AUTÁRQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**SÍNTESE DE SUPERABSORVENTES POLIMÉRICOS BIODEGRADÁVEIS POR
MEIO DA EXTRUSÃO REATIVA DO POLI (ÁLCOOL VINÍLICO) E AMIDO, EM
PRESENÇA DE ALDEÍDO E ÁCIDO GLIOXÍLICO, PARA USO AGRÍCOLA**

CARLOS EDUARDO NASCIMENTO

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear – Materiais**

Orientador:

Prof. Dr. Ademar Benévolo Lugão

São Paulo

2016

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**SÍNTESE DE SUPERABSORVENTES POLIMÉRICOS BIODEGRADÁVEIS POR
MEIO DA EXTRUSÃO REATIVA DO POLI (ÁLCOOL VINÍLICO) E AMIDO, EM
PRESENÇA DE ALDEÍDO E ÁCIDO GLIOXÍLICO, PARA USO AGRÍCOLA**

CARLOS EDUARDO NASCIMENTO

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear – Materiais**

Orientador:

Prof. Dr. Ademar Benévolo Lugão

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

São Paulo

2016

O mais competente não discute, domina a sua ciência e cala-se.

Voltaire

À minha família e amigos próximos
pelo apoio e fé em meus objetivos.

AGRADECIMENTOS

À minha família pelo apoio.

Ao meu orientador Dr. Ademar Benévolo Lugão pelo suporte, orientação e pela confiança durante todo o trabalho.

Ao Dr. Antônio Jedson Caldeira Brant pelas intensas explicações, experimentos efetuados em conjunto, pelo bom humor e sabedoria.

À Dra. Gethzemani Mayeli Estrada Villegas, pelas explicações, experimentos efetuados, amizade e ideias compartilhadas.

Ao Conselho Nacional de Pesquisas Científicas e Tecnológicas (CNPq) pela bolsa concedida.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP) pela oportunidade de desenvolver este trabalho.

À todos os alunos e funcionários do laboratório de Síntese e Caracterização de Polímeros (CQMA-IPEN) pelas análises térmicas, convivência e experimentos desenvolvidos, bem como pelos equipamentos compartilhados.

Ao pessoal da equipe de extrusão do CQMA-IPEN pelo acompanhamento e processos efetuados, auxiliando na operação da extrusora.

Aos funcionários da Oficina Mecânica do CQMA-IPEN pelas ferramentas emprestadas e desenvolvimento de algumas peças.

A equipe de limpeza do CQMA-IPEN por ter mantido os laboratórios e o ambiente impecáveis para o desenvolvimento dos experimentos.

A todos os colegas de todos os laboratórios e setores do Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA/IPEN) pelo apoio, ajuda nas caracterizações, disponibilidade para acompanhamento e convivência durante o desenvolvimento deste trabalho.

A equipe do laboratório Irradiador Multipropósito do Centro de Tecnologia das Radiações (CTR-IPEN) pela irradiação das amostras e utilização do equipamento de ensaios mecânicos.

Aos funcionários do laboratório de Microscopia e Microanálise do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM-IPEN) pelas análises de microscopia.

À Comissão de Pós Graduação (CPG) do IPEN e à equipe da secretária de pós-graduação, pelo apoio e serviços prestados.

À Universidade de São Paulo (USP) pela disponibilização dos restaurantes e transportes dentro da Cidade Universitária, bem como pelas disciplinas cursadas na pós-graduação da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (Poli-USP).

SÍNTESE DE SUPERABSORVENTES POLIMÉRICOS BIODEGRADÁVEIS POR MEIO DA EXTRUSÃO REATIVA DO POLI (ÁLCOOL VINÍLICO) E AMIDO, EM PRESENÇA DE ALDEÍDO E ÁCIDO GLIOXÍLICO, PARA USO AGRÍCOLA

Carlos Eduardo Nascimento

RESUMO

Com a alta taxa de desertificação dos solos e a necessidade de irrigação constante dos plantios, existe a necessidade da criação de um polímero superabsorvente (SAP) com a característica de ser biodegradável. Observando o estágio tecnológico relacionado às atividades de pesquisa e desenvolvimento de SAPs no Brasil, foi utilizado o poli (álcool vinílico)/PVA e o amido de mandioca para a formação de hidrogéis a partir de blendas poliméricas. Assim, soluções aquosas desses polímeros foram reticuladas quimicamente, usando o glutaraldeído como agente reticulante e comparadas com amostras reticuladas por radiação gama, irradiadas a uma dose de 25 kgy. Os hidrogéis resultantes foram caracterizados por diversas técnicas analíticas como a fração gel, o intumescimento em água destilada, a espectroscopia de infravermelho com refletância total atenuada ATR (FT-IR), a termogravimetria (TG/DTG), a calorimetria exploratória diferencial (DSC) e a microscopia eletrônica de varredura (MEV). Observou-se uma maior reticulação nos hidrogéis reticulados com o glutaraldeído e em consequência um menor grau de intumescimento quando comparadas com as amostras que foram irradiadas.

Com vias a produzir hidrogéis em uma escala industrial, misturas de PVA e amido foram processadas por extrusão reativa, mudando assim o processo de preparação de solução aquosa para misturas secas. Foram extrudadas amostras de PVA com diferentes pesos moleculares tais como o PVA 26-88, o PVA 40-88, o PVA 110-99 e o poli (ácido glicóxico vinílico)/PVGA, este último sintetizado a partir da modificação do PVA 110-99. Foi adicionado na mistura o ácido glicóxico no desenvolvimento do SAP por reticulação química nas amostras do PVA, por ter grupos carboxílicos que podem aumentar o intumescimento e também servir como agente reticulante. Também foram feitas formulações de extrusão sem o ácido glicóxico para serem usados como brancos. Adicionou-se nas misturas diversos agentes plastificantes como a glicerina e o polietilenoglicol (PEG 400) e as

propriedades mecânicas foram estudadas. Foram desenvolvidas duas análises fatoriais de 2^3 para analisar as mudanças na reticulação das formulações. Os pellets foram caracterizados com as mesmas técnicas analíticas que os hidrogéis feitos em solução, adicionando-se análises de intumescimento e reversibilidade de intumescimento em diversos solventes como a água pura, a água da chuva, as soluções tampão de pH 3, pH 7 e pH 10, além de soro fisiológico, visando a aplicação em diferentes solos com diferentes pH e salinidades. Os testes de intumescimento em diferentes sais demonstraram a ter menor retenção de água quando comparada com água pura. Os testes de reversibilidade de intumescimento dos pellets mostraram que a maioria das formulações perde a sua capacidade de intumescimento máximo aos seis primeiros ciclos. Foi feita a compressão dos pellets para observar a flexibilidade dos mesmos, visando aplicações debaixo do solo. Realizou-se um estudo de biodegradação em terra ao longo de 120 dias, e estudou-se a relação direta com os valores da fração gel. Os resultados mostraram que os pellets menos reticulados intumesceram mais, enquanto as microscopias mostraram que essas amostras tinham uma morfologia mais porosa, o que contribuiu na melhora na retenção do líquido. Além disso, eram mais flexíveis e biodegradaram mais rápido, sendo extremamente viáveis para a aplicação na agricultura. Foi verificado que o PVA 40-88 apresentou os melhores valores de intumescimento em diferentes sais. Com o SAP obtido, foi constatado que a extrusão reativa é um método viável para a produção dos SAPs.

Palavras-chave: poli (álcool vinílico), amido, polímero superabsorvente, biodegradação e extrusão reativa.

**SUPERABSORBENT SYNTHESIS OF POLYMERIC BIODEGRADABLE
THROUGH REACTIVE EXTRUSION OF POLY (VINYL ALCOHOL) AND STARCH,
IN THE PRESENCE OF ALDEHYDE AND GLYOXYLIC ACID, FOR
AGRICULTURAL USE**

Carlos Eduardo Nascimento

ABSTRACT

With high soil desertification rate and the need for constant irrigation of the plantations, there is the need to create a superabsorbent polymer (SAP) with the characteristic of being biodegradable. Noting the technological stage related to research and development activities of SAPs in Brazil, we used poly (vinyl alcohol)/PVA and cassava starch for the formation of hydrogels from polymer blends. Thus, aqueous solutions of these polymers were chemically crosslinked using glutaraldehyde as crosslinking agent and compared to samples cross-linked by gamma irradiation, irradiated the a dose of 25 kgy. The resulting hydrogels were characterized by various analytical techniques such as gel fraction, swelling in distilled water, infrared spectroscopy with attenuated total reflectance (ATR-FTIR), thermogravimetry (TG/DTG), the differential scanning calorimetry (DSC) and the scanning electron microscopy (SEM). There was a higher crosslink in the hydrogels crosslinked with glutaraldehyde and consequently a lower degree of swelling as compared to samples that were irradiated.

With routes to produce hydrogels on an industrial scale, PVA and starch mixtures were processed by reactive extrusion, thus changing the aqueous solution preparation process to dry mix. PVA samples were extruded with different molecular weights such as PVA 26-88, PVA 40-88, PVA 110-99 and poly (vinyl glyoxylic acid)/PVGA, the latter synthesized from the modified PVA 110-99. It was added to the mixture glyoxylic acid in the SAP development by chemical crosslinking of the PVA sample for having carboxyl groups that may increase the swelling and also serve as crosslinker. Also extrusion formulations were made without the glyoxylic acid to be used as white. Was added to the mixture, various plasticizers such as glycerin and polyethylene glycol (PEG 400) and the mechanical properties were studied. two factor analyzes were developed from 23 to

analyze the changes in crosslinking formulations. The pellets were characterized with the same analytical techniques that hydrogels made in solution by adding analyzes swelling and swelling of reversibility in various solvents such as pure water, rain water, pH buffer solutions 3, pH 7 and pH 10, in addition to saline solution, aimed at application in different soils with different salinities and pH. swelling tests at different salts shown to have lower water retention when compared to pure water. The pellets reversibility of the swelling tests showed that most formulations loses its swelling capacity up to the first six cycles. The compression of the pellets was taken to observe their flexibility, targeting applications underground. We conducted a study of biodegradation on land over 120 days, and studied the direct relationship with the gel fraction values. The results showed that the pellets swelled more crosslinked least while microscopy showed that these samples had a more porous morphology, which contributed to the improvement in fluid retention. Moreover, they are more flexible and biodegrade more rapidly and are extremely viable for use in agriculture. It has been found that PVA 40-88 showed better swelling values at different salts. With SAP obtained, it was found that the reactive extrusion is a viable method for the production of SAPs.

Key words: poly (vinyl alcohol), starch, superabsorbent polymer, biodegradation and reactive extrusion.

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	25
2. OBJETIVO.....	28
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	29
3.1. Polímeros Superabsorventes.....	29
3.2. Polímeros Biodegradáveis.....	31
3.3. PVA (Poli (Álcool Vinílico)).....	33
3.4. Amido.....	34
3.5. Ácido Glioxílico.....	35
3.6. Glutaraldeído.....	36
3.7. Plastificantes.....	36
3.8. Soluções Químicas em Casting.....	38
3.9. Irradiação Gama.....	38
3.9.1. Blendas de PVA com Amido.....	42
3.9.2. Extrusão Reativa de Blendas Poliméricas.....	43
3.9.3. Biodegradação por Perda de Massa.....	48
3.9.4. Polímeros Superabsorventes Aplicados à Agricultura.....	53
4. METODOLOGIA.....	55
4.1. Materiais Utilizados.....	55
4.2. Obtenção de SAPs Reticulados Quimicamente e Irradiados.....	55
4.3. Fatorial de Extrusão.....	57
4.4. Poli (Ácido Glioxílico Vinílico)/PVGA.....	66
4.5. Caracterizações Efetuadas.....	68
4.5.1. Fração Gel.....	69
4.5.2. Intumescimento.....	70
4.5.2.1. Intumescimento com Soluções Tampão de Diferentes pH.....	71
4.5.3. Reversibilidade de Intumescimento.....	71
4.5.4. Espectroscopia no Adaptador de Transformada de Fourier ATR (FT-IR).....	71
4.5.5. Análise Termogravimétrica (TG).....	72
4.5.6. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	73
4.5.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	74
4.5.8. Compressão das Amostras Extrudadas.....	75
4.5.9. Biodegradação por Perda de Massa das Amostras Extrudadas.....	76

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	78
5.1. Amostras Somente Reticuladas Quimicamente e Somente Irradiadas.....	78
5.1.1. Fração Gel das Amostras Somente Reticuladas Quimicamente e Somente Irradiadas.....	78
5.1.2. Intumescimento dos Hidrogéis Somente Reticulados Quimicamente e dos Hidrogéis Somente Irradiados.....	80
5.1.3. ATR (FT-IR) dos Hidrogéis Somente Reticulados Quimicamente e dos Hidrogéis Somente Irradiados.....	83
5.1.4. TG e DTG dos Hidrogéis Somente Reticulados Quimicamente e dos Hidrogéis Somente Irradiados.....	85
5.1.5. DSC dos Hidrogéis Somente Reticulados Quimicamente e dos Hidrogéis Somente Irradiados.....	89
5.1.6. MEV dos Hidrogéis Somente Reticulados Quimicamente e dos Hidrogéis Somente Irradiados.....	91
5.2. Misturas Extrudadas.....	93
5.2.1. Fração Gel das Misturas Extrudadas.....	93
5.2.2. Intumescimento das Misturas Extrudadas.....	103
5.2.2.1. Intumescimento dos Pellets do 1º Fatorial de Extrusão.....	103
5.2.2.2. Intumescimento dos Pellets do 2º Fatorial de Extrusão.....	108
5.2.2.3. Intumescimento dos Brancos (Pellets sem o Ácido Glioxílico).....	112
5.2.2.4. Intumescimento dos Pellets com PVAs Diferentes.....	117
5.2.3. Reversibilidade de Intumescimento das Misturas Extrudadas.....	122
5.2.4. ATR (FT-IR) das Misturas Extrudadas.....	126
5.2.5. Análise Termogravimétrica (TG/DTG) das Misturas Extrudadas.....	128
5.2.6. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) das Misturas Extrudadas...	133
5.2.7. Compressão das Misturas Extrudadas.....	138
5.2.8. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das Misturas Extrudadas...	142
5.2.9. Biodegradação por Perda de Massa dos Pellets com PVAs diferentes..	146
6. CONCLUSÃO.....	148
7. PERSPECTIVAS FUTURAS.....	150
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	151

Lista de Figuras

Figura 1 – Modelo de um SAP iônico, com ligações cruzadas e com grupos funcionais carboxilatos ⁶	30
Figura 2 – molécula do PVA.....	33
Figura 3 – Estruturas da amilose (a) e a da amilopectina (b) ²⁸	34
Figura 4 – molécula do ácido glioxílico.....	35
Figura 5 – molécula do glutaraldeído.....	36
Figura 6 – Estrutura molecular do glicerol.....	37
Figura 7 – Representação da molécula do PEG 400.....	38
Figura 8 – Reações primárias e secundárias induzidas pela radiação ionizante.....	39
Figura 9 – Estrutura dos macrorradicais formados pela abstração do hidrogênio do PVA, pelos radicais hidroxilas.....	41
Figura 10 – Possíveis ligações por ponte de hidrogênio entre o PVA e o amido ⁸⁰ ..	42
Figura 11 – Exemplificação da extrusora dupla rosca co-rotacional e contra-rotacional ⁸⁸	45
Figura 12 – Ilustração do resfriamento de uma extrusora dupla rosca ⁸⁹	46
Figura 13 – Ciclo de vida dos polímeros biodegradáveis.....	48
Figura 14 – Tipos de polímeros biodegradáveis.....	52
Figura 15 – Fluxograma das soluções de PVA puro e de PVA com amido que foram reticuladas somente com 1 % de glutaraldeído e das soluções que foram reticuladas somente por irradiação com raios gama a uma dose de 25 kgy.....	56
Figura 16 – Amostras reticuladas sendo RQ (reticuladas quimicamente) com 1 % de glutaraldeído e I (irradiadas) com raios gama a uma dose de 25 kgy.....	57
Figura 17 – Fluxograma das misturas de extrusão do 1º fatorial.....	58
Figura 18 – Misturas do 1º fatorial para a extrusão reativa.....	59
Figura 19 – Extrusora Thermo Scientific Haake PolyLab OS RheoDrive 7 utilizada com dupla rosca co-rotante, sendo a imagem (A) lateral e a (B) frontal.....	60
Figura 20 – Pellets do 1º fatorial.....	60
Figura 21 – Fluxograma das misturas de extrusão do 2º fatorial.....	61
Figura 22 – Misturas do segundo fatorial e das formulações sem o ácido glioxílico.....	62
Figura 23 – Pellets do 2º fatorial e dos Brancos 1 e 2.....	63
Figura 24 – Misturas para a extrusão dos quatro tipos de PVAs.....	64
Figura 25 – Pellets obtidos da extrusão das soluções dos quatro tipos de PVAs.....	65

Figura 26 – Esquema de saponificação do ácido glicólico.....	66
Figura 27 – Precipitação do PVGA em acetona sendo (a) solução de PVGA, (b) precipitação instantânea ao adicionar acetona, (c) retirada do PVGA precipitado após 24 horas imerso em acetona e (d) PVGA retirado da acetona.....	67
Figura 28 – Fluxograma das caracterizações efetuadas nos SAPs obtidos.....	68
Figura 29 – Autoclave Luferco modelo 39211 para a caracterização de fração gel, estando (A) fechado e (B) aberto.....	69
Figura 30 – (A) Balança analítica Shimadzu AY220, utilizada para a pesagem das amostras, (B) pellet com PVGA como exemplo de amostra seca para o ensaio de intumescimento e (C) pellet de PVGA hidratado após 24 horas imersa em água comum de torneira como exemplo de amostra intumescida.....	70
Figura 31 – Equipamento de ATR (FT-IR) Thermo Scientific (Nicolet 6700) Smart Orbit Diamond.....	72
Figura 32 – Equipamento Mettler Toledo-TG/851.....	72
Figura 33 – Equipamento Mettler Toledo DSC 822.....	73
Figura 34 – Equipamento Liofilizador de bancada Terroni®, linha Enterprise.....	74
Figura 35 – Equipamento Tabletop Hitachi TM 7000.....	74
Figura 36 – Obtenção das pastilhas, sendo: (A) prensa hidráulica da Hidral-Mac, modelo PH4C 10 toneladas, (B) chapa de aço 1020 com os pellets no gabarito de diâmetro de 40 mm, (C) chapa de aço 1020 cobrindo os pellets por cima e outra por baixo para à prensagem, (D) chapa de aço 1020 com os pellets transformados em pastilhas após a prensagem e (E) uma das pastilhas que foram obtidas do processo de prensagem e retiradas da chapa de aço.....	75
Figura 37 – Equipamento em que foi feita a compressão, o texturômetro TA XT Plus Texture Analyser.....	76
Figura 38 – Os 12 vasos com as amostras em triplicata e a terra vegetal que foram usados no processo de biodegradação.....	77
Figura 39 – Fração gel das amostras reticuladas quimicamente somente com 1 % de glutaraldeído em peso e das amostras reticuladas somente por irradiação com raios gama em uma dose de 25 kGy.....	79
Figura 40 – Intumescimento (S) em água destilada ao longo do tempo dos hidrogéis irradiados com raios gama na dose de 25 KGy.....	80
Figura 41 – Intumescimento (S) em água destilada ao longo do tempo dos hidrogéis reticulados com 1 % de glutaraldeído.....	81

Figura 42 – Comparação entre o intumescimento (S) das amostras reticuladas quimicamente e irradiadas depois de 24 horas imersos em água destilada.....	82
Figura 43 – ATR (FT-IR) dos hidrogéis compostos por PVA, com um deles reticulado somente com 1 % de glutaraldeído e o outro somente por irradiação com raios gama a uma dose de 25 kgy.....	83
Figura 44 – ATR (FT-IR) dos hidrogéis compostos por 70 % de PVA e por 30 % de amido, sendo um deles reticulados com 1 % de glutaraldeído e o outro irradiado com raios gama a uma dose de 25 kgy.....	84
Figura 45 – TG do PVA e dos hidrogéis de PVA, sendo um somente reticulado quimicamente com 1 % de glutaraldeído e o outro somente reticulado por irradiação com raios gama a uma dose de 25 kgy.....	85
Figura 46 – TG do PVA, do amido e dos hidrogéis com 70 % de PVA e 30 % de amido, sendo um somente reticulado quimicamente com 1 % de glutaraldeído e o outro somente reticulado por irradiação com raios gama a uma dose de 25 kgy.....	86
Figura 47 – DTG do PVA e dos hidrogéis com 70 % de PVA e 30 % de amido, sendo um somente reticulado quimicamente com 1 % de glutaraldeído e o outro somente reticulado por irradiação com raios gama a uma dose de 25 kgy.....	87
Figura 48 – DTG do PVA, do amido e dos hidrogéis com 70 % de PVA e 30 % de amido, sendo um somente reticulado quimicamente com 1 % de glutaraldeído e o outro somente reticulado por irradiação com raios gama a uma dose de 25 kgy.....	88
Figura 49 – DSC do PVA sem reticulante, dos hidrogéis compostos somente por PVA e dos hidrogéis compostos por 70 % de PVA e 30 % de amido, com cada um tendo tido duas formas de reticulação, que foram a reticulação somente com 1 % de glutaraldeído e a reticulação somente por irradiação com raios gama a uma dose de 25 kgy.....	89
Figura 50 – MEV dos hidrogéis compostos por 100 % de PVA e dos hidrogéis compostos por 70 % de PVA e 30 % de amido sendo a amostra (A) o hidrogel 100 % PVA que foi reticulado somente com 1 % de glutaraldeído, a (B) o hidrogel com 100 % de PVA que foi reticulado somente por irradiação com raios gama a uma dose de 25 kgy, a (C) o hidrogel composto por 70 % de PVA e 30 % de amido que foi reticulado somente com 1 % de glutaraldeído e a (D) o hidrogel composto por 70 % de PVA e 30 % de amido que foi reticulado somente por irradiação com raios gama a uma dose de 25 kgy.....	91
Figura 51 – Fração gel dos pellets do 1º fatorial.....	94

Figura 52 – Superfície de resposta da fração gel dos pellets do 1° fatorial mantendo o ácido glioixílico em seu valor máximo.....	96
Figura 53 – Superfície de resposta da fração gel dos pellets do 1° fatorial mantendo o reticulante (glutaraldeído com HCl) em seu valor máximo.....	96
Figura 54 – Superfície de resposta da fração gel dos pellets do 1° fatorial mantendo o plastificante (Glicerina, PEG 400 e H ₂ O) em seu valor máximo.....	97
Figura 55 – Fração gel dos pellets do 2° fatorial.....	98
Figura 56 – Superfície de resposta de fração gel dos pellets do 2° fatorial mantendo a temperatura em seu valor máximo.....	99
Figura 57 – Superfície de resposta de fração gel dos pellets do 2° fatorial mantendo o reticulante (glutaraldeído) em seu valor máximo.....	100
Figura 58 – Superfície de resposta da fração gel dos pellets do 2° fatorial mantendo o plastificante (glicerina/PEG 400/água) em seu valor máximo.....	100
Figura 59 – Fração Gel dos pellets com e sem o agente reticulante (ácido glioixílico) em suas composições.....	101
Figura 60 – Fração gel dos pellets com PVAs diferentes.....	102
Figura 61 – Intumescimento (S) dos pellets do 1° fatorial na água comum de torneira.....	103
Figura 62 – Intumescimento (S) dos pellets do 1° fatorial na água destilada.....	104
Figura 63 – Intumescimento (S) dos pellets do 1° fatorial no soro fisiológico.....	104
Figura 64 – Intumescimento (S) dos pellets do 1° fatorial na água da chuva.....	105
Figura 65 – Intumescimento (S) dos pellets do 1° fatorial na solução tampão de pH 3.....	105
Figura 66 – Intumescimento (S) dos pellets do 1° fatorial na solução tampão de pH 7.....	106
Figura 67 – Intumescimento (S) dos pellets do 1° fatorial na solução tampão de pH 10.....	106
Figura 68 – Intumescimento (S) dos pellets do 2° fatorial na água comum de torneira.....	108
Figura 69 – Intumescimento (S) dos pellets do 2° fatorial na água destilada.....	108
Figura 70 – Intumescimento (S) dos pellets do 2° fatorial no soro fisiológico.....	109
Figura 71 – Intumescimento (S) dos pellets do 2° fatorial na água da chuva.....	109

