

Preparação e caracterização de amidos termoplásticos

Alessandra Luzia Da Róz

USP/IFSC/SBI



8-2-001642

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: Prof. Dr. Antonio Aprígio da Silva Curvelo

São Carlos – 2004

IFSC - SBI
CLASS.....
CUTTER.....
TOMBO.....

Da Róz, Alessandra Luzia

"Preparação e caracterização de amidos termoplásticos"/ Alessandra Luzia Da Róz - São Carlos, 2004

Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos e Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2004 - páginas: 171

Área: Interunidades

Prof. Dr. Antonio Aprígio da Silva Curvelo

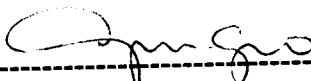
1. Amido termoplástico, enxertia, entrecruzamento

I. Título

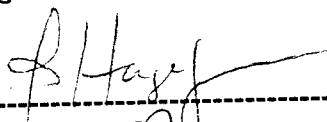


MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE ALESSANDRA LUZIA DA RÓZ APRESENTADA À ÁREA INTERUNIDADES CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 21/12/2004.


COMISSÃO JULGADORA:



Prof. Dr. Antonio Aprigio da Silva Curvelo (Orientador e Presidente) – IQSC/USP



Prof. Dr. Elias Hage Junior – UFSCar



Profa. Dra. Lúcia Helena Innocentini Mei – UNICAMP



Profa. Dra. Elisabete Frollini – IQSC/USP



Dr. Alessandro Gandini - IQSC/USP

“... Não basta ensinar ao Homem uma especialidade científica. Porque assim poderá se tornar uma máquina útil, mas não uma personalidade harmoniosamente desenvolvida. É necessário que o estudante adquira uma compreensão dos valores éticos, um sentimento daquilo que vale a pena ser vivido, daquilo que é belo, do que é moralmente correto. Sem cultura moral, não há solução para os grandes problemas humanos.”

Albert Einstein

Dedicatórias

*Aos meus queridos e amados pais, **José e Luzia**,
pelo amor, dedicação, incentivo, apoio, lealdade e cumplicidade.*

*A minha querida e amada irmã **Talita**, pelo amor, amizade e carinho.*

*A meu amado **Fábio L. Leite**, pelo amor, dedicação, compreensão,
ajuda, incentivo, apoio e força nos momentos que mais precisei.*

*Agradeço por sempre estarem presentes nos melhores e piores momentos
de minha vida. Sem eles não completaria mais esta etapa.*

In memoriam

José Maria Da Róz

AGRADECIMENTOS

A *Deus*, por me conceder sua maior dádiva: a vida.

Ao Prof. Dr. Antonio Aprígio da Silva Curvelo, pela confiança, oportunidade e orientação. Pelas valiosas discussões e encorajamento tanto em assuntos técnicos como pessoais.

Ao Prof. Dr. Alessandro Gandini, por sua extrema simpatia e carinho. Pelas sugestões e discussões que foram valiosíssimas na realização deste trabalho.

Ao Dr. Antonio J. F. Carvalho, pela ajuda, incentivo, direcionamento e valiosas discussões durante todo o período de realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Alain Dufresne do CERMAV/CNRS (Grenoble/França), pelas valiosas discussões.

Aos professores do Grupo de Físico-Química Orgânica do Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo (IQSC/USP) pela amizade e incentivo. Em especial a Profª. Dra. Agnieszka Pawlicka Maule, pela colaboração e uso da câmara seca e a Profª. Dra. Elisabete Frollini, pela colaboração e uso do DMA.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (DEMa/UFSCar), nas pessoas do Prof. Dr. José A. M. Agnelli e Prof. Dr. Elias Hage Jr, pela utilização do reômetro de torque Haake e outros equipamentos, e aos srs. José Luiz e Mário na ajuda e na realização de ensaios e utilização de equipamentos.

Em especial à querida e estimada Dra. Gilmar O. Machado, pela inabalável amizade, carinho, apoio, ajuda e companheirismo desde os tempos da graduação.

À colega Dra. Elisângela Coradini e aos colegas do laboratório Maria Teresa, Eliângela, Roberta, Antonio, Daniel, Luiz Carlos, Ricardo e Aparecido, pela ajuda, convivência, discussões e companheirismo. A todos os outros colegas do grupo pelo companheirismo e boa convivência.

Aos funcionários e técnicos do IQSC e IFSC, Márcia, Luiz, Carlos, Mauro, Silvana, Vânia, Galo e Augusto, entre outros, pela presteza, ajuda, apoio e companheirismo.

Às queridas bibliotecárias do IQSC e IFSC, pela gentileza, presteza, carinho, auxílio e agradáveis momentos de convivência.

Às queridas Wladerez e Cristiane, da Seção de Alunos da Interunidades, e a Érica, secretária do IFSC, pelo auxílio, amizade e ajuda em todos os trâmites burocráticos deste doutorado.

Ao programa de Pós-Graduação em ciências e Engenharia de Materiais, em especial ao Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandez, pela oportunidade e apoio institucional.

À Corn Products do Brasil, pelo fornecimento da matéria-prima.

À Resibras (Portugal) e ao Instituto Tecnológico da Aeronáutica (ITA), em especial à Profa. Dra. Mirabel, pela doação de reagentes empregados neste projeto.

A todos que de maneira direta ou indireta ajudaram na realização deste projeto.

À Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pela bolsa concedida (processo n^o 00/07500-9).

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	v
LISTA DE ABREVIACÕES	vii
LISTA DE SÍMBOLOS	viii
RESUMO	ix
ABSTRACT	x
APRESENTAÇÃO	xi
INTRODUÇÃO	1
PARTE I	3
O AMIDO	3
1.1 COMPOSIÇÃO, ESTRUTURA E MORFOLOGIA	3
1.2 CRISTALINIDADE	6
1.3 PROPRIEDADES FÍSICAS	7
PARTE II.	9
AMIDO TERMOPLÁSTICO VIA MISTURA FÍSICA	9
2.1 AMIDO TERMOPLÁSTICO	10
2.1.1 Os plasticizantes	11
2.1.2 O efeito do plasticizante	12
2.2 CARACTERÍSTICAS DO AMIDO TERMOPLÁSTICO	14
2.2.1 Cristalinidade do amido termoplástico	14
2.2.2 Propriedades mecânicas do amido termoplástico	15
2.2.3 Absorção de água pelo amido termoplástico	17

2.3.3.1	Coefficiente de difusão	18
2.3.3.2	Coefficiente de Difusão da água no amido termoplástico	19
2.2.4	Massa Molar do amido termoplástico	20
2.2.5	Comportamento térmico do amido termoplástico	21
2.2.5.1	A temperatura de transição vítrea	22
PARTE III.		26
AMIDO PLASTICIZADO VIA REAÇÃO QUÍMICA		26
3.1 PRINCÍPIOS GERAIS DA QUÍMICA DO AMIDO		28
3.1.1	Isocianatos	28
3.1.1.1	Reações dos isocianatos	29
3.2 REAÇÕES DE ENXERTIA		30
3.2.1	Enxertia do Amido	30
3.3 REAÇÃO DE ENTRECRUZAMENTO		32
3.3.1	Entrecruzamento do Amido	33
OBJETIVOS		37
PARTE EXPERIMENTAL		39
CARACTERIZAÇÃO DO AMIDO		39
1.1	DETERMINAÇÃO DO TEOR DE UMIDADE	39
1.2	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DE INFRAVERMELHO	40
1.3	TERMOGRAVIMETRIA	40
1.4	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL	40
1.5	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	40
1.6	CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL	41
1.7	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	42
1.8	MICROSCOPIA ÓTICA	42
ESTUDO DA PLASTICIZAÇÃO DO AMIDO VIA MISTURA FÍSICA		43
2.1	ESTUDO DO PROCESSO DE MISTURA	43
2.2	CARACTERIZAÇÃO DOS AMIDOS TERMOPLÁSTICOS	46
2.2.1	Observação das Amostras Processadas	46
2.2.2	Análise Mecânica	47
2.2.3	Calorimetria Exploratória Diferencial	47
2.2.4	Difração de Raios X	47
2.2.5	Absorção de Água e Coeficiente de Difusão	48

2.2.6	Análise Dinâmico-Mecânica	49
2.2.7	Microscopia Eletrônica de Varredura	49
2.2.8	Cromatografia de Permeação em Gel e Termogravimetria	50
ESTUDO DA PLASTICIZAÇÃO DO AMIDO VIA REAÇÃO QUÍMICA		50
3.1	CARACTERIZAÇÃO DOS AGENTES ISOCIANATOS	50
3.1.1	Espectroscopia na Região de Infravermelho	50
3.1.2	Estudo Qualitativo da Reação das Funções NCO Expostas ao Ambiente	50
3.1.3	Determinação da Dosagem das Funções Isocianatos	51
3.1.4	Ressonância Magnética Nuclear de Próton	51
3.1.5	Calorimetria Exploratória Diferencial	52
3.2	ESTUDO DA PREPARAÇÃO DE DERIVADOS VIA REAÇÃO QUÍMICA	52
3.2.1	Preparação do Amido Enxertado empregando-se Fenilisocianato	52
3.2.2	Preparação do Amido Enxertado empregando-se Octadecil Isocianato	53
3.2.3	Preparação do Amido Entrecruzado empregando-se Tolueno Di-isocianato (TDI)	53
3.2.4	Preparação do Amido Entrecruzado empregando-se Di-isocianato de Isoforona (IPDI)	54
3.2.5	Preparação do Amido Entrecruzado empregando-se Oligômero de Polióxido de Propileno – Tolueno Di-isocianato	54
3.3	CARACTERIZAÇÃO DOS AMIDOS MODIFICADOS QUÍMICAMENTE	55
3.3.1	Determinação do Ganho de Massa	55
3.3.2	Espectroscopia na Região de Infravermelho	55
3.3.3	Termogravimetria	55
3.3.4	Calorimetria Exploratória Diferencial	56
3.3.5	Microscopia Eletrônica de Varredura	56
3.3.6	Difração de Raios X	56
3.3.7	Teste de Solubilidade	57
RESULTADOS E DISCUSSÕES		

ESTUDO DA PLASTICIZAÇÃO DO AMIDO VIA MISTURA FÍSICA	57
1.1 ESTUDO DO PROCESSO DE PLASTICIZAÇÃO DO AMIDO E DO AGENTE PLASTICIZANTE	57
1.2 CARACTERIZAÇÃO DOS AMIDOS TERMOPLÁSTICOS	64
1.2.1 Análise de Cristalinidade	64
1.2.2 Análise da Estabilidade Térmica	67
1.2.3 Análise do Comportamento Térmico	72
1.2.4 Análise Mecânica	75
1.2.5 Análise da Massa Molar	78
1.2.6 Análise de Absorção de Água e Cálculo do Coeficiente de Difusão	82
1.2.7 Análise Dinâmico - Mecânica	89
1.2.8 Análise Morfológica	92
ESTUDO DA PLASTICIZAÇÃO DO AMIDO VIA REAÇÃO QUÍMICA	99
2.1 CARACTERIZAÇÃO DOS AGENTES ISOCIANATOS	99
2.1.1 Análise por Espectroscopia na Região de Infravermelho	99
2.1.2 Dosagem das funções isocianatos	100
2.1.3 Estudo qualitativo da reação das funções NCO expostas à umidade ambiente	101
2.1.4 Análise por Ressonância Magnética Nuclear de Próton	102
2.2 ESTUDO DA PLASTICIZAÇÃO VIA REAÇÃO DE ENXERTIA	104
2.2.1 Preparação do derivado enxertado com fenilisocianato	104
2.2.2 Preparação do amido enxertado com octadecilisocianato	104
2.3 CARACTERIZAÇÃO DO AMIDO ENXERTADO	105
2.3.1 Verificação da Conversão do Amido em Derivados Enxertados	105
2.3.2 Análise da Estabilidade Térmica	106
2.3.3 Análise do Comportamento Térmico	108
2.3.4 Análise Morfológica	108
2.3.5 Análise de Cristalinidade	110
2.3.6 Análise de Absorção de Água	111
2.4 ESTUDO DA PREPARAÇÃO DE DERIVADOS VIA REAÇÃO DE ENTRECruzAMENTO	112
2.4.1 Preparação do amido entrecruzado empregando-se TDI	112

2.4.2	Preparação do amido entrecruzado empregando-se IPDI	112
2.4.3	Preparação do amido entrecruzado empregando-se OPOPTD	112
2.5	CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS ENTRECruzADOS	113
2.5.1	Verificação da Conversão do Amido em Derivados Entrecruzados	113
2.5.2	Análise da Solubilidade, do Intumescimento e da Absorção de Água	114
2.5.3	Análise da Estabilidade Térmica	120
2.5.4	Análise do Comportamento Térmico	123
2.5.5	Análise de Cristalinidade	126
2.5.6	Análise Morfológica	127
	CONCLUSÕES	129
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	132
	ANEXO I	143
	ANEXO II	148
	ANEXO III	151
	ANEXO IV	155
	ANEXO V	158
	ANEXO VI	163
	ANEXO VII	166

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Micrografia mostrando a morfologia de vários tipos de grânulos de amido.	4
Figura 2. Estrutura molecular da amilose.	5
Figura 3. Representação da estrutura helicoidal da amilose.	5
Figura 4. Esquema da amilopectina.	5
Figura 5. Estrutura supramolecular da amilopectina.	6
Figura 6. Difrátogramas de vários tipos de amidos	7
Figura 7. Curva tensão-deformação para amidos moldados por compressão, proveniente de diferentes fontes.	16
Figura 8. Esquema da reação de formação de isocianato.	29
Figura 9. Sítios reativos no grupo isocianato	29
Figura 10. Esquema mostrando a reação do isocianato com a água.	29
Figura 11. Mecanismo de reação do grupo isocianato com um álcool.	30
Figura 12. Estrutura do amido enxertado com grupos isocianatos.	32
Figura 13. Estrutura do amido entrecruzado com grupos di isocianatos.	36
Figura 14. Difrátograma de Raios X de amido, onde está demonstrado Hc e Ha, empregados para a determinação do índice de cristalinidade.	41
Figura 15. A. misturador intensivo Haake utilizado, B. detalhe para a câmara de processamento e rotores.	44
Figura 16. Esquema de molde empregado para a preparação dos corpos-de-prova.	45
Figura 17. Prensa utilizada para a formação de placas das amostras termoplásticas.	46
Figura 18. Registro da temperatura da massa versus torque para a mistura de amido com sorbitol 15% (A) e com sorbitol 40% (B).	62
Figura 19. Fórmula geral para o Requisito 1.	62
Figura 20. Comparação entre os difratogramas obtidos por Raios X do amido <i>in natura</i> e amido termoplástico, mostrando os padrões de cristalinidade.	64

- Figura 21. Curva TG do amido e das amostras plasticizadas com 1,4-butanodiol, análises realizadas sob fluxo de nitrogênio de 20mL/min com razão de aquecimento de 10°C/min. 68
- Figura 22. Curva TG do amido e das amostras plasticizadas com etilenoglicol, análises realizadas sob fluxo de nitrogênio de 20mL/min com razão de aquecimento de 10°C/min. 69
- Figura 23. Curva TG do amido e das amostras plasticizadas com propilenoglicol, análises realizadas sob fluxo de nitrogênio de 20mL/min com razão de aquecimento de 10°C/min. 70
- Figura 24. Curva TG do amido e das amostras plasticizadas com sorbitol, análises realizadas sob fluxo de nitrogênio de 20mL/min com razão de aquecimento de 10°C/min. 71
- Figura 25. Curva TG do amido e das amostras plasticizadas com dietilenoglicol, análises realizadas sob fluxo de nitrogênio de 20mL/min com razão de aquecimento de 10°C/min. 71
- Figura 26. Curva DSC da amostra de amido de milho. 73
- Figura 27. Curva tensão versus deformação para as diversas espécies da amostra plasticizada com 20% de etilenoglicol. 75
- Figura 28. Cromatograma do amido de milho. 78
- Figura 29. Curva de distribuição cromatográfica do amido plasticizado com 1,4-butanodiol. 81
- Figura 30. Gráfico de absorção de água versus tempo para as amostras de amido em ambiente condicionante de 43%, 53% e 75% de umidade relativa. 83
- Figura 31. Gráfico de absorção de água versus tempo, para as amostras de amido termoplástico plasticizado com etilenoglicol, em ambiente condicionante de 43%, 53% e 75% de umidade relativa. 85
- Figura 32. Exemplo de gráfico utilizado para calcular o coeficiente angular da equação 2. 88
- Figura 33. Curvas de módulo de estocagem e Tan delta versus temperatura para as amostras plasticizadas com 15 e 20% de 1,4-butanodiol. 91
- Figura 34. Micrografia ótica do amido de milho com aumento de 250x (A) e 400x (B) 93
- Figura 35. Micrografia obtida por SEM do amido de milho com magnificações de 500x (A), 2000x (B), 5000x (C) e 15000x (D) 94
- Figura 36. Micrografias obtidas por SEM da superfície de fratura frágil realizada em nitrogênio líquido dos amidos termoplásticos plasticizados com 15 (A), 20 (B), 30 (C) e 40% (D) de etilenoglicol com aumento de 2000 vezes. 96
- Figura 37. Micrografias obtidas por SEM da superfície de fratura frágil realizada em nitrogênio líquido dos amidos termoplásticos plasticizados com 15 (A e B), 20 (C) e 30% (D) de propilenoglicol com aumento de 2000 vezes. 97
- Figura 38. Micrografias obtidas por SEM da superfície de fratura frágil realizada em nitrogênio líquido dos amidos termoplásticos plasticizados com 15 (A) e 20% (B) de 1,4-butanodiol com aumento de 2000 vezes. 97

- Figura 39. Micrografias obtidas por SEM da superfície de fratura frágil realizada em nitrogênio líquido dos amidos termoplásticos plasticizados com 15 (A) e 20% (B) de dietilenoglicol com aumento de 2000 vezes. 98
- Figura 40. Micrografias obtidas por SEM da superfície de fratura frágil realizada em nitrogênio líquido dos amidos termoplásticos plasticizados com 15 (A), 20 (B) e 30% (C) de sorbitol com aumento de 2000 vezes. 98
- Figura 41. Estrutura proposta para o OPOPTD. 103
- Figura 42. Espectro na região de Infravermelho do amido in natura (a) e do amido enxertado com octadecilisocianato obtido em meio homogêneo (b), em meio heterogêneo (c) e com fenilisocianato (d). 106
- Figura 43. Curvas TG do amido in natura (c), dos amidos enxertados com octadecilisocianato em meio homogêneo (a) e heterogêneo (b) e enxertado com fenilisocianato (d). 107
- Figura 44. Micrografia mostrando a superfície do amido enxertado com fenilisocianato com 200 (A) e 10.000 vezes de aumento (B). 109
- Figura 45. Micrografias obtidas por SEM mostrando a superfície do amido enxertado com octadecilisocianato em meio homogêneo com 200 (A) e 10.000 vezes de aumento (B). 109
- Figura 46. Micrografias obtidas por SEM mostrando a superfície do amido enxertado com octadecilisocianato em meio heterogêneo com 200 (A) e 10.000 vezes de aumento (B). 109
- Figura 47. Difratogramas obtidos por Raios X do amido in natura (a), do amido enxertado com fenilisocianato (b), do amido enxertado com octadecilisocianato em meio homogêneo (c) e meio heterogêneo (d). 110
- Figura 48. Espectros na região de Infravermelho do amido in natura (a) e de seus derivados entrecruzados com IPDI (b), TDI (c) e OPOPTD 100%(d). 114
- Figura 49. Fotos mostrando o amido entrecruzado com TDI antes (A) e após permanecer em THF (B). 115
- Figura 50. Fotos mostrando a amido entrecruzado com TDI antes (A) e após permanecer em DMSO (B). 115
- Figura 51. Espectro na região de Infravermelho do solvente DMSO (a) e do solvente DMSO após permanecer em contato com o derivado entrecruzado com TDI (b). 116
- Figura 52. Fotos mostrando o amido entrecruzado com IPDI antes (A) e após permanecer em DMSO (B). 117
- Figura 53. Fotos mostrando a amido entrecruzado com IPDI antes (A) e após permanecer em THF (B). 117
- Figura 54. Fotos mostrando o amido entrecruzado com 100% de OPOPTD antes (A) e após permanecer em DMSO (B). 118
- Figura 55. Fotos mostrando a amido entrecruzado com 100% de OPOPTD antes (A) e após permanecer em THF (B). 119
- Figura 56. Curva TG do amido in natura (a), amido entrecruzado com IPDI (b), amido entrecruzado com TDI (c) e amido entrecruzado com 99% de OPOPTD (d). 121

- Figura 57. Curvas TG do amido in natura (a), OPOPTD puro (b), amido entrecruzado com 2% de OPOPTD (c), amido entrecruzado com 35% de OPOPTD (d), amido entrecruzado com 61% de OPOPTD (e) e amido entrecruzado com 99% de OPOPTD (f). 122
- Figura 58. Curvas DSC mostrando as amostras de amido (a) e amido entrecruzado com TDI (b). 124
- Figura 59. Curvas DSC do amido in natura (a), do OPOPTD (b) e do derivado entrecruzado com 100% de OPOPTD (c). 124
- Figura 60. Curvas DSC do derivado entrecruzado com 2% (a), 34% (b), 35% (c), 61% (d), com 99% de OPOPTD (e) e OPOPTD puro (f). 126
- Figura 61. Difractogramas obtidos por raios X do amido in natura (a), do amido entrecruzado com IPDI (b), do amido entrecruzado com TDI (c) e do amido entrecruzado com 99% de OPOPTD (d). 127
- Figura 62. Micrografias obtidas por SEM dos grânulos de amido (A) e do derivado entrecruzado com 99% de OPOPTD (B), ambas com 5000 vezes de aumento. 128
- Figura 63. Micrografias obtidas por SEM dos grânulos de amido (A) e do derivado entrecruzado com TDI (B), ambas com 5000 vezes de aumento. 128
- Figura 64. Micrografias obtidas por SEM dos grânulos de amido (A) e do derivado entrecruzado com IPDI (B), ambas com 5000 vezes de aumento. 128

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Características dos diversos grânulos de amido.	3
Tabela 2. Temperatura de gelatinização de diversas fontes de amido.	8
Tabela 3. Exame visual dos materiais obtidos pelo processo de termoplasticização do amido de milho com agentes plasticizantes do grupo G1	58
Tabela 4. Exame visual dos materiais obtidos pelo processo de termoplasticização do amido de milho com agentes plasticizantes do grupo G2	59
Tabela 5. Exame visual dos materiais obtidos pelo processo de termoplasticização do amido de milho com agentes plasticizantes do grupo G3	60
Tabela 6. Exame visual dos materiais obtidos pelo processo de termoplasticização do amido de milho com agentes plasticizantes do grupo G4	61
Tabela 7. Exame visual dos materiais obtidos pelo processo de termoplasticização do amido de milho com agentes plasticizantes do grupo G5	61
Tabela 8. Agentes plasticizantes que convertem o amido em material termoplástico	63
Tabela 9. Índice de cristalinidade (Icr) para as amostras antes (a) e após condicionamento (b).	66
Tabela 10. Valores de perda de massa e temperaturas de onset e endset obtidos para o amido e TPS.	68
Tabela 11. Temperatura e energia envolvidas no fenômeno de fusão	74
Tabela 12. Valores obtidos do ensaio de tração e seus respectivos desvios padrões para os diversos amidos termoplásticos.	76
Tabela 13. Valores de massa molecular de amilopectina relatados pela literatura	79
Tabela 14. Valores para a distribuição em massa molares para as diferentes amostras termoplásticas.	80
Tabela 15. Valores de máxima absorção de água obtidos para os diferentes TPS.	84
Tabela 16. Coeficiente de difusão de água para os diferentes amidos termoplásticos.	88
Tabela 17. Valores de pico Tan δ obtidos por DMA para amidos plasticizados.	90

Tabela 18. Bandas de absorção na região de Infravermelho dos agentes isocianatos.	100
Tabela 19. Valores de porcentagens de funções isocianatos para os diferentes agentes isocianatos empregados.	101
Tabela 20. Posições e designações do espectro de ^1H NMR dos reagentes isocianatos.	103
Tabela 21. Resultados de análise termogravimétrica.	108
Tabela 22. Valores de absorção de água para o amido in natura e seus derivados enxertados.	111
Tabela 23. Ganho de massa das reações com OPOPTD	113
Tabela 24. Valores de absorção de água para o amido in natura e seus derivados entrecruzados.	120
Tabela 25. Resultados de análise termogravimétrica dos amidos entrecruzados com diferentes quantidades de OPOPTD.	123
Tabela 26. Valores de T_g e ΔC_p do reagente OPOPTD e das amostras entrecruzadas com várias quantidades de OPOPTD	126

LISTA DE ABREVIACÕES

^1H NMR = Ressonância Magnética Nuclear de Próton	Mw = massa molar ponderal
AA = Água Absorvida	Mw/Mn = polidispersividade
<i>Coef. Ang.</i> = coeficiente angular	Mz = massa molar Z
D = Coeficiente de Difusão	N = normalidade
DMA = Análise Dinâmico-Mecânica	NCO = função isocianato
DMF = Dimetilformamida	OPOPTD = oligômero de poli-óxido de propileno tolueno di-isocianato
DMSO = Dimetilsulfóxido	PEG = polietilenoglicol
DS = grau de substituição	PLA = ácido polilático
DSC = Calorimetria Exploratória Diferencial	PPG = polipropilenoglicol
GM = ganho de massa	SEM = Microscopia Eletrônica de Varredura
HEC = hidroxipróilcelulose	TDI = tolueno di-isocianato
HPSEC = Cromatografia de Permeação em Gel	TG = Termogravimetria
IPDI = di-isocianato de isoforona	THF = tetrahydrofurano
MDI = Di-isocianato de difenilmetano	TPS = Amido Termoplástico
Mn = massa molar numérica	ur = umidade relativa

LISTA DE SÍMBOLOS

ρ = densidade

ΔC_p = variação de capacidade
calorífica à pressão constante

ΔH_m = calor de fusão

ϵ_r = alongamento máximo

σ_r = tensão na ruptura

B = volume gasto na titulação da
referência

C_m = carga máxima antes da ruptura

E' = módulo de estocagem ou
armazenamento

E'' = módulo de perda

H_a = intensidade da parte amorfa

H_c = intensidade da parte cristalina

I_{cr} = Índice de Cristalinidade

L = espessura

m = massa

M_e = massa no equilíbrio

m_e = massa do derivado

M_o = massa inicial

m_s = massa seca

M_t = massa no tempo t

t = tempo

$\text{Tan } \delta$ = Tan Delta

T_b = temperatura de ebulição

T_g = temperatura de transição vítrea

T_i = início da temperatura de
decomposição

T_m = temperatura de fusão

U = teor de umidade

V = volume gasto na titulação da
solução

V_n = volume total útil da câmara do
misturador intensivo

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo estudar o processo de plasticização do amido via mistura física e por reação química para a produção de novos materiais. A plasticização via mistura física foi realizada empregando-se como agentes plasticizantes diferentes compostos hidroxilados. Os amidos termoplásticos (TPS) foram processadas em misturador intensivo a 150°C, a partir de misturas contendo de 15 a 40% de agente plasticizante. A plasticização via reação química foi realizada com isocianatos monofuncionais e difuncionais, os quais levaram a obtenção de produtos de enxertia e entrecruzamento, respectivamente. Os produtos obtidos foram caracterizados por difração de Raios X, Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Termogravimetria (TG), Análise Dinâmico-Mecânica (DMA), Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e Cromatografia de Permeação em Gel (HPSEC). O estudo dos diferentes plasticizantes propiciou a determinação das características que estas substâncias devem possuir para a preparação de amidos termoplásticos. O cisalhamento desenvolvido durante o processamento em misturador intensivo levou à perda da estrutura cristalina e à desestruturação dos grânulos de amido. O processamento do TPS em misturador intensivo não provoca mudanças significativas na massa molar do amido termoplasticizado. Os amidos termoplasticizados com sorbitol foram aqueles que apresentaram menores valores de absorção de água. Os valores de módulo de Young das amostras plasticizadas com propilenoglicol aumentaram com o aumento do conteúdo de plasticizante. Para as amostras plasticizadas com etilenoglicol o módulo aumenta até 30% de conteúdo de plasticizante, quando ocorre uma diminuição do valor do módulo. Os TPS plasticizados com propilenoglicol, 1,4-butanodiol, sorbitol e dietilenoglicol apresentaram um aumento da temperatura de transição vítrea com o aumento do teor de plasticizante. Os diferentes TPS obtidos via mistura física apresentaram estabilidade térmica similares à exibida pelo amido *in natura*. As propriedades mecânicas destes materiais variaram de acordo com o tipo e a quantidade de plasticizante empregado. A análise dos produtos obtidos via reação química (amidos enxertados e entrecruzados) revelou que estas reações promoveram a desestruturação dos grânulos de amido e, independentemente do reagente empregado, a modificação produziu derivados mais hidrofóbicos que o amido *in natura*. A reação do amido com o oligômero de poli-óxido de propileno tolueno di-isocianato permitiu a obtenção de um derivado com propriedades de material elastomérico e elevada capacidade de intumescimento. Os derivados enxertados ou entrecruzados apresentaram perda de cristalinidade, redução do caráter hidrofílico e estabilidades térmicas semelhantes à apresentada pelo amido *in natura*.

ABSTRACT

This main of this work was to study of the cornstarch granules plasticization by means of physical or chemical treatments in order to prepare new materials. The plasticization by physical processing was performed in an intensive mixer at 150°C using different hydroxylated compounds as plasticizers. The production of thermoplastic starch (TPS) by chemical reaction was carried out using mono and di-isocyanates to obtain grafted and cross linked derivatives, respectively. All the products were characterized by X Ray Diffraction, Differential Scanning Calorimetry (DSC), Thermogravimetry (TG), Dynamical Mechanical Analysis (DMA), Scanning Electron Microscopy (SEM), High Pressure Size Exclusion Chromatography (HPSEC). The utilization of different plasticizer permitted determining which characteristics the substances must present to be used in the TPS preparation. The shear developed in the processing step lead to the loss of crystalline pattern and disruption of the starch granules. The utilization of intensive mixer does not produce significant changes in the molar mass of the thermoplastic starch. TPS produced using sorbitol as plasticizer presented the lowest level of water uptake. The valous of Young' modulus for TPS produced with propylene glycol increased with the content of plasticizer. To samples produced with ethylene glycol the values of Young' modulus increased until 30% and after the modulus decrease. TPS prepared with propylene glycol, 1,4-butanediol, sorbitol and diethyleneglycol showed an increase in the glass transition temperature with the increase in the plasticizer content. The different TPS produced by physical mixture shoed thermal stabilities similar to the one exhibited by *in natura* starch. The mechanical properties of these materials were dependent of the type and amount of plasticizer. The analysis of the derivatives obtained by chemical reaction (grafted and cross linked) revealed the occurrence of disruption of the starch granules and, independently of isocyanate, the products presented higher hydrophobic character than that one presented by *in natura* starch. By reaction starch with propylene toluene polyoxide oligomer, it was obtained a derivative with elastomeric properties and high swelling capability. The grafted or cross linked derivatives showed loss of crystallinity, decrease in hydrophilic character, and thermal stability similar to the one exhibited by *in natura* starch.

APRESENTAÇÃO

Esta tese está dividida em 6 capítulos, sendo que o **Capítulo I** está dividido em 4 partes. A **Introdução** apresenta um resumo sobre a problemática da substituição de plásticos produzidos empregando-se fontes finitas por fontes renováveis de matéria-prima. A **Parte I** apresenta a matéria-prima deste trabalho: o amido de milho. A **Parte II** trata da transformação do amido em amido termoplástico (TPS) via mistura física, além de relatar as características dos plasticizantes e as principais características dos TPS. Na **Parte III** é abordado o tema plasticização do amido via reações químicas, apresentando reações de enxertia e de entrecruzamento.

O **Capítulo II** apresenta os objetivos deste projeto enquanto que no **Capítulo III** são descritos os processos de preparação e caracterização de amido termoplasticizado via mistura física e reação química.

No **Capítulo IV** estão expostas e discutidas todas as caracterizações realizadas na matéria-prima, nos TPS preparados com diferentes agentes plasticizantes, bem como produtos das reações de enxertia e de entrecruzamento. Por fim, no **Capítulo V** estão apresentadas as principais conclusões deste estudo e no **Capítulo VI** estão relacionadas às referências utilizadas para a elaboração e discussão deste projeto de pesquisa.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, vários países em todo o mundo têm reconhecido a necessidade de se reduzir a quantidade de materiais plásticos desperdiçados e descartados. Embora com a melhora do esforço para a reciclagem, seria desejável que esta, além de ser prática e econômica, resultasse em subprodutos inertes sob condições de decomposição [Shogren et al., 1993]. Neste contexto, o interesse em produtos naturais e abundantes para utilização na indústria tem se intensificado [Doane et al., 1992].

A biomassa vegetal produz compostos orgânicos que podem ser usados como matéria-prima para a preparação de materiais pela indústria química. Os polissacarídeos, como a celulose e o amido podem ser encontrados em abundância e sua utilização como matéria-prima é um passo adiante na conscientização ecológica [Nothenberg, 1996].

Por ser encontrado abundantemente na natureza, graças ao cultivo extensivo e intensivo de cereais, por ser renovável, possuir custo relativamente baixo, ser um importante segmento da economia e poder ser convertido química, física e biologicamente em compostos úteis à indústria, o amido vêm recebendo considerável atenção no cenário dos recursos renováveis para utilização em diversas aplicações [Averous;Boquillon, 2004; Stepto, 2003; Curvelo et al., 2001, Van Soest;Vliegenthart 1997; Nothenberg, 1996; Poutanen;Forssell 1996; Shogren et al., 1993; Doane et al., 1992].

Assim, a incorporação de amido em plásticos tem sido crescente pelo interesse em melhorar a biodegradabilidade das misturas resultantes [Van Soest;Vliegthart 1997], sendo que sua incorporação melhora a fragmentação e degradação de plásticos no meio ambiente [Doane et al., 1992]. Amido, também, pode ser convertido em material termoplástico, oferecendo uma interessante alternativa para a substituição de polímeros sintéticos em aplicações onde seja requerida biodegradabilidade [Poutanen;Forssell 1996]. Estes novos materiais podem ser empregados na confecção de cápsulas, sacos de lixo, recipientes para plantas, para a proteção de equipamentos contra impactos no transporte e muitos outros itens descartáveis [Van Soest;Vliegthart 1997].

Estudos têm mostrado que o amido é particularmente interessante, pois possui comportamento termoplástico após processamento para desempenho em técnicas clássicas de processamento, como extrusão, moldagem por injeção e prensagem à quente [Carvalho et al., 2003; Curvelo et al., 2001; Lourdin et al., 1997; Van Soest;Borger 1997]. Além desta aplicação, amidos modificados via reações químicas vêm sendo cada vez mais estudados, pois expandem o uso não alimentício do amido, podendo ser empregados em uma grande gama de aplicações [Kirk, 1982].

PARTE I

O AMIDO

Amido é o nome dado à principal fonte de reserva de energia nas plantas fotossintetizantes, encontrado principalmente em cereais, legumes e tubérculos [Van Soest;Vliegenthart 1997; Poutanen;Forssell 1996; Doane et al., 1992]. Embora muitas plantas possuam amido, os mais empregados industrialmente são aqueles provenientes de sementes, tubérculos e raízes, como a mandioca, a batata e o milho [Doane et al., 1992].

1.1 COMPOSIÇÃO, ESTRUTURA E MORFOLOGIA

O amido ocorre nas plantas sob a forma de grânulos, com tamanho e forma característicos segundo sua fonte de procedência [Van Soest;Vliegenthart 1997; Doane et al., 1992]. O tamanho dos grânulos pode variar desde poucos microns até 100 microns de diâmetro [Van Soest;Vliegenthart 1997; Poutanen;Forssell 1996; Doane et al., 1992; Whistler;Daniel 1982].

Na Tabela 1 se encontram as características dos grânulos de amido de diversas fontes e na Figura 1 são apresentadas algumas micrografias de diversos grânulos de amido [White, 1982].

Tabela 1. Características dos diversos grânulos de amido [Valdeção;Janson 1996].

Procedência do Amido	Tipo	Forma do grânulo	Diâmetro do grânulo (μm)
Milho	Cereal	Circular, poligonal	5-26
Batata	Tubérculo	Circular, oval	15-100
Mandioca	Raiz	Circular, poligonal	5-25
Trigo	Cereal	Circular	2-10 e 20-35
Arroz	Cereal	Poligonal, angular	3-8

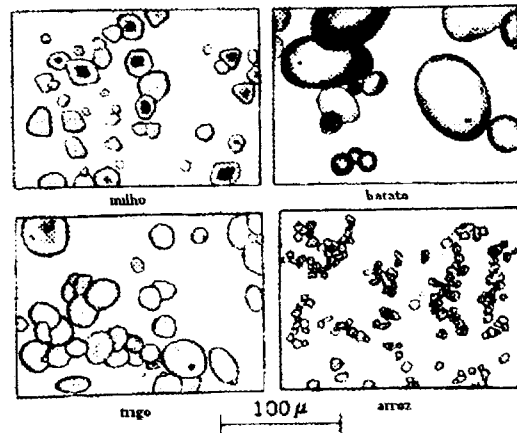


Figura 1. Micrografia mostrando a morfologia de vários tipos de grânulos de amido [White, 1982].

O desenvolvimento do grânulo se dá a partir de diminutos núcleos que crescem em camadas estratificadas até atingirem tamanho e forma que são características de cada espécie vegetal. O ponto do qual ocorreu o desenvolvimento do grânulo é denominado hilum [Carvalho, 2002; Valdeirão; Janson 1996]. O fenômeno da birrefringência ocorre quando se observa o grânulo de amido sob luz polarizada de um microscópio ótico. Pode-se identificar a birrefringência por padrões luminosos denominados cruz de malta. Este padrão luminoso ocorre devido às moléculas de amilose e amilopectina estarem orientadas em padrões radiais no grânulo, podendo ocorrer ligações hidrogênio entre as cadeias paralelas adjacentes, formando micelas cristalinas, que são observadas sob luz polarizada [Wurzburg, 1997; Valdeirão; Janson 1996].

O amido se constitui de uma mistura de dois polissacarídeos diferentes funcional e estruturalmente, a amilose e a amilopectina [Van Soest; Vliegthart 1997; Doane et al., 1992; Biliaderis, 1992]. A amilose é formada por unidades de anidroglicose ligadas entre si por ligações α -1-4, resultando num polímero linear configurado em forma de hélice, com massa molar variando entre 10^5 e 10^6 g/mol [Van Soest; Vliegthart 1997; Van Soest; Borger 1997; Poutanen; Forsell 1996; Doane et al., 1992; Biliaderis, 1992]. A estrutura molecular da amilose está esquematizada na Figura 2 e um esquema representativo da estrutura de hélice da amilose está representado na Figura 3.

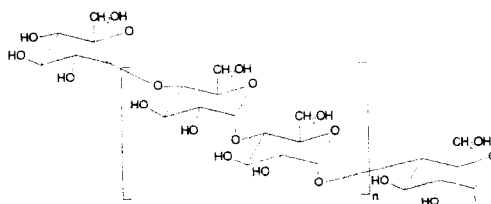


Figura 2. Estrutura molecular da amilose.



Figura 3. Representação da estrutura helicoidal da amilose [French, 1984].

A amilopectina é constituída de unidades de anidroglicose ligadas umas às outras por ligações α -1-4. Ela se distingue da amilose por cerca de 4 a 5% das unidades de anidroglicose apresentarem também ligações α -1-6 com outras unidades de anidroglicose, resultando num polímero ramificado [Jane et al. 1994; Doane et al., 1992; Biliaderis, 1992]. A massa molar da amilopectina é de aproximadamente 10^8 g/mol, tendo como média dos comprimentos das cadeias ramificadas entre 20 e 30 unidades de anidroglicose [Van Soest; Borger 1997; Poutanen; Forssell 1996]. Na Figura 4 está ilustrado um esquema da estrutura molecular da amilopectina.

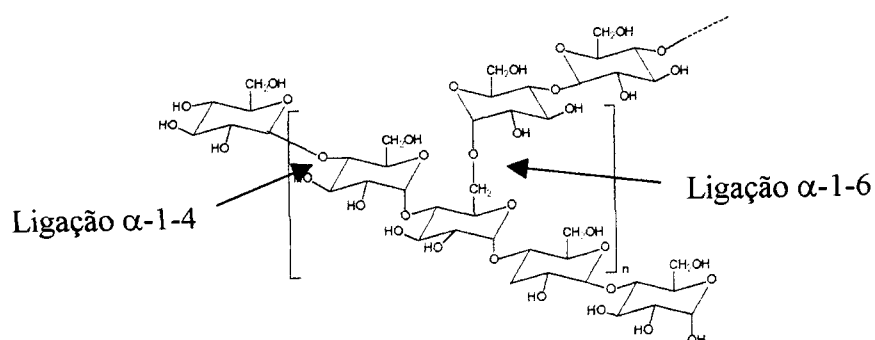


Figura 4. Esquema da estrutura da macromolécula da amilopectina.

