Desenvolvimento de Blendas Poliméricas de Zeína e Amido de Milho

Elisângela Corradini

USP/IFSC/SBI

8-2-001571

Tese apresentada à Área
Interunidades em Ciência e
Engenharia de Materiais, da
Universidade de São Paulo,
para obtenção do título de
Doutor em Ciências e
Engenharia de Materiais.

Orientador: Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso

São Carlos – 2004

Corradini, Elisângela

**“Desenvolvimento de Blendas Poliméricas de Zeína e Amido de Milho” /
Elisângela Corradini – São Carlos, 2004**

**Tese (Doutorado) – Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais da
Universidade de São Paulo, 2004 – páginas: 114**

Área: Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso

**1. Blendas poliméricas; 2. Polímeros naturais, 3. Biodegradação, 4. Propriedades
mecânicas, 5. Propriedades térmicas.**

1. Título

Universidade de São Paulo

Ciência e Engenharia de Materiais

Caixa Postal 369 - 13560-970 - São Carlos, SP - Fone (16) 273-9589 - Fax (16) 273-0777

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE ELISANGELA CORRADINI APRESENTADA À ÁREA INTERUNIDADES CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 26-01-2004.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso (Orientador e Presidente) – EMBRAPA

Profa. Dra. Lúcia Helena Innocentini Mei – UNICAMP

Profa. Dra. Agnieszka Joanna Pawlicka Maule – IQSC-USP

Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira de Souza – UFSCar

Prof. Dr. Antônio Aprígio da Silva Curvelo – IQSC-USP

"Pensamos demasiadamente e sentimos muito pouco. Necessitamos mais de humildade que de máquinas. Mais de bondade e ternura que de inteligência. Sem isso, a vida se tornará violenta e tudo se perderá." (Charles Chaplin)

Dedico este trabalho:

A Deus,

Que trabalha desde a criação do mundo.

Que amou o mundo de tal maneira que deu Seu Filho Unigênito, para que todo

aquele que Nele crê não pereça, mas tenha a vida eterna.

Que pode fazer muito mais do que pedimos ou pensamos, conforme o Seu poder.

Que era, que é e que será.

Aos meus avós,

Que sempre foram exemplos de coragem e honestidade para minha vida.

Aos meus pais,

Que sempre mostraram dedicação, amor e por tudo que fizeram por mim.

Aos meus irmãos,

Que sempre me compreenderam e apoiaram-me com amor e carinho.

Aos meus queridos sobrinhos,

Que me ensinam a olhar a vida com mais entusiasmo e alegria.

Aos meus familiares e amigos

Que sempre estarão no meu coração, mesmo que o tempo e a distância digam não.

AGRADECIMENTOS

Algumas pessoas fizeram parte dessa conquista e a elas gostaria de expressar meus sinceros agradecimentos:

✧ Ao Dr. Luiz H.C. Mattoso pela orientação eficiente, encorajamento e confiança.

✧ Ao prof. Dr. Antonio A.S. Curvelo e ao Dr. Antonio F. de Carvalho, pela valiosa colaboração, discussões e sugestões.

✧ Ao prof. Dr. Derval dos Santos Rosa da Universidade São Francisco pela valiosa colaboração e também à Maria Regina Calil, Cristina G. F. Guedes e José A. Batista pela ajuda na realização dos ensaios de biodegradação.

✧ À prof. Dr^a Elisabete Frolini, pelas discussões e sugestões.

✧ Aos técnicos da Embrapa: Godoi, Jorge, Gilmar, Renê e Ferrazini pela presteza e valiosa ajuda em resolver vários problemas técnicos.

✧ Às secretárias da Embrapa: Ana Maria e Alessandra pelo boa vontade e solicitude em seus serviços.

✧ Ao Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar, especialmente aos professores Dr. Agnelli, Elias Hage e ao Mário.

✧ Ao Departamento de Química da USP pela utilização dos aparelhos de análise térmica.

✧ À Corn Products, na pessoa do Sr. Agapito pela doação das amostras de amido.

✧ Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, pela oportunidade e apoio institucional.

✧ À Fundação de Amparo à pesquisa (FAPESP) pelo apoio financeiro que permitiu a concretização deste projeto.

✧ Aos colegas de trabalho, Eliton, Maria Alice, Alessandra, Luís Carlos pelas discussões, sugestões e pela convivência amiga.

✧ À professora Dr^a Ana Adelina pelo incentivo e pelo apoio espiritual nas horas mais difíceis.

✧ Ao Kleber, Douglas, Lúcia, e Hueder pelo companheirismo nos primeiros períodos aqui em São Carlos.

✧ À Claudia, Gi e aos amigos e irmãos da Comunidade Evangélica Missionária pelo carinho e pela convivência fraterna.

✧ À Marcilene, Milena, Nelson e a todos amigos e colegas da Embrapa com os quais tive oportunidade de dividir bons momentos.

✧ A todos aqueles, que de alguma forma contribuíram para a minha formação científica e para a realização deste trabalho sem as quais este sonho não se tornaria real.

✧ A Deus, a minha gratidão por esta oportunidade especial em minha vida, pelo amor e por sua presença constante durante este período.

SUMÁRIO.....	i
LISTA DE FIGURAS.....	iv
LISTA DE TABELAS.....	xi
RESUMO.....	xii
ABSTRACT.....	xiii
I. INTRODUÇÃO.....	1
II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 Materiais Biodegradáveis.....	5
2.1.1 Definições.....	7
2.1.2 Avaliação da Biodegradação de Polímeros.....	7
2.1.3 Tipos de Polímeros Biodegradáveis.....	9
2.1.3.1 Amido	11
2.1.3.1.1 Composição e Estrutura.....	11
2.1.3.1.2 Transições de Fase do Amido.....	15
2.1.3.1.3 Amido Termoplástico.....	16
2.1.3.1.3 Algumas Aplicações do Amido.....	18
2.1.3.2 Zeína.....	19
2.1.3.2.1 Composição e Estrutura.....	19
2.1.3.3 Solubilidade e Reatividade Química.....	23
2.1.3.4 Termoplasticidade.....	23
2.1.3.5 Algumas Aplicações da Zeína.....	24

2.2 Blendas Poliméricas.....	26
2.2.1 Métodos de Preparação de Blendas Poliméricas.....	26
2.2.2 Miscibilidade de Blendas Poliméricas.....	27
2.2.3 Trabalhos Recentes sobre Blendas Amido/Zeína.....	31
III. OBJETIVOS.....	33
IV. EXPERIMENTAL.....	34
4.1 Materiais.....	36
4.2 Caracterização da Zeína e do Amido na Forma Nativa.....	36
4.2.1 Determinação do Teor de Amilose no Amido.....	36
4.2.2 Caracterização por Infravermelho (FTIR).....	38
4.2.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	38
4.2.4 Termogravimetria (TG).....	39
4.2.5 Difração de Raios X.....	39
4.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	39
4.3 Processamento e Caracterização dos materiais termoplásticos.....	40
4.3.1 Processamento.....	40
4.3.2 Absorção de umidade.....	42
4.3.3 Difração de Raios X.....	43
4.3.4 Termogravimetria (TG)	44
4.3.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	44
4.3.6 Caracterização Mecânica por Tração.....	44
4.3.7 Análise Térmica Dinâmico Mecânica (DMTA).....	45
4.3.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	44
4.3.9 Microscopia Óptica (MO).....	45

4.4.0 Ensaio de Biodegradação.....	45
V. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
5.1 Caracterização do Amido e da Zeína.....	48
5.1.1 Determinação da Fração de Amilose no Amido.....	48
5.1.2 Espectroscopia no Infravermelho.....	50
5.1.3 Difração de raios X.....	51
5.1.4 Termogravimetria.....	52
5.1.5 Calorimetria Exploratória Diferencial.....	53
5.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	55
5.2 Curvas de Torque obtidas Durante o Processamento dos Materiais.....	56
5.3 Caracterização dos Materiais Processados.....	59
5.3.1 Caracterização por Difração de Raios X.....	59
5.3.2 Propriedades de absorção de água dos Materiais.....	62
5.3.3 Caracterização por Termogravimetria.....	68
5.3.4 Caracterização por Calorimetria Exploratória Diferencial.....	73
5.3.5 Caracterização Mecânica por Tração.....	76
5.3.5.1 Efeito do teor de zeína e do teor de glicerol.....	76
5.3.5.2 Efeito do teor de água nas propriedades mecânicas.....	79
5.3.6 Caracterização Térmica Dinâmico-Mecânica.....	81
5.3.7 Caracterização Microscópica.....	89
5.3.8 Biodegradação das Blendas Amido/Zeína.....	98
VI. CONCLUSÕES.....	101
VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	104

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – A Utilização dos plásticos, em percentagens, nos diversos setores industriais no Brasil (Grippi, S. 2001).....2
- Figura 2 – Biodegradação de metabólitos complexos até CO₂ e água.....8
- Figura 3 – Fluxograma esquemático dos principais polímeros biodegradáveis.....9
- Figura 4 - Figura 4 - Estruturas químicas da amilose (a) e amilopectina (b) e unidade glicosídica (c). Os números 1, 2, 3, 4, 5 e 6 são designados aos carbonos, C₁, C₂, C₃, C₄, C₅ e C₆ (Coultate).....12
- Figura 5 – Estrutura de “cluster” formada pela amilopectina de acordo com Robin et al (op. cit in Blanshard, 1987). As cadeias “A” estão exteriormente ligadas a uma cadeia “B”, e as cadeias “B” estão ligadas a outra cadeia “B” ou a uma cadeia “C”.....13
- Figura 6 – Difratoograma de Raios X dos tipos característicos de cristalinidade A, B e C (Jeroen et al., 1997).....14
- Figura 7 – Curvas DSC obtidas para amido de batata com diferentes quantidades de água em fração de volume (0,81, 0,64, 0,55, 0,51, 0,45, 0,38, 0,36, 0,30 e 0,28), extraído de Donovan (1979).....16
- Figura 8 – A- Modelo estrutural para a zeína α , obtido por modelagem molecular. A- Uma das hélices mostrando as partes polares e apolares. B – Diagrama com nove hélices. As ligações de hidrogênio dos seguimentos polares (mostradas como um pequeno círculo) são numeradas de acordo com as hélices em A. “Up” e “Dn” indicam direções antiparalelas. Modelo esférico para o arranjo das proteínas dentro e entre os planos, com

ligações de hidrogênio entre os resíduos de glutamina em torno das regiões entre as hélices (Argo et al., 1982).....22

Figura 9 – Diagrama típico da propriedade *versus* composição para blendas poliméricas binárias miscíveis (Deanin, R.D. 1987).....28

Figura 10 – Diagramas típicos da propriedade *versus* composição para blendas poliméricas binárias imiscíveis (Deanin, R.D. 1987).....29

Figura 11 – Fluxograma esquemático da rota experimental desenvolvida.....35

Figura 12 – Misturador intensivo Haake.....41

Figura 13 - Sistema utilizado para a moldagem dos materiais.....41

Figura 14 – Curva de temperatura e pressão em função do tempo para a moldagem dos materiais.....42

Figura 15 – Descrição esquemática do cálculo do índice de cristalinidade para o tipo B (X_B).....44

Figura 16 – Esquema do sistema utilizado para monitorar a produção de CO_246

Figura 17 – Sistema utilizado para os testes de biodegradação do amido termoplástico, da zeína plastificada e as blendas amido/zeína.....47

Figura 18 – Curva de calibração: potencial (mV) em função da quantidade de iodo livre (mg).....48

Figura 19 - Quantidade de iodo ligado(mg) em função do iodo livre obtido para amido.....49

Figura 20 – Espectros FTIR obtidos para amido e para a zeína na forma de pó.....	50
Figura 21 – Difrátogramas de raios X obtidos para o amido e para a zeína na forma de pó.....	51
Figura 22- Curvas TG e DTG obtidas para o amido sob atmosfera de nitrogênio...	52
Figura 23 - Curvas TG e DTG obtidas para a Zeína sob atmosfera de oxigênio e sob atmosfera de nitrogênio.....	52
Figura 24 - Curvas DSC obtidas para misturas físicas de amido/glicerol, sob atmosfera de nitrogênio e panela de alta pressão.....	53
Figura 25 - Curva DSC obtida para a zeína, utilizando panela de baixa pressão....	54
Figura 26 – Fotos obtidas por MEV da superfície do amido no estado granular e da zeína na forma de pó.....	55
Figura 27 – Curvas do torque em função do tempo de mistura para as composições processadas com 22, 30 e 40% de glicerol, conforme indicado nas figuras (a), (b) e (c), respectivamente.....	58
Figura 28– Difrátogramas de raios-X obtidos: (a) para as composições com 22% de glicerol, (b) 30% de glicerol (c) 40% de glicerol.....	60
Figura 29 – Absorção de água em função do tempo, para o amido termoplástico (G22A100), para a zeína plastificada (G22Z100) e para as blendas amido/zeína: G22A80Z20, G22A50Z50 e G22A20Z80, condicionados a 25°C em ambiente com $52 \pm 3\%$ u.r.....	63
Figura 30 – Absorção de água em função do tempo, para o amido termoplástico (G30A100), para a zeína plastificada (G30Z100) e para as blendas	

.....

amido/zeína: G30A80Z20, G30A50Z50 e G30TPS20Z80,
condicionados a 25°C em ambiente com $52 \pm 3\%$ u.r.....64

Figura 31 – Absorção de água em função do tempo, para o amido termoplástico (G40A100) e para as blendas amido/zeína: G40A80Z20, G40A50Z50 e G40A80Z20, condicionados a 25°C em ambiente com $52 \pm 3\%$ u.r.....65

Figura 32 – Absorção de água em função do tempo, para o amido termoplástico G22A100, para a zeína plastificada (G22Z100) e para as blendas amido/zeína: G22A80Z20, G22A50Z50 e G22A20Z80, condicionados a 25°C em ambiente com $75 \pm 3\%$ u.r.....66

Figura 33 – Absorção de água em função do tempo, para o amido termoplástico G22A100, para a zeína plastificada (G22Z100) e para as blendas amido/zeína: G22A80Z20, G22A50Z50 e G22A20Z80, condicionados a 25°C em ambiente com $97 \pm 3\%$ u.r.....66

Figura 34 – Curvas TG (a), DTG (b) T_{α} (temperatura na qual a amostra apresenta perda de 10, 20, 30 40 e 50% da massa inicial) em função do conteúdo de zeína (c) para as composições com 22% de glicerol.....69

Figura 35– Curvas TG (a), DTG (b) e T_{α} (c) para as composições com 30% de glicerol.....70

Figura 36 – Curvas TG (a), DTG (b) e T_{α} (c) para as composições com 40% de glicerol.....71

Figura 37 – Temperatura na qual a amostra perde 50% da massa inicial em função do conteúdo de zeína na blenda para as composições com 22, 30 e 40% de glicerol.....72

Figura 38 - Curvas DSC obtidas para as composições: (a) processadas com 22% de glicerol, (b) 30% de glicerol e (c) 40% de glicerol.....	74
Figura 39 – Curvas tensão-deformação obtidas: (a) para as composições com 22% de glicerol, (b) 30% de glicerol e (c) 40% de glicerol.....	76
Figura 40 – Efeito do teor de glicerol e do teor de zeína no: (a) módulo de elasticidade (E), (b) resistência a tração e (c) deformação na ruptura.....	77
Figura 41 – Efeito do teor de água no: (a) módulo de elasticidade (E), (b) resistência a tração e (c) deformação na ruptura.....	80
Figura 42 - Curvas DMTA, módulo de armazenamento (E'), obtidas para o amido termoplástico com 22, 30 e 40% de glicerol.....	81
Figura 43 - Curvas DMTA, módulo de armazenamento (E'), obtidas para a zeína plastificada com 22, 30 e 40% de glicerol.....	82
Figura 44 – Curvas DMTA, módulo de armazenamento (E'), para as composições com diferentes teores de zeína processadas com 22% de glicerol.....	83
Figura 45 – Curvas DMTA, módulo de armazenamento (E'), para as composições com diferentes teores de zeína processadas com 30% de glicerol.....	83
Figura 46 – Curvas DMTA, amortecimento (Tan δ), obtidas para o amido termoplástico processado com 22, 30 e 40% de glicerol: G22A100, G30A100 e G40A100.....	84
Figura 47 – Curvas de DMTA, módulo de armazenamento (E'), obtidas para o zeína plastificada com vários teores de glicerol (G5Z100, G10Z100,	

G15Z100,	G22Z100,	G30Z100	e
G40Z100)			85

Figura 48 – Curvas DMTA, amortecimento ($\tan \delta$), obtidas para as composições com diferentes teores de zeína processadas com 22% de glicerol....86

Figura 49 – Curvas DMTA, amortecimento ($\tan \delta$), obtidas para as composições com diferentes teores de zeína processadas com 30% de glicerol.....86

Figura 50 – Temperatura de transição (T_g) da zeína e do amido em função do teor de glicerol, determinadas através da tangente de perda ($\tan \delta$).....88

Figura 51 – Fotos obtidas por MEV das superfícies criofraturadas para o amido termoplástico: G22A100 (a e b), G30A100 (c e d), G40A100 (e e f).....90

Figura 52 - Fotos obtidas por MEV das superfícies criofraturadas para a zeína plastificada com diferentes teores de glicerol: G22Z100 (a e b), G30Z100 (c e d).....91

Figura 53 - Fotos obtidas por MEV das superfícies criofraturadas para as blendas amido/zeína: G22A80Z20 (a e b), G30A80Z20 (c e d), G40A80Z20 (e e f).....93

Figura 54 - Fotos obtidas por MEV das superfícies criofraturadas para as blendas amido/zeína: G22A50Z50 (a e b), G30A50Z50 (c e d), G40A50Z50 (e e f).....94

