gases. Mesmo com elevados custos de produção esses materiais são muito utilizados na indústria de embalagens e na

automotiva no processo de fabricação de tanques de gasolina. Também é utilizado em outras aplicações no qual requerem materiais de alta barreira a gás, resistência a permeação de solventes orgânicos, óleos e gorduras, assim como boa resistência mecânica e à abrasão e boa elasticidade. No entanto, o copolímero é de caráter higroscópico e quando em ambientes com alta umidade relativa ocorre a diminuição da sua temperatura de transição vítrea, redução das propriedades de barreira e da resistência à tração [34,36,37].

As propriedades mecânicas do EVOH também podem variar drasticamente de acordo com sua composição, razão etileno/álcool vinílico. A Figura 6 apresenta o desempenho mecânico do copolímero, tais como o módulo de elasticidade (Figura 6A) e a tensão de ruptura (Figura 6B) dos copolímeros com diferentes concentrações de etileno e em diferentes umidades relativas .

Figura 6 – Módulo de elasticidade e tensão de ruptura para EVOH com diferentes teores de etileno.

Fonte: Adaptado de CABEDO et al., 2006, p.886 [38].

Essas resinas também são conhecidas por apresentar excelente estabilidade térmica. Apresentam alta temperatura de transição vítrea que varia com a composição do copolímero, apresentando queda com o aumento do teor de etileno. O mesmo comportamento é apresentado pela temperatura de fusão. A Tabela 2 apresenta algumas propriedades do EVOH de acordo com sua composição.

Tabela 2 - Propriedades selecionadas do EVOH com diferentes composições de etileno

	EVOH _{27%}	EVOH _{32%}	EVOH _{38%}	EVOH _{44%}
Densidade (g/cm ³)	1,20	1,19	1,17	1,14
Temperatura de fusão – T _m (°C)	191	183	172	165
Temperatura de transição vítrea – T _g (°C)	60	57	53	54
Índice de Fluididez (MFI) (g/10min/190°C)	Não flui	1,8	1,7	1,7
Permeabilidade ao oxigênio cm ³ .20µm/m ² .dia.atm				
0% U.R.	0,1	0,3	0,6	1,4
90%U.R.	2,6	3	3,5	4,4

Fonte: Adaptado de NOGUEIRA (2012, p. 12) [34].

3.1.3.2. Cristalinidade do EVOH

Sendo o EVOH um polímero semi-cristalino podemos representar o material como uma matriz amorfa com fase dispersa cristalina. As características de barreira a gás desse copolímero estão atribuídas ao seu alto grau de cristalinidade pois, segundo alguns autores, a permeação de substâncias de baixo massa molar ocorrem principalmente nas regiões amorfas [7] .

Três tipos diferentes de estruturas cristalinas podem ser encontrados no EVOH dependendo da sua composição (relação álcool vinílico e etileno). Foi observado que em concentrações abaixo de 20%mol de álcool vinílico o copolímero apresenta estrutura cristalina ortorrômbica que é similar à do polietileno, com o aumento dessa concentração, entre 20 e 60%mol, observa-se uma estrutura pseudo-hexagonal e quando maior que 60%mol o cristal é similar ao do poli álcool vinílico que tem estrutura monoclinica [30].

O teor de etileno também afeta o grau de cristalinidade, estudos feitos por Alvarez et al [39] mostraram que com o aumento do teor de etileno nas cadeias do EVOH também um ganho na mobilidade das moléculas exigindo grande energia de ativação para que as cadeias poliméricas se difundam na rede cristalina.

3.2. Blendas Poliméricas

Segundo a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) blendas poliméricas são misturas macroscopicamente homogêneas de duas ou mais espécies diferentes de polímeros [40]. O interesse pelo desenvolvimento de blendas poliméricas teve início devido à dificuldade em desenvolver novos polímeros que, por sua vez requer muito tempo e muitas vezes acabam sendo economicamente inviáveis [41]. O processo de modificação de polímeros é baseado em misturas mecânicas simples de dois ou mais polímeros sem que ocorra elevado grau de ligações químicas primárias entre eles, onde cada componente contribui com pelo menos 2% da massa total da mistura [42,43].

3.2.1. Principais métodos de obtenção de blendas

As blendas poliméricas podem ser obtidas por diferentes métodos, sendo os dois principais a mistura por solução e a mistura mecânica no estado fundido [41].

O método de obtenção de blendas por solução consiste na dissolução dos polímeros puros em um solvente comum. Após serem dissolvidos completamente, podendo ser aquecido para aumento no grau de solubilidade, o solvente é evaporado à temperatura ambiente, sob vácuo ou em estufas para a formação de um filme. Este é um processo físico que não altera a estrutura química dos polímeros, porém é pouco utilizado em escala industrial pois apresenta baixa produtividade, sendo assim essas blendas são geralmente desenvolvidas em laboratórios [41,43].

As blendas obtidas por mistura mecânica podem ser desenvolvidas via extrusão. Esse método consiste na mistura dos polímeros em seu estado fundido ou amolecido e uma alta taxa de cisalhamento. É o procedimento mais utilizado em indústrias por razões econômicas e por permitir produção em grande escala [43].

3.2.2. Miscibilidade e Compatibilidade

As blendas poliméricas também podem ser classificadas como miscíveis, imiscíveis ou parcialmente miscíveis. A miscibilidade está relacionada com a capacidade de dois ou mais polímeros se misturarem em escala molecular, sendo assim um material homogêneo, ou seja, apresenta apenas uma fase sem que haja qualquer segregação dos componentes [44]. Nas blendas miscíveis os polímeros estão dispersos e as interações intermoleculares ocorrem entre os componentes da blenda [18].

Empregando critérios não termodinâmicos, as blendas imiscíveis podem ser classificadas como compatíveis ou incompatíveis. O termo compatibilidade está relacionado às propriedades finais desejadas. As blendas compatíveis exibem propriedades físicas macroscopicamente uniforme causadas por interações de interface suficientemente fortes entre os componentes da mistura. Já em um sistema incompatível as propriedades finais são inferiores às esperadas, ou seja, não há interações necessárias capaz de modificar as propriedades da blenda de modo favorável [42].

3.2.3. Termodinâmica da mistura

A miscibilidade do sistema depende de vários fatores, tais como temperatura de processamento, cinética do processo de mistura, viscosidade e presença de aditivos. O tempo também é um fator importante pois a mistura dos polímeros requer tempo suficiente para permitir que as cadeias poliméricas se difundam. Porém, a condição fundamental para obter a miscibilidade, é de natureza termodinâmica, governada pela variação na energia livre de Gibbs da mistura, ΔG_m , dada pela Equação 1 [45]:

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

Onde: ΔH_m é a variação da entalpia da mistura, T é a temperatura absoluta e ΔS_m a variação da entropia de mistura.

Quando ΔG_m for maior que zero, para qualquer proporção entre os componentes, a blenda será imiscível, ou seja, estarão presentes em fases

separadas e puras. Para que a miscibilidade seja completa além do valor de ΔGm ser negativo, a sua derivada segunda em relação à fração volumétrica do segundo componente (ϕ_2) deverá ser positiva em todas as composições (Equação 2) [45].

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta Gm}{\partial \phi_2^2} \right)_{T,p} > 0 \quad (2)$$

Como pode ser observado na Equação 1 a entropia, ΔSm , é um dos fatores responsáveis pela miscibilidade da blenda polimérica. Como as cadeias poliméricas já estão em um estado de estabilidade quando puras, dificilmente ocorre um aumento considerável na entropia, facilitando assim a formação de blends imiscíveis. A variação da entropia de mistura pode ser representada pela Equação 3 [43].

$$\Delta Sm = \left(\frac{RV}{V_R} \right) \left[\left(\frac{\phi_1}{x_1} \right) \ln \phi_1 + \left(\frac{\phi_2}{x_2} \right) \ln \phi_2 \right] \quad (3)$$

Onde: R é a constante dos gases; V , o volume da blenda; V_R , um volume de referência (normalmente o volume molar da menor unidade repetitiva); ϕ_i é a fração volumétrica do polímero 1 ou 2 e x_i é o grau de polimerização do polímero 1 ou 2.

A equação 3 mostra que o aumento na massa molar, direciona o sistema para maior imiscibilidade, com valores de ΔSm pequenos, tendendo à zero. Isso ocorre pois, quanto maior o número de pontas (menor massa molar), maiores serão as possibilidades conformacionais, aumentando a entropia configuracional e favorecendo a miscibilidade do sistema [43].

Com baixos valores de ΔSm a miscibilidade da blenda vai depender, essencialmente, da variação da entalpia de misturas (ΔHm) que está representada pela Equação 4 [43].

$$\Delta Hm = RT \left(\frac{V}{V_R} \right) X_{ij} \phi_i \phi_j \quad (4)$$

Onde: X é a interação adimensional por segmento de polímero

Assim, para que o sistema seja miscível ($\Delta G_m < 0$), é preciso que $\Delta H_m \leq 0$, isso implica em interações intermoleculares elevadas, que podem ser obtidas por forças dipolares, ligações de hidrogênio, etc. Por consequência da dificuldade em obter interações moleculares elevadas a maioria das blends são termodinamicamente imiscíveis [46].

É possível que blends formadas pelo mesmo conjunto de polímeros sejam miscíveis ou imiscíveis com a variação da proporção de cada componente. Nesta situação a temperatura da mistura é um fator que está fortemente relacionada com o equilíbrio das fases. Quando um sistema inicialmente miscível se separa em fases com o aumento da temperatura, têm-se uma temperatura crítica de solução inferior (lower critical solution temperature, LCST). Quando a separação de fases ocorre abaixo de certa temperatura, nota-se a existência de uma temperatura crítica de solução superior (upper critical solution temperature, UCST) [42,45]. Com a variação da temperatura um sistema com a mesma composição pode apresentar três diferentes regiões: estável, metaestável e instável, que estão representadas no diagrama de fases da Figura 7.

Figura 7 - Diagrama de fases mostrando o comportamento da temperatura crítica de solução superior (UCST) e temperatura crítica de solução inferior (LCST) para blends poliméricas.

Fonte: ROBESON, 2007, p.12 [45].

A região metaestável separa a região estável da instável. Nessa região a separação de fases ocorrerá quando houver alguma variação na composição. A morfologia resultante dos processos de separação de fases poderá variar desde uma fase contínua (matriz) com domínios da fase dispersa, até duas fases co-contínuas, porém sempre existirá alguma porção de uma fase contida na outra.

O LCST é o comportamento mais comum e é importante considerá-lo principalmente em processos nos quais temperaturas elevadas podem provocar separação de fases, como durante a moldagem, acarretando em propriedades negativas no produto final. No entanto, o comportamento UCST é mais difícil de ser observado visto que a temperatura do ponto crítico pode estar situada abaixo da temperatura de transição vítrea.

3.2.4. Caracterização das blendas

Algumas técnicas experimentalmente simples são usadas para determinar o estado de mistura das blendas poliméricas. Um método utilizado é a transparência óptica, onde uma blenda imiscível apresenta aparência opaca ou translúcida enquanto as miscíveis são transparentes, porém, essa técnica pode ser mal interpretada quando analisados filmes muito finos ou quando dois polímeros imiscíveis tiverem o mesmo índice de refração [47].