Figura 72 – Intumescimento (S) dos pellets do 2º fatorial na solução tampão de pH 3.....	110
Figura 73 – Intumescimento (S) dos pellets do 2º fatorial na solução tampão de pH 7.....	110
Figura 74 – Intumescimento (S) dos pellets do 2º fatorial na solução tampão de pH 10.....	111
Figura 75 – Intumescimento (S) dos pellets com e sem o ácido glioxílico na água comum de torneira.....	112
Figura 76 – Intumescimento (S) dos pellets com e sem o ácido glioxílico na água destilada.....	113
Figura 77 – Intumescimento (S) dos pellets com e sem o ácido glioxílico no soro fisiológico.....	113
Figura 78 – Intumescimento (S) dos pellets com e sem o ácido glioxílico na água da chuva.....	114
Figura 79 – Intumescimento (S) dos pellets com e sem o ácido glioxílico na solução tampão de pH 3.....	114
Figura 80 – Intumescimento (S) dos pellets com e sem o ácido glioxílico na solução tampão de pH 7.....	115
Figura 81 – Intumescimento (S) dos pellets com e sem o ácido glioxílico na solução tampão de pH 10.....	115
Figura 82 – Intumescimento (S) dos pellets com PVAs diferentes na água comum de torneira.....	117
Figura 83 – Intumescimento (S) dos pellets com PVAs diferentes na água destilada.....	118
Figura 84 – Intumescimento (S) dos pellets com PVAs diferentes no soro fisiológico.....	118
Figura 85 – Intumescimento (S) dos pellets com PVAs diferentes na água da chuva.....	119
Figura 86 – Intumescimento (S) dos pellets com PVAs diferentes na solução tampão de pH 3.....	119
Figura 87 – Intumescimento (S) dos pellets com PVAs diferentes na solução tampão de pH 7.....	120
Figura 88 – Intumescimento (S) dos pellets com PVAs diferentes na solução tampão de pH 10.....	120

Figura 89 – Reversibilidade de intumescimento (S) na água comum de torneira dos pellets com PVAs diferentes.....	122
Figura 90 – Reversibilidade de intumescimento (S) na água destilada dos pellets com PVAs diferentes.....	123
Figura 91 – Reversibilidade de intumescimento (S) no soro fisiológico dos pellets com PVAs diferentes.....	123
Figura 92 – Reversibilidade de intumescimento (S) na água da chuva dos pellets com PVAs diferentes.....	124
Figura 93 – Reversibilidade de intumescimento (S) na solução tampão de pH 3 dos pellets com PVAs diferentes.....	124
Figura 94 – Reversibilidade de intumescimento (S) na solução tampão de pH 7 dos pellets com PVAs diferentes.....	125
Figura 95 – Reversibilidade de intumescimento (S) na solução tampão de pH 10 dos pellets com PVAs diferentes.....	125
Figura 96 – ATR dos pellets com e sem o ácido glioxílico em suas composições..	126
Figura 97 – ATR (FT-IR) dos pellets com PVAs diferentes.....	127
Figura 98 – Curvas de TG do PVA, do amido e dos pellets do 1° fatorial.....	128
Figura 99 – Curvas de TG do PVA, do amido e dos pellets do 2° fatorial.....	129
Figura 100 – Curvas de TG do PVA, do amido e dos pellets com e sem ácido glioxílico.....	129
Figura 101 – Curvas de TG dos PVAs, do amido e dos pellets com os PVAs diferentes.....	130
Figura 102 – Curvas de DTG do PVA, do amido e dos pellets do 1° fatorial.....	131
Figura 103 – Curvas de DTG do PVA, do amido e dos pellets do 2° fatorial.....	131
Figura 104 – Curvas de DTG do PVA, do amido e dos pellets com e sem o ácido glioxílico.....	132
Figura 105 – Curvas de DTG dos PVAs, do amido e dos pellets com PVAs diferentes.....	132
Figura 106 – Curvas de DSC do PVA e dos pellets do 1° fatorial.....	133
Figura 107 – Curvas de DSC do PVA e dos pellets do 2° fatorial.....	134
Figura 108 – Curvas de DSC do PVA e dos pellets com e sem o ácido glioxílico..	135
Figura 109 – Curvas de DSC dos PVAs e dos pellets dos PVAs diferentes.....	136
Figura 110 – Curvas de tensão x deformação das pastilhas do 1° fatorial.....	138
Figura 111 – Curvas de tensão x deformação das pastilhas do 2° fatorial.....	139

Figura 112 – Curvas de tensão x deformação das pastilhas dos pellets com e sem o ácido glicólico.....	140
Figura 113 – Curvas de tensão x deformação das pastilhas com PVAs diferentes.....	141
Figura 114 – Microscopia eletrônica de varredura do pellet Branco 1, sendo (A) frontal e a (B) lateral.....	143
Figura 115 – Microscopia eletrônica de varredura do pellet Branco 2, sendo (A) frontal e (B) lateral.....	143
Figura 116 – Microscopia eletrônica de varredura do pellet com o PVA 26-88, sendo (A) frontal e (B) lateral.....	144
Figura 117 – Microscopia eletrônica de varredura do pellet com o PVA 40-88, sendo (A) frontal e (B) lateral.....	144
Figura 118 – Microscopia eletrônica de varredura do pellet com o PVA 110-99, sendo (A) frontal e (B) lateral.....	144
Figura 119 – Microscopia eletrônica de varredura do pellet com o PVGA, sendo (A) frontal e (B) lateral.....	145
Figura 120 – Biodegradação por perda de massa dos pellets com PVAs diferentes.....	146

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Formulações de PVA com amido.....	56
Tabela 2 – Variáveis do 1º fatorial para a extrusão.....	58
Tabela 3 – Variáveis do 2º fatorial para a extrusão.....	61
Tabela 4 – Formulações das amostras sem o agente reticulante.....	63
Tabela 5 – Valores de temperatura de cristalização (T_c), temperatura de fusão (T_m) e da cristalinidade (X_c) obtidos por DSC para o PVA sem reticulante, dos hidrogéis compostos somente por PVA e dos hidrogéis compostos por 70 % de PVA e 30 % de amido tendo duas formas diferentes de reticulação, que foram a reticulação somente com 1 % de glutaraldeído e a reticulação somente por irradiação com raios gama a uma dose de 25 kgy.....	90
Tabela 6 – Resultados para a fração gel do 1º fatorial.....	93
Tabela 7 – Resultado dos principais efeitos da fração gel dos pellets do 1º fatorial e suas interações.....	94
Tabela 8 – F-teste e probabilidade (valor-p) para a fração gel do 1º fatorial.....	95
Tabela 9 – Resultados para a fração gel do 2º fatorial.....	97
Tabela 10 – Resultado dos principais efeitos da fração gel dos pellets do 2º fatorial e suas interações.....	98
Tabela 11 – F-teste e probabilidade (valor-p) para a fração gel do 2º fatorial.....	99
Tabela 12 – Valores máximos e mínimos de intumescimento dos pellets do 1º fatorial em diferentes solventes.....	107
Tabela 13 – Valores máximos e mínimos de intumescimento dos pellets do 2º fatorial em diferentes solventes.....	111
Tabela 14 – Valores máximos e mínimos de intumescimento dos pellets com e sem o ácido glioxílico.....	116
Tabela 15 – Valores máximos e mínimos de intumescimento dos pellets com PVAs diferentes.....	121
Tabela 16 – Valores de temperatura de cristalização (T_c), temperatura de fusão (T_m) e da cristalinidade (X_c) obtidos por DSC para o PVA sem reticulante, e para os pellets do 1º fatorial.....	134
Tabela 17 – Valores de temperatura de cristalização (T_c), temperatura de fusão (T_m) e da cristalinidade (X_c) obtidos por DSC para o PVA sem reticulante, e para os pellets do 2º fatorial.....	135

Tabela 18 – Valores de temperatura de cristalização (T_c), temperatura de fusão (T_m) e da cristalinidade (X_c) obtidos por DSC para o PVA sem reticulante, e para os pellets com e sem o ácido glioxílico.....	136
Tabela 19 – Valores de temperatura de cristalização (T_c), temperatura de fusão (T_m) e da cristalinidade (X_c) obtidos por DSC para os PVAs e para os pellets com os PVAs diferentes.....	137
Tabela 20 – Valores de tensão e alongamento na ruptura e módulo a 20% das pastilhas do 1º fatorial extrudado.....	139
Tabela 21 – Valores de tensão e alongamento na ruptura e módulo a 20 % das pastilhas do 2º fatorial extrudado.....	140
Tabela 22 – Valores de tensão e alongamento na ruptura e módulo a 20% das amostras extrudadas com e sem o ácido glioxílico.....	141
Tabela 23 – Valores de tensão e alongamento na ruptura e módulo a 20% das amostras extrudadas com PVAs diferentes.....	142

Lista de Abreviaturas e Símbolos

ATp	Amido termoplástico
ATR (FT-IR)	Espectroscopia no Adaptador de Transformada de Fourier
cm	centímetro
df	Grau de liberdade
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
F_0	F-teórico
g	Grama
GLI	Glicerina
g/mol	gramas por mol
I	Irradiação
IPN	Redes interpenetrantes
KGy	kilo Gray
M	Massa da amostra
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MeV	microelétron volts
mg	miligramas
$\text{mg} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$	miligramas por graus Celsius
M_i	Massa da amostra intumescida
mL	mililitros
$\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$	mililitros por minuto
mm	milímetros
mm/s	milímetros por segundo
$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	Mol por litro
MPa	Mega Pascal
M_s	Massa da amostra seca

P	Probabilidade
p	Quantidade de PVA na amostra
PCL	Poliprolactona
PEG	Polietilenoglicol
pH	Ponto de acidência
PHAs	Polihidroxi-alcenoatos
PHB	Polihidroxibutirato
PHBV	Polihidroxibutirato-co-valerato
PLA	Poli (ácido láctico)
PVA	Poli (álcool vinílico)
PVGA	Poli (ácido glicólico vinílico)
RQ	Reticulado Quimicamente
SAP	Polímero superabsorvente
Semi-IPN	Redes semi-interpenetrantes
T _c	Temperatura de cristalização
T _g	Temperatura de transição vítrea.
TG/DTG	Termogravimetria/Derivada da termogravimetria
T _m	Temperatura de fusão
u.a.	Unidades atômicas
UV	Ultravioleta
v/v	Volume por volume
X _c	Cristalinidade
w/g	watt por grama
ΔH _f	Entalpia de fusão
ΔH ₀	Entalpia de fusão padrão
α	Alfa

γ	Gama
$^{\circ}\text{C}$	graus Celsius
$^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$	graus Celsius por minuto
$\pm$	Mais ou menos
$\approx$	Aproximadamente
$\%$	Por cento

1. INTRODUÇÃO

Com a aplicação dos polímeros sintéticos nos produtos comercializados em diversas áreas, como os derivados do petróleo, aconteceu um avanço considerável nos diversos ramos da indústria nas últimas décadas. Desde a sua descoberta, esses materiais ocuparam um espaço considerável no desenvolvimento de novos equipamentos para suprir as necessidades da população. Isso ocorreu devido às propriedades como: fácil coloração, moldagem, isolamento, peso e preço, dentre outras ¹. Esses polímeros substituíram materiais amplamente utilizados na indústria como a madeira, o metal, o vidro, os tecidos e a cerâmica, desde em utensílios domésticos como os eletrodomésticos, até em equipamentos de transporte, como os automóveis ². Mas, devido ao fácil manuseio e comercialização desses materiais em vários produtos, como as garrafas e as sacolas plásticas, consequentemente apareceram o descarte incorreto e a poluição ambiental, por apresentarem um lento processo de degradação ³.

Devido ao fator meio ambiente, iniciou-se o desenvolvimento de polímeros naturais, ou polímeros verdes, para que substituíssem os de origem totalmente fóssil ⁴. Partindo desse contexto, o destino pós-uso desses materiais foram estudados, procurando substituí-los por outros mais modernos que apresentassem as mesmas propriedades, mas que tivessem degradação mais rápida. Com isso, surgiram os materiais biodegradáveis, fazendo-se blendas de polímeros sintéticos com os naturais, para que facilitassem a degradação desses materiais no ambiente, também pela ação de micro-organismos, preservando a fauna e a flora. Por ser sustentável, o descarte desses produtos não apresentam ameaça para o ecossistema ⁵.

A aplicação dos materiais de fontes renováveis aumentou consideravelmente, por serem polímeros e macromoléculas naturais obtidos de diversas fontes biológicas como as plantas e os pequenos animais, sendo polissacarídeos ou proteínas ⁶. Esses biomateriais tem encontrado atualmente uma grande variedade de aplicações em biotecnologia, tendo destaque no desenvolvimento de polímeros superabsorventes (SAPs) biodegradáveis, devido as suas boas propriedades mecânicas de retenção de líquido e baixo custo de produção ⁷.

Os SAPs são hidrogéis capazes de aumentar volumetricamente ao absorverem líquido, mantendo-o em sua estrutura por ter reticulação entre as suas cadeias

poliméricas ⁸. Portanto, esses polímeros são designados habitualmente por superabsorventes ou hidroabsorventes ⁹. Destaca-se a melhoria da capacidade de absorção de água pelo solo como aplicação desse material, mantendo-o umedecido periodicamente para o crescimento de raízes e plantas. Devido ao desenvolvimento dos SAPs ter-se iniciado com polímeros não biodegradáveis como os acrilatos, tornou-se imprescindível o desenvolvimento de materiais que apresentassem as mesmas propriedades, mas que fossem totalmente biodegradáveis ¹⁰.

Para obter materiais com as características de um SAP sustentável, tem-se usado para o desenvolvimento desses materiais polímeros biodegradáveis como o poli (álcool vinílico)/PVA que, apesar de ser sintético, é totalmente biodegradável. Com aldeídos não tóxicos que criam reticulação entre as suas cadeias, o PVA torna-se um SAP sustentável devido a sua hidrofiliidade e seus grupos carboxílicos livres (que não reticularam), sendo capaz de reter moléculas de água.

O fator predominante na capacidade de intumescimento do hidrogel é a reticulação. Os altamente reticulados possuem uma estrutura mais apertada, diminuindo assim o intumescimento quando comparados aos menos reticulados. Devido a reticulação diminuir a mobilidade da cadeia polimérica, conseqüentemente diminui a capacidade de intumescimento do hidrogel ¹⁰. Para desenvolver um SAP reticulado quimicamente, pode-se usar o glutaraldeído, material derivado do formaldeído, mas menos tóxico e com altas propriedades de reticulação, apresentando também capacidade de intumescimento quando não reticulam totalmente com os grupos -OH do PVA. Para acelerar a reticulação química através desse aldeído, pode-se utilizar o HCl como ativador.

A irradiação também é um método de reticulação do polímero quando em solução aquosa, utilizando a radiação gama para criar as ligações cruzadas entre os carbonos do PVA e manter os seus grupos -OH livres para o intumescimento ¹¹. Os materiais que influenciam diretamente na capacidade de intumescimento do hidrogel são os ionizantes, como o ácido glioxílico que, quando utilizados como agente reticulante, criam grupos -COOH no PVA que aumentam a sua capacidade de retenção de líquido ¹².

Para suprir as necessidades da indústria é necessário desenvolver SAPs em processos rápidos e de fácil manuseio, para serem produzidos em larga escala. Com isso, a extrusão reativa torna-se primordial para a fabricação desses materiais que cria o hidrogel instantaneamente através do atrito e alta temperatura de suas roscas.

Através da extrusão reativa, pode-se criar SAPs em grandes volumes, sendo necessário apenas misturar os vários materiais que fazem parte do polímero, adicionando plastificantes como a glicerina, o polietilenoglicol 400 (PEG 400) e a água para melhorar o deslizamento do material na extrusora que, por se tratar de uma mistura de vários componentes, a dupla rosca torna-se a mais apropriada ¹³.

Para melhorar a capacidade e velocidade de biodegradação do SAP, pode-se adicionar um polímero obtido a partir de fontes naturais que, além de melhorar as capacidades mecânicas e de intumescimento do material, colabore com a preservação do meio ambiente. Assim o amido de mandioca é a escolha mais viável, sendo a maior reserva de carboidratos em plantas, podendo ser ingerido por humanos e representando assim, uma das principais fontes de energia que mantém a vida na Terra ^{14 – 17}. Devido ao amido apresentar degradação quando umedecido, a sua mistura com outros plastificantes viabilizam o seu uso comercial, como por exemplo, a glicerina, o PEG 400 ¹⁸ e a água.

Portanto, com o desenvolvimento de novos SAPs sustentáveis, obtém-se uma melhora no cultivo de plantas e solos semiáridos e nas regiões de extrema seca, colaborando assim com a irrigação das plantas e com a economia do consumo da água dos reservatórios, também levando a economia do consumo de energia elétrica desses locais ^{19, 20}.

2. OBJETIVO

Os objetivos deste trabalho são:

- Desenvolver uma nova alternativa de polímero superabsorvente (SAP) biodegradável por extrusão reativa, à base de poli (álcool vinílico)/PVA e amido, utilizando como reticulantes o glutaraldeído e o ácido glioxílico;
- Preparar soluções aquosas de PVA e de PVA com amido para um prévio estudo de suas propriedades, reticulando-os quimicamente somente com glutaraldeído e somente por irradiação com raios gama, objetivando a melhora na formulação do material extrudado;
- Contribuir para o entendimento do processo de extrusão reativa de diferentes tipos de PVAs, além do poli (ácido glioxílico vinílico)/PVGA, quando em solução com o amido e com outros componentes de reticulação, observando, dentre outros fatores, a influência da temperatura de extrusão para os PVAs diferentes; e
- Realizar os diversos testes de caracterização, tendo como destaque o de intumescimento em líquidos de diferentes pH usando soluções tampão, para observar o seu comportamento como um SAP ao longo do tempo. Também efetuar testes de reversibilidade e de biodegradação para verificar a viabilidade da aplicabilidade do material obtido como um hidrogel na agricultura.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A seguir são abordados os tópicos relevantes sobre o SAP biodegradável e seus componentes, como também os seus métodos de produção e seu funcionamento, conforme encontrado na literatura. O objetivo é obter um conhecimento prévio de conceitos para melhorar a compreensão da pesquisa.

3.1. Polímeros Superabsorventes

Os polímeros superabsorventes (SAPs) são hidrogéis com redes poliméricas hidrofílicas tridimensionais que apresentam um aumento de volume ao absorverem água ¹. A expansão volumétrica ocorre através de sua porosidade, retendo o líquido dentro de sua estrutura que é formada por ligações cruzadas entre as suas principais cadeias. Essas redes poliméricas podem absorver dezenas e até centenas de vezes o seu peso em água, em comparação quando está no estado seco. Devido às reticulações existentes em sua estrutura, ao absorver um solvente, o gel polimérico se expande, mas não se solubiliza. A estrutura dos SAPs pode ser comparada a uma rede elástica que quando tensionado, expande-se até o limite. Com a tensão cessando, o SAP retorna a sua forma original ².

Os precursores na síntese e trabalho com os hidrogéis neutros foram a dupla de cientistas Otto Wichterle e Drahoslav Lim em 1960 ³. Eles sintetizaram pela primeira vez o hidrogel poli (metacrilato de hidroxietila) junto com o poli (diacrilato de etileno) e também foram responsáveis pelo desenvolvimento dos primeiros biopolímeros que tiveram como primeira aplicação às lentes de contato. Devido a característica de absorção de água, atualmente os hidrogéis podem ser aplicados em diversas áreas, como nos estudos de sistemas de separação, na liberação controlada de fármacos e proteínas, como condicionadores do solo, prevenção à erosão e para otimização do uso da água, fertilizantes e herbicidas na agricultura ⁴.

Com o desenvolvimento dos polímeros sustentáveis, os “superabsorventes verdes”, ou seja, baseados em material biológico (não provenientes do petróleo), estão ganhando popularidade e mercado. Além de ser uma alternativa ecologicamente correta, os superabsorventes biológicos apresentam altos índices de absorvência e retenção de líquidos ^{3,4}, assim como os polímeros predecessores.

Os SAPs são, portanto, uma importante classe de polímeros que podem absorver uma grande quantidade de água, com está sendo dificilmente removida mesmo sobre pressão. Esses polímeros tem uma rede estruturada hidrofílica com grupos funcionais como hidroxila, ácido carboxílico e aminas, com excelentes propriedades como hidrofiliicidade, alta capacidade de expansão, não toxicidade e biocompatibilidade ⁵.

Os SAPs são divididos em não iônicos e iônicos, sendo estes últimos subdivididos em aniônicos e catiônicos ⁶. A incorporação de monômeros iônicos na cadeia polimérica de um gel em geral aumenta a sua capacidade de expansão. Isso porque esses monômeros apresentam interações muito fortes com a água. O principal mecanismo de interação com água nos géis não iônicos é a formação de ligações de hidrogênio entre as moléculas de água e os grupos hidrofílicos do polímero. Já nos géis iônicos, os grupos funcionais com carga negativa, como os carboxilatos, ou positiva, como os quaternários de amônia, proporcionam interações mais fortes íon-dipolo entre o polímero e as moléculas de água e aumentam o potencial de absorção ⁷.

A insolubilidade e estabilidade dos SAPs são devido as suas redes tridimensionais, podendo apresentar redes interpenetrantes (IPN) ou semi-IPN (SIPN). Os hidrogéis IPN apresentam redes individuais reticuladas e entrelaçadas entre si ⁸. As redes SIPN são formadas por dois ou mais polímeros onde pelo menos um deles está reticulado, sendo um polímero reticulado e entrelaçado a um segundo não reticulado.

A FIG. 1 representa uma estrutura tridimensional com redes de ligações cruzadas típicas de um SAP com grupos iônicos carboxilatos.

Figura 1 – Modelo de um SAP iônico, com ligações cruzadas e com grupos funcionais carboxilatos ⁶.

A capacidade de solvatação da água e as ligações cruzadas são características importantes para o desempenho do superabsorvente. Quando muito reticulado, retém menos líquido, e vice versa ⁹. A capacidade de expansão dos hidrogéis pode ser atribuída às suas características de síntese, tais como a temperatura em que ocorre a polimerização, a concentração e o tipo de iniciadores, os reticulantes e os monômeros, e ao meio no qual o hidrogel é submetido durante a expansão, especialmente levando em consideração a temperatura, o pH e a presença de íons¹⁰.

Muitos estudos foram desenvolvidos em SAP, nos últimos anos, envolvendo a poli(acrilamida e derivados, como o poli (N-isopropilacrilamida), e seus copolímeros. Atualmente, procura-se fazer blendas poliméricas desses tipos de polímeros que apresentem boas características de SAP, com outros polímeros biodegradáveis, modernizando as suas aplicações e o seu uso como um polímero verde ¹¹.

Em geral, a síntese dos géis superabsorventes acontece em solução, onde é necessário um solvente, geralmente água, no qual os reagentes (monômeros, reticulantes e iniciadores) são dissolvidos. Essa técnica é amplamente utilizada em escala laboratorial e implica na retirada do solvente após a formação do gel. A desoxigenação do reator, mediante a introdução de nitrogênio, é necessária porque a formação dos radicais que iniciarão a polimerização poderá ser comprometida na presença do oxigênio. Em seguida os iniciadores são adicionados, ocorrendo à polimerização. Dependendo do sistema, adiciona-se um catalisador nessa fase ¹².

3.2. Polímeros Biodegradáveis

Os biopolímeros são materiais fabricados a partir de fontes renováveis (milho, cana-de-açúcar, celulose, quitina, soro de leite, etc.), tendo importância estratégica para o futuro, principalmente quando utilizar-se energia renovável em todo o seu ciclo de vida. Devido às questões ambientais, esforços crescentes estão sendo empregados no desenvolvimento de SAPs com características semelhantes aos sintéticos, tendo como base os biopolímeros ¹³.

A biodegradação é um processo de decomposição de materiais (sobretudo de origem orgânica) por ação dos seres vivos em geral. Sendo um processo natural, ocorre normalmente ao nível dos solos e com grande importância nos ciclos

biogeoquímicos, geralmente do carbono e do nitrogênio. Caracterizam-se pela ação dos seres vivos, sobretudo os pertencentes à microfauna do solo ¹⁴. A biodegradação pode ser facilitada por aplicação de processos prévios de luz (UV) e/ou calor na matriz polimérica ¹⁵. A presença de ligações hidrolisáveis ou oxidáveis na cadeia, um estereo configuração correta, um balanço entre hidrofobicidade e hidrofiliabilidade e certa flexibilidade conformacional são fatores que contribuem para a biodegradação do polímero ¹⁶.

Os fatores ambientais e socioeconômicos que estão relacionados ao crescente interesse pelos biopolímeros são os grandes impactos ambientais causados pelos processos de extração e refino, utilizados para a produção dos polímeros provenientes do petróleo, para a escassez do petróleo e para o aumento do seu preço. A não biodegradabilidade da grande maioria dos polímeros produzidos a partir do petróleo também é um problema porque contribui para o acúmulo de lixo plástico sem destino apropriado, podendo levar de dezenas a centenas de anos para ser novamente assimilado pela natureza ¹⁷. Portanto, para obter um polímero biodegradável, usa-se ao menos um componente capaz de formar uma matriz contínua e coesa sob a forma cristalina ou amorfa ¹⁸. Como normalmente a produção destes materiais tem maior custo do que os polímeros sintéticos usa-se como alternativa a incorporação do amido, por ser um polímero natural de baixo custo, renovável, abundante na natureza e biodegradável ^{19, 20}. Com os polímeros verdes tendo ganhado cada vez mais destaque, devido à questão do meio ambiente, um polímero sintético que está ganhando espaço no desenvolvimento de novos materiais é o PVA (poli (álcool vinílico)), que apesar de ter origem sintética, é totalmente biodegradável e se incorporado ao amido, tem-se a redução da sua produção em escala industrial.