Figura 55 - Fotos obtidas por MEV das superfícies criofraturadas para as blendas amido/zeína: G22A20Z80 (a e b), G30A20Z80 (c e d), G40A20Z80 (e e f).....	95
Figura 56 – Fotos obtidas por microscopia óptica blenda G22A80Z20 manchada com iodo.....	96
Figura 57– Fotos obtidas por microscopia óptica para a blenda G22A50Z50 manchada com iodo.....	97
Figura 58 – Fotos obtidas por microscopia óptica para a blenda G22A20Z80 manchada com iodo.....	97
Figura 59 – Massa de CO ₂ produzida durante o ensaio de biodegradabilidade para o amido termoplástico (G22A100), zeína plastificada (G22Z100), para as blendas amido/zeína (G22A80Z20, G22A50Z50 e G22A20Z80).....	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Aminoácidos constituintes da zeína. Aminoácidos com grupos R apolares e polares, o grupo R, característico de cada aminoácido está destacado em vermelho (Lenigner, 1978).....	21
Tabela 2 - Grupos reativos presente na zeína.....	23
Tabela 3 – Composições das blendas amido/zeína.....	40
Tabela 4 – Grau de cristalinidade para os padrões cristalinos dos tipos B, V _H e para o sistema amido/zeína processados com 22, 30 e 40% de glicerol.....	61
Tabela 5 – Valores de temperatura de fusão (T_m) do amido termoplástico na blenda, obtidas a partir das curvas de DSC.....	75
Tabela 6 – Módulo de elasticidade (E), resistência à tração na ruptura (σ_r) e alongamento na ruptura (ϵ_r) calculados a partir das curvas tensão-deformação para as blendas amido/zeína com diferentes teores de glicerol.....	78
Tabela 7 – Temperatura de transição vítrea determinada a partir das curvas de Tangente de Perda Tan δ , para o amido termoplástico, zeína plastificada e para as blendas com 22 e 30% de glicerol.....	87
Tabela 8 – Produção total média da quantidade da massa de CO ₂ e carbono, após 45 dias.....	99

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi a produção de blendas a partir de zeína e amido de milho, procurando unir de forma otimizada as propriedades dos polímeros e suas características de processabilidade e o entendimento da correlação estrutura-propriedades destas blendas. Misturas de amido/zeína foram preparadas nas proporções de 0/100, 10/90, 20/80, 30/70, 50/50, 80/20 e 100/0 massa/massa%, utilizando glicerol como plastificante nas proporções de 22, 30 e 40% em relação a massa total dos polímeros. As formulações foram processadas em um misturador interno, tipo Haake, conectado ao reômetro de torque a 160°C. As misturas obtidas foram moldadas por compressão a 160°C. As propriedades das blendas foram avaliadas por ensaios de absorção de umidade, difração de raios X, ensaios mecânicos (tração), calorimetria exploratória diferencial (DSC), termogravimetria (TG), análise termo dinâmica-mecânica, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia ótica. As blendas com 22% de glicerol foram avaliadas também quanto a biodegradabilidade, utilizando a técnica de biodegradação aeróbia. A adição da zeína facilitou o processamento das misturas, conforme o observado durante o processamento no reômetro de torque. A presença da zeína não afeta a cristalinidade do amido nas blendas e não ocorre a formação de novas estruturas cristalinas devido a mistura. As blendas amido/zeína apresentaram menor estabilidade térmica que o amido termoplástico e zeína plastificada separadamente e a estabilidade térmica das blendas diminuiu com o aumento do teor de glicerol. As propriedades mecânicas das blendas foram dependentes do teor de zeína e de glicerol. A adição de zeína na blenda provocou aumento no módulo de elasticidade e na resistência a tração e diminuição da deformação, enquanto que o glicerol provocou diminuição em todas estas propriedades. As blendas apresentaram-se imiscíveis em todas as composições estudadas. A zeína plastificada mostrou biodegradação mais acentuada que o amido termoplástico e as blendas apresentaram biodegradação intermediária entre o amido e a zeína.

ABSTRACT

In this work were investigated blends from zein, which is a corn protein, with corn starch. The objective of this work was optimizing the polymers properties and their processing characteristics and looking for a structure-properties correlation of these blends. The mixtures of pure polymers and starch/zein blends were prepared using glycerol as plasticizer in a batch mixer connected to a torque rheometer. The zein content varied from 20 to 80% and three levels of glycerol were used, 22, 30 and 40 % of total starch plus zein weight, on a dry basis. The mixtures obtained were molded by compression at 160 °C. The blends were characterized by water absorption experiments, wide-angle X-ray diffraction, thermogravimetry (TG), differential scanning calorimetry (DSC), tensile test, dynamical mechanical thermal analysis (DMTA), scanning electron microscopy (SEM), optical microscopy. Additionally the biodegradability of starch/zein blends were evaluated by aerobic test. The torque behavior of the starch/zein blends shows that zein acts as a processing agent, reducing the melt viscosity of the mixture and facilitating the plasticization of starch. No evidence of the zein affecting the type or amount of crystal structure of thermoplastic starch was observed. The zein proved to be effective to reduce the water absorption of the blends. Mechanical properties of blends depends on the glycerol and zein contents. Young's modulus and ultimate tensile strength increase sharply with increasing zein content, while that the glycerol caused reduction on these properties. The blends were immiscible and phase invesion was observed. The results of biodegradation aerobic showed that after 45 days the zeína unfastened greater CO₂ mass than the starch. This indicates that the zein biodegradation occurs more easily than the starch. The blends presented intermediate biodegradation between the starch and the zein.

I. INTRODUÇÃO

Há séculos, o homem vem aperfeiçoando os diversos materiais existentes e produzindo novos materiais, de acordo com suas necessidades. A humanidade, que já vivenciou a idade das pedras e dos metais, encontra-se na atualidade na "era dos polímeros", ou melhor, na "era dos plásticos". Estes materiais, símbolos da era atual, vêm obtendo grande êxito comercial desde 1860, quando foi produzido o primeiro plástico, celulóide (Guedes e Filkauskas, 1986). Leves, resistentes, produzidos a baixo custo e fáceis de moldar, os plásticos, muitas vezes, substituem com vantagem o ferro, alumínio e a madeira em muitas aplicações. Na Figura 1, é apresentada a utilização dos plásticos em percentagem, nos diversos segmentos industriais no Brasil.

Figura 1 - A Utilização dos plásticos, em percentagens, nos diversos setores industriais no Brasil (Grippi, S. 2001).

Nota-se a importância dos plásticos nos vários segmentos industriais, principalmente na indústria de embalagem, a qual consome aproximadamente 30% do total das resinas plásticas produzidas no Brasil. No entanto, a produção de resinas plásticas no Brasil pode crescer muito em relação a outros países. A produção de resinas plásticas nos Estados Unidos atingiu 41,6 milhões de toneladas no ano de 1998, enquanto a nacional foi de 3,4 milhões de toneladas. Isso mostra a insipiência do mercado brasileiro e também um enorme terreno a ser explorado. Estima-se ainda um crescimento de 37% até o ano 2005 para os plásticos nas embalagens nacionais.

Por um lado, os plásticos representam um vasto mercado para ser explorado, por outro, uma ameaça ao meio ambiente. Isso porque esses materiais podem levar mais de 100 anos para serem degradados, ocupam elevado volume nos aterros sanitários, e também provêm de fontes não renováveis (Canto, 1996, Guillet, 1995).

Dados estatísticos apontam que mais de 100 milhões de toneladas/ano de plásticos são descartadas no meio ambiente. Cada habitante norte americano

descarta cerca de 70 Kg de resíduos plásticos por ano. Na Europa, são 38 Kg anuais, enquanto no Brasil, aproximadamente 10 Kg (Grippi, 2001).

O impacto dos polímeros sintéticos no meio ambiente tem despertado a preocupação de ambientalistas, setores governamentais, cientistas e outros grupos da sociedade. Nesse sentido, estão sendo buscadas alternativas como a reciclagem de produtos constituídos de plásticos, a incineração e a substituição dos polímeros sintéticos por biodegradáveis.

A utilização de polímeros provenientes da biomassa, tais como: amido, proteína, celulose etc, é uma alternativa vantajosa para o desenvolvimento de plásticos biodegradáveis, principalmente quando se considera a preocupação ambiental com o desenvolvimento de novas tecnologias para uso de produtos que não causem danos ambientais. O Brasil é um dos maiores produtores agrícolas do mundo: a produção de milho em 2002 foi estimada em aproximadamente 35 milhões de toneladas, e a de trigo, cerca de 4,2 milhões de toneladas de acordo com os dados do IBGE/2002. A exploração destes recursos, de forma sistemática e visando um desenvolvimento sustentável, poderá trazer grandes benefícios sociais tanto na geração de empregos, como na produção de novos materiais com alto valor agregado.

Neste sentido, o presente trabalho é uma contribuição para o desenvolvimento da área de polímeros naturais, utilizando o amido e a zeína, os quais são polímeros derivados do milho. O amido e a zeína são biodegradáveis, provenientes de fontes renováveis de grande disponibilidade e podem ser processados em equipamentos comuns de processamento de plásticos. O amido é um polímero de baixo custo, mas possui elevada sensibilidade à umidade, enquanto que a zeína possui caráter hidrofóbico, mas é considerada um polímero caro, comparada ao polietileno e ao amido.

O objetivo deste trabalho foi a produção de blendas a partir de zeína e amido de milho, procurando unir de forma otimizada as propriedades destes polímeros e suas características de processabilidade. Além disso, no presente trabalho procurou-se o entendimento da correlação estrutura-propriedades das blendas, as quais foram caracterizadas por: ensaios de absorção de água, ensaios mecânicos de resistência à tração, calorimetria exploratória diferencial, termogravimetria e análise termo dinâmica-mecânica, microscopia eletrônica de varredura, microscopia óptica foram utilizadas para estudar a morfologia das blendas. E para finalizar, as blendas foram avaliadas quanto à biodegradabilidade.

II. REVISÃO

BIBLIOGRÁFICA

2.1 Materiais Biodegradáveis

2.1.1 Definições

Dada a crescente importância dos materiais biodegradáveis, autoridades no mundo todo tem estudado e publicado definições e também estabelecido metodologias para avaliar a biodegradação de polímeros, incorporando as mesmas dentro de normas, tais como: *American Normative Reference* (ASTM), *German Working Group* (DIN), *European Committee of Normalization* (ECN), *Japan Biodegradable Plastic Society* (JIS).

A seguir são descritas algumas definições relacionadas aos materiais biodegradáveis:

- **Polímero:** uma substância constituída de macromoléculas, caracterizada pela repetição de um ou mais tipo de unidades monoméricas, negligenciando terminações, ramificações e outras irregularidades menores (ASTM 6400-99).
- **Plástico:** um material que contém como ingrediente essencial uma ou mais substâncias poliméricas orgânicas de alta massa molar, sendo sólido no seu estado final e em algum estágio é manufaturado ou processado em um artigo final (ASTM 6400-99).
- **Plástico biodegradável** - um plástico no qual a degradação resulta da ação de microorganismos de ocorrência naturais, tais como bactéria, fungos e algas (ASTM 6400-99).
- **Plástico degradável** – um plástico que apresenta mudanças em sua estrutura química sobre condições ambientais específicas, resultando na perda de algumas propriedades (por exemplos: integridade, massa molar, estrutura ou resistência mecânica e/ou fragmentação) que podem ser medidas por métodos padrões apropriados para o plástico e para aplicação no período de tempo que determina sua classificação (ASTM 6400-99).
- **Plástico fotodegradável** – é um plástico no qual a degradação resulta da ação da luz solar (Scott e Gilead, 1995).
- **Plástico compostável** – um plástico que através de processos biológicos durante a compostagem (um processo de gerenciamento que controla a decomposição biológica da matéria orgânica em materiais do tipo húmus), origina CO₂, água, compostos inorgânicos e biomassa numa taxa consistente com outro material compostável conhecido não deixando nenhum resíduo visível, distinguível ou tóxico (ASTM 6400-99).

2.1.2 Avaliação da Biodegradação

Vários métodos de avaliação da biodegradação de polímeros têm sido usados para estimar a mudança estrutural de materiais, através de diferentes parâmetros, tais como: consumo de CO₂, produção CO₂, análise de superfície e perda de massa. Alguns desses métodos são citados a seguir (Rosa e Filho, 2003):

- Exposição de plásticos a ambientes compostos simuladamente;
- Degradação *in situ* plásticos;
- Degradação dos plásticos em um ambiente simulado de “aterro”;
- Degradação num ambiente marítimo simulado;
- Determinação da biodegradação aeróbia dos plásticos (teste de Sturm);
- Determinação da biodegradação anaeróbia dos plásticos;
- Exposição dos plásticos a um ambiente simulado de solo;
- Determinação da degradação dos plásticos por microorganismos.

Dentre os métodos citados, destacamos a determinação da biodegradação aeróbia dos plásticos. Esse teste, é baseado no teste de Sturm (ASTM D5209-92). Atualmente, esse método tem sido considerado o mais confiável para a avaliação da biodegradabilidade de um polímero em meio microbiano ativo. Nesse teste uma substância orgânica é submetida à metabolização por uma cultura mista de microorganismos. Pela ação das vias metabólicas dos microorganismos (Figura 2), esta fonte de carbono pode ser totalmente consumida, transformando-se em gás carbônico e água (Silva, 2000). Os meios propostos como inoculantes podem ser lodo ativado ou solo compostado. O composto orgânico é o produto final de um processo de compostagem utilizado como forma de reciclagem da matéria orgânica presente em resíduos urbanos. O processo de decomposição da matéria orgânica, por agentes microbianos naturalmente presentes, ocorre através da fermentação

controlada em condições aeróbias ou anaeróbias, nas chamadas unidades ou usinas de compostagem. O composto orgânico (húmus) obtido contém macro e micro nutrientes essenciais às plantas e, quando utilizado em solos, ajuda a melhorar as propriedades físico químicas dos mesmos. Além disso, esse composto orgânico favorece a produtividade vegetal, sendo indicado para aplicações em horticultura, produção de grãos, reflorestamento, controle de erosão, etc (Rosa et al., 2003).

Figura 2 – Biodegradação de metabólitos complexos até CO_2 e água, extraído de (Silva, 2000).

2.1.3 Tipos de Polímeros Biodegradáveis

Um grande número de polímeros biodegradáveis tem sido sintetizado recentemente, por via natural ou sintética. Na Figura 3, é apresentado um fluxograma contendo um resumo dos principais polímeros biodegradáveis, os quais estão divididos em três grupos de acordo com Chandra e Rusgi (1998):

Figura 3 – Fluxograma esquemático dos principais polímeros biodegradáveis.

Polímeros naturais: Este grupo é constituído de polímeros extraídos de plantas e animais. Polímeros que são extraídos diretamente da biomassa, tais como: celulose, amido, quitina e proteínas; são hidrofílicos e apresentam cristalinidade elevada, propriedades tais que dificultam o processamento e influenciam negativamente na performance do material. Por outro lado, os referidos polímeros apresentam excelentes propriedades de barreira a gases. Outros exemplos de polímeros naturais são os poliésteres como o poli(3-hidroxibutirato) (PHB) e seus copolímeros, os quais são produzidos por bactérias, apresentam

propriedades comparáveis aos polímeros sintéticos, porém possuem um custo bastante elevado.

Polímeros com cadeias hidrolisáveis: Polímeros com cadeias hidrolisáveis são susceptíveis à biodegradação. Polímeros como poliésteres (PGA, PCL), poliuretana (modificados quimicamente), poliureas e polianidridos possuem uma cadeia de átomos de carbono interrompida por hetero-átomos tais como, nitrogênio, oxigênio. Esses heteroátomos constituem pontos de ataque para quebra enzimática hidrolítica (Timimins e Lenz, 1994). As poliamidas contêm a mesma ligação amida que é encontrada em polipeptídios; porém sua taxa de biodegradação é tão baixa que geralmente são consideradas não biodegradáveis. Por outro lado, a degradação por enzimas e microorganismos para oligômeros de baixo massa molar tem sido reportada.

Polímeros com cadeias carbônicas: A maioria dos polímeros vinílicos biodegradáveis não é susceptível à hidrólise, sendo que a biodegradação desses polímeros requer um processo de oxidação. Geralmente são adicionados catalisadores ou grupos fotosensíveis, tais como cetonas para promover a oxidação ou a fotoxidação de polímeros vinílicos. Exemplos de polímeros vinílicos biodegradáveis são o poli(álcool vinílico) e poli(acetato de vinila).

As vantagens da utilização dos polímeros extraídos diretamente da biomassa, para produção de materiais biodegradáveis, é que são renováveis e abundantes. A seguir, são descritas algumas características estruturais, químicas e propriedades do amido e da zeína.

2.1.3.1 Amido

É a principal fonte de reserva de polissacarídeos nas plantas, sendo o componente fundamental das sementes, tubérculos e raízes. Além do mais, o amido é produzido comercialmente a partir de milho, trigo, arroz, tapioca, batata, soja e outras fontes. A maior parte do amido comercial é produzida a partir do milho, o qual é mais barato e mais abundante, comparado aos outros tipos de amidos (Whistler, 1983).

2.1.3.1.1 Composição e Estrutura

O amido é um polissacarídeo composto principalmente por dois polímeros: amilose e amilopectina. A amilose consiste de longas cadeias lineares. Esta estrutura é formada por monômeros glicosídicos unidos por ligações α -1,4-dissacarídicas. A amilopectina possui estrutura ramificada formada por unidades glicosídicas, as quais são unidas por ligações como na amilose; mas, em intervalos frequentes, uma unidade monomérica, que estaria ligada a outras duas unidades formando uma estrutura linear, liga-se a uma terceira unidade por ligações do tipo α -1,6-dissacarídicas, dando origem às ramificações. A amilose apresenta massa molar entre 10^5 - 10^6 kg/mol, enquanto a amilopectina 10^4 - 10^6 kg/mol (Coultate, 1996; Blanshard, 1987). Na Figura 4 estão ilustradas, de forma simplificada, as estruturas químicas da amilose e da amilopectina.