1.2 CRISTALINIDADE

O amido é parcialmente cristalino apresentando valores de cristalinidade entre 20 e 45%. No amido *in natura* a amilose e os pontos de ramificações da amilopectina formam as regiões amorfas do grânulo. A amilopectina é a grande responsável pela cristalinidade do amido, sendo que estas regiões cristalinas consistem de duplas hélices [Van Soest; Vliegenthart 1997; Poutanen; Forssell 1996; Biliaderis, 1992]. Segundo dados da literatura, a estrutura tridimensional que corresponde a dupla hélice de fios paralelos é o empacotamento paralelo hexagonal levógiro [Doane et al., 1992; Biliaderis, 1992]. Acredita-se que a amilopectina está disposta em um arranjo constituído por um esqueleto de cadeias ramificadas ao qual estão ligados aglomerados de cadeias lineares [Van Soest; Vliegenthart 1997; Coultate, 1996]. Esta estrutura está esquematizada na Figura 5.

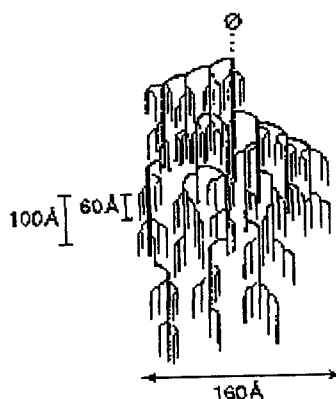


Figura 5. Estrutura supramolecular da amilopectina [Van Soest; Vliegenthart 1997].

Vários padrões de estruturas cristalinas são observados por difração de Raios X, nos diversos grânulos de amido provenientes de fontes distintas, como de cereais e tubérculos. De acordo com cada padrão de comportamento, que se distinguem em suas densidades de empacotamento das simples ou duplas hélices e na quantidade de água presente, denominou-se tipo A, ao amido de cereais; tipo B, ao amido de tubérculos e tipo C, ao amido de raízes e sementes. Acredita-se, que o tipo C, seja uma combinação dos tipos A e B [Van Soest; Vliegenthart 1997; Rindlav et al., 1997; Poutanen; Forssell 1996; Kerr, 1950].

Van Soest ; Vliegthart (1997) estudaram a cristalinidade dos diferentes tipos de amido e apresentaram difratogramas para todos os tipos de cristalinidade (Figura 6).

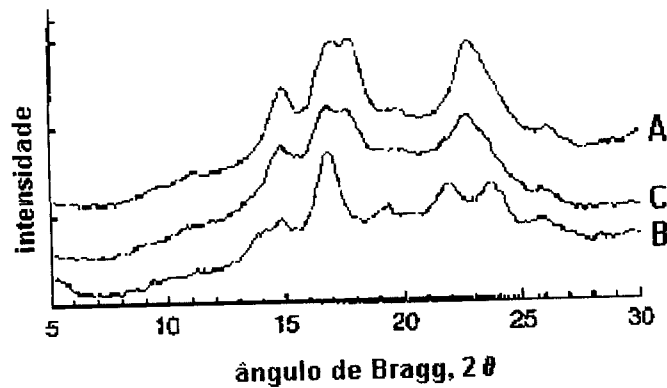


Figura 6. Difratogramas de vários tipos de amidos [Van Soest;Vliegthart 1997]

A relativa abundância de estruturas cristalinas é influenciada pela razão amilose/amilopectina, pela massa molar, pelo grau de ramificações e pelo comprimento das cadeias de amilopectina [Van Soest;Vliegthart 1997].

1.3 PROPRIEDADES FÍSICAS

Quando o amido é suspenso em água, os grânulos tendem a um aumento de volume devido ao processo de intumescimento, e absorvem cerca de uma vez o seu próprio peso em água. Quando a temperatura da mistura é elevada gradativamente, a absorção de água tende a aumentar drasticamente: o grânulo de amido expande de 10 a 100 vezes em volume, dependendo do tipo de amido [Kruger;Lacourse 1990].

Após o intumescimento dos grânulos, em uma dada temperatura, a energia do sistema é suficiente para vencer as ligações hidrogênio no interior do grânulo de amido, com perda da cristalinidade. As regiões amorfas do grânulo são solvatadas e o grânulo incha rapidamente. Durante o intumescimento, e como consequência disto, devido ao rompimento dos grânulos, muitas das moléculas de amilose e amilopectina são lixiviadas para fora do grânulo e podem tornar-se

completamente solúveis a temperatura de 130-150°C [Doane et al., 1992; Whistler; Daniel 1982].

O processo de intumescimento granular e solubilização do amido são conhecidos como gelatinização. Quando este sistema amido-água é resfriado, um gel é formado [Poutanen; Forsell 1996; Willet et al., 1994; Doane et al., 1992; Kruger; Lacourse 1990; Kerr, 1950]. A temperatura em que ocorre a gelatinização varia de acordo com a fonte produtora do amido. Na Tabela 2 se encontram as temperaturas de gelatinização para alguns tipos de amidos [Jarowenko, 1997]. A temperatura inferior se refere à temperatura em que o grânulo inicia seu intumescimento e a temperatura superior indica quando a totalidade dos grânulos está gelatinizado [Whistler; Daniel 1982].

Tabela 2. Temperatura de gelatinização de diversas fontes de amido [Jarowenko, 1997].

Amido	Milho	Trigo	Arroz	Tapioca	Batata
Temp. gelatinização (°C)	62 - 72	58 - 64	68 - 78	49 - 70	59 - 68

A gelatinização do amido pode ser realizada a baixas temperaturas por tratamento com álcali e outros reagentes para que ocorra o rompimento de ligações hidrogênio referentes à cristalinidade. A solubilização das moléculas de amido permite acessar inteiramente as moléculas para conversão química ou enzimática [Doane et al., 1992].

As moléculas de amilose da solução podem sofrer retrogradação, um fenômeno causado pelo alinhamento das cadeias resultado da interação entre cadeias através de ligações hidrogênio com a formação de partículas insolúveis [Kennedy, et al., 1987].

Assim, o termo amido desestruturado tem sido empregado para designar um estado fisicamente modificado do amido, obtido por ruptura granular, resultando em menor ordem e cristalinidade [Shogren et al., 1993].

PARTE II.

AMIDO TERMOPLÁSTICO VIA MISTURA FÍSICA

O grande volume de plásticos produzido nas últimas décadas, além de sua utilização durante curtos períodos de tempo, tem gerado vários problemas ambientais. Frente a essa problemática, esforços têm sido realizados no desenvolvimento de plásticos que combinem reciclabilidade e/ou biodegradabilidade [Rindlav et al., 1997; Doane et al., 1992]. Estes materiais devem oferecer uma interessante alternativa para os materiais não degradáveis, especialmente em produtos com tempo curto de utilização, descartáveis em geral, como cartela para ovos, cobertura para o solo na agricultura, sacolas para pequenas compras, forros de fraldas, aplicações sanitárias e itens para serviço na alimentação rápida [Doane et al., 1992; Roper ;Koch 1990].

Nesta procura por novos materiais, o amido vem recebendo destaque especial. Seu uso em aplicações não alimentícias remonta desde o Egito antigo, onde papiros datados de 3500-4000aC eram cimentados com um adesivo de amido. Pliny, o Ancião, em 130aC descreveu o uso de amido de trigo modificado em papiros [Kirk, 1982].

Atualmente, significativas quantidades de amido vêm sendo empregados em várias aplicações não alimentícias, como aplicações têxteis, na indústria de produção de papel, na recuperação de óleos, etc. Nestas aplicações, o amido é usado na forma nativa ou após parcial hidrólise ácida ou enzimática [Zhang et al., 2003; Doane et al., 1992; Kirk, 1982; Radley, 1954].

Modificações físicas, como a desestruturação granular, são empregadas para melhorar a adesão interna entre as fibras celulósicas na produção do papel. Devido sua biodegradabilidade, o amido vem sendo empregado como carga em plásticos sintéticos com a finalidade de acelerar o processo de biodegradação e, assim, reduzir a poluição.

O emprego de amido para fins plásticos, ou similares, somente se desenvolveu nas últimas décadas. Filmes de amido têm sido investigados desde 1950

[Coffin, 1994]. Woff et al., em 1951, preparam filmes de amilose empregando glicerina como plasticizante*. Estudos mais recentes têm focalizado a conversão do amido em material termoplástico por extrusão ou por solubilização, para a formação de filmes, etc [Rindlav, 1997].

O uso de amido granular como carga em plásticos iniciou-se com o trabalho de Griffin nos anos 70. Filmes de polietileno contendo amido granular e outros itens baseados nesta tecnologia são freqüentemente encontrados no mercado (adição de 10% ou menos, em peso) [Shogren et al., 1993]. Otey, na mesma época, estudou sistemas de plástico-amido onde a estrutura do grânulo de amido era totalmente destruída [Shogren et al., 1993; Doane et al., 1992].

Cunningham et al. (1998) estudaram o emprego de blendas de amido com etilenoglicol, polietilenoglicol e propilenoglicol, posteriormente reagidos com isocianatos, na produção de espumas.

No início dos anos de 1990 foram apresentados os primeiros trabalhos empregando amido termoplástico ou desestruturado, como material em si e não somente como carga [Roper; Koch 1990].

2.1 AMIDO TERMOPLÁSTICO

O amido possui comportamento termoplástico, apesar de não ser verdadeiramente termoplástico como alguns polímeros sintéticos, podendo ser processado por técnicas usuais de processamento de polímeros como extrusão e injeção [Lourdin et al., 1997; Van Soest; Borger 1997]. Quando submetido a algum destes processos, o amido sofre desestruturação de seus grânulos, devido às altas temperaturas, cisalhamento e presença de plasticizante, promovendo o inchamento e posterior desestruturação de seus grânulos, tornando-se um material microscopicamente homogêneo denominado amido termoplástico (TPS - thermoplastic starch) [Hulleman et al., 1998] que está sendo cada vez mais estudado como substituinte de materiais derivados do petróleo [Liu et al., 2001].

* Termo utilizado para designar 'plasticizer' do inglês. Muitos autores utilizam o termo plasticizante. Este termo plastificação pode designar o ato de envolver em plástico, como por exemplo, plastificar um documento; portanto, decidiu-se utilizar a nomenclatura plasticizante, como sinônimo de plastificação interna.

O uso de amido termoplástico é relativamente recente, e o entendimento de seu comportamento reológico é necessário ao bom conhecimento dos efeitos do processamento nas relações de propriedade/estrutura [Dufresne;Vignon 1998].

O termo amido desestruturado é comumente usado quando o amido é convertido em material termoplástico em uma extrusora [Poutanen;Forssell 1996]. Neste processo ocorrem basicamente três fenômenos estruturais: fragmentação dos grânulos de amido; quebra das ligações hidrogênio entre as moléculas de amido, levando a perda da cristalinidade; e parcial despolimerização [Poutanen;Forssell 1996]. A indústria alimentícia tem utilizado e estudado a extrusão do amido, mas somente recentemente o amido tem sido considerado como um material com propriedades termoplásticas [Dufresne;Vignon 1998].

No processo de desestruturação ocorre primeiramente a absorção do plasticizante, devido à formação de ligações hidrogênio com as hidroxilas livres das moléculas de amido, mas ainda o amido mantém sua ordem e cristalinidade. Entretanto, quando este inchamento é realizado sob aquecimento, as ligações hidrogênio entre as moléculas do amido são rompidas. A cristalinidade é progressivamente perdida, o que caracteriza a chamada gelatinização. O processamento de amido e plasticizante em extrusora, com aquecimento, torna-se, portanto, efetivo para a obtenção de amido gelatinizado ou TPS [St-Pierre et al., 1997].

2.1.1 Os plasticizantes

Os plasticizantes são substâncias empregadas com o objetivo primário de aumentar a flexibilidade de um polímero (plasticização) e efeito secundário de melhorar sua processabilidade [Rabelo, 2000]. Alteram as propriedades mecânicas de um polímero, bem como as temperaturas de transição vítrea e fusão, pois agem neutralizando ou reduzindo as forças de interação intermoleculares, mas não alteram a natureza química do polímero [Rabelo, 2000; Willet et al., 1994].

O plasticizante deve ser compatível com o polímero e permanecer no sistema. A massa molar do plasticizante deve ser grande o suficiente para que não seja vaporizado durante o processamento, deve possuir características como pureza,

caráter de não exudação, baixa ou nula toxicidade, e conferir adequadas propriedades ao polímero, como redução da temperatura de transição vítrea [Rabelo, 2000].

Makowski et al. (1975) classifica os plasticizantes em voláteis e não voláteis, postulando que os não-voláteis são aqueles que possuem ponto de ebulição maior que 120°C.

O efeito do plasticizante é a diminuição da energia necessária para que possibilite a movimentação molecular, aumentando, então a flexibilidade. Quando um plasticizante é acrescentado ao polímero, as moléculas do plasticizante começam a penetrar na fase polimérica da matriz, modificando seu arranjo. Se o plasticizante é compatível com a matriz polimérica, ele se difunde entre as macromoléculas do polímero, aumentando a mobilidade entre as cadeias [Rabelo, 2000]. Esta plasticização é denominada interação física ou externa.

Algumas vezes, devido a maior liberdade do movimento das macromoléculas, causado pela presença do plasticizante, pode haver a formação de cristalitos do material plasticizado. Estes cristalitos podem atuar como reticuladores físicos, levando a modificações nas propriedades do material, como diminuição do alongamento e aumento do módulo. Este fenômeno é denominado antiplasticização [Rabelo, 2000].

2.1.2 O efeito do plasticizante

A água é um usual plasticizante no processamento do amido, já que age como plasticizante das partes amorfas dos grânulos de amido durante aquecimento, sendo as propriedades físicas do amido muito influenciadas por sua presença. Outros plasticizantes, como os álcoois de baixa massa molar e carboidratos têm sido estudados para a obtenção de amidos termoplásticos [Poutanen;Forssell 1996].

O número de estudos sobre o efeito dos plasticizantes no amido tem sido estimulado pelo crescente interesse na produção de materiais termoplásticos à base de amido [Poutanen;Forssell 1996]. Vários estudos, muitos com patentes, incluem listas de plasticizantes, bem como seu critério de otimização [Van Soest;Vliegthart 1997; Lourdin et al., 1997].

Lourdin et al. (1997) estudaram vários plasticizantes como glicerina, etilenoglicol, dietilenoglicol, sorbitol, entre outros. Shogren et al. estudaram o uso de uréia e vários glicóis como plasticizantes [Poutanen; Forssell 1996].

A natureza e a quantidade do plasticizante influenciam as propriedades físicas do amido processado de duas maneiras: pelo controle do grau de desestruturação e despolimerização durante a quebra das ligações hidrogênio, e pela ação de amolecimento do material processado [Poutanen; Forssell 1996]. Van Soest ; Vliegthart (1997) classificaram como uma função do conteúdo de plasticizante, o comportamento vítreo a baixos conteúdos de plasticizantes e um comportamento de gel a elevados conteúdos de plasticizantes. Van Soest ; Vliegthart (1997) expuseram ainda que com o aumento do conteúdo de plasticizante as forças de interações entre os polímeros decrescem ocasionando o aumento da mobilidade entre as cadeias, que torna o material flexível. Se o conteúdo de plasticizantes é muito elevado, o material torna-se mole, apresentando um comportamento plástico, mais parecido com um gel ou pasta.

Mudanças na massa molar e no conteúdo de plasticizante afetam as propriedades mecânicas dos termoplásticos. Um dos mais importantes parâmetros que determina as propriedades dos materiais termoplásticos é a temperatura de transição vítrea (T_g). A T_g do amido é determinada pelo tipo e conteúdo do plasticizante [Van Soest; Vliegthart 1997; Van Soest et al., 1996; Roper; Koch 1990]. Amido com 20% de água possui T_g de 25°C, enquanto que com 15%, passa a apresentar T_g em 62°C [Roper; Koch 1990]. Água e glicerina são os plasticizantes mais comumente usados em filmes de amido, e também durante a extrusão e injeção de amido termoplástico [Van Soest; Vliegthart 1997].

Considerando o interesse crescente no uso de amidos termoplásticos e a importância do agente plasticizante no processo de obtenção destes materiais, apresenta-se a seguir estudos que relatam as diversas propriedades dos amidos termoplásticos, obtidos com o uso de diferentes plasticizantes.

2.2 CARACTERÍSTICAS DO AMIDO TERMOPLÁSTICO

2.2.1 Cristalinidade do amido termoplástico

Todos os amidos são biossintetizados em forma de grânulos semicristalinos. A interpretação dos difratogramas de raios X do amido nativo é relativamente difícil devido a sua baixa cristalinidade, pequeno tamanho do grânulo, defeitos e orientação dos cristalitos de amilose [Calleja et al., 1999]. A análise de amidos termoplásticos também é considerada difícil, pois estes materiais são complexos e heterogêneos, podendo apresentar presença de grânulos remanescentes e domínios de amilose e amilopectina [Van Soest;Essers 1997].

O amido, após o processamento, ainda continua a apresentar uma cristalinidade residual, que é afetada pelas condições do processamento e, também, pela composição do amido termoplástico. Após o armazenamento, ocorre a chamada recristalização, uma reorganização em estruturas cristalinas, que depende das condições de processamento e condições de estocagem [como temperatura e umidade].

O teor de cristalinidade do amido termoplástico é proporcional ao conteúdo de amilose, sendo que em materiais onde a quantidade de amilose é pequena ou não existe, a cristalização de simples hélices não são observadas [Van Soest;Vliegthart 1997].

Pode ocorrer, também, cristalização entre amilopectina-amilopectina quanto entre amilose-amilopectina, que aumenta a resistência dos materiais por causa de suas interações físicas [Van Soest;Vliegthart 1997]. O estudo de diferentes propriedades tem sido aplicado para explicar o comportamento mecânico dos plásticos à base de amido; propriedades estas que são afetadas pela formação de rede e pela estrutura do amido nesta rede. A rede é mantida unida por interações polímero-polímero ou polímero-aditivo, via ligações hidrogênio e forças de Van der Waals [Van Soest;Vliegthart 1997].

O amido após processamento recristaliza em vários tipos de estruturas cristalinas [Van Soest et al., 1990]. Os mesmos autores tem reportado que para amido termoplástico condicionado a baixas e médias umidades apresentaram um padrão cristalográfico denominada tipo V, formadas de simples hélices de amilose

com lipídeos e proteínas. Rindlav-Westling et al. (1998) observaram os tipos de cristalinidade Vh (hidratada) e Va (anidra), que diferem entre si quanto ao tipo de empacotamento das hélices e são formadas durante o processamento, sendo que a sua quantidade e o tipo de cristalinidade são influenciados pelo processamento e pela composição da mistura [Van Soest et al., 1990].

O padrão cristalográfico denominado tipo Vh apresenta picos em $7,1^\circ$ (2θ), $12,6^\circ$ (2θ) ambos com intensidade forte, $19,4^\circ$ (2θ) de intensidade muito forte e $22,1^\circ$ (2θ) de média intensidade. Os cristais denominados tipo Vh possuem célula unitária ortorrômbica, com dimensões: $a=13.65$, $b=23.70$ e $c=8.05$ Å ou célula unitária hexagonal com $a=b=13.65$ e $c=8.05$ Å.

O padrão cristalográfico denominado tipo Va possuem picos em $7,4^\circ$ (2θ) de intensidade forte, $13,2^\circ$ (2θ) e $20,6^\circ$ (2θ) ambos com intensidade muito forte. Sua célula unitária é ortorrômbica com dimensões $a=13,0$, $b=22,5$ e $c=7,9$ Å. O tipo Va possui mais hélices de amilose que o tipo Vh [Van Soest et al., 1990].

Outro padrão relatado em amido termoplástico é representado pela recristalização das cadeias curtas externas da amilopectina, denominado como estrutura B. Seu parâmetro de difração principal ocorre em 17° (2θ) de intensidade forte. Maior será a quantidade de cristalitos do tipo B quanto maior for a quantidade de água e o tempo de condicionamento e se a amostra estiver cima da sua T_g [Hulleman et al., 1999].

2.2.2 Propriedades mecânicas do amido termoplástico

As propriedades mecânicas do amido termoplástico são fortemente influenciadas pelo comportamento microestrutural das regiões de amilopectina e amilose [Calleja et al., 1999], pelas diferenças na morfologia, propriedades térmicas e pela estrutura do amido, bem como são dependentes da massa molar e razão amilose/amilopectina [Van Soest et al., 1996]. As propriedades mecânicas também são influenciadas por parâmetros de processamento como temperatura, pressão e composição do termoplástico, e ainda, pelo conteúdo de plasticizante e fonte botânica do amido [Hulleman et al., 1998].

Os amidos termoplásticos apresentam comportamento visco-elástico, observados pelas curvas tensão-deformação no ensaio de tração [Van Soest, Essers 1997], embora diferenças significativas nas propriedades mecânicas possam ser observadas para as diferentes fontes de amido (Figura 7) [Hulleman et al., 1998].

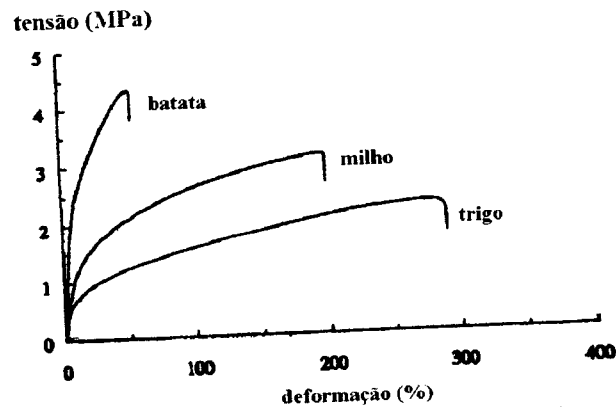


Figura 7. Curva tensão-deformação para amidos moldados por compressão, proveniente de diferentes fontes [Hulleman et al., 1998].

Shogren et al. (1993) estudaram o sistema amido/uréia/glicol e perceberam que com o aumento da quantidade de uréia no material de 0,21/1 para 0,6/1 uréia/amido, ocorreu decréscimo da resistência à tração de 19 para 7 MPa. St-Pierre et al. (1997) prepararam blendas de amido plasticizado com polietileno de baixa densidade obtendo módulos de Young de 109 e 136 MPa com 22% e 39% de amido termoplástico plasticificado com glicerina, respectivamente. O alongamento na ruptura foi de 244% e 426%, respectivamente.

Van Soest ; Essers (1997) investigaram as propriedades mecânicas de amido com grande conteúdo de amilose (*high amilose*) e amilopectina com glicerina e água preparadas por extrusão, após duas semanas de condicionamento. As curvas tensão-deformação obtidas para estes materiais mostraram que estes também apresentaram comportamento visco-elástico, segundo a curva tensão-deformação.

Lui et al. (2001) mostraram que o aumento do conteúdo de glicerina resulta em aumento na ductilidade, mas por outro lado, diminui a resistência à tração.

2.2.3 Absorção de água pelo amido termoplástico

Uma das maiores dificuldades na aplicação dos materiais preparados a partir do amido é a sua natural higroscopicidade, o que limita seu uso devido sua tendência a absorver a água atmosférica [Otaigbe et al., 1999].

Lourdin et al. (1997) relatam que as primeiras moléculas de plasticizante adicionadas ao amido formam ligações hidrogênio com as unidades monoméricas do substrato, ocorrendo assim um afastamento das mesmas. Quando grandes quantidades de plasticizante são acrescentadas ao amido, ocorre um afastamento das cadeias poliméricas e os espaços originais das unidades poliméricas são ocupados por plasticizantes e/ou água. Ocorrem interações plasticizante-plasticizante quanto maior quantidade de plasticizante é acrescentada; assim como interações plasticizante-água também podem ser criadas ou destruídas, levando a um aumento da sensibilidade do amido termoplástico à água ambiente. Em geral, sistemas amido-água-plasticizante apresentam-se mais sensíveis à água ambiente quando a concentração de plasticizante é alta, pois ocorre a formação de ligações hidrogênio entre o plasticizante e a água [Lourdin et al., 1997].

A afinidade de sorção de água bem como a acessibilidade no substrato de amido termoplástico é influenciada pela história de secagem do material, além da temperatura e cinética de absorção [Bizot et al., 1997]. A permanência do plasticizante depende da volatilidade e da suscetibilidade do mesmo à migração. A ocorrência de migração, denominada exudação do plasticizante, pode ser identificada como uma espécie de “transpiração” e surgimento de trincas no material com o decorrer do tempo [Rabelo, 2000].

Bizot et al. (1997) observaram que o comportamento de absorção de água pelo amido termoplástico preparado por *casting* se apresenta assintótico ao eixo de tempo, em contraste com amostras mais cristalinas.

Lourdin et al. (1997) relataram taxas de hidratação de 14,8% para filmes de TPS preparados a partir de diferentes plasticizantes. Percebeu que quando a concentração de plasticizante é superior a 15%, a taxa de hidratação aumenta e a hidratação mínima é dependente da natureza do aditivo empregado. Para filmes preparados com etilenoglicol e dietilenoglicol a menor absorção foi 12,9 e 12,7%, respectivamente.

Shogren et al. (1992) estudaram a mistura amido/uréia/trietilenoglicol, amido/uréia/glicerol e amido/uréia/etilenoglicol e relataram que estas amostras absorvem significativas quantidades de água quando expostas a ambiente com 80% de umidade relativa. A 20% de umidade relativa todas as amostras, exceto 0,4/1 glicerol/amido e aquelas contendo altos níveis de uréia e glicóis (0,31/0,23/1 glicol/uréia/amido) tornaram-se frágeis.

O conteúdo de água nas amostras plasticizadas é menor que para o amido puro em ambientes com umidades relativas de 20 e 50%, sugerindo que glicóis e uréia ligam-se fortemente ao amido, o que conseqüentemente desloca a água quando as amostras estão em ambientes de umidade baixa e/ou moderada [Shogren et al., 1992].

2.3.3.1 Coeficiente de difusão

A difusão é a migração de átomos ou moléculas através de um material. Os átomos e moléculas se deslocam nos materiais para eliminar diferenças de concentração e para produzir um sistema homogêneo e uniforme [Vergnaud, 1991]. Em polímeros, a difusão ocorre entre as cadeias poliméricas e esta será mais rápida quanto menor for a espécie que se difunde pelo polímero, ou quanto maiores forem os espaços entre as cadeias [Vergnaud, 1991]. Vergnaud (1991) determinaram o coeficiente de difusão, D , em sistemas poliméricos pela determinação de ganho de massa promovido pela absorção de alguma espécie que se difunde por um material, baseado na segunda lei de Fick, que leva em consideração que a difusão muda com o tempo.

Segundo Vergnaud (1991), para tempos t pequenos, D pode ser determinado pela equação 1. Esta equação é uma equação simplificada proposta por Vergnaud, somente válida para valores de $(M_t - M_0)/M_\infty \leq 0,5$, com erro de 0,1%.

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

Na equação 1 o termo M_∞ se refere a massa de água absorvida no equilíbrio e L corresponde à espessura da amostra submetida ao ensaio.

Um gráfico de $(M_t - M_0) / M_\infty$ em função de $(t^{1/2})/L$ pode ser construído para os diversos dados obtidos em função de t , sempre utilizando os valores de $(M_t - M_0) / M_\infty \leq 0,5$. O coeficiente de difusão é calculado a partir do coeficiente angular (Coef. Ang.) da reta obtida nesse gráfico e pode ser expresso como:

$$D = \frac{(\text{Coef. Ang.})^2 \times \pi}{4} \quad \text{Equação 2}$$

2.3.3.2 Coeficiente de Difusão da água no amido termoplástico

Dufresne et al. (2000) determinaram os valores de coeficiente de difusão de água em compósitos de amido de batata e microfibrilas de celulose, compósitos estes não plasticizados e plasticizados com 30% de glicerol. Os valores relatados foram de 2 a 5×10^{-10} e $0,5$ a 1×10^{-10} cm^2/s , a 25°C , respectivamente. Estes autores observaram valores de absorção de água menores para o amido plasticizado com glicerol e contendo microfibrilas de celulose, embora o amido plasticizado apresente valores de absorção de água no equilíbrio superior ao do amido não plasticizado.

Angles ; Dufresne (2000) realizaram medidas de absorção de água em filmes de amido com glicerol, água e nanofibrilas de celulose (*whiskers*), em que a proporção de *whiskers* variou entre 0 e 25%. Observaram que todas as composições absorveram água durante o experimento, relatando que a difusibilidade da água é fortemente influenciada pela microestrutura do material, como a sua porosidade, bem como pela afinidade que o polímero possui pela água [Marousis et al., 1991]. Gontard et al. (1993) relatam, ainda, que geralmente ocorre um aumento da permeabilidade no material plasticizado se comparado com o material que não sofreu plasticização. Angles ; Dufresne (2000) observaram ainda que a cinética de absorção de água (ambiente de 98% umidade relativa) é composta de duas zonas distintas. Em intervalos de tempos menores que 100 horas, a cinética de absorção é rápida tornando-se progressivamente mais lenta, com tendência a um patamar, em intervalos de tempo maiores. O amido plasticizado apresentou 62% de absorção de água, enquanto que com o aumento da quantidade de *whiskers* ocorreu diminuição da quantidade de água absorvida pelo material. Os coeficientes de difusão situaram-se entre $1,47$ e $1,76 \times 10^{-9}$ cm^2/s , a $20 - 25^\circ\text{C}$.

Mathew ; Dufresne (2002) estudaram a formação de filmes de amido com diferentes plasticizantes e observaram que a difusibilidade decresce com a massa molar do plasticizante, exceto para a glicerina. Observaram, também, que a difusão depende do grau de cristalinidade e das temperaturas de transição dos materiais ensaiados. Os valores de absorção de água no equilíbrio (ambiente de 98% umidade relativa), com o uso de diferentes plasticizantes, foram de 62% (glicerina), 42% (xilitol), 40% (sorbitol) e 27% (maltitol), enquanto que os coeficientes de difusibilidade foram de 0,18; 14,6; 10,1 e $7 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$, a 20 - 25°C, respectivamente.

Carvalho (2002) estudou amido termoplástico processado com glicerina em misturador intensivo, e posteriormente condicionado em ambiente de 97% de umidade relativa (ur). Os materiais foram preparados com 20, 30, 40 e 50% de glicerina e apresentaram difusibilidade iguais a 1,54; 2,49; 4,01 e $3,02 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$, a $23 \pm 2^\circ\text{C}$, respectivamente. As absorções no equilíbrio foram iguais a 6,3; 11; 13; 15 e 17,5% para os amidos termoplásticos processados com 10, 20, 30, 40 e 50% de glicerina, respectivamente. O referido autor relatou ainda que o coeficiente de difusão depende da relação entre a temperatura que o ensaio é realizado e a temperatura de transição vítrea do TPS, pois com o aumento do volume livre do material, quando esta passa pela T_g , facilita a migração de moléculas pelo sólido, aumentando assim, o coeficiente de difusibilidade.

2.2.4 Massa molar do amido termoplástico

Esta técnica fornece a distribuição da massa molar numérica média (M_n), a massa molar ponderal média (M_w), a massa molar Z (M_z) e a polidispersividade (M_w/M_n) - que é a razão entre as massas molares ponderal média e numérica média - e informações sobre a distribuição dessas massas [Lucas et al., 2001].

Chen et al. (1997) relatam a utilização da Cromatografia de Permeação em Gel para a determinação de tamanhos e populações de cadeias de amilopectina degradadas por isoamilase. Os mesmos autores relataram também o fracionamento de amilose a amilopectina e o uso de detectores específicos para determinar a distribuição da massa molecular. Relatam ainda, que no caso de amido nativo, a

maior dificuldade é encontrar um bom solvente para o mesmo. Vários solventes têm sido propostos, como dimetilsulfóxido (DMSO) e soluções alcalinas aquosas.

Van Soest ; Essers (1997) relatam que a alta massa molecular da amilopectina decresce drasticamente durante a extrusão, levando ao desaparecimento do sinal observado em o menor volume de eluição. Esta degradação da amilopectina produziria cadeias de menor massa molecular, e a mistura de amilose e amilopectina degradada se torna difícil de ser discriminada no cromatograma.

2.2.5 Comportamento térmico do amido termoplástico

Conhecer as características térmicas do amido e seus derivados termoplásticos é importante em aplicações onde o aquecimento seja necessário, como prensagem à quente, para que não ocorra degradação ou qualquer alteração nas propriedades destes materiais.

Aggarwal ; Dollimore (1998) revelaram que a degradação do amido não se processa uniformemente e que uma série de mudanças irreversíveis ocorrem. A análise termogravimétrica do amido revela que a degradação do mesmo ocorre em diversas fases.

Na fase inicial, em torno dos 100°C, ocorre à saída de água do amido. Na fase seguinte, a maiores temperaturas, ocorrem modificações na estrutura do polímero: despolimerização das macromoléculas, com a formação de β -(1-6) anidro D-glicopiranosose (chamada levoglicosana), de 2- furaldeído (furfural) e de uma variedade de produtos fragmentados voláteis e gasosos de baixa massa molecular, como o CO e o CO₂. Numa fase final um resíduo carbonizado (carvão e alcatrão) é formado após as substâncias voláteis terem sido eliminadas [Aggarwal; Dollimore 1998; Aggarwal et al., 1997].

Soliman et al. (1997) estudaram a degradação do amido por Termogravimetria e observaram temperaturas de início de degradação em 275°C, enquanto que a temperatura máxima de degradação (*onset*) foi de 305°C com 84% de perda de massa a 450°C. Morais (2003) relatou, para a análise de amido de milho,

uma temperatura de início de decomposição em torno dos 321°C e final de decomposição em 349°C.

Conhecer a temperatura e parâmetros de degradação do amido termoplástico é essencial em sua aplicação, pois processos de moldagem que ocorram acima da temperatura de degradação do amido termoplástico levam o material a perder suas propriedades, alteração na cor, resistência e desempenho [Otaigbe et al., 1999].

Vários autores [Aggarwal; Dollimore 1998; Bizot et al., 1997] relatam que o amido apresenta uma transição endotérmica na região entre os 60 e 100°C atribuída como sendo o processo de gelatinização, e outra transição exotérmica entre 250 e 320°C que está associada com a entalpia de degradação do material [Otaigbe et al., 1999].

2.2.5.1 A temperatura de transição vítrea

Há uma grande importância tecnológica em se determinar e conhecer a temperatura de transição vítrea em polímeros amorfos ou parcialmente cristalinos, sintéticos ou naturais [Mano, 1991; Canevarolo, 2002], pois é um parâmetro que se precisa conhecer antes de se decidir uma aplicação ao polímero em estudo Mano, 1991; Canevarolo, 2002].

A T_g do amido e de muitos biopolímeros é experimentalmente inacessível, pois se encontra acima da temperatura de início de degradação térmica dos mesmos [Orford et al., 1989; Forssel et al., 1997]. Baseado em extrapolação, a T_g da amilose e amilopectina foram estimadas em 230°C, por Orford et al. em 1989.

Durante o processamento em extrusora, a estrutura semicristalina do amido e de seus grânulos é perdida. Este fenômeno resulta na possibilidade de obtenção de material termoplástico pela mistura de amido e um plasticizante. Com isso a T_g do amido termoplástico pode ser determinada empregando-se técnicas como Calorimetria Exploratória Diferencial e Análise Dinâmico-Mecânica.

A T_g , em sistema amorfo é dependente da composição do material, tipo e quantidade de plasticizante [Van Soest et al., 1996]. Em termos termodinâmicos, a T_g é definida como uma transição de segunda ordem, contrariamente as transições de primeira ordem, como a cristalização e fusão, que envolvem mudanças de fase, bem

como mudanças de estado. A T_g é denotada por uma mudança na capacidade calorífica do material. Quando a temperatura é inferior à temperatura de transição vítrea, as moléculas, segmentos de cadeias e cadeias que estavam móveis quando acima da T_g , tornam-se imobilizados devido a diminuição da quantidade de calor, o que faz com que o material torne-se um sólido capaz de suportar seu próprio peso [Slade;Levine 1993]. Outros movimentos menos significativos, principalmente a temperaturas menores que a T_g são denominadas relaxações secundárias. Estas relaxações secundárias podem ter origem em movimentos moleculares de grupos ou parte de grupos laterais das cadeias poliméricas [Lucas et al., 2001]. Forssell et al. (1997) relatam que no estudo de polímeros amorfos são observadas duas transições térmicas em um material de uma única fase: uma é usualmente designada como processo de relaxação alfa, α , associadas a T_g ; outra, à temperaturas menores que a T_g , conhecida como transição secundária sub T_g , é designada processo de relaxação beta, β , e está relacionada a movimentações moleculares localizadas.

Forsell et al. (1997) estudaram a plasticização de amido de trigo com água, mostrando que ocorre um decréscimo da T_g com o aumento do conteúdo de água. Zeleznak e Hosney, em 1987 e Sala e Tomka, em 1992 e 1993 [Orford et al., 1989] relataram a diminuição da T_g usando glicerina como plasticizante de amido. O mesmo fenômeno foi observado por Carvalho (2002) e Avérous ; Martin (2001).

Muitas das variações percebidas nos valores de T_g relatados na literatura podem ser decorrentes das diferenças entre fontes de amido e/ou a diferenças nos métodos de medidas, bem como podem estar relacionadas às condições experimentais [Yuryev et al., 1995].

Na Análise Dinâmico-Mecânica (DMA), observa-se que na transição vítrea, devido ao aumento da mobilidade molecular do polímero, ocorre um drástico decréscimo no módulo de estocagem ou armazenamento (E'), fazendo do DMA uma das técnicas mais sensíveis para a determinação de T_g [Hawkins et al., 2003]. A temperatura de *onset* do módulo de estocagem define a temperatura em que a resistência do material irá começar a diminuir; o pico na curva de módulo de perda (E'') representa a temperatura em que o material sofre a máxima mudança em sua mobilidade, o que corresponde à definição de T_g . O pico de tangente delta é uma característica de amortecimento do material, sendo que também a utilização de

muitos dos dados de DMA baseia-se na temperatura de pico de $\text{Tan } \delta$ [Hawkins et al., 2003].

Vários autores, relacionados a seguir, apresentaram estudos empregando DMA na determinação da T_g . Averous et al. (2000) relataram que o pico de $\text{Tan } \delta$ de amidos plasticizados com glicerol é fortemente dependente da concentração e da temperatura de transição vítrea do glicerol ligado ao amido. Relataram, também, que a relaxação do amido termoplástico sem a presença de glicerol encontra-se próximo a 50°C . Estes mesmos autores produziram blendas de amido de trigo nativo, processado em extrusora com diversas quantidades de glicerina e poliésteramida. Os valores de T_g , determinados pelo pico de $\text{Tan } \delta$, foram de 63°C para amido com 10% de glicerol, 31°C para 18% de glicerol, 17°C para 24% de glicerol e 1°C para 35% de glicerol. Relataram também a ocorrência de mudanças na curva de módulo de estocagem e a presença de um pico na curva $\text{Tan } \delta$, a temperaturas mais baixas, que se relaciona com a T_g do glicerol entre -50 e -60°C , transições estas não detectadas por DSC [Averous et al., 2000].

Mano et al. (2000) relataram que uma blenda de amido termoplástico e poli(etileno-álcool vinílico) na proporção 60/40mol/mol apresentou $\text{Tan } \delta$, a frequência de 1Hz, de 96°C , atribuída à movimentação molecular de frações lineares de amido e uma transição em 26°C , que foi associada à mobilidade de segmentos de copolímeros ou seu próprio complexo com amilopectina.

Ruckert et al. (1999) estudaram o comportamento por DMA de filmes de blendas de amido de batata com uréia ou aliluréia, e relataram que ocorrem mudanças nos módulos de perda e armazenamento quando se varia a composição, estrutura ou morfologia do material analisado, bem como mudanças que ocorrem devido ao processamento, aquecimento, hidratação ou desidratação, ou armazenamento do amido. Para estes filmes, os autores relataram que ocorre baixa reprodutibilidade nas medidas, pois a plasticização decresce com o aumento da perda de água. Citam que o amido desestruturado não exibe nenhuma transição “termomecânica” entre -50 e 50°C . Relatam que ocorre uma transição a -68°C que é devida à relaxação beta de unidades de anidroglicose, para amilose a diferentes conteúdos de água.

Averous ; Martin (2001) relatam que obtiveram pico de $\text{Tan } \delta$ em 72, 31 e 2°C para amido termoplástico com 10, 18 e 35% de glicerina, valores estes associados à temperatura de transição vítrea da fase amorfa do amido termoplástico. Observaram que ocorrem transições secundárias (relaxação beta) entre -54 e -63°C, transições estas atribuídas à transição vítrea do glicerol. Em estudo de blendas do amido termoplástico, glicerol e ácido polilático os autores relatam três processos de relaxação, que devem ser distintamente identificados e associados com a transição de cada fase da blenda. Em torno dos -60°C ocorre uma relaxação relativa ao glicerol, em aproximadamente 30°C, a relaxação está associada à T_g do amido termoplástico, e em 70°C o fenômeno é atribuído à relaxação do ácido polilático.

Souza ; Andrade (2000) relataram que o amido termoplástico com 15% glicerol apresenta duas regiões distintas de transições. Relatam que o amido termoplástico apresentou-se amorfo e que a transição em -55°C é devida a amilose. Observaram outra transição em 45°C, atribuída a amilopectina, resultado da menor mobilidade em função desta possuir grande número de ramificações e apresentar uma massa molar superior à da amilose. Acredita-se que a afirmação de que a transição observada em -55°C, referente a relaxação da amilose, seja equivocada, já que vários autores relatam transições em temperaturas próximas a apresentada atribuída à relaxação do glicerol.