De acordo com os órgãos internacionais de normatização, um plástico biodegradável é passível de sofrer alterações significativas em sua estrutura química em condições ambientais específicas, resultando na perda de suas propriedades. A mudança na estrutura química do material é resultado da ação de micro-organismos de ocorrência natural. De acordo com o subcomitê D 20. 96 da ASTM, plásticos degradáveis são materiais que podem sofrer a cisão de suas cadeias poliméricas pela ação de forças químicas, biológicas e/ou físicas presentes no ambiente, levando a fragmentação ou a desintegração do material plástico ²¹.

Como os custos de produção de plásticos biodegradáveis ainda são altos, as aplicações reais são limitadas a nichos especiais com apelo ambiental. Entretanto, novas aplicações desses materiais na agricultura e em embalagens de alimento estão surgindo ²². Na agricultura, por exemplo, há uma demanda por filmes biodegradáveis para a cobertura de solo ("mulch film"), pois a biodegradabilidade é uma vantagem funcional ²³.

3.3. PVA (Poli (Álcool Vinílico))

O PVA é um polímero obtido a partir da polimerização do acetato de vinila em solução alcoólica, processo descoberto em 1912 por Fritz Klatte ²⁴. É hidrossolúvel e transparente, tendo a capacidade de formar facilmente películas de espessuras variadas. O PVA tem uma estrutura química simples, com a sua molécula consistindo em uma longa cadeia de átomos de carbono, na qual são ligados átomos de hidrogênio e radicais hidroxilas OH. A fórmula química do PVA é $(C_2H_4O)_n$ ²⁴. A molécula de PVA pode ser representada pela FIG. 2.

Figura 2 – molécula do PVA.

Durante a formação do PVA a partir da polimerização do acetato de vinila, pode ocorrer que nem todos os grupos acetatos sejam substituídos por radicais -OH, com isso, conseqüentemente, polímeros com diferentes graus de hidrólise são formados.

As propriedades do PVA podem variar dependendo da fase e do grau de hidrólise que apresentam. Por exemplo, a temperatura de fusão para o PVA 100 % hidrolisado é de 230 °C, enquanto que para o polímero parcialmente hidrolisado está entre 180-190 °C ²⁵. Em fase amorfa a densidade do PVA é de 1,26 g/cm³, enquanto que na fase cristalina o valor é de 1,35 g/cm³ ²⁶.

O PVA possui uma combinação de propriedades que o torna único, com as películas formadas tendo solubilidade em água, resistência a óleos, gorduras e solventes, além de apresentarem impermeabilidade para a maioria dos gases. Essas

propriedades fazem dos filmes de PVA adequados para, entre outros, o uso em embalagens. O PVA é geralmente preparado em solução aquosa, sendo que a viscosidade da solução varia de acordo com a concentração de PVA e da temperatura de preparação ²⁷.

3.4. Amido

O amido é a maior reserva de carboidratos em plantas e pode ser ingerido por humanos, representando assim, uma das principais fontes de energia que mantém a vida na Terra. O amido também pode ser convertido em vários produtos químicos, como o etanol, a acetona e os ácidos orgânicos, ou podem produzir biopolímeros através de processos fermentativos, ou mesmo ser hidrolisado e usado como monômero ou oligômero ²⁸.

O grão de amido de mandioca é formado por dois polissacarídeos principais, a amilose e a amilopectina, com alguns componentes minoritários como os lipídios e as proteínas ^{29, 30}. As suas estruturas químicas podem ser observadas na FIG. 3.

Figura 3 – Estruturas da amilose (a) e a da amilopectina (b) ²⁸.

Os grãos de amido são processados geralmente em meio aquoso, resultando em sua gelatinização. Este processo não ocorre sem a presença de um plastificante, devido a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de fusão (T_m) do amido puro serem maiores que a sua temperatura de decomposição³⁰. Devido ao amido ser sensível a água, ou seja, se degradar muito facilmente na presença de água³¹, ele tem de ser misturado a outros plastificantes para viabilizar o seu uso comercial.

3.5. Ácido Glioxílico

O ácido glioxílico é um ácido orgânico de fórmula OHC-COOH , sendo o mais simples dos ácidos-aldeídos. Tem ponto de fusão de 80 °C e ponto de ebulição de 111 °C, além de possuir massa molar de 74,04 g/mol e ser solúvel em água²⁷. A sua molécula foi representada pela FIG. 4:

Figura 4 – molécula do ácido glioxílico.

O ácido glioxílico consiste em uma forma modificada do ciclo dos ácidos tricarboxílicos que ocorre na maioria das plantas e micro-organismos. Isso evita as duas etapas de descarboxilação do ciclo dos ácidos tricarboxílicos mediante a cisão do ácido isocítrico em succínico, na qual se pode utilizar na biossíntese de glucose (gluconeogénese) e na síntese de ácido glioxílico, incorporando-se uma molécula de acetil-CoA para formar malato²⁷. Esse último se oxida originando ácido oxalacético, que volta a condensar formando uma nova molécula de acetil-CoA e iniciando assim, outra volta do ciclo. Dessa maneira, em cada volta incorporam-se duas moléculas de acetil-CoA e forma-se uma de ácido succínico. Esse ciclo de Krebs possibilita que as plantas e os micro-organismos utilizem o acetil-CoA como precursor, por exemplo, da degradação dos ácidos graxos como única fonte de carbono para a biossíntese

de carboidratos ²⁸. Industrialmente, o ácido glioxílico é fabricado em forma rentável a partir do etilenoglicol via glioxal ^{27, 28}.

3.6. Glutaraldeído

Normalmente confunde-se o glutaraldeído com o formaldeído. Embora o glutaraldeído e o formaldeído façam parte da mesma família química “aldeído”, suas propriedades químicas e toxicológicas são diferentes ³². O glutaraldeído não contém formaldeído e também não o libera, mesmo após uma armazenagem prolongada em condições adversas. O glutaraldeído é uma molécula simples que possui cinco carbonos com grupos de aldeídos em cada extremidade, sendo classificado como um dialdeído alifático. Nenhuma geração proposta de formaldeído envolveria necessariamente a divisão de um ou ambos os grupos de carbonila do restante da molécula. Esta reação é conhecida como descarbonilação ³³. A molécula do glutaraldeído está representada pela FIG. 5.

Figura 5 – molécula do glutaraldeído.

3.7. Plastificantes

Plastificantes são tipicamente moléculas pequenas que interagem com cadeias poliméricas como um solvente, formando uma solução sólida. Atuam diminuindo a temperatura de transição vítrea do material, tornando-o mais maleável e flexível ³⁴. Quando o glicerol é utilizado na composição do polímero com até cerca de 35 % em peso, apresenta excelentes características de processamento e boas propriedades mecânicas, aumentando o alongamento e a temperatura de transição vítrea (Tg) do polímero ^{35 – 39}. Quando o glicerol é colocado na solução em uma escala acima de 35 % em massa, tem maior tendência em perder plastificante por exsudação ou

lixiviação, podendo provocar alterações significativas nas propriedades desses materiais ^{40 - 43}. O Propano-1,2,3-triol (glicerol) é um poliol com três grupos de hidroxilas, responsáveis por sua alta solubilidade em água e sua natureza higroscópica; é considerado um ótimo solvente e apresenta muitas aplicações entre as quais como ingrediente de produtos cosméticos, de higiene pessoal, formulações farmacêuticas e alimentícias ^{44 - 47}. Foi estudado pelo Rhaman o comportamento térmico e as interações em blendas de amido de mandioca e PVA plastificados com glicerol pelo método de casting, e observaram que a adição de glicerol reduziu as temperaturas dos pontos iniciais e finais de fusão das blendas porque, de acordo com os autores, o glicerol promoveu lubrificação interna, diminuindo a rigidez do PVA e do amido e reduzindo a sua temperatura de fusão ⁴⁸. A FIG. 6 apresenta a estrutura molecular do glicerol.

Figura 6 – Estrutura molecular do glicerol.

O polietilenoglicol (PEG) é um poliéter altamente solúvel em água, podendo ser usado em medicamentos, alimentos e cosméticos ^{48 - 51}. Os polietilenoglicóis são polímeros de baixo peso molecular, obtidos a partir da reação de polimerização do óxido de etileno com um iniciador (etileno glicol, álcool ou água) e também um catalisador ⁵². Os produtos obtidos desta reação vão desde líquidos viscosos até materiais sólidos. Sua fórmula geral é $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_N$ onde N representa o número de grupos de óxido de etileno presentes.

Uma característica importante que os polietilenoglicóis apresentam é a higroscopicidade, ou seja, a habilidade de absorver e reter umidade, que é devida a presença do grupo funcional hidroxila. Outras características importantes são: alto ponto de fulgor, boa estabilidade térmica e baixa volatilidade, sendo altamente solúvel em água ⁵³. Na FIG. 7 têm-se a molécula do PEG 400, sendo 400 o valor aproximado de seu peso molecular.

Figura 7 – Representação da molécula do PEG 400.

3.8. Soluções Químicas em Casting

A polimerização em casting é um processo direto com os reagentes sendo dissolvidos em água em uma solução desejada. A rápida reação exotérmica produz um material tipo gel elástica na qual pode ser seco, pulverizado e peneirado para se obter uma distribuição do tamanho das partículas desejado. Na polimerização em solução não há um bom controle reacional e há um aumento no conteúdo da fração solúvel principalmente devido a efeitos não desejáveis de clivagens hidrolíticas e térmicas. No entanto, para a produção de SAPs com aceitáveis capacidades de intumescimento, fica mais barato e mais rápido, sendo preferido principalmente em escala industrial ⁵⁴.

3.9. Irradiação Gama

A radiação pode iniciar reações químicas a qualquer temperatura, sob qualquer pressão e em qualquer fase (gás, líquido ou sólido), sem a utilização de catalisadores. Com a irradiação de um polímero, podem ocorrer reações primárias e secundárias. A excitação e a ionização são reações primárias, sendo que na ionização um átomo ou molécula perde um elétron e na excitação este apenas passa para um estado de maior energia. As espécies primárias são muito reativas e instáveis, causando reações secundárias. Na FIG. 8 estão simplificadas as principais reações primárias e secundárias induzidas pela radiação ionizante ⁵⁵:

Figura 8 – Reações primárias e secundárias induzidas pela radiação ionizante.

A radiação gama consiste na irradiação de soluções aquosas do polímero provocando uma radiólise da água, formando $H^{\cdot}$ reativos e especialmente radicais $OH^{\cdot}$. Estes radicais atacam a cadeia do polímero, ligando-se ao hidrogênio deste e transferindo o centro do radical para a cadeia ⁵⁶. Com isso, tem-se a reticulação por recombinação mútua dos macrorradicais de modo covalente, sem o uso de reticulantes e com vantagens de obter um produto esterilizado e limpo ⁵⁷. Raios gama são radiações eletromagnéticas com comprimento de onda de 3×10^{-11} cm até 3×10^{-9} cm. As principais fontes são o cobalto-60 (^{60}Co) e o césio-137 (^{137}Cs), sendo o ^{60}Co o mais comum. O ^{60}Co é produzido pelo bombardeamento do ^{59}Co por nêutrons, e a desintegração de cada átomo emite uma partícula beta com energia de até 0,3 milhão de elétron-volts (MeV), dois fótons gama com energia de 1,17 e 1,33 MeV e é produzido um átomo de níquel-60 estável ^{58, 59}.

A interação da radiação com a matéria pode levar a grandes alterações nos materiais durante a irradiação, depois de dias, semanas ou meses. As condições ambientais em que a radiação é processada pode afetar significativamente o resultado final da interação da radiação com o polímero ⁶⁰. A presença de oxigênio durante a irradiação produz radicais livres, que são muitas vezes rapidamente convertidos em radicais peróxidos. O destino desses radicais depende da natureza do polímero irradiado, da presença de aditivos e de outros parâmetros, tais como a temperatura, a dose total, a taxa de dose e o tamanho da amostra ⁶¹.

A passagem de um fóton de alta energia ou de partículas através da matéria produz uma série complexa de processos que resultam na dissipação da energia inicial ⁶². O mecanismo de perda de energia mais importante em polímeros é através do efeito Compton, no qual o fóton interage com um elétron, resultando na ejeção de elétrons e na deflexão do fóton, com redução de energia. A probabilidade de dispersão do fóton e a energia resultante do elétron ejetado dependem da energia com que o fóton incidiu e da densidade eletrônica do material ⁶³.

No efeito fotoelétrico, toda a energia do fóton é transferida para um único elétron que é ejetado com energia igual à energia do fóton incidente menos a energia de ligação dos elétrons ⁶⁴. A formação de pares, de importância apenas quando os fótons incidentes têm energia maior que 1,02 MeV, envolve a absorção completa da energia do fóton incidente e resulta na formação de duas partículas, o pósitron e o elétron ⁶⁵. A combinação das duas partículas resulta na emissão de dois raios gama com 0,51 MeV, que podem interagir novamente com a matéria ⁶⁶.

A interação da radiação com os polímeros pode resultar em oxidação, enxertia, reticulação ou degradação, sendo que o mecanismo de reticulação e cisão de cadeia normalmente ocorrem simultaneamente ⁶⁷. O resultado dessas reações varia de polímero para polímero e depende da composição química, da estrutura do polímero, da dose total de radiação absorvida, da taxa em que a dose foi fornecida e das condições do ambiente em que a radiação foi realizada ⁶⁰.

Em um sistema aquoso, a água é quem recebe grande parte da energia da radiação absorvida. As alterações químicas dos solutos ocorrem quando estes reagem com os produtos da radiólise da água ⁵⁹. As reações em sistemas aquosos, como é o caso dos hidrogéis, ocorrem entre o soluto e os produtos primários da radiólise da água. Os produtos primários da água (e^-_{aq} , $H^\bullet$ e $OH^\bullet$) possuem maior probabilidade de reagirem com os grupos funcionais presentes na molécula orgânica ao invés da molécula como um todo. Alguns grupos, como os carbonetos contendo insaturação, tendem a dominar as reações de radiólise, enquanto outros grupos funcionais permitem o ataque dos radicais em vários pontos no interior da molécula ⁶⁸.

Em geral, a reticulação e a cisão podem ocorrer simultaneamente em qualquer material irradiado, mas normalmente uma tende a sobrepujar a outra ⁶⁸. Durante o tempo de armazenamento, esses radicais podem ainda apresentar algumas reações

que resultem em alterações significativas das propriedades físicas do polímero irradiado e no aparecimento de efeitos que influenciem o seu desempenho ⁶⁹.

O PVA é o único polímero sintético com grande número de grupos -OH ⁷⁰, apresentando estrutura semicristalina com as suas propriedades dependendo, dentre outros fatores, do grau de hidrólise. Estudos conduzidos por Rosiak ⁷¹, referente à reatividade das espécies formadas na radiólise da água com o PVA, indicaram que a taxa de reação dos elétrons solvatados é relativamente baixa quando comparada à constante da taxa das reações de radicais hidroxila, concluindo-se que entre as principais espécies da radiólise da água, as que reagem com os polímeros, são os radicais -OH . As estruturas dos macrorradicais formados e as frações estimadas provenientes da reação dos radicais hidroxila com o PVA estão apresentadas na FIG. 9 ⁷¹.

Figura 9 – Estrutura dos macrorradicais formados pela abstração do hidrogênio do PVA, pelos radicais hidroxilas.

O amido quando exposto à radiação gama, tem a sua massa molar reduzida pela metade após ser irradiado a doses próximas de 20 kgy ⁷²⁻⁷⁴. Foi mostrado que ligações químicas de amido podem ser hidrolisadas pela irradiação gama levando à degradação da cadeia polimérica ⁷⁵. De acordo com Ciesla e Eliasson ⁷⁶, o índice de degradação aumenta proporcionalmente à dose, isso como consequência das cisões na cadeia principal do amido induzida pela radiação gama. Resultados semelhantes foram obtidos por Oliveira ⁷⁷. Os autores estudaram o efeito do poliéster biodegradável, poli (hidroxibutirato), PHB, quando exposto à radiação gama e observaram, como resultado, a redução da massa viscosimétrica do filme de PHB à metade; observaram também que o índice de degradação aumentou proporcionalmente com o aumento da dose, estabilizando-se ao atingir valores acima de 25 kgy.

3.9.1. Blendas de PVA com Amido

Blendas são combinações de dois ou mais polímeros com características diferenciadas, visando melhorar as propriedades físicas e/ou químicas àquelas que seriam obtidas pelo uso dos polímeros puros. Nesse sentido o amido tem sido utilizado em blendas com outros polímeros devido ao fato de ter um baixo custo e uma grande disponibilidade no mercado ⁷⁸. A adição de amido em polímeros sintéticos polares como o PVA, demonstrou uma melhoria nas propriedades físico-químicas dos produtos obtidos ⁷⁹.

Devido ao fato do amido e do PVA serem substâncias polares com grande quantidade de grupos hidroxila em suas estruturas químicas, há uma tendência na formação de ligações de hidrogênio intermoleculares e intramoleculares, melhorando assim a integridade da blenda ⁸⁰. A FIG. 10 mostra a formação de possíveis ligações de hidrogênio entre o PVA e o amido, formando ligações estáveis ⁵³.

Figura 10 – Possíveis ligações por ponte de hidrogênio entre o PVA e o amido ⁸⁰.

O PVA e o amido foram primeiramente estudados para a produção de filmes pela metodologia de casting, por ser uma metodologia conhecida e mais simples de ser realizada em laboratório. Do ponto de vista econômico, a produção de filmes por

casting não é viável, principalmente pelo alto custo adicional de processamento e a baixa eficiência do processo quando comparado ao processo de extrusão termoplástica, entretanto o PVA pode ser degradado no processo de extrusão devido às altas pressões e temperaturas utilizadas⁸⁰.

O PVA não é considerado um termoplástico verdadeiro devido à sua temperatura de fusão exceder a sua temperatura de degradação. O PVA não plastificado se degrada a aproximadamente 180 °C, enquanto que o seu ponto de fusão varia de 180 a 240 °C, dependendo do grau de hidrólise⁸¹. Porém, utilizando plastificantes adequados, a temperatura de fusão do PVA pode ser controlada, melhorando a estabilidade térmica e permitindo o processamento por extrusão termoplástica⁸².

3.9.2. Extrusão Reativa de Blendas Poliméricas

O processo de extrusão reativa tem apresentado grande interesse comercial devido as extrusoras terem a capacidade de operar com polímeros puros e de viscosidade alta. Elas podem plastificar, bombear e misturar polímeros, além de apresentarem as características necessárias para um reator químico⁸³. A síntese de polímeros por extrusão reativa apresenta vantagens significativas quando comparada com os reatores clássicos, como o controle adequado do tempo e da temperatura de reação, e a possibilidade de trabalhar com elevadas conversões e com altas massas molares, devido à elevada capacidade de transporte e mistura de materiais de massa molar elevada⁸⁴.

A extrusão termoplástica é um processo térmico que pela combinação de calor, umidade e trabalho mecânico provoca mudanças substanciais nas matérias-primas, alterando suas formas, estruturas e características funcionais. Consiste em um processo de mistura e transporte de materiais por meio de uma rosca sem-fim. No processo de extrusão, a rosca é capaz de fundir ou amolecer, homogeneizar e plastificar o polímero. É devido ao movimento, e consequentemente cisalhamento sobre o material, que uma extrusora mono-rosca gera cerca de 80 % da energia térmica e mecânica necessária para transformar os polímeros⁸⁵. O restante da energia é obtido por aquecedores externos.

No mercado há extrusoras mono e dupla-rosca. As extrusoras dupla-rosca são mais utilizadas no preparo e na extrusão de formulações de blendas termoplásticas, devido a sua excelente característica de mistura e flexibilidade de operação ⁸⁶. Já as extrusoras mono-rosca são mais empregadas na obtenção do produto final, por serem mais simples e de menor custo.

O processo de extrusão reativa é um método eficiente tanto para o processo de polimerização quanto para a modificação química de polímeros. É visto como um complexo processo reacional que combina as operações tradicionais de forma separada, ou seja, a química dos polímeros (polimerização ou modificação química) e a extrusão (mistura, composição, plastificação, desvolatilização e eventualmente moldagem), em um único processo a partir de uma extrusora. Reações químicas, como a polimerização em massa, formação de copolímeros, reações de acoplamento ou reticulação, degradação controlada, funcionalização, bem como misturas reativas têm sido realizadas com sucesso através da extrusão reativa ⁸⁷.

As extrusoras são amplamente utilizadas nas indústrias de alimentos e de processamento de polímeros, sendo utilizadas para o processamento de materiais de média e elevada viscosidade, e que não necessitam de elevado tempo de processamento ⁸⁸. O princípio de funcionamento de uma extrusora baseia-se na rotação de uma rosca sem-fim dentro de um cilindro, sendo que o material é transportado devido ao movimento da rosca.

Existem extrusoras em diversas formas construtivas, sendo que as mais utilizadas são as extrusoras mono-rosca e as extrusoras dupla-rosca. As extrusoras mono-rosca possuem menor custo, porém o transporte deste tipo de extrusora é baseado no arraste (drag-flow), o que a torna sensível a mudanças na viscosidade. Estes problemas são muito menores em extrusoras de dupla-rosca. Existem diversos tipos de extrusoras de dupla rosca ⁸⁸.

Para o processamento reativo por extrusão, uma extrusora dupla rosca co-rotante interpenetrante é normalmente a escolha perfeita. Devido à ação de arraste, o transporte do material é praticamente independente da viscosidade do material. Isto é uma vantagem em um sistema reativo, uma vez que a viscosidade aumenta exponencialmente ao longo do comprimento da rosca. Além disso, a alta taxa de cisalhamento encontrada neste tipo de extrusora proporciona uma mistura eficiente da massa reativa. Também é possível modificar a geometria da rosca, geralmente composta por elementos cabiáveis, modificando as características do processo

conforme a necessidade do polímero a ser obtido ⁸⁵. Esse tipo de extrusora possui um mecanismo de transporte semelhante àquele observado em uma extrusora mono-roscas. Porém, a presença de duas roscas faz com que uma rosca "limpe" a outra, o que diminui o escorregamento e garante o transporte de material à frente da máquina ⁸⁶.

Devido às limitações geométricas das roscas, cada rosca possui um canal relativamente largo comparado com a espessura do filete. Como resultado, praticamente não se observa redução da área do canal na região de interpenetração entre as roscas. Assim, o canal da rosca continua de uma rosca para outra, gerando um canal contínuo. Devido à presença de múltiplos filetes em cada rosca, diversos canais paralelos existem ⁸⁷. A fisionomia da dupla-roscas co-rotacional e contra-rotacional podem ser vistas na FIG. 11.

Figura 11 – Exemplificação da extrusora dupla rosca co-rotacional e contra-rotacional ⁸⁸.

Uma vantagem das extrusoras de dupla-roscas co-rotantes interpenetrantes é a possibilidade de combinação de diversos elementos ao longo da rosca, como

elementos de mistura e malaxagem, além dos elementos de transporte ⁸⁴. Os elementos de maior importância para a obtenção de misturas dispersivas e distributivas são os blocos de malaxagem (kneading blocks). Estes são constituídos de pás de amassamento unidas. O ângulo entre as pás, bem como a largura das pás, podem ser variados. Com um ângulo maior, a capacidade de transporte diminui, mas há um aumento na capacidade de mistura ⁸⁵. A FIG. 12 ilustra o sistema de resfriamento de uma extrusora dupla rosca.

Figura 12 – Ilustração do resfriamento de uma extrusora dupla rosca ⁸⁹

O amido não é um termoplástico verdadeiro, mas em presença de um plastificante como a água, altas temperaturas e forças de cisalhamento ele se funde, permitindo seu uso em injetoras ou extrusoras, semelhantemente aos polímeros sintéticos. Amidos termoplásticos com diferentes viscosidades, forças mecânicas, solubilidades e taxas de absorção de água podem ser produzidos pela alteração da umidade ou da concentração de plastificante, razão entre amilose e amilopectina na matéria prima, bem como pelo controle da temperatura e pressão na extrusora ⁹⁰.

O processamento térmico de materiais baseados em amido envolve múltiplas reações químicas e físicas, como difusão de água, expansão do grânulo, gelatinização, fusão e cristalização. A perda da estrutura organizada do grânulo de amido é particularmente importante por ser a principal responsável pela conversão

do amido em um material ⁹¹. As suas propriedades dependem da umidade porque a água é um excelente plastificante, influenciando em seu comportamento ⁹².

O processo de gelatinização depende principalmente da temperatura e do conteúdo de umidade do material. Pelo fato do processo de extrusão envolver condições de altas taxas de cisalhamento e alta pressão, a desestruturação do grânulo de amido ocorre com baixos teores de umidade, desde que as forças de cisalhamento sejam fortes o suficiente para romper os grânulos de amido, permitindo uma rápida transferência de água para o interior das moléculas. Portanto, a perda de cristalinidade durante a extrusão não se deve à penetração de água, mas pela ruptura mecânica de interações moleculares, devido ao cisalhamento. Durante a extrusão com baixo teor de umidade, pequenas quantidades de amido gelatinizado e fundido, bem como a fragmentação do amido (também degradação e decomposição) existem simultaneamente ⁹³.