Figura 4 - Estruturas químicas da amilose (a) e amilopectina (b) e unidade glicosídica (c). Os números 1, 2, 3, 4, 5 e 6 são designados aos carbonos, C_1 , C_2 , C_3 , C_4 , C_5 e C_6 (Coultate).

O amido, em seu estado nativo, apresenta estrutura granular semicristalina. A amilose, embora linear, não é responsável pela cristalinidade do amido, provavelmente devido ao fato de se conformar na forma de hélice, o que dificulta sua associação regular com outras cadeias. A cristalinidade do amido é atribuída à amilopectina (Jeroen et al., 1997). Robin et al. (1960), propôs um modelo no qual a amilopectina é formada por diversos “clusters” e as ramificações podem ser do tipo A, B ou C. As cadeias “A” estão exteriormente ligadas à uma cadeia “B”, e a cadeia “B”, por sua vez, está ligada à outra cadeia “B” ou à uma cadeia “C”. A cadeia “C” apresenta somente um único extremo redutor livre e existe somente uma cadeia “C” por molécula de amilopectina (Blanshard, 1987; Coultate, 1996). Na Figura 5, é mostrado o modelo de “cluster” para amilopectina.

Figura 5 – Estrutura de "cluster" formada pela amilopectina de acordo com Robin et al (op. cit in Blanshard, 1987). As cadeias "A" estão exteriormente ligadas a uma cadeia "B", e as cadeias "B" estão ligadas a outra cadeia "B" ou à uma cadeia "C".

Três diferentes tipos de estruturas foram classificados por Kartz e Itallie (1930), baseados nas diferenças dos difratogramas de raios X de uma série de amidos: o tipo "A" obtido para amido de cereais, o tipo "B" obtido para amidos de tubérculos e o tipo "C", uma mistura de "A" e "B", obtido para amido de vagens, tais como feijão e raízes. Essa classificação é baseada nas diferenças nos difratogramas de raios-X, como pode se visto na Figura 6 (Blanshard, 1987).

Figura 6 – Difratograma de raios X dos tipos característicos de cristalinidade do amido nativo (na forma granular) A, B e C (Jeroen et al, 1997).

Os sinais mais comuns e intensos nos ângulos de Bragg (2θ) são: para o tipo “A” em 15, 17-18 (dublete) e 23°, para o tipo “B” em 17 e 22° e para o tipo “C” em 15 e 17°.

Amidos de diferentes fontes diferem em suas propriedades estruturais e químicas, no conteúdo de água e na razão amilose:amilopectina (Coultate, 1996). A maioria dos amidos nativos, tais como o de milho, de trigo e de batata, contém 20-30% de amilose. Existem amidos com um conteúdo de amilose alterado, como amilomilho (conteúdo de amilose entre 50-80%, extraído do milho modificado) e o amido “waxy”, com conteúdo de amilose maior que 99%, extraído de cereais modificados (Jeroen et al., 1997).

2.1.3.1.2 Tansiões de fase do amido

Os grânulos de amido são insolúveis em água fria devido ao efeito da interação das pontes de hidrogênio, as quais mantêm as cadeias juntas. Quando o amido granular é aquecido na presença de água, ocorre transição de uma fase ordenada para outra desordenada. Durante o aquecimento de dispersões de amido na presença de excesso de água, ocorre um fenômeno denominado de gelatinização, o qual ocorre em duas etapas: a primeira na faixa de temperatura de 60 a 70°C, correspondendo ao inchamento do grânulo com perda da birrefringência. A segunda etapa ocorre em aproximadamente 90°C, implica na completa desorganização granular com mudanças irreversíveis em suas propriedades. No entanto, quando o amido é aquecido em presença de pequenas quantidades, o fenômeno que indica o rompimento de seus grânulos é conhecido como fusão (Bastioli, 1995; Carvalho, 2000).

Donavan (1979) estudou o processo de transição de fase do amido na presença de vários teores de água, usando calorimetria exploratória diferencial (DSC). Os resultados são mostrados na Figura 7, observa-se um pico a 66°C para o amido em presença de uma fração de água de 0,81, quando a quantidade de água foi reduzido para uma fração de 0,64, a curva DSC exibiu uma segunda transição, a qual tornou-se predominante para frações de água menores que 0,45. Esta transição deslocou-se para temperaturas maiores com a diminuição da fração de água e foi atribuída à fusão dos grânulos. A primeira transição térmica que ocorreu em 66°C, foi atribuída a gelatinização, e as transições que ocorreram na presença de menores frações de água e em temperaturas superiores a gelatinização, foram atribuídas a fusão dos cristalitos. Nota-se também que o processo de gelatinização independe da quantidade de água (acima de 0,81), enquanto que a temperatura de fusão dos com diminuição da fração de água.

Figura 7 – Curvas DSC obtidas para amido de batata com diferentes quantidades de água em fração de volume (0,81, 0,64, 0,55, 0,51, 0,45, 0,38, 0,36, 0,30 e 0,28), extraído de Donovan (1979).

2.1.3.1.3 Amido Termoplástico

O amido granular, quando submetido a pressão, cisalhamento, altas temperaturas (90-180°C) e na presença de um plastificante como água ou glicerol, se transforma em um fundido. Nesse fundido, as cadeias de amilose e amilopectina estão intercaladas, e a estrutura semi-cristalina original do grânulo é destruída. Esse material é denominado amido termoplástico (TPS) ou amido desestruturado ou amido plastificado (Wiedmann e Strobel, 1991). Várias técnicas industriais de processamento, tais como extrusão, injeção e moldagem por compressão, têm sido empregadas para a obtenção do amido termoplástico.

As condições de processamento (temperatura, cisalhamento e o teor de plastificante) determinam a morfologia e, conseqüentemente, suas propriedades. O amido termoplástico é um material viscoelástico e suas propriedades são

classificadas de acordo com o conteúdo de plastificante. O amido plastificado com um baixo teor de plastificante, apresenta comportamento vítreo, o qual é duro e pode ser frágil; aumentando o teor de plastificante ocorre a diminuição das forças de interação entre as cadeias do amido e a mobilidade aumenta, o material passa a apresentar um comportamento borrachoso, com elevada flexibilidade. O Aumento significativo do teor de plastificante provoca diminuição do grau de interação entre as cadeias do amido e o material comporta-se como um gel (Jeroen et al., 1997).

Durante o resfriamento, após o processamento ou quando o amido termoplástico é armazenado, ocorre a formação de estruturas cristalinas devido à cristalização da amilose e recristalização da amilopectina. As principais estruturas cristalinas observadas são do tipo V e B. O tipo V de cristalinidade é causado pela cristalização da amilose com lipídios. Dependendo das condições de armazenamento, os complexos do tipo V são classificados em forma anidra (V_A) e forma hidratada (V_H). As estruturas do tipo V_A são formadas nos materiais estocados com baixa umidade e à temperaturas abaixo de sua T_g . Quando estocados acima da temperatura de transição vítrea, a estrutura V_A é convertida na estrutura V_H (Jeoreon, 1997; Hulleman, 1999). A estrutura cristalina, do tipo B era associado à cristalização da amilose, devido à sua estrutura linear. No entanto, estudos recentes (Hulleman, 1999) indicaram que a amilopectina, na presença de glicerol e em temperaturas acima de sua transição vítrea, é a principal responsável por esse padrão cristalino. A formação desse tipo de estrutura, através da amilopectina, é favorecida pela estocagem em longos períodos (van Soest 1997; Carvalho, 2002).

O impacto da cristalinidade nas propriedades do amido plastificado com glicerol tem sido avaliado em vários trabalhos (Soest e Borger, 1997; Soest et al., 1996; Hulleman et al., 1999). Esses estudos mostraram que a formação de estruturas cristalinas no amido termoplástico resulta em um aumento na rigidez, resistência à

tração e uma diminuição da deformação na ruptura do material. No entanto, foi observado o efeito de antiplastificação quando o amido foi plastificado com teores de glicerol entre 12 e 17%, causando um aumento no módulo de elasticidade e na tensão na ruptura e diminuição do alongamento (Lordin et al., 1997). Este efeito é atribuído à cristalização do material que ocorre devido ao aumento da liberdade de movimento quando pequenas quantidades de plastificante estão presentes, sendo que a plastificação somente ocorre quando uma quantidade suficiente de plastificante é adicionada, impedindo a formação dos cristalitos (Carvalho, 2000).

2.1.3.1.3 Algumas aplicações do Amido

A utilização do amido como uma carga, na forma granular ou como componente totalmente desestruturado em matrizes poliméricas sintéticas, é conhecida desde os anos 70. No início de 1990, foram feitas as primeiras referências ao amido termoplástico (TPS), que se diferencia das tecnologias anteriores por empregar o amido puro, como material termoplástico e não como carga (Griffin, 1978; Otey e Westhoff, 1979).

Atualmente, muitas pesquisas têm sido realizadas com o objetivo de melhorar essas propriedades do amido. Várias pesquisas foram realizadas para a modificações químicas do amido com o objetivo de reduzir sua afinidade pela água; porém, essas modificações comprometem a relação custo/benefício do material e sua biodegradação (Willet et al., 1993). Outros estudos, incluindo blendas de amido com polímeros sintéticos como poli(cloreto de vinila), polietileno, álcool polivinílico, polipropileno, etc, têm sido realizados por vários grupos de pesquisa (Mani e Bhattacharya, 1998; Thakore, 2001; Mani e Bhattacharya, 2001). Essas blendas apresentaram melhores propriedades mecânicas e redução na sensibilidade à umidade em relação ao amido puro, embora essas misturas não sejam totalmente

biodegradáveis. Recentemente, a utilização de fibras naturais e materiais minerais, como reforço em associação com amido termoplástico, têm sido alvo de pesquisas (Carvalho et al., 2000; Avérous, 2001; Neus e Dufresne, 2000). Blendas de amido com polímeros biodegradáveis como polihidroxibutirato (PHB), poli(ϵ -caprolactona), PCL, e o ácido polilático (PLA) também têm sido estudadas (Avérous et. al., 2000; Shogren, 1998). Finalmente, alguns polímeros naturais como: proteína de soja, de milho e de trigo, borracha natural têm sido utilizados em blendas com amido (Fishman et. al., 2001; Oitagbe e Jane, 1997; Oitagbe et al., 1999; Carvalho, 2003).

2.1.3.2 Zeína

Os grãos de milho contêm vários tipos de proteínas e representam cerca de 10% das massas secas dos grãos. A zeína é a proteína presente em maior quantidade no milho, representando cerca de 80% das proteínas do mesmo. Comercialmente, a zeína é extraída do glúten de milho. (Pomes, 1971; Spence et al., 1996).

2.1.3.2.1 Composição e Estrutura

Segundo Magoshi et al. (1992), as proteínas do milho são classificadas em quatro grupos de acordo com suas solubilidades: albuminas (solúveis em água), globulinas (solúveis em solução salina), prolaminas (insolúveis em água e solúveis em álcool 70%) e glutelinas (insolúveis em água e álcool). As prolaminas são denominadas de zeínas, as quais são constituídas de duas frações de massa molar diferentes 22000 e 24000. A zeína é constituída por 17 aminoácidos, sendo a percentagem de aminoácidos apolares estimada em 64%. Na tabela 1, são

apresentados os aminoácidos que compõem a zeína e suas respectivas estruturas químicas (Pomes, 1971; Lasztity, 1996).

Tabela 1 – Aminoácidos constituintes da zeína. Aminoácidos com grupos R apolares e polares. O grupo R, característico de cada aminoácido está destacado em vermelho (Lehninger, 1980).

Aminoácidos com grupos R apolares	Aminoácidos com grupos R polares
<p>Prolina (Pro)</p>	<p>Treonina (Thr)</p>
<p>Fenilalanina (Phe)</p>	<p>Cisteína (Cys)</p>
<p>Metionina (Met)</p>	<p>Tirosina (Tyr)</p>
<p>Valina (Val)</p>	<p>Asparagina (Asn)</p>
<p>Isoleucina (Ile)</p>	<p>Histidina (His)</p>
<p>Alanina (Ala)</p>	<p>Ácido glutâmico (Glu)</p>
<p>Leucina (Leu)</p>	<p>Arginina (Arg)</p>
	<p>Glutamina (Gln)</p>
	<p>Glicina (Gly)</p>

Argo et al. (1982) propôs um modelo estrutural para a zeína (Figura 8). Considerou-se que as unidades repetitivas formam nove hélices arranjadas de forma paralela aglomeradas dentro de um cilindro distorcido, no qual os aminoácidos polares e apolares estão dispostos regularmente.

Figura 8 – A- Modelo estrutural para a zeína α , obtido por modelagem molecular. A - Uma das hélices mostrando as partes polares e apolares. B - Diagrama com nove hélices. As ligações de hidrogênio dos segmentos polares (mostradas como um pequeno círculo) são numeradas de acordo com as hélices em A. “Up” e “Dn” indicam direções antiparalelas. Modelo esférico para o arranjo das proteínas dentro e entre os planos, com ligações de hidrogênio entre os resíduos de glutamina em torno das regiões entre as hélices, extraído de Argo et al. (1982).

2.1.3.3 Solubilidade e Reatividade Química

A solubilidade e a alta reatividade química da zeína são determinadas pela presença de seus grupos funcionais (Tabela 2). Devido à presença de grupos hidrocarbonos nas cadeias laterais, a zeína é insolúvel em água, mas é solúvel em misturas de água com álcoois alifáticos, tais como etanol e isopropanol, e também em vários solventes orgânicos, contendo hidroxilas, carbonilas, amina e outros grupos polares (Pomes, 1971; Lasztity, 1996).

Tabela 2 - Grupos reativos presentes na zeína.

Grupos Reativos	Moles/mol de zeína
Amina	1
Amida	53
Carboxila	4
Hidroxila	24
Fenólico	8

2.1.3.4 Termoplasticidade

A zeína é um polímero completamente amorfo e apresenta viscoelasticidade quando aquecida acima de sua temperatura de transição vítrea. A zeína, sem plastificante, exibe Tg em torno de 165°C, porém sua Tg diminui significativamente com aumento de plastificante. Lawton (1992) estudou a relação entre a viscoelasticidade e a transição vítrea da zeína; esses estudos mostraram que a adição de 20% de dibutil tartarico diminui a Tg para 60 °C. O comportamento viscoelástico da zeína acima de sua Tg permite seu processamento em equipamentos comuns a polímeros sintéticos na presença de um plastificante. Os plastificantes mais efetivos são aqueles que possuem grupos polares e apolares, tais como: trietil glicol, ácido oleico, dibutil tartarico.

2.1.3.5 Algumas Aplicações da Zeína

Embora a produção comercial da zeína teve início somente após 1930, desde o princípio do século XX, essa proteína tem sido examinada quanto ao seu potencial para ser utilizada como material de partida para aplicação em materiais poliméricos. Em meados de 1950, a zeína foi utilizada em várias aplicações, incluindo a manufatura de fibras, adesivos, revestimentos etc. Uma das primeiras tentativas de utilizar a zeína como material plástico foi de Goldsmith (1991). Ele mostrou que a zeína quando aquecida com um “agente de conversão”, amolecia e poderia ser moldada em objetos. Goldsmith (1910) mostrou também que a adição de formaldeído à mistura de zeína produziu um material mais resistente e mais estável. Desvaux e Allaire (1909) mostraram que esse polímero zeína poderia substituir parte da nitrocelulose ou cânfora usada na produção de celulóide. A zeína também foi mencionada como material na produção de couro artificial e vernizes. O primeiro e maior uso comercial da zeína foi a sua utilização na formulação de uma resina para revestimento de pisos em navios para substituir o verniz que não estava sendo produzido na II Guerra Mundial. Meigs (1943) verificou que a resistência da zeína à água pode ser aumentada pela adição de formaldeído. A principal razão pela perda de mercado no final dos anos 50 e começo dos anos 60 foi o alto custo da zeína juntamente com as propriedades superiores dos polímeros sintéticos.

Atualmente, existe um interesse relevante pelo uso da zeína devido aos problemas ambientais causados pelos plásticos sintéticos derivados do petróleo. Devido às propriedades de formação de filme, resistência à gorduras, boas propriedades de barreira ao oxigênio e gás carbônico e solubilidade, a zeína tem sido investigada quanto ao seu uso potencial como material estrutural em embalagens. Filmes e revestimentos baseados em zeína têm sido utilizados para restringir a absorção de umidade em remédios, doces e alimentos perecíveis (Beck

et al., 1996). Filmes de zeína são geralmente preparados por dissolução em solução de álcoois alifáticos e evaporação do solvente em superfícies inertes. Filmes de zeína são duros, quebradiços, resistentes e geralmente se faz necessário adição de plastificantes (Pomes, 1971). Vários estudos foram realizados para entender o efeito dos plastificantes em filmes de zeína (Parris e Coffin, 1997; Lai e Padua, 1998; Wang et al., 2003). Lai e Padua (1997) utilizaram ácido oleico como plastificante em filmes de zeína e concluíram que o plastificante foi mais efetivo em filmes moldados do que em filmes preparados por evaporação de solventes, e que o filme moldado apresentou maior tenacidade do que o filme obtido por evaporação.

Recentemente, três trabalhos foram publicados de blenda de zeína com outros polímeros, um deles com polietileno e os outros dois sobre a modificação e propriedades de blendas de zeína com PCL (Herald et al., 2002, Wu et al., 2003; Wu et al., 2003^b). Apesar de a zeína possuir grande potencial para substituir alguns polímeros convencionais, ela é ainda um polímero caro, comparado com polietileno comum ou amido. No entanto, existem grandes perspectivas para a diminuição do preço da zeína. Pesquisadores americanos, do *Engineering Science Research Unit*, estão desenvolvendo uma metodologia de extração da zeína mais eficaz e barata, e acreditam que diminuirão muito o custo, o que tornará o seu uso viável como material plástico.