Carvalho (2002) apresenta valores de T_g que variam entre 37,5 e -7,5 °C para amidos termoplásticos com 20 e 50% de glicerol, respectivamente. E Forssell et al. (1997) determinaram, para filmes de amido preparados com 29% de glicerol valores máximos de $\text{Tan } \delta$ em -36,5 e 54°C.

PARTE III.

AMIDO PLASTICIZADO VIA REAÇÃO QUÍMICA

A primeira descrição de modificação de amido é relatada na literatura por Walton e data de 1821 [Fleche, 1985]. Na época da segunda guerra mundial, apesar do até então pouco conhecimento sobre a estrutura do amido, ocorreu um considerável desenvolvimento no estudo de modificações deste polissacarídeo. Concomitantemente, muitos estudos se voltaram ao petróleo e ao desenvolvimento de compostos sintéticos, desacelerando, assim, o estudo e desenvolvimento de produtos à base de biomassa [Fleche, 1985].

Hoje em dia, com a problemática da substituição do petróleo, uma fonte não renovável, e com a visão da necessidade de conservação ambiental, as pesquisas com amidos, e mais especificamente, com seus derivados estão tomando destaque na literatura [Carvalho et al., 2003; Fang et al., 2004; Sinkovic et al., 2004].

O amido apresenta-se incompatível com os plásticos sintéticos e, portanto, uma série de modificações químicas e físicas se tornam necessárias [Zhang et al., 2003]. O amido pode sofrer modificações químicas como oxidações e hidrólise, rearranjo molecular, além de sofrer reações características de álcoois, incluindo esterificação e eterificação, já que a unidade de glicopiranosose contém três grupos hidroxilas [Zhang et al., 2003; Willet et al., 1994; Wurzburg, 1987; Kirk, 1982; Brautlecht, 1953; Radley, 1954].

Diferentemente da plasticização externa (interação física), a plasticização interna é aquela em que o amido sofre uma modificação química por reação com reagentes químicos (ligação química). Como na plasticização interna ocorre ligação química entre o amido e o reagente, não há migração de moléculas, não ocorrendo o fenômeno de exudação já que o reagente está ligado quimicamente ao polímero.

O desenvolvimento de amidos modificados vem sendo cada vez mais estudado, pois expande o uso não alimentício do amido. Como as modificações podem produzir distintas mudanças nas propriedades do polímero produzido, o uso

dos derivados obtidos pode ser estendido a uma grande gama de aplicações [Kirk, 1982].

Modificações químicas do amido vêm sendo estudadas por vários autores. Lintner e Naegeli, no século XIX, realizaram o tratamento do amido com HCl, levando a hidrólise ácida parcial das ligações glicosídicas da porção amorfa do amido. Amidos que passam por este processo são chamados amidos lintnerizados ou amido Naegeli [Sivak;Preiss 1990].

Amidos modificados por tratamentos ácidos são empregados na indústria têxtil nas etapas de acabamento do tecido. Nesta aplicação, o amido modificado serve para aumentar a resistência ao estiramento e a resistência à abrasão do fio, geralmente aumentando a eficiência do processo de tecelagem [Kirk, 1982].

Amidos oxidados, principalmente aqueles preparados com hipoclorito, são usados em revestimento e adesivos para papel, melhorando as características de impressão do papel [Kirk, 1982]. Algumas modificações como a introdução de grupos hidroxietila, a baixos graus de substituição (DS) (0,05-0,010), resulta na diminuição da temperatura de gelatinização, aumento da taxa de inchamento dos grãos, etc [Kirk, 1982].

Outra modificação do amido é a sua reação com aminas terciárias e sais de amônio quaternários, formando amidos catiônicos. Os produtos resultantes também apresentam diminuição da temperatura de gelatinização. As pastas formadas com esse amido apresentam-se límpidas e fluidas até mesmo à temperatura ambiente e não apresentam tendência a retrogradação. Amidos catiônicos estão sendo empregados como emulsões repelentes à água [Kruger;Lacourse 1990; Kirk, 1982].

Uma série de amidos graftizados ou enxertados tem sido produzida e estudada. Os polímeros enxertados com copolímeros são preparados primeiramente pela geração de radicais livres nas cadeias do amido. Estes radicais sevem como macroiniciadores para os monômeros vinílicos ou acrílicos [Sivak;Preiss 1990; Wurburg, 1987; Fanta;Doane 1986].

Reações de entrecruzamento (crosslinking) foram realizadas para a formação de derivados diésteres com ácido fosfórico ou éteres com epiclорidrina, derivados estes que possuem elevadas temperatura de gelatinização [Sivak;Preiss

1990]. A acetilação, hidroxietilação, hidroxipropilação, entre outras, do amido, encontram-se também relatadas na literatura [Sivak;Preiss 1990].

3.1 PRINCÍPIOS GERAIS DA QUÍMICA DO AMIDO

Devido à grande quantidade de grupos hidroxilas presentes em polissacarídeos como a celulose e o amido, o foco das atenções muitas vezes se volta para a quantidade destes grupos e para as possíveis ligações que estes grupos podem formar. As ligações hidrogênio, responsáveis pela cristalinidade da celulose e pela estrutura granular do amido, podem ser alteradas por meio de reações químicas.

O grau de substituição de um derivado se refere ao número de hidroxilas substituídas por unidade de anidroglicose. Já que cada unidade de anidroglicose possui três hidroxilas, o grau de substituição máximo de cada unidade de anidroglicose é igual a três.

As funções hidroxila podem ser empregadas para reações com isocianatos, o que possibilita o afastamento entre as cadeias de amilose e amilopectina e ainda, a formação de uma rede de moléculas de amilose e amilopectina, resultando num material com propriedades distintas daquelas apresentadas pelo material original. A reação de funções isocianato com hidroxilas do amido leva à formação de ligações uretanas [Bolton, 2003; Nicholson, 1994; Otey;Doane 1984].

O produto da reação de isocianato com um álcool, denominado carbamato, é fundamentalmente importante na indústria de poliuretanas [Bolton, 2003; Fleche, 1985; Ozaki, 1972]. O desenvolvimento das poliuretanas se deu na Alemanha na década de 30, pela empresa I. G. Farbenindustrie e sua sucessora Bayer AG, [Kroschwitz, 1990; Backus et al., 1988], sintetizados a partir de isocianatos e álcoois multifuncionais [Montanari, 1994].

3.1.1 Isocianatos

O primeiro isocianato foi sintetizado por Wurtz em 1849, pela decomposição simultânea do sulfato de dialquila e cianeto de potássio [Ozaki, 1971].

A primeira síntese de isocianato através da fosgenação de aminas foi mencionada por Hentschel em 1884. Desde 1960, muitos isocianatos vêm sendo investigados, e atualmente existem mais de 25 métodos de síntese para preparação de isocianatos [Ozaki, 1971]. Apesar da existência de uma variedade de métodos para a síntese de isocianatos, a fosgenação de aminas tornou-se um método de importância industrial [Vilar, 2003; Backus et al., 1988], cuja preparação está apresentada na Figura 8.



Figura 8. Esquema da reação de formação de isocianato.

Como o fosgênio é um gás altamente tóxico, o mesmo vem sendo substituído pelo bis(triclorometil) carbonato, conhecido como trifosgênio, que é um reagente sólido, cristalino, estável e com ponto de ebulição em 206°C [Eckert; Foster 1987].

3.1.1.1 Reações dos isocianatos

Os isocianatos possuem estrutura polarizada, tendo o átomo de carbono deste grupo caráter eletrofilico (ácido de Lewis), o que o torna suscetível ao ataque de nucleófilos (Figura 9) [Allinger et al., 1978].

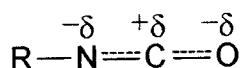


Figura 9. Sítios reativos no grupo isocianato

Os isocianatos reagem rapidamente com água (Figura 10), convertendo-se em ácido carbâmico, que é instável e sofre descarboxilação, decompondo-se espontaneamente em dióxido de carbono e amina primária.

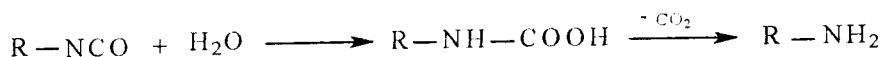


Figura 10. Esquema da reação do isocianato com a água [Allinger et al., 1978].

A reação mais estudada e mais importante dos isocianatos corresponde a adição de álcoois, resultando num éster do ácido carbâmico, denominado uretana. As

uretanas são bastante estáveis (exceto a altas temperaturas – reversibilidade térmica), de modo que a reação interrompe-se neste estágio (Figura 11) [Allinger et al., 1978].

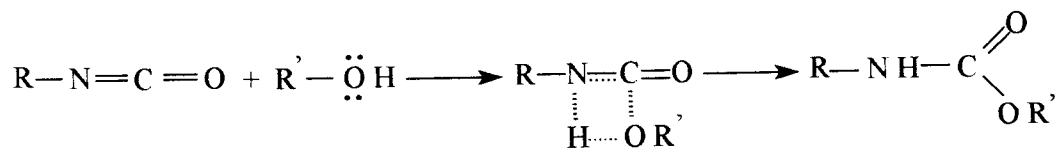


Figura 11. Reação do grupo isocianato com um álcool.

3.2 REAÇÕES DE ENXERTIA DO AMIDO

As reações de enxertia corresponde a um dos processos químicos mais empregados na modificação do amido. Na literatura vários métodos são descritos, como a esterificação, carboximetilação, reações de formação de carbamatos ou eterificação. Materiais modificados via diferentes reações de enxertia possuem diversas características, como caráter hidrofóbico, catiônico ou aniônico.

A enxertia é interessante já que pode associar uma estrutura sintética a um molécula natural. A reação pode ocorrer em meio homogêneo ou heterogêneo de acordo com o monômero considerado. Dependendo do substituinte, o amido pode adquirir propriedades como grande capacidade de intumescimento [Fleche, 1985]. Muitos agentes de enxertia podem ser empregados como ácido acético, anidrido acético, acetato de vinila, N-acetilimidazol, acetil guanidina, acetilfosfato e agentes isocianatos, entre outros. [Otey;Doane 1984].

3.2.1 Enxertia do Amido

Quando o amido é tratado com reagente monofuncional, ocorre a chamada enxertia ou grafização, promovendo, assim a inserção de cadeias laterais nas moléculas de amido com a formação de uma cadeia ramificada.

Otey ; Doane (1984) relatam a preparação de acetatos de amido, pois este tratamento diminuiria ou retardaria os fenômenos de cristalização ou retrogradação, que afeta os materiais preparados a partir de amido. Otey ; Doane (1984) também relatam um número significativo de reagentes para a preparação de amido enxertado.

Diferentes resultados são relatados para diferentes agentes de enxertia e grau de substituição. Jantas (1997) reporta que a preparação de derivados com alto grau de substituição é difícil devido à insolubilidade dos grânulos de amido dependendo do meio reacional e Fanta ; Doane (1986) relatam que se o grau de substituição é bastante pequeno, a estrutura granular do amido se mantém intacta, bem como a cristalinidade e padrão sob luz polarizada.

Engelmann et al. (2001) destacam que a conversão do amido em ésteres ou éteres de alquila de cadeias longas produz materiais hidrofóbicos, diferentemente do amido *in natura*, que é hidrofílico, e que as propriedades obtidas com estes tipos de reação são dependentes do grau de substituição, relatando que quanto maior for o grau de substituição maior o caráter hidrofóbico.

Engelmann et al. (2001) relatam ainda que Rapphel et al. em 1999 e Stoye et al. em 2000 verificaram que o caráter hidrofóbico também se altera com o comprimento da cadeia alifática adicionada à cadeia de amido e que os produtos obtidos podem ser aplicados em processamento termoplástico e blendas.

Alguns trabalhos, como o apresentado por Engelskirchen em 1987, reportam a carbanilação, reação de substâncias hidroxiladas com funções isocianatos, usando isocianatos aromáticos, enquanto que Elgelmann et al. (2001) estudaram a carbanilação com isocianatos de alquila com 7, 9, 11, 15 ou 18 átomos de carbonos, variando-se o grau de substituição, usando como substrato amilose de amido de ervilha. Em geral os produtos apresentaram menor solubilidade em solventes não polares [Elgelmann et al., 2001].

A Figura 12 ilustra a provável estrutura do amido enxertado com grupos isocianatos.

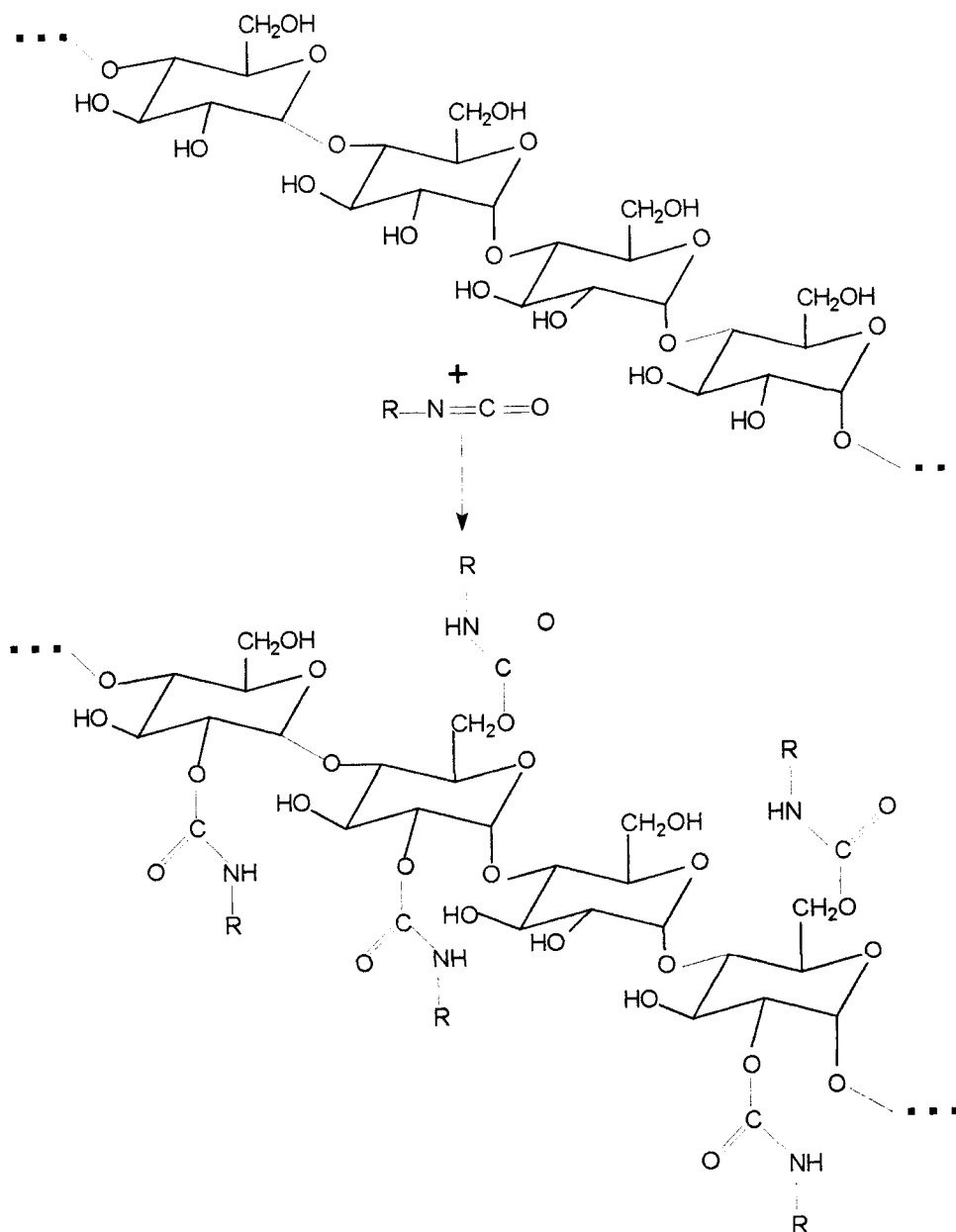


Figura 12. Estrutura do amido enertado com grupos isocianatos.

3.3 REAÇÃO DE ENTRECruzAMENTO

As reações de entrecruzamento correspondem a um dos processos químicos mais antigos empregados na modificação de polímeros. Com o passar dos anos, o entrecruzamento tornou-se uma modificação química com custo relativamente baixo e que permitia alterar as propriedades de um dado polímero.

As substituições químicas e as reações de entrecruzamento são as modificações mais empregadas com a finalidade de alterar as propriedades do amido.

O entrecruzamento pode reforçar o grânulo do amido devido à formação de pontes entre as moléculas, promovendo um aumento da resistência, alterando as características reológicas e de textura da pasta de amido, reduzindo a sua sensibilidade ao intumescimento [Kim;Lee 2002].

Dubois et al. (2001) prepararam amido entrecruzado empregando-se epícloridrina e, posteriormente, eterificaram o produto com óxido de propileno, com diferentes graus de entrecruzamento. Os produtos obtidos apresentaram decréscimo de solubilidade com o aumento do grau de entrecruzamento.

Delval et al. (2002) estudaram o entrecruzamento de polissacarídeos com epícloridrina, mostrando que os produtos obtidos apresentaram propriedades absorventes.

3.3.1 Entrecruzamento do Amido

Quando o amido é tratado com reagente multifuncional, ocorre o entrecruzamento, promovendo, assim, a interconexão das moléculas de amido com a formação de uma rede macromolecular.

Muitos agentes entrecruzantes podem ser empregados, como epícloridrina, trimetafosfato de sódio, diepóxidos, cloreto de acrilóila, formaldeído, acetaldeído e di isocianatos como o hexametileno di-isocianato e tolueno 2,4 di-isocianato, entre outros [Delville et al., 2002; Fleche, 1985].

Quando comparado com a celulose, as reações de entrecruzamento do amido são menos drásticas, devido às melhores condições de acessibilidade. Estas modificações afetam o comportamento reológico do produto e são empregadas para facilitar operações de recobrimento e melhorar propriedades de textura, como no caso de alimentos [Hollinger et al., 1974].

O entrecruzamento promove modificações nas propriedades físicas dos amidos. A observação física é o primeiro passo a ser considerado na caracterização de um produto entrecruzado. Testes de visualização informam sobre a natureza e modificação do grânulo de amido. Quando a reação de entrecruzamento ocorre com baixo grau de entrecruzamento, torna-se difícil determinar as características do

derivado. Empregam-se então, métodos de avaliação como viscosidade, capacidade de intumescimento e grau de solubilidade, entre outros, para a avaliação do derivado obtido [Whistler et al., 1984]. O entrecruzamento confere caráter insolúvel ao material. As ligações covalentes formadas entre as cadeias nas reações de entrecruzamento, levam à formação de uma estrutura mais resistente à água e com limitada movimentação molecular [Delville et al., 2002; Wolff et al., 1954].

As reações de entrecruzamento do amido podem ser realizadas em meio homogêneo ou heterogêneo. As reações realizadas em meio homogêneo são precedidas pela solubilização do polímero em solvente polar aprótico, como o dimetilsulfóxido (DMSO) e dimetilformamida (DMF). O meio homogêneo promove uma substituição mais uniforme e permite a obtenção de altos valores de DS. Um fator limitante ao emprego do meio homogêneo como meio reacional, em reações com amido, é a dificuldade de se isolar o derivado, resultado da dificuldade de extração do solvente; portanto, o meio homogêneo não é comumente empregado na indústria.

Freqüentemente se trabalha em meio reacional heterogêneo, quando o amido é suspenso em um líquido no qual o polissacarídeo não se apresenta solúvel, sendo então o catalisador e o reagente acrescentados. O meio heterogêneo promove uma substituição menos uniforme. Uma vantagem destes processos é a maior facilidade no isolamento do produto, geralmente por filtração, ao final da reação.

Chen et al. (1997) submetem filmes de amido de milho com poli(álcool vinílico) a reações de entrecruzamento com hexametoxi-metil-melamina, em ausência de plastificante. Os filmes entrecruzados apresentaram uma maior resistência à água e à deformação.

Wang et al. (2001) realizaram estudos de modificações de amido com di-isocianato de difenilmetano (MDI) para a confecção de blendas de ácido polilático (PLA) e amido modificado, estudando-se as propriedades das blendas obtidas. As modificações foram realizadas variando-se as porcentagens de di-isocianato entre 0,25 e 2% em massa de blenda. A mistura foi levada a um misturador intensivo do tipo Haake. Os autores constataram que a mistura amido-PLA, na ausência de MDI, apresentou duas fases, indicando pobre interação interfacial. A blenda preparada com

o amido modificado com MDI mostrou maior interação interfacial devido às ligações uretanas formadas na extrusão reativa.

Os derivados de amido entrecruzado apresentam-se como uma possibilidade de se obter um novo material empregando-se matéria-prima renovável, além de apresentarem a diminuição natural da hidrofilicidade do amido, o que possibilitaria o uso do material formado em aplicações onde uma baixa hidrofilicidade fosse requerida.

A Figura 13 ilustra a estrutura do amido entrecruzado com grupos diisocianatos.

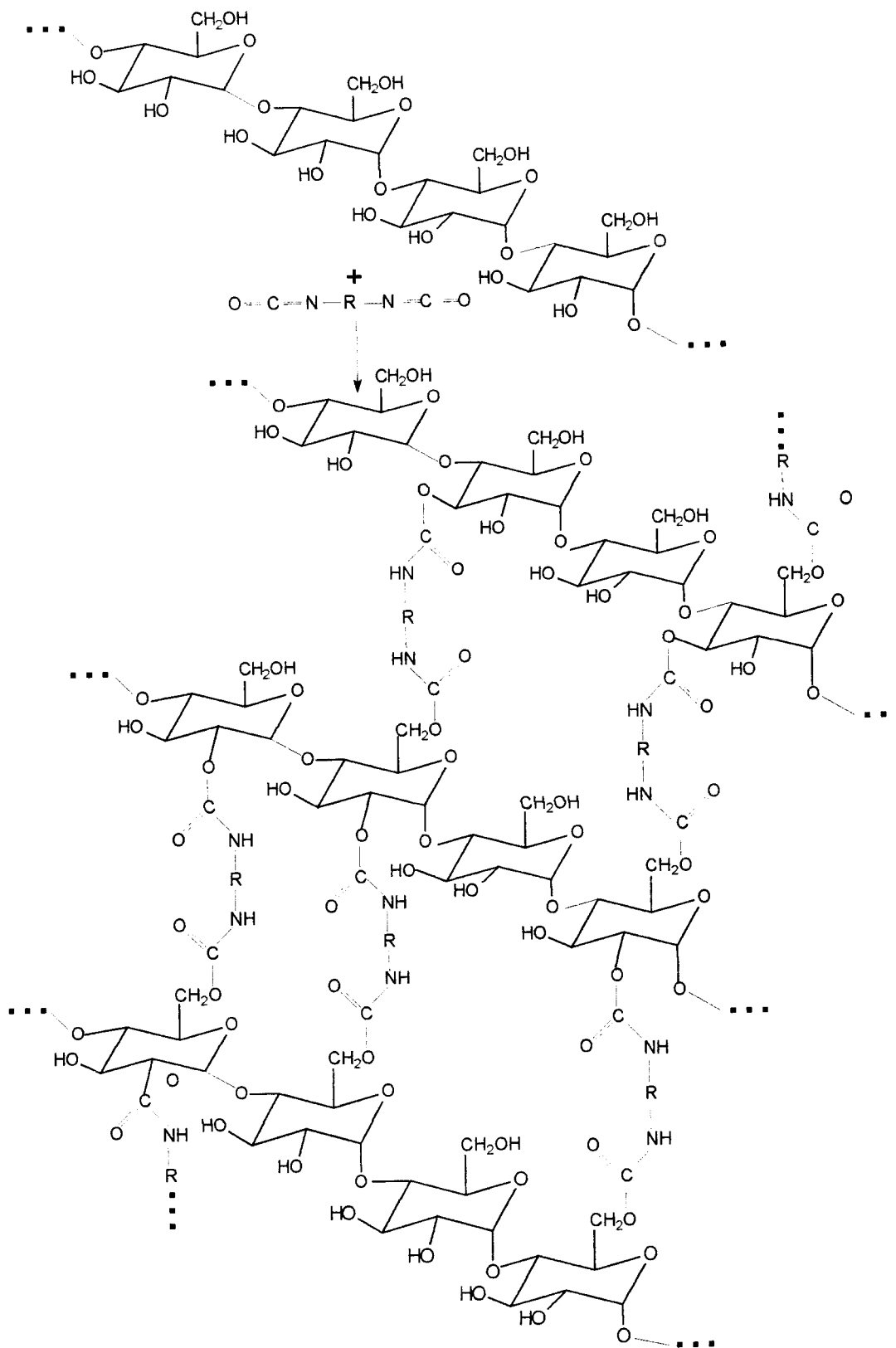


Figura 13. Estrutura do amido entrecruzado com grupos di isocianatos.

CAPÍTULO II

OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho foi a preparação e caracterização de amido plasticizado via mistura física e via reação química, estudando-se as propriedades dos materiais obtidos.

A primeira abordagem foi a preparação e caracterização de amido termoplástico (TPS) plasticizados com diferentes agentes plasticizantes e o estudo de suas diferentes propriedades. Os objetivos específicos desta etapa foram:

- Determinar e otimizar as condições para a obtenção de amidos termoplásticos via mistura física;
- Ensaiar diversos agentes plasticizantes, classificando-os em agente plasticizante e não plasticizante de amido por mistura física;
- Determinar as características necessárias a um agente plasticizante do amido;
- Investigar a influência do tipo e da quantidade de plasticizante sobre as propriedades dos amidos termoplásticos, como propriedades mecânicas, temperatura de transição vítrea, cristalinidade, morfologia e absorção de água determinando as diferenças entre os TPS.

A segunda abordagem foi a preparação e caracterização de amido plasticizado via reação química de enxertia e entrecruzamento empregando-se agentes mono e di isocianatos, estudando-se suas diferentes propriedades. Os objetivos específicos desta etapa foram:

- Determinar e otimizar as condições para preparação de amidos enxertados e entrecruzados;
- Investigar a influência dos diferentes isocianatos nas propriedades de termoplaticidade;
- Investigar a influência do tipo do reagente isocianato empregado sobre as propriedades dos diferentes materiais produzidos, como propriedades térmicas, cristalinidade, morfologia, absorção de água, entre outras.

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

CARACTERIZAÇÃO DO AMIDO

O amido utilizado como matéria-prima neste trabalho foi o amido de milho híbrido com 28% de amilose [AMIDEX 3001] produzido e fornecido pela Corn Products Brasil.

1.1 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE UMIDADE

Pesou-se com precisão de 0,1mg, aproximadamente 1,0g de amido em pesa filtro previamente seco em estufa e pesado. Secou-se o amido em estufa a 110°C por um período de 24h. Transferiram-se e mantiveram-se as amostras em dessecador e pesou-se rapidamente. O processo foi repetido até que as mesmas atingissem massa constante.

Determinou-se o teor de umidade através da expressão:

$$\%U = \frac{m - m_s}{m} \times 100 \quad \text{Equação 3}$$

Onde:

%U é a porcentagem de água presente na amostra,

m_s é a massa de amido seco, em gramas e

m é a massa de amido, em gramas.

1.2 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DE INFRAVERMELHO

Foi empregado para esta análise o equipamento FTIR BOMEM modelo MB-102. Utilizou-se o método de pastilhamento da amostra com KBr na proporção KBr/amostra de 100:1. O amido e o KBr foram previamente secos em estufa a 110°C antes de serem macerados e misturados. A mistura KBr/amido foi seca em estufa a vácuo a 100°C antes de ser prensada.

1.3 TERMOGRAVIMETRIA

Para esta análise empregou-se aparelho SHIMADZU TGA-50, com interfaciador TA-50 WSI, sob fluxo de nitrogênio de 20mL/min, em porta-amostra de platina, com massa de amostra de aproximadamente 5mg. As corridas foram realizadas no intervalo da temperatura ambiente a 700°C, com razão de aquecimento de 10°C/min.

1.4 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

A análise foi realizada com o aparelho SHIMADZU DSC-50, com interfaciador TA-50 WSI, sob fluxo de nitrogênio de 20mL/min, com massa de aproximadamente 7mg em porta-amostra de alumínio tampado. A razão de aquecimento da primeira corrida foi de 20°C/min, enquanto que a da segunda corrida foi de 10°C/min, no intervalo da temperatura ambiente a 500°C.

1.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A análise foi realizada utilizando-se um difratômetro universal de Raios X Rigaku. Os difratogramas foram obtidos com velocidade de varredura 2°/min, com intervalo de varredura entre 3 a 40°.

A cristalinidade foi determinada empregando-se o método utilizado por Hulleman et al. (1999), através da equação 4.

$$I_{cr} = \frac{H_c}{(H_c + H_a)} \quad \text{Equação 4}$$

Onde:

I_{cr} é o índice de cristalinidade;

H_c e H_a são obtidos através da diferença das intensidades da parte cristalina e amorfa, respectivamente, mostrado na Figura 14.

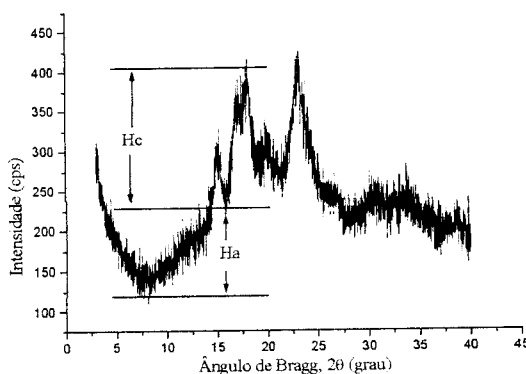


Figura 14. Difratograma de Raios X do amido, onde está demonstrado H_c e H_a , empregados para a determinação do índice de cristalinidade.

1.6 CROMATOGRAFIA DE PERMEACÃO EM GEL

As análises de Cromatografia de Permeação em Gel foram realizadas em um cromatógrafo Shimadzu, modelo SCL-10A, bomba modelo LC-10AD, forno CTO-10A, equipado com detector de índice de refração modelo RID-6A. As colunas utilizadas foram pré-coluna Ultrahydrogel linear, mais três colunas Ultrahydrogel linear em série (7,6mm i.d. x 250mm cada). Os padrões utilizados foram Pullulan (polimaltotriose), da Polymer Laboratories Ltda, com as seguintes massas molares: 1.600.000, 380.000, 212.000, 100.000, 48.000, 23.700, 12.200, 5.800, 738 e 180, com polidispersividades menores que 1,1. O eluente utilizado foi uma solução de 0,1N de NaNO_3 (pH ~ 11,5 com solução NaOH), degasada em ultra-som e filtrada em filtro 0,45 μm . O fluxo utilizado foi de 0,8 mL/min e a pressão de trabalho 22 kgf/cm^2 . A temperatura das colunas e do detector foi mantida em 35°C. O volume de injeção utilizado foi de 20 μL .

450mg de amostra de amido ou amido termoplástico foram dissolvidas em solução NaOH 1N, sob agitação por tempos que variaram de 5 a 8h,

com aquecimento em aproximadamente 50°C. Uma alíquota de 2mL da solução preparada, foi misturada a 4mL de solução de NaNO₃ 1N; as misturas foram filtradas em filtro de fibra de vidro de 1µm. A concentração das amostras foi de aproximadamente 10mg/mL. Os dados foram tratados com software para GPC CLASS-LC10.

1.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura marca Leo, modelo 440. A preparação do amido no porta-amostra foi realizada da seguinte maneira: uma suspensão de amido em acetona foi preparada. Coletou-se uma alíquota da suspensão e gotejou-se de 2 a 3 gotas sob a fita adesiva de carbono previamente colada sob o porta-amostra de alumínio. Deixou-se evaporar a acetona em estufa e após o processo, o porta-amostra foi acondicionado em dessecador. As amostras foram recobertas com 20 nm de ouro por metalizador marca Balzers, modelo SCD050 Sputter Coater.

1.8 MICROSCOPIA ÓTICA

Foi utilizado um microscópio ótico de transmissão Olympus triocular, modelo BHA-751-CS. O amido foi disperso em água na concentração de 3%.

Para a observação sob luz polarizada foi utilizado um conjunto específico para polarização da luz.

ESTUDO DA PLASTICIZAÇÃO DO AMIDO VIA MISTURA FÍSICA

2.1 ESTUDO DO PROCESSO DE MISTURA

O processo de mistura foi realizado em duas etapas:

Etapa 1. – Pré- mistura do amido com o plasticizante.

Em um saco de polietileno foram misturados manualmente o amido e o plasticizante até a obtenção de um pó ou massa, dependendo da proporção de plasticizante. O cálculo para as porcentagens de plasticizantes foi realizado com base no amido seco, nas proporções de 15, 20, 30 e 40% em massa de plasticizante em relação à massa total da mistura. Foi acrescentado aproximadamente 0,3g de ácido esteárico em toda amostra a ser processada. Também em cada amostra a ser processada foi acrescentada água. O conteúdo da água foi calculado sempre na proporção de plasticizante mais água em 50% da quantidade de amido presente na mistura, considerando a água já presente no amido. Sendo assim, as misturas com 15% de plasticizante foram preparadas com 35% de água; as com 20% de plasticizante, com 30% de água; as de 30% de plasticizante com 20% de água adicionada e as com 40% de plasticizante com 10% de água adicionada. Neste último caso, não se acrescentou água, pois a umidade do próprio amido encontra-se em ~12%.

Etapa 2. - Preparação da mistura no misturador.

O misturador utilizado foi um misturador intensivo de batelada acoplado a um reômetro de torque Haake, sistema Rheomix 600 (Figura 15). A capacidade total da câmara de rotores é de 120 cm³, com torque máximo de 160 Nm, temperatura máxima de operação em 450°C, com capacidade total de aquecimento de 3,7 kW e possibilidade de rotores Banbury, Sigma, Can e Roller.

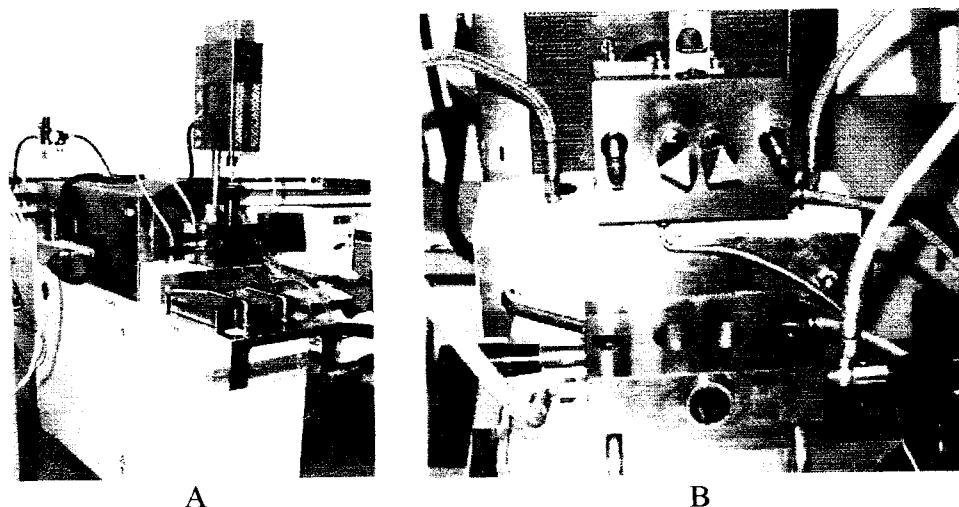


Figura 15. A. misturador intensivo Haake utilizado, B. detalhe para a câmara de processamento e rotores.

Neste estudo utilizou-se a temperatura do misturador em 150°C, com rotação do rotor tipo Roller em 60 rpm, por tempos de processamento que variaram entre 4 a 6 min., dependendo da amostra processada.

A carga útil ou de trabalho utilizada foi calculada para o rotor Roller que é dada pela expressão:

$$m = \rho \cdot V_n \cdot 0,7 \quad \text{Equação 5}$$

Onde : m = massa da amostra a ser preparada (Carga útil),

ρ = densidade do material a ser preparado,

V_n = volume total útil da câmara, para Roller, que é de 69mL,

0,7 = taxa de enchimento, que nesse caso é de 70 %.

A pré-mistura (amido/plasticizante) foi adicionada diretamente na câmara do misturador já aquecido, que foi imediatamente fechado com o êmbolo do equipamento. O êmbolo foi aberto ocasionalmente para eliminação de vapor de água.

As misturas foram realizadas utilizando os seguintes agentes plasticizantes: etilenoglicol, propilenoglicol, 2,5-hexanodiol, 1,4-butanodiol, poli(álcool vinílico), trietilenoglicol, etilenoglicol monometiléter, octanol, hexanol, 1,6-hexanodiol, 1-octadecanol, polietilenoglicol (PEG) 300 e 600, polipropilenoglicol

(PPG) 3500 e dodecanol. Para a amostra de PEG, realizou-se também a adição de 15% de glicerina.

As misturas obtidas após o processamento no misturador foram prensadas, para a formação de placas, em prensa Carver a 150°C e 10 ton/cm² e tempos que variaram entre 4 e 10 min. O molde utilizado é formado por três placas de metal, duas maciças (Figura 16- placas 1 e 3) e uma vazada (Figura 16 – placa 2). As placas maciças possuem dimensões DxExF (Figura 16) de 210x160x20mm, onde D é o comprimento da placa, E é a largura e F é a espessura da placa. A placa vazada que foi utilizada possui as mesmas dimensões externas das placas superior e inferior, com dimensões internas (parte vazada) AxByC (Figura 16) de 180x110x2,5mm, onde A é o comprimento da parte vazada, B é a largura e C é a espessura da parte vazada do molde.

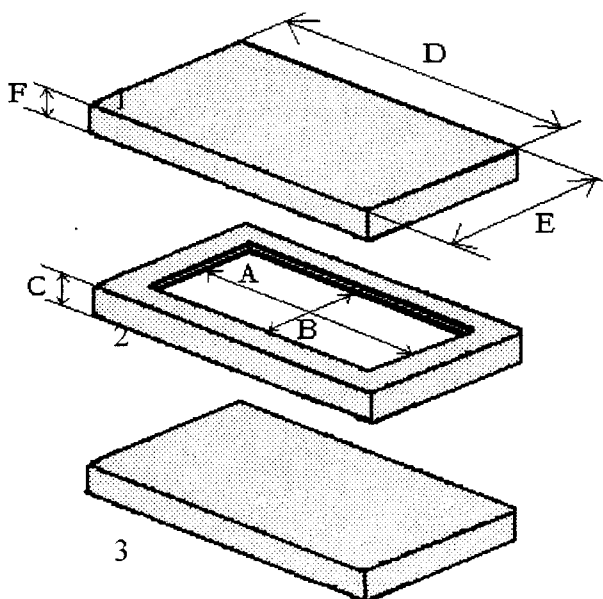


Figura 16. Esquema de molde empregado para a preparação dos corpos-de-prova.

Este conjunto de placas contendo a amostra foi aquecido e prensado em um sistema formado por duas placas de aço (mesmas dimensões das placas para moldagem) com controle de aquecimento de $\pm 2,5^{\circ}\text{C}$. Na Figura 17 pode-se observar a prensa usada, juntamente com o sistema de prensagem/aquecimento.

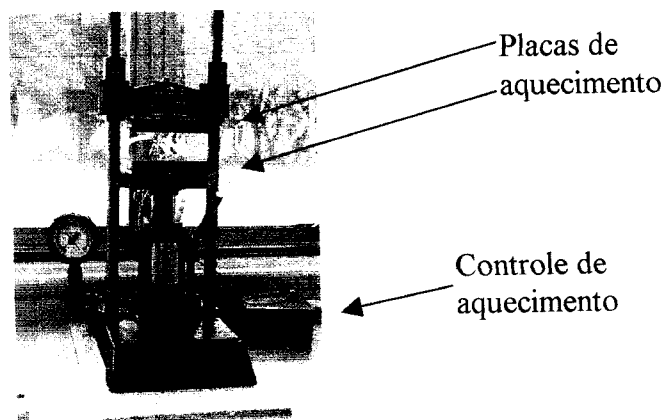


Figura 17. Prensa utilizada para a formação de placas das amostras termoplásticas. Em detalhe, as placas e o sistema de aquecimento.

O procedimento para a obtenção dos corpos-de-prova foi realizado seguindo as seguintes etapas: pulverizou-se desmoldante (3M em spray) nas placas de prensagem, para facilitar a desmoldagem; colocou-se a amostra entre as placas inteiras e a vazada, formando um sanduíche; o conjunto de placas mais a amostra foi colocado entre as placas de aquecimento quando esta atingiu 160°C; aplicou-se leve pressão, que foi sendo aumentada na medida em que o material fluía; quando se atingiu novamente a temperatura de 160°C, aplicava-se a pressão desejada e resfriava-se o conjunto com fluxo de ar comprimido; a desmoldagem foi realizada quando a temperatura encontrava-se inferior a 60°C.