Em escala industrial, usualmente são realizadas duas etapas de processamento para a obtenção dos produtos finais, uma primeira etapa de extrusão, onde os polímeros, plastificantes e demais aditivos são extrudados para a obtenção dos pellets e, posteriormente, novamente extrudados para a obtenção do produto final, podendo ocorrer ainda novas etapas de extrusão, caso o material sofra a reciclagem por exemplo. Em geral, as resinas plásticas convencionais costumam apresentar boa estabilidade nas várias etapas de processamento, já o amido, por sua estrutura granular, e de grande massa molecular, sofre diversas alterações irreversíveis durante o processamento.

Os principais objetivos da maioria das técnicas de processamento do amido estão baseados na fusão e homogeneização do material, sendo os parâmetros do processo ajustados para minimizar a degradação das cadeias de amido. No entanto, a fragmentação devido às forças de cisalhamento é inevitável, e o grau de fragmentação durante a extrusão tem relação direta com a velocidade da rosca, temperatura e conteúdo de umidade, bem como com o tipo de amido ⁹³. Davidson ⁹⁴ observou que o grau de fragmentação da amilopectina diminuiu com a redução da velocidade da rosca ou do conteúdo de umidade, e aumentou com o aumento da temperatura, corroborando com os resultados obtidos por Wen, Rodis e Wasserman ⁹⁵.

O amido termoplástico (ATp) puro não é adequado para produção de materiais biodegradáveis devido ao seu forte caráter hidrofílico, propriedades mecânicas

pobres quando comparados com as dos polímeros convencionais e variação de suas propriedades após o processamento ^{17, 95}. Como a água é um plastificante, as propriedades do ATP mudam de acordo com a umidade relativa do ar, através de um mecanismo de sorção e dessorção ^{92, 96}. Uma possível solução é a produção de blendas de ATP com outros polímeros biodegradáveis, como o PVA, visando melhorar as suas propriedades mecânicas e diminuir a hidrofílicidade do material ⁹⁷.

3.9.3. Biodegradação por Perda de Massa

Biodegradação é um processo que consiste na modificação física ou química, causada pela ação de micro-organismos em certas condições como o calor, a umidade, a luz, o oxigênio, os nutrientes orgânicos e os minerais adequados ⁹⁸. A biodegradação pode ser facilitada por aplicação de processos prévios de luz (UV) e/ou calor na matriz polimérica ^{99, 100}. A presença de ligações hidrolisáveis ou oxidáveis na cadeia, estereoconfiguração correta, balanço entre hidrofobicidade e hidrofílicidade e flexibilidade conformacional são fatores que contribuem para a biodegradação do polímero ⁹⁹. Por depender de vários fatores, os testes de biodegradabilidade são de difícil padronização ¹⁰¹. A FIG. 13 ilustra o ciclo de vida dos polímeros biodegradáveis.

Figura 13 – Ciclo de vida dos polímeros biodegradáveis.

Os polímeros podem ser definidos quanto aos mecanismos e características de degradação em quatro termos: biodegradáveis, bioabsorvíveis, bioessorvíveis e bioerodíveis ¹⁰². A biodegradação tem sido definida de várias formas ^{103 – 105}, incluindo alterações nas propriedades superficiais ou perda de resistência mecânica, assimilação por microrganismos, degradação por enzimas, ruptura de ligações da cadeia, redução da massa molar média do polímero, ou extração de material de baixa massa molar, conduzindo a defeitos superficiais. A degradação pode ocorrer por um dos mecanismos anteriores ou pela combinação deles ¹⁰⁶. A partir de 1991, foram dadas as seguintes definições de biodegradação de polímeros ¹⁰⁷.

- a degradação polimérica: variação das propriedades do polímero devido a variações na estrutura química;
- o polímero biodegradável é um polímero no qual a degradação é conduzida, pelo menos parcialmente, por um sistema biológico;
- o polímero bioabsorvível é um polímero que pode ser assimilado por um sistema biológico; e
- a erosão reflete o processo de dissolução ou desgaste da superfície do polímero.

Os efeitos relacionados à biodegradação são os seguintes ¹⁰⁸:

- variações na estrutura química;
- variações na superfície, pois muitas degradações ocorrem na superfície do material, onde os efeitos de degradação são máximos;
- perda de propriedades mecânicas;
- redução na massa molar devido à cisão da cadeia;
- geração de radicais livres;
- perda de aditivos e plastificantes; e
- enfraquecimento.

Os sistemas biodegradáveis devem ser degradados *in vivo*, mas também formar produtos solúveis facilmente removíveis do local de implantação e excretados do corpo pelas vias metabólicas normais. A biodegradação reflete os processos de

degradação hidrolítica, enzimática e bacteriológica dentro da matriz polimérica ¹⁰⁷. A biodegradação pode ocorrer a diferentes níveis estruturais: molecular, macromolecular, microscópico e macroscópico. A degradação pode iniciar-se por hidrólise, mas à medida que o polímero é destruído, a área superficial e acessibilidade aumentam, podendo predominar a degradação enzimática. A definição de biodegradação deve incluir todos os tipos de degradação que ocorrem *in vivo* ¹⁰⁸.

O termo “polímero bioerodível” é a conversão de um polímero insolúvel em um material solúvel em condições fisiológicas, sem atender ao mecanismo específico envolvido no processo de erosão ¹⁰⁹. A bioerosão indica a conversão de polímeros insolúveis em água em polímeros solúveis ou em pequenas moléculas. O prefixo “bio” indica que ocorre em condições fisiológicas ¹⁰².

A hidrofobicidade pode evitar a absorção de água pelo polímero, reduzindo assim as taxas de hidrólise ¹¹¹. Nos polímeros hidrofóbicos a degradação é geralmente um fenômeno superficial com erosão lenta do polímero, sendo que em polímeros hidrofílicos a degradação ocorre até o interior do material. Assim, qualquer tratamento que altere a hidrofobicidade do polímero, tais como a orientação e a cristalinidade, afeta a sua taxa de degradação ¹¹².

O processo de bioerosão está relacionado às variações macroscópicas nas propriedades físico-mecânicas do material polimérico e nas propriedades físicas como o inchamento, a deformação ou a desintegração estrutural, a perda de peso e a perda funcional. A bioerosão de um sólido não está apenas associada à clivagem química da cadeia polimérica. A simples solubilização do polímero como resultado de variações no pH pode causar a erosão do sólido ¹⁰².

Baseado na susceptibilidade da estrutura polimérica à hidrólise é possível prever a tendência de qualquer polímero à bioerosão. No entanto, a taxa de erosão de um polímero sólido não pode ser baseada apenas na estrutura da cadeia polimérica. A taxa de erosão é fortemente dependente da capacidade das moléculas de água penetrar na matriz polimérica. Para um polímero ser degradável e erodível, os grupos hidrolisáveis da cadeia principal devem estar presentes e acessíveis ¹¹³. A taxa de bioerosão é influenciada pela morfologia do polímero. No estado cristalino, as cadeias poliméricas são densas e regulares e oferecem elevada resistência à penetração da água na matriz polimérica. Consequentemente, a taxa de hidrólise é superior nas regiões amorfas de um polímero semicristalino que nas regiões

cristalinas. A taxa de hidrólise tende a aumentar com o aumento do número de grupos hidrolisáveis na cadeia principal ou cadeia lateral, grupos polares que aumentam a hidrofilicidade, baixa cristalinidade, baixa densidade e elevada área superficial/volume. Fatores que tendem a inibir as cinéticas hidrolíticas incluem misturas hidrofóbicas, ligações cruzadas, elevada cristalinidade devido à orientação da cadeia, baixa carga e forma compacta. Uma vez que a superfície do polímero é o primeiro local de ataque na reação de hidrólise dos materiais poliméricos, a estrutura superficial e área superficial são os fatores mais importantes. Como as reações ocorrem normalmente em meio aquoso, o balanço hidrofílico- hidrofóbico do polímero afeta bastante a sua biodegradabilidade. Os polímeros que contêm segmentos hidrofílicos e hidrofóbicos tem maior biodegradabilidade do que os polímeros com estruturas somente hidrofóbicas ou somente hidrofílicas ¹¹⁴.

A biodegradação é um evento que ocorre através da ação de enzimas e/ou a decomposição química associada com os micro-organismos (fungos, bactérias etc.) ou os seus produtos de secreção. Entretanto, é necessário também levar em consideração as reações abióticas, como a oxidação, hidrólise ou fotodegradação, que também podem causar alterações no polímero ⁹⁸. A biodegradação em condições aeróbias promove a produção de dióxido de carbono, em condições anaeróbias o metano é produzido ao invés do dióxido de carbono ¹¹⁵.

O PVA é um polímero em que a sua cadeia principal é formada somente por ligações carbono-carbono, que são do mesmo tipo das ligações encontradas nos plásticos típicos como o polietileno. Dentre os polímeros vinílicos produzidos industrialmente, o PVA é o único que pode ser mineralizado por micro-organismos. A biodegradação completa do PVA por uma bactéria foi mostrada pela primeira vez em 1973, desde então várias bactérias foram reportadas, sendo a maioria do gênero *Pseudomonas* ¹¹⁶. O amido pode ser prontamente metabolizado por uma grande gama de microrganismos, sendo assim a sua adição com o PVA facilita a biodegradação do PVA.

Mao ¹¹⁷ avaliou as propriedades mecânicas, morfológicas e a biodegradação de pellets constituídos por amido de milho e PVA (grau de hidrólise de 95,5 - 96,5 % e massa molecular de 100.000 - 160.000 g/mol) plastificados com glicerol e processados em uma extrusora mono-rosca. A biodegradação foi avaliada pela perda de massa dos pellets que ficaram em contato com um composto de aterro sanitário. Após 22 dias de exposição ao composto, a perda de massa das blendas

de amido e glicerol foi de aproximadamente 70 %, contra 59 % das blendas contendo PVA, sugerindo assim que a adição de PVA promoveu uma melhora nas propriedades mecânicas e uma diminuição da taxa de degradação das blendas. Com esses resultados, concluiu-se que em uma blenda de PVA com amido, o PVA leva mais tempo para se biodegradar do que o amido, restando depois de alguns dias apenas o PVA que fazia parte da mistura ¹¹⁸. Na FIG. 14 estão os tipos de polímeros biodegradáveis.

Figura 14 – Tipos de polímeros biodegradáveis.

Dentre os parâmetros utilizados para avaliar a biodegradabilidade está incluso a perda de peso, a alteração do peso molecular, as alterações visuais como as descolorações ou alterações superficiais, e a evolução do biogás ¹¹⁹. Controlar a perda de peso ao longo do tempo tem como principal objetivo medir a despolimerização e dissolução do polímero no ambiente de teste, degradando-se no ambiente em que está imerso para a biodegradação, dando resultados confiáveis para as suas aplicações no solo ^{120, 121}.

3.9.4. Polímeros Superabsorventes Aplicados à Agricultura

Para melhorar a forma de irrigação das plantas, é necessário um sistema que armazene e libere água para as plantas de forma gradual ¹²¹. Os SAPs são ótimos condicionadores de solo, melhorando a capacidade de retenção da água e nutrientes no solo, conseguindo-se uma melhor gestão dos recursos hídricos disponíveis que podem, além das perdas por evaporação superficial, sofrer perdas por infiltração até camadas profundas, problema que pode se agravar quanto mais arenosa for a textura do solo.

Com a contaminação do solo pelos fertilizantes, os SAPs ao serem misturados com a terra, absorvem parte da solução fertilizante em partículas gelatinosas, em volta das quais as raízes podem crescer extraindo de forma gradativa os elementos fertilizantes retidos na zona superficial do solo.

Os SAPs têm sido utilizados como condicionadores de solo desde a década de 80, motivados pelas melhorias significativas nas propriedades no solo. Dentre as melhorias nas propriedades do solo podemos destacar:

- Aumento da capacidade de água do solo;
- Aumento da capacidade de retenção de nutrientes móveis, reduzindo significativamente a lixiviação desses nutrientes;
- Aumento do uso eficiente de água;
- Em caso de plantios irrigados, redução da frequência de irrigação diminuindo os custos com essa atividade;
- Aumento da permeabilidade do solo e a infiltração da água;
- Redução do processo de compactação provocado pelo uso de equipamentos agrícolas;
- Aceleração a recuperação de solos eródicos, degradados de áreas em processo de desertificação; e
- Aumento do rendimento das culturas em regiões semiáridas.

O uso dos hidrogéis aumenta a quantidade de umidade disponível na região da raiz, fazendo com que as irrigações passem a ser menos frequentes.

Muitos trabalhos têm sido desenvolvidos objetivando obter SAPs que possam reter grandes quantidades de água, possibilitando a utilização como fonte hídrica para as plantas ¹²⁰. O Brasil é um mercado promissor para o desenvolvimento e aplicação dos SAPs biodegradáveis, apesar de ter ainda poucos estudos nesse campo de atuação. O desenvolvimento de um SAP totalmente biodegradável é importante porque, além de diminuir a quantidade de água para a irrigação, melhora o florestamento e diminui a contaminação dos solos que ocorre, por exemplo, por fertilizantes ^{115, 116}.

4. METODOLOGIA

A seguir estão descritos os materiais utilizados, os experimentos e as caracterizações executadas nos polímeros desenvolvidos.

4.1. Materiais Utilizados

- PVA (Mowiol ® 40-88, Mw= 40, grau de hidrólise 88 %) fornecido pela Clariant (Alemanha).
- PVA (Mowiol ® 26-88, Mw= 26, grau de hidrólise 88 %) fornecido pela Clariant (Alemanha).
- PVA (PVAI 110-99, Mw= 110, grau de hidrólise 99 %) fornecido pela Celvol™ 325 da Dermet Agekem.
- Amido obtido a partir da fécula de mandioca, fornecido pela Lorenz.
- Glutaraldeído fornecido pela Synth em uma concentração aquosa de 25 %.
- Ácido Glioxílico ($C_2H_2O_3$, P.M. 74,00 reagente analítico) fornecido pela Exodo Científica.
- PEG 400 e Glicerol, fornecidos pela Oxideno.
- NaOH (hidróxido de sódio) e HCl (ácido clorídrico) fornecidos pela Synth.
- Acetona (P. M.: 58,08). Ensaio (peso/volume) mínimo 99,5 %. Densidade (g/mL a 20 °C) de $0,79 \pm 0,003$, fornecida pela Alphatec.

4.2. Obtenção de SAPs Reticulados Quimicamente e Irrradiados

Utilizando-se PVA (40-88) e amido de mandioca, em soluções separadas a 8 % em água de torneira com 1 % de glicerina, foram desenvolvidos seis formulações para a reticulação química (RQ) com 1 % de glutaraldeído em peso solubilizado com 1 mL de HCL $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ que agiu como ativador da reticulação. As amostras foram mantidas em estufa por 90 minutos a 60 °C para a completa reticulação. Também se fez outras seis formulações iguais as usadas na reticulação química com glutaraldeído para efetuar a irradiação (I) com raios gama (γ) em uma dose de

25 KGy no irradiador de Cobalto-60 do tipo gammacell 220 localizado no IPEN. A TAB. 1 mostra as formulações em ordem numérica e a FIG. 15 o fluxograma simplificado das soluções.

Tabela 1 – Formulações de PVA com amido.

	Amostras Reticuladas Quimicamente	Amostras Irradiadas
1	100% PVA	100% PVA
2	95% PVA/ 5% Amido	95% PVA/ 5% Amido
3	90% PVA/ 10% Amido	90% PVA/ 10% Amido
4	85% PVA/ 15% Amido	85% PVA/ 15% Amido
5	80% PVA/ 20% Amido	80% PVA/ 20% Amido
6	70% PVA/ 30% Amido	70% PVA/ 30% Amido

Figura 15 – Fluxograma das soluções de PVA puro e de PVA com amido que foram reticuladas somente com 1 % de glutaraldeído e das soluções que foram reticuladas somente por irradiação com raios gama a uma dose de 25 kGy.

Na FIG. 16, estão os hidrogéis obtidos pela reticulação química e pela irradiação, tendo todos apresentando uniformidade, resistência e flexibilidade.

Figura 16 – Amostras reticuladas sendo RQ (reticuladas quimicamente) com 1 % de glutaraldeído e I (irradiadas) com raios gama a uma dose de 25 kgy.

4.3. Fatorial de Extrusão

Para extrudar, foi feito um 1º fatorial de 2^3 para que o estudo fosse direcionado para a obtenção da melhor formulação, seguido por uma análise estatística utilizando-se o modelo linear, observando a mudança dos valores de fração gel ao variar os valores dos componentes do fatorial. A quantidade de PVA e amido foram mantidos fixos em todas as formulações, com a quantidade de PVA ficando em 80 % em peso, e a do amido em 20 % em peso. O amido usado foi o alcalinizado, obtido de uma solução de 100 g que foi constituído por 10 g de amido de mandioca, 1 g de NaOH e 89 g de água. As variáveis escolhidas para o 1º fatorial foram o plastificante, o reticulante e o agente reticulante.

O plastificante foi feito por uma solução de três componentes: água de torneira, PEG 400 e glicerina. Foram divididos igualmente pela porcentagem em peso, ficando com 33,3 % cada um.

O glutaraldeído foi usado para reticular o material, por ser obtido em uma solução de 25 %, foi multiplicado por quatro e misturado com HCl, agindo esse como ativador do reticulante, em uma proporção de 10:1.

O ácido glioxílico foi adicionado para reticular e também criar grupos carboxílicos do material para melhor as suas propriedades de intumescimento.

Os níveis superior e inferior do 1º fatorial dos três componentes da mistura que variaram estão na TAB. 2, com a FIG. 17 mostrando o fluxograma com os valores

dos níveis inferior e superior de cada componente, juntamente com a temperatura de 145 °C que se manteve fixo para todas as formulações.

Tabela 2 – Variáveis do 1° fatorial para a extrusão.

Variáveis Independentes	Legenda	Nível Inferior (-1)	Nível Superior (+1)
Glicerina com PEG com H ₂ O	X	20	40
Glutaraldeído com HCl (%)	Y	0,25	2
Ácido glioxílico (%)	Z	1	8

Figura 17 – Fluxograma das misturas de extrusão do 1° fatorial.

Com isso, foram extrudadas oito misturas de acordo com o 1° fatorial, ficando com uma estrutura pastosa, facilitando a passagem pelas roscas da extrusora. As misturas mostraram uma coloração branca devido ao PVA ser da cor branca e estar em quantidade predominante, sendo o amido alcalinizado bege, o ácido glioxílico amarelo e as demais incolores. As que continham mais plastificantes (1, 2, 3, 4) ficando mais fáceis de manusear para colocados na extrusora, também apresentando maior rapidez durante a passagem pelas roscas. Essas misturas estão na FIG. 18.

Figura 18 – Misturas do 1º fatorial para a extrusão reativa.

A extrusora utilizada para a obtenção dos pellets foi a Thermo Scientific Haake PolyLab OS RheoDrive 7 com dupla rosca co-rotante de padrão PTW25D (FIG. 19). Para o 1º fatorial foi usado as seguintes seis faixas de temperatura:

- T1= 90 °C;
- T2= 110 °C;
- T3= 120 °C;
- T4= 130 °C;
- T5= 140 °C; e
- T6= 145 °C.

A última temperatura (145 °C) foi a máxima. Este valor de temperatura foi utilizado para que o material fosse ejetado do interior da extrusora com maior facilidade e rapidez, diminuindo as chances de entupimento e travamento.

Figura 19 – Extrusora Thermo Scientific Haake PolyLab OS RheoDrive 7 utilizada com dupla rosca co-rotante, sendo a imagem (A) lateral e a (B) frontal.

De acordo com o 1º fatorial, obtiveram-se os pellets da FIG. 20.

Figura 20 – Pellets do 1º fatorial.

Os pellets 1, 2, 3 e 5 apresentaram mais porosidade e menos flexibilidade que as formulações 4, 6, 7 e 8, ficando estas mais plastificadas. As colorações dos pellets 4, 6, 7 e 8 variaram devido ao tempo em que cada parte ficou nas roscas, por ter sido calibrada a rotação e o torque das mesmas durante o processo de extrusão para que não travasse a extrusora e interrompesse o processo.

Para que fossem analisadas as formulações com mais uma variável, foi feito um 2º fatorial, mantendo o ácido glicoxílico fixo em 8 % e variando a temperatura, com os seus valores inferior e superior mostrados na TAB. 3 seguido da FIG. 21 que contendo o fluxograma mostrando os valores dos níveis inferior e superior de cada componente juntamente com o ácido glicoxílico que se manteve fixo em 8 % para todas as formulações. Estas também foram submetidas às análises estatísticas de modelo linear para observar a influência das suas variáveis na reticulação dos pellets, através dos valores de fração gel.

Tabela 3 – Variáveis do 2º fatorial para a extrusão.

Variáveis	Legenda	Nível Inferior (-1)	Nível Superior (+1)
Independentes			
Glicerina com PEG com H ₂ O	X	20	40
Glutaraldeído com HCl (%)	Y	0,25	2
Temperatura (°C)	Z	125	145

Figura 21 – Fluxograma das misturas de extrusão do 2º fatorial.

As faixas de temperaturas adicionadas para o 2° fatorial foram:

- T1= 70 °C;
- T2= 90 °C;
- T3= 100 °C;
- T4= 110 °C;
- T5= 120 °C e
- T6= 125 °C.

A FIG. 22 mostra as misturas desenvolvidas a partir das formulações do 2° fatorial antes de passarem pelo processo de extrusão, além dos Branco 1 e 2. Todas elas apresentaram coloração clara próximo da cor branca devido a maior parte do material ser composta por PVA. Importante observar que as formulações 1, 3, 5 e 7 do 2° fatorial são as mesmas do 1° fatorial.

Figura 22 – Misturas do segundo fatorial e das formulações sem o ácido glioxílico.

Para observar a influência do ácido glioxílico na extrusão, foram feitas duas formulações como “Branco”, sem o ácido glioxílico, utilizando a formulação 7 do 1° Fatorial e a 8 do 2° Fatorial, conforme a TAB. 4.

Tabela 4 – Formulações das amostras sem o agente reticulante.

Formulações Independentes	PVA/ Amido Alcalinizado (g)	Glutaraldeído (%)	Glicerina/PEG 400/ H ₂ O (%)	Temperatura (°C)
Branco 1	80/20	0,25	20	145
Branco 2	80/20	0,25	20	125

A FIG. 23 mostra os pellets obtidos após as misturas da FIG. 19 terem sido extrudadas.

Figura 23 – Pellets do 2º fatorial e dos Brancos 1 e 2.

Os pellets 2, 4 e Branco 1 ficaram mais claros devido a fácil passagem pelas roscas, por terem mais plastificantes em relação as outras misturas. Os 6 e 2 apresentaram mais porosidade, com os outros estando mais plastificados. O 4, os Brancos 1 e 2 e o 8 ficaram mais escurecidos devido ao tempo que levaram para passarem pelas roscas, esquentando mais o seu perímetro externo em relação as outras formulações. O 6 ficou claro devido as misturas 2 e 4 terem passado anteriormente pela extrusora, podendo ter deixado resíduos dos plastificantes que faziam parte de suas composições nas roscas, ocorrendo o mesmo com o Branco 2

que passou depois do Branco 1, escurecendo gradativamente durante o processamento conforme consumia a quantidade extra de plastificante.

Assim, mediante a avaliação das formulações dos dois fatoriais, foi utilizada a sétima formulação do 1º Fatorial, por seu pellet ter apresentado boa consistência e uniformidade, para fazer a extrusão dos seguintes tipos de PVAs: O PVA 26-88, o PVA 40-88, o PVA 110-99, e o Poli (Ácido Glioxílico Vinílico)/PVGA, sendo este um polímero modificado desenvolvido exclusivamente para o processo de extrusão reativa desse projeto (explicado em detalhes no próximo tópico). A FIG. 24 mostra as misturas dos quatro tipos de PVAs utilizados.

Figura 24 – Misturas para a extrusão dos quatro tipos de PVAs.

A mistura com o PVGA ficou amarelada devido à alta quantidade de ácido glioxílico na formulação, tanto da mistura quanto na estrutura do polímero em si, sendo explicado o seu desenvolvimento no próximo tópico. As outras que continham PVA puro ficaram esbranquiçadas. A FIG. 25 tem a extrusão dessas misturas.

Figura 25 – Pellets obtidos da extrusão das soluções dos quatro tipos de PVAs.

O pellet com o PVGA demonstrou maior porosidade e deformidade em sua extensão, passando rapidamente pelas roscas devido a alta quantidade de oxigênio dos grupos -OH, também apresentando elasticidade. O PVA 26-88 ficou poroso e com baixa flexibilidade. A mistura com o PVA 40-88 demonstrou alta resistência e variação de coloração conforme foi extrudado. A parte final do processamento da mistura ficou mais escura e mais grossa, devido ao aumento da temperatura com o atrito das roscas durante o processo de extrusão, provavelmente com a maior parte do plastificante tendo sido evaporado no decorrer do processo, ficando com a coloração parecida com o do pellet da formulação 7 do 1º fatorial, por ter utilizado o mesmo tipo de PVA. O PVA 110-99 apresentou coloração escura em toda a sua extensão devido ao alto grau de hidrólise e baixo tamanho de seus cristais quando em forma sólida, tornando-o mais sensível a alta temperatura e assim, demorando mais tempo para passar pelas roscas. O PVGA, por ter sido feito com o mesmo tipo de polímero, apresentou características semelhantes, ficando poroso, mas com uma coloração mais clara, devido à quantidade extra de ácido glioxílico.