2.2 Blendas Poliméricas

A mistura de dois ou mais polímeros, formando uma blenda polimérica, é um dos caminhos comercialmente mais importantes para o desenvolvimento de novos materiais. O principal objetivo é a produção de materiais com alto desempenho sem o investimento em rotas de síntese. Muitas vezes, a mistura de dois ou mais polímeros resulta em um material com propriedades melhores que os constituintes puros (Paul e Newman, 1978; Wang et al, 1992).

2.2.1 Métodos de Preparação de Blendas Poliméricas

As propriedades finais de uma blenda polimérica são grandemente afetadas pelo método de preparação. Misturas poliméricas podem ser obtidas das seguintes maneiras (Utracki, 1989):

- mistura mecânica: é realizada por fusão dos polímeros;
- “casting”: consiste na dissolução dos polímeros em um solvente comum e evaporação do solvente formando um filme;
- mistura látex: mistura de latexes poliméricos;
- mistura de polímeros em pó fino;
- mistura por polimerização: dissolução de um polímero em um monômero que polimeriza, formando uma rede interpenetrante (IPN);
- Diversos outros métodos de tecnologia IPN.

2.2.2 Miscibilidade de Blendas Poliméricas

A miscibilidade é um parâmetro muito importante no estudo de blendas poliméricas e depende de três fatores: da interação química entre os componentes, da proporção relativa em que os componentes estão na mistura e das condições de processamento (Mano, 1999).

O termo “compatível” é comumente empregado como um termo comercial. Polímeros “compatíveis” são misturas que apresentam melhores propriedades físicas que seus componentes puros. Em certos casos, blendas imiscíveis apresentam boas propriedades mecânicas e são ditas mecanicamente compatíveis. Um grande número de blendas imiscíveis, porém “compatíveis”, tem despertado considerável interesse comercial nos últimos anos (Deanin, 1987; Mano, 1999).

A equação termodinâmica básica que descreve o estado de miscibilidade de dois componentes é dada pela equação de energia livre de Gibbs:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m$$

onde ΔG_m , ΔH_m e ΔS_m são a energia livre, entalpia e entropia do processo da mistura, respectivamente, e T é a temperatura absoluta. Para que uma mistura seja miscível, ΔG_m deve ser negativo e $(\partial^2 \Delta G_m / \partial \phi_i^2)_{T,P} > 0$, onde ϕ é fração em volume do componente i (pode ser qualquer outra variável de composição da mistura) e P é a pressão. A segunda condição garante a estabilidade com relação à segregação de fases (região de metaestabilidade). A primeira condição depende do sinal e magnitude de ΔH_m , e também em menor extensão de ΔS_m .

Quando pequenas moléculas são misturadas, ocorre um elevado aumento na entropia e a miscibilidade é favorecida. Porém, quando moléculas de alta massa molar são misturadas, a entropia combinatorial é muito baixa, raramente o termo

$T\Delta S_m$ excede o valor de ΔH_m . Portanto, raramente blendas poliméricas exibem completa miscibilidade, exceto quando ocorrem interações específicas, tais como: ligações de hidrogênio, formação de complexos $n\pi$, π - π , transferência de carga e interações iônicas. Essas interações são responsáveis por uma entalpia negativa na mistura que compensa a pequena entropia envolvida (Utracki, 1989; Mano, 1999).

Em sistemas poliméricos miscíveis, os polímeros existem na mistura como uma solução homogênea (uma única fase) em que os segmentos das cadeias estão misturados em solução mútua e as propriedades variam progressivamente com a composição da mistura, como é mostrado na Figura 9.

Figura 9 – Diagrama típico da propriedade *versus* composição para blendas poliméricas binárias miscíveis, extraído de Deanin (1987).

A maioria das blendas poliméricas são imiscíveis, os polímeros constituintes das blendas estão separados em duas fases distintas, em que pode ou não ocorrer adesão interfacial entre as fases. A Figura 10 apresenta diagramas típicos das propriedades de misturas imiscíveis em função da composição.

Figura 10 – Diagramas típicos da propriedade *versus* composição para blendas poliméricas binárias imiscíveis. (i) os polímeros formadores da blenda apresentam interação entre as fases, são denominadas “mecanicamente compatíveis”, (ii) os polímeros formadores da blenda apresentam baixa interação entre as fases (iii) aumento sinérgico das propriedades dos polímeros individuais, extraído de Deanin, (1987).

Em blendas imiscíveis, onde ocorre interação entre as fases, cada fase apresenta-se como uma solução sólida do polímero em menor quantidade no polímero em maior quantidade, e as fases serão separadas em finos domínios sub-microscópicos, geralmente existindo forte adesão interfacial entre as fases. O gráfico das propriedades *versus* composição para esse tipo de blenda pode apresentar a forma de S (Figura 10 i), com o polímero presente em maior quantidade, formando uma fase contínua (matriz) e contribuindo em maior extensão nas propriedades. Além disso, há uma região de transição intermediária, onde existe uma inversão de fase de uma fase contínua para outra fase. A maioria das blendas que obtiveram sucesso comercial são deste tipo e são denominadas compatíveis.

Em casos em que os polímeros formadores da blenda apresentam baixa interação entre as fases, a separação de fase terá grandes domínios e a interface é a região mais fraca, além de ser onde ocorre falha no material. A curva das propriedades *versus* razão dos polímeros, que representa esse tipo de mistura, será em forma de U (Figura 10ii).

Blendas poliméricas imiscíveis podem apresentar sinergismo, em que ocorre um aumento das propriedades da blenda com relação as polímeros individuais, na Figura 10iii é apresentado o comportamento sinérgico de uma blenda.

A miscibilidade de uma blenda é usualmente avaliada pela aparência, já que a separação de fases causa espalhamento de luz ou transparência limitada. Porém uma simples análise visual pode não ser confiável, uma vez que os domínios podem ser pequenos, relativos ao comprimento de luz, ou apresentarem índices de refração muito próximos, limitando a extensão do espalhamento de luz. Por outro lado, blendas miscíveis, com uma fase amorfa, podem também conter uma fase cristalina, a qual espalha luz e reduz a transparência.

A determinação da transição vítrea (T_g) por um método térmico, mecânico ou dielétrico é um procedimento confiável e mais utilizado para determinação da miscibilidade de blendas poliméricas (Utracki, 1989).

A T_g é o método mais usado para a avaliação de miscibilidade de blendas poliméricas. Este critério se baseia na premissa de que o aparecimento de uma única T_g indica uma uniformidade em escala molecular, na qual os domínios de cada polímero são menores que 15 nm. Em uma mistura binária miscível, não há segregação de fases: os polímeros tornam-se interdispersos, formando uma fase homogênea e exibindo uma única T_g . Por outro lado, uma mistura polimérica imiscível exibe duas T_g diferentes com valores próximos da T_g dos polímeros puros. Uma blenda parcialmente miscível também apresenta duas T_g 's, porém elas são deslocadas uma na direção da outra, na escala de temperatura (Utracki, 1989).

2.2.3 Trabalhos Recentes sobre Blendas Amido/Zeína

Na literatura, são relatados apenas três trabalhos sobre blendas de amido com zeína.

Lim e Jane (1993) formularam uma blenda de amido/zeína na proporção 80/20. Os polímeros foram misturados fisicamente e a mistura foi moldada por compressão. Essa mistura apresentou alta sensibilidade à água e fracas propriedades mecânicas. Em outro trabalho, Jane et al (1994) estudaram misturas de amido/zeína com agentes de ligação cruzada (anidrido acético, formaldeído, glutaraldeído). Esse plástico apresentou maior resistência à tensão e maior percentagem de deformação com reduzida sensibilidade.

Spence et al (1995) produziram um plástico biodegradável a partir de zeína e dialdeído de amido—DAS (amido modificado por oxidação com periodato) e plastificantes. Os resultados mostraram que a resistência à tensão, módulo de elasticidade e resistência à umidade aumentaram com o grau de oxidação do amido. Por exemplo, para o plástico formulado com 25% de zeína e 75% dialdeído de amido-90 (amido oxidado em grau 90%), a absorção de água foi de aproximadamente 5%, após 24 horas. Com a presença de antioxidante (bissulfito de sódio), as propriedades mecânicas foram melhoradas. Porém este plástico, possui biodegradabilidade limitada, devido à modificação na estrutura do amido.

A utilização da zeína e do amido em blendas poliméricas para a produção de materiais biodegradáveis é uma alternativa bastante promissora. Ambos são totalmente biodegradáveis, provenientes de fontes renováveis e podem ser processados em equipamentos comuns a polímeros. O amido apresenta baixo custo e a zeína possui grupos polares, os quais podem interagir com os grupos

hidroxilas do amido, e possivelmente produzir materiais com boas propriedades mecânicas. Adicionalmente, a baixa solubilidade da zeína em água e a possibilidade de formar complexos com amilose pode aumentar a resistência a umidade do amido termoplástico, produzindo assim materiais com uma grande faixa de aplicação.

III. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi a produção de blendas a partir de zeína e amido de milho, procurando unir de forma otimizada as propriedades destes polímeros e suas características de processabilidade. Além disso, no presente trabalho procurou-se o entendimento da correlação estrutura-propriedades das blendas, as quais foram caracterizadas por: ensaios de absorção de água, ensaios mecânicos de resistência à tração, calorimetria exploratória diferencial, termogravimetria e análise termo dinâmica-mecânica, microscopia eletrônica de varredura, microscopia ótica. E para finalizar, as blendas foram avaliadas quanto à biodegradabilidade.

IV. EXPERIMENTAL

As principais etapas experimentais foram:

- Caracterização da zeína e do amido antes do processamento.
- Formulação e processamento das blendas;
- Caracterização das Blendas por Raios X, ensaios de absorção de umidade, análise térmica, avaliação das propriedades mecânicas por tração;
- Estudo da morfologia das blendas;
- Avaliação da biodegradabilidade das blendas.

Na Figura 11, é apresentado um fluxograma que esquematiza o procedimento experimental realizado.

Figura 11 – Fluxograma esquemático da rota experimental desenvolvida

4.1 Materiais

- Amido de milho híbrido, nome comercial amisol 3408, doado pela Corn Product do Brasil.
- A zeína (proteína do milho), foi fornecida pela sigma.

4.2 Caracterização da Zeína e do Amido na Forma Nativa.

4.2.1 Determinação do Teor de Amilose no Amido

A avaliação da quantidade de amilose no amido foi efetuada, empregando um método indireto, de acordo com Bates (1942). A fração da amilose, em presença de traços do íon triiodeto, produz um complexo de coloração azul. O método consiste em determinar a afinidade do amido pelo iodo, através da titulação potenciométrica, e relacioná-la com o valor da afinidade da amilose pura pelo iodo. Para a determinação da fração da amilose do amido, foram realizados os seguintes procedimentos:

a) Preparação da solução de iodo para a titulação: inicialmente, foi preparada uma solução estoque com 166g de iodeto de potássio (KI), 4g de iodo e 74 g de cloreto de potássio (KCl). Esta solução continha 2mg de iodo/ml, a qual foi armazenada em frasco de vidro escuro. A solução estoque foi diluída em 10 partes, pipetando 50ml em um frasco de 500 ml e diluindo até a marca. Esta solução apresenta 0,0002 mg de iodo por ml de solução.

b) solução de iodeto de potássio (KI): Preparou-se uma solução de KI 0,5N a partir de 45 gramas de KI dissolvidos em 500 ml de água.

c) Curva de calibração: utilizou-se um pHmetro com escala em mV, um eletrodo de platina (medidor íon) e um eletrodo de calomelano (referência). Foram dissolvidos 373 mg de KCl e 830 mg de KI. Em um béquer de 250ml em um volume de 100 ml de água. O béquer foi colocado num banho a 30°C, com agitação. Pequenas quantidades da solução diluída foram adicionadas através de uma bureta, e o potencial foi medido pelo conjunto pHmetro e eletrodos inseridos no béquer, cobrindo uma faixa entre 230-285 mV. Com os dados obtidos plotou-se uma curva de calibração da quantidade de iodo livre (mg) em função do potencial.

d) Titulação da amostra de Amido: em um béquer de 250ml foi preparada uma suspensão com 100mg de amido (massa seca), 1ml de água e 5ml de solução a 1,0N de hidróxido de potássio (KOH). O amido foi triturado e colocado no refrigerador durante 30min, com ocasional agitação. A solução de amido foi neutralizada a metil orange com solução 0,5N de ácido clorídrico (HCl). Foi adicionado 10ml de solução KI a 0,5N e aproximadamente 100ml de água. Esta solução foi potencialmente titulada com a solução diluída de iodo a 30°C. O potencial foi anotado entre 230-280 mV, após cada adição da solução de iodo.

Para cada ponto da titulação, o iodo livre foi calculado a partir do potencial correspondente da curva de calibração. A quantidade de iodo absorvido pela amilose (iodo ligado) foi deduzida a partir da quantidade total de iodo subtraído da quantidade de iodo livre em cada ponto. Foi plotado um gráfico da quantidade iodo ligado em função do iodo livre. A partir deste gráfico, foi determinada a quantidade de iodo ligado, em miligramas, ao intercepto zero. A afinidade de iodo em percentagem foi determinada aplicando a equação (1):

$$\% \text{ afinidade de iodo} = \frac{(\text{mg. de iodo ligado ao intercepto zero})}{\text{massa da amostra de amido (mg)}} \times 100 \quad (1)$$

A percentagem de iodo calculada foi relacionada com o valor da literatura para afinidade da amilose pura, 19% (Bates, 1942).

4.2.2 Caracterização por Infravermelho (FTIR)

O amido e a zeína (na forma de pó) foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho (FTIR), com o uso de espectrômetro da Perkin Elmer modelo Paragon 1000. Os espectros foram obtidos com 16 varreduras, na região de 400 a 4000 cm^{-1} e resolução 4 cm^{-1} . Utilizou-se para esta análise a técnica de pastilhamento com 1 mg de amostra para 100 mg de KBr.

4.2.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As medidas para obtenção das curvas DSC da zeína e do amido foram realizadas em um Calorímetro Diferencial de Varredura (Shimadzu DSC-50). As condições para essas medidas foram:

a) zeína: aproximadamente 8 mg da amostra (em pó) foi submetida a um pré-aquecimento a 120°C para eliminação da história térmica. A amostra foi aquecida novamente até 200°C com uma taxa de aquecimento de 10°C/min e fluxo de nitrogênio de 20mL/min. A temperatura de transição vítrea (T_g) foi obtida a partir do mínimo da primeira derivada da curva DSC.

b) Ensaios de DSC de misturas de amido com glicerol foram realizados para determinar a transição relacionada ao rompimento dos grânulos de amido em função do teor de glicerol. Misturas de amido com 0, 10, 20 e 30% foram aquecidas a partir de 25°C até 220°C em panela de alta pressão (hermeticamente seladas) sob taxa de aquecimento de 10°C/min e fluxo de nitrogênio de 20mL/min.

4.2.4 Termogravimetria (TG)

Aproximadamente 8 mg de amido e zeína em pó foram submetidas a um aquecimento desde a temperatura ambiente até 800°C a uma taxa de 10°C/min, com fluxo de nitrogênio e oxigênio de 20ml/min. A partir das curvas TG, foi avaliada a temperatura na qual ocorre a degradação térmica e o grau de umidade dos polímeros.

4.2.5 Difração de raios X

Análises de difração de raios X para o amido e para a zeína (na forma de pó) foram realizadas pela técnica de difração em policristal em alto ângulo. Essas análises foram condicionadas a 20 mA; 40 kV e radiação CuK_{α} ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$). O tempo de aquisição de cada ponto foi de 10 segundos.

4.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As superfícies das amostras de amido e de zeína (na forma de pó) foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura, no modo secundário e com aceleração do feixe de elétrons entre 15 e 20 KV. Como os materiais analisados não são condutores, as amostras foram recobertas por uma fina camada de material condutor (prata) e metalizadas com ouro.

4.3 Processamento e Caracterização dos materiais termoplásticos

4.3.1 Processamento

Misturas de amido/zeína foram preparadas utilizando glicerol como plastificante nas proporções de 22, 30 e 40%, em relação à massa total dos polímeros (massa seca). Na tabela 3, estão apresentadas as várias formulações e a respectiva nomenclatura para cada formulação. O número após as letra “G”, “A” e “Z” indica os teores de glicerol, amido e zeína, respectivamente.

Tabela 3 – Composições das blendas amido/zeína.

Código da Formulação	Glicerol (%)	Amido/zeína (em massa%)
G22A100	22	100/0
G22A90Z10		90/10
G22A80Z20		80/20
G22A70Z30		70/30
G22A50Z50		50/50
G22A20Z80		20/80
G22Z100		0/100
G30A100	30	100/0
G30A80Z20		80/20
G30A50Z50		50/50
G30A20Z80		20/80
G30Z100		0/100
G40A100	40	100/0
G40A80Z20		80/20
G40A50Z50		50/50
G40A20Z80		20/80
G40Z100		0/100

Para o processamento das formulações, foi utilizado um misturador interno HAAKE – sistema Rheomix 600 conectado a um reômetro de torque, equipado com rotores “roller” (Figura 12). As condições de processamento foram: temperatura de 160°C, velocidade de rotação de 50 rpm e tempo de mistura de 6 min.

Figura 12 – Misturador intensivo Haake.

As misturas obtidas foram moldadas por compressão à quente numa prensa hidráulica com placas de aquecimento, com controle de temperatura conforme ilustrado na Figura 13.

Figura 13 - Sistema utilizado para a moldagem dos materiais.

Entre as placas, foi colocado o molde constituído de três placas de alumínio de dimensões 150 x 110 x 2mm. Uma dessas placas contém um recorte no qual é colocado o material. O material foi transferido para o molde, permanecendo sem pressão durante dois minutos para que ocorresse sua fusão parcial e, em seguida, foi aplicada uma força de 5 ton durante 3 min. Posteriormente, o molde foi resfriado até atingir 80°C e, em seguida, o material moldado foi removido do molde. Na Figura 14, está ilustrado o ciclo de moldagem dos materiais.