A estimativa da temperatura de transição vítrea de uma mistura é uma das formas mais comuns e utilizadas para determinar a miscibilidade da mistura. De acordo com a morfologia e a natureza química do sistema, técnicas feitas no DSC demonstram que vários sinais de transição vítrea podem aparecer em um grau de heterogeneidade identificados por tamanhos de domínios na faixa de 15 a 20 nm. Eventos consideravelmente menores podem ser detectados usando técnicas térmicas de maior sensibilidade e resolução, como por exemplo a técnica de análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) [48].

O comportamento da T_g em relação a composição da blenda, indica claramente ocorrências de miscibilidade e imiscibilidade, no entanto, tem sido muito utilizada recentemente para indicar miscibilidades parciais [43,44,49]. O critério mais utilizado para determinar a miscibilidade baseia-se na detecção de uma única

transição vítrea cuja temperatura seja comumente intermediária entre as temperaturas de transição vítrea correspondentes a cada um dos componentes e consistentes com a composição da mistura. Em casos de sistemas parcialmente miscíveis são observadas duas T_g , cada uma referente a um componente, onde verifica-se uma convergência das T_g das duas fases, assim como uma alteração na largura e resistência dos sinais. Por fim, para sistemas completamente imiscíveis duas regiões de T_g ocorrem para qualquer composição da blenda, neste caso as posições de pico independem da composição [42,47,48].

3.2.5. Blendas TPS/EVOH

A suscetibilidade do TPS ao teor de umidade motiva sua substituição parcial por outros polímeros, em geral polímeros sintéticos e menos higroscópicos. Métodos como a copolimerização de trechos laterais na cadeia do amido (enxertia), a modificação química do amido via diversas reações, como por exemplo acetilação e o desenvolvimento de blendas poliméricas são empregadas com o objetivo de melhorar suas características mecânicas e redução da afinidade por água. Porém os dois primeiros métodos apresentam algumas desvantagens, tais como, o encarecimento do produto final devido suas reações e reagentes purificadores e a possível interferência na biodegradabilidade do amido pelas modificações químicas, consequentemente o método mais frequentemente utilizado é o desenvolvimento de blendas poliméricas[10].

O poli(álcool vinílico), PVA, tem sido amplamente utilizado em misturas com TPS pois melhora as propriedades mecânicas devido à sua flexibilidade e boa capacidade de formação de filmes. No entanto, trata-se de outro polímero hidrofílico, ou seja, apresenta sensibilidade à água o que torna as blendas TPS/PVA inadequadas para aplicações em ambientes com alta umidade [50–52]. Já o EVOH, é um polímero menos hidrofílico que o PVA e se mostra um bom candidato para compor uma blenda polimérica com o TPS uma vez que os grupos hidroxilas promovem a compatibilidade entre o amido e os grupos etileno, tornando o material mais hidrofóbico e diminuindo seu caráter higroscópico [53].

Blendas de TPS e EVOH já vêm sendo estudadas por diversos autores de modo que é comercialmente disponível pelo nome de SEVA-C. São materiais

constituídos por uma razão de 60/40 (EVOH/TPS, mol/mol), são insolúveis, não-tóxicos e de biodegradação lenta [13].

Simmons e Thomas [12] propuseram um estudo para estabelecer uma razão entre a composição da mistura, o histórico de processamento e as propriedades resultantes dos termoplásticos à base de amido. Para isso, três variedades de amido de milho foram misturadas ao EVOH com 44%mol de etileno, via extrusão, variando-se a razão amilose/amilopectina. A concentração de amido variou de 15 a 85%. Foi observado que as misturas com os amidos de maior teor de amilose apresentaram separação de fases, porém miscibilidade parcial entre os componentes foi observada, devido à queda do ponto de fusão do EVOH e às imagens obtidas pela microscopia eletrônica de transmissão (MET) que mostraram diminuição no tamanho de domínios ricos em amido e menor contraste de fases quando comparados com o amido rico em amilopectina. As blendas foram orientadas, no estado fundido, através de um capilar, com o intuito de orientar o material na direção do fluxo e, após o processamento, fez-se fratura criogênica transversal e longitudinal para análise em microscopia eletrônica de varredura (MEV). A partir das morfologias obtidas, foram observados domínios ricos em amido e domínios ricos em EVOH em várias composições, porém foi notado que EVOH revestiu às superfícies dos filamentos produzidos a partir das misturas, mesmo em níveis bastante elevados de amido (70%), o que pode melhorar a sensibilidade à umidade e diminuir a taxa inicial de biodegradação.

Stenhouse e colaboradores [10] fizeram um estudo visando maximizar a quantidade de amido nas blendas TPS/EVOH mantendo um nível aceitável de desempenho. Nesse estudo foi utilizado o copolímero EVOH com 38%mol de etileno, que apresenta boas propriedades mecânicas. Duas concentrações de EVOH foram estudadas, 33 e 50%, variando também a razão água/glicerol da última blenda. Foi verificado que com o aumento do teor de amido houve uma queda no alongamento na ruptura e as blendas com maior teor de glicerol apresentaram menor desempenho na resistência à tração e módulo de elasticidade e maior sensibilidade à umidade. Análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termodinâmico mecânica (DMTA) revelaram evidências de interações entre o amido e o EVOH, provavelmente indicativos de intercalações extensas, porém não necessariamente miscibilidade. O estudo concluiu que é possível desenvolver

blendas de amido/EVOH com uma razão de 2:1 com uma combinação útil de propriedades, contanto que haja um controle no teor de plastificante e nas condições de processamento.

Com o intuito de melhorar suas propriedades mecânicas, fibras de coco foram incorporados à blenda TPS/EVOH em um estudo feito por Rosa e colaboradores [54]. Foram preparadas blendas com 30% de EVOH (35%mol de etileno) e então foram adicionados teores de 5, 10 e 15% de fibra de coco. A mistura foi feita via extrusão seguida de moldagem por injeção. Os ensaios mecânicos mostraram que o aumento do teor de fibras resultou em queda na resistência à tração e alongamento pela falta de adesão entre a matriz e as fibras que ficou evidente nas imagens obtidas pela microscopia eletrônica de varredura (MEV), por outro lado um significativo aumento no módulo de elasticidade foi obtido. Verificou-se também que o teor de fibras influenciou levemente a estabilidade térmica da blenda, porém não conduziu mudanças significativas na biodegradabilidade do material.

Mahdieh et al. [55] recentemente propuseram um estudo com o objetivo de sintetizar um biomaterial de nanocompósitos consistindo na mistura de amido termoplástico e poli(álcool vinílico-co-etileno) como matriz polimérica e nanofosforita (Mg_2SiO_4) como fase de reforço cerâmico para aplicações em engenharia de tecidos ósseos. Além disso, foi adicionado em sua composição vitamina-E como estabilizante térmico. O material foi extrudado em extrusora de rosca dupla e moldados via injeção. Foram utilizadas razões 1:1 de TPS/EVOH adicionando 5 e 10% do material cerâmico e 2% de vitamina E. Verificou-se que o EVOH foi capaz de modificar algumas propriedades do amido tais como a taxa de degradação e a absorção de água e houve também um aumento significativo na resistência à tração. Contudo, esse aumento foi ainda maior com o uso da nanofosforita como fase de reforço na blenda, trazendo melhorias tanto nas características mecânicas quanto nas biológicas. Enquanto a mistura de TPS/EVOH mostrou, em imagens obtidas por MEV da superfície fraturada por impacto, uma morfologia contendo gotículas de TPS dispersas na matriz de EVOH. A introdução de nanopartículas de cerâmica alterou a morfologia em direção a uma estrutura co-contínua o que justifica a melhoria nas propriedades mecânicas. Ensaio de adesão celular foram feitos e indicaram interações favoráveis entre as células e o biomaterial. Os resultados mostraram que o nanocompósito possui biocompatibilidade apropriada, bem como propriedades mecânicas para serem utilizados na engenharia de tecidos ósseos.

No geral, a adição de EVOH no TPS tem melhorado a processabilidade, aumentado a tenacidade e melhorado a susceptibilidade a umidade. Por outro lado, sua utilização em grandes quantidades também diminui a taxa de biodegradabilidade do sistema, pois apesar de biodegradável, o EVOH se biodegrada em escala de tempo menor que o TPS [12,53].

3.3. Processamento por extrusão

A maioria das blendas poliméricas comerciais aplicadas em larga escala são processadas pelo menos duas vezes durante sua vida útil, o primeiro processamento é referente à mistura onde obtém-se um material geralmente na forma de pellet, e o segundo para moldagem do produto final de geometria desejada. O primeiro envolve técnicas como extrusão e mistura, enquanto o último pode envolver processos como moldagem por injeção, preparação de filmes, placas entre outros [56,57].

A extrusão é uma das operações mais utilizadas no processamento de polímeros. Nesta operação está envolvida a seguinte sequência de passos: aquecimento e fusão do polímero, bombeamento do material para a unidade de moldagem, formação da massa fundida nas dimensões desejadas e arrefecimento e solidificação. Existem outros métodos utilizados no processamento de polímeros tais como, moldagem por injeção, moldagem por sopro, moldagem rotacional, moldagem por compressão e termoformação [57].

A rosca é um dos componentes mais importantes no funcionamento de uma extrusora, sendo responsável pelo transporte, fundição ou amolecimento, homogeneização e plastificação do material polimérico. Cerca de 80% da energia térmica e mecânica necessária na transformação dos polímeros é gerado pela rosca através do movimento e consequente cisalhamento sobre o material, o restante é obtido por aquecedores externos. Devido à baixa condutividade térmica e alta viscosidade do polímero, quando no estado plástico, é necessário que sua plastificação ocorra através do trabalho mecânico pois, para amolecer ou fundir esse material por mantas elétricas ou por outro método de condução de calor seria necessário muito tempo [58].

O processamento por extrusão é principalmente baseado no fluxo de um

polímero fundido em uma rosca. Os materiais são introduzidos no sistema, na forma de pó ou grânulos, através de um funil de alimentação e então forçado contra um cilindro e transportado por uma rosca. Os polímeros são fundidos gradativamente devido ao contato com a parede aquecida do cilindro e ao calor gerado pelo cisalhamento da massa entre a rosca e o cilindro. Posteriormente o material é pressionado contra uma matriz com o perfil desejado [56]. Extrusora de rosca simples é a base da maioria das indústrias de polímeros. A Figura 8 mostra o diagrama esquemático de uma extrusora de rosca simples.

Figura 8- Diagrama esquemático de uma extrusora de rosca simples.

Fonte: SOUZA e HAGE, 2006 [59].

Uma rosca simples é tipicamente formada por três seções, sendo a primeira, a seção de alimentação que apresenta filetes mais profundos capazes de transportar pellets ou pó que atravessam o funil de alimentação. Na seção de compressão, a altura dos filetes diminui gradativamente, obtendo um material fundido pela ação da temperatura, pressão e cisalhamento. E na última seção, de dosagem, a rosca apresenta filetes rasos tendo a função de controlar a vazão do equipamento, gerar pressão necessária para extrusão e promover uma mistura eficiente do material. Geralmente, existe um disco quebra fluxo entre o cilindro e a matriz para filtrar partículas indesejadas e alcançar a uniformidade [60].