4.4. Poli (Ácido Glioxílico Vinílico)/PVGA

O PVGA consiste na solução do PVA com o ácido glioxílico, criando grupos acetais livres ²⁷. Assim, fez-se com o PVA 110-99, por apresentar moléculas menores e possuir menos viscosidade do que o 26-88 e o 40-88. O PVGA foi desenvolvido em três passos:

1º) Saponificação do ácido glioxílico, nas quantidades de 150 mL de ácido glioxílico, 55 g de hidróxido de sódio e 350 mL de água, adicionando este de 20 em 20 mL para controlar a reação do ácido com o NaOH, conforme a FIG. 26.

Figura 26 – Esquema de saponificação do ácido glioxílico.

Assim, obteve-se o pH desejado de 4, medido através de um pHmetro.

2º) Desenvolveu-se uma solução aquosa de PVA 110-99 em uma concentração de 6,5 % em relação a um litro. Assim, misturou-se essa solução com o ácido glioxílico saponificado do 1º passo aos poucos na primeira hora, aquecendo a 80 °C por duas horas, deixando a solução reagir por completo na segunda hora.

3º) Com a solução em mãos, jogou-a em um litro de acetona, com a mesma precipitando e formando uma espécie de algodão, agitando a solução com uma espátula enquanto foi adicionado a solução do 2º item. Assim, após 24 horas, a parte precipitada foi retirada da acetona e mergulhada momentaneamente em água comum para a retirada do sal formado em sua superfície, secada logo após em estufa a 80 °C por três horas. O peso do PVGA antes da secagem era de 250 g, e depois ficou de 195 g. Na FIG. 27, observa-se a precipitação da solução de PVA com ácido glioxílico saponificado, ao ser mergulhado e retirado da acetona.

Figura 27 – Precipitação do PVGA em acetona sendo (a) solução de PVGA, (b) precipitação instantânea ao adicionar acetona, (c) retirada do PVGA precipitado após 24 horas imerso em acetona e (d) PVGA retirado da acetona.

O PVGA seco foi moído para ser misturado com os outros componentes, passando pelo processo de extrusão usando a formulação 7 do 1º Fatorial.

4.5. Caracterizações Efetuadas

A seguir estão descritos as formas de avaliação e obtenção das medidas dos materiais desenvolvidos, obtendo informações que tornou possível o entendimento de suas propriedades. A FIG. 28 mostra o fluxograma de todas as caracterizações que foram feitas nos SAPs que foram obtidos somente por reticulação química, somente por irradiação e somente por extrusão reativa.

Figura 28 – Fluxograma das caracterizações efetuadas nos SAPs obtidos.

4.5.1. Fração Gel

As amostras foram desidratadas em estufa a 60°C até peso constante, embaladas em telas de 500 mesh e imersas em 1000 mL de água destilada, sendo levadas à autoclave a 120 °C por 2 horas. Posteriormente as amostras voltaram a ser secas, pesadas, e a fração gel foi calculada de acordo com a Eq. 1, sendo o resultado final obtido a partir da média de três amostras de cada hidrogel.

$$\text{Fração Gel (\%)} = \frac{M_S}{M} \times 100\% \quad (1)$$

Sendo M_S a massa da amostra seca após a remoção da fração solúvel e M a massa da amostra seca antes da remoção. A FIG. 29 mostra a autoclave Luferco modelo 39211 utilizado, com produção de vapor de 8,7 kg/h.

Figura 29 – Autoclave Luferco modelo 39211 para a caracterização de fração gel, estando (A) fechado e (B) aberto.

4.5.2. Intumescimento

As amostras secas com aproximadamente 1 g em peso foram imersas em diferentes solventes à temperatura controlada de 28 °C, retiradas e pesadas em diferentes períodos de tempo em balança com precisão de 0,001 g, passando um papel absorvente para que fosse retirado o excesso de água das mesmas antes das pesagens. O intumescimento (S) foi calculado de acordo com a Eq. 2, e o resultado final foi obtido pela média de três amostras iguais de cada material intumescido.

$$S = \frac{M_I - M_S}{M_S} \quad (2)$$

Sendo M_I a massa em gramas da amostra hidratada e M_S a massa em gramas da amostra seca. A balança utilizada para todas as pesagens, da marca Shimadzu AY220, está na FIG. 30.

Figura 30 – (A) Balança analítica Shimadzu AY220 utilizada para a pesagem das amostras, (B) pellet com PVGA como exemplo de amostra seca para o ensaio de intumescimento e (C) pellet de PVGA hidratado após 24 horas imersa em água comum de torneira como exemplo de amostra intumescida.

4.5.2.1. Intumescimento com Soluções Tampão de Diferentes pH

Para manter o equilíbrio e confiabilidade dos resultados foram desenvolvidos para o teste de intumescimento três soluções tampão universais, um de pH 3, outro de pH 7 e outro de pH 10 aproximadamente. Foram usados o ácido bórico 0,02 molar, o ácido cítrico 0,05 molar e o fosfato de sódio 0,1 molar. Assim, foram desenvolvidos três solventes para a produção das três soluções tampão, sendo o $C_6H_8O_7$, H_3BO_3 e o $NaPO_4 \cdot 12H_2O$. Os valores de pH foram aproximados por um pHmetro, usando HCl para tornar a solução mais ácida e NaOH para torná-la mais alcalina.

4.5.3. Reversibilidade de Intumescimento

As amostras secas foram intumescidas em diferentes solventes por um período de 24 horas, sendo pesadas hidratadas e depois secadas em estufa por mais 24 horas à temperatura de 60 °C. Esse processo foi repetido dez vezes para saber quantas vezes as amostras intumesciam sem perder as suas propriedades de SAP. A preparação das amostras, as pesagens e os cálculos foram feitos do mesmo modo das análises de intumescimento, utilizando para o ensaio somente os pellets com o PVA 26-88, o PVA 40-88, o PVA 110-99 e o PVGA, que tiveram a mesma formulação de mistura (7 do 1º fatorial).

4.5.4. Espectroscopia no Adaptador de Transformada de Fourier ATR (FT-IR)

A espectroscopia no Infravermelho foi realizada no equipamento Thermo Scientific (Nicolet 6700) Smart Orbit Diamond, adaptado para a Refletância Total Atenuada, com faixa de leitura de 400 até 3000 cm^{-1} , e de 400 até 4000 cm^{-1} . A FIG. 31 mostra o equipamento fechado.

Figura 31 – Equipamento de ATR (FT-IR) Thermo Scientific (Nicolet 6700) Smart Orbit Diamond.

4.5.5. Análise Termogravimétrica (TG)

O TG foi feito no aparelho Mettler Toledo-TG/851, em programa de aquecimento de 25 a 600 °C na taxa de 10 °C.min⁻¹, em atmosfera inerte de N₂ e oxidante de O₂, com as amostras estando com aproximadamente 10 mg ± 1mg. Também foi obtido o DTG das amostras que passaram pelo TG. A FIG. 32 mostra o equipamento utilizado para as análises.

Figura 32 – Equipamento Mettler Toledo-TG/851.

4.5.6. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Os ensaios foram realizados no equipamento Mettler Toledo DSC 822 em atmosfera de nitrogênio (50 mL.min^{-1}). O aquecimento foi feito de 25 a 250 °C na razão de 10 °C.min^{-1} , mantendo-se os 250 °C por cinco minutos. As amostras foram pesadas com massa entre 10 a 15 mg ± 1 mg e acondicionadas em cápsulas de alumínio e vedadas.

A cristalinidade foi calculada pela equação (3) a seguir:

$$Xc = p \times \frac{\Delta Hf \times 100}{\Delta H0} \quad (3)$$

onde ΔHf é a entalpia de fusão e $\Delta H0$ é a entalpia de fusão do PVA, usado em um valor de aproximadamente 73,3 J/g¹²², sendo o p a quantidade de PVA na amostra. O equipamento utilizado está na FIG. 33.

Figura 33 – Equipamento Mettler Toledo DSC 822.

4.5.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia da fratura dos materiais obtidos foi investigada no microscópio eletrônico de varredura Tabletop Hitachi TM 7000. Para as análises, as amostras foram liofilizadas pelo liofilizador de bancada Terroni®, linha Enterprise, e fraturadas criogenicamente em nitrogênio líquido, sendo em seguida recobertas com carbono. O liofilizador utilizado está mostrado na FIG. 34 e o microscópio eletrônico na FIG. 35.

Figura 34 – Equipamento Liofilizador de bancada Terroni®, linha Enterprise.

Figura 35 – Equipamento Tabletop Hitachi TM 7000.

4.5.8. Compressão das Amostras Extrudadas

Os pellets para compressão foram transformados em pastilhas através de uma prensa hidráulica da Hidral-Mac, modelo PH4C 10 toneladas, com diâmetro entre $40\text{ mm} \pm 0,8\text{ mm}$ e espessura padrão de aproximadamente $2 \pm 0,5\text{ mm}$, conforme a FIG. 36.

Figura 36 – Obtenção das pastilhas, sendo: (A) prensa hidráulica da Hidral-Mac, modelo PH4C 10 toneladas, (B) chapa de aço 1020 com os pellets no gabarito de diâmetro de 40 mm, (C) chapa de aço 1020 cobrindo os pellets por cima e outra por baixo para à prensagem, (D) chapa de aço 1020 com os pellets transformados em pastilhas após a prensagem e (E) uma das pastilhas que foram obtidas do processo de prensagem e retiradas da chapa de aço.

Utilizando o texturômetro TA XT Plus Texture Analyser, com uma sonda de 40 mm de diâmetro, a compressão foi efetuada a uma velocidade de 1 mm/s e 20 % de compressão. O equipamento de compressão está mostrado na FIG. 37.

Figura 37 – Equipamento em que foi feita a compressão, o texturômetro TA XT Plus Texture Analyser.

4.5.9. Biodegradação por Perda de Massa das Amostras Extrudadas

Para determinar o tempo de biodegradação das amostras extrudadas foi utilizado o método por perda de massa. As amostras que saíram da extrusora em formato de pellets foram prensadas em triplicata no formato de pastilhas por uma prensa hidráulica, pesadas em balança digital e cortadas em um diâmetro de aproximadamente 20 mm $\pm$ 0,8 mm com espessura de aproximadamente 2 $\pm$ 0,2 mm. Esse método consistiu em colocar as pastilhas dentro de vasos com terra vegetal da marca Verde Forte, de altura de aproximadamente 11 mm e umedecidas a cada 15 dias com 50 mL de água de torneira para equilibrar a umidade. A cada 15 dias, um vaso do ensaio das amostras foi recolhido para pesagem das pastilhas (após serem secas em estufa a 60 °C) em balança digital. Em cada pesagem os vasos restantes foram umedecidos. Ao total foram 12 vasos para cada triplicata das amostras de mesma formulação, com o ensaio total tendo tido duração de seis meses. Durante o mesmo, os vasos foram armazenados em um

armário “ventilado”, com controle de temperatura ambiente e umidade relativa. A FIG. 38 mostra os vasos já com as amostras e a terra vegetal.

Figura 38 – Os 12 vasos com as amostras em triplicata e a terra vegetal que foram usados no processo de biodegradação.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir estão os resultados obtidos para as amostras reticuladas quimicamente com glutaraldeído e irradiadas com raios gama juntamente com o entendimento e discussão dos dados, sendo verificadas as mudanças estruturais que os hidrogéis sofreram com o aumento da quantidade de amido. Logo depois, têm-se os resultados dos pellets obtidos via extrusão reativa dos dois fatoriais, dos brancos (misturas sem o ácido glioxílico) e dos diferentes PVAs, sendo observadas as mudanças do comportamento dos pellets como SAPs biodegradáveis nas diferentes caracterizações feitas.

5.1. Amostras Somente Reticuladas Quimicamente e Somente Irradiadas

A seguir estão os resultados para a comparação e análise dos hidrogéis compostos por PVA, e por PVA com amido, que foram reticulados quimicamente somente com 1 % de glutaraldeído, e dos que foram reticulados somente por irradiação com raios gama na dose de 25 kgy.

5.1.1. Fração Gel das Amostras Somente Reticuladas Quimicamente e Somente Irradiadas

A FIG. 39 mostra os resultados de fração gel dos hidrogéis reticulados somente com glutaraldeído e dos hidrogéis reticulados somente por irradiação com raios gama.

Figura 39 – Fração gel das amostras reticuladas quimicamente somente com 1 % de glutaraldeído em peso e das amostras reticuladas somente por irradiação com raios gama em uma dose de 25 kgy.

Pelos valores de fração gel da FIG. 39, os hidrogéis com glutaraldeído apresentaram valores maiores de fração gel, reticulando mais o polímero. Isso aconteceu devido ao glutaraldeído reticular com os grupos -OH livres da solução polimérica, tanto do PVA quanto do amido ^{26, 33}. A irradiação apresentou valores menores de fração gel devido à quebra das moléculas de amido pela dose aplicada na irradiação, saindo do hidrogel pela fração sol ⁵⁵.

5.1.2. Intumescimento dos Hidrogéis Somente Reticulados Quimicamente e dos Hidrogéis Somente Irradiados

Na FIG. 40 está o intumescimento em água destilada ao longo do tempo das amostras irradiadas.

Figura 40 – Intumescimento (S) em água destilada ao longo do tempo dos hidrogéis irradiados com raios gama na dose de 25 KGy.

Pelas curvas de intumescimento dos hidrogéis irradiados, observa-se que os valores maiores foram das amostras que tiveram menores valores de fração gel, com as amostras com 5, 10, 15 e 30 % de amido em peso apresentando um maior intumescimento em relação às amostras com 20 % de amido e com PVA puro. Com o amido adicionado em pequena quantidade na solução, melhorou consideravelmente a capacidade de retenção de líquido do hidrogel por ser um polímero altamente higroscópico. Ao ser utilizado em quantidades superiores na solução, intumescceu menos chegando ao valor próximo do hidrogel de PVA puro, devido à radiação gama ter atingido mais as suas cadeias poliméricas e assim, degradado os seus monômeros durante a irradiação. A solução com 30 % de amido

intumescceu mais que a com 20 % devido a baixa reticulação do PVA do hidrogel durante a irradiação, tendo mais pontes de hidrogênio livres para a retenção das moléculas de água ⁶.

Na FIG. 41 tem as curvas de intumescimento dos hidrogéis reticulados quimicamente com 1 % em peso de glutaraldeído.

Figura 41 – Intumescimento (S) em água destilada ao longo do tempo dos hidrogéis reticulados com 1 % de glutaraldeído.

Os hidrogéis sem amido, com 10 e 15 % de amido intumesceram mais por ter apresentado valores menores de fração gel, tendo maior flexibilidade em suas cadeias para a retenção da água destilada. Os hidrogéis com 5, 20 e 30 % de amido apresentaram intumescimento menor por terem reticulados mais, de acordo com os seus valores de fração gel, podendo ter amostras que variaram nos valores máximos de fração gel devido ao desvio padrão que apresentaram pelo intumescimento ter sido feito em triplicata de cada hidrogel.

Os valores de intumescimento após 24 horas dos hidrogéis reticulados somente com o glutaraldeído e dos hidrogéis reticulados somente pela radiação gama estão na FIG. 42.

Figura 42 – Comparação entre o intumescimento (S) das amostras reticuladas quimicamente e irradiadas depois de 24 horas imersos em água destilada.

Observou-se que as amostras irradiadas com raios gama intumesceram mais do que as reticuladas quimicamente com o glutaraldeído, devido as diferentes formas de reticulação. Para as quantidades de 30, 20 e 5 % de amido nos hidrogéis, o intumescimento das amostras irradiadas foram consideravelmente maiores do que as reticuladas quimicamente, com as de zero e 10 % de amido sendo parcialmente maiores. Essa diferença dos valores de intumescimento foram ocasionados devido aos altos valores de fração gel das amostras com o glutaraldeído, reticulando as moléculas do PVA e do amido através dos grupos -OH ¹²³. Na irradiação, aconteceu a reticulação pelos carbonos do PVA e a degradação da maior parte do amido, intumescendo mais pela criação das pontes de hidrogênio ¹²⁴.

5.1.3. ATR (FT-IR) dos Hidrogéis Somente Reticulados Quimicamente e dos Hidrogéis Somente Irradiados

Na FIG. 43 tem as curvas de ATR (FT-IR) dos hidrogéis de PVA puro reticulados quimicamente e irradiados.

Figura 43 – ATR (FT-IR) dos hidrogéis compostos por PVA, com um deles reticulado somente com 1 % de glutaraldeído e o outro somente por irradiação com raios gama a uma dose de 25 kgy.

No hidrogel com o PVA puro, observou-se que o hidrogel de PVA puro reticulado quimicamente criou uma banda de estiramento O–C–O do grupo acetal que vibrou entre 1000 e 1250 cm^{-1} , não criando a mesma banda no polímero irradiado por reticular de forma diferente.

Na FIG. 44 estão os ATR (FT-IR) dos hidrogéis compostos por 70 % de PVA e 30 % de amido, sendo um deles reticulado com glutaraldeído e o outro irradiado. As curvas de ATR (FT-IR) das outras formulações apresentaram curvas semelhantes, tanto para os hidrogéis reticulados quimicamente quanto para os irradiados.

Figura 44 – ATR (FT-IR) dos hidrogéis compostos por 70 % de PVA e por 30 % de amido, sendo um deles reticulados com 1 % de glutaraldeído e o outro irradiado com raios gama a uma dose de 25 kgy.

Ao adicionar amido na formulação, os grupos piranos existentes em suas cadeias que também possuem grupos O-C-O vibraram no comprimento de onda entre 1085 e 1150 cm^{-1} nos dois hidrogéis, ficando maior no hidrogel irradiado devido à espessura da amostra utilizada para a caracterização ter sido maior que a do reticulado quimicamente.

5.1.4. TG e DTG dos Hidrogéis Somente Reticulados Quimicamente e dos Hidrogéis Somente Irradiados

Na FIG. 45 estão as degradações térmicas do PVA puro, do PVA com 1 % de glutaraldeído e do PVA que foi irradiado com raios gama a uma dose de 25 kgy.

Figura 45 – TG do PVA e dos hidrogéis de PVA, sendo um somente reticulado quimicamente com 1 % de glutaraldeído e o outro somente reticulado por irradiação com raios gama a uma dose de 25 kgy.

Na FIG. 46 está a degradação térmica do PVA, do amido e da solução de 70 % PVA e 30 % amido, sendo um reticulado quimicamente somente com 1 % de glutaraldeído e o outro irradiado somente com raios gama a uma dose de 25 KGy. Os outros hidrogéis reticulados quimicamente com glutaraldeído apresentaram dados de TG semelhantes aos traçados na FIG. 42, acontecendo o mesmo com os hidrogéis irradiados com raios gama.

Figura 46 – TG do PVA, do amido e dos hidrogéis com 70 % de PVA e 30 % de amido, sendo um somente reticulado quimicamente com 1 % de glutaraldeído e o outro somente reticulado por irradiação com raios gama a uma dose de 25 kgy.

A degradação iniciou pela perda de água e dos grupos -OH da mistura até a temperatura de 100 °C, seguido pelo glutaraldeído no hidrogel somente reticulado quimicamente e na quebra das cadeias principais, apresentando degradação média nas temperaturas entre 300 e 350 °C e carbonizando totalmente na temperatura próxima de 450 °C. Os hidrogéis com PVA reticulado somente com glutaraldeído e reticulado somente por irradiação com raios gama apresentaram curvas de degradação semelhantes a do PVA puro, mostrando assim que o polímero mantém as suas propriedades nas duas formas de reticulação. Nas curvas dos hidrogéis compostos por 70 % de PVA e 30 % de amido observou-se a boa qualidade das misturas, apresentando temperatura de degradação média próxima a do PVA e do amido puros, aderindo às propriedades dos polímeros.

Na FIG. 47 estão as curvas de DTG do PVA puro, do PVA somente reticulado quimicamente e do PVA somente irradiado.

Figura 47 – DTG do PVA e dos hidrogéis com 70 % de PVA e 30 % de amido, sendo um somente reticulado quimicamente com 1 % de glutaraldeído e o outro somente reticulado por irradiação com raios gama a uma dose de 25 kgy.

Na FIG. 48 estão às curvas de DTG do PVA sem reticulante, do amido sem reticulante e dos hidrogéis com 70 % de PVA e 30 % de amido, sendo um somente reticulado com 1 % de glutaraldeído e o outro somente reticulado por irradiação com raios gama a uma dose de 25 kgy. As outras formulações feitas dos hidrogéis de PVA com amido apresentaram curvas semelhantes.

Figura 48 – DTG do PVA, do amido e dos hidrogéis com 70 % de PVA e 30 % de amido, sendo um somente reticulado quimicamente com 1 % de glutaraldeído e o outro somente reticulado por irradiação com raios gama a uma dose de 25 kgy.

Pelos DTGs observaram-se os picos de degradação que resultaram em suas curvas de TGs, apresentando degradação média nas duas formas de reticulação nas temperaturas entre 300 e 350 °C, ficando próximo a dos polímeros puros. O DTG dos hidrogéis somente com PVA apresentaram curvas semelhantes, degradando praticamente nas mesmas temperaturas. Ao adicionar amido na solução, houve uma pequena alteração e aceleração na degradação, principalmente na irradiada que pela forma de reticulação, ocasionou na degradação do amido devido a dose aplicada de 25 kgy, reticulando menos que os hidrogéis com glutaraldeído, como foi observado nos valores de fração gel da FIG. 39, degradando mais rápido que o hidrogel reticulado apenas com glutaraldeído.

5.1.5. DSC dos Hidrogéis Somente Reticulados Quimicamente e dos Hidrogéis Somente Irrradiados

A FIG. 49 mostra o DSC do PVA sem reticulante, dos hidrogéis compostos somente por PVA e dos hidrogéis compostos por 70 % de PVA e 30 % de amido, que foram somente reticulados quimicamente com 1 % de glutaraldeído e somente irradiado com raios gama a uma dose de 25 kgy.

Figura 49 – DSC do PVA sem reticulante, dos hidrogéis compostos somente por PVA e dos hidrogéis compostos por 70 % de PVA e 30 % de amido, com cada um tendo tido duas formas de reticulação, que foram a reticulação somente com 1 % de glutaraldeído e a reticulação somente por irradiação com raios gama a uma dose de 25 kgy.

Os resultados da temperatura de cristalização, temperatura de fusão e cristalinidade estão na TAB. 5.

Tabela 5 – Valores de temperatura de cristalização (T_c), temperatura de fusão (T_m) e da cristalinidade (X_c) obtidos por DSC para o PVA sem reticulante, dos hidrogéis compostos somente por PVA e dos hidrogéis compostos por 70 % de PVA e 30 % de amido tendo duas formas diferentes de reticulação, que foram a reticulação somente com 1 % de glutaraldeído e a reticulação somente por irradiação com raios gama a uma dose de 25 kgy.

Amostras	T_c (°C)	T_m (°C)	X_c (%)
PVA	103,32	186,34	75,14
PVA Reticulado Quimicamente	89,32	160,43	23,67
PVA Irradiado	62,58	177,23	24,72
70 % PVA/ 30 % Amido Reticulado			
Quimicamente	68,47	132,58	26,78
70 % PVA/ 30 % Amido Irradiado	87,38	174,42	21,43

Com os dados obtidos a partir da curva do PVA puro, foi observado que a temperatura de fusão do PVA que foi somente reticulado com glutaraldeído ficou menor do que a que foi somente irradiado, devido ao primeiro estar reticulado com os grupos -OH do polímero e o segundo estar reticulado com o carbono de suas cadeias principais, criando ligações mais fortes. Mesmo assim, os dois hidrogéis apresentaram proximidade em suas temperaturas de fusão ²⁶. O hidrogel da blenda do PVA com o amido que foi reticulado somente com o glutaraldeído apresentou diminuição na temperatura de fusão devido à incorporação e reticulação das moléculas com o amido, que ocasionou na diminuição da temperatura de fusão do PVA que fez parte da composição do material. A temperatura do DSC do hidrogel da blenda do PVA com o amido reticulado somente por irradiação apresentou praticamente a mesma temperatura do hidrogel composto apenas por PVA que foi somente irradiado, devido a radiação gama ter quebrado a maior parte das moléculas de amido com a dose aplicada de 25 kgy, não reticulando com o amido e dificultando a reticulação com o PVA. As cristalinidades dos materiais da TAB. 5 ficaram próximas de 25 %, apesar da diferença na T_c e T_m entre os hidrogéis e o PVA puro, demonstrando assim que o PVA reagiu bem nas duas formas de reticulação, apresentando pouca perda de T_c e T_m , apesar da considerável perda de cristalinidade que demonstrou a alta solubilização do PVA com o amido.

5.1.6. MEV dos Hidrogéis Somente Reticulados Quimicamente e dos Hidrogéis Somente Irradiados

A FIG. 50 mostra o MEV dos hidrogéis compostos somente por PVA e dos hidrogéis compostos por 70 % de PVA e 30 % de amido, que foram reticulados quimicamente e irradiados, com ampliação de 100 vezes.