Figura 14 – Curva de temperatura e pressão em função do tempo para a moldagem dos materiais.

4.3.2 Absorção de umidade: As propriedades de absorção de água dos materiais moldados foram determinadas de acordo com a norma ASTM E-104. Amostras de 10 mm de diâmetro e espessura de 2,2-2,7 mm foram secas e posteriormente condicionadas em ambientes com diferentes umidades relativas (u.r). Os ambientes com umidade controlada foram obtidos utilizando recipientes herméticos, contendo soluções saturadas do sal de condicionamento. Os sais utilizados foram $(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, NaCl e de K_2SO_4 , obtendo ambientes com 52, 75

e $97 \pm 3\%$ u.r, respectivamente. As amostras foram pesadas em sucessivos intervalos de tempo até atingir o equilíbrio. O grau de umidade foi calculado de acordo com a equação 2:

$$\text{Grau de Umidade (\%)} = \left(\frac{\text{massa}_{(u)} - \text{massa}_{(s)}}{\text{massa}_{(s)}} \right) \times 100 \quad (2)$$

onde: $\text{massa}_{(u)}$ é a massa “úmida” da amostra em sucessivos intervalos de tempo, $\text{massa}_{(s)}$ é a massa da amostra seca.

Foram testadas, em média, 3 amostras para cada ensaio.

Os materiais foram condicionados em ambiente de $52 \pm 3\%$ de umidade relativa durante 4 semanas e caracterizados pelos ensaios descritos abaixo.

4.3.3 Difração de raios X: As análises de difração de raios X foram realizadas em um difratômetro de raios-X, marca Rigaku, operando em potência de 50KV/100mA, a velocidade de varredura foi de $1^\circ/\text{min}$ e faixa de varredura do ângulo 2θ de 3° a 40° .

O índice de cristalinidade para os todos os materiais foi realizado através do método descrito por Hulleman, et al. (1999), conforme o esquema apresentado na Figura 15. Foram testadas, em média, 3 amostras para cada ensaio.

Figura 15 – Descrição esquemática do cálculo do índice de cristalinidade para o tipo B (X_B).

4.3.4 Termogravimetria (TG): As medidas foram realizadas em um aparelho Shimadzu TA 50. Aproximadamente 6-7 mg de amostra foram submetidas a um aquecimento desde a temperatura ambiente até 800°C a uma taxa de 10°C/min, com fluxo de nitrogênio de 20mL/min.

4.3.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC): As medidas foram realizadas em um Calorímetro Diferencial de Varredura (Shimadzu DSC-50). Aproximadamente 10 mg da amostra foram aquecidas de 25° até 200°C em panela hermética com uma taxa de aquecimento de 10°C/min e fluxo de nitrogênio de 20mL/min. Foram testadas, em média, 5 amostras para cada ensaio.

4.3.6 Caracterização Mecânica por Tração: Os ensaios de tração foram realizados numa máquina Instron modelo 5569 com célula de carga de 50 KN. Os corpos de prova foram confeccionados de acordo com a norma ASTM D 638M tipo

(II). Para cada tipo de material, foram testados no mínimo 5 corpos de prova. Ensaios de tração foram realizados também para os materiais com 22% de glicerol condicionados em ambiente de 75% u.r.

4.3.7 Análise Térmica Dinâmico Mecânica (DMTA): Os materiais prensados foram cortados nas dimensões de aproximadamente 46 x 1,2 x 2,5mm. As amostras foram submetidas a uma deformação senoidal no modo flexão, no intervalo de -100 a 100°C em um aparelho PL Thermal Analyser MKII. As condições utilizadas foram: força dinâmica de 3,0 N, amplitude de deformação de 64 µm, frequência de 1Hz e taxa de aquecimento de 2°C/min.

4.3.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): A morfologia dos polímeros puros e das blendas foi investigada usando um microscópio eletrônico de varredura DSM 960/Zeiss. Os materiais processados foram fraturados através da imersão em nitrogênio líquido. As amostras foram recobertas com uma fina camada de prata e depois metalizada com ouro usando um "sputter couter" (plasma de argônio da BALZERS), modelo 5CD 50.

4.3.9 Microscopia Óptica (MO): Filmes das blendas com 22% de glicerol (G22A80Z20, G22A50Z50, G22A80Z20), com espessura de aproximadamente 50µm, foram manchados com uma solução lugol (iodo/iodado de potássio) e analisados em um microscópio óptico marca Olympus, modelo CBA. As análises foram realizadas à temperatura ambiente e com aumento de 100 X.

4.4.0 Ensaio de Biodegradação: As formulações G22A100, G22Z100, G22A80Z20, G22A50Z50 e G22A20Z80, após serem processadas (como descritas

no item 4.3.1, página 40) foram trituradas em um moinho de facas para obter materiais na forma de pó. Foi utilizado aproximadamente 100g de material.

O composto orgânico utilizado como meio inoculante foi fornecido pela Usina de Compostagem de Araraquara. A amostra de composto orgânico utilizada apresentou 18,7% de matéria orgânica, 10,4% de carbono orgânico total, 5,9% de umidade.

Para o monitoramento de CO_2 na biodegradação aeróbia das composições em solo compostado, foram montados sistemas similares ao mostrado na Figura 16, um para cada formulação. Em cada uma das primeiras montagens, um tipo de composição foi colocado no recipiente B (reator), imerso em amostra de composto orgânico na seguinte proporção: 600 g de húmus, 100 g de mistura polimérica e 1200 ml de água. O reator foi mantido a uma temperatura de $50 \pm 3^\circ\text{C}$.

Figura 16 – Esquema do sistema utilizado para monitorar a produção de CO_2 .

Para se evitar a entrada de dióxido de carbono CO_2 , originário do compressor no reator, foi colocada no recipiente A uma solução contendo 500 ml de água destilada e 2 g de hidróxido de bário. O hidróxido de bário, uma vez reagindo com CO_2 , garante que o ar introduzido no recipiente B esteja desprovido de CO_2 .

O CO_2 , gerado na reação de biodegradação do polímero B, foi coletado no recipiente C, também contendo solução de $\text{Ba}(\text{OH})_2$, formando carbonato de cálcio, BaCO_3 . Nesse último recipiente, foram acrescentados 500 mL de água destilada com uma quantidade de hidróxido de bário que variou diariamente de 2 a 12g, dependendo do aumento ou redução da velocidade de biodegradação do polímero. Para os períodos de biodegradação mais acentuada, adicionou-se uma maior quantidade de CO_2 produzido. O monitoramento desse sistema foi realizado durante 45 dias, a cada 24 horas. Por retrotitulação com ácido clorídrico HCl , 0,05 mol/L, a quantidade produzida na biodegradação e coletada no recipiente C foi então determinada. A Figura 17 mostra a foto do sistema montado para os testes de biodegradação do amido termoplástico, da zeína plastificada e as blendas amido/zeína.

Figura 17 – Sistema utilizado para os testes de biodegradação do amido termoplástico, da zeína plastificada e as blendas amido/zeína.

V. RESULTADOS

E

DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do Amido e da Zeína

5.1.1 Determinação da Fração de Amilose no Amido

Na Figura 18, é apresentado o gráfico de calibração do potencial em função da quantidade de iodo.

Figura 18 - Curva de calibração: potencial (mV) em função da quantidade de iodo livre(mg)

Como descrito no item 4.2.1, o iodo livre foi calculado a partir do potencial correspondente da curva de calibração (Figura 18) e a quantidade de iodo absorvido pela amilose (iodo ligado) foi deduzida a partir da quantidade total de iodo subtraído da quantidade de iodo livre em cada ponto. Foi plotado um gráfico da quantidade iodo ligado em função do iodo livre.

Na figura 19, está apresentada a quantidade de iodo ligado em função do iodo livre obtido para o amido.

Figura 19 - Quantidade de iodo ligado(mg) em função do iodo livre (mg) obtido para amido.

A quantidade de iodo ligado foi de 3,895 mg. Este valor foi obtido sobre o eixo das ordenadas, extrapolando a zero a porção linear superior da curva (reta em vermelho). A quantidade de iodo ligado (3,895 mg) foi aplicado na equação 1 (item 4.2.1, página 37) para obter a afinidade de iodo em percentagem, o valor encontrado foi de 3,97%, relacionando a afinidade (em %) obtida com o valor da literatura para afinidade da amilose pura, o qual é 19% (Bates, 1942). A fração de amilose calculada para o amido foi 21%. Este valor está de acordo com os valores

citados na literatura, os quais estão na faixa de 20-30% de amilose, para o amido normal de milho (Jeroen et al., 1997).

5.1.2 Espectroscopia no Infravermelho

Na Figura 20 são mostrados os espectros de FTIR obtidos para o amido e para zeína.

Figura 20 – Espectros FTIR obtido para amido e para a zeína na forma de pó.

As principais bandas de absorção do espectro obtido para o amido em 3400, 2920, e 1150 cm^{-1} ; são atribuídas ao estiramento das ligações O-H, C-H e C-O, respectivamente, e a banda em 1640 cm^{-1} é relativa à deformação angular do grupo C-O-H (Silverstein, 1974). Estas frequências de absorção no FTIR são características de grupos funcionais encontrados em amidos (Perlin e Casu, 1982). O espectro de FTIR obtido para a zeína exibe quatro bandas características de proteínas (Forato et al., 1998; Magoshi et al., 1992). Entre 2800 a 3500 cm^{-1} aparece uma banda relativa aos estiramentos das ligações N-H e OH dos aminoácidos das proteínas, sendo que essa banda é denominada de amida A.

Em 1650 cm^{-1} , aparece outra banda relativa ao estiramento da carbonila ($\text{C}=\text{O}$) do grupo amida, pertencente ao grupo peptídico (amida I). A banda em 1540 cm^{-1} é denominada de amida II e é relativa às vibrações de deformação angular da ligação $\text{N}-\text{H}$, e a banda em 1230 cm^{-1} é relativa às vibrações de deformação axial da ligação $\text{C}-\text{N}$. Comparando os espectros de FTIR do amido e da zeína, observa-se que existem algumas semelhanças em relação à presença de alguns grupos funcionais, principalmente na região de 3400 relativa ao estiramento OH e na região de 1630 relativa ao grupamento $\text{C}=\text{O}$.

5.1.3 Difração de raios X

A análise qualitativa da cristalinidade do amido granular e da zeína na forma de pó foi realizada por difração de Raios X. Os difratogramas obtidos estão apresentados na Figura 21. O amido na forma nativa apresentou picos de difração, correspondente ao ângulo 2θ , em 15 , 17 e 18 (dublete) e 23° , os quais são característicos de amido de cereais, tipo "A", (Blanshard, 1987). No entanto, a zeína apresentou estrutura amorfa.

Figura 21 – Difratogramas de raios X obtidos para o amido e para a zeína na forma de pó.

5.1.4 Termogravimetria (TG)

Curvas TG e DTG obtidas para a zeína e para o amido estão apresentadas nas Figura 22 e 23, respectivamente.

Figura 22 - Curvas TG e DTG obtidas para o amido sob atmosfera de nitrogênio.

Figura 23 - Curvas TG e DTG obtidas para a zeína sob atmosfera de nitrogênio.

A primeira etapa de perda de massa para o amido e para zeína, a qual é relativa a evaporação da água ocorre na faixa de temperatura de 30-120°C. O amido é mais higroscópico que a zeína, apresentando perda de massa de 10% a

120°C, enquanto a zeína, nesta mesma temperatura apresenta uma perda de 5%. A degradação térmica do amido ocorre em uma única etapa, com início em 300°C. A zeína apresenta uma pequena etapa de perda de massa em aproximadamente 200°C, a qual é provavelmente devido a evaporação de ácidos graxos, e a sua principal etapa de decomposição inicia-se em 280°C, a qual coincide com os resultados obtidos por Magoshi (1992).

5.1.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Na figura 24, são apresentadas as curvas de DSC obtidas para misturas físicas de amido/glicerol e com aproximadamente 10% de água residual (determinada através das curvas TG).

Figura 24 - Curvas DSC obtidas para misturas físicas de amido/glicerol, sob atmosfera de nitrogênio em porta amostra selado (alta pressão).

As curvas DSC obtidas para as misturas de amido com 10, 20, 30 e 0% de glicerol apresentam um pico endotérmico em 123, 122, 113 e 150°C, respectivamente. Esses picos são referentes à entalpia relativa ao rompimento

granular do amido sob aquecimento e na presença de plastificante (água e glicerol). Esses resultados indicam que a temperatura relativa ao rompimento dos grânulos é dependente da quantidade de plastificante presente, sendo necessário temperaturas mais elevadas para a desestruturação granular quando o teor de glicerol é de 0%. Esses resultados foram importantes para definir as condições de processamento dos materiais.

Na Figura 25, está apresentada a curva de DSC obtida para a zeína. Observa-se um pico endotérmico próximo de 80°C, relativo à evaporação da água. A transição em torno de 165°C é relativa à transição vítrea, a qual está de acordo com a mencionada pela literatura (Magoshi, 1992).

Figura 25 - Curva DSC obtida para a zeína, sob atmosfera de nitrogênio em porta amostra de baixa pressão,

5.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

Na Figura 26, são apresentadas as fotos de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície do amido e da zeína no estado natural. O amido (Figura 25a) apresenta grânulos com diâmetro entre 5 e 20 μm e com formatos que variam de arredondados a poligonais. A foto obtida para a zeína (Figura 25b) mostra uma superfície irregular e bastante porosa.

Figura 26 – Fotos obtidas por MEV da superfície do amido no estado granular e da zeína na forma de pó.

5.2 Curvas de Torque obtidas Durante o Processamento dos Materiais

Na Figura 27, estão apresentadas as curvas de torque em função do tempo de mistura para as composições com 22, 30 e 40% de glicerol. Durante o processamento das misturas de amido com glicerol (G22A100, G30A100 e G40A100), o torque desenvolvido ficou constante após aproximadamente 2 minutos de mistura. Observa-se também que o aumento da quantidade de glicerol de 22 para 30 e para 40% causa redução nos valores de torque de 26, para 11 e para 4 Nm, respectivamente, indicando que a destruição da estrutura cristalina dos grânulos de amido é facilitado com o aumento do teor de glicerol. Durante o processamento das misturas de zeína com diferentes conteúdos de glicerol (G22Z100, G30Z100 e G40Z100), o torque desenvolvido foi muito menor que aqueles observados para as misturas de amido com glicerol, em torno de 0,3 Nm, e não observa-se variação do torque com o aumento do teor de glicerol.

Portanto, observa-se claramente que a zeína e o amido possuem viscosidades muito diferentes e essas diferenças poderão influenciar significativamente na formação da morfologia de suas blendas. Vários trabalhos relatam a dependência entre as propriedades reológicas dos polímeros e a morfologia em blendas imiscíveis. Paul e Barlow (1980), propôs uma teoria para estimar o ponto de inversão de fase, baseadas na razão de viscosidade entre os componentes da mistura. De acordo com esta teoria, quando a razão da viscosidade entre os componentes é diferente de um, o componente de menor viscosidade encapsula o componente de maior viscosidade e torna-se a fase contínua na mistura. A razão entre a viscosidade do amido e da zeína é muito maior que um, o que sugere que as blendas amido/zeína apresentam uma morfologia de inversão de fase.

As blendas em estudo, apresentaram comportamentos distintos do torque em função da razão amido:zeína. As blendas com 20 e 50% de amido apresentaram baixos valores de torque próximos aos valores obtidos para a mistura de zeína/glicerol, enquanto que as blendas com 80% de amido apresentaram valores de torque próximos dos valores obtidos para as misturas amido/glicerol. A variação da viscosidade, em função da composição, indica a formação de uma morfologia composta de duas fases. Uma fase dispersa de amido ou zeína em uma fase contínua do outro polímero, amido ou zeína, dependendo da composição. Os resultados sugerem que em teores de 20 e 50% de amido, a fase contínua será de zeína e em teores de 80% de amido, a fase contínua será o amido.

A variação da viscosidade observada para as blendas sugere também que a zeína pode agir como um agente de processo que reduz a viscosidade da mistura, facilitando a plastificação do amido. Por outro lado, se a viscosidade for muito baixa pode impedir a desestruturação granular do amido devido ao baixo cisalhamento da mistura.

Figura 27 – Curvas do torque em função do tempo de mistura para as composições processadas com 22, 30 e 40% de glicerol, conforme indicado nas figuras (a), (b) e (c), respectivamente.

5.3 Caracterização dos Materiais Processados

5.3.1 Caracterização por Difração de Raios X

Os dois tipos de estruturas cristalinas mais comuns observadas no amido termoplástico são do tipo B e V, como discutido no item 2.1.3.1.3 (página 17). O tipo B é associado à recristalização preferencialmente de curtas cadeias de amilopectina, sendo que esse tipo de estrutura apresenta um máximo característico no difratograma de raios X em $16,8^\circ$ (2θ). Os complexos do tipo V são causados pela cristalização da amilose com lipídios identificados como V_A para a forma anidra, com máximos no difratograma de raios X em $12,6^\circ$ e $19,4^\circ$ (2θ) e V_H para a forma hidratada, com máximos em $13,2^\circ$ e $20,6^\circ$ (2θ) (van Soest e Borger, 1996; Hulleman et al., 1999).

Na figura 28, são apresentados os diagramas de raios X dos materiais processados com 22, 30 e 40% de glicerol após o armazenamento durante 4 semanas, observa-se que a zeína apresentou estrutura amorfa, enquanto que o amido e as blendas amido/zeína apresentaram estruturas cristalinas. O tipo B e o tipo V_H cristalino foram observados para o amido termoplástico e também para todas as composições, exceto para a zeína e para as blendas com 80% de zeína. Para essas composições é observado também picos de difração em torno de 15 e 23° (2θ), os quais são observados no amido nativo (ver fig.21) indicando a presença de grânulos que não foram desestruturados durante o processamento. Em blendas de amido com polímeros sintéticos processadas em baixos teores de água, como é o caso deste estudo, geralmente a mistura obtida após o processamento contém uma mistura de amido desestruturado com alguns grânulos de amido que não fundiram durante o processamento (Mani e Bhattacharya, 1998).