Ultimamente, o uso de extrusoras de rosca dupla capazes de processar, modificar e até mesmo produzir polímeros ganharam importância devido sua versatilidade e vantagens como máquinas de processamento e reação. No entanto,

a complexidade do fluxo em extrusoras de rosca dupla, o grande número de variáveis inter-relacionadas que afetam o fluxo, tornam o processo difícil de modelar [61].

Elementos de rosca vêm sendo desenvolvidos para melhorar a capacidade de mistura das extrusoras de rosca simples. O elemento de mistura conhecido como Maddock (Figura 9) é o mais comumente utilizado nesse tipo de extrusora, ele proporciona uma mistura dispersiva no material fundido. Os dispositivos utilizados em misturas dispersivas são indispensáveis para que ocorra a quebra de aglomerados presentes na matriz polimérica, para isso, eles devem ser capazes de submeter todos os elementos do fluido a um elevado nível de tensão de cisalhamento em um curto período de tempo.

Figura 9 - Elemento de mistura do tipo Maddock.
Extraído de <http://www.ptonline.com/columns/extrusion-barrier-screws-and-mixers> [62].

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais:

Os materiais utilizados foram: amido de milho regular, com aproximadamente 30% de amilose, (Amidex 3001[®]), fabricado por Ingredion, glicerol bidestilado, fornecido pela Synth e resinas de EVOH que foram obtidas pela Aldrich com diferentes teores de etileno na composição do copolímero:

- ✓ EVOH, de número de referência 414077, será denominado nesse trabalho como EVOH_{27%}, em referência ao teor de etileno.
- ✓ EVOH, de número de referência 414107, será denominado nesse trabalho como EVOH_{44%}, em referência ao teor de etileno.

4.2. Preparação do TPS puro:

Para o preparo do TPS foi adicionado ao amido 30% de glicerol bidestilado. Esse material foi então misturado e peneirando a fim de se obter um pó homogêneo. Após a mistura, o amido/glicerol foi armazenado em temperatura ambiente por 24h afim de promover a difusão do glicerol pelo amido.

4.3. Preparação das blendas TPS/EVOH:

Para o preparo das blendas, foram utilizadas 3 composições de EVOH, 5, 10 e 15%p de EVOH_{27%} e de EVOH_{44%} que, foram acrescentadas, separadamente, na forma de pó ao amido e misturados em saquinhos plásticos para então ser adicionado o glicerol. Após misturados, esse material foi peneirado a fim de se obter um pó homogêneo. As misturas foram mantidas em temperatura ambiente por 24h a fim de promover a difusão do glicerol pelo amido.

O diagrama de preparação e a composição de cada amostra estão apresentados na Figura 10 e na Tabela 3, respectivamente.

Figura 10 - Diagrama de preparação do TPS e das blendas TPS/EVOH.
Fonte: Autoria própria.

Tabela 3- Composições do TPS e das blendas TPS/EVOH

Amostra	Amido (% m/m)	Glicerol (% m/m)	EVOH (% m/m)
TPS	70	30	-
5EVOH27%	66,5	28,5	5
10EVOH27%	63	27	10
15EVOH27%	59,5	25,5	15
5EVOH44%	66,5	28,5	5
10EVOH44%	63	27	10
15EVOH44%	59,5	25,5	15

Fonte: Autoria própria.

4.4. Extrusão dos materiais

As blendas foram obtidas via extrusão utilizando uma extrusora monorosca, fornecida pela AX Plasticos, modelo LAB-16, com uma rosca L/D 26 com elemento misturador Maddock (Figura 11). O perfil de temperatura utilizado foi 110°C, 120°C e 110°C com uma rotação da rosca de 30 rpm. Os materiais foram obtidos por uma matriz de perfil cilíndrico e depois prensado a 140°C em uma prensa hidráulica a fim de se obter placas compatíveis com suas futuras caracterizações.

Figura 11 - Imagem da rosca L/D 26 com Maddock.
Fonte: Autoria própria.

4.5. Caracterização das blendas

4.5.1. Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises de TGA foram realizadas no equipamento Perkin Elmer, modelo Pyris 1 TGA, em um intervalo de temperatura de 25 a 650°C, usando um cadinho de platina. A técnica foi realizada com uma taxa de aquecimento de 10°C/min e em atmosfera inerte de nitrogênio com fluxo de 40ml/ min. A massa das amostras utilizadas foi em torno de 20mg.

Para definir a temperatura correspondente ao início da decomposição (T_{ONSET}) de cada material foram traçadas duas retas, uma tangente à linha de base e a outra tangente à temperatura de pico (T_p) sendo o encontro entre elas a temperatura inicial de degradação.

4.5.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Essa técnica foi realizada no equipamento Perkin Elmer DSC 8000, em atmosfera inerte de nitrogênio e fluxo de 50ml/min. A massa das amostras foi em torno 10 mg. Foi utilizado porta amostra e referência de alumínio e a programação de temperatura para os ensaios do TPS, dos EVOH e das blendas estão apresentados nas Tabela 4 e Tabela 5.

Tabela 4 - Programação de temperatura para ensaio de DSC empregada nas amostras de TPS

Etapa / Faixa de temperatura	Razão de aquecimento ou de resfriamento (°C/min)	Isoterma (min)
Aquecimento (1): -50°C → 160°C	30	1
Resfriamento (1): 160°C → -50°C	30	1
Aquecimento (2): -50°C → 160°C	30	1
Resfriamento (1): 160°C → -50°C	30	1

Fonte: Autoria própria.

Tabela 5 - Programação de temperatura para ensaio de DSC empregada nas amostras de EVOH e das blendas

Etapa / Faixa de temperatura	Razão de aquecimento ou de resfriamento (°C/min)	Isoterma (min)
Aquecimento (1): -50°C → 195°C	30	1
Resfriamento (1): 195°C → -50°C	30	1
Aquecimento (2): -50°C → 195°C	30	1
Resfriamento (1): 195°C → -50°C	30	1

Fonte: Autoria própria.

Para a determinação da temperatura de transição vítrea foi utilizada a temperatura mediana de linha base, para isso foi traçada uma tangente a linha que define a mudança de capacidade calorífica, considerando-se a temperatura na sua porção intermediária.

4.5.3. Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)

Os ensaios de DMTA foram realizados no equipamento Perkin Elmer Pyris DMA8. Os corpos de prova foram confeccionados em seção retangular com dimensões de aproximadamente 10mm de comprimento, 6mm de largura e 0,8 mm de espessura e condicionados em ambiente fechado com umidade relativa controlada de 53%, proporcionada por uma solução saturada do sal nitrato de magnésio ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), a uma temperatura de 23-26°C até atingir o equilíbrio ou peso constante.

Após condicionados foram submetidos a um ensaio de tração com frequência de 1Hz no modo tensão com deslocamento máximo de 10 μm . Para obtenção do gráfico com os valores do módulo elástico (E'), módulo de perda (E'') e $\tan \delta$ (relação entre E' e E'') foi utilizada uma faixa de temperatura de -100 a 200°C, com taxa constante de aquecimento de 3°C/min.

4.6. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas no equipamento da marca Perkin Elmer, modelo Spectrum 100, equipado com um acessório de reflectância atenuada com cristal de seleneto de zinco recoberto com filme de ouro de três reflexões. Foram utilizadas amostras com espessura de aproximadamente 0,1mm.

A miscibilidade de blendas poliméricas pode ser analisada por FTIR através de possíveis deslocamentos de bandas características, em razão da existência de interações específicas como por exemplo as ligações de hidrogênio.

4.7. Difração de Raio-X (DRX)

Para análise de DRX, os materiais foram prensados com espessura de 2mm. O difratômetro utilizado foi da marca Rigaku Rotaflex, modelo Ru200B, localizado no Instituto de Física da Universidade de São Paulo – Campus de São Carlos. Foi utilizado cobre como fonte de geradora de raios-X. Foi realizada uma varredura de 2θ na faixa de 3° a 40°, com velocidade de 1°/minuto e tempo de varredura de 0,02s

e tensão de 40 kV e 60 μ A.

Os cálculos do grau ou índice de cristalinidade (X_c) para análise do perfil cristalino das amostras de TPS e das blendas foram feitos de acordo com o método empregado por Hulleman e colaboradores [63], através da Equação 5.

$$X_c = \frac{H_c}{H_c + H_a} \quad (5)$$

Onde: H_c é a altura que corresponde ao pico cristalino e H_a a altura correspondente à fase amorfa. A Figura 12 apresenta a curva analisada por Hulleman para determinação do índice de cristalinidade.

Figura 12- Perfil de difração de raios-x exibindo o método utilizado por Hulleman.
Fonte: HULLEMAN et al., 1999, p. 353 [63].

Para o cálculo do grau ou índice de cristalinidade total dos copolímeros EVOH foi utilizado o Método do Padrão Interno descrito por Ruland (1961) citado por Carolino (2017) [64], através da Equação 6.

$$X_c = \frac{I_c}{I_c + I_a} \quad (6)$$

Onde: I_c é a somatória das áreas que correspondem às fases cristalinas e I_a a área correspondente ao halo amorfo, ambos são representados na Figura 13.

Figura 13- Perfil de difração de raios-x de uma amostra original e no estado não cristalino.
Fonte: RULAND (1961) apud CAROLINO, 2017, p. 27 [64].

Para a análise dos resultados foi utilizado o software OriginPro 8.5 para determinação das áreas dos picos correspondentes à fase amorfa e à fase cristalina. Primeiro foi calculado a área correspondente à fase cristalina e em seguida a área total dos picos, assim por subtração simples foi obtida a área correspondente à fase amorfa.

4.8. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para a análise de Microscopia Eletrônica de Varredura os corpos de prova foram prensados a temperatura de 140°C até que fosse formado um filme com espessura de aproximadamente 1mm. Os corpos de prova foram fraturados fragilmente em nitrogênio líquido para então analisar a seção transversal das amostras na fratura. As imagens e o recobrimento com uma nanocamada condutora de platina foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Centro de Tecnologia da Materiais Híbridos (CTMH) da Universidade de São Paulo, São Carlos, no microscópio eletrônico de varredura Inspect F-50 (FEI, Nederland).

4.9. Absorção de Umidade e Coeficiente de Difusão de Água

Os ensaios de absorção de umidade foram realizados em 3 ambientes de umidades relativas diferentes, 53, 75 e 90%, obtidas através de soluções saturadas, respectivamente, pelos sais nitrato de magnésio hexahidratado ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), cloreto de sódio (NaCl) e cloreto de bário (BaCl_2).

Os corpos de prova foram obtidos através da prensagem dos materiais a uma temperatura de 140°C até que fosse obtido um filme de aproximadamente 1mm de espessura para então serem cortados com o auxílio de um vazador de 11mm de diâmetro, mantendo-se assim um padrão dos corpos de prova.

Os corpos de prova foram secos a 105°C por 24 horas, pesados e então colocados nos recipientes com as umidades relativas já citadas acima, em intervalos de tempo determinados os corpos de prova foram retirados dos recipientes e pesados em uma balança analítica para possível controle no ganho massa. A pesagem foi feita até atingir o equilíbrio ou peso constante. As medidas foram feitas em triplicatas. A quantidade de água, AA , absorvida pelo material, em um dado tempo t , foi calculada através da Equação 5.

$$\%AA = \frac{M_t - M_0}{M_0} \times 100 \quad (7)$$

Onde: $\%AA$ é porcentagem de umidade absorvida, M_t é a massa da amostra após um tempo t de exposição a um ambiente de umidade relativa controlada e M_0 a massa inicial das amostras, após a secagem.