Figura 50 – MEV dos hidrogéis compostos por 100 % de PVA e dos hidrogéis compostos por 70 % de PVA e 30 % de amido sendo a amostra (A) o hidrogel 100 % PVA que foi reticulado somente com 1 % de glutaraldeído, a (B) o hidrogel com 100 % de PVA que foi reticulado somente por irradiação com raios gama a uma dose de 25 kgy, a (C) o hidrogel composto por 70 % de PVA e 30 % de amido que foi reticulado somente com 1 % de glutaraldeído e a (D) o hidrogel composto por 70 % de PVA e 30 % de amido que foi reticulado somente por irradiação com raios gama a uma dose de 25 kgy.

Nos hidrogéis reticulados quimicamente, o composto somente por PVA apresentou maior porosidade em comparação ao hidrogel formado por PVA e amido. Assim, reticulou menos e intumescceu mais, como mostra as FIG. 52 e FIG. 55. Nos hidrogéis irradiados, o composto somente por PVA também apresentou maior porosidade do que o hidrogel formado por 70 % de PVA e 30 % de amido, mas devido à irradiação ter degradado as moléculas de amido, reticulou mais e intumescceu menos. Nos PVAs puros, o irradiado apresentou grandes rachaduras no MEV obtido, devido à degradação do material com a dose aplicada, diferentemente do PVA reticulado com glutaraldeído. Nos hidrogéis com 70 % de PVA e 30 % de amido, o somente irradiado apresentou maior porosidade, devido ao amido degradado que não aderiu à solução. Já o reticulado somente com glutaraldeído apresentou boa solubilização e formação do hidrogel, apresentando menor porosidade e maior uniformidade das cadeias poliméricas por ter reticulado mais.

5.2. Misturas Extrudadas

A seguir estão apresentados os resultados obtidos da caracterização dos pellets dos dois fatoriais, dos Brancos e dos diferentes tipos de PVAs.

5.2.1. Fração Gel das Misturas Extrudadas

Os valores de fração gel obtidos para o 1º fatorial de extrusão foram analisados estatisticamente pelos softwares Statistica 7.0 e o Anova, obtendo os gráficos de superfície de resposta pelo MiniTab 16, tornando possível a identificação da variável que mais influenciou a composição do polímero. Na TAB. 6 estão os valores obtidos da fração gel do 1º fatorial.

Tabela 6 – Resultados para a fração gel do 1º fatorial.

Variáveis Limites *			Fração Gel (%)
x	Y	z	
1	1	1	45,39 ± 9,67
1	1	-1	42,86 ± 12,68
1	-1	1	41,29 ± 8,43
1	-1	-1	5,72 ± 1,54
-1	1	1	43,88 ± 13,53
-1	1	-1	64,35 ± 9,43
-1	-1	1	52,69 ± 18,57
-1	-1	-1	49,96 ± 15,53

Observar a TAB. 2 para identificar os valores legendados e os valores limites.

Na TAB. 6 tem as variáveis limites e os resultados de fração gel. A cada variável foram atribuídos -1 e +1, correspondentes ao valor baixo e ao alto, respectivamente. A FIG. 51 mostra os valores de fração gel para cada pellet obtido a partir da extrusão do 1º fatorial.

Figura 51 – Fração gel dos pellets do 1º fatorial.

A TAB. 7 contém os principais efeitos das variáveis independentes e de suas combinações respectivas obtidos pelo programa Statistica do MiniTab 16. Efeitos são "a mudança ocorrida na resposta, quando se move do nível baixo (-) para o nível alto (+)" das variáveis independentes do sistema. Quando aumentado, indica-se pelo sinal positivo (+); quando diminuído, pelo sinal negativo (-).

Tabela 7 – Resultado dos principais efeitos da fração gel dos pellets do 1º fatorial e suas interações.

Itens	Principais Efeitos na Fração Gel (%)
Plastificante (x)	-18,92
Glutaraldeído (y)	11,74
Ácido Glioxílico (z)	5,09
x – y	8,92
x – z	13,95
y – z	-14,06
x – y – z	-2,47

Na TAB. 8 estão representados os valores de F-teste e probabilidade (valor-p), obtidos através do programa estatístico ANOVA.

Tabela 8 – F-teste e probabilidade (valor-p) para a fração gel do 1º fatorial.

Variáveis e Combinações	F-teste*	Probabilidade (valor-p)
% Plastificante (x)	33,34	$1,2 \cdot 10^{-5}$
% Glutaraldeído (y)	1364,54	0
% Ácido Glioxílico (z)	893,49	0
x – y	173,75	$3,4 \cdot 10^{-10}$
x – z	18,85	$3,7 \cdot 10^{-3}$
y – z	695,24	0
x – y – z	1,45	$3,6 \cdot 10^{-1}$

* F-teórico (F_0) = 1997,59 para $\alpha = 0,05$ e grau de liberdade (df) = 31.

Uma variável é considerada estatisticamente significativa quando possui um alto valor de F e um baixo valor de P. Os valores de F e p corroboram a afirmação sobre a ordem de influência das variáveis na fração gel, na abordagem sobre os dados da TAB. 7. O glutaraldeído foi o principal efeito na análise da fração gel do 1º fatorial. O melhor resultado de fração gel dos pellets obtidos foi de $64,35 \pm 9,43$ (Tabela 6), sendo composto por: plastificante (glicerina/PEG 400/H₂O = 20 % (v/v), glutaraldeído com 10 % (v/v) de HCl adicionado a sua composição = 2 % (v/v) e o agente ácido glioxílico = 1 % (v/v), por 100 g de polímero sendo 80 g de PVA e 20 g de amido alcalinizado. Os sinais + e - nas equações das FIG. 52, 53 e 54 indicam efeitos positivos e negativos da variável sobre as respostas. O primeiro valor (o intercepto) em cada equação é o valor médio.

Figura 52 – Superfície de resposta da fração gel dos pellets do 1º fatorial mantendo o ácido glioxílico em seu valor máximo.

A FIG. 52 mostra que quanto mais for à quantidade de glutaraldeído e menor a de plastificante, maior será o valor de fração gel. A FIG. 53 mostra que quanto menos forem à quantidade de plastificante e de ácido glioxílico, maior serão os valores de fração gel.

Figura 53 – Superfície de resposta da fração gel dos pellets do 1º fatorial mantendo o reticulante (glutaraldeído com HCl) em seu valor máximo.

Figura 54 – Superfície de resposta da fração gel dos pellets do 1º fatorial mantendo o plastificante (Glicerina, PEG 400 e H₂O) em seu valor máximo.

A FIG. 54 mostra que a fração gel fica maior com mais glutaraldeído, e com menos ácido glioxílico.

A mesma análise estatística foi aplicada aos pellets do 2º fatorial extrudado, estando os resultados obtidos de fração gel na TAB. 9.

Tabela 9 – Resultados para a fração gel do 2º fatorial.

Variáveis Limites *			Fração Gel (%)
x	Y	Z	
1	1	1	45,39 ± 9,63
1	1	-1	71,12 ± 8,67
1	-1	1	41,29 ± 8,45
1	-1	-1	52,26 ± 13,54
-1	1	1	43,88 ± 13,53
-1	1	-1	23,64 ± 7,59
-1	-1	1	52,69 ± 18,57
-1	-1	-1	63,04 ± 14,72

Observar a TAB. 3 para identificar os valores legendados e os valores limites.

A FIG. 55 tem os valores de fração gel de cada formulação do 2º fatorial.

Figura 55 – Fração gel dos pellets do 2º fatorial.

A TAB. 10 apresenta os efeitos obtidos para cada item do 2º fatorial e também os valores das interações entre os mesmos.

Tabela 10 – Resultado dos principais efeitos da fração gel dos pellets do 2º fatorial e suas interações.

Itens	Principais Efeitos na Fração Gel (%)
Plastificante (x)	6,69
Glutaraldeído (y)	-6,32
Temperatura (z)	-6,67
x – y	17,78
x – z	-11,64
y – z	3,95
x – y – z	-11,34

Os valores de F-teste e probabilidade estão apresentados na TAB. 11.

Tabela 11 – F-teste e probabilidade (valor-p) para a fração gel do 2º fatorial.

Variáveis e Combinações	F-teste*	Probabilidade (valor-p)
% Plastificante (x)	703,47	0
% Glutaraldeído (y)	1309,47	0
°C Temperatura (z)	308,64	$2,4 \cdot 10^{-12}$
x – y	195,64	$3,7 \cdot 10^{-10}$
x – z	19,08	$3,5 \cdot 10^{-3}$
y – z	706,27	0
x – y – z	2,13	$4,2 \cdot 10^{-1}$

* F-teórico (F_0) = 1451,5 para $\alpha = 0,05$ e grau de liberdade (df) = 7.

A interação plastificante-glutaraldeído foi o principal efeito na análise da fração gel. O melhor resultado de fração gel dos pellets obtidos foi de $71,12 \pm 8,67$ (Tabela 8): plastificante (glicerina/PEG 400/H₂O = 40 % (v/v), glutaraldeído com 10 % (v/v) de HCl adicionado a sua composição = 2 % (v/v) e a temperatura = 125 °C, por 100 g de polímero sendo 80 g de PVA e 20 g de amido alcalinizado. As FIG. 56, 57 e 58 mostram as superfícies de resposta obtidas com suas equações para as variáveis relacionadas.

Figura 56 – Superfície de resposta de fração gel dos pellets do 2º fatorial mantendo a temperatura em seu valor máximo.

Pela FIG. 56, a fração gel alcançou o valor máximo quando estava com o plastificante e o reticulante no valor máximo. Na FIG. 57, o valor máximo de fração gel foi alcançado quando o plastificante estava no valor máximo e a temperatura no valor mínimo.

Figura 57 – Superfície de resposta de fração gel dos pellets do 2º fatorial mantendo o reticulante (glutaraldeído) em seu valor máximo.

Figura 58 – Superfície de resposta da fração gel dos pellets do 2º fatorial mantendo o plastificante (glicerina/PEG 400/água) em seu valor máximo.

Pela FIG. 58, a fração gel chegou ao valor máximo quando o reticulante estava no valor máximo e a temperatura no valor mínimo. Com os fatoriais de extrusão efetuados, concluiu-se que o reticulante glutaraldeído influenciou mais nos valores de fração gel dos pellets de PVA com amido, seguido pelo ácido glicóxico, pelos plastificantes glicerina, PEG 400 e água, e pela temperatura.

Após a verificação dos valores de fração gel, escolheram-se duas formulações para extrudar sem o ácido glicóxico, analisando e comparando graficamente os seus valores com as mesmas formulações extrudadas que continham o mesmo, obtendo os valores de fração gel da FIG. 59.

Figura 59 – Fração Gel dos pellets com e sem o agente reticulante (ácido glicóxico) em suas composições.

Os pellets das formulações 7 do 1º fatorial e a 8 do 2º fatorial apresentaram valores consideravelmente maiores de fração gel que os Brancos 1 e 2. As amostras com ácido glicóxico reticularam mais pelo mesmo, além de criar grupos carboxílicos na estrutura química dos pellets, também reticular, como o glutaraldeído.

Para analisar a influência do PVA nos valores de fração gel, escolheu-se a melhor formulação do 1º fatorial (sétima) e, utilizando quatro tipos PVAs diferentes,

foi feito quatro misturas de mesmas proporções estando cada uma com um PVA diferente, sendo os valores obtidos de fração gel apresentados na FIG. 60.

Figura 60 – Fração gel dos pellets com PVAs diferentes.

O PVA 110-99 apresentou os maiores valores de fração gel dos pellets obtidos, seguido do PVA 40-88 (que foi utilizado nos dois fatoriais de extrusão), do PVA 26-88, e do PVGA. Com isso, pelos dados obtidos, concluiu-se que os PVAs 40-88 e o 99% hidrolisado são os melhores, dentre os quatro, para serem usados no processo de extrusão reativa, formando pellets estáveis.

5.2.2. Intumescimento das Misturas Extrudadas

Para o ensaio de intumescimento foi usado sete solventes diferentes, sendo a água comum, a água destilada, o soro fisiológico, a água da chuva, a solução tampão de pH 3, a solução tampão de pH 7 e a solução tampão de pH 10, visando aplicação dos pellets em diferentes solos com diferentes pH, com duração de 120 horas para que, além de se obter o mecanismo de absorção dos polímeros ao longo das primeiras 24 horas, fosse observado a sua capacidade de reter e absorver mais líquido em mais 96 horas. Assim, foi feito as curvas de intumescimento dos pellets imersos nos diferentes solventes.

5.2.2.1. Intumescimento dos Pellets do 1º Fatorial de Extrusão

As FIG. 61, 62, 63, 64, 65, 66 e 67 mostram a curva de intumescimento dos pellets do 1º fatorial nos diferentes solventes.

Figura 61 – Intumescimento (S) dos pellets do 1º fatorial na água comum de torneira.

Figura 62 – Intumescimento (S) dos pellets do 1° fatorial na água destilada.

Figura 63 – Intumescimento (S) dos pellets do 1° fatorial no soro fisiológico.

Figura 64 – Intumescimento (S) dos pellets do 1° fatorial na água da chuva.

Figura 65 – Intumescimento (S) dos pellets do 1° fatorial na solução tampão de pH 3.

Figura 66 – Intumescimento (S) dos pellets do 1° fatorial na solução tampão de pH 7.

Figura 67 – Intumescimento (S) dos pellets do 1° fatorial na solução tampão de pH 10.

A TAB. 12 apresenta aproximadamente os valores e as formulações do 1º fatorial que apresentaram os valores máximos e mínimos de intumescimento.

Tabela 12 – Valores máximos e mínimos de intumescimento dos pellets do 1º fatorial em diferentes solventes.

Solventes	Intumescimento (S)		Pellets	
	Máximo	Mínimo	Máximo	Mínimo
Água Comum	40,39 ± 0,35	16,94 ± 0,56	1	6
Água Destilada	38,96 ± 0,49	14,13 ± 0,29	1	6
Soro Fisiológico	46,20 ± 0,35	15,49 ± 0,63	4	6
Água da chuva	42,53 ± 0,73	20,75 ± 0,86	4	2
Solução Tampão de pH 3	41,26 ± 0,89	25,38 ± 1,05	4	3
Solução Tampão de pH 7	34,62 ± 0,96	17,89 ± 0,67	4	6
Solução Tampão de pH 10	43,76 ± 1,05	19,17 ± 1,06	4	6

Em todos os solventes os pellets apresentaram características de SAP, absorvendo e retendo o líquido. O intumescimento foi de mais de 40 g por g para seis solventes, exceto para a solução tampão de pH 7 que foi de aproximadamente 33 g por g. A formulação 4 foi a que apresentou maiores valores de intumescimento em cinco solventes, ao contrario da formulação 6 que apresentou menos intumescimento em cinco solventes. Pela FIG. 51, observa-se que a formulação 4 foi a que menos reticulou, sendo a 6 a que mais reticulou. Assim, verificou-se que o pellet menos reticulado (formulação 4) intumesceu mais e o menos reticulado (formulação 6) intumesceu menos.

5.2.2.2. Intumescimento dos Pellets do 2º Fatorial de Extrusão

As FIG. 68, 69, 70, 71, 72, 73 e 74 mostram as curvas de intumescimento dos pellets do 2º fatorial nos diferentes solventes.

Figura 68 – Intumescimento (S) dos pellets do 2º fatorial na água comum de torneira.

Figura 69 – Intumescimento (S) dos pellets do 2º fatorial na água destilada.

Figura 70 – Intumescimento (S) dos pellets do 2° fatorial no soro fisiológico.

Figura 71 – Intumescimento (S) dos pellets do 2° fatorial na água da chuva.

Figura 72 – Intumescimento (S) dos pellets do 2° fatorial na solução tampão de pH 3.

Figura 73 – Intumescimento (S) dos pellets do 2° fatorial na solução tampão de pH 7.

Figura 74 – Intumescimento (S) dos pellets do 2º fatorial na solução tampão de pH 10.

A TAB. 13 apresenta aproximadamente os valores e as formulações do 2º fatorial que apresentaram os valores máximos e mínimos de intumescimento.

Tabela 13 – Valores máximos e mínimos de intumescimento dos pellets do 2º fatorial em diferentes solventes.

Solventes	Intumescimento (S)		Pellets	
	Máximo	Mínimo	Máximo	Mínimo
Água Comum	45,96 ± 0,52	15,68 ± 0,49	2	8
Água Destilada	38,96 ± 0,49	11,17 ± 0,39	1	8
Soro Fisiológico	30,07 ± 0,59	11,41 ± 0,52	6	8
Água da chuva	38,29 ± 0,64	24,53 ± 0,85	5	6
Solução Tampão de pH 3	41,26 ± 0,89	30,27 ± 0,98	4	8
Solução Tampão de pH 7	34,37 ± 0,98	17,89 ± 0,67	7	6
Solução Tampão de pH 10	38,79 ± 1,35	18,56 ± 0,97	7	6

Em todos os solventes os pellets apresentaram características de SAP, absorvendo e retendo o líquido. O intumescimento foi de mais de 40 g por g para três solventes, alcançando menor intumescimento para o soro fisiológico que foi de 30 g por g. Seis formulações alcançaram os valores máximos de intumescimento, ao contrario da formulação 6 que foi a que menos intumescceu em três solventes e da 8 que foi a que menos intumescceu em cinco solventes. Pela FIG. 55, observa-se que a formulação 6 apresentou baixa reticulação, mas também baixo intumescimento. Isso aconteceu devido a baixa temperatura em que foi extrudada (125 °C), com o seu pellet não reticulando e também não causando reação dos materiais de sua mistura ao passarem pelas roscas da extrusora. A formulação 8 foi a que mais reticulou, apresentando assim, menor intumescimento.

5.2.2.3. Intumescimento dos Brancos (Pellets sem o Ácido Glicóxico)

Para observar a influência do ácido glicóxico no funcionamento dos polímeros desenvolvidos, foram analisadas igualmente as mesmas formulações de extrusão, com e sem o ácido glicóxico em suas composições, no intumescimento em diferentes solventes. Nas FIG. 75, 76, 77, 78, 79, 80 e 81 estão as curvas de intumescimento desses pellets para os diferentes solventes.

Figura 75 – Intumescimento (S) dos pellets com e sem o ácido glicóxico na água comum de torneira.

Figura 76 – Intumescimento (S) dos pellets com e sem o ácido glioixílico na água destilada.

Figura 77 – Intumescimento (S) dos pellets com e sem o ácido glioixílico no soro fisiológico.

Figura 78 – Intumescimento (S) dos pellets com e sem o ácido glicólico na água da chuva.

Figura 79 – Intumescimento (S) dos pellets com e sem o ácido glicólico na solução tampão de pH 3.

Figura 80 – Intumescimento (S) dos pellets com e sem o ácido glicóxico na solução tampão de pH 7.

Figura 81 – Intumescimento (S) dos pellets com e sem o ácido glicóxico na solução tampão de pH 10.

A TAB. 14 apresenta aproximadamente os valores e as formulações que apresentaram os valores máximos e mínimos de intumescimento.

Tabela 14 – Valores máximos e mínimos de intumescimento dos pellets com e sem o ácido glioxílico.

Solventes	Intumescimento (S)		Pellets	
	Máximo	Mínimo	Máximo	Mínimo
Água Comum	29,46 ± 0,59	9,93 ± 0,48	7 do 1º fatorial	Branco 2
Água Destilada	23,59 ± 0,55	7,34 ± 0,65	7 do 1º fatorial	Branco 2
Soro Fisiológico	17,28 ± 0,47	6,84 ± 0,62	7 do 1º fatorial	Branco 2
Água da chuva	37,67 ± 0,87	22,76 ± 0,68	7 do 1º fatorial	Branco 2
Solução Tampão de pH 3	31,45 ± 1,06	8,02 ± 0,89	7 do 1º fatorial	Branco 2
Solução Tampão de pH 7	34,37 ± 0,98	14,55 ± 1,19	7 do 1º fatorial	Branco 2
Solução Tampão de pH 10	38,79 ± 1,35	14,72 ± 1,23	7 do 1º fatorial	Branco 2

O intumescimento foi de mais de 35 g por g para dois solventes, alcançando menor intumescimento para o soro fisiológico que foi de aproximadamente 18 g por g. A formulação 7 do 1º fatorial alcançou o maior valor de intumescimento em todos os solventes, ao contrario do branco 2 que foi o que menos intumescceu em todos. Pela FIG. 59, observa-se que a formulação 7 ficou mais reticulada que o branco 2, com este apresentando reticulação extremamente baixa. Devido ao pellet da formulação 7 do 1º fatorial ter apresentado reticulação mediana, intumescceu melhor retendo o liquido em suas redes poliméricas. A 8 do 2º fatorial apresentou um maior valor de reticulação, intumescimento menos que a 7 do 1º fatorial e mais que o branco 1 e o 2. O branco 1, apesar de também ter apresentado baixa reticulação, intumeceu mais que o branco 2, retendo o liquido ao longo do tempo. Isso ocorreu devido a faixa de temperatura utilizada para extrudá-lo, sendo maior que a do branco 2 e assim, aumentando a agitação molecular para efetuar a reticulação, mesmo em pouca escala. Assim, pelos dados obtidos, foi verificado que o ácido glioxílico melhora não só a reticulação das misturas extrudadas, mas também aumenta o intumescimento dos pellets formados por, além de reticular, criar grupos carboxílicos livres, aumentando as probabilidades dos pellets reterem líquido em suas cadeias poliméricas.

5.2.2.4. Intumescimento dos Pellets com PVAs Diferentes

Para procurar e analisar a influência do PVA no intumescimento dos pellets, foram feitos os testes de intumescimento com PVAs diferentes, utilizando a mesma formulação (7 do 1º fatorial), sendo utilizados o PVA 26-88, o PVA 40-88, o PVA 110-99 e o PVGA. Nas FIG. 82, 83, 84, 85, 86, 87 e 88 estão as curvas de intumescimento desses materiais nos diferentes solventes.

Figura 82 – Intumescimento (S) dos pellets com PVAs diferentes na água comum de torneira.

Figura 83 – Intumescimento (S) dos pellets com PVAs diferentes na água destilada.

Figura 84 – Intumescimento (S) dos pellets com PVAs diferentes no soro fisiológico.

Figura 85 – Intumescimento (S) dos pellets com PVAs diferentes na água da chuva.

Figura 86 – Intumescimento (S) dos pellets com PVAs diferentes na solução tampão de pH 3.

Figura 87 – Intumescimento (S) dos pellets com PVAs diferentes na solução tampão de pH 7.

Figura 88 – Intumescimento (S) dos pellets com PVAs diferentes na solução tampão de pH 10.

A TAB. 15 mostra aproximadamente as formulações que apresentaram os valores máximos e mínimos de intumescimento.

Tabela 15 – Valores máximos e mínimos de intumescimento dos pellets com PVAs diferentes.

Solventes	Intumescimento (S)		Pellets	
	Máximo	Mínimo	Máximo	Mínimo
Água Comum	43,84 ± 0,51	16,14 ± 0,52	PVA 40-88	PVA 99 % H
Água Destilada	20,84 ± 0,25	13,42 ± 0,39	PVA 40-88	PVA 99 % H
Soro Fisiológico	29,68 ± 0,59	17,58 ± 0,59	PVA 40-88	PVA 99 % H
Água da chuva	38,96 ± 0,67	17,62 ± 0,84	PVA 40-88	PVA 99 % H
Solução Tampão de pH 3	30,45 ± 1,43	22,95 ± 0,59	PVA 40-88	PVA 99 % H
Solução Tampão de pH 7	32,59 ± 0,68	22,45 ± 0,89	PVA 40-88	PVA 99 % H
Solução Tampão de pH 10	32,76 ± 0,69	22,34 ± 0,97	PVA 40-88	PVGA

Os pellets imersos em água comum de torneira intumesceram aproximadamente 45 g por g de polímero, com os outros solventes apresentando intumescimento máximo igual ou maior que 30 g por g e com a água destilada apresentando os menores valores de intumescimento máximo, sendo de 20 g por g. Os que apresentaram intumescimento mínimo foram os pellets imersos em água destilada e em soro fisiológico. O PVA 40-88 apresentou os maiores valores de intumescimento em todos os solventes. A FIG. 60 mostra também que teve reticulação próxima dos pellets com PVA 26-88, e consideravelmente maior que a do PVGA. O PVA 110-99 foi o que mais reticulou entre os quatro, apresentando consequentemente menor valor de intumescimento em seis solventes, com o PVGA sendo o que menos intumescceu na solução tampão de pH 10. Assim, observou-se que mesmo se adicionar mais ácido glicólico nas misturas de extrusão, os pellets poderão intumescer menos. Em todos os solventes utilizados, o PVA 40-88 apresentou as melhores características de SAP, tendo boa reticulação e também bom intumescimento, podendo ser usado como SAP em solos de diferentes regiões com diferentes pH.

5.2.3. Reversibilidade de Intumescimento das Misturas Extrudadas

Nas Fig. 89, 90, 91, 92, 93, 94 e 95 estão os dados obtidos de reversibilidade dos pellets de mesma formulação (7 do 1º fatorial) dos quatro tipos de PVA nos diferentes solventes.