Figura 28 – Difrátogramas de raios-X obtidos: (a) para as composições com 22% de glicerol, (b) 30% de glicerol (c) 40% de glicerol.

Os difratogramas revelam ainda que não ocorreu a formação de novas estruturas que apresentem difração de raios X, devido à mistura do amido com a zeína.

O cálculo do grau de cristalinidade para as estruturas cristalinas do tipo B e V_H em 17° e $19,5^\circ$ (2θ), respectivamente, foi calculado a partir dos difratogramas de raios X, de acordo com a metodologia proposta por Hulleman et al. (1999), como destrito no item 4.3.3 da página 43. Os valores obtidos foram normalizados com relação ao teor de amido na blenda e estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Grau médio de cristalinidade para os padrões cristalinos dos tipos B, V_H e para o sistema amido/zeína processados com 22, 30 e 40% de glicerol.

Código de Formulação	Glicerol	Amido/zeína	Raios X	
			$X_B(17^\circ)$	$XV_H(19,5^\circ)$
G22A100	22	100/0	$0,25 \pm 0,05$	$0,43 \pm 0,05$
G22A80Z10		80/20	$0,36 \pm 0,05$	$0,47 \pm 0,05$
G22A50Z50		50/50	$0,30 \pm 0,05$	$0,52 \pm 0,05$
G22A20Z80		20/80	----	$0,59 \pm 0,05$
G22Z100		0/100	----	----
G30A100	30	100/0	$0,28 \pm 0,05$	$0,46 \pm 0,05$
G30A80Z20		80/20	$0,38 \pm 0,05$	$0,40 \pm 0,05$
G30A50Z50		50/50	$0,29 \pm 0,05$	$0,42 \pm 0,05$
G30A20Z80		20/80	----	$0,43 \pm 0,05$
G30Z100		0/100	----	---
G40A100	40	100/0	$0,25 \pm 0,05$	$0,39 \pm 0,05$
G40A80Z20		80/20	$0,20 \pm 0,05$	$0,42 \pm 0,05$
G40A50Z50		50/50	$0,27 \pm 0,05$	$0,49 \pm 0,05$
G40A20Z80		20/80	----	$0,41 \pm 0,05$
G40Z100		0/100	----	---

Em geral, observa-se que o grau de cristalinidade para a estrutura do tipo B (X_B) não varia significativamente com o aumento do teor de zeína, porém não foi possível determinar o grau de cristalinidade do tipo B para as blendas com 80% de zeína, devido ao alargamento do pico de cristalinidade. O grau de cristalinidade do tipo V_H em $19,5^\circ$ (2θ) também não variou significativamente com a composição da blenda, exceto para as composições com 22 % de glicerol, onde XV_H variou de 0,12 e 0,10.

Estudos mostraram a formação de complexos cristalinos em blendas de amido com alguns polímeros sintéticos, tais como poli(etileno-co-álcool vinílico) e polietileno devido a interação da amilose com esses polímeros (Bastioli, 1998). Neste caso, os difratogramas de raios X, não mostraram evidência da formação de complexo cristalino devido a mistura do amido com a zeína.

5.3.2 Propriedades de absorção de água dos Materiais

As propriedades de absorção de água do amido termoplástico, da zeína plastificada e das blendas amido/zeína foram avaliadas em ambientes de umidade controlada de 52, 75 e 97 ± 3 %.

Os resultados dos experimentos de absorção de água em função do tempo para as composições com 22, 30 e 40% de glicerol, condicionados em ambientes de 52 ± 3 %, estão apresentados nas Figuras de 29 a 31.

Figura 29 – Absorção de água em função do tempo, para o amido termoplástico (G22A100), para a zeína plastificada (G22Z100) e para as blends amido/zeína: G22A80Z20, G22A50Z50 e G22A20Z80, condicionados a 25°C em ambiente com $52 \pm 3\%$ u.r.

Para os materiais plastificados com 22% de glicerol (Figura 29), observa-se que, inicialmente, todas as amostras apresentaram velocidade de absorção alta e, após 300 horas, todos os materiais atingiram um patamar (absorção de equilíbrio). O valor de absorção no equilíbrio para o amido termoplástico (G22A100) foi 10,3%, para a zeína (G22Z100) 8,7% e as blends apresentaram valores intermediários entre o amido e a zeína.

Os materiais com 30% de glicerol condicionados em $52 \pm 3\%$ u.r (Figura 30) atingiram o equilíbrio de absorção após 220 horas. Para a zeína e para a blenda com 80% de zeína (G30A20Z80), observou-se exsudação do glicerol a partir de 50 horas de ensaio. A absorção no equilíbrio para o amido termoplástico (G30A100) e para as blends com 80 (G30A80Z20) e 50% de amido (G30580Z50) foi de 11,6, 10,3 e 9,6, respectivamente.

Figura 30 – Absorção de água em função do tempo, para o amido termoplástico (G30A100), para a zeína plastificada (G30Z100) e para as blendas amido/zeína: G30A80Z20, G30A50Z50 e G30TPS20Z80, condicionados a 25°C em ambiente com $52 \pm 3\%$ u.r.

As medidas de absorção para os materiais com 40% de glicerol foram realizadas até 250 horas, pois após esse período observou-se elevada exsudação do glicerol em todas as composições. A blenda com 80% de zeína apresentou exsudação logo no início dos experimentos, e as demais composições apresentaram absorção máxima entre 14,4 e 11,5% a 250 horas de experimento.

Figura 31 – Absorção de água em função do tempo, para o amido termoplástico (G40A100) e para as blendas amido/zeína: G40A80Z20, G40A50Z50 e G40A20Z80, condicionados a 25°C em ambiente com $52 \pm 3\%$ u.r.

Os experimentos de absorção em ambientes de 75 e $97 \pm 3\%$ de umidade relativa foram realizados somente para os materiais com 22% de glicerol, devido à elevada taxa de exsudação do glicerol nestes ambientes.

Na Figura 32, são apresentados os resultados de absorção para os materiais condicionados a $75 \pm 3\%$ u.r. O amido termoplástico e a blenda com 80% de amido apresentaram comportamentos similares e a absorção após 175 horas de condicionamento foi de aproximadamente 19,5%; as composições com maiores teores de zeína, por sua vez, apresentaram valores de absorção na faixa de 9,5 a 12,7%. Para os materiais condicionados em $97\% \pm 3\%$ u.r. (Figura 33), apresentaram valores de absorção máxima após 120 horas de 46% para o amido termoplástico e de 13% para a zeína. É observado também que a absorção no equilíbrio diminui significativamente com o aumento do teor de zeína na blenda.

Figura 32 – Absorção de água em função do tempo, para o amido termoplástico G22A100, para a zeína plastificada (G22Z100) e para as blends amido/zeína: G22A80Z20, G22A50Z50 e G22A20Z80, condicionados a 25°C em ambiente com $75 \pm 3\%$ u.r.

Figura 33 – Absorção de água em função do tempo, para o amido termoplástico G22A100, para a zeína plastificada (G22Z100) e para as blends amido/zeína: G22A80Z20, G22A50Z50 e G22A20Z80, condicionados a 25°C em ambiente com $97 \pm 3\%$ u.r.

As propriedades de absorção dos materiais foram determinadas, principalmente, pelo caracteres hifrofílico/hidrofóbico dos polímeros (amido e zeína) e pela interação deles com o glicerol. O amido possui propriedades

hidrofílicas mais intensas que a zeína, devido aos grupos OH presentes em sua estrutura, enquanto a zeína é uma macromolécula estabilizada por ligações de hidrogênio e ligações apolares formadas pelas cadeias laterais de aminoácidos apolares. Dessa forma a interação entre o glicerol, plastificante hidrofílico, e o amido é mais forte que entre glicerol e a zeína. Moraes (2002), verificou que o plastificante foi o principal responsável pelo processo de absorção de água em amido termoplástico. Neste caso, os resultados mostraram que o aumento do teor de glicerol no amido causou aumento da absorção de água e a zeína mostrou exsudação do plastificante em teores acima de 22% de glicerol, esse efeito foi mais acentuado em ambientes com alta umidade relativa (75 e 97%). Isto sugere que nas blendas a quantidade de glicerol não está uniformemente distribuída na fase do amido e da zeína, portanto a quantidade relativa de glicerol em cada fase determina absorção de água nas blendas amido/zeína.

5.3.3 Caracterização por Termogravimetria (TG)

A estabilidade térmica dos materiais foi avaliada por Termogravimetria (TG). Nas Figura de 34 a 37, estão apresentadas as curvas TG, DTG (primeira derivada da curva TG) e T_{α} (temperatura relativa a certo grau de perda de massa) em função do conteúdo de zeína para o amido, para a zeína e para as blendas amido/zeína processadas com 22, 30 e 40% de glicerol. As curvas TG, obtidas para todos os materiais, exibem uma perda de massa progressiva a partir de 50°C até 200°C associada com a perda de água e de glicerol (o ponto de ebulição do glicerol é 198°C). A pirólise da zeína ocorre em dois estágios, o primeiro entre 220-290°C, que pode ser devido à interação entre glicerol e zeína, e a segunda etapa na faixa de 300 a 400°C. A degradação do amido termoplástico ocorre em uma única etapa e a temperatura de início da degradação diminui com aumento do teor glicerol. Em geral, as blendas apresentam estabilidade térmica intermediária entre o amido e a zeína. As curvas de temperatura, nas quais a amostra apresenta perda de 10, 20, 30 e 40 e 50% da massa inicial (T_{α}), foram obtidas diretamente a partir das curvas TG. As curvas T_{α} em função do teor de zeína apresentam desvios negativos na maior parte do intervalo de composições; isto quer dizer que em geral a estabilidade térmica das blendas é menor que a do amido e da zeína separadamente. O efeito do glicerol pode ser melhor observado através das curvas T_{α} (para perda de 50% da massa inicial) em função do teor de zeína para as composições com diferentes teores de glicerol (Figura 37). A estabilidade térmica diminui quando o teor de glicerol aumenta de 22 para 30 ou 40%. Isto pode ser devido ao aumento da mobilidade das cadeias macromoleculares com o aumento do glicerol facilitando a reação de degradação térmica.

Figura 34 – Curvas TG (a), DTG (b) e T_α (temperatura na qual a amostra apresenta perda de 10, 20, 30 40 e 50% da massa inicial) em função do conteúdo de zeína (c) para as composições com 22% de glicerol.

Figura 35 – Curvas TG (a) , DTG (b) e T_{α} (c) para as composições com 30% de glicerol.

Figura 36 – Curvas TG (a), DTG (b) e T_{α} (c) para as composições com 40% de glicerol.

Figura 37 – Temperatura na qual a amostra perde 50% da massa inicial em função do conteúdo de zeína na blenda para as composições com 22, 30 e 40% de glicerol.

5.3.4 Caracterização por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Experimentos de DSC foram realizados a partir da temperatura ambiente até 200°C para detectarem a região de fusão das estruturas cristalinas do amido termoplástico, como verificado através dos resultados obtidos por raios X. Na Figura 38, estão apresentadas as curvas DSC para o amido termoplástico, para zeína e para as blendas processadas com diferentes teores de glicerol. A temperatura de fusão (T_m) do amido termoplástico puro e nas blendas foi determinada a partir do mínimo do pico de fusão das curvas DSC e os resultados estão apresentados na Tabela 5. A fusão do amido termoplástico com diferentes teores de glicerol (G22TPS100, G30TPS100, G40TPS100) ocorreu em torno de 153 ± 3 °C, os quais estão de acordo com os valores obtidos por Neus et al (2000). A T_m do amido nas blendas não apresentou variação com o aumento do teor de zeína de 20 para 50 e posteriormente para 80%. Existe uma relação direta entre o abaixamento da temperatura de fusão e miscibilidade em blendas poliméricas binárias. De acordo com a teoria proposta por Nishi e Wang (1975), uma blenda binária miscível, constituída de um polímero semi-cristalino e outro amorfo, exhibe um decréscimo na temperatura de fusão quando o teor do polímero amorfo aumenta. Esta relação entre o abaixamento da T_m e a miscibilidade se deve à ocorrência de uma dispersão em nível molecular, da fase amorfa na fase cristalina, devido à miscibilidade. Com essa dispersão, a dimensão dos cristais se torna menor, conduzindo a uma menor T_m . Se o teor do componente amorfo é aumentado em uma blenda miscível, um abaixamento ainda menor é esperado. Desta forma, a variação na T_m do TPS nas blendas em função do teor de zeína não é significativa e não é indicativa de miscibilidade entre os polímeros. Estes resultados estão de acordo com os resultados de raios X, os quais mostraram que a zeína não afeta a cristalinidade do amido nas blendas.

Figura 38 - Curvas DSC obtidas para as composições: (a) processadas com 22% de glicerol, (b) 30% de glicerol e (c) 40% de glicerol.

Tabela 5 – Valores de temperatura de fusão (T_m) do amido termoplástico nas blendas amido/zeína, obtidas a partir das curvas de DSC.

Código de Formulação	Glicerol	Amido/zeína	$T_m(^{\circ}\text{C})$
G22A100	22	100/0	153(3)
G22A80Z20		80/20	157(3)
G22A50Z50		50/50	157(3)
G22A20Z80		20/80	157(3)
G22Z100		0/100	---
G30A100	30	100/0	153(3)
G30A80Z20		80/20	158(3)
G30A50Z50		50/50	155(3)
G30A20Z80		20/80	151(3)
G30Z100		0/100	---
G40A100	40	100/0	151(3)
G40A80Z20		80/20	146(3)
G40A50Z50		50/50	149(3)
G40A20Z80		20/80	148(3)
G40Z100		0/100	---

5.3.5 Caracterização Mecânica por Tração

5.3.5.1 Efeito do teor de zeína e do teor de glicerol

Na Figura 39, estão apresentadas as curvas de tensão-deformação obtidas através de ensaios de tração para as composições com diferentes teores de glicerol.

Figura 39 – Curvas tensão-deformação obtidas: (a) para as composições com 22% de glicerol, (b) 30% de glicerol e (c) 40% de glicerol.

Os valores médios do módulo de elasticidade (E), resistência à tração na ruptura (σ_r) e deformação na ruptura (ϵ_r), calculados a partir das curvas tensão-deformação, foram plotados em função do teor de zeína e estão apresentados na Figura 40. E esses valores também estão apresentados na Tabela 6.

Figura 40 – Efeito do teor de glicerol e do teor de zeína no: (a) módulo de elasticidade (E), (b) resistência a tração e (c) deformação na ruptura.

Tabela 6 – Módulo de elasticidade (E), resistência à tração na ruptura (σ_r) e deformação na ruptura (ϵ_r) calculados a partir das curvas tensão-deformação para os materiais com diferentes teores de glicerol.

Código de Formulação	Glicerol	Amido/zeína	Ensaio de Tração		
			E(MPa)	σ_r (MPa)	ϵ_r (%)
G22A100	22	100/0	77 $\pm$ 10	4,2 $\pm$ 0,5	66 $\pm$ 10
G22A90Z10		90/10	170 $\pm$ 14	4,4 $\pm$ 0,5	15 $\pm$ 1
G22A80Z20		80/20	288 $\pm$ 14	4 $\pm$ 0,2	4 $\pm$ 0,5
G22A70Z30		70/30	400 $\pm$ 12	3,5 $\pm$ 0,6	1,6 $\pm$ 0,3
G22A50Z50		50/50	655 $\pm$ 39	5,4 $\pm$ 0,2	1,7 $\pm$ 0,1
G22A20Z80		20/80	1068 $\pm$ 61	10 $\pm$ 1	2 $\pm$ 0,1
G22Z100		0/100	1162 $\pm$ 74	12 $\pm$ 3	1,5 $\pm$ 0,5
G30A100	30	100/0	40 $\pm$ 2	3 $\pm$ 0,1	20 $\pm$ 2
G30A80Z20		80/20	77 $\pm$ 4	1,7 $\pm$ 0,1	3,3 $\pm$ 0,2
G30A50Z50		50/50	297 $\pm$ 13	3 $\pm$ 0,1	1,5 $\pm$ 0,2
G30A20Z80		20/80	654 $\pm$ 9	5,5 $\pm$ 0,6	1,8 $\pm$ 0,3
G30Z100		0/100	882 $\pm$ 69	10 $\pm$ 1	2 $\pm$ 0,1
G40A100	40	100/0	15 $\pm$ 1,4	1,4 $\pm$ 0,2	15 $\pm$ 2
G40A80Z20		20/80	14 $\pm$ 1	0,5 $\pm$ 0,05	5 $\pm$ 1
G40A20Z80		20/80	458 $\pm$ 21	3,5 $\pm$ 0,3	1 $\pm$ 0,1
G40Z100		0/100	708 $\pm$ 23	7,5 $\pm$ 0,5	2 $\pm$ 0,3

É observado que o aumento do teor de glicerol de 22%, para 30% e posteriormente para 40% causa diminuição no módulo de elasticidade (E) e na resistência à tração (σ_r). Por outro lado, o aumento do teor de zeína causa efeito contrário, ou seja, aumento nos valores de E e nos valores de σ_r . A deformação diminui com a adição de apenas 10% de zeína e não varia significativamente quando o teor de zeína na blenda é maior que 20%. Isto indica que a zeína favorece a rigidez do material. Para o amido termoplástico (mistura de amido/glicerol), é observada uma diminuição acentuada nos valores de deformação na ruptura com o aumento do teor de glicerol. De um modo geral, o aumento do

teor de plastificante provoca um aumento na flexibilidade, o que resulta no aumento da deformação. No entanto, o amido termoplástico mostrou comportamento contrário. Este fenômeno pode ser devido a forte interação do glicerol com o amido. O aumento do teor do glicerol favorece uma plastificação mais intensa, causando a diminuição das forças intermoleculares entre as cadeias do amido, diminuindo a coesão do material e então o material se rompe mais facilmente com o aumento do teor de glicerol de 22 para 30 e 40%.