O cálculo do coeficiente de difusão de água dos materiais foi feito de acordo com Dufresne (2000) [65], relacionando o ganho de massa em função do tempo t (para tempos curtos) até que a massa seja constante, ou seja, até que alcance o equilíbrio do sistema, essa relação pode ser expressa através da Equação 6.

$$\frac{M_t - M_0}{M_\infty} = \frac{2}{L} \left(\frac{D}{\pi} \right)^{1/2} t^{1/2} \quad (8)$$

Onde: M_{∞} é a massa absorvida no equilíbrio, $2L$ é a espessura do filme polimérico e D o coeficiente de difusão. Tal equação é válida para $(M_t - M_0) / M_{\infty} \leq 0,5$.

Para estimar o valor do coeficiente de difusividade, é utilizada a Equação 6 e para isso é construído um gráfico de $(M_t - M_0) / M_{\infty}$ em função de $(t^{1/2})/L$ para os variados dados obtidos em função de t .

4.10. Ensaio Mecânico por Tração

O ensaio foi realizado no equipamento Instron 5969 Universal Material Testing Machine, adotando as condições estabelecidas pela norma ASTM D-638. Para a confecção dos corpos de prova o TPS e as blendas TPS/EVOH foram prensadas a quente para então serem estampadas no formato estabelecido pela norma (Figura 14).

Figura 14 - Molde utilizado na estampagem dos corpos de prova para os ensaios mecânicos de tensão x deformação.
Fonte: Autoria própria.

Após confeccionados, os corpos de prova foram condicionados em ambiente fechado com umidade relativa controlada de 53%, proporcionada por uma solução saturada do sal nitrato de magnésio ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), a uma temperatura de 23-26°C até atingir o equilíbrio ou peso constante (aproximadamente 15 dias). Foram ensaiados 5 corpos de prova de cada amostra, sob temperatura ambiente e velocidade de 50mm/minuto.

5. RESULTADOS

5.1. Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas com a finalidade de verificar a estabilidade térmica das blendas e seus componentes. O estudo da estabilidade térmica é importante para evitar a degradação dos materiais e escolher as condições mais adequadas de processamento.

A Figura 15 apresenta as curvas das análises termogravimétricas (TGA) e suas respectivas derivadas (DTG) para as blendas TPS/EVOH_{27%} e seus componentes puros, enquanto que a Figura 16 apresenta as mesmas curvas para as blendas TPS/EVOH_{44%} e seus componentes puros.

Figura 15- Análise Termogravimétrica das blendas TPS/EVOH_{27%} (a) TGA; (b) DTG.

Figura 16- Análise Termogravimétrica das blendas TPS/EVOH27% (a) TGA; (b) DTG.

As temperaturas que correspondem ao início da decomposição (T_{ONSET}) e as correspondentes à máxima taxa de perda de massa (T_P), que é obtida pelo valor do pico da primeira derivada da curva TGA (Figura 16b Figura 17b), são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6- Dados de TGA para os materiais puros e para as blendas TPS/EVOH

	T_{ONSET} (°C)	T_P (°C)
TPS	284	345
EVOH_{27%}	315	424
EVOH_{44%}	350	433
TPS/5EVOH_{27%}	288	340
TPS/10EVOH_{27%}	310	344
TPS/15EVOH_{27%}	284	345
TPS/5EVOH_{44%}	294	344
TPS/10EVOH_{44%}	297	345
TPS/15EVOH_{44%}	312	343

Fonte: Autoria própria.

Observa-se que os copolímeros de etileno e álcool vinílico apresentaram estabilidade térmica até temperaturas próximas de 315°C para o EVOH_{27%} e 350°C para EVOH_{44%}. Na curva do TPS é possível notar a presença de três eventos térmicos, o primeiro em torno de 100°C que está relacionado com a perda de água, o segundo representado pelo pico mais intenso refere-se à sua máxima degradação, em torno de 345°C e que tem início em temperaturas próximas de 280°C e o terceiro evento que ocorre a partir de 400°C é referente aos resíduos de carbono devido a pirólise do material, da ordem de 7% em massa [66].

As curvas das blendas TPS/EVOH, no geral, apresentaram perfis semelhantes ao do TPS, porém as blendas TPS/EVOH_{27%} apresentaram maior massa residual no final da análise que ficou em torno de 11%. Os resultados obtidos pelas blendas foram similares com os apresentados por Rosa e colaboradores, que mesmo adicionando fibras de coco à blenda TPS/EVOH não obtiveram grandes

mudanças na estabilidade térmica quando comparado com o TPS puro [54].

5.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise de DSC teve como objetivo obter dados quanto às transições térmicas das blendas e dos materiais puros, tais como cristalinidade, temperatura de transição vítrea e temperatura de fusão.

As curvas de resfriamento obtidas no DSC para as blendas e os materiais puros estão apresentadas na Figura 17. Nenhum evento térmico foi observado na amostra de TPS, já nos copolímeros ficou evidente a existência picos exotérmicos entre 145 – 172°C para EVOH_{27%} e entre 122 – 145°C para EVOH_{44%}, evento que pode estar relacionado com a cristalização desses materiais. Nas blendas com concentração de EVOH a partir de 10% é possível observar picos exotérmicos de menores intensidades que são atribuídos aos copolímeros. A Tabela 7 apresenta informações sobre a temperatura inicial de cristalização (T_{ONSET}) e temperatura de cristalização T_c .

Tabela 7 - Resultados obtidos por DSC referentes ao resfriamento dos polímeros puros e suas blendas.

	T_{ONSET} (°C)	T_c (°C)
TPS	-	-
EVOH_{27%}	145	163
EVOH_{44%}	122	138
TPS/5EVOH_{27%}	-	-
TPS/10EVOH_{27%}	105	109
TPS/15EVOH_{27%}	103	113
TPS/5EVOH_{44%}	-	-
TPS/10EVOH_{44%}	98	106
TPS/15EVOH_{44%}	98	105

Fonte: Autoria própria.

Figura 17- Curvas de resfriamento da primeira varredura de DSC para os materiais puros e as blends (a) TPS/EVOH27%; (b) TPS/EVOH44%. Taxa de aquecimento 30°C/min.
Fonte: Autoria própria.

As curvas do segundo aquecimento obtidas por DSC das blendas TPS/EVOH e seus componentes puros estão apresentados na Figura 18. Assim como no resfriamento, nenhum evento foi detectado na curva do TPS. Segundo estudos a quantidade de glicerol presente é relativamente alta o que torna a caracterização do material muito mais complexa e dificulta a obtenção da temperatura de transição vítrea por DSC [67].

As amostras dos copolímeros puros, EVOH27% e EVOH44%, apresentaram um deslocamento da linha base bem definido, que está associado à temperatura de transição vítrea desses materiais, sendo elas nos valores de 70 e 54°C, de acordo com sua composição, tendo o maior valor àquele com maior teor de álcool vinílico, já que essas unidades tem a capacidade de se organizar e cristalizar, provocando a diminuição da mobilidade das cadeias do copolímero [32]. A ocorrência desse tipo de transição não ficou evidente nas curvas das blendas TPS/EVOH. Stenhouse e colaboradores [10] desenvolveram blendas semelhantes com concentração de 1:1 (TPS:EVOH) e obtiveram as curvas de DSC similares, eles consideraram que as concentrações do copolímero EVOH nas blendas não foram suficientes para serem notados por essa técnica. A técnica de DMTA é conhecida por ser mais sensível para detectar esse tipo de transição.

É possível observar também a ocorrência de um evento endotérmico relacionado à temperatura de fusão (T_m) dos materiais, para os copolímeros essa temperatura variou de 172 – 205°C para o EVOH_{27%} e de 140 – 180°C para o EVOH_{44%}. Nas curvas das blendas TPS/EVOH também se observa a ocorrência desse evento, todos os dados obtidos pelas curvas de aquecimento dos copolímeros puros e pelas blendas, tais como temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão, entalpia de fusão ΔH_f e entalpia de fusão corrigida em relação à proporção de EVOH estão dispostos na Tabela 10.

Figura 18- Curvas de aquecimento da segunda varredura de DSC para os materiais puros e as blendas (a) TPS/EVOH27%; (b) TPS/EVOH44%. Taxa de aquecimento 30°C/min.

Tabela 8 – Dados do segundo aquecimento para os materiais puros e suas blendas.

	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH_f (J/g)	ΔH_f corrigido (J/g)
TPS	-	-	-	-
EVOH_{27%}	70	197	59,8	59,8
EVOH_{44%}	54	168	50,7	50,7
TPS/5EVOH_{27%}	-	155	0,07	1,14
TPS/10EVOH_{27%}	-	156	1,56	15,6
TPS/15EVOH_{27%}	-	159	4,83	32,2
TPS/5EVOH_{44%}	-	139	0,13	2,6
TPS/10EVOH_{44%}	-	142	4,38	43,8
TPS/15EVOH_{44%}	-	143	4,33	28,8

Fonte: Autoria própria.

A Tabela 8 mostra a dependência da entalpia de fusão em relação à porcentagem de EVOH nas blendas. A correção do grau de cristalinidade das blendas foi feita através da divisão dos valores de ΔH_f pela concentração correspondente de EVOH. Como o grau de cristalinidade das blendas está diretamente relacionado com sua entalpia de fusão é possível observar que houve uma redução da cristalinidade em relação ao copolímero, tal redução pode estar relacionada ao fato de que a mistura dificulta a formação de cristais.

5.3. Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)

A análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) foi realizada para obter mais informações sobre movimento molecular e estrutura, com foco em miscibilidade e nas interações entre os componentes. Pode revelar a transição vítrea dos materiais e a mudança do módulo mecânico dinâmico de forma sensível. As curvas da tangente de perda ($\tan \delta$) e do módulo de armazenamento obtidas pela amostra de TPS na técnica de DMTA são apresentadas na Figura 19.

Figura 19 - Curvas da tangente de perda ($\tan \delta$) e módulo de armazenamento em função da temperatura obtidas pelo TPS.

Duas transições podem ser observadas na curva do TPS, elas são caracterizadas pelos picos na curva de $\tan \delta$ e pelas quedas no módulo de armazenamento, E' (Figura 20). Averous e Boquillon [68] relataram uma dessas transições como sendo relaxação α e a outra uma relaxação β . A relaxação α foi dada por eles como a principal transição do TPS referente à T_g do material, está associada a uma diminuição considerável do módulo de armazenamento e ao pico $\tan \delta$ de maior temperatura, em torno de 14°C. A relaxação β que ocorre em temperaturas mais baixas próximas à -54°C é dependente da concentração de glicerol, principalmente do glicerol “livre” causado pela separação de fases.

As curvas do fator de perda ($\tan \delta$) e módulo de perda obtida pela técnica de DMTA para as blendas TPS/EVOH e seus componentes puros são apresentadas na Figura 20 e Figura 21. Os valores das transições vítreas e dos módulos de armazenamento de cada blenda e seus componentes puros estão dispostos na Tabela 9.