Figura 89 – Reversibilidade de intumescimento (S) na água comum de torneira dos pellets com PVAs diferentes.

Figura 90 – Reversibilidade de intumescimento (S) na água destilada dos pellets com PVAs diferentes.

Figura 91 – Reversibilidade de intumescimento (S) no soro fisiológico dos pellets com PVAs diferentes.

Figura 92 – Reversibilidade de intumescimento (S) na água da chuva dos pellets com PVAs diferentes.

Figura 93 – Reversibilidade de intumescimento (S) na solução tampão de pH 3 dos pellets com PVAs diferentes.

Figura 94 – Reversibilidade de intumescimento (S) na solução tampão de pH 7 dos pellets com PVAs diferentes.

Figura 95 – Reversibilidade de intumescimento (S) na solução tampão de pH 10 dos pellets com PVAs diferentes.

Em todos os solventes, os pellets com PVA 40-88 apresentaram maiores valores de intumescimento, sendo os pellets com o PVA 110-99 os que tiveram os menores valores. Os pellets com o PVA 26-88 e com o PVGA tiveram valores de intumescimento intermediário aos outros dois. No decorrer dos testes de reversibilidade, os quatro pellets foram perdendo as suas capacidades máximas de retenção de líquido com queda quase linear, perdendo poucos grupos -OH e -COOH. Os quatro pellets apresentaram ótimos valores de intumescimento, em relação ao primeiro, somente até a sexta reversão, apresentando queda brusca até a décima vez em que o processo foi efetuado. Os pellets com o PVA 40-88 foi o que melhor apresentou características de SAP para aplicação em diferentes solos com líquidos de diferentes pH, tendo apresentado maiores valores de intumescimento na água comum de torneira.

5.2.4. ATR (FT-IR) das Misturas Extrudadas

A FIG. 96 mostra as curvas de ATR para as amostras extrudadas de mesma formulação de mistura, mas com (7 do 1º fatorial e 8 do 2º fatorial) e sem (branco 1 e 2) o ácido glioxílico.

Figura 96 – ATR dos pellets com e sem o ácido glioxílico em suas composições.

As curvas para as diferentes formulações apresentaram curvas semelhantes, com os picos da carbonila vibrando entre 1000 e 1250 $^{\circ}\text{C}$. Para as quatro formulações, as curvas de carbonila foram parecidas, por estar usando o mesmo PVA ²⁷. Nessa faixa de vibração, também estavam presentes as bandas de estiramento O-C-O do acetal, provavelmente da reticulação com o glurataldeído.

Na FIG. 97 estão as curvas de ATR dos pellets com mesma formulação de mistura, mas com PVAs diferentes.

Figura 97 – ATR (FT-IR) dos pellets com PVAs diferentes.

Nas vibrações próximas ao comprimento de onda de 1000 cm^{-1} estão os picos da carbonila. Para o PVA 26-88 e o PVA 40-88, estes picos apresentaram vibração nos mesmos comprimentos de onda, devido ao mesmo grau de hidrólise dos dois PVAs. No PVA 110-99, a carbonila deslocou-se um pouco para a esquerda, ficando com comprimento de onda maior que os anteriores, devido ao seu grau de hidrólise ser maior. No PVGA, o pico da carbonila deslocou-se mais para a esquerda do que o PVA 110-99, alcançando comprimentos de onda maiores e também apresentando maior comprimento na transmitância, por ter sido adicionado o ácido glioxílico em sua formulação como polímero modificado. As bandas entre 3000 e 3500 cm^{-1} representam os grupos -OH dos pellets, tendo praticamente os mesmos picos para o PVA 26-88, PVA 40-88 e para o PVA 110-99, por terem basicamente a mesma

formulação de mistura. O PVGA deslocou-se mais para a esquerda devido à quantidade maior de ácido glicólico na formação de sua mistura.

5.2.5. Análise Termogravimétrica (TG/DTG) das Misturas Extrudadas

As Fig. 98, 99, 100, 101 mostram as curvas de TG do PVA puro, do amido puro, do 1º fatorial, do 2º fatorial, das misturas com e sem o ácido glicólico e dos pellets com PVAs diferentes.

Figura 98 – Curvas de TG do PVA, do amido e dos pellets do 1º fatorial.

Figura 99 – Curvas de TG do PVA, do amido e dos pellets do 2º fatorial.

Figura 100 – Curvas de TG do PVA, do amido e dos pellets com e sem ácido glioxílico.

Figura 101 – Curvas de TG dos PVAs, do amido e dos pellets com os PVAs diferentes.

Houve perda de umidade e dos grupos hidrofílicos dos pellets até os 100 °C, seguido da degradação do glutaraldeído e do ácido glioxílico até a quebra das cadeias poliméricas, apresentando degradação média na temperatura de aproximadamente 300 °C. Todos os pellets apresentaram curvas semelhantes de degradação, carbonizando totalmente ao serem submetidos a temperaturas maiores da degradação média. Como nos dois fatoriais houve alteração da quantidade de plastificantes (glicerina/PEG 400/água), glutaraldeído, ácido glioxílico e temperatura, as curvas de TG não apresentaram diferenças consideráveis nas FIG. 98 e 99. Na FIG. 100 o branco degradou bem mais rápido no início do processo em comparação com os outros pellets. Pela FIG. 101, foi constatado que o pellet com o PVA 26-88 também apresentou degradação mais rápida que os outros PVAs, devido ao seu baixo valor de reticulação. Com as curvas dos PVAs e do amido puros, observou-se que as misturas aderiram com as propriedades desses polímeros, apresentando melhor degradação devido aos plastificantes que reagiram com os polímeros.

As FIG. 102, 103, 104 e 105 apresentam os DTGs das amostras dos pellets que foram submetidos ao TG.

Figura 102 – Curvas de DTG do PVA, do amido e dos pellets do 1° fatorial.

Figura 103 – Curvas de DTG do PVA, do amido e dos pellets do 2° fatorial.

Figura 104 – Curvas de DTG do PVA, do amido e dos pellets com e sem o ácido glioxílico.

Figura 105 – Curvas de DTG dos PVAs, do amido e dos pellets com PVAs diferentes.

Para todos os pellets, a temperatura de degradação média ficou entre 300 e 350 °C, não apresentando muita alteração mesmo com a mudança dos PVAs. Pelas curvas dos gráficos, percebe-se que a perda dos componentes da mistura apresentou queda aproximadamente linear até os 250 °C, com o material carbonizando totalmente nas temperaturas de 350 e 400 °C, tendo mais uma pequena degradação entre 400 e 450 °C. Observando o DTG dos PVAs e do amido puros, constatou-se que as temperaturas de degradação média entre os materiais puros e as misturas ficaram próximas, apesar da degradação acentuada do amido. Com a adição dos plastificantes, foi possível extrudá-lo em solução com o PVA, criando pellets com características de SAP.

5.2.6. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) das Misturas Extrudadas

As Fig. 106, 107, 108 e 109 mostram as curvas de DSC de todos os pellets obtidos, juntamente com as TAB. 16, 17, 18 e 19 que estão com a temperatura de cristalização, a temperatura de fusão e a cristalinidade.

Figura 106 – Curvas de DSC do PVA e dos pellets do 1º fatorial.

Tabela 16 – Valores de temperatura de cristalização (T_c), temperatura de fusão (T_m) e da cristalinidade (X_c) obtidos por DSC para o PVA sem reticulante, e para os pellets do 1º fatorial.

Amostras	T_c (°C)	T_m (°C)	X_c (%)
PVA	103,32	186,34	75,14
1	75,44	164,42	48,93
2	77,58	175,89	51,42
3	80,53	154,46	54,59
4	34,12	93,76	35,67
5	72,03	167,32	45,77
6	73,81	181,22	52,45
7	84,86	170,85	66,12
8	82,37	172,48	43,87

Figura 107 – Curvas de DSC do PVA e dos pellets do 2º fatorial.

Tabela 17 – Valores de temperatura de cristalização (T_c), temperatura de fusão (T_m) e da cristalinidade (X_c) obtidos por DSC para o PVA sem reticulante, e para os pellets do 2º fatorial.

Amostras	T_c (°C)	T_m (°C)	X_c (%)
PVA	103,32	186,34	75,14
1	75,44	164,42	48,93
2	82,64	171,27	64,45
3	80,53	154,46	54,59
4	80,14	186,34	62,14
5	72,03	167,32	45,77
6	77,23	167,01	53,56
7	84,86	170,85	66,12
8	79,16	169,67	69,13

Figura 108 – Curvas de DSC do PVA e dos pellets com e sem o ácido glioxílico.

Tabela 18 – Valores de temperatura de cristalização (T_c), temperatura de fusão (T_m) e da cristalinidade (X_c) obtidos por DSC para o PVA sem reticulante, e para os pellets com e sem o ácido glioxílico.

Amostras	T_c (°C)	T_m (°C)	X_c (%)
PVA	103,32	186,34	75,14
7 do 1º Fatorial	84,86	170,85	66,12
8 do 2º Fatorial	79,16	169,67	69,13
Branco 1	79,98	165,86	70,29
Branco 2	76,63	172,25	66,86

Figura 109 – Curvas de DSC dos PVAs e dos pellets dos PVAs diferentes.

Tabela 19 – Valores de temperatura de cristalização (T_c), temperatura de fusão (T_m) e da cristalinidade (X_c) obtidos por DSC para os PVAs e para os pellets com os PVAs diferentes.

Amostras	T_c (°C)	T_m (°C)	X_c (%)
PVA 26-88	128,08	183,74	85,21
PVA 40-88	103,32	186,34	75,14
PVA 110-99	163,75	169,48	79,48
PVGA	98,29	173,27	69,38
Pellet do PVA 26-88	89,64	165,71	35,18
Pellet do PVA 40-88	83,28	164,67	42,26
Pellet do PVA 110-99	79,63	168,62	47,16
Pellet do PVGA	63,82	172,81	50,52

No 1º fatorial a menor temperatura de fusão e de cristalização, além da taxa de cristalinidade foi da formulação 4, com as outras (assim como no 2º fatorial) tendo apresentado temperaturas de fusão e de cristalização, além da taxa de cristalinidade entre 40 e 70 %. A formulação 7 do 1º fatorial e o branco tiveram aproximadamente a mesma temperatura de fusão (TAB. 18), variando apenas no fluxo de calor, com o branco 1 demorando mais para fundir. O mesmo aconteceu com a formulação 8 do 2º fatorial e com o branco 2 que também tiveram temperatura de fusão próximas, com o branco 2 demorando mais tempo para fundir. Nos pellets com PVAs diferentes, a maior temperatura de fusão foi a do PVGA (≈ 175 °C), devido a maior quantidade de ácido glioxílico em sua composição do que os pellets com os outros tipos de PVAs, seguido do PVA 110-99, do PVA 26-88 e do PVA 40-88. A T_m do PVA 26-88 e do PVA 40-88 foram praticamente iguais devido ao mesmo grau de hidrólise de suas composições, sendo a do PVA 110-99 mais próxima do PVGA pelo seu alto grau de hidrólise e por ser o PVA usado para a composição do PVGA. Não houve alteração significativa nas temperaturas de fusão do PVA 110-99 puro em relação aos componentes das misturas ao ser usado para a obtenção dos pellets na sua forma pura ou como um polímero modificado na forma de PVGA, devido ao seu alto grau de hidrólise. Já os pellets de PVA 26-88 e PVA 40-88 apresentaram um decaimento na T_m de mais de 20 °C, devido a baixa viscosidade. Entre as misturas obtidas, os valores das temperaturas de cristalização e de cristalinidade dos pellets

apresentaram diferenças significativas, devido as diferentes formulações nas proporções dos materiais nos fatoriais e também dos diferentes PVAs, mas ficando todos abaixo dos PVAs puros, contatando-se assim que o PVA ao ser misturado com outros materiais, perde cristalinidade e apresenta diminuição na sua T_c e T_m .

5.2.7. Compressão das Misturas Extrudadas

As FIG. 110, 111, 112 e 113 mostram as curvas de tensão x deformação dos pellets extrudados, sendo calculado o módulo de Young com os resultados estando nas TAB. 20, 21, 22 e 23. Foi considerada a compressão máxima o valor de deformação de 100 %.

Figura 110 – Curvas de tensão x deformação das pastilhas do 1º fatorial.

Tabela 20 – Valores de tensão e alongamento na ruptura e módulo a 20% das pastilhas do 1º fatorial extrudado.

1º Fatorial	Tensão Máxima (MPa)	Deformação Máxima(%)	Módulo a 20 % (MPa)
1	1,82 ± 0,76	89,56 ± 2,62	2,04 ± 0,39
2	1,92 ± 0,96	74,62 ± 3,53	2,57 ± 0,84
3	1,82 ± 0,83	80,49 ± 6,44	2,27 ± 0,72
4	1,83 ± 1,16	88,33 ± 2,35	2,07 ± 0,68
5	1,82 ± 0,68	79,25 ± 4,38	2,29 ± 0,53
6	1,82 ± 1,07	83,69 ± 8,23	2,17 ± 0,68
7	0,96 ± 0,87	99,87 ± 9,64	0,96 ± 0,36
8	1,78 ± 1,14	99,87 ± 8,27	1,82 ± 0,97

Figura 111 – Curvas de tensão x deformação das pastilhas do 2º fatorial.

Tabela 21 – Valores de tensão e alongamento na ruptura e módulo a 20 % das pastilhas do 2º fatorial extrudado.

2º Fatorial	Tensão Máxima (MPa)	Deformação Máxima (%)	Módulo a 20 % (MPa)
1	1,82 ± 0,76	89,56 ± 2,62	2,04 ± 0,39
2	1,83 ± 0,94	71,07 ± 3,56	2,57 ± 0,47
3	1,82 ± 0,83	80,49 ± 6,44	2,27 ± 0,72
4	1,83 ± 0,73	71,96 ± 7,56	2,53 ± 0,48
5	1,82 ± 0,68	79,25 ± 4,38	2,29 ± 0,68
6	1,83 ± 0,98	71,96 ± 5,25	2,54 ± 0,85
7	0,96 ± 0,87	99,87 ± 9,64	0,96 ± 0,36
8	1,05 ± 0,53	99,87 ± 8,34	1,05 ± 0,75

Figura 112 – Curvas de tensão x deformação das pastilhas dos pellets com e sem o ácido glicólico.

Tabela 22 – Valores de tensão e alongamento na ruptura e módulo a 20% das amostras extrudadas com e sem o ácido glioxílico.

Branco	Tensão Máxima (MPa)	Deformação Máxima(%)	Módulo a 20 % (MPa)
Branco 1	$1,83 \pm 0,75$	$71,63 \pm 7,46$	$2,54 \pm 0,48$
Branco 2	$1,69 \pm 0,54$	$99,87 \pm 8,32$	$1,69 \pm 0,75$
7 do 1º fatorial	$0,95 \pm 0,87$	$99,87 \pm 9,64$	$0,96 \pm 0,36$
8 do 2º fatorial	$1,05 \pm 0,53$	$99,87 \pm 8,36$	$1,07 \pm 0,92$

Figura 113 – Curvas de tensão x deformação das pastilhas com PVAs diferentes.

Tabela 23 – Valores de tensão e alongamento na ruptura e módulo a 20% das amostras extrudadas com PVAs diferentes.

Tipos de PVA	Tensão Máxima (MPa)	Deformação Máxima(%)	Módulo a 20 % (MPa)
PVA 26-88	1,93 ± 0,74	67,24 ± 4,73	2,84 ± 0,58
PVA 40-88	1,91 ± 0,96	58,75 ± 6,34	3,26 ± 0,85
PVA 110-99	1,91 ± 0,83	78,26 ± 8,66	2,46 ± 0,95
PVGA	1,92 ± 0,58	99,79 ± 9,24	1,92 ± 0,47

Todos os pellets apresentaram boa flexibilidade de compressão, aguentando altas cargas de pressão sem quebrar as suas ligações químicas, ficando todos com valores de compressão acima de 50 %. Estes foram alcançados devido aos plastificantes utilizados, com boa flexibilidade mesmo nas formulações que tinham a quantidade mínima. A mistura de glicerina, com PEG 400 e água de torneira mostrou-se eficaz, sendo capaz de facilitar a passagem dos diferentes pellets pela extrusora dupla rosca, a uma temperatura relativamente baixa, em comparação com outros polímeros sintéticos. Na análise com os PVAs diferentes, o PVGA foi o que comprimiu mais, seguido do PVA 110-99, do PVA 26-88 e do PVA 40-88. Assim, este demonstrou ótima resistência às cargas aplicadas, mantendo as suas ligações estáveis e sendo o mais ideal para ser aterrado no solo para agir na liquefação das raízes das plantas.

5.2.8. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das Misturas Extrudadas

Nessa seção estão os MEVs dos pellets obtidos, tendo sido feitos com amostras recolhidas da parte frontal e lateral dos mesmos para melhor visualização dos poros. Foi feita essa caracterização nos brancos (formulações sem o agente reticulante, ou seja, sem o ácido glioxílico) mostrados nas FIG. 114 e 115, e nas formulações com diferentes tipos de PVAs, mostrados nas FIG. 116, 117, 118 e 119.

Figura 114 – Microscopia eletrônica de varredura do pellet Branco 1, sendo (A) frontal e a (B) lateral.

O branco 1 mostrou boa plastificação e uniformização em toda a extensão de seu pellet tanto na parte frontal quanto na lateral, mas com pouca reticulação e poros que a escala de aumento em 100 vezes não captou.

Figura 115 – Microscopia eletrônica de varredura do pellet Branco 2, sendo (A) frontal e (B) lateral.

O branco 2 apresentou grandes poros tanto na parte frontal quanto na lateral de seu pellet, igual ao branco 1.

Figura 116 – Microscopia eletrônica de varredura do pellet com o PVA 26-88, sendo (A) frontal e (B) lateral.

Figura 117 – Microscopia eletrônica de varredura do pellet com o PVA 40-88, sendo (A) frontal e (B) lateral.

Figura 118 – Microscopia eletrônica de varredura do pellet com o PVA 110-99, sendo (A) frontal e (B) lateral.

Figura 119 – Microscopia eletrônica de varredura do pellet com o PVGA, sendo (A) frontal e (B) lateral.

Os MEVs dos PVA 26-88 e PVA 40-88 apresentaram boa porosidade em toda a extensão da parte lateral, sendo parcialmente poroso na parte frontal e ficando bem estreitos, representando à boa reticulação que tiveram e não impedindo que alcançassem altos valores de intumescimento. No pellet com PVA 110-99, a porosidade foi menor que a dos PVAs anteriores, apresentando poros grandes na imagem lateral, com a imagem frontal estando bem uniforme por ter sido o pellet que alcançou a maior reticulação. O PVGA apresentou poros maiores, tanto na imagem frontal quanto na lateral, com as partes brancas na imagem frontal sendo do PVGA que não fundiu no processo de extrusão. Devido aos grandes poros, apresentou boa reticulação e intumescimento, reagindo bem ao ser misturado com os outros componentes do pellet. Em todos os pellets extrudados, os componentes das misturas reagiram bem entre eles, dando origem a um novo SAP.

5.2.9. Biodegradação por Perda de Massa dos Pellets com PVAs diferentes

A FIG. 120 mostra as curvas de biodegradação dos pellets com PVAs diferentes no período total de 180 dias.

Figura 120 – Biodegradação por perda de massa dos pellets com PVAs diferentes.

As pastilhas obtidas a partir dos pellets dos PVAs diferentes apresentaram perda de massa semelhante nos primeiros dias, devido à biodegradação do amido e dos plastificantes, como a glicerina que pode ter atraído os micro-organismos para as pastilhas. A partir do décimo quinto dia, as pastilhas apresentaram perda de massa característica do PVA, diferenciando-se devido ao nível de reticulação que os pellets alcançaram. De acordo com a FIG. 60, os que alcançaram maiores valores de fração gel foram os que biodegradaram menos. Com isso, o PVGA biodegradou com maior facilidade, seguido do PVA 26-88, do PVA 40-88 e do PVA 110-99, com

este último alcançando reticulação próxima a 57 %. Mas devido ao desvio padrão dos dados obtidos de fração gel e também dos de biodegradação, pelas análises terem sido feitas em triplicata, os valores de biodegradação ficaram próximos. Pelos resultados, foi constatado que o SAP de PVA com o amido é biodegradável ^{111, 117}.

6. CONCLUSÃO

Neste trabalho foi obtido um novo SAP totalmente biodegradável de PVA com amido da mandioca. As reticulações das soluções desses polímeros somente por casting com glutaraldeído e somente por irradiação com raios gama alcançaram ótimos valores, sendo as soluções com o glutaraldeído as que reticularam mais. Os testes de intumescimento mostraram as boas propriedades de retenção de líquido das blendas, com os hidrogéis somente irradiados intumescendo mais. Nos ATR (FT-IR) foram identificadas as bandas de estiramento O-C-O do acetal do glutaraldeído, por reticular com os grupos -OH dos dois polímeros. Os testes de TG demonstraram que os hidrogéis com glutaraldeído degradam mais rápido que os irradiados por raios gama, devido às duas formas de reticulação serem diferentes. Pelo DSC foi analisado que a irradiação por raios gama alterou mais a temperatura de fusão do PVA do que o glutaraldeído, pela sua reticulação ser pelos carbonos das cadeias principais dos polímeros e também por degradar a maior parte do amido, quebrando as suas cadeias e reticulando somente com os carbonos do PVA. As imagens de MEV mostraram a boa uniformidade dos dois hidrogéis que apresentaram poros pequenos, sendo as duas formas de reticulação viáveis para a obtenção do SAP, tornando necessário apenas aplicar uma dose de raios gama que não degrade as moléculas de amido. Mas, para a produção em larga escala, a extrusão reativa por extrusora dupla rosca é a mais apropriada por criar pellets das misturas rapidamente, levando apenas o tempo em que passam pelas duas roscas.

Na extrusão reativa, os fatoriais para a fração gel foram eficazes mostrando a influência dos vários componentes das misturas na reticulação, sendo o glutaraldeído o fator determinante. Ao ser inserido nas misturas o ácido glioxílico, os valores de intumescimento aumentaram consideravelmente, constatado no ATR (FT-IR) pela banda de estiramento da carbonila. Os testes de reversibilidade mostrou que os pellets intumescem como um SAP cerca de seis vezes em diversos solventes com diferentes pH, sendo os pellets com o PVA 40-88 os que apresentaram maiores valores de intumescimento, seguido do PVA 26-88, do PVA 110-99 e do PVGA. Na compressão foi observada a ótima flexibilidade dos pellets devido aos plastificantes utilizados, aguentando altas cargas de pressão em sua estrutura. OS MEVs mostraram a uniformidade das blendas, devido à boa

interatividade dos componentes das misturas, formando ótimos poros que proporcionaram ótimos valores de reticulação e intumescimento. Com os testes de biodegradação, foi observado que os aldeídos, os amidos e os plastificantes biodegradam rapidamente em relação ao PVA, com este apresentando biodegradação mais lenta.

Portanto, foi concluído que os SAPs a partir do PVA com o amido da mandioca é um ótimo candidato para a aplicação na agricultura e em regiões semiáridas, colaborando com a manutenção da fauna e da flora. Pode ajudar também na irrigação das plantas com a água das chuvas, economizando água e energia dos reservatórios, não prejudicando o solo.

7. PERSPECTIVAS FUTURAS

Com os SAPs obtidos, foi constatada a vasta exploração em que os mesmos podem ser submetidos para um melhor entendimento do polímero, sendo:

- Mudar as proporções de PVA e amido, verificando a influência dessas variações na fração gel e no intumescimento para os diferentes processos;
- Fazer irradiação por raios gama das blendas de PVA com amido em diferentes doses, observando a degradação do amido;
- Fazer extrusão com misturas usando PVGA obtidos a partir dos PVA 26-88 e do PVA 40-88, observando a alteração nas propriedades do polímero, também alterando a quantidade de ácido glioxílico, observando possíveis alterações nos valores de intumescimento;
- Fazer reversibilidade de intumescimento dos pellets parcialmente biodegradados, comparando com os não biodegradados para verificar a ocorrência de possíveis alterações em suas propriedades de SAP;
- Fazer testes diferentes de biodegradação dos pellets, como a biodegradação por emissão de CO₂ aberta e fechada; e
- Testar os pellets na agricultura, verificando o seu comportamento para a irrigação das plantas e para a absorção de líquido, estando aterrado em diferentes tipos de solos.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ROSA, F.; BORDADO, J. M.; CASTILHO, M. ***Polímeros superabsorventes, potencialidades e aplicações***. 2013. Disponível em: http://web.ist.utl.pt/~ist11038/compute/fitting/Ing98-DC_Quim8.pdf, acessado em 16 de agosto de 2013.

2. SILVA L. B. J. ***Novo hidrogel eletro, pH e termoresponsivo para aplicações em músculos artificiais e atuadores***. Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas), Universidade de Minas Gerais, Minas Gerais, 2007.

3. KARADAG, E. R.; ÜZUM, Ö. B.; SARAYADIN, D. Swelling equilibria and dye adsorption studies of chemically crosslinked superabsorbent acrylamide/maleic acid hydrogels. ***Eur. Polym. J.***, v. 38, p. 932-939, 2002.