2.2 CARACTERIZAÇÃO DOS AMIDOS TERMOPLÁSTICOS

2.2.1 Observação das Amostras Processadas

Foi realizado um exame físico das amostras processadas. Considerou-se o aspecto da massa ou material obtido após o processo de mistura e também após o processo de prensagem. Foi observado se a amostra apresentava-se em forma de massa, pó ou pasta líquida após processamento. Após a prensagem, foi observado se o material prensado possuía aspecto de placa, se não formava placa ou se ainda não formava satisfatoriamente placa.

2.2.2 Análise Mecânica

Preparação dos corpos-de-prova para análise mecânica

A partir das placas obtidas foram cortados os corpos-de-prova para ensaio mecânico, como especificado pela norma ASTM D638M, com auxílio de vazador, empregando-se o modelo do tipo M-II. Os corpos-de-prova foram condicionados em ambiente com umidade relativa de 53% ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), conforme ASTM E 104, a temperaturas que variaram entre 23 e 26°C por 30 dias ou até massa constante. Posteriormente, os corpos-de-prova foram medidos com auxílio de um paquímetro e submetidos ao ensaio de tração em uma máquina universal de ensaio marca Instron, modelo 5500R, equipada com programa para coleta de dados Merlin.

O ensaio seguiu metodologia ASTM D 638M, com célula de carga de 500Kg e velocidade de ensaio de 50 mm/min.

2.2.3 Calorimetria Exploratória Diferencial

A análise foi realizada com o aparelho SHIMADZU DSC-50, com interfaciador TA-50 WSI, sob fluxo de nitrogênio de 30mL/min, com massa de aproximadamente 40mg em porta-amostra de alumínio tampada. As corridas foram realizadas para todas as amostras de amido termoplástico, numa única corrida partindo da temperatura ambiente a 450°C com razão de aquecimento de 7°C/min.

Em todas as análises foram utilizados corpos-de-prova obtidos a partir das placas prensadas, com um vazador circular de 4mm de diâmetro.

2.2.4 Difração de Raios X

Os difratogramas de Raios X foram obtidos a partir das amostras na forma de placas com 10mm de largura, 20mm de comprimento e 2,5mm de espessura. Para cada amostra foram feitas duas placas das quais uma foi condicionada a 25°C em ambiente de umidade relativa de 52,9% e a outra não foi condicionada.

2.2.5 Absorção de Água e Coeficiente de Difusão

Os ensaios de absorção de água foram realizados em ambientes com 43, 53 e 75% de umidade relativa. Os ambientes com diferentes umidades foram obtidos com o uso de soluções saturadas de sais, que foram, respectivamente, Carbonato de Potássio (K_2CO_3), Nitrato de Magnésio ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) e Cloreto de Sódio (NaCl). As soluções saturadas dos sais foram preparadas de acordo com a norma ASTM E 104. Para cada ambiente de condicionamento foi utilizado um recipiente hermético em cujo interior se encontrava a solução do sal correspondente.

Os corpos-de-prova para análise de absorção de água foram cortados em forma de círculo utilizando um vazador de 9mm de diâmetro a partir de placas com 2mm de espessura. As mesmas foram secas em estufa a vácuo a 80°C por 24h ou até massa constante, e posteriormente pesadas antes de serem condicionadas nos diferentes ambientes de umidade relativa.

Após cada etapa do condicionamento (diferentes tempos) as amostras foram pesadas para se aferir à absorção de água em função do tempo. Os experimentos foram realizados em triplicata.

A quantidade de água absorvida, AA , por um dado material é expressa por:

$$AA\% = \frac{M_t - M_0}{M_0} \times 100 \quad \text{Equação 6}$$

Onde, M_t é a massa do material (expressas em gramas) após um tempo t de exposição a um ambiente de umidade relativa controlada, e M_0 é a massa do material (expressas em gramas) antes da exposição ao ambiente condicionante.

Esta metodologia vem sendo empregada em materiais que podem sofrer total ou parcial dissolução em ensaios padronizados pela norma ASTM D570, quando a amostra é imersa em água.

O coeficiente de difusão, D , da água em um material pode ser estimado utilizando-se a equação 2 (introdução-página 19). Gráficos de $(M_t - M_0)/M_c$ em função de $(t^{1/2})/L$ pode ser construído para os diversos dados obtidos em função de t . Foram utilizados para o cálculo dos coeficientes de difusão os gráficos construídos

com pelo menos cinco pontos experimentais que apresentaram valores de $(M_r - M_0) / M_x \leq 0,5$.

2.2.6 Análise Dinâmico-Mecânica

As Análises Dinâmico-Mecânica foram realizadas em um equipamento Dynamic Mechanical Analyzer DMA 2980, marca TA Instruments, no modo tensão, equipado com sistema de resfriamento por suprimento de nitrogênio líquido, Gás Cooling Accessory GCA.

As condições para o ensaio foram determinadas de modo que as medidas ocorressem na região viscoelástica linear do material. A deformação máxima aplicada ao material foi em torno de 0,025% da deformação máxima suportada pelo material, o que corresponde a uma amplitude entre 8,0 e 12 μm . A frequência utilizada foi de 1Hz, em atmosfera de ar, com pré-carga de 0,01N. As análises foram realizadas com intervalo de temperatura de -100°C e 200°C , com leituras a cada 5°C após a estabilização da temperatura por 27 seg. Os corpos-de-prova foram cortados nas dimensões de 35 x 5 x 1 mm, a partir de placas recém moldadas.

2.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura

Utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura marca Leo, modelo 440. As amostras de amido termoplástico foram coladas em porta-amostra de alumínio com fita adesiva de carbono. Foram realizadas micrografias da superfície da fratura dos corpos-de-prova submetidas à fratura frágil, realizada em nitrogênio líquido. As amostras foram recobertas com 20 nm de ouro por metalizador marca Balzers, modelo SCD050 Sputter Coater de modo a tornar a superfície das amostras condutoras.

2.2.8 Cromatografia de Permeação em Gel e Termogravimetria

Os experimentos foram realizados segundo procedimento descrito no item 1.3 Termogravimetria (página 40) e no item 1.6 Cromatografia em Permeação em Gel (página 41).

ESTUDO DA PLASTICIZAÇÃO DO AMIDO VIA REAÇÃO QUÍMICA

3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS AGENTES ISOCIANATOS

O oligômero de poli-óxido de propileno-tolueno di-isocianato (OPOPTD) empregado foi fornecido e produzido pela empresa Resibrás (Portugal). O octadecilisocianato e o fenilisocianato empregado são da marca Aldrich. O tolueno di-isocianato (TDI) e o di-isocianato de isoforona (IPDI) foram fabricados pela empresa Degussa – Huls e Cytec do Brasil, respectivamente e fornecidos pelo Instituto Tecnológico da Aeronáutica.

3.1.1 Espectroscopia na Região de Infravermelho

Realizou-se para esta análise o pastilhamento de 0,1g de KBr previamente seco em estufa a vácuo por 24h a 100°C, onde foi adicionada uma gota dos isocianatos líquidos, realizando-se a leitura imediatamente após a adição do reagente. O OPOPTD foi colocado em uma janela de NaCl, realizando-se a medida imediatamente após a colocação. Utilizou-se equipamento FTIR BOMEM modelo MB-102.

3.1.2 Estudo Qualitativo da Reação das Funções NCO Expostas ao Ambiente

Este estudo indica a reatividade do grupo isocianato de um dado composto. Acompanhou-se a diminuição da intensidade da banda $\text{N}=\text{C}=\text{O}$, em 2200 cm^{-1} , via espectroscopia na região do Infravermelho, com o decorrer do tempo. Após a primeira leitura, as amostras de isocianatos foram deixadas expostas a umidade ambiente e, de tempos em tempos, realizaram-se novas leituras, sempre acompanhando a diminuição da intensidade do pico em 2200 cm^{-1} .

3.1.3 Determinação da Dosagem das Funções Isocianatos [ASTM D2572]

Realizou-se, primeiramente, a titulação de uma solução de referência (branco) composta por 25mL de solução de di-n-butil-amina 0,1N, 25mL de tolueno, 100mL de isopropanol e gotas de azul de bromofenol, empregando-se HCl 0,1N até o ponto de viragem do indicador.

Procedeu-se, então, a dissolução de 0,1g de isocianato em 25mL de tolueno e submeteu-se a mistura à agitação. Adicionou-se 25mL de 0,1N de solução de di-n-butil-amina e agitou-se por 15 min., quando se adicionou 100mL de isopropanol e gotas de azul de bromofenol. Titulou-se esta solução com HCl 0,1N até o ponto de viragem do indicador. Todas as titulações foram realizadas em triplicata e o resultado final é a média dos resultados de cada determinação.

A função isocianato reage com a amina para a formação de uréia e o excesso de amina é neutralizado pelo ácido.

Calcula-se a porcentagem de funções isocianato, %NCO, através da equação:

$$\%NCO = \frac{[(B - V) \times 10^{-3} \times N \times 42]}{m} \times 100 \quad \text{Equação 7}$$

Onde, B é o volume de HCl gasto na titulação do branco, em mL,

V é o volume de HCl gasto na titulação da solução com isocianato, em mL,

N é a normalidade do ácido,

m é a massa do di isocianato, em gramas e

42 é o Equivalente-grama da função NCO.

3.1.4 Ressonância Magnética Nuclear de Próton

O espectro obtido por Ressonância Magnética Nuclear de Próton foi obtido em espectrômetro BRUKER AC200. Para a obtenção do espectro utilizou-se um pulso de 3,5 μ s (45°), acumulando-se 200 varreduras (NS=200). O parâmetro LB utilizado foi 0,1 Hz, com largura espectral SW de 2604,167 Hz e tempo de aquisição

de 3,14 s. O tamanho da memória utilizada para a aquisição foi de 16 K. As amostras foram preparadas com concentração de 0,028 g/mL em DMSO deuterado ou clorofórmio deuterado. Para a análise foi empregado um tubo de 5mm de diâmetro e a temperatura de análise foi de 25°C.

3.1.5 Calorimetria Exploratória Diferencial [ASTM E1356]

A análise foi realizada em um aparelho SHIMADZU DSC-50, com interfaciador TA -50 WSI, sob fluxo de nitrogênio de 20mL/min, com massa de amostra de aproximadamente 5mg, em porta-amostra de alumínio tampado. A primeira corrida foi realizada no intervalo da temperatura ambiente a 110°C. A segunda e terceira corridas foram realizadas entre -100 e 200°C, mantendo-se a razão de aquecimento em 10°C/min.

3.2 ESTUDO DA PREPARAÇÃO DE DERIVADOS VIA REAÇÃO QUÍMICA

3.2.1 Preparação do Amido Enxertado empregando-se Fenilisocianato

Pesou-se, em um erlenmeyer, aproximadamente 0,5g de amido, previamente seco em estufa a 100°C por 48h. Adicionaram-se, então, 20mL de dimetilsulfóxido (DMSO) previamente destilado sobre hidreto de cálcio e armazenado sob peneira molecular. A mistura foi mantida sob agitação por 30 min., quando, então, foi acrescentado 3g de fenilisocianato e adicionaram-se 2 gotas do catalisador dibutil-dilaurato de estanho. A reação foi mantida sob agitação por 25h a temperatura de aproximadamente 25°C. Todo este procedimento foi realizado sob atmosfera de nitrogênio.

Após este período, a reação foi interrompida pela adição de 2mL de metanol destilado. A seguir, despejou-se o conteúdo do erlenmeyer em um béquer e adicionou-se 200mL de uma mistura de metanol/água, numa proporção de 7:3 v/v. A separação do sobrenadante foi realizada em centrífuga a 25°C, com rotação de 10500rpm, durante 20 min. A centrifugação foi realizada por no mínimo três vezes para o total isolamento do amido carbanilado. O produto foi então extraído em sistema soxhlet de 125mL de capacidade conectado a um balão de 250mL de

capacidade contendo 200mL de tetraidrofurano (THF), até total remoção do excesso de reagente.

3.2.2 Preparação do Amido Enxertado empregando-se Octadecilisocianato

Pesou-se com precisão aproximadamente 1 g de amido, previamente seco em estufa a 100°C por 48h. Transferiu-se o amido para um erlenmeyer e adicionaram-se, então, 20mL de DMSO previamente destilado sobre hidreto de cálcio e armazenado sob peneira molecular. A mistura foi mantida sob agitação por 30 min., quando, então, foi acrescentado aproximadamente 4mL de octadecilisocianato e adicionaram-se 2 gotas do catalisador dibutil-dilaurato de estanho. A reação foi mantida sob agitação por 15h a temperatura de aproximadamente 25°C. Todo este procedimento foi realizado sob atmosfera de nitrogênio.

Após este período, a reação foi interrompida pela adição de 2mL de metanol destilado. A seguir, despejou-se o conteúdo do erlenmeyer em uma placa de petri e o produto foi seco em estufa a pressão reduzida a 90°C. O produto foi então extraído em sistema soxhlet de 125mL de capacidade conectado a um balão de 250mL de capacidade contendo 200mL de THF, até total remoção do excesso de reagente.

3.2.3 Preparação do Amido Entrecruzado empregando-se Tolueno Di-isocianato

Pesou-se com precisão aproximadamente 1 g de amido, previamente seco em estufa a 100°C por 48h. Transferiu-se o amido para um erlenmeyer e adicionaram-se, então, 20mL de DMSO previamente destilado sobre hidreto de cálcio e armazenado sob peneira molecular. A mistura foi mantida sob agitação por 30 min., a temperatura ambiente, quando, então, foi acrescentado aproximadamente 3mL de TDI e adicionaram-se 2 gotas do catalisador dibutil-dilaurato de estanho. A reação foi mantida sob agitação por 5h a temperatura de aproximadamente 25°C. Todo este procedimento foi realizado sob atmosfera de nitrogênio.

Após este período, a reação foi interrompida pela adição de 2mL de metanol destilado. O produto foi então extraído em sistema soxhlet de 125mL de

capacidade conectado a um balão de 250mL de capacidade contendo 200mL de THF, até total remoção do excesso de reagente.

3.2.4 Preparação do Amido Entrecruzado empregando-se Di-isocianato de Isoforona

Pesou-se com precisão aproximadamente 1 g de amido, previamente seco em estufa a 100°C por 48h. Transferiu-se o amido para um erlenmeyer e adicionaram-se, então, 20mL de DMSO previamente destilado sobre hidreto de cálcio e armazenado sob peneira molecular. A mistura foi mantida sob agitação por 30 min., a temperatura ambiente, quando, então, foi acrescentado aproximadamente 4mL de IPDI e 2 gotas do catalisador dibutil-dilaurato de estanho. A reação foi mantida sob agitação por 15h a temperatura de aproximadamente 25°C. Todo este procedimento foi realizado sob atmosfera de nitrogênio.

Após este período, a reação foi interrompida pela adição de 2mL de metanol destilado. O produto foi então extraído em sistema soxhlet de 125mL de capacidade conectado a um balão de 250mL de capacidade contendo 200mL de THF, até total remoção do excesso de reagente.

3.2.5 Preparação do Amido Entrecruzado empregando-se Oligômero de Polióxido de Propileno – Tolueno Di-isocianato

Pesou-se com precisão aproximadamente 0,5 g de amido, previamente seco em estufa a 100°C por 48h. Transferiu-se o amido para um erlenmeyer e adicionaram-se, então, 20mL de DMSO previamente destilado sobre hidreto de cálcio e armazenado sob peneira molecular. A mistura foi mantida sob agitação por 30 min. à temperatura ambiente, quando, então, foi acrescentado 12g de OPOPTD parcialmente solubilizado em DMSO. Outras reações foram processadas de maneira idêntica, somente mudando a quantidade de OPOPTD empregado: 9, 7,5, 6 ou 3g. As reações foram mantidas sob agitação por 10 a 24h à temperatura de aproximadamente 25°C. Todo este procedimento foi realizado sob atmosfera de nitrogênio.

Após este período, as reações foram interrompidas pela adição de 2mL de metanol destilado. A seguir, as amostras foram extraídas em sistema soxhlet de

125mL de capacidade conectado a um balão de 250mL de capacidade contendo 200mL de THF, até total remoção do excesso de reagente.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS AMIDOS MODIFICADOS QUIMICAMENTE

3.3.1 Determinação do Ganho de Massa

As amostras obtidas foram secas em estufa à temperatura de 110°C e pesadas até massa constante. A análise de ganho de massa das amostras foi determinada através das massas secas antes e após as reações.

Determinou-se o ganho de massa através da equação:

$$\%GM = \frac{m_e - m_s}{m_s} \times 100 \quad \text{Equação 8}$$

Onde:

%GM é o ganho de massa, em porcentagem, sofrido pelo amido após a reação,

m_s é a massa de amido seco, em gramas e

m_e é a massa do derivado obtido, em gramas.

3.3.2 Espectroscopia na Região de Infravermelho

Realizou-se para esta análise o método de pastilhamento das amostras em KBr na proporção KBr/amostra de 100:1, utilizou-se equipamento FTIR BOMEM modelo MB-102. As amostras foram secas em estufa a pressão reduzida por 24h à temperatura de 60°C.

3.3.3 Termogravimetria

Para esta análise foi-se utilizado o aparelho SHIMADZU TGA-50, com interfaciador TA-50 WSI, sob fluxo de nitrogênio de 20mL/min, em porta-amostra de platina com massa de amostra de aproximadamente 5mg. As corridas foram realizadas no intervalo da temperatura ambiente a 800°C com razão de aquecimento de 10°C/min.

3.3.4 Calorimetria Exploratória Diferencial

A análise foi realizada com o aparelho SHIMADZU DSC-50, com interfaciador TA -50 WSI, sob fluxo de nitrogênio de 20mL/min, com massa de aproximadamente 5mg em porta-amostra de alumínio tampado. A primeira corrida foi realizada no intervalo da temperatura ambiente a 110°C, com razão de aquecimento de 10°C/min; a segunda corrida foi realizada com razão de aquecimento de 10°C/min, no intervalo de temperatura de -100 a 200°C, sendo que a terceira corrida iniciou-se em -100°C e estendeu-se até a temperatura de 350°C, mantendo-se a razão de aquecimento em 10°C/min.

3.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

Utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura marca Leo, modelo 440. A amostra foi recoberta com 20 nm de ouro por metalizador marca Balzers, modelo SCD050 Sputter Coater de modo a tornar a superfície da amostra condutora.

3.3.6 Difração de Raios X

A análise foi realizada utilizando-se um difratômetro universal de Raios X marca Rigaku. Os difratogramas foram obtidos com velocidade de varredura 2°/min, com intervalo de varredura entre 3 a 40°.

3.3.7 Teste de Solubilidade

A solubilidade do amido *in natura*, dos reagentes e dos produtos entrecruzados foram testadas em DMSO com aquecimento de aproximadamente 100°C, por 2h, permanecendo por 17h a temperatura ambiente e também em THF a temperatura ambiente por 17h. A razão de intumescimento do derivado entrecruzado foi calculada pela divisão da massa inicial e a massa do derivado após o intumescimento ocasionado pelo solvente.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÕES

ESTUDO DA PLASTICIZAÇÃO DO AMIDO VIA MISTURA FÍSICA

1.1 ESTUDO DO PROCESSO DE PLASTICIZAÇÃO DO AMIDO E DO AGENTE PLASTICIZANTE

Os resultados das preparações de amido termoplástico com os diferentes plasticizantes estão apresentados nas Tabelas 3, 4, 5, 6 e 7. As Tabelas foram construídas com base na classificação dos diversos agentes plasticizantes usados e apresentam a estrutura, temperatura de ebulição (T_b) e fusão (T_m) dos plasticizantes. A classificação foi proposta a partir da similaridade de características dos diversos compostos utilizados, conforme apresentação a seguir:

G1: Faz parte deste grupo a série de dióis: etilenoglicol, dietilenoglicol, trietilenoglicol e propilenoglicol.

G2: Estão incluídos neste grupo o etilenoglicol monometiléter, o polietilenoglicol 300 e 600, a mistura polietilenoglicol/glicerina e o polipropilenoglicol 3500.

G3: Pertencem a esse grupo os álcoois octanol, hexadecanol, octadecanol e dodecanol.

G4: Fazem parte deste grupo os dióis alifáticos, formado pelo 2,5-hexanodiol, o 1,6-hexanodiol e o 1,4-butanodiol.

G5: Pertencem a este grupo os polióis: poli (álcool vinílico) e o sorbitol.

Tabela 3. Exame visual dos materiais obtidos pelo processo de termoplasticização do amido de milho com agentes plasticizantes do grupo G1

Agente plasticizante	Agente Plasticizante (%)	Resultados
Etilenoglicol $\begin{array}{c} \text{HO} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C} - \text{CH}_2 \end{array}$ Tb 197 °C	5	Massa heterogênea com muitos pontos de material não plasticizado
	15	Massa homogênea com poucos pontos de material não plasticizado
	20	Massa homogênea sem a presença de pontos de material não plasticizado
	30	Massa homogênea sem a presença de pontos de material não plasticizado
	40	
Propilenoglicol $\begin{array}{c} \text{HO} \quad \quad \quad \text{OH} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}_2\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array}$ Tb 187 °C	15	Massa homogênea com muitos pontos de material não plasticizado
	20	Massa homogênea com pontos de material não plasticizado
	30	Massa homogênea sem pontos de material não plasticizado
	40	Massa heterogênea com grande quantidade de pontos de material não plasticizado
Dietilenoglicol $\begin{array}{c} \text{HO} \quad \quad \quad \text{OH} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}_2\text{C} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array}$ Tb 245 °C	15	Massa homogênea sem a presença de material não plasticizado
	20	Massa heterogênea com pontos de material não plasticizado
	30	Material não sofreu termoplasticização; material em forma de pó após o processo
	40	
Trietilenoglicol $\text{HO} - (\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_3 - \text{H}$ Tb 285 °C	15	Massa homogênea com muitos pontos de material não plasticizado
	20	Material não sofreu termoplasticização; material em forma de pó após o processo
	30	
	40	

As amostras plasticizadas com etilenoglicol foram aquelas que apresentaram plasticização em todas as porcentagens de agente plasticizante testado. Percebe-se, por análise visual e por SEM, que conforme se aumenta o conteúdo de etilenoglicol (até 40%), melhor é a plasticização, com formação de material completamente homogêneo. O mesmo fenômeno da melhoria da plasticização, com o incremento do conteúdo de plasticizante, ocorre para o plasticizante propilenoglicol, que se mostra efetivamente plasticizante do amido até 30%.

Percebeu-se que para as amostras plasticizadas com dietilenoglicol que quando houve um aumento do conteúdo de plasticizante de 15 para 20% ocorreu uma pequena dificuldade na plasticização; com 30% de dietilenoglicol não ocorre a plasticização do amido.

Após prensagem, a placa obtida empregando-se 15% de etilenoglicol apresentou-se translúcida e frágil, enquanto em outras porcentagens as placas apresentaram-se transparentes. Para as amostras plasticizadas com 15% e 30% de propilenoglicol, as placas apresentaram-se transparentes, enquanto que a placa obtida com TPS plasticizado com 20% de propilenoglicol apresentou-se translúcida. As placas formadas empregando-se o dietilenoglicol como agente plasticizante apresentaram-se transparentes.

A amostra plasticizada com trietilenoglicol, apesar de formar material plasticizado, foi excluída de estudos posteriores devido ao fato da mesma apresentar-se totalmente quebradiça após prensagem para formação de placa.

Tabela 4. Exame visual dos materiais obtidos pelo processo de termoplasticização do amido de milho com agentes plasticizantes do grupo G2

Agente plasticizante	Porcentagem de agente plasticizante	Resultados
Etilenoglicol monometiléter $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ $T_b 124^\circ\text{C}$	15	Material não sofreu termoplasticização; material em forma de pó após o processo
	20	
	30	
	40	
Polietilenoglicol PEG 300/600 $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n\text{H}$	15	Material não sofreu termoplasticização; material em forma de pó após o processo
	20	
	30	
	40	
Polietilenoglicol PEG 300 /glicerina	15/15	Material não sofreu termoplasticização; material em forma de pó após o processo
Polipropilenoglicol PPG 3500 $\text{HO}-(\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{O})_n\text{H}$	15	Material não sofreu termoplasticização; material em forma de pó após o processo
	20	
	30	
	40	

As substâncias apresentadas na Tabela 4 e 5 não se mostraram capazes de promover a plasticização do amido via misturador intensivo. Na tentativa de utilizar o PEG como agente plasticizante, fez-se sua mistura com glicerol, mas a mistura

PEG/glicerol também não se apresentou capaz de plasticizar o amido, apesar do glicerol, empregado isoladamente ou com água, ser extensivamente abordado e estudado na plasticização do amido.

Tabela 5. Exame visual dos materiais obtidos pelo processo de termoplasticização do amido de milho com agentes plasticizantes do grupo G3

Agente plasticizante	Porcentagem de agente plasticizante	Resultados
Octanol $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{OH}$ Tb 195 °C	15	Material não sofreu termoplasticização; material em forma de pó após o processo
	20	
	30	
	40	
Hexanol $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{OH}$ Tb 157 °C	15	Material não sofreu termoplasticização; material apresentou-se com pasta líquida durante e após o processo. Depois de resfriada, a pasta tornou-se compacta, quebradiça e não plasticizada
	20	
	30	
	40	
1-octadecanol $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{17}-\text{OH}$ Tb 210 °C ^{15•}	15	Material não sofreu termoplasticização; material em forma de pó após o processo
	20	
	30	
	40	
1-dodecanol $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-\text{OH}$ Tb 260 °C	15	Material não sofreu termoplasticização; material apresentou-se com pasta líquida durante e após o processo. Depois de resfriada, a pasta tornou-se compacta, quebradiça e não plasticizada
	20	
	30	
	40	

Das substâncias apresentadas na Tabela 6 e 7, somente o 1,4-butanodiol e o sorbitol promoveram a plasticização do amido, com a formação de material plasticizado. O 1,4-butanodiol promoveu a formação de material homogêneo para conteúdos de 15 e 20% deste plasticizante, enquanto que o sorbitol promoveu a formação de material plasticizado com a adição de 15, 20 e 30% de sorbitol.

As placas obtidas a partir das amostras plasticizadas com 1,4-butanodiol e sorbitol apresentaram-se transparentes e flexíveis.

Tabela 6. Exame visual dos materiais obtidos pelo processo de termoplasticização do amido de milho com agentes plasticizantes do grupo G4

Agente plasticizante	Porcentagem de agente plasticizante	Resultados
2,5-hexanodiol $\text{CH}_3\text{—CH—(CH}_2\text{)}_4\text{—OH}$ Tb 126 °C	15	Material não sofreu termoplasticização; material em forma de pó após o processo
	20	
	30	
	40	
1,4-butanodiol $\text{HO—(CH}_2\text{)}_4\text{—OH}$ Tb 230 °C	15	Massa homogênea com muitos pontos de material não plasticizado
	20	Material não sofreu termoplasticização; material em forma de grumos após o processo
	30	
	40	
1,6-hexanodiol $\text{HO—(CH}_2\text{)}_6\text{—OH}$ Tb 250 °C	15	Material não sofreu termoplasticização; material em forma de pó após o processo
	20	
	30	
	40	

Tabela 7. Exame visual dos materiais obtidos pelo processo de termoplasticização do amido de milho com agentes plasticizantes do grupo G5

Agente plasticizante	Porcentagem de agente plasticizante	Resultados
Poli (álcool vinílico) $\text{—(CH}_2\text{—CH—)}_n$ $\quad\quad\quad $ $\quad\quad\quad \text{OH}$	15	Material não sofreu termoplasticização; material em forma de pó após o processo
	20	
	30	
	40	
Sorbitol $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{HO— —OH} \\ \\ \text{—OH} \\ \\ \text{—OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ Tb 295 °C ^{5*}	15	Massa homogênea com a presença de poucos pontos de material não plasticizado
	20	Massa homogênea sem a presença de material não plasticizado
	30	Massa heterogênea com muitos pontos de material não plasticizado
	40	Material não sofreu termoplasticização; material em forma de pó após o processo

* o número se refere à pressão (em mmHg) em que foi determinada a temperatura de ebulição do 1-octadecanol

* o número se refere à pressão (em mmHg) em que foi determinada a temperatura de ebulição do sorbitol

Se os dois requisitos citados não forem atendidos, não ocorre a formação de materiais plasticizados, pois minimiza, se não anula a ação do plasticizante durante o processamento, ou ainda, ocorre à dificuldade de se formar ligações hidrogênio com o amido, que levaria a um maior afastamento entre as cadeias de amilose e amilopectina, o que resultaria num material amorfo e, portanto, com mudanças em suas características térmicas e mecânicas.

Considerando o requisito 1, de todas as substâncias testadas, o octanol, o hexadecanol, o octadecanol e o dodecanol (pertencentes ao grupo G3), que só possuem um único grupo hidroxila, são descartados, o que explica a não plasticização do amido com a adição dessas substâncias como agente plasticizante. O 1,6-hexanodiol, que apesar de possuir 2 grupos hidroxilas, não é agente plasticizante do amido, pois não satisfaz a condição de $n = 1$ ou 2 , fato este comprovado experimentalmente.

Levando em conta a condição 2, os polietilenoglicóis, o polipropilenoglicol e o poli (álcool vinílico) são agentes plasticizantes que não cumprem sua função, sendo descartados devido sua alta massa molar. Este fato é confirmado pelo ensaio destas substâncias, como agentes plasticizantes do amido, pois não resultam em materiais plasticizados.

Com isso, os diferentes agentes plasticizantes apresentados na Tabela 8 são aqueles que satisfazem as duas exigências. Os dados obtidos para o sorbitol, pertencente ao G5, permite verificar que os polióis podem ser empregados como agente plasticizante do amido, sempre observando o Requisito 2, que delimita a massa molecular do agente.

Tabela 8. Agentes plasticizantes que convertem o amido em material termoplástico

Agente plasticizante	Porcentagem do plasticizante
Etilenoglicol [G1]	5, 15, 20, 30 e 40
Propilenoglicol [G1]	15, 20 e 30
Dietilenoglicol [G1]	15 e 20
Trietenoglicol [G1]	15
1,4- butanodiol [G4]	15 e 20
Sorbitol [G5]	15, 20 e 30

A mistura com 5% de etilenoglicol foi descartada das análises subsequentes, pois provocou o travamento do misturador intensivo de forma súbita, e conseqüentemente seu processamento teve que ser interrompido.

1.2 CARACTERIZAÇÃO DOS AMIDOS TERMOPLÁSTICOS

1.2.1 Análise de Cristalinidade

As amostras preparadas com os diferentes plasticizantes foram analisadas utilizando-se a técnica de difração de Raios X para se determinar as mudanças de cristalinidade após o processamento em misturador intensivo, bem como acompanhar a possível variação na cristalinidade com a mudança de plasticizante. Além deste aspecto, procurou-se verificar também as possíveis mudanças na cristalinidade após as amostras serem condicionadas em ambiente de umidade relativa controlado, o que é fundamental para a interpretação dos resultados de análises mecânicas.

A Figura 20 mostra o difratograma de Raios X do amido e de seu derivado termoplástico contendo 15% de etilenoglicol, indicando também os picos respectivos de cada padrão de cristalinidade. As Figuras mostrando os difratogramas de Raios X para as amostras plasticizadas e não condicionadas e após condicionamento em ambiente de umidade relativa controlada estão apresentadas no Anexo I.

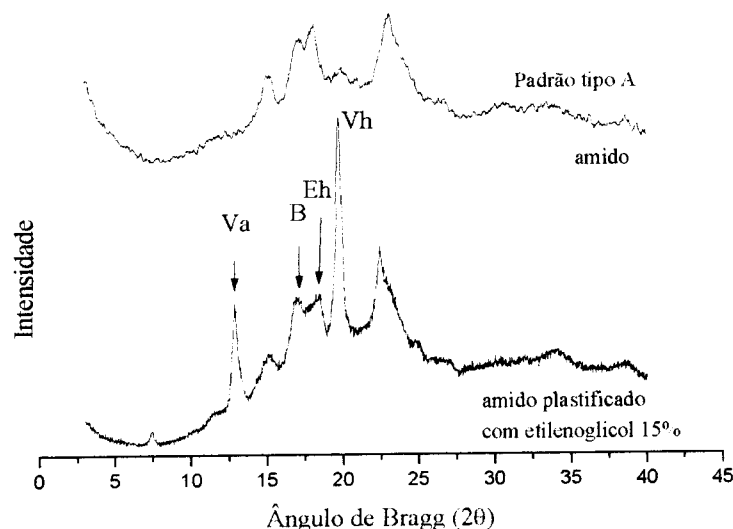


Figura 20. Comparação entre os difratogramas obtidos por Raios X do amido *in natura* e amido termoplástico, mostrando os padrões de cristalinidade.

Em observação à Figura 20 (amido) percebe-se que a posição dos picos, bem como sua forma, caracterizam o amido de milho como possuindo padrão tipo A de cristalinidade. Imberty et al. (1991) apresentaram o padrão do difratograma para os diferentes tipos de amido e são considerados como características do amido nativo e uma forma para a sua identificação. Rindlav-Westling et al. (1998) e Poutanen ; Forssell (1996) relataram que cereais reproduzem o padrão denominado A.

Van Soest ; Vliegenthert (1997) e Willet et al. (1994) realizaram estudos sobre a cristalinidade do amido de milho e obtiveram difratogramas similares aos obtidos neste trabalho, tanto em relação ao padrão de difração, como em relação à localização dos picos apresentando valores de 2θ em aproximadamente 15° , 17° e $22,5^\circ$. Hulleman et al. (1999), relataram que os padrões dos difratogramas podem variar dependendo se o amido é regular, desestruturado ou se apenas um de seus componentes for isolado, já que estes amidos diferem em aspectos morfológicos e moleculares.

Utilizou-se o cálculo descrito por Hulleman et al. (1999) para a determinação do índice de cristalinidade (Icr) do amido empregado neste estudo e obteve-se valor de 0,48. Em estudo semelhante, Morais (2003) relata ter obtido índice de cristalinidade de 0,45 para o amido de milho.

Para os difratogramas de Raios X dos materiais processados (TPS) não se observa cristalinidade do tipo A do amido original, significando que o processo de termoplasticização modificou a estrutura cristalina inicial do amido, com a formação de novo padrão cristalográfico.

Percebe-se, após o processamento, o surgimento de cristalinidade do Tipo V atribuída à cristalização da amilose em simples hélices com o glicerol e lipídeos [Van Soest ; Essers 1997]. Este tipo de estrutura cristalina pode ser dividida em dois sub-grupos: Tipo V_a (anidra) e V_h (hidratada), com picos mais significativos em a) $13,2^\circ$ e $20,6^\circ$ (2θ) e b) $12,6^\circ$ e $19,4^\circ$ (2θ), respectivamente. O tipo de estrutura cristalina E_h , com picos mais significativos em $12,0^\circ$ e $18,4^\circ$ estão presentes em todas as amostras.

Outro tipo de estrutura cristalina observada para as amostras é o tipo B, atribuídas principalmente à cristalização de pequenas cadeias de amilopectina, que possui máximo em $16,8^\circ$ [Hulleman et al., 1999; Van Soest ; Essers 1997].

Simmons ; Thomas (1995) observaram em compostos de amido termoplástico obtidos com amido de milho regular e amilose, plasticizados com glicerina e outros triglicerídeos, picos em 2θ iguais a $12,9^\circ$, $16,6^\circ$, $18,3^\circ$, $19,7^\circ$ e $22,4^\circ$. Esses picos foram atribuídos a complexos de amilose que se formam entre frações lineares de amido e certos ácidos graxos, triglicerídeos e glicerina [Carvalho, 2002].

As amostras que foram condicionadas por 57 dias em ambientes de umidade relativa controlada de 53% apresentaram valores de índice de cristalinidade superiores às não condicionadas, evidenciando assim o processo de recristalização, fenômeno que ocorre quando o amido é estocado e mantido a condições de umidade relativa elevadas. Para as amostras que foram condicionadas em ambientes com umidade relativa controlada, são notados os mesmos tipos de padrões cristalográficos observados para as amostras não condicionadas.

Os índices de cristalinidade para todas as amostras antes e após condicionamento estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Índice de cristalinidade (Icr) para as amostras antes (^a) e após condicionamento (^b).

Amostra	Icr B ^a	Icr V ^a	Icr B ^b	Icr V ^b
Etilenoglicol 15%	0,64	0,85	0,73	0,88
Etilenoglicol 20%	0,68	0,86	0,73	0,89
Etilenoglicol 30%	0,70	0,87	0,83	0,94
Etilenoglicol 40%	0,71	0,88	0,87	0,95
Propilenoglicol 15%	0,62	0,78	0,67	0,87
Propilenoglicol 20%	0,63	0,88	0,75	0,92
Propilenoglicol 30%	0,67	0,90	0,80	0,94
1,4-butanodiol 15%	0,65	0,86	0,76	0,92
1,4-butanodiol 20%	0,71	0,88	0,78	0,92
Dietilenoglicol 15%	0,63	0,83	0,76	0,89
Dietilenoglicol 20%	0,73	0,87	0,76	0,91
Sorbitol 15%	0,72	0,85	0,72	0,85
Sorbitol 20%	0,70	0,84	0,72	0,85
Sorbitol 30%	0,65	0,84	0,68	0,84

Os índices de cristalinidade variaram entre 0,62 e 0,90 para as amostras antes do condicionamento e entre 0,67 e 0,94 após condicionamento, resultado do processo de recristalização.

Os valores de índice de cristalinidade foram normalizados para o conteúdo de amido de cada composição e mostraram que em um mesmo plasticizante, o Icr aumenta conforme se aumenta a quantidade de plasticizante empregado na plasticização do amido. Este fato é, possivelmente, resultado de uma maior mobilidade entre as cadeias do amido, favorecida pelo plasticizante, proporcionando uma maior facilidade de reorganização entre as cadeias e, portanto, a recristalização.

As amostras plasticizadas com sorbitol apresentaram valores de Icr muito semelhantes tanto antes como após o condicionamento, evidenciando que o acréscimo de água, após o condicionamento, não afeta de maneira significativa a cristalinidade, fato que corrobora com os valores de termogravimetria, que mostra que estes TPS possuem pequena perda de massa e menores absorções de água se comparado aos outros TPS estudados.

1.2.2 Análise da Estabilidade Térmica

A análise por termogravimetria (TG) foi empregada para se avaliar a estabilidade térmica do amido e dos amidos termoplásticos, visando conhecer a temperatura máxima de utilização destes materiais sem que sofram degradação ou perda de suas características. A partir desta temperatura máxima, pode-se estabelecer a margem de trabalho para o processo de termoplasticização do amido, que ocorre, segundo Mercier ; Felillet entre 120 e 180°C [Galliard;Bowler 1987].

As temperaturas de *onset*, *endset* e porcentagem de perda de massa para o amido e para as amostras plasticizadas com os diferentes plasticizantes estão apresentadas na Tabela 10 e as curvas TG das amostras de TPS plasticizadas com 1,4-butanodiol, etilenoglicol, propilenoglicol, sorbitol e dietilenoglicol estão apresentadas nas Figuras 21, 22, 23, 24 e 25, respectivamente.

Tabela 10. Valores de perda de massa e temperaturas de *onset* e *endset* obtidos para o amido e TPS.

Amostra	Onset ⁺ °C	Endset ⁺⁺ °C	Perda de massa a 700°C (%)
Amido	311	349	99,6
Etilenoglicol 15%	272	344	93,7
Etilenoglicol 20%	315	345	91,1
Etilenoglicol 30%	310	340	99,8
Etilenoglicol 40%	316	344	99,4
Propilenoglicol 15%	306	338	98,6
Propilenoglicol 20%	309	345	90,4
Propilenoglicol 30%	309	334	95,6
Propilenoglicol 40%	347	383	98,8
1,4-butanodiol 15%	310	340	92,7
1,4-butanodiol 20%	309	339	99,0
Dietilenoglicol 15%	306	341	95,0
Dietilenoglicol 20%	308	346	94,9
Sorbitol 15%	311	345	98,9
Sorbitol 20%	312	348	99,3
Sorbitol 30%	313	350	99,0

⁺ *onset* - Ponto de intersecção entre as tangentes às curvas antes e após o início da transição observada.

⁺⁺ *endset* - Ponto de intersecção entre as tangentes às curvas antes e após o término da transição observada.

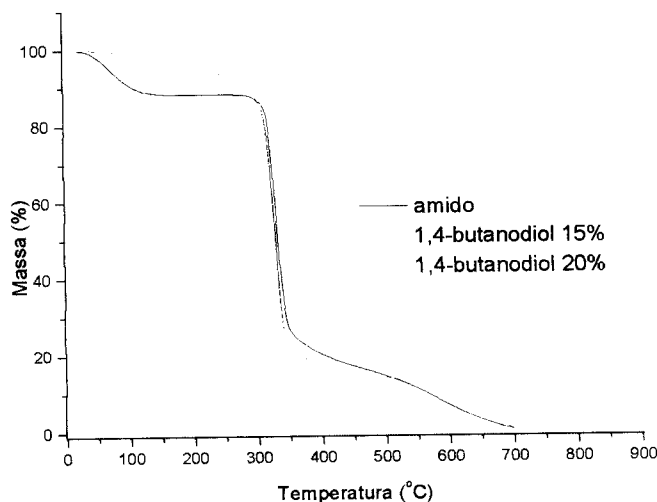


Figura 21. Curva TG do amido e das amostras plasticizadas com 1,4-butanodiol, análises realizadas sob fluxo de nitrogênio de 20mL/min com razão de aquecimento de 10°C/min.