5.3.5.2 Efeito do teor de água nas propriedades mecânicas

Para avaliar o comportamento mecânico dos materiais em ambientes de umidade relativa maior que $52 \pm 3\%$, os materiais com 22% de glicerol foram condicionados em ambiente de $75 \pm 3\%$ e submetidos a testes de tração. Os valores médios do módulo de elasticidade (E), resistência à tração na ruptura (σ_r) e deformação na ruptura (ϵ_r), plotados em função do teor de zeína para os materiais condicionados em ambientes $52 \pm 3\%$ e $75 \pm 3\%$ de umidade relativa, estão apresentados na Figura 41. É observado que o módulo de elasticidade e a resistência à tração diminuíram com o aumento da umidade relativa de 52 para 75%, e a deformação na ruptura diminuiu significativamente para o amido termoplástico e permanece constante com a variação do teor de zeína acima de 20%. Os resultados mostraram que, com o aumento da umidade relativa, os valores de E e σ_r , diminuíram. Tal efeito provocado é similar ao do glicerol nos materiais.

Figura 41 – Efeito do teor de água no: (a) módulo de elasticidade (E), (b) resistência a tração e (c) deformação na ruptura.

5.3.6 Caracterização Térmica Dinâmico Mecânica (DMTA)

Os resultados das medidas obtidas por DMTA para as diferentes formulações são mostrados nas Figuras 42 a 50. Em geral, polímeros semicristalinos apresentam uma pequena diminuição dos valores de E' após sua transição vítrea, devido ao efeito dos domínios cristalinos, os quais agem como ligações cruzadas impedindo a queda acentuada do módulo. Por outro lado, os polímeros amorfos apresentam uma grande diminuição dos valores de E' após a sua T_g (Murayama, 1978). Observa-se que o amido termoplástico (Figura 42) exibe um comportamento típico de polímeros semicristalinos, enquanto que a zeína plastificada (Figura 43) apresenta um comportamento típico de polímeros amorfos. É observado que o amido termoplástico sofre uma diminuição mais acentuada no módulo de armazenamento E' do que a zeína, quando o teor de glicerol aumenta de 22 para 30%.

Figura 42 - Curvas DMTA, módulo de armazenamento (E'), obtidas para o amido termoplástico com 22, 30 e 40% de glicerol.

Figura 43 - Curvas DMTA, módulo de armazenamento (E'), obtidas para a zeína plastificada com 22, 30 e 40% de glicerol.

As curvas de E' obtidas para as blendas com até 30% de zeína (Figuras 44 e 45) apresentam comportamento semelhante ao amido termoplástico e, acima de 30%, o comportamento das curvas E' é semelhante ao da zeína. Na faixa de temperatura de 0 a 50°C, é observado que para as blendas amido/zeína, os valores de E' aumentam com o teor de zeína e diminuem com o teor de glicerol. Esses resultados indicam que a zeína favorece a rigidez da blenda, estando, portanto de acordo com os resultados obtidos através dos ensaios de tração.

Figura 44 – Curvas DMTA, módulo de armazenamento (E'), para as composições com diferentes teores de zeína processadas com 22% de glicerol.

Figura 45 – Curvas DMTA, módulo de armazenamento (E'), para as composições com diferentes teores de zeína processadas com 30% de glicerol.

As curvas de tangente de perda ($\text{Tan } \delta$), obtidas para os amidos termoplásticos (Figura 46), exibem dois picos: o primeiro pico em torno de -50°C , cuja transição é atribuído à transição vítrea (T_g) do glicerol ou a domínios ricos em glicerol, conforme relatado em vários trabalhos (Avérous et al., 2000; Lordin, et al., 1996), e o segundo é referente a T_g do amido, a qual é deslocada de 30°C para 2°C e para -4°C , quando o teor de glicerol é aumentado de 22 para 30 e para 40%, respectivamente.

Figura 46 – Curvas DMTA, amortecimento ($\text{Tan } \delta$), obtidas para o amido termoplástico processado com 22, 30 e 40% de glicerol: G22A100, G30A100 e G40A100.

A zeína sem plastificante exibe T_g na faixa de $160\text{--}180^\circ\text{C}$, porém sua T_g diminui com aumento de plastificante. Lawton (1992) mostrou que a T_g da zeína diminuiu de 160 para 60°C com a adição de 20% de dibutil tartárico. As curvas de tangente de perda ($\text{Tan } \delta$), obtidas por DMTA para a zeína plastificada com 22, 30 e 40% de glicerol, estão mostradas na Figura 47, as quais exibiram um pico em torno de -53°C , referente à relaxação secundária da zeína, que está de acordo com a literatura (Gioia, et al., 1999). Acima da temperatura ambiente, em torno de 58 a

78°C, são observados um pico e um ombro, os quais são atribuídos a Tg's de frações da zeína, com massa molar de 22.000 e 24.000, respectivamente. A Tg referente a fração de 22.000, praticamente não varia com o aumento do teor de glicerol de 22, para 30 e para 40%.

Figura 47 – Curvas de DMTA, módulo de armazenamento (E'), obtidas para o zeína plastificada com vários teores de glicerol (G22Z100, G30Z100 e G40Z100).

As curvas $\text{Tan } \delta$, obtidas para as blendas amido/zeína processadas com 22% e 30% de glicerol, estão apresentadas nas Figuras 48 e 49. As curvas $\text{Tan } \delta$ para as blendas com 22% de glicerol e 10, 20 e 30% de zeína (Figura 48) apresentam três picos bem definidos: o primeiro para todas as formulações em torno de -50°C , o segundo e o terceiro são referentes às transições vítreas do amido termoplástico e da zeína, respectivamente. A intensidade do pico $\text{Tan } \delta$, referente à Tg do amido, diminui pronunciadamente com o aumento do teor de zeína de 30 para 50%, e desaparece completamente quando o teor de zeína é de 80%. Este fato pode ser devido à perda da mobilidade de segmentos e/ou grupos funcionais das cadeias do amido pela presença da zeína. Por outro lado, a

magnitude de $\tan \delta$ referente à zeína aumenta quando o teor de zeína aumenta. As blendas com 30% de glicerol (Figura 49) apresentam comportamentos semelhantes às blendas com 22% de glicerol, porém as transições são deslocadas para temperaturas menores, devido ao aumento da plastificação das blendas pelo glicerol e de cada componente isolado.

Figura 48 – Curvas DMTA, amortecimento ($\tan \delta$), obtidas para as composições com diferentes teores de zeína processadas com 22% de glicerol.

Figura 49 – Curvas DMTA, amortecimento ($\tan \delta$), obtidas para as composições com diferentes teores de zeína processadas com 30% de glicerol.

Na tabela 7, estão apresentados os valores das Tg (temperaturas de pico de tan δ) do amido e da zeína nas blendas. É observado o decréscimo da Tg do amido e o aumento da Tg da zeína nas blendas. Esse comportamento pode estar relacionado ao efeito do glicerol.

Tabela 7 – Temperatura de transição vítrea determinada a partir das curvas de Tangente de Perda Tan δ , para o amido termoplástico, zeína plastificada e para as blendas com 22 e 30% de glicerol.

Código de Formulação	Glicerol	Amido/zeína	DMTA		
			1ºpico Tan δ	2ºpico Tan δ (amido)	3ºpico Tan δ (zeína)
G22A100	22	100/0	-53	32	--
G22A90Z10		90/10	-50	31	78
G22A80Z20		80/20	-50	27	76
G22A70Z30		70/30	-49	20	72
G22A50Z50		50/50	-49	4	69
G22A20Z80		20/80	-50	---	63
G22Z100		0/100	-49	----	58
G30A100	30	100/0	-53	3	--
G30A80Z20		80/20	-50	8	61
G30A50Z50		50/50	-57	-3	56
G30A20Z80		20/80	-50	----	67
G30Z100		0/100	-53	---	58

Para verificar o efeito do glicerol sobre a T_g do amido e da zeína, misturas dos polímeros com vários teores de glicerol foram processadas. A variação da T_g da zeína (relativa à fração de 22.000) e do amido termoplástico em função do conteúdo de glicerol determinados através dos ensaios de DMTA (tangente de perda, $\tan \delta$) são apresentados na Figura 50.

Figura 50 – Temperatura de transição vítrea (T_g) da zeína e do amido em função do teor de glicerol, determinadas através da tangente de perda ($\tan \delta$).

É verificado que quando o teor de glicerol aumenta de 22 para 30 e 40%, no amido termoplástico ocorreu um decréscimo significativo na sua T_g , enquanto que para a zeína o efeito de plastificação foi limitado para teores acima de 22% de glicerol; ou seja, a T_g diminui de 105 para 63°C e praticamente não diminui para maiores teores (30 e 40%); isto sugere que, nas blendas, pode estar ocorrendo migração do glicerol em excesso da fase da zeína para a fase do amido, em função da interação amido/glicerol ser mais intensa que a interação zeína/glicerol. Uma outra hipótese é a existência de interação entre os grupos OH cadeias do amido e os da zeína, já que a zeína é uma macromolécula estabilizada por ligações de

hidrogênio e ligações de apolares formadas pelas cadeias laterais dos aminoácidos apolares. No entanto, de acordo com o critério de transição vítrea para avaliação de miscibilidade de blendas poliméricas (Utracki, 1989), pode-se afirmar que as blendas amido/zeína plastificadas com glicerol são imiscíveis nas composições estudadas.

5.3.7 Caracterização Microscópica

Através das fotos das superfícies criofraturadas, apresentadas na Figura 51, observam-se superfícies aparentemente homogêneas para o amido termoplástico processado com 22, 30 e 40% de glicerol. O processamento das misturas amido/glicerol originou a uma matriz aparentemente homogênea. As micrografias obtidas para zeína plastificada com diferentes teores de glicerol estão mostradas na Figura 52, onde observa-se bolhas e/ou buracos na superfície da zeína, as quais provavelmente são devido a separação de fase entre o glicerol e a zeína, devido a baixa interação entre eles.

Figura 51 – Fotos obtidas por MEV das superfícies criofraturadas para o amido termoplástico: G22A100 (a e b), G30A100 (c e d), G40A100 (e e f).

Figura 52 - Fotos obtidas por MEV das superfícies criofraturadas para a zeína plastificada com diferentes teores de glicerol: G22Z100 (a e b), G30Z100 (c e d).

Nas Figuras 53, 54 e 55 são apresentadas as micrografias obtidas para as blendas amido/zeína com 22, 30 e 40% de glicerol, respectivamente. Quando o teor de zeína aumenta de 20% para 50% e posteriormente para 80%, observa-se mudanças nas superfícies. Essas variações na superfície das blendas estão relacionadas com as diferenças de viscosidade do amido e da zeína, como discutido no item 5.2.

Normalmente, em blendas imiscíveis, observa-se uma morfologia do tipo fase dispersa/matriz, quando um dos polímeros encontra-se em menor concentração (fase dispersa), as partículas tornam-se muito próximas e começam a coalescer, alcançando o ponto de percolação. Acima desta concentração, maiores teores do componente em menor concentração são incorporadas à estrutura em percolação até o momento em que ambos os componentes da mistura fazem parte de uma única estrutura, denominada de co-contínua, onde cada fase apresenta-se de forma contínua e entrelaçada (Mekhilef e Verhoogt, 1996; Moreira et al., 2002).

Neste caso, pode estar ocorrendo o encapsulamento do amido pela zeína, devido a baixa viscosidade da mesma, e domínios esféricos de amido são formados durante a plastificação, embora o TPS esteja coalescendo para formar uma fase contínua de TPS. Quando a percentagem mássica de zeína é de 20% observa-se que o amido forma uma matriz, com o aumento do teor de zeína para 50%, observa-se a formação de uma morfologia co-contínua e quando a percentagem de zeína é 80% observa-se a formação de uma matriz de zeína com domínios irregulares dispersos de amido. Observa-se ainda que os domínios apresentam reentrâncias e saliências que podem ser responsáveis por um ancoramento mecânico que pode contribuir pelo aumento nas propriedades mecânicas em tração.

Figura 53 – Fotos obtidas por MEV das superfícies criofraturadas para as blendas amido/zeína: G22A80Z20 (a e b), G22A50Z50 (c e d), G22A20Z80 (e e f).

Figura 54 - Fotos obtidas por MEV das superfícies criofraturadas para as blends amido/zeína: G30A80Z20 (a e b), G30A50Z50 (c e d), G30A20Z80 (e e f).

Figura 55 - Fotos obtidas por MEV das superfícies criofraturadas para as blends amido/zeína: G40A80Z20 (a e b), G40A50Z50 (c e d), G40A20Z80 (e e f).

A microscopia óptica foi utilizada para obter contraste entre as fases de amido e zeína nas blendas. A amilose (fração linear do amido) absorve iodo, formando um complexo de cor azul. Baseando-se nesta propriedade do amido, é possível visualizar a dispersão do amido com outros polímeros. Nas Figuras 56 a 58 são apresentadas as fotos obtidas para os filmes das blendas processadas com 22% de glicerol e manchadas com iodo. Observam-se duas fases distintas: os domínios escuros são relativos aos complexos amido-iodo e a parte clara se refere à fase de zeína. Quando a percentagem de zeína é de 20% (Figura 56), observa-se uma matriz de amido com domínios dispersos de zeína, com o aumento do teor de zeína para 50% (Figura 57), nota-se a formação de duas fases contínuas e quando a percentagem de zeína é de 80% (Figura 58), observa-se a formação de uma matriz de zeína com domínios de amido. Essas variações em função da composição mássica dos componentes da blenda sugerem que está ocorrendo um processo de inversão de fase.

Figura 56 – Foto obtida por microscopia óptica para a blenda G22A80Z20 manchada com iodo.

Figura 57 – Foto obtida por microscopia óptica para a blenda G22A50Z50 manchada com iodo.

Figura 58 – Foto obtida por microscopia óptica para a blenda G22A20Z80 manchada com iodo.

5.3.8 BIODEGRADAÇÃO DAS BLENDA AMIDO/ZEÍNA

Na figura 59, é apresentada a evolução média da produção de carbono (em massa de C) em função do tempo, obtida a partir dos testes de biodegradação para o amido termoplástico (G22A100), zeína plastificada (G22Z100) e para as blendas amido/zeína (G22A80Z20, G22A50Z50 e G22A20Z80). O gráfico mostra a massa de CO_2 produzida em função do tempo, sendo descontada a massa de CO_2 produzida pelo húmus (branco). O comportamento das curvas é praticamente o mesmo para todos os materiais, sendo que inicialmente a velocidade de formação de CO_2 é alta, e após 10 dias a velocidade de produção de dióxido de carbono se torna praticamente constante.

Figura 59 – Massa de CO_2 produzida durante o ensaio de biodegradabilidade para o amido termoplástico (G22A100), zeína plastificada (G22Z100), para as blendas amido/zeína (G22A80Z20, G22A50Z50 e G22A20Z80).

Na tabela 8, são apresentados os valores da produção total média da quantidade de CO₂, carbono (em massa) e a biodegradação dos materiais, após 45 dias. As quantidades foram obtidas por meio do somatório das médias diárias produzidas em triplicadas.

Tabela 8 – Produção total média da quantidade da massa de CO₂ e carbono, após 45 dias.

Amostra	Massa de CO₂ (g)	Massa de carbono (g)
G22A100	11,4	3,5
G22A80Z20	11,8	3,7
G22A50Z50	13,5	4,2
G22A20Z80	19,3	5,3
G22Z100	20,3	6,9

Observa-se que a zeína apresentou maior degradação em relação ao amido. Após 45 dias, a massa de CO₂, liderada pelo amido termoplástico foi de aproximadamente 32 gramas e a zeína produziu 64 gramas. As blendas com 20 e 50% de zeína apresentaram degradação próxima do amido, enquanto que a blenda com 80 % de zeína apresentou degradação maior que as demais blendas. Isto indica que a presença da zeína na blenda favorece a biodegradação.

As diferenças na biodegradação destes materiais podem ser atribuídas a diferenças de estrutura química, de massa molar e de cristalinidade dos materiais. A massa molar da zeína é bem menor que a massa molar do amido. A zeína plastificada apresentou estrutura amorfa, o que favorece a degradação, enquanto amido o apresenta estrutura cristalina (veja Figura 28).

VI. CONCLUSÕES

Por intermédio desta pesquisa, o uso do amido e da zeína possibilitou a obtenção de blendas em uma faixa larga de composição da mistura, através de técnicas convencionais de processamento para polímeros. A utilização das técnicas, as quais são mistura termomecânica em um misturador interno (Haake) e moldagem por compressão mostra a grande viabilidade do uso destes polímeros naturais para o desenvolvimento de materiais biodegradáveis.

O amido e a zeína no estado fundido exibiram viscosidades muito diferentes e essas diferenças determinaram a morfologia das blendas. O aumento do teor de glicerol causou diminuição no torque das misturas e a zeína agiu como um agente de processo, diminuindo a viscosidade e, conseqüentemente, facilitando o processamento das misturas.

As propriedades de absorção de água são dependentes do teor de glicerol e das interações do glicerol com o amido e com a zeína. O aumento do teor de glicerol causou um aumento na absorção e a presença da zeína causou efeito contrário, ou seja, diminuição da absorção.

O amido termoplástico apresentou estruturas cristalinas do tipo B e V, devido à recristalização da amilose e amilopectina após o processamento e armazenamento dos materiais. A presença da zeína não afetou a cristalinidade do amido nas blendas e não ocorreu a formação de novas estruturas cristalinas devido à mistura de amido e zeína, conforme demonstraram os resultados obtidos por DSC e raios X.