4. Disponível em <http://quimicaverdeinfo.blogspot.com.br/2013/05/bio-sap-polimero-super-absorvente.html?m=1>, acessado em 15/08/2013, 08:00.

5. ZHENG, Y.; LI, P.; ZHANG, J.; WANG, A. Study on superabsorbent composite XVI. Synthesis, characterization and swelling behaviours of poly (sodium acrylate)/vermiculite superabsorbent composite. ***Eur. Polym. J.***, v. 43, p. 875-892, 2007.

6. BUCHHOLZ, F. L. ***Absorbency and superabsorbency***. John Wiley & Sons, New York, 1997 a.

7. PATEL, A.; MEQUANINT, K. ***Hydrogel biomaterials***. In: Biomedical Engineering - Frontiers and Challenges, Fazel-Rezai, R. (Ed.), InTech, cap. 14, 2011. Disponível em: <http://www.intechopen.com/books/biomedical-engineering-frontiers-and-challenges/hydrogel-biomaterials>, acessado em 28 de fevereiro de 2015.

8. SURI, S.; SCHMIDT, C. E. Photopatterned collagen-hyaluronic acid interpenetrating polymer network hydrogels. ***Act. Biomat.***, v. 5, p.2385-2397, 2009.

9. BUCHHOLZ, F. L. ***The structure and properties of superabsorbent polyacrylates***. John Wiley and Sons, New York, 1997 b.

10. MOHAN, Y. M.; MURTHY, P. S. K.; RAJU, K. M. Synthesis, characterization and effect of reaction parameters on swelling properties of acrylamide–sodium methacrylate superabsorbent copolymers. ***React. Poly.***, v. 63, p. 11-26, 2005.

11. **NORMA ABNT NBR 15448-1** – Embalagens plásticas degradáveis e/ou de fontes renováveis – Parte 1: Terminologia.

12. ***Biodegradação***. Editora Porto, 2013. Disponível em:
<[http://www.infopedia.pt/\\$biodegradacao](http://www.infopedia.pt/$biodegradacao)>, acessado em 23 de maio de 2013.

13. XU, X.; GUO, S. A. A study on morphological structure of low molecular weight PVC prepared by vibromilling degradation. ***Polym. Plast. Tech. and Eng.***, v.34, p.621-632, 1995.

14. HUANG, S. J.; EDELMAN, P. G. ***Degradable polymers: principles and applications***. Chapman & Hall, Londres, 1995.

15. HALLEY, P. F.; SMITH, R. Biodegradable polymers for industrial application. ***Woodh. Publish.***, Cambridge, 2005.

16. GUILBERT, S.; GONTARD, N. Agro-polymers for edible and biodegradable films: review of agricultural polymeric materials, physical and mechanical characteristics. In: HAN, J. H. ***Innov. Food Packag.***, Elsevier, p. 263-276, Londres, 2005.

17. MALI, S.; SAKANAKA, L. S.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M. V. E. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizer effect. ***Carbohydr. Polym.***, v. 60, p. 283-289, 2005.

18. MALI, S.; GROSSMANN, M.V.E; YAMASHITA, F. ***Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização***. Semina: Ciências Agrárias, v. 31, p. 137-156, 2010.

19. CHANDRA, R.; RUSTIGI, R. Biodegradation of maleated linear low-density polyethylene and starch blends. *Polym. Degrad. Stab.*, v. 56, p. 185-202, 1997.
20. BILCK, A. P.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Biodegradable mulch films for strawberry production. *Polym. Test.*, v. 29, p. 471-476, 2010.
21. MARIN, T.; MONTANUCCI, J. R. G.; BENASSI, M. T.; YAMASHITA, F. ***Embalagem ativa para alface americana (Lactuca sativa L.) minimamente processada***. Semina: Ciências Agrárias, v. 31, p. 653-660, 2010.
22. ROSIAK, J. M.; CLOUGH, R. C.; SHALAB, S. W. Hydrogel dressings. *Rad. Eff. Polym.*, Washington, 1991.
23. REZENDE, L. S. ***Efeito de incorporação de polímero hidroabsorvente na retenção de água de dois solos***. Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2000.
24. SILVA, L. F. L. S. ***Espectroscopias de espelho térmico e lente térmica aplicadas na determinação de propriedades termo-ópticas do polivinil álcool (PVA) com nanopartículas de beta-caroteno NPB e nanotubos de carbono NTC***. Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Pará, Belém, PA, 2013.
25. HORVATH J.; NAGY-UNGVARAI Z.; MULLER S. C. Interaction of poly(vinyl alcohol) with the belousov-zhabotinsky reaction mixture, *Chem. Phys.*, v. 3, p. 218-223, 2001.
26. S. K. SAXENA. Polyvinyl alcohol (PVA). *Chemical and Technical Assessment (CTA)*, v. 61, p. 3-7, 2004
27. SCHOLTEN M.; SELIFONOV S.; ZHOU N. ***Degradable superabsorbent polymers***. Patent No. WO2012006278A2, 5 jul. 2011, 12 jan. 2012.

28. HALLEY, P. F.; SMITH, R. Biodegradable Polymers for Industrial Application. **Wood. Publish.**, Cambridge, 2005.

29. CHIOU, B. S.; GLENN, G. M.; IMAM, S. H.; INGLESBY, M. K.; WOOD, D. F.; ORTS, W. J.; MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. **Natural fibers, biopolymers and biocomposites**. Starch Polymers: Chemistry, Engineering, and Novel Products, Boca Raton: Taylor & Francis, 2005.

30. BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. **Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes**. Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, 2011.

31. FISCER, H. R.; DE VLIEGER, J. J. **Biodegradable polymer blends and composites from renewable resources, starch-based nanocomposites using layered minerals**. John Wiley & Sons, New York, 2009.

32. Disponível em: <<http://acpo.org.br/campanhas/glutaraldeido/resumo.pdf>>, acessado em 09 de outubro de 2013.

33. NTP toxicology and carcinogenesis studies of glutaraldehyde (cas no. 111-30-8) in f344/n rats and b6c3f1 mice (inhalation studies). **Natl. Tox. Progr. Tech. Rep. Ser.**, v. 490, p. 1-234, 1999.

34. SPERLING, L. H. **Introduction to physical polymer science**. John Wiley & Sons, Hoboken, 2006.

35. GAUDIN, S.; LOURDIN, D.; LE BOTLAN, D.; ILARI, J. L.; COLONNA, P. Plasticisation and mobility in starch-sorbitol films. **J. Cer. Sci.**, v. 29, p. 273-284, 1999.

36. DA ROZ, A. L.; CARVALHO, A. J. F.; GANDINI, A.; CURVELO, A. A. S. The effect of plasticizers on thermoplastic starch compositions obtained by melt processing. **Carbohydr. Polym.**, v. 63, p. 417-424, 2006.

37. TALJA, R. A.; HELEN, H.; ROOS, Y. H.; JOUPPILA, K. Effect of various polyols and polyol contents on physical and mechanical properties of potato starch-based films. **Carbohydr. Polym.**, v. 67, p. 288-295, 2007.
38. ZULLO, R.; IANNACE, S. The effects of different starch sources and plasticizers on film blowing of thermoplastic starch: correlation among process, elongational properties and macromolecular structure. **Carbohydr. Polym.**, v. 77, p. 376-383, 2008.
39. MA, X. F.; YU, J. G.; MA, Y. B. Urea and formamide as a mixed plasticizer for thermoplastic starch. **Carbohydr. Polym.**, v. 60, p. 267-273, 2005.
40. MA, X. F.; YU, J. G.; WAN, J. J. Urea and ethanolamine as a mixed plasticizer for thermoplastic starch. **Carbohydr. Polym.**, 64, 267-273, 2006.
41. YANG, J. H.; YU, J. G.; MA, X. F. A novel plasticizer for the preparation of thermoplastic starch. **Chinese Chemical Letters**, v. 17, p. 133-136, 2006.
42. DAI, H.; CHANG, P. R.; YU, J.; MA, X. N. N-Bis (2-Hydroxyethyl) formamide as a new plasticizer for thermoplastic starch. **Starch-Starke**, v. 16, p. 529-535, 2009.
43. DAI, H.; CHANG, P. R.; YU, J.; MA, X. N. N-Bis (2-hydroxyethyl) formamide as a new plasticizer for thermoplastic starch. **Starch-Starke**, v. 60, p. 676-684, 2010.
44. HINDS, K. D.; KIM, S. W. Effects of PEG conjugation on insulin properties. **Adv. Dr. Deliv. Rev.**, v. 54, p. 505-530, 2002.
45. FERREIRA, A. O. **Guia prático de farmácia magistral**. Pharmabooks, terceira edição, São Paulo, 2008.
46. PAGLIARO M.; ROSSI M. **Future of glycerol, chap.1. Glycerol: properties and production**. Second Edition, 2010. Disponível em:
<<http://www.rsc.org/ebooks/archive/free/BK9781849730464/BK9781849730464-00001.pdf>>, acessado em 14 de fevereiro de 2016.

47. MACHADO, A. C. H. R. **Desenvolvimento e avaliação da incorporação e liberação de óleo de açaí em hidrogéis de poli (N-vinil-2-pirrolidona)**. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, 2010.
48. RAHMAN, W. A. W. A.; SIN, L. T.; RAHMAT, A. R.; SAMAD, A. A. Thermal behavior and interactions of cassava starch filled with glycerol plasticized polyvinyl alcohol blends. **Carbohydr. Polym.**, v. 81, p. 805-810, 2010.
49. SIN, L. T.; RAHMAN, W. A. W. A.; RAHMAT, A. R.; MORAD, N. A.; SALLEH, M. S. N. Specific heats of neat and glycerol plasticized polyvinyl alcohol. **Pert. J. Sci. Tech.**, v. 18, n. 2, p. 387-391, 2010.
50. SIN, L. T.; RAHMAN, W. A. W. A.; RAHMAT, A. R.; MORAD, N. A.; SALLEH, M. S. N. A study of specific heat capacity functions of polyvinyl alcohol-cassava starch blends. **Intern. J. Therm.**, v. 31, p. 525-534, 2010.
51. JANG, J.; LEE, D. K. Plasticizer effect on the melting and crystallization behavior of polyvinyl alcohol. **Polym.**, v.44, p. 8139-8146, 2003.
52. ZHIQIANG, L.; YI, F.; XIAOU-SU, Y. Thermoplastic starch/PVAL compounds: preparation, processing and properties. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 74, p. 2667-2673, 1999.
53. SIN, L. T.; RAHMAN, W. A. W. A.; RAHMAT, A. R.; SAMAD, A. A. Computational modeling and experimental infrared spectroscopy of hydrogen bonding interactions in polyvinyl alcohol-starch blends. **Polym.**, v. 51, p. 1206-1211, 2010.
54. AQUINO, K. A. S. **Sterilization by gamma irradiation, gamma radiation**. InTech, 2012. Disponível em:
<<http://www.intechopen.com/books/gammaradiation/sterilization-by-gamma-irradiation>>, acessado em 23 de janeiro de 2016.

55. Disponível em:

<www.ciflorestas.com.br/download.php?tabela=documentos&id=846>, acessado em 16 de outubro de 2013.

56. BRANT, A. J. C. ***Preparação e caracterização de hidrogéis a partir de misturas de soluções de quitosana e poli (N-vinil-2-pirrolidona)***. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

57. **ASTM G 160-03** – Standard practice for evaluating microbial susceptibility of nonmetallic materials by laboratory soil burial.

58. CHAPIRO, A. ***Radiation chemistry of polymeric systems***. John Wiley & Sons, New York, 1962.

59. SPINKS, J. W. T.; WOODS, R. J. ***An introduction to radiation chemistry***. First edition, John Wiley & Sons, New York, 1964.

60. GUEVEN, O. An overview of current development in applied radiation chemistry of polymers in advances in radiation chemistry of polymers. IAEA – International Atomic Energy Agency (***IAEA-TECDOC-1420***), Vienna, 2004.

61. DORATI, R.; COLONA, C.; TOMASI, C.; GENTA, I.; MODENA, T.; FAUCITANO, A.; BUTTAFAVA, A.; CONTI, B. Y-irradiation of PEGd, IPLA and PEG-PLGA multiblock copolymers: II. Effect of oxygen and EPR investigation. ***AAPS Pharm. Sci. Tech.***, v. 9, n.4, p. 1110-1118, 2008.

62. SHIN, H. S.; YANG, H. J.; KIM, S. B.; LEEB, M. S. Mechanism of growth of colloidal silver nanoparticles stabilized by polyvinyl pyrrolidone in γ -irradiated silver nitrate solution. ***J. Coll. Interf. Sci.***, v. 274, p. 89-94, 2004.

63. BELONI, J. Nucleation, growth and properties of nanoclusters studied by radiation chemistry application to catalysis. ***Catalysis Today***, v. 113, p.141-156, 2006.

64. JOVANOVIĆ, Ž.; RADOSAVLJEVIĆ, A.; SILJEGOVIĆ, M.; BIBIĆ, N.; MISKOVIĆ-STANKIĆ, V.; KACAREVIĆ-POPOVIĆ, Z. Structural and optical characteristics of silver/poly (N-vinyl-2-pyrrolidone) nanosystems synthesized by γ -irradiation. ***Radiat. Phys. Chem.***, v. 81, n. 11, p. 1720-1728, 2012.
65. SHEIKH, N.; AKHAVAN, A.; KASSAEE, M. Z. Synthesis of antibacterial silver nanoparticles by γ -irradiation. ***Phys. Eng.***, v. 42, p.132-135, 2009.
66. HILL, D. J. T.; WHITTAKER, S. K. ***Radiation chemistry of polymers in encyclopedia of polymer science and technology***. John Wiley & Sons, New York, 2005.
67. CHAPIRO, A. ***Radiation Chemistry of Polymeric Systems***. John Wiley & Sons, New York, 1962.
68. SPINKS, J. W. T.; WOODS, R. J. ***An introduction to radiation chemistry***. Third edition, John Wiley & Sons, New York, 1990.
69. LUGÃO, A. B.; MALMONGE, S. M. Use of radiation in the production of hydrogels. ***Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.***, v.185, p. 37-42, 2001.
70. NIJENHUIS, K. T. E. Thermoreversible networks. Viscoelastic properties and structure of gels. ***Adv. Polym. Sci.***, cap.3, v. 130, p.37, Ed. Springer, 1997.
71. ROSIAK, J. M.; ULANSKI, P.; PALEWSKI, L. A.; YOSHII, F.; MAKUUCHI, K. Radiation formation of hydrogels for biomedical purposes, some remarks and comments. ***Radiat. Phys. Chem.***, v. 46, n. 2, 161-168, 1995.
72. GHALI, Y.; IBRAHIM, N.; AZIZ, H. Modification of corn starch and fine flour by acid and gamma irradiation. Part 1. Chemical investigation of the modified product. ***Starch/Starke***, v.31, p. 325-328, 1979.

73. RAFFI, J.; AGNEL, J. P.; THIERY, C. J.; FRÉJAVILLE, C. M.; SAINT-LEBE, L. Study of gamma irradiated starches derived from different foodstuffs. **J. Agric. Food Chem.**, v.29, p.1227-1232, 1981.
74. HAYASHI, T.; AOKI, S. Accumulation of sucrose in gamma-irradiated sweet potato roots. **J. Agric. Food Chem.**, v.33, p. 14-17, 1985.
75. CIESLA, K.; ELIASSON, A. Influence of gamma radiation on potato starch gelatinization studied by differential scanning calorimetry. **Rad. Phys. Chem.**, v.64, p.137-148, 2002.
76. KONG, X.; KASAPIS, S.; BAO, J.; CORKE, H. Effect of gamma Irradiation on the thermal and rheological properties of grain amaranth starch. **Rad. Phys. Chem.**, v. 78, p.954-960, 2009.
77. OLIVEIRA, L. M.; ARAUJO, E. S. ; GUEDES, S. M. L. Gamma irradiation effects on poly (hydroxybutyrate). **Polym. Degrad. Stab.**, v.91, p. 2157-2162, 2006.
78. GOODSHIP, V. Polyvinyl alcohol: materials, processing and applications. **Shrewsbury: smithers rapra press**, 2009.
79. RAHMAT, A. R.; RAHMAN, W. A.; SIN. L. T.; YUSSUF, A. A. Approaches to improve compatibility of starch filled polymer system: a review. **Mater. Sci. Eng. C.**, v. 29, p. 2370-2377, 2009.
80. TANG, X.; ALAVI, S. Recent advances in starch, polyvinyl alcohol based polymer blends, nanocomposites and their biodegradability. **Carbohydr. Polym.**, v. 85, p. 7-16, 2011.
81. TSUCHIYA, Y.; SUMI, K. Thermal decomposition products of poly (vinyl alcohol). **J. Polym. Sci.**, v. 7, p. 3151-3158, 1969.

82. BASTIOLI, C; BELLOTI, V.; DEL TREDICI, G.; PONTI, R. **Method of producing plasticized polyvinyl alcohol and its use for preparation of starch-based biodegradable thermoplastic compositions**. US patent No. 5,462, 981, 1995.
83. NUNO, A. C. **Utilização de polímeros superabsorventes no combate à desertificação**. 2013. Disponível em:
<http://nurlink.sapo.pt/Investigacao/Projectos/content/Utilizacao-de-polimeros-superabsorventes-no-combate-a-Desertificacao?bl=1>>, acessado em 16 de agosto de 2013.
84. XANTHOS, M. **Reactive extrusion – principles and practice**. Hanser, Munich, 1992.
85. MANRICH, S. **Processamento de termoplásticos: rosca única, extrusão, matrizes, injeção e moldes**. Artliber Editora, São Paulo, 2005.
86. CRIPPA, A. **Estudo do desempenho de filmes multicamadas em embalagens termoformadas**. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais), Universidade do Paraná, Curitiba, 2006.
87. TODD, D. B. **Plastics compounding: equipment and processing**. Carl Hanser Verlag, Munich, 1998.
88. WILDI, R. H.; MAIER, C. **Understanding compounding**. Carl Hanser Verlag, Munich, 1998.
89. GALICIA-GARCIA, T.; MARTÍNEZ-BUSTOS, F.; JIMÉNES-AREVALO, O.; MARTÍNEZ, A. B.; IBARRA-GÓMEZ, R.; GAYTÁN-MARTÍNEZ, M.; MENDOZA-DUARTE, M. Thermal and microestructural characterization of biodegradable films prepared by extrusion-calendering process. **Carbohy. Polym.**, v. 83, p. 254-361, 2011.

90. MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; HINRICHEN, G. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: an overview. *Macromolec. Mater. Eng.*, v. 277, n. 1, p. 1-24, 2000.
91. LIU, J. K.; WANG, N.; WU, X. S. Poly (vinyl alcohol) nanoparticles prepared by freezing-thawing process for protein/peptide drug delivery. *J. Control. Rel.*, v. 56, p. 117-126, 1998.
92. VILPOUX, O.; AVÉROUS, L. *Plásticos baseados em amido*. ONG Raízes e Fundação Cargill, São Paulo, 2003.
93. LIU, Z.; DONG, M.; JIANG, M.; TONG, J.; ZHOU, J. Post-crosslinking modification of thermoplastic starch/PVA blend films by using sodium hexametaphosphate. *Carbohy. Polym.*, v. 89, p. 473-477, 2012.
94. DAVIDSON, V. J.; PATON, D.; DIOSADY, L. L.; LAROCQUE, G. Degradation of weat starch in a single screw extruder: characteristics of extruded starch polymers. *J. Food Sci.*, v. 49, p. 453-458, 1984.
95. WEN, L. F.; RODIS, O.; WASSERMAN, B. P. Starch fragmentation and protein insolubilization during twin-screw extrusion of corn meal. *Cereal Chem.*, v. 67, p. 268-275, 1990.
96. AVEROUS, L.; BOQUILLON, N. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours, *Carbohy. Polym.*, v. 56, p. 111-122, 2004.
97. MULLER, C. M. O.; YAMASHITA, F.; LAURINDO, J. B. Evaluation of the effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. *Carbohy. Polym.*, v. 72, p. 82-87, 2008.

98. AMASS, W.; AMASS, A.; TIGHE, B. A review of biodegradable polymers: uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies. *Polym. Int.*, v.47, p.89, 1998.

99. FLEMMING, H. C. Relevance of biofilms for the biodeterioration of surfaces of polymeric materials. *Polym. Degrad. Stab.*, v.59, p.309, 1998.

100. XU, X.; GUO, S. A. A study on morphological structure of low molecular weight PVC prepared by vibromilling degradation. *Polym.-Plastic. Tech. Eng.*, v.34, p.621-632, 1995.

101. PACI, M.; LA MANTIA, F. P. Influence of small amounts of polyvinylchloride on the recycling of polyethyleneterephthalate. *Polym. Degr. and Stab.*, v.63, p.11-14, 1999.

102. LANGER, R.; KOHN, J. *Bioresorbable and bioerodible materials*. In: *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine*", Academic Press, p. 64-73, 1996.

103. COURY, A. J.; LEVY, R. J.; MCMILLIN, C. R.; PATHAK, Y.; RATNER, B. D.; SHOEN, F. J.; WILLIAMS, D. F.; WILLIAMS, R. L. *Degradation of materials in the biological environment*. In: *Biomaterials science: An introduction to materials in medicine*. Academic Press, p. 243-260, 1996.

104. GILDING, D. K. *Biodegradable polymers*. In: *Biocompatibility of clinical implants materials*. CRC press, p. 210-228, 1981.

105. HUANG, S. E.; EDELMAN, P. *An overview of biodegradable polymers and biodegradation of polymer*. In: *Degradable polymers: principles and applications*. Chapman and Hall, Londres, 1995.

106. AMINABHAVI, T. M.; BALUNDGY, R. H.; CASSIDY, P. E. A review on biodegradable plastics. *Polym.-Plast. Tech. Eng.*, v. 29, p. 235-262, 1990.

107. LI, S.; VERT, M. **Biodegradation of aliphatic polyester**. In: degradable polymers: principles and applications, Chapman and Hall, p. 43-76, Londres, 1995.
108. KULSHRESHTHA, A. K., **Chemical degradation**. In: handbook of polymer degradation. Marcel Dekker, p. 55-94, 1990.
109. HELLER, J. **Drug Delivery Systems**. In: Biomaterials science: an introduction to materials in medicine. Academic press, p. 346-356, 1996.
110. LANGER, R.; CIMA, L.; TAMADA, J.; WINTERMANTEL, E. **Future directions in biomaterials**. Biomaterials, v. 11, p. 738-745, 1990.
111. MAYER, J. M.; KAPLAN, D. L. **Biodegradable materials: balancing degradability and performance**. Trip, v. 2, p. 227-234, 1994.
112. LYMAN, D. **Polymers**. In: handbook of biomaterials evaluation, p. 37-49, 1998.
113. HUANG, S.; EDELMAN, P. An overview of biodegradable polymers and biodegradation of polymers. In: Degradable Polymers: Principles and Applications. Chapman and Hall, p. 18-28, 1995.
114. HAYASHI, T. **Biodegradable polymers for biomedical uses**. Progress in polym. Sci., v. 19, p. 663-702, 1994.
115. KIRIKOU, I.; BRIASSOULIS, D. Biodegradation of agricultural plastics films: a critical review. **J. Polym. Environ.**, v. 15, n. 2, p. 125-150, 2007.
116. SHIMAO, M. Biodegradation of plastics. **Current opinion in biotechnology**, v. 12, p. 242-247, 2001.
117. MAO, L; IMAM, S.; GORDON, S.; CINELLI, P.; CHIELLINE, E. Extruded corn starch-glycerol-polyvinyl alcohol blends: mechanical properties morphology, and biodegradability. **J. Polym. Environ.**, v. 8, n. 4, p. 205-211, 2000.

118. CHEN, L.; IMAM, S. H.; GORDON, S. H.; GREENE, R. V. Starch-polyvinyl alcohol crosslinked film-performance and biodegradation. **J. Environ. Polym. Degr.**, v. 5, n. 2, p. 111-117, 1997.
119. CHIELLINI, E.; CORTI, A.; SOLARO, R. Biodegradation of poly (vinyl alcohol) based blown films under different environmental conditions. **Polym. Degr. Stab.**, v. 64, p. 305-312, 1999.
120. SOLARO, R.; CORTI, A.; CHIELLINI, E. Biodegradation of poly (vinyl alcohol) with different molecular weights and degree of hydrolysis. **Polym. Adv. Tech.**, v.11, p. 873-878, 2000.
121. CALBO, A. G.; SILVA, W. L. C. **Sistemas para manejo de irrigação, fundamentos, aplicações e desenvolvimentos**. P. 97, Embrapa Hortaliças, Brasília, 2005.
122. Encyclopedia of Polymer Science & Technology. John Wiley & Sons, v. 14, p. 149-199, New York, 1969.
123. MANSUR H. S.; SADAHIRA C. M.; SOUZA A. N.; MANSUR A. A. P. FTIR spectroscopy characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde. **Science Direct**, 2007.
124. ZHAI M.; FUMIO YOSHII; KUME T.; HASHIM K. Syntheses of PVA/starch grafted hydrogels by irradiation. **Carbohydr. Polym.**, v. 50, p. 295-303, 2002.