As curvas TG das amostras de TPS empregando-se como agente plasticizante o 1,4-butanodiol (Figura 21) apresentaram mesmo comportamento em relação ao início da degradação das amostras. A amostra de 1,4-butanodiol 20% apresenta uma segunda etapa de perda de massa, com *onset* em 500°C e *endset* em 601°C, que não é detectada para a outra amostra. As estabilidades térmicas destas amostras apresentam-se praticamente semelhantes e não diferem significativamente do amido de partida, exceto pela perda de água próximo aos 100°C.

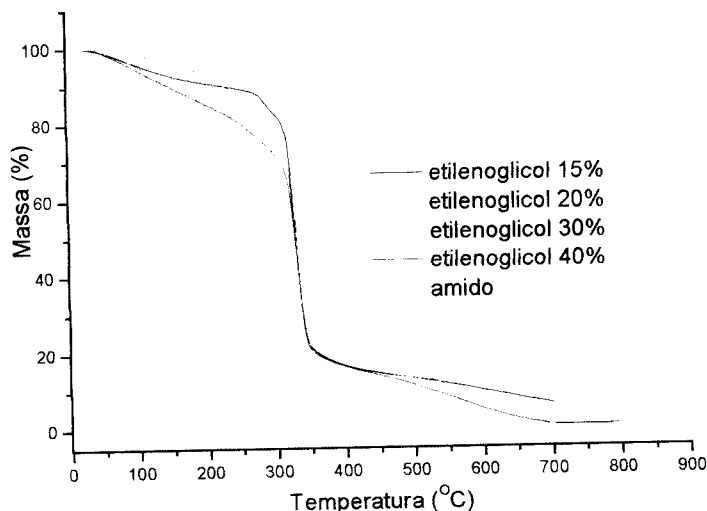


Figura 22. Curva TG do amido e das amostras plasticizadas com etilenoglicol, análises realizadas sob fluxo de nitrogênio de 20mL/min com razão de aquecimento de 10°C/min.

Para as curvas TG de TPS plasticizadas com etilenoglicol (Figura 22) percebem-se comportamentos térmicos distintos quanto à quantidade de plasticizante empregado: i) A amostra com menor conteúdo de plasticizante apresentou comportamento muito similar ao apresentado pelo amido de partida. ii) Para o TPS contendo 20% de etilenoglicol percebe um comportamento distinto quanto à fase inicial de perda de massa. Seu comportamento apresenta-se intermediário entre o amido e os TPS. As amostras com 15 e 20% de etilenoglicol não apresentaram uma segunda etapa de degradação de amostra, sendo o final do evento térmico lento e gradual. iii) As amostras com maiores conteúdos de plasticizante apresentam perda de massa inicial gradual e constante na fase inicial e não se distingue um patamar antes do início de degradação das amostras. Além disso, as amostras contendo 30 e 40% de etilenoglicol apresentam uma segunda etapa de perda de massa. Os valores

de *onset* e *endset* para a amostra de etilenoglicol 30% são 527 e 616 °C, e de 529 e 656 °C para a amostra de etilenoglicol 40%.

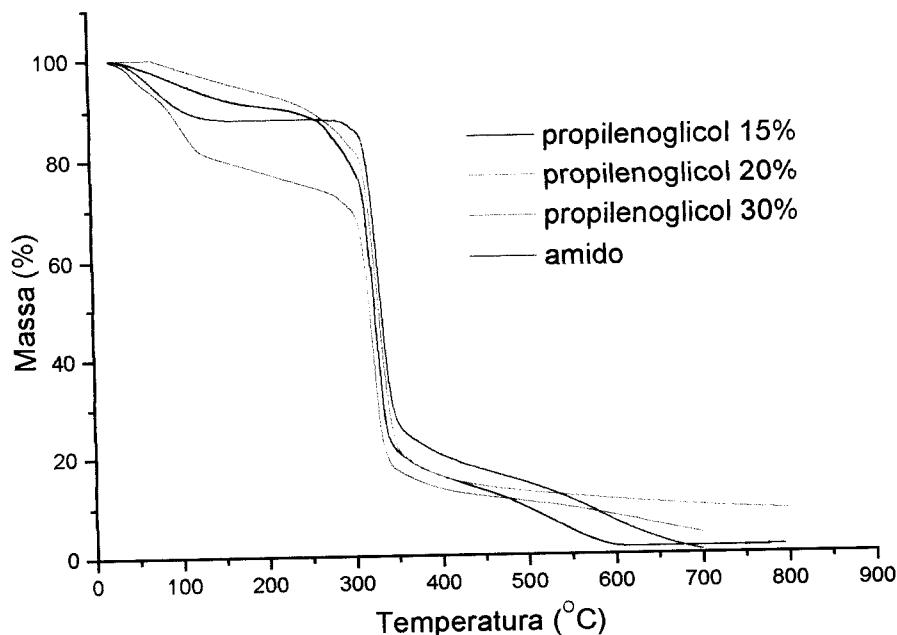


Figura 23. Curva TG do amido e das amostras plasticizadas com propilenoglicol, análises realizadas sob fluxo de nitrogênio de 20mL/min com razão de aquecimento de 10°C/min.

As curvas TG das amostras plasticizadas com propilenoglicol estão mostradas na Figura 23. A amostra contendo 15% de propilenoglicol apresentou perda de massa por eliminação de água e duas etapas de degradação bem definidas. A segunda etapa de perda de massa possui valores de *onset* e *endset* de 492 e 592°C, respectivamente. As amostras plasticizada com 20% e 30% do plasticizante apresentaram a primeira etapa de perda de massa mais intensa que o amido, possivelmente devido a fraca interação entre o agente plasticizante e o amido. Percebe-se que a perda de massa anterior a etapa de degradação principal aumenta conforme se aumenta ao conteúdo de plasticizante.

A amostra com 20% de propilenoglicol apresentou perda de massa constante e gradual na etapa de eliminação de água e/ou agente plasticizante e não apresenta patamar antes da etapa de degradação, comportamento contrário do apresentado pela amostra com 30% de propilenoglicol, que apresentou grande perda de massa no início da curva termogravimétrica, devido a saída de água e/ou solvente, e também apresentou um discreto patamar antes da etapa de degradação da amostra.

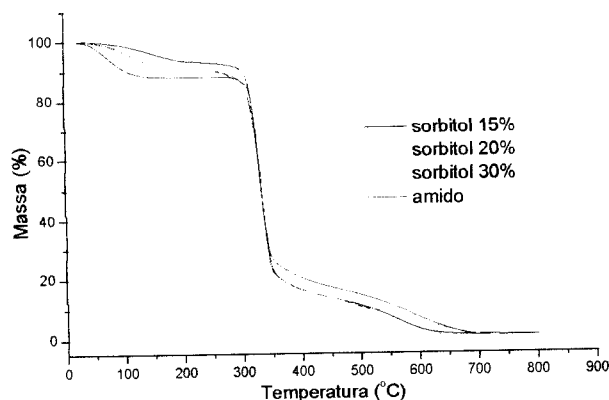


Figura 24. Curva TG do amido e das amostras plasticizadas com sorbitol, análises realizadas sob fluxo de nitrogênio de 20mL/min com razão de aquecimento de 10°C/min.

Após a perda de massa inicial devido à saída de água, as amostras plasticizadas com sorbitol (Figura 24) apresentaram dois patamares de perda de massa: um intenso em torno dos 300°C e um segundo patamar muito discreto depois dos 500°C. Para a amostra com 30% de sorbitol este segundo patamar apresenta-se muito mais discreto, como uma curva de degradação lenta e gradual. No geral, todas as amostras apresentaram estabilidades térmicas similares entre si.

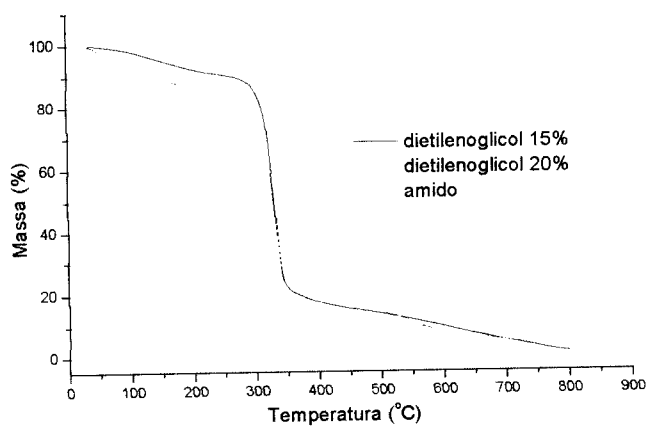


Figura 25. Curva TG do amido e das amostras plasticizadas com dietilenoglicol, análises realizadas sob fluxo de nitrogênio de 20mL/min com razão de aquecimento de 10°C/min.

As amostras plasticizadas com dietilenoglicol (Figura 25) apresentaram perda de massa lenta e gradual no início da curva, até a região de degradação da amostra, devido à saída de água e/ou plasticizante. A perda de massa é maior para a amostra contendo 20% de dietilenoglicol. A degradação inicia-se em torno dos

300°C e após os 350°C, a perda de massa se torna lenta e gradual. As estabilidades térmicas apresentaram-se muito similares entre si.

O comportamento térmico relatado mostra que o plasticizante etilenoglicol possui maior interação com o amido se comparado com o propilenoglicol, evidenciando a maior afinidade e capacidade de plasticização. Os plasticizantes 1,4-butanodiol e dietilenoglicol, apesar de apresentarem menores perdas de massa na região de saída do plasticizante, não evidencia melhor efeito de plasticização, porque suas temperaturas de ebulição são superiores as do etilenoglicol e propilenoglicol.

Pela análise das curvas TG pode-se observar que, de maneira geral, todos os TPS apresentam estabilidade térmica similares à apresentada pelo amido puro, evidenciando que a plasticização não alterou significativamente a estabilidade térmica do amido de partida. Com exceção das amostras plasticizadas com sorbitol, todas as outras amostras apresentaram menor estabilidade térmica quando consideradas temperaturas inferiores a etapa de degradação principal, devido a saída de plasticizante, evidenciando que seu processamento deve seguir um controle rigoroso de temperatura para que não ocorra possível degradação das amostras e a perda de plasticizante durante o processamento.

Com este estudo pode-se definir que a temperatura de processamento na preparação e posterior moldagem dos TPS não deve ser muito superior aos 150°C, para que o mesmo não degrade e nem ocorra saída de plasticizante, e conseqüente perda de características de termoplasticidade.

1.2.3 Análise do Comportamento Térmico

A análise por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foi utilizada na caracterização do amido e dos TPS para se estudar os eventos térmicos que ocorrem nestes materiais.

Na Figura 26 encontra-se a curva DSC da amostra de amido. A primeira corrida (não apresentada) apresentou pico endotérmico próximo a 100°C, atribuído a eliminação de água contida na amostra.

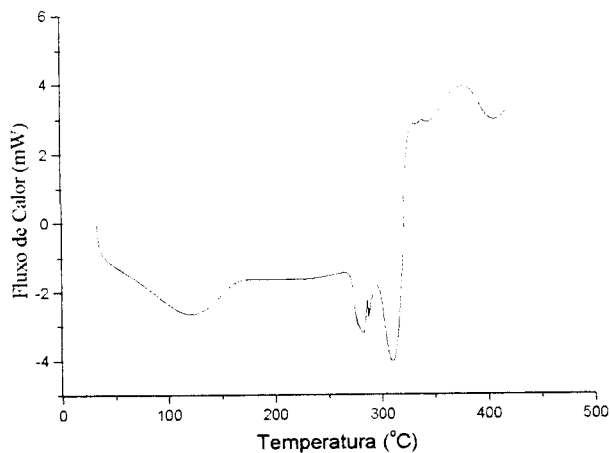


Figura 26. Curva DSC da amostra de amido de milho (segunda corrida).

A curva DSC obtida para o amido apresenta picos endotérmicos situados na região entre 120 e 150°C e na região entre 280 e 312°C. O primeiro sinal pode ser atribuído a eliminação de água contida no amido *in natura*, que apresentou pico endotérmico em torno dos 129°C e a quantidade de calor envolvido no processo foi de 148,9J/g; já a segunda região pode ser associada à formação de produtos de degradação devido à decomposição do amido, pois é nesta faixa de temperatura que se encontram as temperaturas de início de degradação e *onset* da amostra de amido, determinados por análise termogravimétrica.

Inúmeros autores relatam que eventos endotérmicos podem ser atribuídos à fusão do amido, sendo que a temperatura do evento pode variar com a quantidade de água presente no amido [Sousa;Andrade 2000; Shogren et al., 1993, Lai;Kokini 1991; Takahashi et al., 1982, Donovan, 1978]. Van Soest et al. (1996) em estudos de amido termoplásticos de batata relata fusão em torno dos 110°C para amido puro. Sousa e Andrade (2000) estudaram as temperaturas de transição observadas nas curvas de DSC em função do conteúdo de água. Observou que quanto maior a quantidade de água, menor é a temperatura observada. Para amostra contendo 60% de água, os mesmos autores determinaram que a transição ocorreu em 72°C, enquanto que para amostras anidras a transição ocorreu em 168°C.

Para os diferentes TPS foi realizado um estudo para a detecção da temperatura de transição vítrea (T_g) das amostras plasticizadas. Foram utilizadas várias taxas de aquecimento para a aquisição das curvas, entretanto não foi possível detectar esta transição.

Medidas de DSC foram utilizadas para determinar a temperatura (T_m) e o calor de fusão (ΔH_m) dos diferentes TPS. As curvas estão apresentadas no Anexo II e a temperatura de pico e o calor de fusão dos TPS estão apresentados na Tabela 11.

Percebeu-se que a entalpia envolvida no evento endotérmico é diretamente proporcional à quantidade de plasticizante empregado na produção do TPS, sugerindo que o plasticizante é responsável pela formação de cristalitos, fato corroborado pelo aumento da cristalinidade com o aumento da quantidade de plasticizante no TPS. Smits et al. (2003) relataram que a entalpia de transição é proporcional à quantidade de glicerol e etilenoglicol adicionado aos amidos termoplásticos.

Tabela 11. Temperatura e energia envolvidas no fenômeno de fusão

Amostra	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)*
Etilenoglicol 15%	160	26
Etilenoglicol 20%	149	102
Etilenoglicol 30%	142	107
Etilenoglicol 40%	133	115
Propilenoglicol 15%	104	73
Propilenoglicol 20%	162	78
Propilenoglicol 30%	130	100
1,4-butanodiol 15%	153	104
1,4-butanodiol 20%	158	110
Dietilenoglicol 15%	102	140
Dietilenoglicol 20%	108	144
Sorbitol 15%	172	26
Sorbitol 20%	161	85
Sorbitol 30%	151	97

* calculado com base na quantidade de amido da amostra

Este evento endotérmico pode também ter a contribuição da evaporação do plasticizante, já que as curvas termogravimétricas apresentam discreta perda de massa nas mesmas temperaturas apresentadas pelo evento endotérmico do DSC. Portanto, o evento endotérmico pode ser uma mistura dos dois fenômenos. Estas considerações não se aplicam ao sorbitol, já que sua temperatura de fusão é em torno de 95°C. Analisando-se a quantidade de calor necessária para promover a mudança de estado do plasticizante com relação à massa do plasticizante necessária para produzir esta energia, percebeu-se para todas as amostras, como esperado, que com o

aumento da massa de plasticizante presente nas amostras aumenta a quantidade de calor envolvida no fenômeno de volatilização de plasticizante.

1.2.4 Análise Mecânica

O comportamento mecânico de um dado material é caracterizado pela resposta que os mesmos apresentam quando submetidos a tensões ou deformações. Com o intuito de se verificar as propriedades mecânicas dos amidos termoplásticos foram realizados ensaios de tração para os corpos-de-prova obtidos após a prensagem.

O amido termoplástico é um material que quando submetido a ensaios mecânicos apresenta tanto uma componente elástica quanto uma componente viscosa, e em consequência desta sua característica é denominado material viscoelástico [Van Soest;Essers 1997]. Na Figura 27 estão apresentadas as curvas de tensão *versus* deformação das espécies de TPS plasticizadas com 20% de etilenoglicol. As curvas tensão-deformação dos diferentes amidos termoplásticos estão apresentadas no Anexo III.

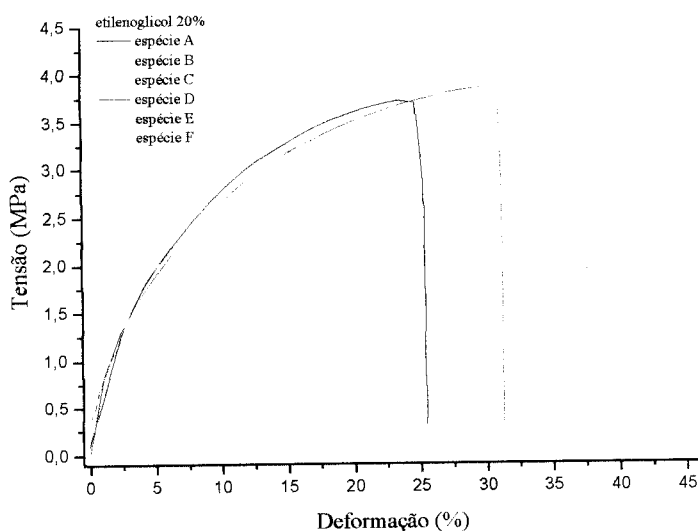


Figura 27. Curva tensão *versus* deformação para as várias espécies da amostra plasticizada com 20% de etilenoglicol.

As medidas de tensão-deformação e a interpretação dos resultados obtidos a partir de análises do amido termoplástico são complexas, pois são materiais em que coexistem fases amorfa e cristalina, regiões de maior concentração de amilose e amilopectina, onde há variação da razão amilose/amilopectina e da massa

molecular, etc [Calleja, et al., 1999; Van Soest;Essers 1997, Van Soest et al., 1996]. Os resultados de módulo secante 1% (módulo), carga máxima que o corpo-de-prova suportou antes da quebra (C_m), tensão na ruptura (σ_r) e alongamento máximo que o corpo-de-prova suportou (ϵ_r) estão apresentados na Tabela 12.

No presente estudo obtiveram-se valores de carga máxima suportada entre 3 e 8 kgf, alongamento máximo entre 10 e 46 %, tensão na carga máxima entre 2 e 8 MPa, tensão na ruptura entre 1 e 4 MPa e módulos entre 30 e 200 MPa para as diferentes amostras plasticizadas. Souza ; Andrade (2001) obtiveram valores de tensão entre 2,5 e 6 MPa com deformações variando entre 30 e 70%, para blendas de amido com uma mistura de alginato de sódio e glicerina, em diversas proporções. Os mesmos autores em trabalho anterior [Souza;Andrade 2000] obtiveram valores de tensão entre 2 e 8 MPa e valores de deformação ente 2 e 70%, para amido plasticizado com diferentes quantidades de glicerina. Os resultados obtidos pelos autores são muito semelhantes aqueles deste trabalho. Carvalho (2002) obteve valores de módulo entre 4 e 63MPa, tensão de ruptura entre 0,8 e 4MPa e alongamento na ruptura entre 24 e 52%, para amido plasticizado com glicerina em diferentes concentrações.

Tabela 12. Valores obtidos do ensaio de tração e seus respectivos desvios padrões para os diversos amidos termoplásticos.

Amostra	C_m (kgf)	Módulo (MPa)	ϵ_r (%)	σ_r (MPa)
Etilenoglicol 15%	$2,7 \pm 0,5$	63 ± 8	10 ± 2	$1,1 \pm 0,4$
Etilenoglicol 20%	$5,8 \pm 0,4$	83 ± 21	30 ± 7	$2,6 \pm 0,5$
Etilenoglicol 30%	$6,2 \pm 0,6$	126 ± 23	47 ± 7	$3,3 \pm 0,5$
Etilenoglicol 40%	$4,3 \pm 0,7$	74 ± 33	31 ± 7	$2,0 \pm 0,7$
Propilenoglicol 15%	$5,7 \pm 0,2$	90 ± 14	36 ± 3	$3,2 \pm 0,5$
Propilenoglicol 20%	$5,9 \pm 2,0$	158 ± 88	34 ± 16	$3,1 \pm 1,5$
Propilenoglicol 30%	$6,3 \pm 0,6$	202 ± 36	38 ± 8	$3,7 \pm 0,9$
1,4-butanodiol 15%	$6,7 \pm 1,2$	148 ± 87	32 ± 23	$3,3 \pm 0,8$
1,4- butanodiol 20%	$2,9 \pm 0,4$	34 ± 8	35 ± 12	$0,9 \pm 0,3$
Dietilenoglicol 15%	$6,2 \pm 1,1$	178 ± 49	21 ± 5	$3,9 \pm 0,9$
Dietilenoglicol 20%	$3,5 \pm 0,3$	54 ± 11	23 ± 3	$1,7 \pm 0,2$
Sorbitol 15%	$8,2 \pm 0,5$	219 ± 15	28 ± 8	$4,8 \pm 0,8$
Sorbitol 20%	$6,0 \pm 0,4$	118 ± 10	24 ± 7	$3,2 \pm 0,7$
Sorbitol 30%	$2,7 \pm 0,5$	59 ± 7	10 ± 3	$1,1 \pm 0,3$

Observando-se a Tabela 12, pode-se perceber que para as amostras plasticizadas com etilenoglicol, os valores de módulo mostram uma tendência de aumento em função do conteúdo de plasticizante até 30%, quando o valor do módulo tende a diminuir para o conteúdo de 40% de plasticizante. Para as amostras plasticizadas com propilenoglicol, os valores de módulo também aumentam com o aumento do conteúdo de plasticizante. Da mesma forma que os polímeros sintéticos semicristalinos, as propriedades mecânicas são afetadas pela presença de fase cristalina, mesmo que a fase amorfa seja majoritária. Este fenômeno pode ser resultado, provavelmente, do maior grau de organização, retrogradação ou recristalização do amido termoplástico, já que pode ocorrer a formação de uma rede intermolecular, que dá origem a uma reticulação física, levando assim, a uma diminuição da mobilidade das cadeias e a um aumento do módulo de elasticidade das referidas amostras [Carvalho, 2002; Rindlav-Westling et al., 1998; Van Soest; Borger 1997; Van Soest; Essers 1997].

Para as amostras plasticizadas com 1,4-butanodiol, sorbitol e dietilenoglicol os valores de módulo apresentaram-se menores conforme se aumenta o conteúdo de plasticizante, resultado do fato do plasticizante se alojar entre as cadeias do polímero, afastando-as umas das outras, o que propicia um menor esforço para que as cadeias possam se movimentar uma em relação às outras, o que reflete na diminuição do módulo do material sob estas condições.

Percebe-se que a quantidade de plasticizante é importante nas características mecânicas dos materiais, mas além da quantidade, outro fator importante é qual o plasticizante empregado, pois neste estudo percebeu-se que os diversos plasticizantes, mesmo que nas mesmas concentrações, apresentam diferenças significativas nas propriedades do material obtido. De maneira geral, o amido termoplástico tal qual apresentado neste trabalho seria bem empregado em aplicações onde a resistência mecânica não fosse um requisito primário, e o descarte e o caráter biodegradável fossem requeridos.

1.2.5 Análise da Massa Molar

As análises por Cromatografia de Permeação em Gel (HPSEC) foram realizadas para se verificar o comportamento da massa molar do amido e dos amidos plasticizados com diferentes agentes plasticizantes, quando estas são submetidas a processamento em misturador intensivo. A comparação com o amido *in natura* permitiu observar a ocorrência ou não de quebra de cadeias durante o processamento.

Na Figura 28 está apresentado o termograma do amido de milho *in natura*.

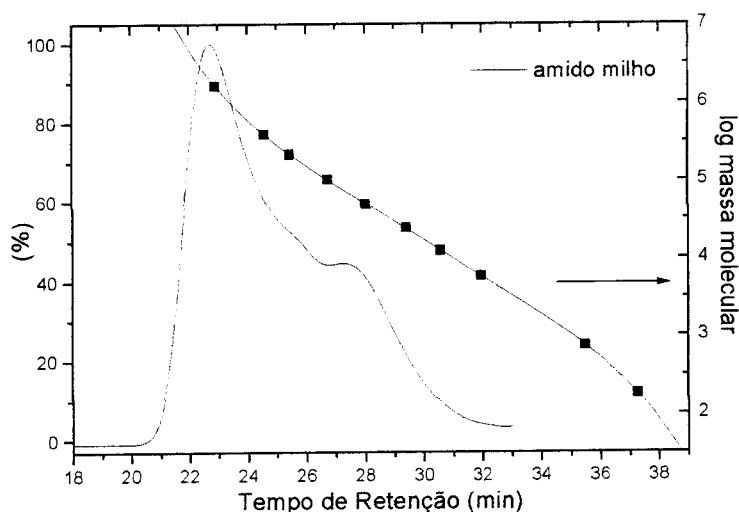


Figura 28. Cromatograma do amido de milho. O eixo da direita (log massa molecular) é relativo aos pontos da curva de calibração.

O amido de milho é uma combinação de amilose e amilopectina, e a combinação destes componentes leva a ocorrência de um padrão bimodal, com sinais para a amilose (maiores tempos de retenção) e para a amilopectina (menores tempos de eluição) [Young, 1984].

Alguns valores de massa molar da amilopectina relatados na literatura [Millard et al., 1999] estão apresentados na Tabela 13. Alguns valores de massa molar ponderal (M_w) reportados mostraram-se diferentes e isto pode ser explicado pela diferença nas amostras e também pelo método utilizado, bem como pela maneira como foi realizada a preparação da amostra.

Tabela 13. Valores de massa molar de amilopectina relatados pela literatura [Millard et al., 1999]

Fonte de amilopectina	Solvente	Mw (g/mol x 10 ⁶)	Técnica	Referência
Milho	DMSO-H ₂ O	560	SLS	Millard et al. 1999
Milho	DMSO-H ₂ O	593	S-D	Millard et al. 1999
Milho	DMSO	400	SLS	Banks et al. 1972
Milho	DMSO-H ₂ O	250-750	SLS	Millard et al. 1997
Milho	H ₂ O	1-1000	SLS	Hanselmann et al. 1995
Milho	DMSO-H ₂ O	53	SLS	Bello-Perez et al. 1996
Milho	H ₂ O	76,9	SLS	Aberle et al. 1994
Trigo	H ₂ O	316	SLS	Ring et al. 1985
Trigo	DMSO	10	S-D	Lelievre et al. 1986

SLS=espalhamento de luz - estático; S-D, sedimentação-difusão

A determinação da massa molecular não se apresenta simples, pois as diferenças nas quantidades dos componentes e a dificuldade da solubilização do amido apresentam-se como as maiores dificuldades. Van Soest et al. (1996) considerando as diferenças moleculares entre amilose e amilopectina, relatam que é possível obter frações dos componentes utilizando diferentes combinações de detectores, por HPSEC, podendo assim, determinar a massa molecular do amido. Chen et al. (1997) reporta o uso de DMSO e soluções aquosas alcalinas, como hidróxido de sódio e potássio (NaOH e KOH), e obtiveram valores de Mw igual a $8,15 \times 10^5$ g/mol para amilose sintética e Mw igual a 191×10^5 g/mol para amido de milho ceroso desestruturado, enquanto que sua massa molecular numérica (Mn) foi de 45×10^5 g/mol. Morais (2003) determinou a massa molecular do amido de milho por Cromatografia de Permeação em Gel e obteve valores de Mw igual a $3,75 \times 10^5$, Mn igual a $1,84 \times 10^5$ e polidispersividade (Mw/Mn) de 2,04.

Para se quantificar as massas molares neste estudo não foram considerados os valores de tempo de retenção superiores a 32,5 minutos, devido às pequenas massas moleculares envolvidas em tempos de retenção superiores a 33 minutos e também por esta parte da curva se encontrar fora da curva de calibração do padrão.

Na Figura 29 estão apresentadas as curvas cromatográficas das amostras plasticizadas com 1,4-butanodiol, enquanto as outras curvas de distribuição de massas molares das diferentes amostras de amido termoplástico estão mostradas no

Anexo IV. Na Tabela 14 estão apresentados os valores da massa molecular ponderal (M_w), massa molecular numérica (M_n), massa molecular Z (M_z) e a polidispersividade (M_w/M_n) do total de cadeias de amilose e amilopectina.

Houve diferença durante a dissolução e filtração das amostras, pois foi mais difícil filtrar o amido de partida que o amido termoplástico, isto possivelmente devido às amostras termoplásticas estarem desestruturadas, enquanto que o amido nativo encontrava-se íntegro. Além disso, pode ter ocorrido uma pequena degradação das cadeias do amido devido ao processo de dissolução.

Tabela 14. Valores para a distribuição em massa molares para as diferentes amostras termoplásticas.

Agente Plasticizante	$\overline{M_z} \times 10^6$ g/mol	$\overline{M_w} \times 10^6$ g/mol	$\overline{M_n} \times 10^5$ g/mol	$\overline{M_w}/\overline{M_n}$
Amido (Figura 26)	3,8	1,2	1,2	10,0
Amido (repetição)	4,1	1,2	1,1	10,9
Etilenoglicol 15%	2,5	1,0	1,5	6,7
Etilenoglicol 20%	3,6	1,4	1,5	9,3
Etilenoglicol 30%	2,9	1,2	1,5	8,0
Etilenoglicol 40%	3,2	1,1	1,1	10,0
Propilenoglicol 15%	2,9	1,1	1,4	7,9
Propilenoglicol 20%	3,0	1,1	1,5	7,3
Propilenoglicol 30%	3,7	1,2	1,2	10,0
1-4 butanodiol 15%	2,9	1,1	1,5	7,3
1-4 butanodiol 20%	2,6	1,0	1,7	5,9
Dietilenoglicol 15%	3,1	1,3	1,7	7,7
Dietilenoglicol 20%	2,7	1,0	1,6	6,3
Sorbitol 15%	2,3	0,9	1,6	5,6
Sorbitol 20%	2,5	1,0	1,6	6,3
Sorbitol 30%	2,7	1,0	1,4	7,1

Percebe-se observando a Figura 29 e as Figuras do Anexo IV que os tempos de retenção apresentam-se bem próximos uns dos outros para os diferentes TPS. Já os valores de massa molecular apresentaram-se próximos e/ou um pouco menores que do amido, o que significa que o processamento e o modo de preparação das amostras não altera significativamente a massa molecular do amido de partida. Este efeito é relevante, já que a massa molecular dos polímeros pode influenciar as características mecânicas dos materiais [Lucas et al., 2001].

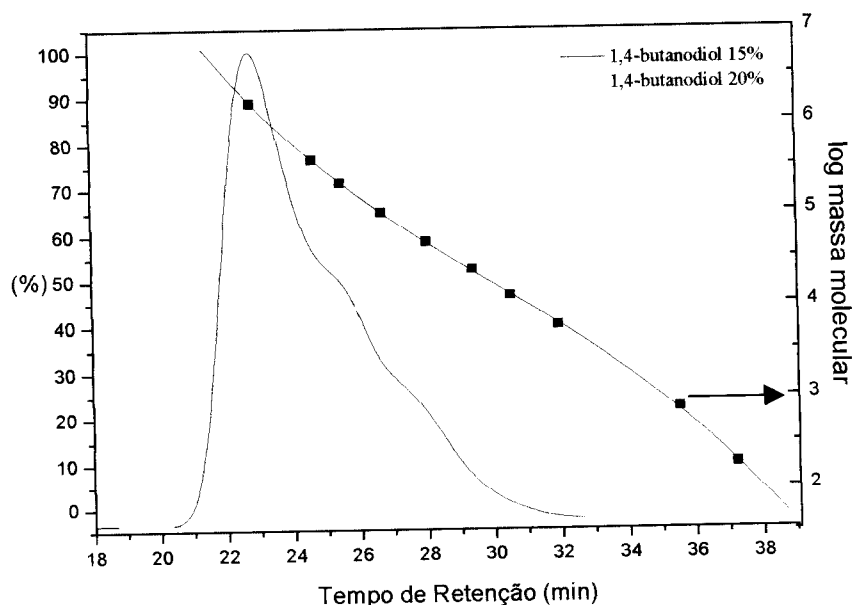


Figura 29. Curvas de distribuição cromatográfica do amido plasticizado com 1,4-butanodiol. O eixo da direita (log massa molecular) é relativo aos pontos da curva de calibração.

O perfil das curvas apresentou-se bimodal no intervalo de 20 a 32,5 minutos, o que é esperado para mistura de componentes: a amilose e a amilopectina [Carvalho et al., 2003]. O amido *in natura* apresentou curva cromatográfica com dois picos bem definidos (Figura 28), assim como a maioria das amostras plasticizadas. Mesmo que todas as amostras tenham apresentado dois picos, para a grande maioria o segundo pico não se apresentou bem definido.

Com relação aos dados de Mz apresentados na Tabela 14, foi observado que para as amostras plasticizadas com etilenoglicol percebe-se um comportamento diferente entre a amostra com menor (15%) e as amostras com maior quantidade (20, 30 e 40%) de plasticizante. Efeito similar foi observado por Carvalho et al. (2003) para amostras de amido termoplástico plasticizadas com glicerol. Este fato pode ser explicado pela alta viscosidade do amido termoplástico, quando no processamento em misturador intensivo, devido à baixa quantidade de plasticizante em comparação com as outras formulações, o que estaria levando a uma degradação das cadeias de amilopectina mais intensa que nas formulações com maior quantidade de plasticizante [Carvalho et al., 2003]. O mesmo ocorre com as amostras plasticizadas com propilenoglicol.

Para as amostras plasticizadas com dietilenoglicol e 1,4-butanodiol não se percebe claramente o fenômeno citado anteriormente, pois para estas amostras

apenas foram estudadas duas formulações (15 e 20%) com estes plasticizantes. As amostras plasticizadas com sorbitol mostraram comportamento distinto daquelas apresentadas pelas amostras plasticizadas com etilenoglicol e propilenoglicol. As amostras plasticizadas com 20 e 30% de sorbitol apresentaram maior degradação das cadeias de amilopectina se comparado com a formulação com 15% de plasticizante sorbitol, o que mostra que, talvez, em consequência do plasticizante apresentar-se na forma sólida, e com ponto de fusão entre 95 e 99°C, a mistura demora mais a iniciar a plasticização, o que resultaria numa maior viscosidade e conseqüente maior efeito de quebra das cadeias.

O processo de desestruturação parece provocar uma homogeneização de cadeias, com quebras das cadeias maiores, resultando numa mistura de amilose e amilopectina mais similares quanto às suas massas molares [Carvalho et al., 2003]. Isso se expressa no comportamento de uma curva com dois picos, mas sendo o segundo pico praticamente pouco significativo. A polidispersividade para as amostras plasticizadas com 15% de sorbitol, etilenoglicol e propilenoglicol apresentou menor polidispersividade que as amostras com maiores quantidades de plasticizantes, consequência da “homogeneização” do tamanho das cadeias do polímero.

Analisando-se os resultados, percebe-se que o processo de cisalhamento, nas condições empregadas neste trabalho, não provoca mudanças significativas na massa molecular do amido termoplasticizado.

1.2.6 Análise de Absorção de Água e Cálculo do Coeficiente de Difusão

O amido e os amidos termoplásticos foram também caracterizados via ensaios de absorção de água com o intuito de se verificar a estabilidade dos mesmos frente à água do ambiente, e ainda o possível processo de exudação dos plastificantes empregados na preparação dos TPS.

Todas as amostras foram condicionadas em três diferentes ambientes de umidade relativa (ur) 43, 53 e 75%, acompanhando-se o ganho (ou perda) de massa, através da absorção ou exudação dos materiais, nos diferentes ambientes condicionantes. As curvas obtidas para o amido *in natura* estão mostradas na Figura 30, enquanto os resultados obtidos para as amostras plasticizadas com 1,4-butanodiol, etilenoglicol, propilenoglicol, dietilenoglicol e sorbitol estão apresentados nas Figuras apresentadas no anexo V.

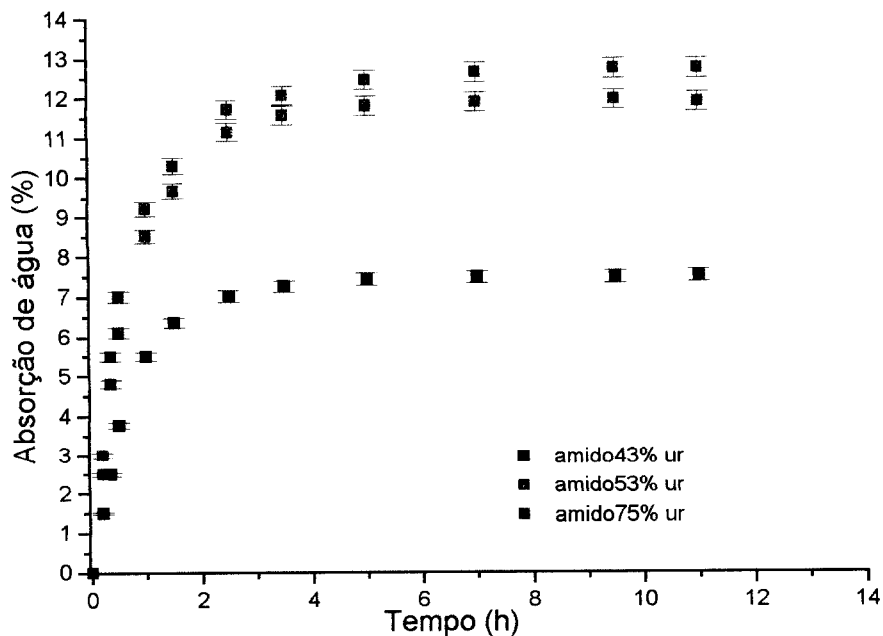


Figura 30. Gráfico de absorção de água versus tempo para as amostras de amido em ambiente condicionante de 43%, 53% e 75% de umidade relativa.

As diferentes amostras, quando submetidas aos diversos ambientes de umidade relativa, apresentaram ganho de massa crescente em função do tempo, em um comportamento assintótico, sendo que a absorção de água pelos corpos-de-prova ocorreu mais rapidamente nos primeiros dias de condicionamento, tornando-se mais lenta à medida que o equilíbrio se aproximava. As amostras condicionadas apresentaram apenas um único regime de crescimento assintótico. Comportamento similar ao observado neste trabalho foi relatado por Van Soest ; Borger (1997) em estudos com amostras de amido plasticizado com glicerina. Os autores relataram que após seis dias de condicionamento em ambiente de $60 \pm 5\%$ de umidade relativa, o equilíbrio foi alcançado com a absorção de $12 \pm 1\%$ (w/w) de água.

Na Tabela 15 estão apresentados os valores de máximo de absorção de água no equilíbrio.

Tabela 15. Valores de máxima absorção de água obtidos para os diferentes TPS.

Agente plasticizante e Massa molar (g/mol)	Absorção de água máxima (%)		
	Ambiente condicionante		
	43% ur	53% ur	75% ur
Amido	7,5	11,8	12,8
Etilenoglicol 15%	2,8	6,1	10,5
Etilenoglicol 20%	11,9	17,5	38,2
Etilenoglicol 30%	15,7	22,7	50,2
Etilenoglicol 40%	16,2	23,3	51,3
Propilenoglicol 15%	2,7	10,9	11,5
Propilenoglicol 20%	5,4	11,4	26,0
Propilenoglicol 30%	11,1	17,2	40,0
1,4-butanodiol 15%	2,7	13,5	14,7
1,4-butanodiol 20%	3,8	17,0	18,0
Dietilenoglicol 15%	1,1	5,5	12,8
Dietilenoglicol 20%	1,5	5,9	13,3
Sorbitol 15%	≈ 0	0,5	5,6
Sorbitol 20%	≈ 0	1,0	7,6
Sorbitol 30%	0,5	2,5	11,4

Carvalho (2002) relata que a absorção máxima de água no equilíbrio em amostras de amido termoplástico empregando glicerol como agente plasticizante, varia entre aproximadamente 2 e 92%, em ambientes de condicionamento de umidade relativa variando entre 22,5 e 97%. Este mesmo autor observou que a absorção de água no equilíbrio aumenta linearmente em função do teor de glicerol presente no amido termoplástico. Correlação semelhante foi observada neste trabalho.

Para a maioria das amostras, a quantidade de água absorvida está diretamente relacionada ao meio condicionante ao qual as amostras foram submetidas. Percebe-se que conforme se aumenta a umidade do ambiente condicionante, aumenta o máximo de água que uma mesma amostra absorve resultante da disponibilidade de água na atmosfera do meio condicionante. Os grupos hidroxilas do amido e do plasticizante utilizado participam do processo de absorção podem formar ligações hidrogênio com a água [Mani;Bhattacharya 2001].

As amostras que contém 15% e 20% de dietilenoglicol como plasticizante apresentaram valores de absorção máxima muito próximos nos

diferentes ambientes de umidade relativa. Este mesmo comportamento foi observado para as amostras plasticizadas com 30 e 40% de etilenoglicol, as quais apresentaram comportamentos quase idênticos frente à absorção de umidade nos diferentes meios condicionantes. Esta característica pode indicar que para estes dois plasticizantes, nestas porcentagens, o efeito do plasticizante na capacidade de absorção de água apresenta-se semelhante.