Figura 20- Gráficos de (a) módulo de armazenamento (E') e (b) $\tan \delta$ em função da

temperatura para as blendas TPS/EVOH_{27%} e seus componentes puros.

Figura 21- Gráficos de (a) módulo de armazenamento (E') e (b) tan δ em função da

temperatura para as blendas TPS/EVOH_{44%} e seus componentes puros.

Fonte: Autoria própria.

Tabela 9 – Valores de transição vítrea obtida por $\tan \delta$ e do módulo de armazenamento, na temperatura de 25°C, dos materiais puros e das blendas TPS/EVOH

	T_g (°C)	E' (MPa)
EVOH_{27%}	71	1813
EVOH_{44%}	61	1667
TPS	14	86
TPS/5EVOH_{27%}	19	75
TPS/10EVOH_{27%}	11	42
TPS/15EVOH_{27%}	6	55
TPS/5EVOH_{44%}	4	38
TPS/10EVOH_{44%}	6	55
TPS/15EVOH_{44%}	11	84

Fonte: Autoria própria.

As curvas dos copolímeros, assim como o TPS, também apresentaram dois picos de relaxação, os picos de maiores temperaturas, 71°C no EVOH_{27%} e 61°C no EVOH_{44%}, podem estar associadas a temperatura de transição vítrea dos copolímeros já que valores próximos foram obtidos nas curvas da análise de DSC. Os picos com temperaturas mais baixas 15°C e -10°C, para os copolímeros com 27 e 44% de etileno, respectivamente, são relaxações secundárias atribuídas as ramificações curtas provenientes da porção olefínica do copolímero de etileno modificado [6,69].

Em todas as blendas foram observadas duas transições assim como nos componentes puros TPS e EVOH. As relaxações de temperaturas mais baixas podem ser atribuídas à fase rica em glicerol, por apresentar um pico mais similar ao obtido na curva do TPS. É notável que a relaxação secundária do EVOH não está

evidente nas blendas TPS/EVOH, Jiang e colaboradores [6] relacionaram a ausência desse evento com a baixa concentração do copolímero nas misturas ou a possível sobreposição pelo pico da transição vítrea da fase rica em glicerol. Na faixa de temperatura entre -30 e 60°C, os picos de relaxamento originários das fases rica em amido e em EVOH têm uma sobreposição para um pico de relaxamento, que pode ser atribuído a um movimento conjunto do TPS e do EVOH o que pode indicar interação entre os componentes devido as ligações de hidrogênio, no entanto, outras análises são necessárias para tal afirmação. Deslocamento das T_g para temperaturas inferiores à do TPS é observado nas blendas, exceto na blenda TPS/5EVOH_{27%}, esse evento pode estar relacionado com o fato da mistura dificultar a cristalização do EVOH como foi observado nos resultados obtidos pela técnica de DSC que estão dispostos na Tabela 8.

5.4. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de FTIR foi realizada para analisar possíveis interações entre os componentes das blendas. A avaliação da miscibilidade de blendas pode ser feita pela verificação da existência de deslocamentos das bandas de absorção no infravermelho com relação ao número de onda, acarretados pelas interações entre os grupos funcionais. Para isso, foram caracterizados os componentes puros e suas respectivas blendas. A Figura 22 apresenta o espectro na região do infravermelho para amostra de TPS e suas bandas características estão descritas na Tabela 10.

Figura 22- Espectro de FTIR para o TPS e suas principais atribuições de bandas.

Fonte: Autoria própria.

Tabela 10- Bandas características de FTIR para o TPS

Atribuições	Número de onda (cm ⁻¹)
O-H (estiramento)	3300
C-H (do grupo metila)	2931
H ₂ O	1650
CH e CH ₂	1410-1333
C-O-C (ligação glicosídica – α1,4)	1150 e 925
C-O-C (anel glicopiranoose)	1078 e 862
C-OH (estiramento)	1016

Fonte: Autoria própria.

O espectro de FTIR para o TPS apresentou sinais comuns para esse tipo de polissacarídeo, com anéis de glicopiranoose [70,71], onde foi observada a presença das principais bandas para esse material atribuídas aos grupos hidroxilas das unidades glicosídicas em $3000 - 3700\text{ cm}^{-1}$, às deformações axiais de ligações C-H do anel em 2931 cm^{-1} , à adsorção de água em 1650 cm^{-1} , à deformação das ligações CH e CH_2 em 1410 e 1333 cm^{-1} , às ligações glicosídicas α 1,4 (C-O-C) presentes no amido em 1150 e 925 cm^{-1} , aos anéis glicopiranoose (C-O-C) em 1078 e 862 cm^{-1} e ao estiramento de álcoois secundários e primários (C-OH) em 1016 e 990 cm^{-1} .

O espectro de FTIR para as amostras de EVOH está disposto na Figura 23 e a Tabela 11 apresenta suas principais bandas e respectivas atribuições.

Figura 23- Espectro de FTIR para o EVOH e suas principais atribuições de bandas.
Fonte: Autoria própria.

Tabela 11- Bandas características de FTIR para o EVOH

Atribuições	Número de onda (cm ⁻¹)
O-H	3320
C-H ₃ (estiramento assimétrico)	2923
C-H ₂ (estiramento simétrico)	2851
-O=C (acetato de vinila)	1757
O-H e C-H (deformação no plano)	1455-1433
O-H (deformação)	1370-1328
C-O-C	1263
C-H (estiramento)	1084

Fonte: Autoria própria.

Os espectros de FTIR dos copolímeros também apresentaram conformidade com a literatura [72–74], apresentando sinais característicos para esses materiais atribuídos à presença do grupo álcool (-OH) em 3020-3700 cm⁻¹, à ocorrência de estiramento assimétrico de grupos metila (-CH₃) em 2923cm⁻¹ e simétricos dos grupos metileno (-CH₂) em 2851cm⁻¹, à presença dos grupos acetato de vinila (-C=O), em 1757cm⁻¹, provavelmente induzida pela oxidação dos grupos hidroxilas devido aos tratamentos térmicos na presença de ar. As bandas em 1455-1433 cm⁻¹ podem ser atribuídas à deformação no plano das ligações -OH e -CH assim como entre 1328-1370 cm⁻¹.

A Figura 24 apresenta os espectros de infravermelho para os materiais puros e suas blends.

Figura 24- Espectro de FTIR para os materiais puros e as blends (a) TPS/EVOH_{27%} e (b) TPS/EVOH_{44%}.

Fonte: Autoria própria.

Para melhor visualização dos espectros de FTIR das blendas (Figura 24) os mesmos estão apresentados na região entre 660 e 1800 cm^{-1} na Figura 25.

Figura 25- Espectros da soma algébrica dos espectros das blendas (a) TPS/EVOH_{27%} e (b) TPS/EVOH_{44%}.

Fonte: Autoria própria.

Para melhor visualização do efeito das misturas nas bandas de absorção a Figura 26 apresenta a soma algébrica dos espectros de TPS e EVOH que correspondem à uma blenda totalmente imiscível. Os espectros das blendas mostraram que independente da sua composição (relação TPS/EVOH) a semelhança com o espectro soma indicaram que o processo de preparação das blendas não alterou a matriz polimérica.

Devido aos grupos hidroxilas presentes em ambas estruturas dos componentes das blendas esperava-se algum deslocamento no número de ondas nas regiões de 3300 e 1016 cm^{-1} (bandas atribuídas às ligações O-H) indicando possível interação nessa região. Nenhuma alteração no número de ondas foi observada na região da banda com pico em 1016 cm^{-1} , no entanto, as bandas com pico em 3300 cm^{-1} se mostraram extensas, de modo que dificultou a investigação nessa região, não deixando claro a existência de algum deslocamento.

Sendo assim, nenhum deslocamento no número de ondas ficou evidente nos espectros das blendas, resultado que não condiz com a possível miscibilidade observada na análise de DMTA.

5.5. Difração de Raio-X (DRX)

A técnica de DRX foi utilizada para identificar e determinar a cristalinidade nas blendas poliméricas e em seus componentes. O difratograma ou perfil de difração de raios-X obtido pela amostra de TPS está apresentado na Figura 26 bem como a Tabela 12 identifica cada pico com o perfil cristalino respectivo.

Figura 26 - Difratoograma de raios-X do amido termoplástico.
Fonte: Autoria própria.

Tabela 12- Perfil cristalino do TPS

2θ	Perfil Cristalino
12,6°	Tipo V _a
16,6°	Tipo B
19,6°	Tipo V _h
22,16°	Tipo V _h

Fonte: Autoria própria.

A formação da estrutura cristalina no TPS é influenciada principalmente pela razão amilose/amilopectina e pelas condições de processamento e armazenamento das amostras. Após o processamento do amido dois tipos de perfil cristalino podem ser distinguidos, o primeiro é devido a cristalinidade residual do grânulo, oriundas das formas cristalinas A, B e C pela sua incompleta fusão no processamento. O segundo perfil é devido a cristalinidade induzida pelo processamento, denominada tipo V (V_a ou V_h), pode ser formada pela ação do calor ou da tensão mecânica [75].

O difratograma de raios-X obtido pela amostra de TPS indicou a presença dos dois tipos de padrões cristalinos. A presença da cristalinidade do tipo B, com sinal característico em $16,6^\circ$, foi observada na Figura 26 indicando que houve uma possível recristalização da amilopectina ao longo do processamento ou durante o armazenamento das amostras [76]. Os complexos do tipo V podem ser designados de acordo com o teor de umidade existente na formação do cristal, sendo o tipo V_h (hidratado) o de maior umidade e o V_a que é considerado um anidro. O padrão V_h foi observado em um pico de forte intensidade em $19,5^\circ$ e em um pico de menos intenso em $22,1^\circ$, esse tipo de cristalinidade pode ser induzido pelo tratamento térmico, onde a interação entre os grupos hidroxilas presentes nas moléculas do amido é substituído por ligações de hidrogênio formadas entre o plastificante e o amido durante o processamento [4]. O último padrão, V_a , é geralmente encontrado em materiais armazenados em ambientes com baixa umidade relativa [77] e foi identificado no difratograma pelo pico característico $12,7^\circ$.

A ausência dos cristais do Tipo- A, que é característico dos cereais como os grânulos de amido, evidencia que a estrutura nativa de amido de milho foi completamente desestruturada durante a extrusão [78]. O perfil cristalino obtido pela amostra de TPS é semelhante aos já encontrados na literatura para esse tipo de material [58,62,65,66].

A Figura 27 apresenta o perfil de difração de raios-X obtido pelas blendas TPS/EVOH e seus componentes puros.

Figura 27- Difração de raios X para os polímeros puros e suas blends: (a) TPS/EVOH_{27%}; (b) TPS/EVOH_{44%}.

Fonte: Autoria própria.

Os difratogramas obtidos pelas amostras dos copolímeros com diferentes teores de etileno, 27 e 44%, apresentados na Figura 27 e os resultados dispostos na Tabela 16 comprovam que a cristalinidade do EVOH aumenta com a diminuição do teor de álcool vinílico. Os cristais das amostras de EVOH_{27%} exibiram um padrão de

difração de rede monoclinica com três principais picos característicos com 2θ em 11, 20,1 e 22,2° [81]. A morfologia cristalina da amostra de EVOH_{44%} apresentou dois picos principais bem definidos com 2θ em torno de 20,2 e 21,6° que são característicos de estruturas cristalinas pseudo-hexagonal ou ortorrômbica [33]. A Tabela 13 apresenta o grau de cristalinidade dos copolímeros puros obtidos pela técnica de DRX.