As blendas apresentaram menor estabilidade térmica do que seus polímeros e o aumento do teor de glicerol causou diminuição da estabilidade térmica nos materiais.

A adição de zeína favorece a rigidez das blendas, causando aumento no módulo de elasticidade e na resistência à tração e diminuição da deformação, enquanto o glicerol provoca diminuição em todas estas propriedades. As propriedades mecânicas são dependentes da umidade do meio a que os materiais estão expostos. Os materiais condicionados em ambientes de 75 % umidade relativa apresentaram menores valores do módulo e da resistência à tração em relação aos materiais condicionados em ambientes de 54% u.r.

O módulo de armazenamento (E') e tangente de perda ($\tan \delta$) são dependentes da razão amido:zeína e do teor de glicerol. As blendas exibiram duas transições vítreas (T_g 's) uma para cada componente, indicando a imiscibilidade das blendas.

As blendas apresentaram morfologia do tipo fase dispersa em uma matriz contínua. Apesar do aumento da resistência à tração e do módulo observado para as blendas com 22% de glicerol em relação aos polímeros puros, a presença de trincas e falhas na região interfacial indica pouca adesão interfacial ou somente algum tipo de interação física entre as fases.

A zeína apresentou maior taxa de degradação que o amido, provavelmente devido à sua menor massa molecular e estrutura amorfa que facilita o ataque de

microorganismos. As blendas, por sua vez, apresentaram biodegradação intermediária entre o amido e a zeína.

De uma forma geral, conclui-se que o comportamento relógico do amido e da zeína, durante o processamento, determinou o tipo de morfologia das blendas. Além disso, as propriedades das blendas são afetadas pela morfologia, pela razão amido:zeína, pela umidade do meio, e pelo teor de glicerol.

VII. REFERÊNCIAS

BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E-104-85: Standard practice for maintaining constant humidity by means of aqueous solutions. Philadelphia, 1991.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D-5209-92: Standard test method for determining the aerobic biodegradation of plastic materials in the presence of municipal sewage sludge. Philadelphia, 1994.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D-638M-96: Standard test for tensile properties of plastics. Philadelphia, 1996.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D-6400-99: Specification for compostable plastics. Philadelphia, 1999.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D-883-99: Terminology relating to plastics. Philadelphia, 2000.

- ANGLES, M.N.; DUFRESNE, A. Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites. I. Structure analysis. **Macromolecules**, v.33, n.22, p.8344-8353, 2000.
- ARGOS, P.; PEDERSEN, K.; MARKS, M. D.; LARKINS, B. A. A structural model for maize zein proteins **J. Biol. Chem.**, v.17, n. 257, p.9984-9990, 1982.
- AVÉROUS, L.; FRINGANT, C.; MORO, L. Plasticized starch-celulose interactions in polysacharideos composites. **Polymer**, v.42, n.15, p. 6565–6572, 2001.
- AVÉROUS, L.; MORO, L.; DOLE, P. Properties of thermoplastic blends: starch-polycaprolactone, **Polymer**, v.41, n.11, p.4157-4167, 2000.
- BATES, F. L.; FRENCH, D.; RUNDLE, R.E. Amylose and amilopectin content of starches determined by their iodine complex formation. **J. Amer. Chem. Soc.**, v.2, p.142-148, 1942.
- BASTIOLI, C. Properties and application of Mater-Bi starch-based materials, **Polym. Degrad. Stabil.**, v.59, n.1-3 , p.263-272, 1998.
- BECK , M. I.; TOMKA, I.; WAYSEK, E. Physico-chemical characterization of zein as a film coating polymer- A direct comparison with ethyl cellulose. **Int. J. Pharm.** v. 141, n.1-2 , p.137-150, 1996.
- BLANSHARD, J.M.V. Starch granule structure and function: a physicochemical approach. In: GALLIARD, T. **Starch: Properties and Potentials**. Chichester, John Wiley, 198, p.16-54.

- CANTO, E. L. Plástico: bem supérfluo ou mal necessário? São Paulo, Moderna, 1995, p. 88-90.
- CARVALHO, A. J. F.; JOB, A. E.; ALVES, N.; CURVELO A. A. S.; GANDINI, A. Thermoplastic starch/natural rubber blends. **Carbohydr. Polym.**, v. 53, n.1, p.95-99, 2003.
- CARVALHO, A. J. F; CURVELO, A. A. S.; AGNELLI, J. A. M. Wood Pulp Reinforced thermoplastic Starch Composites, **Intern. J. Polymeric Mater**, v. 51, p. 647-660, 2000.
- CARVALHO, ANTONIO JOSÉ FÉLIX. Compósitos de amido termoplástico e fibras celulósicas: preparação, caracterização e estudo do efeito dos teores de plastificante e reforço. São Carlos, 2000. p.140. Tese (doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos/ Instituto de Física de São Carlos/ Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradable polymer. **Prog. Polym. Sci.**, v.23, n. 7, p.1273-1335, 1998.
- CORN coproduct cuts ethanol production costs. **Agricultural Research Magazine**, v.50, n.4, p.20-21, 2002.
- COULTATE, T.P. FOOD: The chemistry of its components. 3a ed., London, Royal Society of Chemistry Paperbacks,. 1996, p.390.

- DEANIN, R. D. Compatibility and practical properties of polymer blends. In: SEYMOUR, R. B.; MARK, H.F. Application of polymers. London, Plenum Press, 1987, p.53-63.
- DONOVAN, J. W. Phase transitions of the starch-water system. **Biopolymers**, v. 18, n.2, p.263-275, 1979.
- DESVAUX, L., ALLAIRE, H. 1909, Plastic Production. U.S. patent 929,660.
- FISHMAN, M.L.; COFFIN, D.R.; KONSTANCE, R.P.; ONWULATA, C.I. Extrusion of pectin/starch blends plasticized with glycerol, **Carbohydr. Polym.** v.41, n.4, p.317-325, 2001.
- FORATO, L.A.; BERNARDES, R.; COLNAGO, L.A. Protein structure in KBr pellets by infrared spectroscopy, **Anal. Biochem.**, v.259, n.1, p.136-141, 1998.
- GIOIA, DI L.; GUILBERT, S. Corn protein-based thermoplastic resins: effect of some polar and amphiphilic plasticizers, **J. Agr. Food Chem.**, v.47, n.3, p.1254-1261, 1999.
- GIOIA, DI L.; CUQ, B.; GUILBERT, S. Thermal properties of corn gluten meal and its proteic components. **Int. J. of Biol. Macromol.**, v.24, n.4, p.342-350, 1999.
- GOLDSMITH, B. B. Indurated albuminoid compound. U.S. patent 965, 137, 1910.
- GOLDSMITH, B. B. Thermoplastic compound of proteids and amins. U.S. patent 9922,133, 1909.

- GRIFFIN, G.J.L. Shynthetic resin sheet material. Int. CI208J3/20.US 4,125,495. November 14, 1978.
- GRIPPI, S. Lixo, reciclagem e sua história: guia para as prefeituras brasileiras. Rio de Janeiro. Editora Interciência., 2001, p.134.
- GUEDES, B.; FILKAUSKAS, M. E. O plástico. São Paulo, Livros Érica Editorial Ltda, 1986, p. 13-23.
- GUILLET J, *Plastics and the environment, degradable polymers*. Edited by Gerald Scott and Dan Gilead. London. Chapman & Hall, 1995, p. 216-246.
- HERALD, T. J.; OBUZ, E.; TWOMBLY, W.W.; RAUSCH, K. D. Tensile properties of extruded corn protein low-density polyethylene films, **Cereal Chem.**, v.79, n.2, p.261-264, 2002.
- HOSENEY, R. C. Chemical changes in carbohydrates produced by thermal processing. **J. Chem. Educ.**, v. 61, n.4, p.308-312, 1984.
- HULLEMAN, S.H.D.; JANSEN, F.H.P.; FEIL, H. The role of water during plasticization of native starches, **Polymer**, v. 39, n.10, p. 2043-2048, 1998.
- HULLEMAN, S.H.D.; KALISVAART, M.G.; JANSEN, F.H.P, FEIL, H.; VLIEGENTHART, J.F.G. Origins of B-type crystallinity in glycerol-plasticised, compression-molded potato starches. **Carbohydr. Polym.**, v.39, n.4, p.351-360, 1999.

- JANE, J.; LIM, S.; PATEAU, S.; SPENCE, K.; WANG, S. Biodegradable plastics made from agricultural biopolymers. In: *Polymers from agricultural coproducts* (ACS Symposium Series), Washington, Amer Chemical Soc., 1994, v.575, p. 92-100.
- JEROEN, J.G.; VAN SOEST; JOHANNES, F.G.V. Crystallinity in starch plastics: consequences for material properties. **Focus**, v.15, p.208, 1997.
- KARTZ J. R.; VAN ITALLIE, T. B. Z. **Physik. Chem.**, A1 150, p. 90, 1930.
- LAI, H-M.; PADUA, G.W. Properties and microestucture of plasiticized zein films. **Cereal Chem.**, v.74, n.6, p. 771-775, 1997.
- LAI, H-M.; PADUA, G.W. Water Vapour Barrier Properties of Zein Films Plasticized With Oleic Acid. **Cereal Chem.**, v. 75, n.2, p. 194-199, 1998.
- LASZTITY, R. The chemistry of cereal proteins. London, CRC press, 1996.
- LAWTON, J. W. Viscoelasticity of zein-starch doughs. **Cereal Chem.** v. 69, n.4, p. 351-355, 1992.
- LEHNINGER, A.L. Fundamentos de bioquímica, São Paulo, Sarvier, 1980.
- LIM, S.; JANE, J. Preparation of water-resistant biodegradable plastics with starch-zein mixtures. In: YALPANI, M. Carbohydrates and carbohydrates polymers. Mont Prospect, ATL Press, 1993, p. 288-297.

- LOURDIN D., BIZOT H., COLONNA. Antiplasticization in starch-glycerol films? **J. Appl. Polym. Sci.** v.64, n. 8 p.1047-1052, 1997.
- MAGOSHI, J. NAKAMURA, S.; MURAKAMI K.I. Structure and properties of seed proteins. I. Glass transition and cristalization of zein protein from com. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 45, n.11, p.2043-2048, 1992.
- MAGOSHI, J. BHATTACHARYA, M. Properties of injection molded blends of starch modified biodegradable polyesters. **Eur. Polym. J.** , v.37, p. 515-526, 2001.
- MANI, R.; BHATTACHARYA, M. Properties of injection molded starch/synthetic polymer blends – IV. Thermal and morphology properties. **Eur. Polym. J.**, v.34, n.3, p. 1477-1487, 1998.
- MANO, E. B. Polímeros como materiais de engenharia. São Paulo: Edgard Blücher, 1991, p. 113-131.
- MEIGS, F. M. Zein as a surface coating. **Paint Oil Chem.**, v.106, p. 7-8, 1943.
- MEKHILEF, N.; VERHOOGT, H. Phase inversion and dual-phase continuity in polymer blends: theoretical predictions and experimental results. **Polymer**, v. 37, n.18, p.4069-4077, 1996.
- MORAIS, LUÍS CARLOS, Preparação de novos materiais à base de amido e lignina, Tese (doutorado), São Carlos- SP, 2000, p.146. Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.

- MOREIRA, A. C. F.; CAIRO, F. O.; SOARES, B.G. Morfologia co-contínua na mistura Poliestireno/Copolímero de Etileno-Acetado de Vinila. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 12, n.3, p. 136-146, 2002.
- MURAYAMA, T. Dynamic mechanical analysis of polymeric material New York, Elsevier Scientific Publishing Company, , 1978, p.60-92.
- NISH, T; WANG, T. T. Thermally induced phase separation behavior of compatible polymer mixtures. **Macromolecules**, v.8, n.2, p.227-235, 1975.
- OITAGBE, J. U.; JANE, J. Pressure-volume temperature relationships of soy protein isolate/starch plastic. **J. Environ. Polym. Degr.**, v.5, n.2, p.75-80, 1997.
- OTAIGBE, J. U.; GOEL, H.; BABCOCK, T. Processability and properties of Biodegradable Plastic Made from Agricultural Biopolymers, **J. Elastom. Plast.** v.31, n.1, p. 57-71, 1999.
- OTEY, F. H.; WESTHOFF, R.P. Biodegradable film composition prepared from starch and copolymers of ethylene and acrylic acid. Int. Cl2C08L3/00.US 4,133,784.January 9, 1979.
- PARRIS, N.; COFFIN, D. R. Composition factors affecting the water vapor permeability and tensile properties of hydrophilic zein films. **J. Agr. Food Chem.** v. 45, n.5, p. 1596-1599, 1997.
- PAUL, D. R.; BARLOW, J.W.; KESKULLA, H., Polymer Blends. In: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. New York, John: Willey & Sons, 1985.

PAUL, R.D.; NEWMAN, S. Polymer blends, New York, Academic Press, 1978.

PERLIN, A S.; CASU, B. Spectroscopic Methods. In: ASPINALL, G. O. The polysaccharides. London, Academic Press Ltd, 1982, p.133-194.

POMES, A. F. Zein. IN: Encycl. Polym. Sci. Tecnol. New York, John Wiley & Sons, 1971, v. 15, p.125-133.

ROSA, D.S; FILHO, R.P, Biodegradação: um ensaio com polímeros, Itatiba, Moara Editora, 2003, p.61.

ROSA, D.S; FILHO, R.P.; CHUI, Q.S.H.; CALIL, M.R.; GUEDES, C.G.F. The biodegradation of poly- β -(hydroxybutyrate), poly- β -(hydroxybutyrate-co- β -valerate) and poly(ϵ -caprolactone) in compost derived from municipal solid waste. *Eur. Polym. J.*, v. 39, n.2, p. 233-237, 2003.

SCOTT G.; GILEAD D. Degradable polymers: principles & applications. London, Chapman & Hall, 1995, p. 247-258.

SHOGREN, R. L.; DOANE, W.M.; GARLOTTA, D.; LAWTON, J.W; WILLET, J.L. Biodegradation of starch/Poly(lactic acid)/poly(hidroxyester-ether) composite bars in soil. *J. Appl. Polym. Sci.* v.68, p.2129-2140, 1998.

SILVA, L.F. Ensaio para avaliação da biodegradação de plásticos. In: Seminário das Comissões Técnicas da ABPol 4, São Paulo, 2000.

- SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T.C. Spectrometric identification of organic compounds. New York, John Wiley & Sons, 1974, p.424.
- SINO, M. A.; FERRO, S. Plástico na embalagem: moldador agrega novas tecnologias. **Plástico Moderno**, n.310, p.34-36, julho de 2000.
- SPENCE, K. E.; JANE, J.L.; POMETTO, A.L. Dialdehyde starch and zein plastic: mechanical properties and biodegradability, **J. Environ. Polym. Degr.**, v. 3, n.2, p. 69-74, 1995.
- SPENCE, K.E.; ALLEN, A.L.; WANG, S.; JANE, J. Soil and marine biodegradation of protein-starch plastics. IN: Hydrogels and biodegradable polymers for bioapplications. (ACS Symposium Series), Washington, Amer. Chemical Soc., 1996, v.627, p.149-158.
- THAKORE, I. M.; DESAI, S.; SARAWADE, D.B., DEVI, S. Studies on biodegradability, morphology and thermomechanical properties of LDPE/modified starch blends. **Eur. Polymer J.**, v. 37, n.1, p.151-160, 2001.
- UTRACKI, L. A. Polymer alloys and blends – thermodynamics and rheology. Munich, Hanseer, 1989.
- van SOEST, J.J. G.; BORGER, D.B. Structure and properties of compression-molded thermoplastic starch materials from normal and high-amylose maize starches, **J. App. Polym. Sci.**, v.64, n.4, p. 631-644, 1997.

- van SOEST, DE WIT, D.; VLIEGENTHART, J.F.G. Mechanical properties of thermoplastic waxy maize starch. **J. App. Polym. Sci.**, v.61, n.11, 1927-1937, 1996.
- van SOEST, J. J. G.; ESSER, P. Influence of amylose-amylopectin ration on properties of extruded starch plastic sheets, **Pure Appl. Chem.**, v. 34, n.9, p. 1665-1689, 1997.
- WANG , Y.; RAKOTONIRAINY, M. A.; PADUA, G. W. Thermal behavior of zein-based biodegradable films, **Starch/Stärke**, v. 55, n.1, p.25-29, 2003.
- WANG, J.; MANLEY, J.; FELDMAN, D. Synthetic polymer – lignin copolymers and blends. **Prog. Polym. Sci.**, v.17, p.611-646, 1992.
- WHISTLER, R.L.; DANIEL, J.R. Encyclopedia of Chemical Techenology Kirk-Othmer, New York, v. 21, 492-507, 1983.
- WIEDMANN, W; STROBEL, E. Compounding of thermoplastic starch with twin-screw extruders. **Starch/Stärke**, v.43, n.4, p.138, 1991.
- WILLET, J. L.; JASBERG, B.K.; SWANSON, L.L. Melt rheology of thermoplastic starch. Polymers from Agricultural coproducts: In: ACS Symposium Series. Washington, American Chemical Society, 1993, v.575, p.50-68.
- WILLET, J.; MILLARD, M.M.; JASBERG, B.K. Extrusion of waxy maize starch: melt rheology and molecular weight degradation of amylopectin, **Polymer**, v.38, n.24, p.5983-5989, 1997.

WU, Q.; SAKABE, H.; ZHANG, H.; ISOBE, S. Studies on the toughness and water resistance of Zein-based polymers by modification. **Polymer**, v.44, n.14, p.3901-3908, 2003.

WU, Q.; YOSHINO, T.; SAKABE, H.; ZHANG, H.; ISOBE, S. Chemical modification of zein by bifunctional polycaprolactone (PCL). **Polymer**, v. 44, n.14, p.3909-3919, 2003.