As amostras plasticizadas com 20, 30 e 40% de etilenoglicol e 30% de propilenoglicol, em ambiente condicionante com 75% de umidade relativa, foram às amostras que apresentaram maiores porcentagens de absorção de água máxima. As amostras citadas acima apresentaram absorção de água que variaram entre 38 e 50% (Tabela 15).

De todos os plasticizantes empregados, as amostras plasticizadas com etilenoglicol e propilenoglicol foram aquelas que apresentaram maior capacidade de absorção de água, já que estes plasticizantes são mais higroscópicos que os outros empregados.

Na Figura 31 estão apresentadas as curvas de absorção de água *versus* tempo de condicionamento para as amostras plasticizadas com etilenoglicol em ambiente de umidade relativa de 53%.

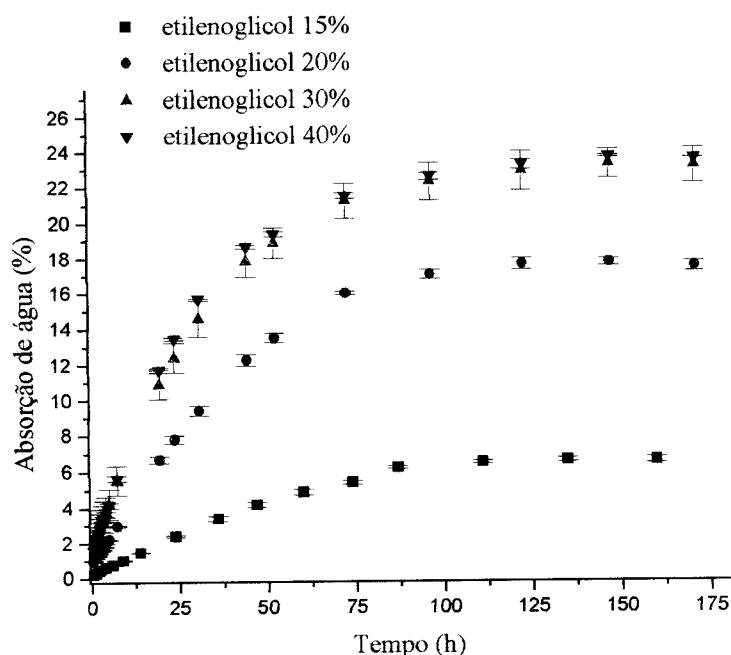


Figura 31. Gráfico de absorção de água *versus* tempo, para as amostras de amido termoplástico plasticizado com etilenoglicol, em ambiente condicionante de 53% de umidade relativa.

As amostras que apresentaram menores valores de absorção de água, mostrando-se mais estáveis frente às diferentes condições ambientais de umidade, foram aquelas plasticizadas com sorbitol, independentemente da porcentagem de plasticizante empregado e do meio condicionante ao qual foi submetida, mostrando que mesmo a plasticização sendo uma plasticização física, o plasticizante empregado pode influenciar na capacidade de absorção de água, tornando o material plasticizado mais hidrofóbico que o original. Outros plasticizantes, em condições específicas também apresentaram menores absorções de água se comparado com o amido *in natura*, como o TPS plasticizado com 15% de etilenoglicol, 15% de propilenoglicol, 15 e 20% de 1,4-butanodiol e dietilenoglicol em ambiente de umidade relativa de 53%.

O amido termoplástico possui potencialidade para ser empregado na confecção de produtos descartáveis, sendo que um de seus usos pode ser na confecção de embalagens para o acondicionamento de alimentos. Os amidos termoplásticos preparados para tal finalidade, devem possuir alta estabilidade frente à absorção de água, pois naturalmente os alimentos possuem uma certa umidade, o que poderia levar a alteração das propriedades físicas do amido termoplástico e do alimento acondicionado. Neste contexto, o amido termoplástico com sorbitol mostrou-se mais adequado à finalidade em que se exige uma maior resistência à absorção de água. Contrariamente, as amostras plasticizadas com etilenoglicol e propilenoglicol não seriam adequadas a finalidades que necessitassem de uma alta estabilidade frente à água.

O efeito de maior ou menor absorção de água com o emprego dos diferentes plasticizantes di-hidroxilados empregados pode estar relacionado com a massa molar do plasticizante. Percebe-se que, em várias situações, conforme se aumenta a massa molar do plasticizante diminui a quantidade de água que o amido termoplástico absorve. O comportamento observado com o uso de sorbitol não se enquadra na explicação apresentada acima. Apesar de maior quantidade de funções hidroxila, este plasticizante promoveu uma redução na capacidade de absorção de água dos respectivos TPS.

Tentativas de se obter algum tipo de relação entre a capacidade de absorção de água pelos diferentes amidos termoplásticos e a temperatura de transição

vítrea, bem como a cristalinidade dos mesmos não mostrou a existência de qualquer relação evidente.

O coeficiente de difusão D corresponde à capacidade da água se difundir pelo material, sendo esta capacidade dependente das propriedades como transições vítreas e do grau de cristalinidade, pois estas afetam o volume livre do material e, portanto, a mobilidade molecular [Mathew; Dufresne 2002].

Mathew ; Dufresne (2002) relatam que o coeficiente de difusão, para ambiente de umidade relativa de 98%, aumenta com a diminuição da temperatura de transição vítrea e com o aumento da massa molecular do plasticizante empregado, exceto para amostras plasticizadas com glicerol. Nas análises realizadas a partir dos dados apresentados na Tabela 16 não se percebeu as relações citadas por Mathew ; Dufresne (2002). As amostras plasticizadas com etilenoglicol, propilenoglicol e 1,4-butanodiol apresentaram comportamento inverso ao citado por Mathew ; Dufresne (2002), apresentando um aumento do coeficiente de difusão com o aumento da temperatura de transição vítrea estimada por DMA. As amostras plasticizadas com sorbitol e dietilenoglicol não mostraram variações significativas do coeficiente de difusão com relação à temperatura de transição vítrea. Estes comportamentos podem ser devido ao processo de antiplasticização e também a diferença no ambiente condicionante. As amostras testadas no trabalho de Mathew ; Dufresne (2002) foram submetidas a um ambiente de umidade relativa de 98%, enquanto neste trabalho foram utilizados ambiente de umidade relativa de 43, 53 e 75%.

Os coeficientes de difusão de água, D , dos amidos plasticizados por diferentes plasticizantes estão apresentados na Tabela 16. Como pode ser observado, alguns valores de D não puderam ser determinados para as amostras plasticizadas com sorbitol. As amostras plasticizadas com 15 e 20% de sorbitol, em ambientes de 43% ur, não apresentaram absorção de água. O mesmo ocorreu para a amostra com 15% de sorbitol em ambiente condicionante de 53% de umidade relativa.

Tabela 16. Coeficiente de difusão de água para os diferentes amidos termoplásticos.

Agente Plasticizante	Coeficientes de difusão de água, D ($\text{cm}^2/\text{s} \times 10^{-8}$)		
	43% ur	53% ur	75% ur
Etilenoglicol 15%	4,36	1,26	1,28
Etilenoglicol 20%	0,53	0,54	0,51
Etilenoglicol 30%	0,78	0,85	0,82
Etilenoglicol 40%	1,20	0,97	3,05
Propilenoglicol 15%	0,25	0,47	0,69
Propilenoglicol 20%	1,47	1,47	1,22
Propilenoglicol 30%	2,33	0,66	0,84
1,4-butanodiol 15%	1,83	1,31	1,48
1,4-butanodiol 20%	1,50	1,70	1,32
Dietilenoglicol 15%	2,84	0,91	0,95
Dietilenoglicol 20%	1,77	0,91	1,13
Sorbitol 15%	-	-	0,53
Sorbitol 20%	-	1,12	0,56
Sorbitol 30%	-	0,16	0,90

- indica que não foi possível obter coeficiente de difusão.

O procedimento utilizado para o cálculo dos coeficientes de difusão foi realizado com a construção de gráficos com pelo menos cinco pontos experimentais, sempre com valores de $(M_t - M_0)/M_\infty \leq 0,5$. Um exemplo de gráfico de $(M_t - M_0)/M_\infty$ versus $t^{1/2}/L$, para a amostra de TPS plasticizada com 15% de 1,4-butanodiol está apresentada na Figura 32.

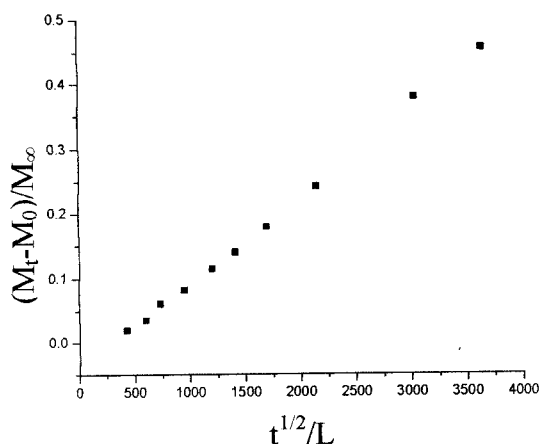


Figura 32. Exemplo de gráfico $(M_t - M_0)/M_\infty$ em função de $(t^{1/2})/L$ utilizado para calcular o coeficiente angular da equação 2.

As amostras plasticizadas com sorbitol, independentemente da quantidade empregada, em ambiente condicionante de 75% foram aquelas que apresentaram, na média, valores pouco menores de coeficiente de difusão sendo também o plasticizante, dos empregados, com maior massa molecular, o que está de acordo com o exposto por Mathew ; Dufresne (2002).

1.2.7 Análise Dinâmico - Mecânica

As análises Dinâmico - Mecânicas (DMA) foram realizadas com o intuito de se estimar a temperatura de transição vítrea dos amidos plasticizados pelo diferentes agentes plasticizantes, uma vez que empregando-se a análise por Calorimetria Exploratória Diferencial não foi possível determinar a T_g destes materiais. A temperatura de transição vítrea é uma alteração reversível de materiais amorfos ou de regiões amorfas de um material semicristalino, representando a mudança de um estado vítreo para um estado viscoso ou borrachoso. Como na T_g ocorre um aumento da mobilidade molecular, o que leva a um drástico decréscimo no módulo de armazenamento do material, a análise por DMA apresenta-se como uma técnica bastante sensível para a determinação de T_g , permitindo a determinação de transições normalmente imperceptíveis empregando-se outras técnicas [Hawkins et al., 2003; Canevarolo, 1991].

A partir de análises por DMA pode-se assumir a T_g como sendo o valor do pico de $\tan \delta$ ou o ponto de inflexão no módulo de estocagem [Archon;Perrillo 1994]. Estes valores diferem entre si, mas inúmeros autores consideram a T_g como sendo representada pelo pico em $\tan \delta$ [Carvalho, 2002; Averous;Martin 2001; Andrade;Souza 2000; Averous et al., 2000; Mano et al., 2000; Ruckert et al., 1999; Forssell et al., 1997]. Na Tabela 17 estão apresentadas as temperaturas de pico de $\tan \delta$ dos amidos termoplásticos.

Tabela 17. Valores de pico $Tan \delta$ obtidos por DMA para amidos plasticizados.

Agente plasticizante	Tan δ (°C)
Etilenoglicol 15%	45
Etilenoglicol 20%	20
Etilenoglicol 30%	10
Etilenoglicol 40%	10
Propilenoglicol 15%	4
Propilenoglicol 20%	35
Propilenoglicol 30%	25
1,4-butanodiol 15%	5
1,4-butanodiol 20%	25
Dietilenoglicol 15%	10
Dietilenoglicol 20%	30
Sorbitol 15%	15
Sorbitol 20%	61
Sorbitol 30%	77

Mani ; Bhattacharya (2001), em estudo de blendas de amido com poliéster, apresentaram duas temperaturas de transição vítrea por análise de DMA, indicando que há separação de fases dos componentes da blenda. Relataram que o amido apresenta pico entre 40 e 80°C, valores similares aos apresentados por vários autores como Ramkumar et al. em 1997, Mani ; Bhattacharya em 1998, Liang;Williams em 1992 e Golovoy;Cheung em 1989, obtidos em estudos de blendas de amido com polímeros sintéticos [Mani ; Bhattacharya 2001].

As Figuras que apresentam os gráficos do módulo de armazenamento (E') (MPa) e a tangente de perdas ($Tan \delta$) à frequência de 1Hz, em função da temperatura, no intervalo de -100 a 200°C para os amidos termoplásticos estão no Anexo VI. O eixo da $Tan \delta$ está em escala linear e o eixo do módulo de estocagem em escala logarítmica. As curvas obtidas por DMA para as amostras plasticizadas com 1,4-butanodiol estão mostradas na Figura 33.

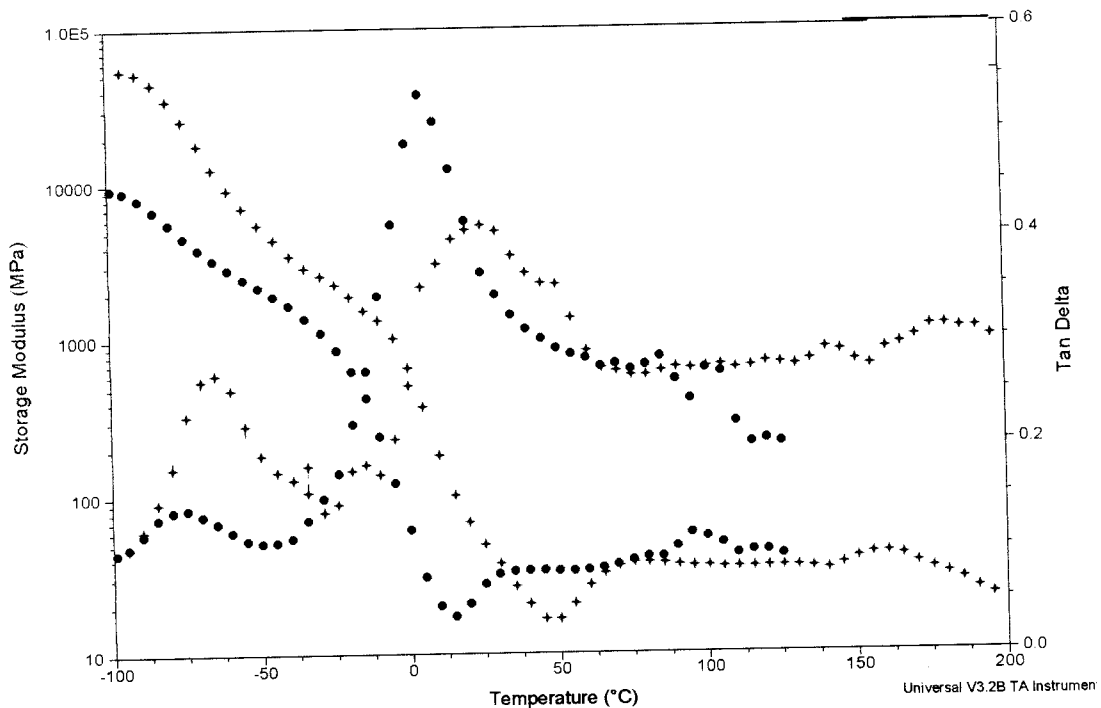


Figura 33. Curvas de módulo de estocagem e $\text{Tan } \delta$ versus temperatura para as amostras plasticizadas com 15 (●) e 20% (✦) de 1,4-butanodiol.

Observando-se as curvas apresentadas no Anexo VI percebe-se que ocorrem duas relaxações β na curva de módulo de estocagem: a primeira relaxação β_1 se encontra à temperatura abaixo da temperatura ambiente, entre -75 e -40°C , e a segunda relaxação β_2 se apresenta, de maneira geral, próximo à temperatura ambiente, entre 70 e 150°C .

O pico que é detectado na curva de $\text{Tan } \delta$ na região de temperatura abaixo dos -50°C está relacionado com transições relativas ao plasticizante, enquanto que o pico que é detectado a temperatura mais elevada (variando entre 5 e 77°C) correspondendo à transição vítrea do material ou relaxação α . Essas duas transições em compostos de amido têm sido relatadas na literatura por vários autores [Lourdin et. al., 1997; Kalichevsky;Blanshard 1993; Shogren et al., 1992].

A observação das curvas obtidas por análise dinâmico-mecânica de amido plasticizado com etilenoglicol mostra que o pico de $\text{Tan } \delta$ relacionado com a T_g do material se desloca para temperaturas mais baixas com o aumento do teor de etilenoglicol dos compostos, indicando uma diminuição da temperatura de transição vítrea. Esta diminuição ocorre até a composição do amido termoplástico com 30% de etilenoglicol, porcentagem a partir da qual a temperatura de transição vítrea fica

praticamente constante. Plasticizantes afetam a T_g , pois as moléculas do plasticizante se alojam entre as cadeias poliméricas, afastando-as uma das outras, o que reduz a força de atração intermolecular entre as mesmas, aumentando a mobilidade das cadeias. Essa mobilidade reduz a quantidade de energia necessária para fornecer mobilidade às cadeias poliméricas, o que leva a redução da T_g [Carvalho et al., 2003; Canevarolo, 1991].

Contrariamente ao comportamento de diminuição da T_g com o aumento da quantidade de plasticizante, as amostras plasticizadas com os outros plasticizantes (sorbitol, 1,4-butanodiol e dietilenoglicol) apresentaram comportamento inverso: com o aumento do conteúdo de plasticizante ocorre o aumento da temperatura de transição vítrea. Para as amostras plasticizadas com propilenoglicol, ocorre um aumento da T_g com o aumento da quantidade de plasticizante até 20% do mesmo, quando o valor da T_g volta a diminuir.

O efeito de aumento da temperatura de transição vítrea com o aumento da quantidade de plasticizante empregado pode estar relacionado com o aumento da cristalinidade. A mobilidade proporcionada pelo plasticizante leva a uma maior reorganização molecular, o que resulta num aumento do índice de cristalinidade. Os cristalitos acabam dificultando a movimentação molecular passam pela T_g , ocasionando uma mudança na temperatura onde a transição é observada [Lourdin et al., 1997].

O processo de plasticização promoveu a detecção da temperatura de transição vítrea, já que a T_g do amido *in natura* não ocorre até o início de degradação do material. Já para os materiais plasticizados, a T_g passa a ser observada a temperaturas mais baixas devido a ação do plasticizante. O aumento observado pode ser associado a quantidade de cristalitos presentes, formados pela própria mobilidade ocasionada pelo maior conteúdo de plasticizante.

1.2.8 Análise Morfológica

A Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e a Microscopia Ótica foram empregadas no exame do grão de amido para se obter informações relativas ao tamanho, forma e distribuição de tamanho [Valdeirão;Jasson 1996] e no estudo da superfície e morfologia das superfícies dos amidos termoplásticos que foram submetidas à fratura frágil (em nitrogênio líquido).

As micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura e por Microscopia Ótica estão apresentadas nas Figuras 34 e 35. As ampliações foram selecionadas em função do tamanho, forma ou superfície dos grânulos. As menores ampliações ilustram a distribuição dos grânulos de amido, enquanto que as maiores ampliações evidenciam a forma e a superfície dos grânulos, permitindo uma observação mais detalhada.

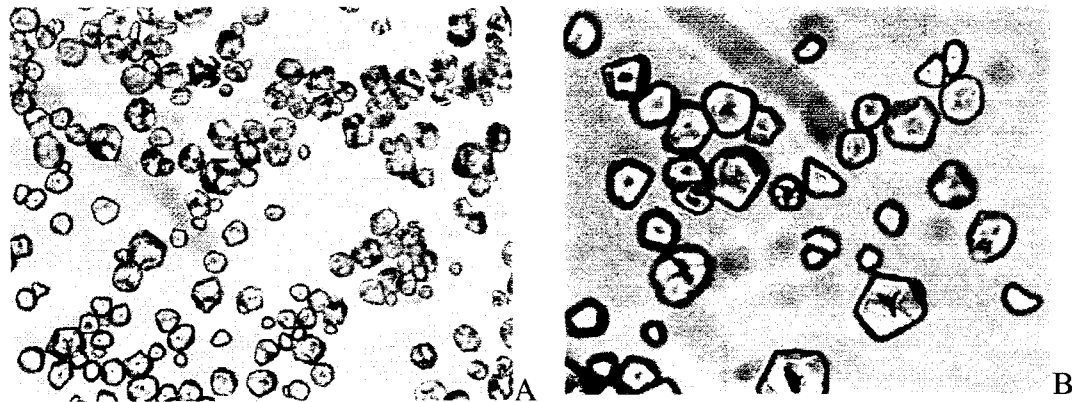


Figura 34. Micrografia ótica do amido de milho com aumento de 250x (A) e 400x (B)

Observando as micrografias pode-se perceber duas formas de apresentação do grânulo, uma mais circular e uniforme e outra mais poligonal e angular. Como relatado pela literatura [Wurzbeirg, 1997; Valdejão; Jason 1996; White, 1992] o amido de milho nativo é uma mistura de amido de endosperma farináceo e córneo que possui forma redonda quando pertence ao primeiro endosperma e possui forma poligonal usualmente com 4 ou 5 lados quando pertence ao endosperma córneo [White, 1992].

A Microscopia Eletrônica de Varredura também mostra a mistura de grânulos circulares e angulares, como observado através de Microscopia Ótica. A superfície do amido de milho é particularmente interessante, especialmente a impressão em forma de cratera que são causadas por corpos pressionando sobre o endosperma macio do grão quando do seu crescimento (Figura 35 D). De modo geral, a superfície dos grânulos mais esférico é mais regular e lisa, se comparada aos grânulos poligonais, que freqüentemente são entalhadas ou onduladas [White, 1982].

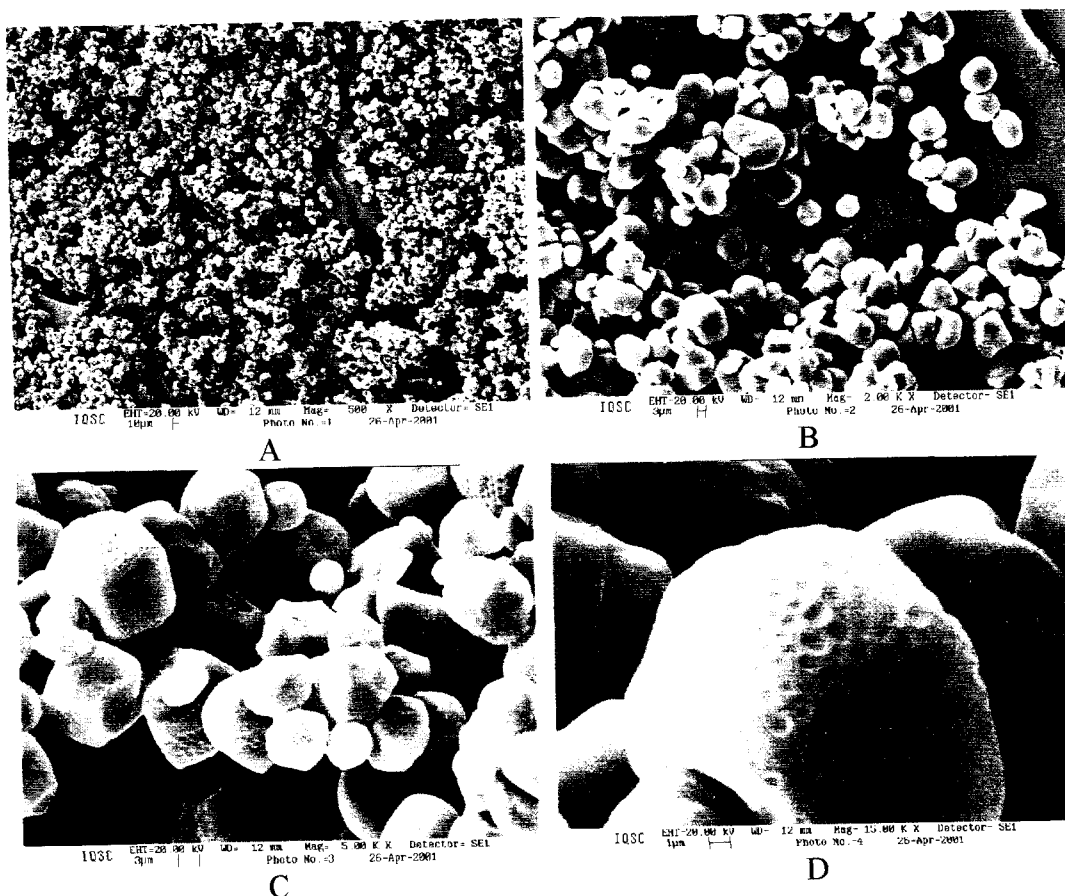


Figura 35. Micrografia obtida por SEM do amido de milho com magnificações de 500x (A), 2000x (B), 5000x (C) e 15000x (D)

A maioria dos grânulos possui tamanhos preponderantemente entre 8 e 15 μ m, com quantidade mais apreciável de grânulos com 13 μ m [Carvalho, 2002; Valdejão, Jason 1996].

As micrografias do amido plasticizado com os diversos plasticizantes estão apresentadas nas Figuras 36 a 40, com aumento de 2000 vezes. Percebe-se que as amostras de TPS plasticizadas com etilenoglicol (Figura 36) apresentam superfícies de fratura lisas, sem a presença de vazios visíveis, sendo que a fratura apresentou-se frágil. Também não se percebeu presença de grânulos ou material parcialmente desestruturado. O fundido termoplástico obtido a partir de etilenoglicol mostrou-se homogêneo.

Para o amido plasticizado com propilenoglicol 15% percebe-se que a superfície onde ocorreu a fratura mostrou-se homogênea com a presença de pequenas unidades de material parcialmente desestruturado (Figura 37B). A micrografia desta amostra também revela um padrão de fratura estratificada permeada por fratura frágil (Figura 37A). Os materiais plasticizados com 20 e 30% de propilenoglicol

mostraram homogeneidade completa. Isto possivelmente é resultante da quantidade de plasticizante, pois com o aumento da quantidade do mesmo na formulação ocorre uma melhoria da processabilidade, resultando assim num material mais homogêneo.

Percebe-se, também, que o material plasticizado com 15% de 1,4-butanodiol não se apresenta como uma massa homogênea (Figura 38A). Possui aspecto rugoso, resultante possivelmente da dificuldade do material escoar durante o processo de preparação no misturador intensivo e/ou durante a prensagem para confecção do corpo-de-prova. Outro fator que poderia resultar na dificuldade de escoamento deste material é a pequena quantidade do plasticizante empregado.

As amostras processadas com dietilenoglicol apresentaram-se homogêneas. A amostra plasticizada com 20% de dietilenoglicol apresentou pequenos pontos de material não perfeitamente desestruturado (Figura 39B). Este fato pode ocorrer, provavelmente, devido a quantidade correspondente a 20% de dietilenoglicol ser uma quantidade próxima ao limite entre a capacidade do dietilenoglicol promover ou não a plasticização.

O material plasticizado com sorbitol mostrou-se homogêneo e a superfície da fratura apresenta-se com aspecto estratificado, com ranhuras (Figura 40). Observa-se que a quantidade destas ranhuras aumenta com a quantidade do agente plasticizante empregado.

Deve-se notar que algumas micrografias apresentam figuras circulares na superfície dos corpos-de-prova observados. Estas formas são resultantes da incidência do feixe de elétrons sobre o material, degradando, assim, o amido termoplástico que é um material termicamente sensível, sua formação se dá após poucos segundos da incidência do feixe de elétrons.

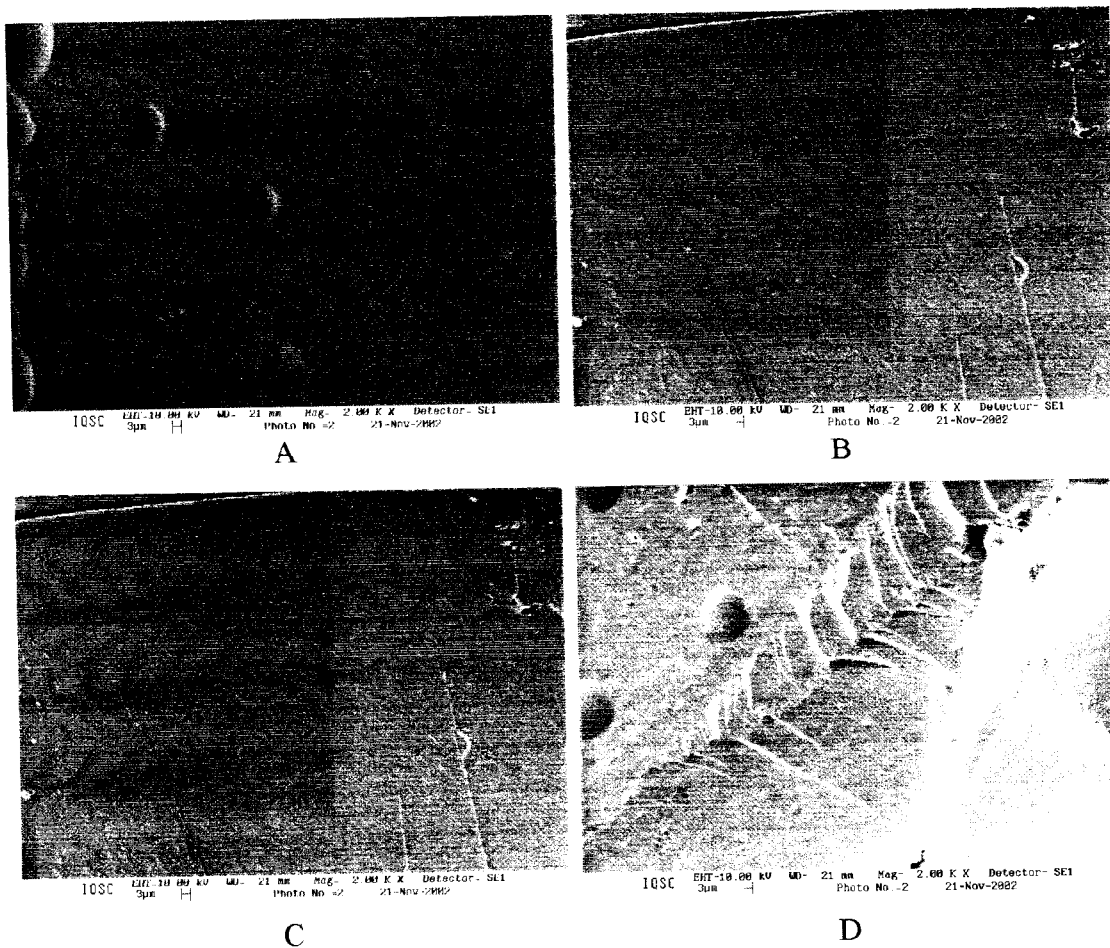


Figura 36. Micrografias obtidas por SEM da superfície de fratura frágil realizada em nitrogênio líquido dos TPS plasticizados com 15 (A), 20 (B), 30 (C) e 40% (D) de etilenoglicol com aumento de 2000 vezes.

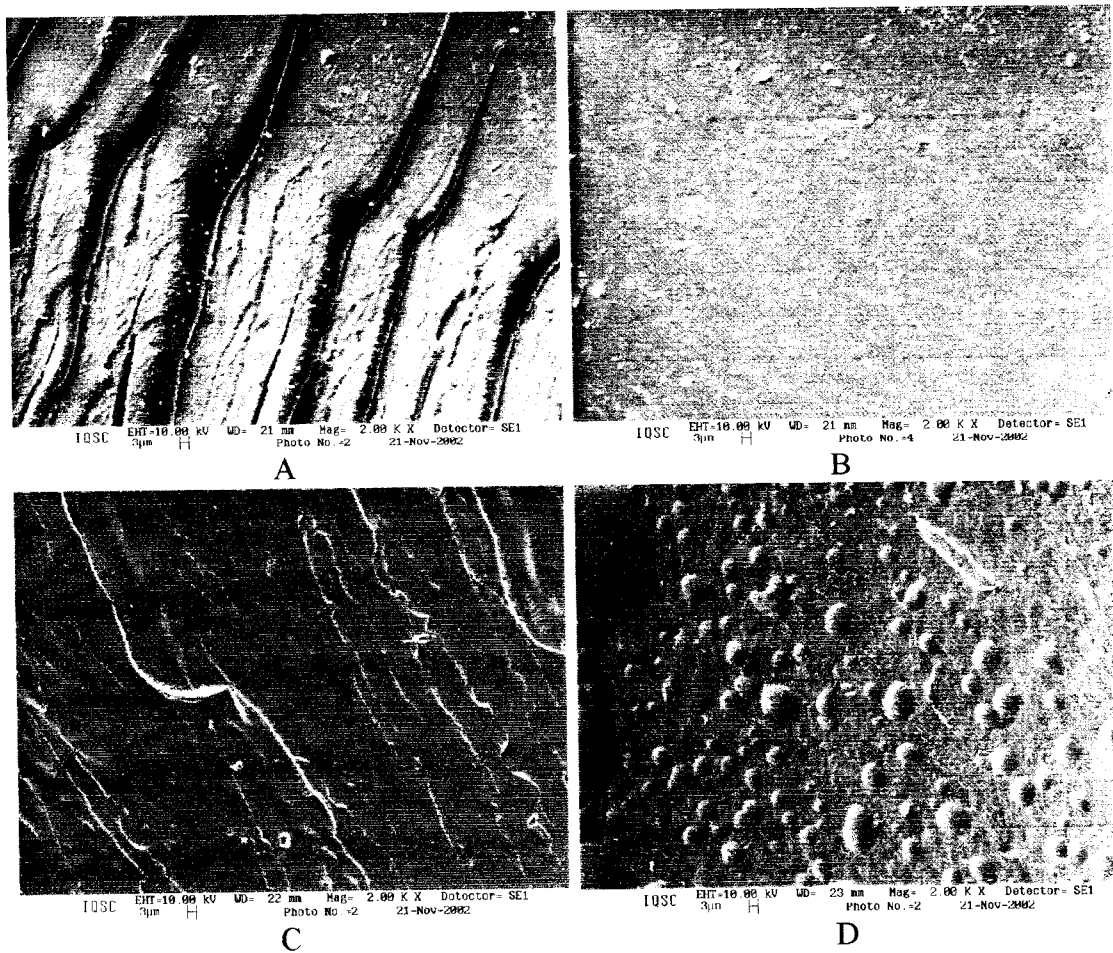


Figura 37. Micrografias obtidas por SEM da superfície de fratura frágil realizada em nitrogênio líquido dos TPS plasticizados com 15 (A e B), 20 (C) e 30% (D) de propilenoglicol com aumento de 2000 vezes.

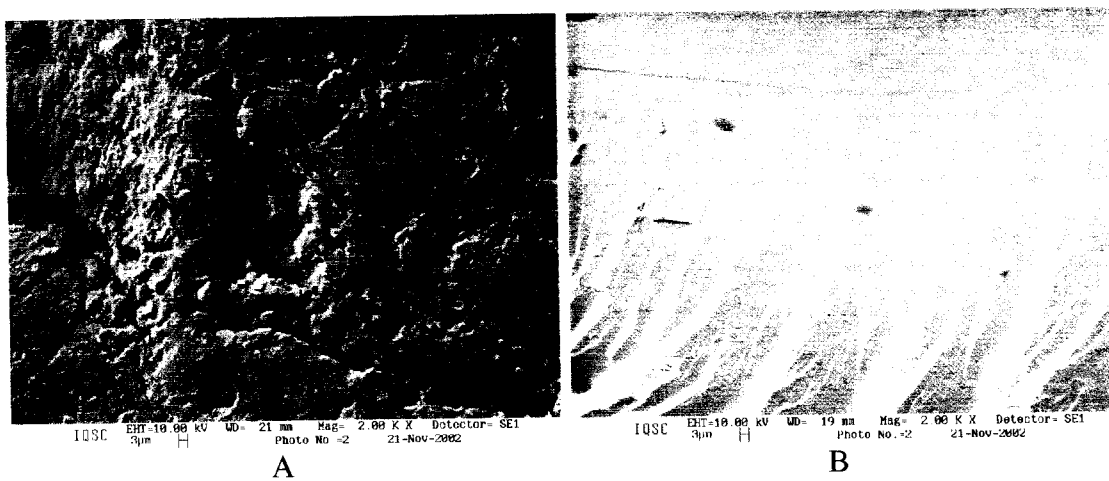


Figura 38. Micrografias obtidas por SEM da superfície de fratura frágil realizada em nitrogênio líquido dos TPS plasticizados com 15 (A) e 20% (B) de 1,4-butanodiol com aumento de 2000 vezes.

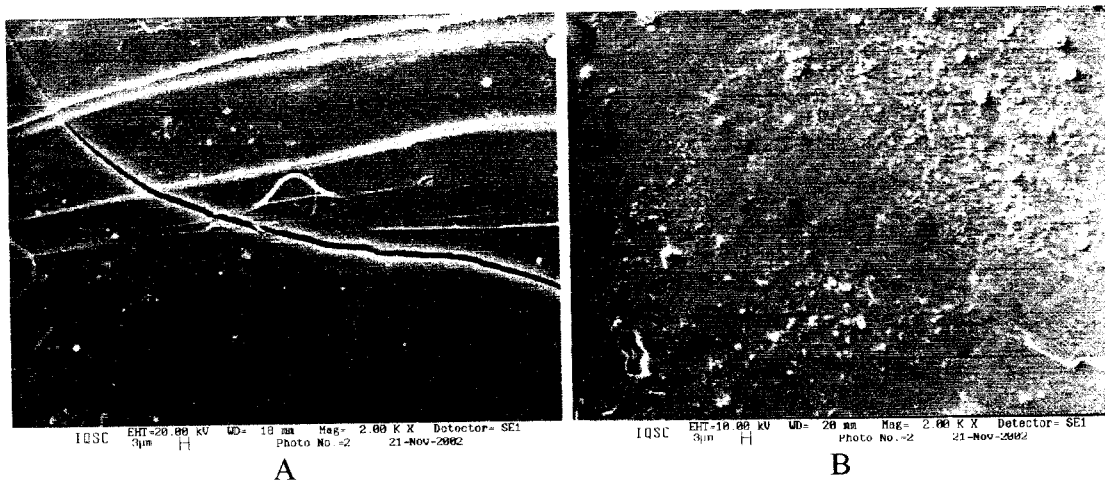


Figura 39. Micrografias obtidas por SEM da superfície de fratura frágil realizada em nitrogênio líquido dos TPS plasticizados com 15 (A) e 20% (B) de dietilenoglicol com aumento de 2000 vezes.

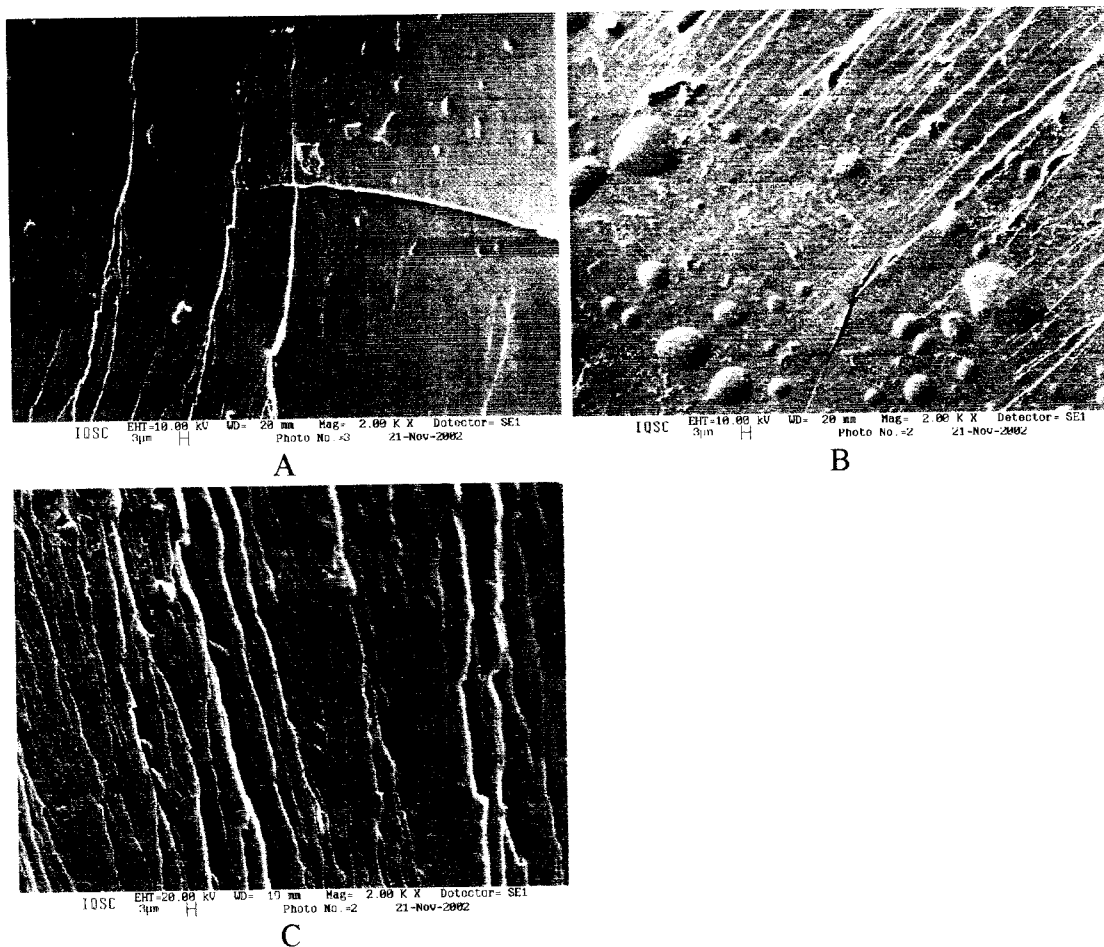


Figura 40. Micrografias obtidas por SEM da superfície de fratura frágil realizada em nitrogênio líquido dos TPS plasticizados com 15 (A), 20 (B) e 30% (C) de sorbitol com aumento de 2000 vezes.