Tabela 13- Cristalinidades dos copolímeros EVOH puros

	X_c (%)
EVOH _{27%}	54
EVOH _{44%}	68

Fonte: Autoria própria.

A Tabela 14 apresenta o grau de cristalinidade para cada padrão cristalino do TPS e das blendas TPS/EVOH. O grau de cristalinidade das blendas e do TPS foram calculados de acordo com a Equação 5 e corrigidos em relação à proporção de TPS na composição de cada mistura.

Tabela 14 - Dados de índice de cristalinidade para os padrões cristalinos dos tipos B e V_h

	X_B	X_B corrigido	X_{Va}	X_{Va} corrigido	X_{Vh}	X_{Vh} corrigido
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
TPS	0,24	0,24	0,55	0,55	0,36	0,36
TPS/5EVOH_{27%}	0,20	0,21	0,54	0,56	0,34	0,35
TPS/10EVOH_{27%}	0,13	0,14	0,57	0,63	0,35	0,37
TPS/15EVOH_{27%}	0,11	0,12	0,52	0,61	0,34	0,40
TPS/5EVOH_{44%}	0,17	0,18	0,56	0,58	0,33	0,35
TPS/10EVOH_{44%}	0,12	0,13	0,51	0,62	0,29	0,32
TPS/15EVOH_{44%}	0,10	0,12	0,47	0,55	0,30	0,31

Fonte: Autoria própria.

Os diagramas de difração obtidos pelas blendas TPS/EVOH (Figura 28) mostram que o padrão de difração não foi significativamente alterado em relação ao TPS. Porém uma observação importante pode ser feita em relação ao complexo V_h que apresentou um pequeno aumento em sua intensidade. Segundo Miranda e Carvalho (2011) [3] esses complexos podem se formar com as cadeias do copolímero de EVOH e com os lipídeos do centro da hélice, indicando que houve alguma interação entre o TPS e o copolímero.

5.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram feitas para obter informações sobre a morfologia de fase das blendas TPS/EVOH. A Figura 28 apresenta as imagens das superfícies fraturadas dos componentes puros das blendas.

Figura 28 – Micrografia de MEV para as amostras dos componentes puros.
Fonte: Autoria própria.

As Figura 29 e Figura 30 apresentam as imagens das superfícies fraturadas das blendas TPS/EVOH_{27%} e TPS/EVOH_{44%}, respectivamente.

Figura 29- Micrografias de MEV para as amostras das blendas TPS/EVOH_{44%}.
Fonte: Autoria própria.

Figura 30 - Micrografias de MEV para as amostras das blendas TPS/EVOH_{44%}.

Fonte: Autoria própria.

As micrografias obtidas através da amostra TPS puro apresentada na Figura 28, apontaram uma superfície de aparência plana e uniforme que caracteriza fratura frágil de materiais amorfos [82]. Esse resultado já era esperado uma vez que já comprovado na análise de DRX (Tabela 14) o baixo grau de cristalinidade do TPS.

Já as micrografias dos copolímeros apresentaram uma superfície mais escamosa que é típica em materiais semicristalinos.

Aparentemente domínios ricos em amido ou EVOH não ficaram diretamente evidentes nas superfícies fraturadas das blendas, ou seja, o fato de não aparecer fases distintas nas imagens pode ser um indicativo de que há miscibilidade entre as fases da amostra concordando com os resultados obtidos na análise de DMTA (item 3.3). Porém, considerações feitas por Simmons e colaboradores [12] que obtiveram imagens com comportamento semelhante, ressaltam que somente essas imagens não são suficientes para garantir tal afirmação, de modo que há certa similaridade nas morfologias dos componentes puros quando analisados separadamente.

5.7. Absorção de Umidade e Coeficiente de Difusão de Água

A capacidade de absorção de água do TPS e das blendas TPS/EVOH foi estudada com a intenção de obter a quantidade de água absorvida, a cinética de absorção e também a estabilidade das amostras quando expostas à ambientes com humidades relativas controladas de 53, 75 e 95%.

A Figura 31 apresenta a absorção de umidade das blendas e seus componentes puros em função do teor de EVOH em diferentes umidades relativas.

Figura 31 – Absorção de umidade dos polímeros puros e das blends.
Fonte: Autoria própria.

As curvas que representam a absorção de umidade dos materiais em umidade relativa de 53%, Figura 32a e Figura 32b, mostraram que as blendas com copolímeros de menor teor de etileno não apresentaram diferença na absorção de umidade em relação ao TPS puro. Por outro lado, é possível observar uma pequena redução, de 2%, na absorção de umidade pela blenda TPS/15EVOH_{44%}.

Em ambiente com umidade relativa de 75%, a redução na absorção de umidade das blendas EVOH_{27%}, mesmo que pequena (aproximadamente 2%), foi mais evidente que quando expostas em ambiente com 53% de umidade relativa. As blendas com o EVOH_{44%} apresentaram redução ainda maior chegando em aproximadamente 5% na blenda TPS/15EVOH_{44%}.

Quando expostas em um ambiente de alta umidade relativa (90%), é notável uma redução ainda maior da absorção de umidade das blendas em relação ao TPS. Os resultados apresentaram coerência com os obtidos nos demais ambientes ocorrendo maior redução nos materiais de maior teor de EVOH bem como nos copolímeros de maior teor de etileno. Sendo assim, os melhores resultados foram obtidos pelas blendas TPS/15EVOH_{44%} e TPS/10EVOH_{44%} com redução de aproximadamente 14 e 12%, respectivamente.

No geral, as blendas apresentaram comportamentos semelhantes no qual as que possuem maior teor de álcool vinílico apresentaram maior absorção de umidade que em alguns casos chegaram em valores muito próximos ao TPS puro. Isso ocorre, pois, a estrutura do álcool vinílico favorece a absorção de água devido à presença dos grupos -OH.

Na Tabela 15 estão apresentadas a quantidade de água absorvida no equilíbrio por cada amostra assim como seus coeficientes de difusão.

Tabela 15- Quantidade de água absorvida no equilíbrio (AA) e coeficiente de difusão (D) dos materiais puros e das blendas TPS/EVOH.

	53%		75%		90%	
	AA	D	AA	D	AA	D
	(%)	(cm²/s x 10⁻⁸)	(%)	(cm²/s x 10⁻⁸)	(%)	(cm²/s x 10⁻⁸)
TPS	12,05	2,24	22,6	2,21	43,85	2,06
EVOH_{27%}	0,16	-	1,45	-	2,25	-
EVOH_{44%}	0,22	-	0,63	-	1,48	-
TPS/5EVOH_{27%}	11,91	1,84	22,03	1,13	40,28	1,5
TPS/10EVOH_{27%}	10,9	1,26	19,89	0,99	40,04	1,19
TPS/15EVOH_{27%}	10,43	0,91	19,0	0,8	36,11	1,16
TPS/5EVOH_{44%}	11,57	1,8	20,74	1,32	40,51	1,78
TPS/10EVOH_{44%}	11,36	1,75	18,93	1,25	31,71	1,7
TPS/15EVOH_{44%}	9,62	1,58	16,85	1,03	29,80	1,55

Fonte: Autoria própria.

Figura 32- Coeficiente de difusão de água das blendas a) TPS/EVOH_{27%} b) TPS/EVOH_{44%} em função do teor de EVOH.

Fonte: Autoria própria.

Os coeficientes de difusão de água das blendas foram calculados a partir do acompanhamento do ganho de massa obtido pela análise de absorção de umidade. Os cálculos foram feitos de acordo com o tópico 3.9 apresentado nesse trabalho.

Segundo Dufresne e colaboradores (2000) [65] o fenômeno de difusão nos polímeros se dá entre as cadeias poliméricas e ocorrerá mais rapidamente quando a espécie que difunde for pequena ou se houver a existência de grandes espaços vazios entre uma cadeia e outra. Em polímeros cristalinos o coeficiente de difusão é menor que em polímeros amorfos.

Os coeficientes de difusão de água para o TPS e as blendas foram da ordem de 10^{-8} cm²/s. Observa-se uma queda no coeficiente de difusão das blendas em relação ao TPS puro (Figura 32), tal queda também é observada conforme aumentou o teor de EVOH na composição das mesmas. Este comportamento pode estar relacionado com a cristalinidade das blendas, de modo que o aumento do teor do copolímero tornou as blendas mais cristalinas. Por outro lado, é notável que o coeficiente de difusão é maior nas blendas com o copolímero de maior teor de etileno, que por sua vez é mais cristalino. Esse resultado está de acordo com o estudo feito por Cava e colaboradores (2006) [83] que estudou o coeficiente de difusão do EVOH com diferentes teores de etileno e em diversas umidades relativas.

5.8. Ensaio Mecânico por Tração

Os ensaios mecânicos foram realizados com o intuito de analisar o efeito do EVOH sobre as propriedades mecânicas do TPS. As curvas tensão-deformação obtidas através do ensaio mecânico de tração estão apresentadas na Figura 33. Os resultados de módulo, tensão de ruptura e alongamento das amostras dos polímeros puros e das blendas estão dispostas na Tabela 16.

Figura 33 - Curva tensão-deformação do TPS e das blendas TPS/EVOH.
Fonte: Autoria própria.

Tabela 16 - Resultados de módulo, tensão de ruptura e alongamento das blendas

	Resistência à tração (MPa)	Alongamento (%)	Módulo de elasticidade (MPa)
EVOH_{27%}	58,9 ± 6,7	24,4 ± 8,6	2771,7 ± 219
EVOH_{44%}	60,7 ± 0,7	16,6 ± 6,2	3577,6 ± 154
TPS	3,4 ± 0,5	61 ± 13	93 ± 4,8
TPS/5EVOH_{27%}	3,8 ± 0,4	48 ± 11,6	57 ± 1,4
TPS/10EVOH_{27%}	3,9 ± 0,1	59 ± 6,4	50 ± 2,7
TPS/15EVOH_{27%}	4,8 ± 0,2	61 ± 1,2	60 ± 1,3
TPS/5EVOH_{44%}	3,2 ± 0,2	32 ± 3,7	62 ± 3,9
TPS/10EVOH_{44%}	4,3 ± 0,3	38 ± 4,6	88 ± 1,9
TPS/15EVOH_{44%}	5,2 ± 0,3	47 ± 4,6	91 ± 4,9

Fonte: Autoria própria.

Para melhor observar o comportamento mecânico das blendas TPS/EVOH em relação ao TPS, a Figura 34 mostra o ganho e perda, em porcentagem, de

tensão, alongamento e módulo de elasticidade em função do teor de EVOH.

Figura 34 - Gráfico de ganho e perda de propriedades mecânicas das blendas a) TPS/EVOH_{27%} e b) TPS/EVOH_{44%} em relação ao TPS.
Fonte: Autoria Própria.

A Tabela 16 mostra que o EVOH apresentou rigidez e resistência à tração muito maior do que o TPS. Sendo assim, observa-se um aumento considerável na resistência à tração das blendas em relação ao TPS com a adição de 15% de EVOH_{27%} e a partir de 10% de EVOH_{44%} (Figura 35). Blendas com maiores teores de EVOH apresentaram maior tensão máxima de ruptura, assim como é possível observar um aumento significativo nas blendas com o copolímero de maior concentração de etileno, sendo a blenda TPS/15EVOH_{44%} a de melhor resultado. Segundo Jiang e colaboradores (2006), que obtiveram resultados semelhantes, o aumento da resistência à tração nas blendas TPS/EVOH ocorre devido à alta cristalinidade do copolímero e sua possível interação com o amido termoplástico [6].

Em estudo feito por Campos et al. (2011) [84] obtiveram resultados de resistência à tração inferiores, porém considerados satisfatórios, em compósito de TPS/PCL reforçados com fibras de sisal, obtendo o 3,7 MPa como melhor resultado.

O alongamento das blendas foi menor que do TPS. No entanto, entre as blendas foi verificado maior alongamento conforme aumenta a concentração de EVOH, tal aumento também é obtido quando utilizado o copolímero com maior teor de álcool vinílico. Resultados coerentes foram obtidos por Stenhouse (1996) [10] que relacionou com uma extensiva interação entre o amido e o EVOH.

Na análise do módulo elástico obtido pelas blendas observa-se valores inferiores ao obtido pelo TPS puro. Blendas com copolímero de maior teor de etileno apresentaram os maiores módulos, sendo assim mais rígidos que as demais. A blenda TPS/15EVOH_{44%} apresentou valor muito próximo do TPS puro. Em estudo feito por Mahdieh e colaboradores (2016) [55] o módulo obtido pelas blendas foram bem maiores que do TPS puro, no entanto, o teor de cada componente era o mesmo (1:1), isso indica que a proporção de EVOH utilizada neste trabalho não foi suficiente para aumentar o módulo das blendas.

6. CONCLUSÕES

No presente trabalho foram obtidas blendas TPS/EVOH pelo método de extrusão. Esse método se revelou eficaz ao tentar tornar o TPS um material mais competitivo aplicando a técnica de blendas para melhorar algumas propriedades que são limitantes para sua aplicação.

A análise termogravimétrica indicou que a temperatura ideal de processamento do TPS para que não haja degradação do material e nem ocorra a evaporação do plastificante deve ser em torno de 150°C à 170°C. Essa análise também mostrou que a adição de EVOH não alterou a estabilidade térmica do TPS.

A cristalinidade total das blendas não foi significativamente afetada pela adição do copolímero, de acordo com os resultados obtidos na análise de DRX. Porém foi observado, nas análises de DSC, que a presença do TPS é capaz inibir a cristalização do copolímero. Ao estudar separadamente os tipos de padrões cristalinos observou-se a ausência dos cristais do tipo-A nas amostras das blendas e do TPS, sendo um indicativo de que a estrutura nativa do amido de milho sofreu completa desestruturação durante a extrusão. Outro comportamento observado pelas blendas foi a diminuição da cristalinidade tipo-B, tal resultado foi considerado satisfatório uma vez que esse tipo de cristalinidade pode acarretar em baixas propriedades mecânicas.

No estudo de uma possível miscibilidade três técnicas foram utilizadas, sendo elas o DMTA, FTIR e o MEV. A obtenção de uma única T_g nas blendas, critério mais utilizado na análise de miscibilidade foi alcançado através das curvas de DMTA. Porém os resultados obtidos por FTIR mostraram que os espectros das blendas foram muito semelhantes à soma algébrica dos espectros dos componentes puros, que corresponde a uma blenda totalmente imiscível. As imagens obtidas pelo MEV não evidenciaram domínios ricos em amido ou em EVOH indicando uma possível miscibilidade, porém a similaridade nas morfologias dos componentes puros não permite afirmar a existência de um sistema miscível.

Os valores de resistência à tração das blendas apresentaram aumento com a adição de EVOH bem como com maiores teores de etileno, obtendo um aumento máximo de 53% pela blenda com 15% de EVOH_{44%}, em comparação com o TPS puro. Em relação ao alongamento, as blendas apresentaram valores inferiores ao TPS, no entanto é interessante ressaltar que as blendas com EVOH_{27%} se

mostraram mais dúcteis que as outras, o aumento da ductilidade também ocorreu de acordo com o aumento no teor do copolímero. A adição de EVOH reduziu o módulo de elasticidade do TPS, no entanto foi observado aumento na rigidez nas blendas com maiores teores de EVOH e de etileno.

A absorção máxima de água pelo TPS no equilíbrio reduziu com a adição de teores crescentes de EVOH e etileno, esse comportamento foi observado em todos ambientes com diferentes umidades relativas controladas. Uma redução no coeficiente de difusão também foi obtida pelas blendas podendo estar relacionado com algum aumento da cristalinidade desses materiais em relação ao TPS.

Por fim, os teores de EVOH utilizados na confecção das blendas foram eficazes para melhorar algumas propriedades do TPS, tais como resistência à tração e absorção de umidade, propriedades estas que limitam sua aplicação. Esses resultados classificam o material como compatível, por consequência de uma boa interação entre os polímeros que compõem a blenda, no entanto a existência de um sistema miscível não pôde ser comprovada.

7. REFERÊNCIAS

- [1] RAMILI, M. A. A. BIN. **Production and Characterization of Polymer Blend From LPDE and Starch**. Universiti Malaysia Pahang. 2012.
- [2] CARVALHO, A. J. F. **Polissacarídeos como nova fonte de materiais renováveis**. 11º Congresso Brasileiro de Polímeros. **Anais...**Campos do Jordão: 2011
- [3] MIRANDA, V. R.; CARVALHO, A. J. F. Blendas compatíveis de amido termoplástico e polietileno de baixa densidade compatibilizadas com ácido cítrico. **Polímeros**, v. 21, n. 5, p. 353–360, 2011.
- [4] MENDES, J. F. et al. Biodegradable polymer blends based on corn starch and thermoplastic chitosan processed by extrusion. **Carbohydrate Polymers**, v. 137, p. 452–458, fev. 2016.
- [5] MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: Produção, Propriedades e Potencial de Utilização. **Semina:Ciencias Agrarias**, v. 31, n. 1, p. 137–156, 2010.
- [6] JIANG, W.; QIAO, X.; SUN, K. Mechanical and thermal properties of thermoplastic acetylated starch/poly(ethylene-co-vinyl alcohol) blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 65, n. 2, p. 139–143, 2006.
- [7] MOKWENA, K. K.; TANG, J. Ethylene Vinyl Alcohol: A Review of Barrier Properties for Packaging. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 52, p. 640–650, 2012.
- [8] ARTZI, N.; NARKIS, M.; SIEGMANN, A. Review of Melt-Processed Nanocomposites Based on EVOH/Organoclay. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 43, p. 1931–1943, 2005.
- [9] LIMA, J. A.; FELISBERTI, M. I. Porous polymer structures obtained via the TIPS process from EVOH/PMMA/DMF solutions. **Journal of Membrane Science**, v. 344, n. 1–2, p. 237–243, 2009.
- [10] STENHOUSE, P. J.; RATTO, J. A.; SCHNEIDER, N. S. Structure and properties of starch/poly(ethylene-co-vinyl alcohol) blown films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 64, n. 13, p. 2613–2622, 1997.
- [11] ELVIRA, C. et al. Starch-based biodegradable hydrogels with potential biomedical applications as drug delivery systems. **Biomaterials**, v. 23, n. 9, p. 1955–1966, 2002.

- [12] SIMMONS, S.; THOMAS, E. L. Structural characteristics of biodegradable thermoplastic starch/poly(ethylene–vinyl alcohol) blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 58, n. 12, p. 2259–2285, 1995.
- [13] OLIVEIRA, I. M. P. P. DE. **Degradação e mineralização de polímeros à base de amido de milho**. Porto, 1997.
- [14] TEIXEIRA, E. DE M. **Utilização de amido de mandioca na preparação de novos materiais termoplásticos**. 201 f. Universidade de São Paulo. 2007.
- [15] CORRADINI, E. et al. Amido Termoplástico. **Documentos** 30, v. 1, p. 27, 2007.
- [16] CARVALHO, A. J. F. **Compósitos de amido termoplástico e fibras celulósicas: Preparação, caracterização e estudo do efeito dos teores de plastificantes e reforço**. Tese (Doutorado). São Carlos. 138 f. Instituto de Química de São Carlos. 2002.
- [17] MIGUEL, O. D. **Blendas de amido termoplástico e polietileno grafitizado (enxertado)**. Dissertação (Mestrado). São Carlos. p. 1–94, Escola de Engenharia de São Carlos. 2014.
- [18] SCHLEMMER, D. **Blendas de poliestireno e amido termoplástico usando glicerol e óleo de buriti (mauritia flexuosa) como plastificantes**. Dissertação (Mestrado). 80 f. UnB - Universidade de Brasília - Instituto de Química). 2007.
- [19] FERREIRA, A. DE M. **Estudo de Composições de Amido Termoplástico: Extrusão Reativa e Nanocompósitos com Microfibrilas de Celulose**. Dissertação (Mestrado). 82 f. Universidade Federal de São Carlos. 2011.
- [20] JACOB, R. F. **Estudo das Propriedades das Blendas de Amido Termoplástico e Látex Natural**. 2006. 118 f. 2006.
- [21] ZHANG, Y.; REMPEL, C.; MCLAREN, D. Thermoplastic Starch. In: **Thermoplastic Elastomers**. Elsevier, 2012. p. 391–412.
- [22] BASTIOLI, C.; MAGISTRALI, P.; GARCIA, S. G. Starch in Polymers Technology. In: **Degradable Polymers and Materials: Principles and Practice**. v. 1114p. 87–112.
- [23] MIKUS, P.-Y. et al. Deformation mechanisms of plasticized starch materials. **Carbohydrate Polymers**, v. 114, p. 450–457, dez. 2014.
- [24] MANOEL, A. F. et al. Thermoplastic Waxy Starch Films Processed by Extrusion and Pressing: Effect of Glycerol and Water Concentration. **Materials Research**, p. 2–6, 31 ago. 2017.
- [25] IMMERGUT, E. H.; MARK, H. F. Principles of Plasticization. **Plasticization and**

Plasticizer Processes, p. 1–26, 1965.

[26] REINECKE, H.; NAVARRO, R.; PÉREZ, M. Plasticizers. In: **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**. p. 1–270. 2011.

[27] MIRANDA, V. A. R. **Blendas de poliestireno e amido termoplástico modificado**. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal de São Carlos Campus Sorocaba. p. 73, 2011.

[28] PONTES, B. R. B. **Preparação e Caracterização de Termoplásticos a partir de Amido de Arroz**. Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo. 98 f. 2004.

[29] DENG, P. et al. Preparation and physical properties of enhanced radiation induced crosslinking of ethylene – vinyl alcohol copolymer (EVOH). **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, v. 357–361, p. 357–361, 2007.

[30] LÓPEZ-RUBIO, A. Ethylene-vinyl alcohol (EVOH) copolymers. In: **Multifunctional and Nanoreinforced Polymers for Food Packaging**. [s.l.] Elsevier, 2011. p. 261–284.

[31] LOPEZ-RUBIO, A. et al. Morphological Alterations Induced by Temperature and Humidity in Ethylene - Vinyl Alcohol Copolymers. p. 9467–9476, 2003.