ESTUDO DA PLASTICIZAÇÃO DO AMIDO VIA REAÇÃO QUÍMICA

A plasticização interna é aquela em que o amido sofre uma modificação química por reação com reagentes químicos.

2.1 CARACTERIZAÇÃO DOS AGENTES ISOCIANATOS

A caracterização dos reagentes empregados foi importante para se verificar a susceptibilidade das funções NCO, devido sua grande reatividade, e a qualidade dos produtos comerciais empregados neste estudo.

2.1.1 Análise por Espectroscopia na Região de Infravermelho

Os reagentes fenilisocianato, octadecilisocianato, tolueno di-isocianato (TDI), di-isocianato de isoforona (IPDI) e oligômero de poli-óxido de propileno tolueno di-isocianato (OPOPTD) foram caracterizados por espectroscopia na região de infravermelho para se verificar a pureza dos reagentes, além de possibilitar a confirmação da estrutura do OPOPTD.

Os espectros na região de infravermelho dos agentes isocianatos empregados neste trabalho estão apresentados no Anexo VII e na Tabela 18 estão apresentadas as principais bandas de absorção destes isocianatos.

Segundo relatos da literatura [Pouchert, 1985] as principais bandas de absorção características do fenilisocianato são a banda relativa à deformação axial da ligação CH em aromáticos, em 3067 e 3028 cm^{-1} ; a banda característica da ligação NCO, em 2277 cm^{-1} ; os harmônicos dos anéis aromáticos, entre 1943 e 1865 cm^{-1} ; a banda relativa à deformação do anel aromático, em 1598 cm^{-1} ; além da banda característica da deformação da ligação C=O, em 1719 cm^{-1} .

De acordo com Pouchert (1985) as principais bandas de absorção características do octadecilisocianato são: a banda relativa ao estiramento C-H do grupo CH_3 em 2924 cm^{-1} e a banda característica da ligação NCO em 2262 cm^{-1} .

Segundo Pouchert (1985) as principais bandas de absorção características do TDI (uma mistura de 2,4-tolueno e 2,6-tolueno di-isocianato) são: a banda relativa ao estiramento C-H do grupo CH_3 em 2938 cm^{-1} , a banda característica da ligação NCO em 2273 cm^{-1} , a banda em 1577 cm^{-1} , relativa à deformação do anel aromático e, 897 e 811 cm^{-1} , relativa à deformação CH aromático fora do plano. Para o IPDI

sua banda mais característica é a relativa ao estiramento NCO, em 2270cm^{-1} [Pouchert, 1985].

Tabela 18. Bandas de absorção na região de Infravermelho dos agentes isocianatos.

Bandas de absorção (cm^{-1})					
	Fenil Isocianato	Octadecil isocianato	TDI	IPDI	OPOPTD
I	---	---	3410	3423	3400
II	3067 /3028	----	---	---	---
III	---	2924	2938	2950	2970
IV	2277	2262	2273	2275	2260
V	1943 1865	---	---	---	---
VI	1719	---	1721	1720	1720
VII	1598	---	1577	---	1537 1450
VIII	---	1355	1370	1372	1370
IX	1107	---	1071	---	1100

- I. ligação NH da amina
- II. CH aromático
- III. estiramento CH alifático
- IV. estiramento do grupo NCO
- V. harmônicos em anel aromático
- VI. ligação C=O
- VII. deformação anel aromático
- VIII. deformação da ligação C-H
- IX. estiramento C-O

Os espectros obtidos apresentam-se similares àqueles representado por Pouchert (1985) em sua coletânea de espectros.

Nenhum dos espectros obtidos para os agentes isocianatos empregados mostrou banda significativa de absorção em 1720cm^{-1} , característica da deformação da ligação C=O, que poderiam evidenciar a ocorrência de reações de policondensação.

2.1.2 Dosagem das funções isocianatos [ASTM D2572]

A dosagem das funções isocianatos efetivas dos reagentes é de extrema importância nos cálculos para se determinar a quantidade de reagente empregado para a realização de uma reação. Como as funções isocianatos reagem com água formando ácido carbâmico; com o passar do tempo há a diminuição da quantidade das funções isocianatos efetivas do reagente, ocasionando assim mudanças nos rendimentos e/ou produtos das reações nas quais o isocianato participa.

A titulação para a determinação das funções isocianatos presentes no reagente foi realizada anteriormente ao preparo dos derivados enxertados e entrecruzados de amido para se considerar somente as funções isocianatos efetivas que poderiam participar das reações.

A Tabela 19 apresenta a porcentagem de funções isocianato calculada com base na massa molar, a porcentagem de funções isocianato calculada com base na titulação e o teor de funções isocianato dos compostos.

Tabela 19. Valores de porcentagens de funções isocianatos para os diferentes agentes isocianato empregados.

Reagente	Funções NCO (%) Calculado	Funções NCO (%) titulação	Teor de funções (%)
Fenilisocianato	35,3	33,6	95 ± 0,2
Octadecilisocianato	14,2	14,0	98 ± 0,2
TDI	48,2	45,4	94 ± 0,2
IPDI	37,8	35,5	94 ± 0,2
OPOPTD	5,2	4,9	94 ± 0,2

A partir dos dados expostos na Tabela 19 pode-se perceber que nenhum dos agentes isocianatos empregados apresentou significativa perda de funções NCO devido reações de policondensação ou com água.

2.1.3 Estudo qualitativo da reação das funções NCO expostas à umidade ambiente

É bem conhecida a reação dos grupos NCO com água (Figura 10), pois a função isocianato é muito reativa e pode reagir com a água presente no ar ou presente na própria amostra. Este ataque progressivo diminui a efetividade dos reagentes e com isso tem-se a necessidade de se conhecer a estabilidade destes compostos frente à água presente no ambiente.

Realizou-se, portanto, o acompanhamento, via espectroscopia na região de infravermelho, da banda em 2200 cm^{-1} que é relativa à função NCO livre. Realizaram-se medidas de tempos em tempos e verificou-se a diminuição do pico mencionado.

O fenilisocianato (exposto a 57% ur a 25°C) apresentou considerável diminuição de funções NCO após 6 horas, sendo que as todas as funções reagiram após 60 horas de exposição.

O octadecilisocianato mostrou-se mais estável quanto às suas funções isocianatos. Percebe-se que somente após 120 horas as funções isocianato livres diminuíram consideravelmente quando expostas à umidade ambiente de aproximadamente 35% a 23°C. Após 240 horas todas as funções isocianatos do reagente octadecilisocianato haviam reagido.

O TDI (exposto a 57% ur a 25°C) apresentou diminuição da banda relativa às funções NCO livre após 6 horas de exposição, enquanto que após 72 horas todas as funções NCO haviam reagido. O IPDI mostrou estabilidade semelhante ao TDI.

O OPOPTD (exposto a 43% ur a 24°C) apresentou diminuição considerável das funções NCO após 9 horas de exposição. Após 30 horas todas as funções NCO do OPOPTD haviam reagido.

A classificação dos reagentes quanto à estabilidade foi OPOPTD < fenilisosianato < TDI/IPDI < octadecilisocianato.

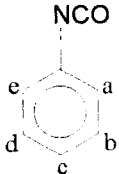
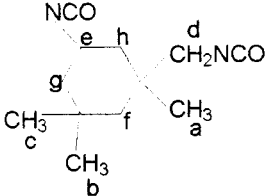
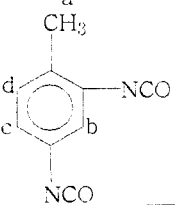
Este estudo pode fornecer informações sobre a estabilidade das funções isocianato frente à umidade ambiente, o que possibilitou a realização das reações de entrecruzamento e enxertia sem a utilização de câmara seca, apenas em ambiente com fluxo de nitrogênio.

2.1.4 Análise por Ressonância Magnética Nuclear de Próton

A análise por Ressonância Magnética Nuclear de Próton (^1H NMR) possibilitou a verificação da pureza dos reagentes utilizados. Os espectros dos reagentes fenilisosianato, octadecilisocianato, IPDI e TDI obtidos por ^1H NMR estão apresentados nas Figuras do Anexo VII.

Na Tabela 20 estão apresentadas as posições das bandas mais significativas dos isocianatos empregados.

Tabela 20. Posições e designações do espectro de ^1H MNR dos reagentes isocianatos.

estrutura	δ (ppm)							
	a	b	c	d	e	f	g	h
	6,9 a 7,43 (3,0)							
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{15}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NCO}$	0,88 (3,0)	1,26 (30,0)	1,5 (2,7)	3,2 (1,8)				
	0,9 a 1,1 (9,1)			3,5 (2,0)	4,7 (1,0)	1,2 a 1,1 (2,0)	1,5 a 1,7 (3,9)	
	2,3 (3,0)	7 a 6,7 (3,0)						
OPOPTD (Figura 41)	1,03 (33,2)	1,9 (2,0)	3,3 a 3,6 (36,1)		7,2 (3,0)			

Os valores entre parênteses se referem à área relativa

A partir da interpretação do espectro de ^1H NMR e Infravermelho do OPOPTD, chegou-se a estrutura proposta para o composto, que está apresentada na Figura 41. Pelo emprego dos valores de área obtidos nos espectros de ^1H NMR, o número de meros de unidades de óxido de propileno foi estimado como sendo 22 e, como conseqüência à massa molar da fórmula proposta para o OPOPTD é igual a $1,642 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

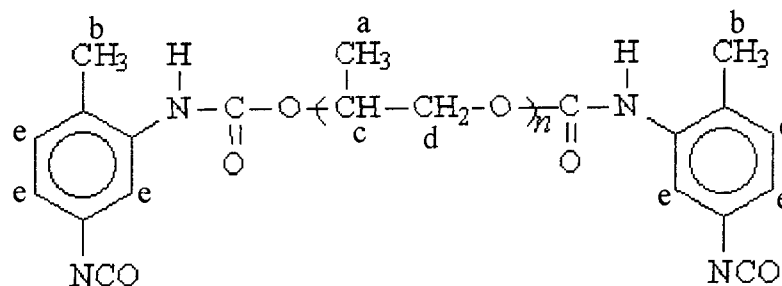


Figura 41. Estrutura proposta para o OPOPTD, com $n=22$.

2.2 ESTUDO DA PLASTICIZAÇÃO VIA REAÇÃO DE ENXERTIA

2.2.1 Preparação do derivado enxertado com fenilisocianato

A realização da reação de enxertia com fenilisocianato em diferentes solventes possibilitou determinar quais os solventes mais adequados à preparação do derivado enxertado. Analisando-se as bandas referentes ao NCO dos espectros na região de infravermelho das amostras após o término da reação, percebeu-se que o melhor solvente foi o DMSO, possivelmente devido ao fato do solvente ser capaz de promover o intumescimento do amido e a acessibilidade às hidroxilas ser maior quando comparada com os outros solventes utilizados. O diclorometano e a dimetil acetamida não permitiram a conversão do amido em seu derivado enxertado. Este fato pode ser resultado da pequena capacidade de intumescimento dos grânulos de amido, o que provoca uma dificuldade de acessibilidade do reagente.

As reações de enxertia processadas utilizando-se como solvente o DMSO demonstraram indícios de conversão no material enxertado logo após 4 horas de reação, estando completa após cerca de 12 horas de reação. O produto apresentou-se como um pó branco fino, e o ganho de massa determinado foi de 66%, com 29% de porcentagem de hidroxilas reagidas para formar ligação uretana.

2.2.2 Preparação do amido enxertado com octadecilisocianato

As reações de enxertia processadas utilizando-se como solvente o DMSO demonstraram indícios de conversão no material enxertado logo após 3 horas de reação, estando completa após cerca de 12 horas de reação. A conversão ocorreu para as reações realizadas tanto em meio homogêneo, em DMSO e com aquecimento para a desestruturação dos grânulos de amido, quanto em meio heterogêneo, também em DMSO apenas com agitação a temperatura ambiente.

O produto obtido apresentou-se como uma massa branca consistente. O ganho de massa para a reação processada em meio heterogêneo foi de 93%, enquanto para a reação processada em meio homogêneo apresentou-se maior, com valor de 128%, com 17% e 23% de porcentagem de hidroxilas reagidas para formarem ligações uretanas em reações em meio heterogêneo e homogêneo, respectivamente.

2.3 CARACTERIZAÇÃO DO AMIDO ENXERTADO

2.3.1 Verificação da Conversão do Amido em Derivados Enxertados

O amido e os produtos enxertados foram caracterizados por Espectroscopia na região de Infravermelho com o objetivo de verificar a conversão do amido em seus derivados enxertados.

As bandas de absorção atribuídas à presença de grupos hidroxilas (de 3400 a 3450 cm^{-1}), ao estiramento da ligação C-H (2880 a 2900 cm^{-1}) e a banda correspondente à deformação axial assimétrica da ligação éter (1150-1085 cm^{-1}) são as principais bandas observadas para o amido. O espectro na região de infravermelho para o amido apresenta-se similar ao espectro de amido solúvel catalogado por Pouchert (1985) no The Aldrich Library of FT-IR Spectra e por Mani et al. (1998) que descrevem o espectro do amido puro com banda alargada na região dos 3400 cm^{-1} , relativa às hidroxilas do amido. Descrevem ainda a ausência de bandas características na região entre 2600 e 1800 cm^{-1} . Rindlav et al. (1997), em estudos com amido de batata classificam os picos que estão presentes entre 1400 e 800 cm^{-1} como derivados do estiramento C-O.

A análise na região de infravermelho confirmou a conversão do amido em seu derivado enxertado com fenilisocianato pelo aparecimento de bandas características de aromáticos, como as de deformação do anel aromático, em 1593 cm^{-1} , as de deformações axiais da ligação C-H aromático, em 3039 cm^{-1} e as de deformação angular C-H aromático fora do plano, em 753 e 687 cm^{-1} . Também, são evidências da conversão, a banda relativa à ligação NH de uretanas, em 3316 cm^{-1} , e bandas representativas da deformação da ligação C=O de uretanas, em 1710 cm^{-1} [Da Róz, 2000; Trejo-O'Reilly et al. 1997].

Na Figura 42 estão apresentados os espectros na região de infravermelho para o amido *in natura* e para seus derivados enxertados com octadecilisocianato em meio homogêneo e heterogêneo e com fenilisocianato.

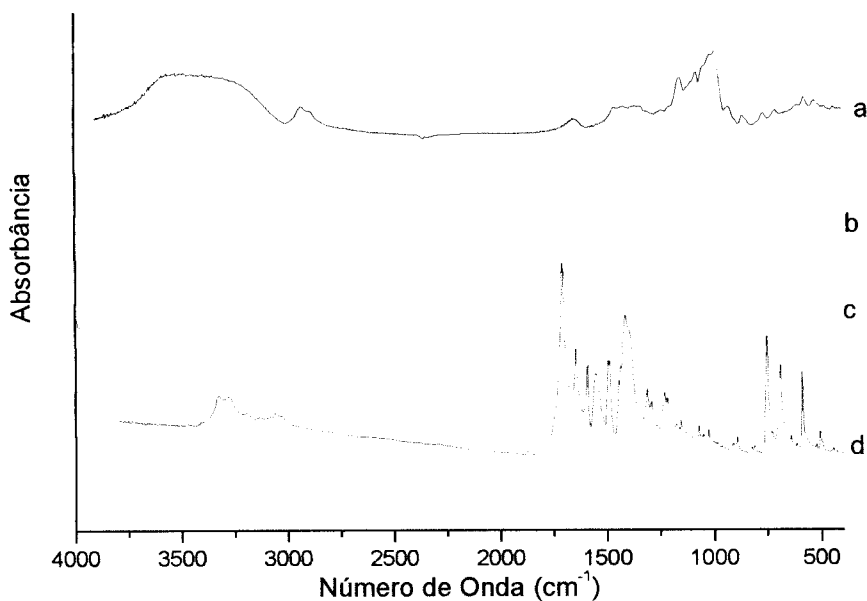


Figura 42. Espectro na região de Infravermelho do amido *in natura* (a), do amido enxertado com octadecilisocianato obtido em meio homogêneo (b), em meio heterogêneo (c) e com fenilisocianato (d).

As amostras de amido enxertadas com o reagente octadecilisocianato, realizadas tanto em meio homogêneo quanto em meio heterogêneo, utilizando o solvente DMSO, apresentaram pico em 1730 cm^{-1} , referente às ligações uretanas e o pico das cadeias alifáticas em 2848 e 2918 cm^{-1} , o que confirma a conversão do amido *in natura* no seu derivado enxertado.

Na observação da Figura 42 percebe-se que o meio empregado na obtenção do derivado enxertado é decisivo na conversão do amido em seu derivado enxertado. Utilizando-se DMSO foi possível obter o produto enxertado tanto na realização da reação em meio homogêneo quanto heterogêneo.

2.3.2 Análise da Estabilidade Térmica

A análise por termogravimetria (TG) foi empregada para se avaliar a estabilidade térmica do amido e dos derivados enxertados, visando conhecer a temperatura de degradação destes novos derivados. As curvas TG do amido enxertado com octadecilisocianato, fenilisocianato e do amido estão mostrados na Figura 43.

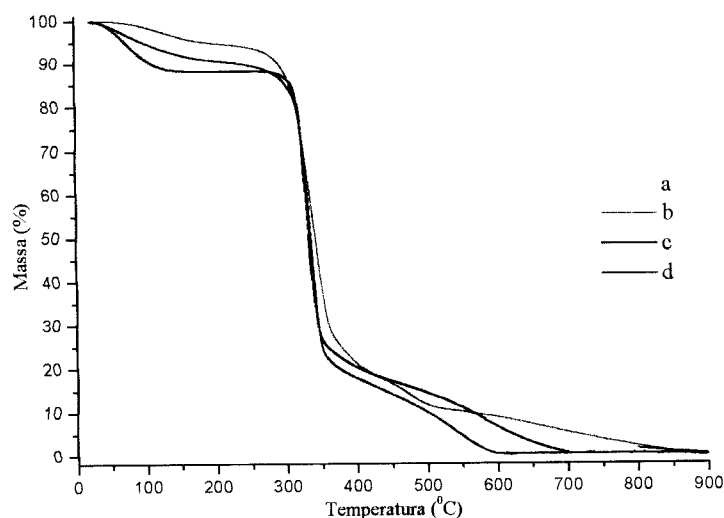


Figura 43. Curvas TG do amido *in natura* (c), dos amidos enxertados com octadecilisocianato em meio homogêneo (a) e heterogêneo (b) e enxertado com fenilisocianato (d).

A análise mostrou que o amido enxertado com fenilisocianato apresenta dois patamares de perda de massa devido à degradação da amostra. O primeiro possui *onset* em 312°C e *endset* em 349°C, o segundo patamar apresenta *onset* em 490°C e *endset* em 594°C. Ambos patamares apresentam-se de forma acentuada, com perda de massa máxima de 99% a 800°C. Diferentemente do amido, que possui perda de massa de 11% devido à eliminação de água contida na amostra em torno dos 100°C, seu derivado apresentou-se mais hidrofóbico, pois apresentou pequena perda de massa antes dos 200°C.

O derivado enxertado com fenilisocianato apresentou estabilidade térmica semelhante à do amido de partida, apenas apresentando uma menor quantidade de perda de massa referente à presença de água.

A análise termogravimétrica revelou que tanto o produto da reação do amido com octadecilisocianato obtido em meio homogêneo quanto o obtido em meio heterogêneo possuem curvas termogravimétricas semelhantes, com temperatura de início de degradação, *onset* e *endset* com valores similares, o que evidencia que o meio, homogêneo ou heterogêneo, afeta o rendimento mas não influencia de maneira significativa às propriedades dos produtos.

Os derivados enxertados com octadecilisocianato apresentaram-se mais hidrofóbicos que o amido *in natura*, apesar de apresentarem estabilidade térmica ligeiramente menor. As temperaturas de *onset* entre o amido e o amido enxertado

com octadecilisocianato não variam significativamente, mas as temperaturas de início de degradação variam em torno de 40°C. Na Tabela 21 estão expostos os resultados de perda de massa, início da temperatura de decomposição (T_i), *endset* e *onset* das curvas TG das amostras de amido *in natura* e do amido enxertado com octadecilisocianato (amido/octadecilNCO) e fenilisocianato (amido/fenilisocianato).

Tabela 21. Resultados de análise termogravimétrica.

Amostra	T_i (°C)	<i>Onset</i> (°C)	<i>Endset</i> (°C)	Perda de massa (%) até 800°C
Amido	270	311	349	88
Amido/fenilisocianato	229	312	348	90
Amido/octadecilNCO meio homogêneo	224	310	355	95
Amido/octadecilNCO meio heterogêneo	225	304	359	98

2.3.3 Análise do Comportamento Térmico

A análise por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foi utilizada na caracterização das amostras enxertadas para se estudar os eventos térmicos que ocorrem nestes materiais. Nas curvas DSC não foram detectadas, em nenhuma das amostras, mudanças que pudessem sugerir presença de temperatura de transição vítrea.

2.3.4 Análise Morfológica

A análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) revelou que a estrutura inicial de grânulo foi completamente perdida, apresentando característica de material totalmente desestruturado, mesmo sem ter sido submetido a nenhum processo mecânico ou térmico de desestruturação granular, a não ser a própria reação. A Figura 44 mostra o aspecto do amido enxertado com fenilisocianato.

As micrografias mostram que o amido enxertado com fenilisocianato apresentou-se completamente desestruturado, como uma massa não contínua, em forma de espuma e totalmente amorfa.

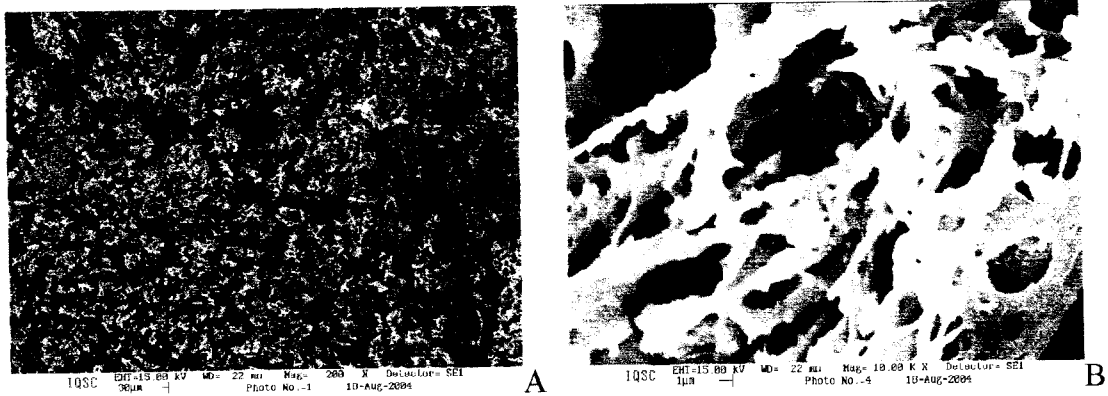


Figura 44. Micrografias obtidas por SEM mostrando a superfície do amido enxertado com fenilisocianato com 200 (A) e 10.000 vezes de aumento (B).

As micrografias dos derivados enxertados com octadecilisocianato, obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura, em meio homogêneo e heterogêneo, estão apresentadas nas Figuras 45 e 46, respectivamente.

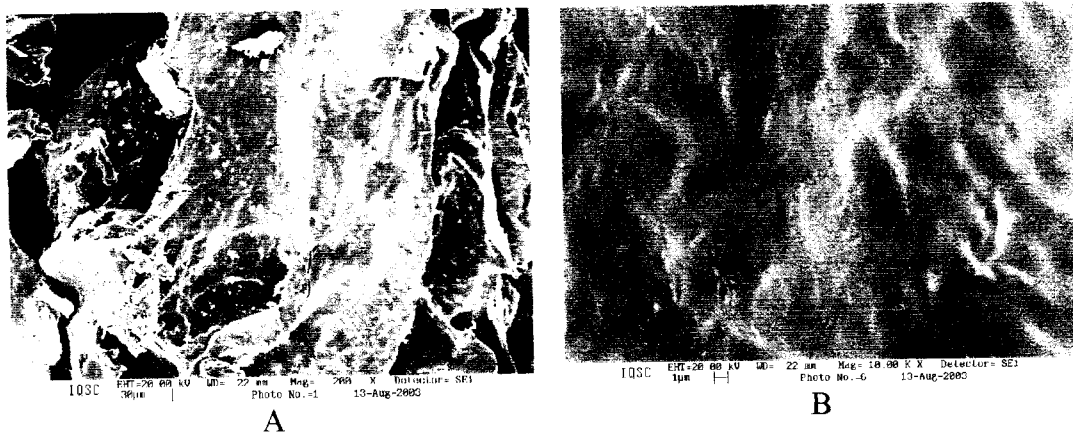


Figura 45. Micrografias obtidas por SEM mostrando a superfície do amido enxertado com octadecilisocianato em meio homogêneo com 200 (A) e 10.000 vezes de aumento (B).

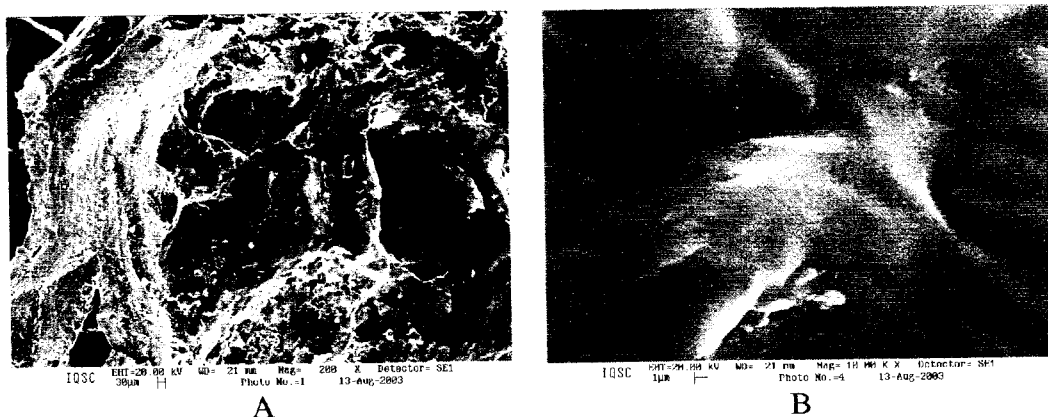


Figura 46. Micrografias obtidas por SEM mostrando a superfície do amido enxertado com octadecilisocianato em meio heterogêneo com 200 (A) e 10.000 vezes de aumento (B).

Em observação as Figuras 45 e 46 percebe-se que ocorreu total desestruturação dos grânulos de amido, com a formação de um material totalmente amorfo. Comparando-se as micrografias 45B e 46B, percebe-se que não há diferenças entre os produtos obtidos quanto à maneira de preparação dos derivados, se em meio homogêneo ou heterogêneo, respectivamente. Outro fator relevante é a ausência de degradação provocada pelo feixe de elétrons incidente quando da realização das micrografias. Em observação de grânulos de amido *in natura*, com uma incidência de feixe suficiente para a realização de ampliações da ordem de 10.000 vezes já se inicia um processo de degradação dos grânulos.

2.3.5 Análise de Cristalinidade

As amostras enxertadas foram analisadas utilizando-se a técnica de difração de Raios X para se determinar as mudanças de cristalinidade após a reação de enxertia.

Esta análise mostrou outra evidência que a reação de enxertia foi efetiva: mudança da cristalinidade dos derivados enxertados quando comparado com o amido de partida. Na Figura 47 estão mostrados os difratogramas do amido e dos seus derivados enxertados.

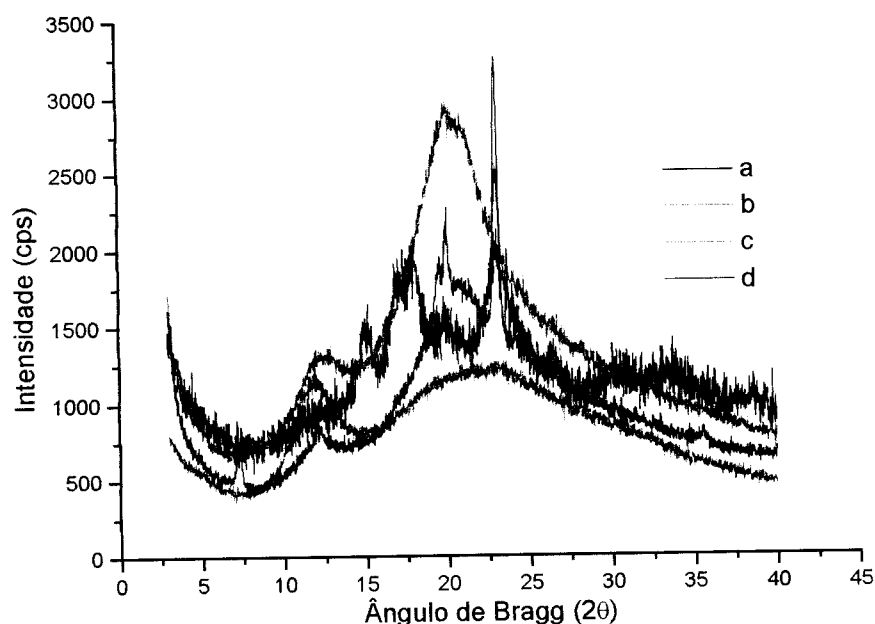


Figura 47. Difratogramas obtidos por Raios X do amido *in natura* (a), do amido enxertado com fenilisocianato (b), do amido enxertado com octadecilisocianato em meio homogêneo (c) e meio heterogêneo (d).

Os difratogramas de Raios X de todos os derivados enxertados apresentaram-se essencialmente não cristalinos, diferentemente do amido *in natura* que apresenta índice de cristalinidade de 0,48 com bandas de difração do amido do tipo A, como é o caso de amido de cereais. A reação de enxertia do amido tornou o material não cristalino, o que mostra que as estruturas cristalinas do amido foram perdidas, resultado da reação entre as hidroxilas do amido e as funções isocianatos do reagente. Apenas o amido enxertado com octadecilisocianato em meio heterogêneo apresentou algum padrão cristalográfico, cuja origem ainda não foi determinada.

2.3.6 Análise de Absorção de Água

Os derivados enxertados foram, também, caracterizados via ensaios de absorção de água com o intuito de se verificar a capacidade de absorção de água verificando-se o grau de hidrofobização propiciada pela modificação química.

Após as reações de enxertia, verificou-se que além da não solubilização dos mesmos em água, também ocorreu uma diminuição da água absorvida quando as amostras enxertadas ficaram expostas a ambientes de umidade relativa controlados. A Tabela 22 apresenta aos valores de absorção de água em ambiente de umidade relativa controlada para o amido e seus derivados enxertados.

Tabela 22. Valores de absorção de água para o amido *in natura* e seus derivados enxertados.

Produto	Umidade relativa		
	43%	53%	75%
Amido	7,5	11,8	12,8
Amido/fenilisocianato	4,2	8,4	9,7
Amido/octadecilisocianato Meio heterogêneo	4,5	4,7	5,3
Amido/octadecilisocianato Meio homogêneo	4,3	4,5	5,0

Ocorreu menor hidrofobização do derivado enxertado com octadecilisocianato, tanto em meio heterogêneo como homogêneo, quando comparado com o amido enxertado com fenilisocianato.

Todos os derivados enxertados apresentaram menores valores de absorção de água se comparado com o amido de partida, mostrando que os

tratamentos de enxertia promovem uma certa hidrofobização do amido, resultado da diminuição dos grupos hidroxilas (que reagiram) e também em consequência do caráter hidrofóbico dos isocianatos empregados. Assim, o produto preparado com octadecilisocianato em meio homogêneo mostrou maior hidrofobização. Portanto, estes derivados enxertados podem ser aplicados onde o caráter hidrofóbico seja requerido.

2.4 ESTUDO DA PREPARAÇÃO DE DERIVADOS VIA REAÇÃO DE ENTRECruzAMENTO

2.4.1 Preparação do amido entrecruzado empregando-se TDI

A reação utilizando-se o reagente TDI processou-se de maneira efetiva, sendo que após 5 horas de reação, o material já apresentou modificação significativa. O produto obtido apresentou-se compacto, rígido, duro, com alguma fragilidade e de coloração amarelada. O ganho de massa para esta reação foi de 411% com 100% de porcentagem de hidroxilas reagidas para formar ligação uretana.

2.4.2 Preparação do amido entrecruzado empregando-se IPDI

A reação empregando-se o reagente IPDI processou-se após 15 horas de reação. O produto obtido apresentou-se na forma de pó branco, fino, com algumas regiões de aglomerado. O ganho de massa para esta reação foi de 112%, com 27% de porcentagem de hidroxilas reagidas para formar ligação uretana.

2.4.3 Preparação do amido entrecruzado empregando-se OPOPTD

Os produtos foram obtidos com diferentes quantidades de reagente, para se conseguir materiais com diferentes quantidades de hidroxilas reagidas. Os produtos apresentaram-se com aspecto de um novo material, conciso, amarelo, flexível e com características elastoméricas. O ganho de massa e a porcentagem de hidroxilas reagidas para as reações estão apresentados na Tabela 23.

Tabela 23. Ganho de massa das reações com OPOPTD.

[NCO]/[OH]	Ganho de massa %	Hidroxilas reagidas (%)
0,25	49	2
0,50	1000	34
0,63	1715	43
0,75	1723	61
1,00	2169	99

2.5 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS ENTRECruzADOS

2.5.1 Verificação da Conversão do Amido em Derivados Entrecruzados

O amido e os produtos entrecruzados foram caracterizados por Espectroscopia na região de Infravermelho com o objetivo de verificar a conversão do amido em seus derivados entrecruzados.

Os espectros na região de infravermelho dos derivados entrecruzados mostram que após a reação de entrecruzamento, houve a diminuição da intensidade da banda relativa aos grupos hidroxilas (3400 cm^{-1}), indicando a presença de substituição dos referidos grupos. Além da diminuição da banda relativa ao grupo hidroxila, os espectros no infravermelho dos derivados entrecruzados apresentaram dois distintos novos picos próximos aos 3316 e 1710 cm^{-1} , correspondendo aos estiramentos NH e C=O de uretanas, respectivamente. A análise na região de infravermelho confirmou, portanto, a conversão do amido em seus derivados entrecruzados. Além das bandas relativas as uretanas, os derivados obtidos pela reação com TDI e OPOPTD apresentaram bandas relativas a aromáticos, próximo aos 1537 e 1450 cm^{-1} relativa à presença de anel benzênico tri-substituído.

A Figura 48 apresenta os espectros na região de infravermelho do amido *in natura* e de seus derivados entrecruzados com TDI, IPDI e OPOPTD.

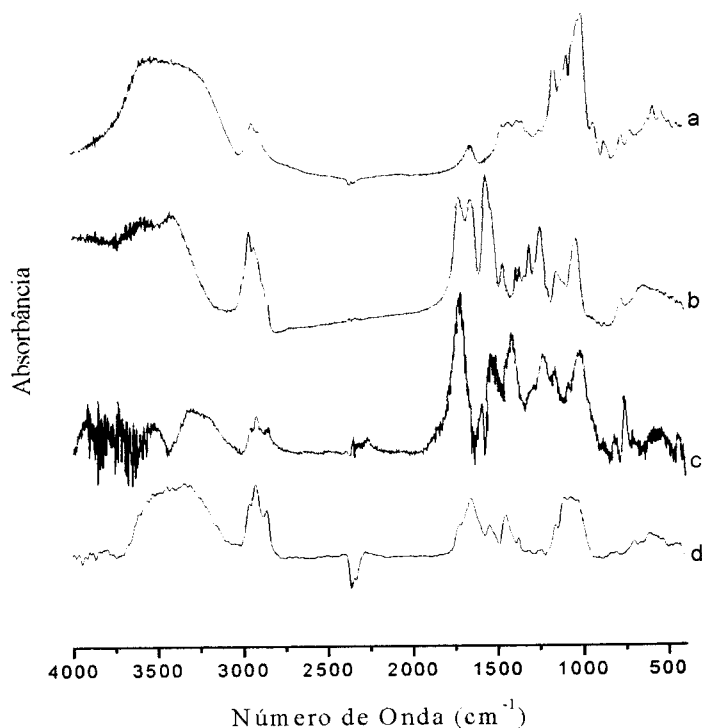


Figura 48. Espectros na região de Infravermelho do amido *in natura* (a) e de seus derivados entrecruzados com IPDI (b), TDI (c) e OPOPTD 99%(d).

2.5.2 Análise da Solubilidade, do Intumescimento e da Absorção de Água

Os derivados entrecruzados foram submetidos a imersão em DMSO e THF com o intuito de se verificar possível solubilização e o grau de intumescimento dos amidos entrecruzados. Os derivados foram também caracterizados via ensaios de absorção de água com o intuito de se verificar a capacidade de absorção de água verificando-se o grau de hidrofobização propiciada pela modificação química.

Uma das características de polímeros entrecruzados é apresentar-se insolúvel e possuir a capacidade de intumescimento quando o polímero está em contato com determinados solventes. Este intumescimento possui grau variado em função da extensão do entrecruzamento.

Foram realizados, com os materiais de partida e os derivados, testes de resistência à ação de solventes. Utilizaram-se como solventes o dimetil sulfóxido, DMSO, sob aquecimento e o tetraidrofurano, THF. O amido nativo é solúvel em DMSO sob aquecimento, enquanto os reagentes TDI, IPDI e OPOPTD, são solúveis em THF a temperatura ambiente.

O derivado entrecruzado com TDI não apresentou nenhum tipo de solubilização quando imerso em THF, evidenciando a sua resistência à ação deste

solvente. Nas Figuras 49 e 50 estão apresentadas fotos do derivado entrecruzado com TDI antes e após permanência em THF e DMSO, respectivamente.

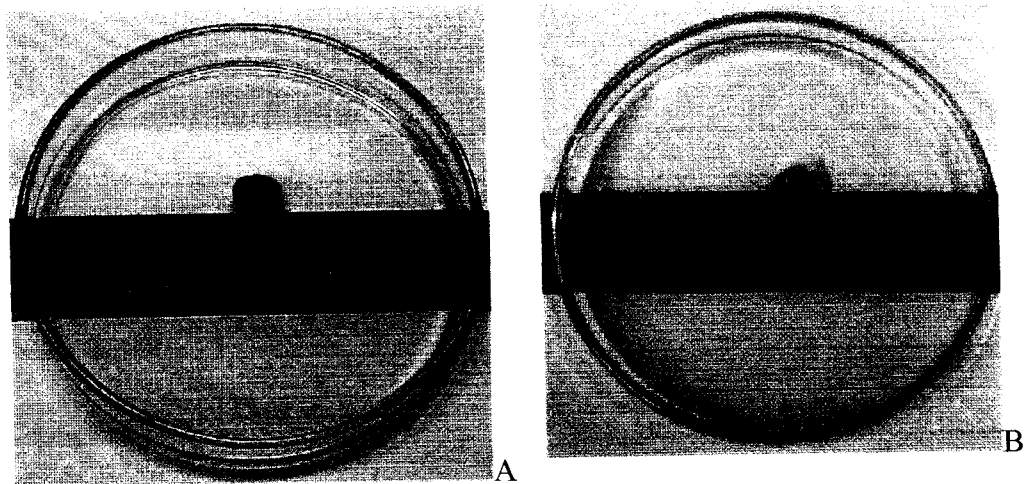


Figura 49. Fotos mostrando o amido entrecruzado com TDI antes (A) e após permanecer em THF (B).

Percebe-se, observando-se as fotos apresentadas na Figura 49, que antes de ser mergulhada em THF (Figura 49A), a amostra possuía aproximadamente 0,9 cm de comprimento. Após permanecer 17 horas em THF, a amostra apresentou comprimento de aproximadamente 1,1 cm (Figura 49B). Não se percebeu qualquer dissolução do material entrecruzado, já que o solvente onde a amostra foi colocada não apresentou nenhuma mudança. Após o período de submissão da amostra ao THF, o produto entrecruzado com TDI apresentou uma absorção que resultou num aumento de 1,4 vezes a sua própria massa.

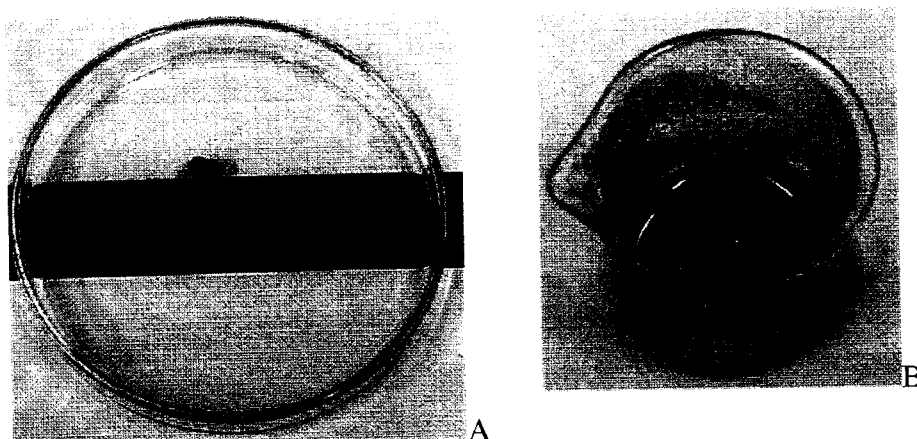


Figura 50. Fotos mostrando a amido entrecruzado com TDI antes (A) e após permanecer em DMSO (B).