[32] LIMA, J. A. **Comportamento de fase de soluções binárias e ternárias de poli(etileno-co-álcool vinílico), poli(metacrilato de metila) e dimetilformamida**. Tese (Doutorado). Universidade Estadual de Campinas - Instituto de Química. 168 f. 2008.

[33] ZHANG, Z.; BRITT, I. J.; TUNG, M. A. Permeation of oxygen and water vapor through EVOH films as influenced by relative humidity. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 82, n. 8, p. 1866–1872, 2001.

[34] NOGUEIRA, B. R. **Avaliação dos efeitos da radiação ionizante por feixe de elétrons na incorporação de fibra de piaçava (attalea funifera mart.) no copolímero de etileno e álcool vinílico (EVOH)**. Dissertação (Mestrado). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. 108 f. 2012.

[35] KIM, S. W.; CHA, S. Thermal , mechanical , and gas barrier properties of ethylene – vinyl alcohol copolymer-based nanocomposites for food packaging films : effects of nanoclay loading. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 40289, p. 1–8, 2014.

[36] FRANCO-URQUIZA, E. et al. Influence of processing on the ethylene-vinyl alcohol (EVOH) properties: Application of the successive self-nucleation and

annealing (SSA) technique. **Express Polymer Letters**, v. 4, n. 3, p. 153–160, 2010.

[37] ZHAO, J. et al. Permeability of EVOH Barrier Material Used in Automotive Applications: Metrology Development for Model Fuel Mixtures. **Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles**, v. 70, n. 2, 2015.

[38] CABEDO, L. et al. The effect of ethylene content on the interaction between ethylene-vinyl alcohol copolymers and water-II: Influence of water sorption on the mechanical properties of EVOH copolymers. **Polymer Testing**, v. 25, n. 7, p. 860–867, 2006.

[39] ALVAREZ, V. A.; KENNY, J. M.; VÁZQUEZ, A. Isothermal Crystallization of Poly (vinyl alcohol – co – ethylene). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 89, n. 2, p. 1071–1077, 2003.

[40] JONES, R. G. et al. **Compendium of Polymer Terminology and Nomenclature: IUPAC Recommendations**. 2008.

[41] SILVA, D. F. DA et al. Blendas poliméricas : conceitos , obtenção e aplicações. **Revista de engenharia e tecnologia**. p. 58–77, 2016.

[42] VALDES, S. S.; VALLE, L. F. R.; MANERO, O. Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing. In: GUERRA; ENRIQUE SALDIVAR; LIMA, E. V. (Eds.). . **Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing**. John Wiley & Sons, 2013. p. 505–517.

[43] BARRETO LUNA, C. B. et al. Desenvolvimento de Blendas Poliméricas visando a Tenacificação dos Polímeros: Uma revisão. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 36, n. 1, p. 67, 2015.

[44] SANTOS, C. G. et al. Uso de blendas poliméricas em nano e microencapsulação. **Disciplinarum Scientia. Série: Naturais e Tecnológicas, Santa Maria**, v. 16, n. 2, p. 311–323, 2015.

[45] ROBESON, L. M. Polymer Blends: A Comprehensive Review. In: **Carl Hanser GmbH**. [s.l: s.n.]. p. 10–23.

[46] GRANDE, R. **Etudo e desenvolvimento de blendas ternárias biodegradáveis a partir de poli(ácido láctico), poli(álcool vinílico) e quitosana**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de São Carlos. 70 f. 2010.

[47] HAGE, E.; PESSAN, L. . **Aperfeiçoamento em Tecnologia de Polímeros: Blendas Poliméricas**. São Carlos.2001. Apostila. Universidade de São Carlos.

[48] KALOGERAS, I. M. Glass-Transition Phenomena in Polymer Blends. **Encyclopedia of Polymer**. 2016.

- [49] KALOGERAS, I. M.; BROSTOW, W. Glass Transition Temperatures In Binary Polymer Blends. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer physics**, v. 47, p. 1390–1398, 2008.
- [50] LUO, X.; LI, J.; LIN, X. Effect of gelatinization and additives on morphology and thermal behavior of corn starch/PVA blend films. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 4, p. 1595–1600, 2012.
- [51] ZHOU, J. et al. Preparation and characterization of surface crosslinked TPS/PVA blend films. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, n. 4, p. 632–638, 2009.
- [52] SINGHA, A. S.; KAPOOR, H. Effects of plasticizer/cross-linker on the mechanical and thermal properties of starch/PVA blends. **Iranian Polymer Journal (English Edition)**, v. 23, n. 8, p. 655–662, 2014.
- [53] ARAÚJO, M. A. P. N. F. **Avaliação do processo de degradação de misturas termoplásticas à base de amido de milho**. Tese (Doutorado). 288 f. 2006.
- [54] ROSA, M. F. et al. Biodegradable composites based on starch/EVOH/glycerol blends and coconut fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 11, p. 612–618, 2009.
- [55] MAHDIEH, Z. et al. Thermoplastic starch / ethylene vinyl alcohol / forsterite nanocomposite as a candidate material for bone tissue engineering. **Materials Science and Engineering C**, v. 69, p. 301–310, 2016.
- [56] OLATUNJI, O.; OLSSON, R. Processing and Characterization of Natural Polymers. In: **Natural Polymers: Industry Techniques and Applications**. p. 19–61. 2016.
- [57] VLACHOPOULOS, J.; STRUTT, D. Polymer Processing: an Overview. **Materials Science and Technology**, v. 19, n. 6, p. 1161–1169, 2003.
- [58] MANRICH, S. **Processamento de Termoplásticos**. São Paulo: 2003.
- [59] SOUZA, J. A.; HAGE, E. Extrusão de Termoplásticos . São Carlos. Apostila. Universidade Federal de São Carlos. 2006.
- [60] WAGNER, J. R.; MOUNT, E. M.; GILES, H. F. **Extrusion: The Definitive Processing Guide and Handbook: Second Edition**. 2013.
- [61] SUBRAMANIAN, M. N. Processing Technology. In: **Polymer Blends and Composites: Chemistry and Technology**. p. 251–287. 2016.
- [62] FRANKLAND, J. **EXTRUSION: Barrier Screws and Mixers**. Disponível em: <<http://www.ptonline.com/columns/extrusion-barrier-screws-and-mixers>>. Acesso em:

19 nov. 2017.

[63] HULLEMAN, S. H. . et al. Origins of B-type crystallinity in glycerol-plasticised, compression-moulded potato starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 39, n. 4, p. 351–360, ago. 1999.

[64] CAROLINO, A. DE S. **Estimativa do percentual de cristalinidade de polímeros semicristalinos derivados da anilina através dos padrões de difração de raios x**. Dissertação (Mestrado). 88 f. Universidade federal do Amazonas. 2017.

[65] DUFRESNE, A.; DUPEYRE, D.; VIGNON, M. R. Cellulose Microfibrils from Potato Tuber Cells : Processing and Characterization of Starch- Cellulose Microfibril Composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 76, p. 2080–2092, 2000.

[66] SCHLEMMER, D.; DE OLIVEIRA, E. R.; ARAÚJO SALES, M. J. Polystyrene/thermoplastic starch blends with different plasticizers. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 87, n. 3, p. 635–638, 7 mar. 2007.

[67] LOURDIN, D.; BIZOT, H.; COLONNA, P. “Antiplasticization” in starch-glycerol films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 63, n. 8, p. 1047–1053, 22 fev. 1997.

[68] AVÉROUS, L.; HALLEY, P. J. Biocomposites based on plasticized starch. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 3, n. 3, p. 329–343, maio 2009.

[69] FAISANT, J. B. et al. Morphology, thermomechanical and barrier properties of polypropylene-ethylene vinyl alcohol blends. **Polymer**, v. 39, n. 3, p. 533–545, 1998.

[70] LOMELÍ-RAMÍREZ, M. G. et al. Chemical and Mechanical Evaluation of Biocomposites Based on Thermoplastic Starch and Wood Particles Prepared by Thermal Compression. **BioResources**, v. 9, n. 2, p. 2960–2974, 2014.

[71] AMARAL, L. J. D. DO et al. Obtenção de amidos termoplásticos para a extrusão de pós cerâmicos. **Polímeros**, v. 26, n. spe, p. 60–67, 2016.

[72] LAGARON, J. M.; GIMÉNEZ, E.; SAURA, J. J. Degradation of high barrier ethylene-vinyl alcohol copolymer under mild thermal-oxidative conditions studied by thermal analysis and infrared spectroscopy. **Polymer International**, v. 50, n. 6, p. 635–642, jun. 2001.

[73] BANA, R.; BANTHIA, A. K. Preparation and characterisation of green nanocomposites of biodegradable poly(vinyl-alcohol-co-ethylene) and wood dust. **Pigment & Resin Technology**, v. 38, n. 5, p. 275–279, 11 set. 2009.

[74] ARBOLEDA E, C.; MEJÍA G, A. I.; LÓPEZ O, B. L. Poly (vinylalcohol-co-ethylene) biodegradation on semi solid fermentation by *Phanerochaete chrysosporium*. **Acta Farmaceutica Bonaerense**, v. 23, n. 2, p. 123–128, 2004.

- [75] RAUWENDAAL, C. Extrusion. In: **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**. v. 2p. 497–558.
- [76] GIRONÈS, J. et al. Natural fiber-reinforced thermoplastic starch composites obtained by melt processing. **Composites Science and Technology**, v. 72, n. 7, p. 858–863, abr. 2012.
- [77] CRISTANCHO, J. P. F. **Elaboração e caracterização de blendas biodegradáveis a base de milho com polihidroxibutirato (PHB)**. 67 f. Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2017.
- [78] SHI, R. et al. Ageing of soft thermoplastic starch with high glycerol content. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 103, n. 1, p. 574–586, 5 jan. 2007.
- [79] TEIXEIRA, E. M. et al. The effect of glycerol/sugar/water and sugar/water mixtures on the plasticization of thermoplastic cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 69, n. 4, p. 619–624, jul. 2007.
- [80] ROZ, A. et al. The effect of plasticizers on thermoplastic starch compositions obtained by melt processing. **Carbohydrate Polymers**, v. 63, n. 3, p. 417–424, 3 mar. 2006.
- [81] NOGUEIRA, B. R.; OLIVEIRA, R. R.; MOURA, E. A. B. **Comportamento térmico e cristalino do compósito de evoh com fibra de piaçava**. 11º Congresso Brasileiro **Anais...2011** Disponível em: <http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/43/087/43087978.pdf>
- [82] KAUSHIK, A.; KUMRA, J. Morphology, thermal and barrier properties of green nanocomposites based on TPS and cellulose nanocrystals. **Journal of Elastomers & Plastics**, v. 46, n. 3, p. 284–299, 27 abr. 2014.
- [83] CAVA, D. et al. The effect of ethylene content on the interaction between ethylene-vinyl alcohol copolymers and water: (I) Application of FT-IR spectroscopy to determine transport properties and interactions in food packaging films. **Polymer Testing**, v. 25, n. 2, p. 254–261, 2006.
- [84] CAMPOS, A. DE et al. Efeito do tratamento das fibras nas propriedades do biocompósito de amido termoplástico/policaprolactona/sisal. **Polímeros**, v. 21, n. 3, p. 217–222, 2011.