A amostra exposta a DMSO (Figura 50) apresentou desfragmentação. Antes de se colocar a amostra em contato com o DMSO (Figura 50A) a mesma apresentava aproximadamente 1 cm de comprimento. Após permanecer 2 horas em DMSO a 100°C e 17 horas em DMSO a temperatura ambiente, a amostra apresentou-se como um sólido em forma de pó ou grumos, cor marrom claro e o solvente DMSO também apresentou mudança de coloração (marrom escuro).

Para se analisar se ocorreu solubilização, o solvente após permanência do derivado entrecruzado, foi filtrado e procedeu-se à adição de excesso de acetona para promover precipitação de quaisquer materiais solúveis, nenhuma precipitação foi observada.

Uma alíquota do filtrado e do solvente foram analisadas no infravermelho (Figura 51) e ambas alíquotas mostraram-se essencialmente semelhantes, o que evidenciou que ocorreu uma desfragmentação, um rompimento físico do material sólido obtido, mas não houve solubilização, o que demonstra diretamente que o derivado apresenta-se completamente reticulado, apesar de poder sofrer desfragmentação.

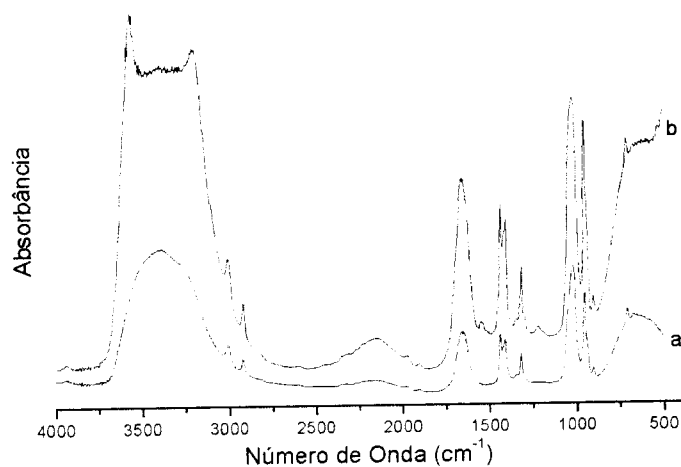


Figura 51. Espectro na região de Infravermelho do solvente DMSO (a) e do solvente DMSO após permanecer em contato com o derivado entrecruzado com TDI (b).

Nas Figuras 52 e 53 estão apresentadas fotos do derivado entrecruzado com IPDI antes e após permanência em DMSO e THF, respectivamente. O derivado entrecruzado com IPDI também não apresentou nenhum tipo de solubilização nos

solventes utilizados, evidenciando a sua resistência à ação destes solventes. Este derivado entrecruzado apresentou variado grau de intumescimento, dependendo do solvente empregado.

A amostra entrecruzada com IPDI exposta ao THF (Figura 52) apresentou menor grau de intumescimento em THF, e ainda apresentou desfragmentação após a permanência em THF (Figura 52B), o que impossibilitou a medida de comprimento da amostra. Antes de se colocar a amostra em contato com o THF (Figura 52A) a mesma apresentava aproximadamente 0,6 cm de comprimento. Após 17 horas em contato com o THF, a amostra apresentou absorção do solvente numa razão de 1,5 vezes a sua própria massa. O derivado entrecruzado com IPDI apresentou maior grau de intumescimento quando em contato com o solvente DMSO.

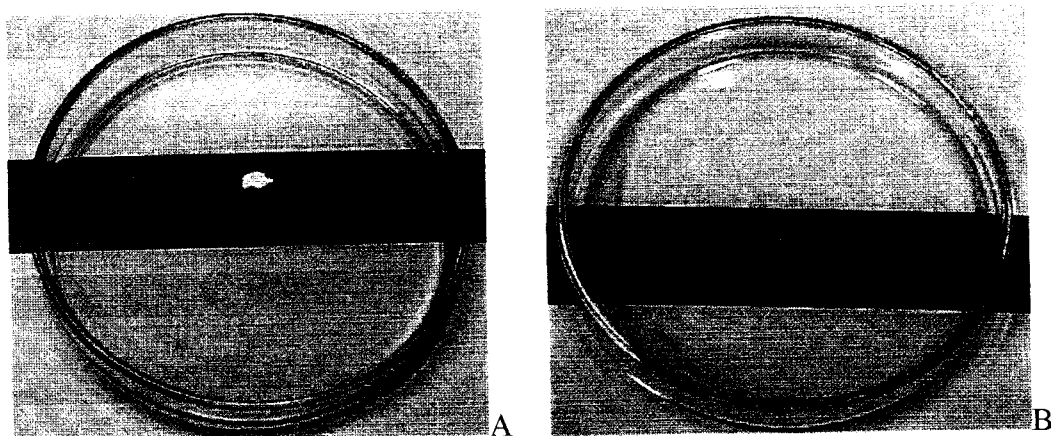


Figura 52. Fotos mostrando a amido entrecruzado com IPDI antes (A) e após permanecer em DMSO (B).

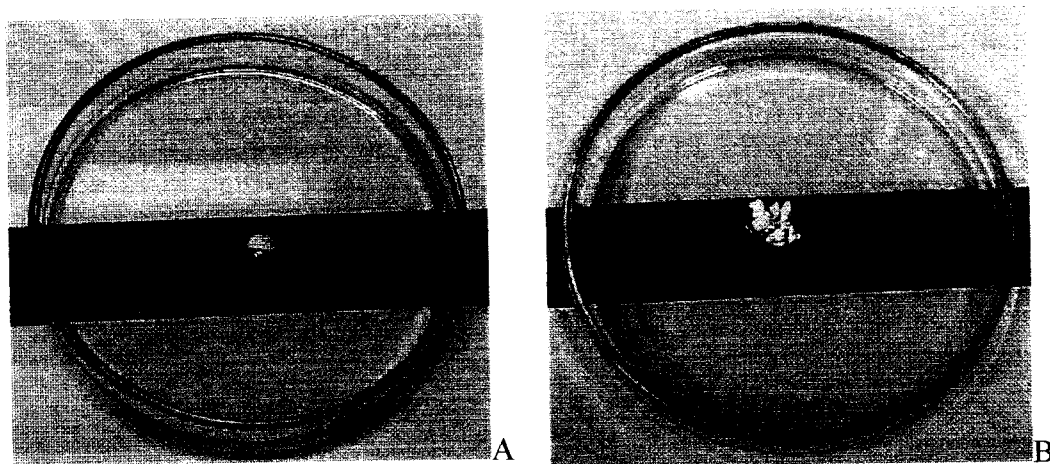


Figura 53. Fotos mostrando o amido entrecruzado com IPDI antes (A) e após permanecer em THF (B).

Percebe-se, observando-se as fotos apresentadas na Figura 53, que antes de ser mergulhada em DMSO (Figura 53A), a amostra possuía aproximadamente 0,8 cm de comprimento. Após permanecer 2 horas em DMSO a 100°C e 17 horas em DMSO a temperatura ambiente, a amostra apresentou comprimento de aproximadamente 1 cm (Figura 53B). Não se percebeu qualquer dissolução do material entrecruzado, já que a solução solvente onde a amostra foi colocada não apresentou nenhuma mudança. Após o período de submissão da amostra ao DMSO, o produto entrecruzado com IPDI apresentou uma absorção que resultou num aumento de 4,9 vezes a sua própria massa.

Os derivados entrecruzados com OPOPTD não apresentaram nenhum tipo de solubilização nos solventes utilizados, evidenciando a sua resistência à ação destes solventes. Os derivados entrecruzados apresentaram variado grau de intumescimento, dependendo do solvente empregado. Na Figura 54 e 55 estão apresentadas fotos do derivado de OPOPTD com 99% das hidroxilas do amido reagidas, antes e após permanência em DMSO e THF, respectivamente.

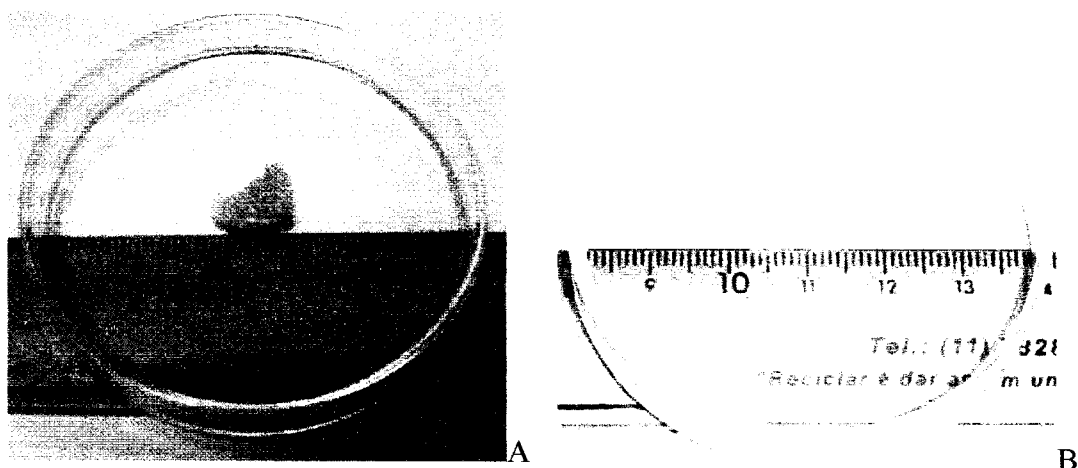


Figura 54. Fotos mostrando o amido entrecruzado com 100% de OPOPTD antes (A) e após permanecer em DMSO (B).

Percebe-se, observando-se as fotos apresentadas na Figura 54, que antes de ser mergulhada em DMSO (Figura 54A), a amostra entrecruzada com 99% de OPOPTD possuía aproximadamente 1 cm de comprimento. Após permanecer 2 horas em DMSO a 100°C e 17 horas em DMSO a temperatura ambiente, a amostra apresentou comprimento de aproximadamente 1,5 cm (Figura 54B). Não se percebeu qualquer dissolução do material entrecruzado, já que a solução solvente onde a

amostra foi colocada não apresentou nenhuma mudança. Após o período de submissão da amostra ao DMSO, o produto entrecruzado apresentou uma absorção que resultou num aumento de 1,9 vezes a sua própria massa.

A amostra entrecruzada com 990% de OPOPTD exposta ao THF (Figura 55) apresentou maior grau de intumescimento. Antes de se colocar a amostra em contato com o THF (Figura 55A), a mesma apresentava aproximadamente 0,9 cm de comprimento, enquanto que após exposição ao THF (Figura 55B) a amostra apresentou tamanho aproximado de 1,6 cm. Após 17 horas em contato com o THF, a amostra apresentou absorção do solvente numa razão de 5,0 vezes a sua própria massa.

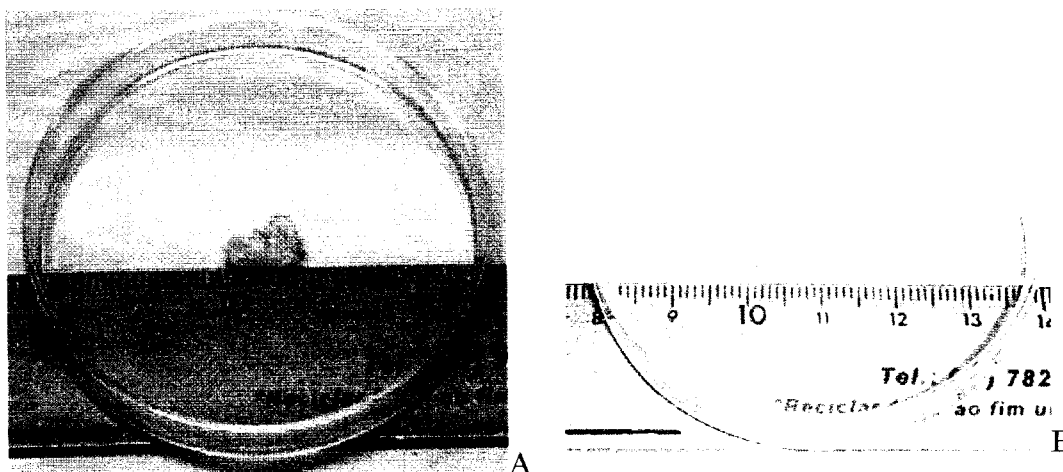


Figura 55. Fotos mostrando a amido entrecruzado com 100% de OPOPTD antes (A) e após permanecer em THF (B).

As amostras entrecruzadas com outras quantidades de OPOPTD apresentaram comportamento semelhante à amostra com 99% de OPOPTD.

O fato do amido *in natura* ser solubilizado em DMSO sob aquecimento, os reagentes di isocianatos empregados neste trabalho apresentarem-se solúveis em THF à temperatura ambiente e dos amidos entrecruzados com TDI, IPDI e OPOPTD não se apresentarem solúveis em nenhum solvente utilizado, corrobora para a confirmação da reação de entrecruzamento, já que uma das características da reação de entrecruzamento é a não solubilização do produto obtido.

O amido possui grande afinidade com a água, resultado de sua elevada quantidade de grupos hidroxilas. Após as reações de entrecruzamento, verificou-se

que além da não solubilização dos mesmos em água, também ocorreu uma diminuição da água absorvida quando as amostras entrecruzadas ficaram expostas a ambientes de umidade relativa controlados. A Tabela 24 apresenta aos valores de absorção de água em ambiente de umidade relativa controlada para o amido e seus derivados entrecruzados.

A menor hidrofobização do derivado entrecruzado com IPDI pode ser resultado da pequena extensão da reação de entrecruzamento, o que impossibilitaria uma significativa mudança de propriedades do derivado, se comparado com o amido *in natura*.

Tabela 24. Valores de absorção de água para o amido *in natura* e seus derivados entrecruzados.

Produto	Umidade relativa		
	43%	53%	75%
Amido	7,5	11,8	12,8
Amido/TDI	4,8	6,2	8,7
Amido/IPDI	7,3	9,6	12
Amido/99% OPOPTD	0,15	2,8	3,5
Amido/61% OPOPTD	0,32	3,4	4,0
Amido/35% OPOPTD	0,63	4,1	4,7
Amido/34% OPOPTD	1,1	4,6	8,3
Amido/2% OPOPTD	4,3	5,7	12,0

Com exceção do derivado obtido a partir do di-isocianato de isoforona, os produtos entrecruzados apresentaram-se menos hidrofílicos que o amido *in natura*, resultado da diminuição dos grupos hidroxilas (que reagiram) e também em consequência do caráter hidrofóbico dos di isocianatos empregados. Portanto, estes derivados entrecruzados podem ser aplicados onde o caráter hidrofóbico seja requerido.

2.5.3 Análise da Estabilidade Térmica

A análise por Termogravimetria (TG) foi empregada para se avaliar a estabilidade térmica do amido e dos derivados entrecruzados, visando conhecer a temperatura de degradação destes novos derivados.

Na Figura 56 estão apresentadas as curvas TG do amido *in natura*, e dos amidos entrecruzados com TDI, IPDI e OPOPTD. A análise por termogravimetria mostrou que o derivado entrecruzado com TDI (Figuras 56 c) apresentou quatro

patamares de perda de massa. A primeira etapa de perda de massa ocorreu próximo aos 100°C, com perda de água e/ou solvente utilizado para a extração de 4,4%. O segundo patamar apresentou *onset* em 288°C e *endset* em 350°C, a terceira etapa apresentou *onset* em 411°C e *endset* em 453°C, enquanto o quarto patamar apresentou *onset* em 607°C e *endset* a 760°C. O produto do entrecruzamento entre amido e TDI apresentou perda de massa de 99,5% a 800°C.

O derivado entrecruzado com IPDI apresentou quatro patamares de perda de massa. O primeiro patamar, próximo dos 100°C provavelmente é resultado da eliminação de água e/ou do solvente utilizado na purificação da amostra, com perda de massa de 6,54% em 100°C. O segundo patamar apresentou *onset* em 129°C e *endset* em 204°C, o terceiro patamar apresentou *onset* em 321°C e *endset* em 326°C e quarto patamar apresentou *onset* em 591°C e *endset* em 774°C, sendo estes patamares relativo à degradação do produto entrecruzado. O derivado entrecruzado com IPDI apresentou perda de massa de 97,5% em 800°C.

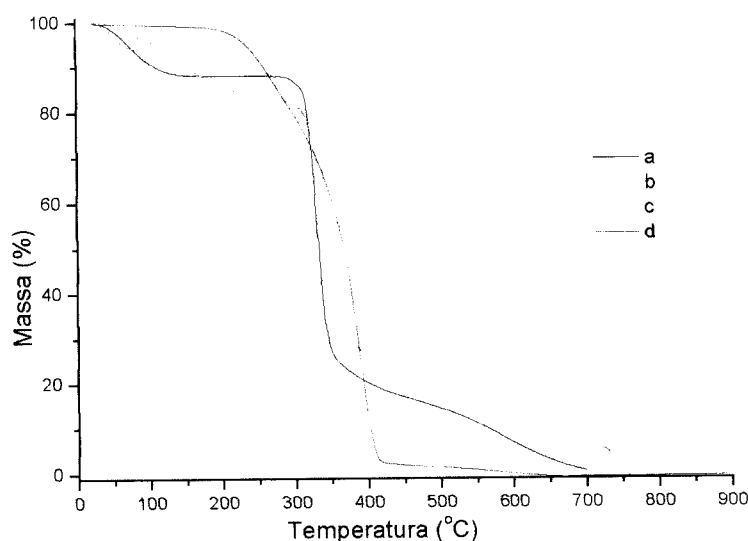


Figura 56. Curva TG do amido *in natura* (a), amido entrecruzado com IPDI (b), amido entrecruzado com TDI (c) e amido entrecruzado com 99% de OPOPTD (d).

A termogravimetria revelou que o amido entrecruzado com OPOPTD apresenta somente um patamar de perda de massa (Figura 56 d), com *onset* em 346°C e *endset* em 405°C, sendo relativo à degradação do produto entrecruzado. O mesmo apresentou perda de massa de 99% já a 410°C.

O reagente OPOPTD puro apresentou temperatura de *onset* em 231°C e temperatura de *endset* em 414°C. O oligômero apresentou 100% de degradação a 700°C. Ele possui apenas um patamar de degradação e não apresenta patamar anterior aos 230°C.

O amido *in natura* submetido a termogravimetria apresentou *onset* em 311°C, *endset* em 349°C e perda de massa de 81,5% à 600°C (Figura 56 a).

Diferentemente do amido *in natura*, que apresenta perda de massa de aproximadamente 11% devido à eliminação de água, os derivados entrecruzados se apresentaram mais hidrofóbicos que o substrato de partida. Os produtos ficaram assim classificados quanto a hidrofobicidade: OPOPTD > TDI > IPDI > Amido, confirmando os dados de absorção de água (Tabela 24).

Na Figura 57 estão apresentados as curvas TG das amostras de amido entrecruzado com OPOPTD em diferentes quantidades e a Tabela 25 mostra os valores obtidos empregando a termogravimetria.

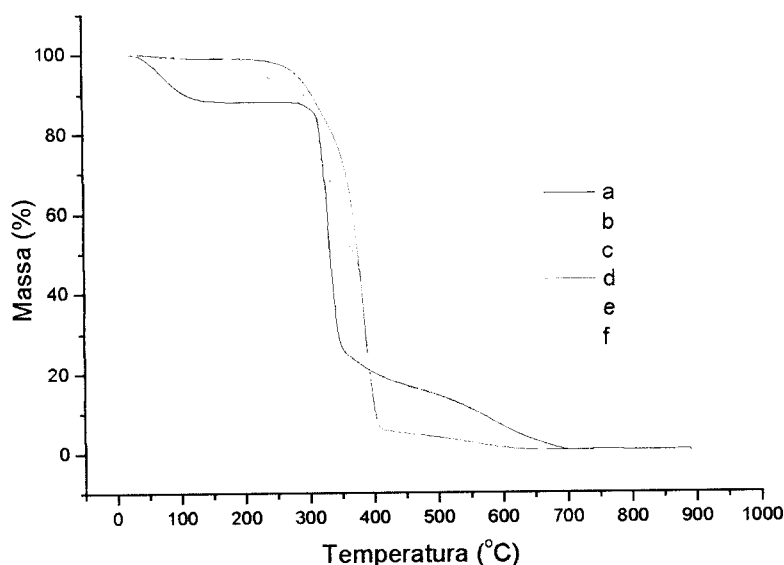


Figura 57. Curvas TG do amido *in natura* (a), OPOPTD puro (b), amido entrecruzado com 2% de OPOPTD (c), amido entrecruzado com 35% de OPOPTD (d), amido entrecruzado com 61% (e) e amido entrecruzado com 99% (f).

Tabela 25. Resultados de análise termogravimétrica dos amidos entrecruzados com diferentes quantidades de OPOPTD.

amostra	Ti (°C)	Onset (°C)	Endset (°C)	Perda de massa (%) a 800°C
Amido	270	311	349	88
OPOPTD	230	231	414	100
2% OPOPTD	242	307	410	95,19
34% OPOPTD	222	284	415	99
35% OPOPTD	223	337	402	99
61% OPOPTD	248	286	409	99
99% OPOPTD	250	346	405	99

Percebe-se que conforme se aumenta a quantidade de OPOPTD, e conseqüentemente a modificação do amido, a curva termogravimétrica apresenta-se mais semelhante ao perfil da curva do OPOPTD puro, enquanto que as amostras menos entrecruzadas apresentam perfil de curva semelhante ao amido, apesar das temperaturas apresentarem-se distintas dos reagentes de partida.

2.5.4 Análise do Comportamento Térmico

A análise por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foi utilizada na caracterização das amostras entrecruzadas para se estudar os eventos térmicos que ocorrem nestes materiais.

Em análise às curvas obtidas por DSC das amostras entrecruzadas com IPDI e TDI, não foi possível detectar temperatura de transição vítrea antes do início do processo de degradação térmica. Este fato pode ser resultado do processo de entrecruzamento, que promove um encadeamento entre as cadeias de amilose e amilopectina impossibilitando, assim, movimentações.

A Figura 58 mostra as curvas DSC para as amostras de amido e amido entrecruzado com TDI. A curva DSC do amido entrecruzado com IPDI apresentou-se similar à curva do amido *in natura*.

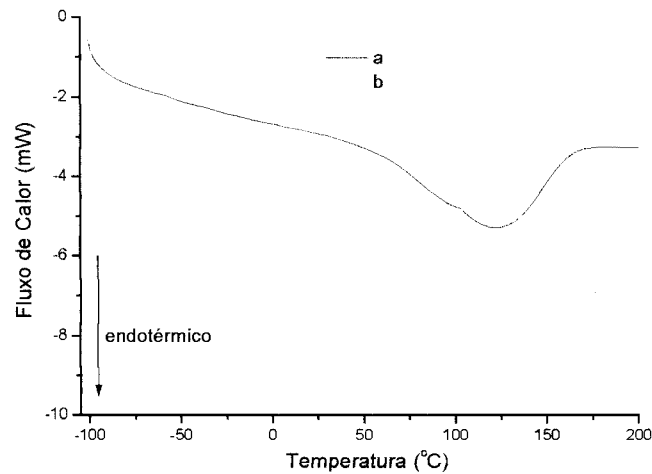


Figura 58. Curvas DSC mostrando as amostras de amido (a) e amido entrecruzado com TDI (b).

O produto do entrecruzamento entre amido e 99% de OPOPTD, Figura 59, apresentou mudanças típicas na curva DSC. Como nas temperaturas em que ocorreram tais mudanças de linha de base não foram observados indícios de decomposição, degradação ou qualquer outro fenômeno passível de detecção pela termogravimetria para o amido *in natura*, atribuiu-se essas mudanças à ocorrência de transições resultantes do movimento de relaxações moleculares. A análise da referida amostra entrecruzada com 99% de OPOPTD revelou a presença de temperaturas de transição vítrea (T_g) em aproximadamente -60°C (Figura 59), com valor de capacidade calorífica (ΔC_p) de $0,501 \text{ J/g}\cdot^\circ\text{C}$.

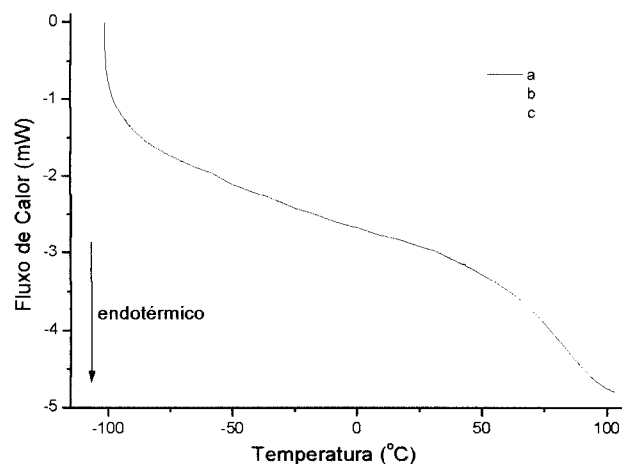


Figura 59. Curvas DSC do amido *in natura* (a), do OPOPTD (b) e do derivado entrecruzado com 99% de OPOPTD (c).

A análise por DSC do OPOPTD (Figura 59b) mostrou que o mesmo possui temperatura de transição vítrea em -60°C , com valor de capacidade calorífica (ΔC_p) de $0,699 \text{ J/g}\cdot^{\circ}\text{C}$. Portanto, a transição vítrea em -60°C é relativa somente às relaxações das cadeias do OPOPTD, que mesmo estando ligadas quimicamente com as hidroxilas do amido, devido ao seu tamanho, podem ser capazes de sofrer movimentação. O mesmo fenômeno foi observado por vários autores. Gandini et al. (2003), obteve T_g s que variaram entre -55 e -64°C para quitosanas que sofreram modificação com oligômeros de polióxido de etileno com Mn de 350 e 750, relatando que as T_g s detectadas são devidas ao reagente, que sozinho possui T_g de -70°C . Schoenenberger, et al. (1995) produziram polissacarídeos ramificados com poli óxido de propileno, e independentemente do grau de substituição, a T_g observada para os derivados foi de -76°C , que corresponde a T_g do poli óxido de propileno utilizado, com Mn de 800. Os autores relatam que os estudos por DSC indicam somente a movimentação dos segmentos de cadeias do oligômero, que não é afeta pelo fato de estar anexado a hidroxipropilcelulose (HEC). Schoenenberger et al. (1996), apresentaram estudo de HEC entrecruzada, por reação com isocianato de óxido de propileno com Mn de 800 e oligômero de óxido de etileno di-isocianato com Mn de 700. Os resultados obtidos mostraram que a T_g (que variaram entre -50 e -70°C) mantêm-se constante independentemente da densidade de enxertia ou entrecruzamento, indicando que não há interação entre as duas estruturas poliméricas.

A Figura 61 mostra as curvas DSC das amostras entrecruzadas com as diferentes quantidades de OPOPTD. Em observação a referida Figura percebe-se a ocorrência de uma segunda transição em torno dos 35°C , que foi atribuída a T_g do amido após a reação de entrecruzamento que promove o entrecruzamento das cadeias de amilose e amilopectina, mas ao mesmo tempo, as cadeias do oligômero são suficientemente longas para possibilitar o afastamento entre as cadeias de amilose e amilopectina, ocorrendo, então, mudanças típicas na curva DSC do derivado entrecruzado.

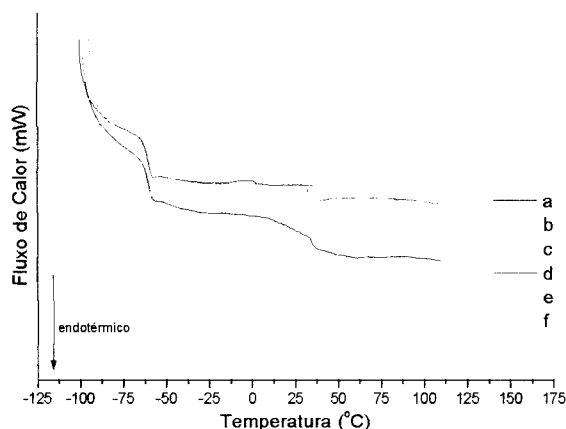


Figura 60. Curvas DSC do derivado entrecruzado com 2% (a), 34% (b), 35% (c), 61% (d), com 99% de OPOPTD (e) e OPOPTD puro (f).

Na Tabela 26 estão expostas as T_g e os valores de ΔC_p para as amostras entrecruzadas com diferentes quantidades de OPOPTD.

Tabela 26. Valores de T_g e ΔC_p do reagente OPOPTD e das amostras entrecruzadas com várias quantidades de OPOPTD

amostra	T_g (°C)	ΔC_p (J/g°C)	T_g (°C)	ΔC_p (J/g°C)
OPOPTD puro	-60	0,699	--	--
OPOPTD 2%	-60	0,384	31	0,096
OPOPTD 34%	-60	0,468	38	0,096
OPOPTD 35%	-60	0,48	35	0,132
OPOPTD 61%	-60	0,492	32	0,180
OPOPTD 99%	-60	0,501	37	0,230

2.5.5 Análise de Cristalinidade

As amostras entrecruzadas foram analisadas utilizando-se a técnica de difração de Raios X para se determinar as mudanças de cristalinidade após a reação de entrecruzamento.

Outra evidência que a reação de entrecruzamento foi efetiva é a mudança da cristalinidade dos derivados entrecruzados se comparado com o amido de partida. Na Figura 61 estão mostrados os difratogramas do amido e dos seus derivados entrecruzados.

Os difratogramas de Raios X de todos os derivados entrecruzados apresentaram-se essencialmente amorfos, diferentemente do amido *in natura* que apresenta índice de cristalinidade de 0,48 com bandas de difração do amido do tipo A, como é o caso de amido de cereais. A reação de entrecruzamento das cadeias de

amido tornou o material não cristalino, o que mostra que as estruturas cristalinas do amido foram perdidas, resultado da reação de adição entre as hidroxilas do amido e as funções isocianatos do reagente.

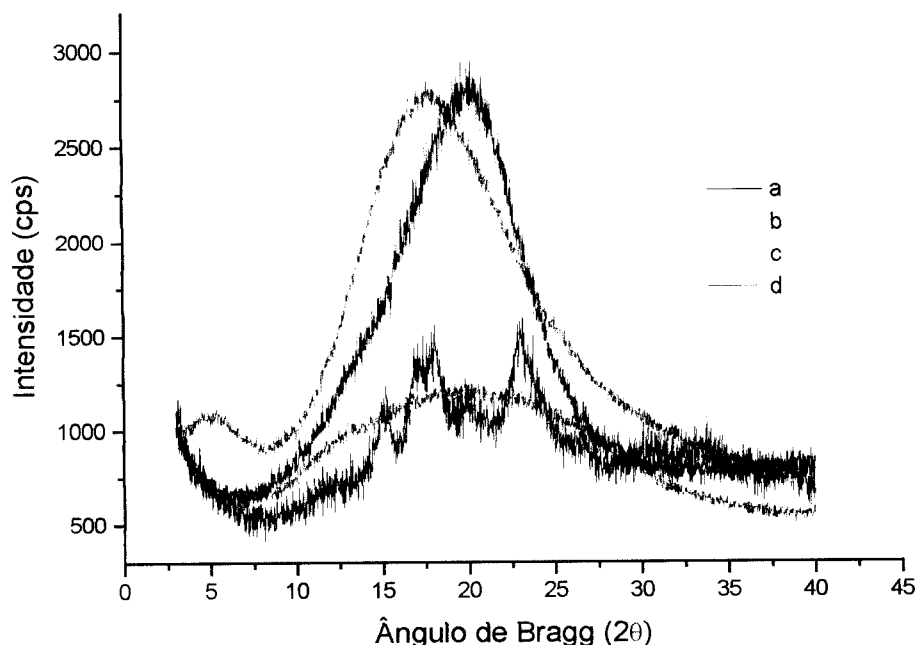


Figura 61. Difratogramas obtidos por Raios X do amido *in natura* (a), do amido entrecruzado com IPDI (b), do amido entrecruzado com TDI (c) e do amido entrecruzado com 99% de OPOPTD (d).

2.5.6 Análise Morfológica

A análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) revelou que a estrutura inicial de grânulo foi completamente perdida, quando o amido foi entrecruzado com TDI e OPOPTD, apresentando característica de material totalmente desestruturado, mesmo sem ter sido submetido a nenhum processo mecânico ou térmico de desestruturação granular, a não ser a própria reação. A exceção foi a amostra entrecruzada com IPDI, que apresentou forma de grânulos com início de modificação em sua superfície.

As Figuras 62B, 63B e 63B mostram as micrografias obtidas por SEM do amido entrecruzado com OPOPTD com conversão de 99%, com TDI e com IPDI, respectivamente.

A reação de entrecruzamento com OPOPTD, independentemente da quantidade de reagente empregado, promoveu a total desestruturação dos grânulos de

amido (Figura 62A) e apresenta-se como uma massa contínua, amorfa, sem a presença de grânulos, homogênea e não rugosa.



Figura 62. Micrografias obtidas por SEM dos grânulos de amido (A) e do derivado entrecruzado com 99% de OPOPTD (B), ambas com 5000 vezes de aumento.

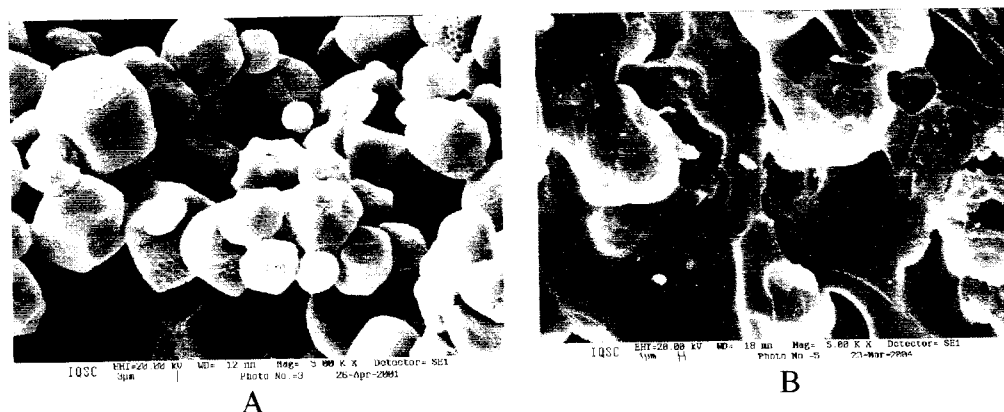


Figura 63. Micrografias obtidas por SEM dos grânulos de amido (A) e do derivado entrecruzado com TDI (B), ambas com 5000 vezes de aumento.

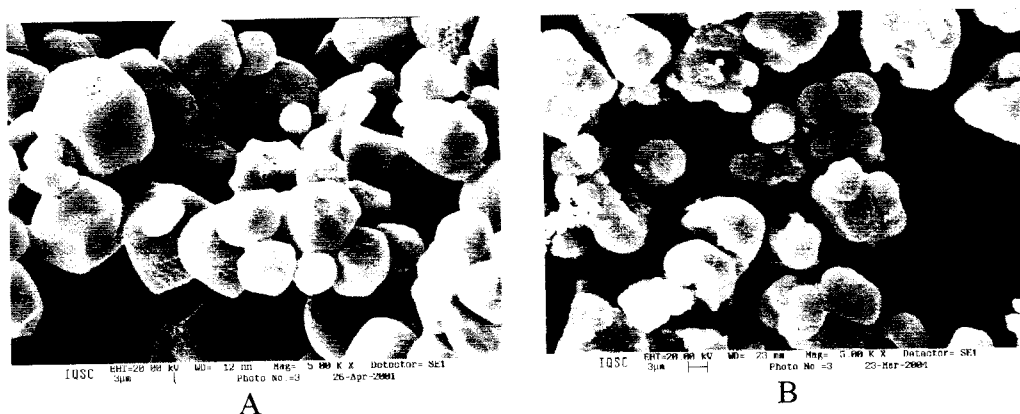


Figura 64. Micrografias obtidas por SEM dos grânulos de amido (A) e do derivado entrecruzado com IPDI (B), ambas com 5000 vezes de aumento.

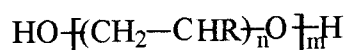
A análise das micrografias corrobora com os dados de cristalinidade, pois mostra que a estrutura granular foi totalmente perdida.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

- O estudo da plasticização do amido realizado por mistura física empregando-se misturador intensivo, mostrou que das várias substâncias utilizadas como possíveis agentes plasticizantes, o etilenoglicol, o propilenoglicol, o dietilenoglicol, o 1,4-butanodiol e o sorbitol mostraram-se eficientes na plasticização do amido.

- O estudo das diferentes substâncias empregadas como plasticizantes propiciou a definição de características que um agente plasticizante do amido, a qual deve possuir baixa massa molar e apresentar a estrutura geral indicada abaixo:



A análise dos diferentes amidos termoplásticos mostrou que:

- O cisalhamento desenvolvido durante o processamento em misturador intensivo levou à perda da estrutura cristalina de padrão tipo A, original do amido, resultando na desestruturação do grânulo de amido.

- Após o condicionamento, as amostras de TPS apresentaram maiores índices de cristalinidade, fenômeno este decorrente, possivelmente, do processo de recristalização favorecido pela presença de plasticizante.

- As amostras plasticizadas apresentam estabilidade térmica similar à apresentada pelo amido puro, evidenciando que a plasticização não alterou significativamente esta característica do amido de partida. As amostras plasticizadas

devem ser prensadas sob um controle rigoroso de temperatura para que não ocorra degradação e perda de plasticizante durante esta operação.

- O processo de cisalhamento que ocorre durante o processamento do TPS em misturador intensivo não provoca mudanças significativas na massa molar do amido termoplástico. Apesar disso, o processo de desestruturação provocou uma redução da polidispersividade como consequência da ocorrência, em pequena extensão, de quebras das cadeias maiores, resultando numa mistura de amilose e amilopectina mais similares quanto às suas massas molares.

- As diferentes amostras quando submetidas aos diversos ambientes de umidade relativa apresentaram ganho de massa crescente em função do tempo, em um comportamento assintótico. A quantidade de água absorvida está diretamente relacionada ao meio condicionante ao qual as amostras foram condicionadas.

- Percebeu-se um aumento da quantidade de água absorvida com o aumento da quantidade de plasticizante empregado para promover a plasticização do amido. O efeito de maior ou menor absorção de água com o emprego de diferentes plasticizantes mostrou-se, em muitos casos, inversamente proporcional a massa molecular do plasticizante. Os amidos termoplásticos plasticizados com sorbitol foram aqueles que apresentaram menores valores de absorção de água.

- Os valores de módulo de Young das amostras plasticizadas com etilenoglicol e propilenoglicol aumentaram com o aumento do conteúdo de plasticizante, provavelmente resultado do maior grau de organização, retrogradação ou recristalização do amido termoplástico. Para as outras amostras plasticizadas o módulo diminuiu com o aumento do conteúdo de plasticizante.

- Ocorre um aumento da temperatura de transição vítrea dos TPS plasticizados com propilenoglicol, 1,4-butanodiol, sorbitol e dietilenoglicol, com o aumento do teor de plasticizante nos TPS. Este aumento da temperatura de transição vítrea pode estar relacionado com o fenômeno de recristalização.

- Os TPS apresentaram fratura frágil e suas superfícies mostraram-se homogêneas, revelando que ocorreu a desestruturação granular com a formação de um material termoplástico homogêneo.

A análise dos diferentes amidos enxertados mostrou que:

- As reações promoveram a desestruturação dos grânulos de amido.
- Os diferentes produtos apresentaram diferentes graus de substituição e, apesar do excesso de reagente empregado, o rendimento foi relativamente baixo, da ordem de 30% de conversão.
- Independentemente do reagente empregado a modificação promoveu derivados que se apresentaram mais hidrofóbicos que o amido *in natura*.
- A reação de enxertia utilizando o octadecilisocianato em meio homogêneo ou heterogêneo não alterou significativamente as propriedades e características dos produtos obtidos.
- Os derivados apresentaram perda de cristalinidade e estabilidades térmicas semelhantes ao amido *in natura*.

A análise dos diferentes amidos entrecruzados mostrou que:

- Independentemente do reagente empregado a modificação promoveu derivados que se apresentaram mais hidrofóbicos que o amido *in natura*.
- A reação de amido com OPOPTD permitiu a obtenção de um derivado de amido com propriedades de material elastomérico com capacidade de intumescimento bastante pronunciada e alterações significativas em relação ao comportamento térmico exibido pelo amido *in natura*. Os produtos, independente da quantidade de reagente empregado, apresentam temperatura de transição vítrea em torno de -60°C e de 35°C , as quais podem ser atribuídas à transição vítrea da porção de poli-óxido de propileno incorporada e às cadeias de amido, respectivamente.
- As reações promoveram a desestruturação dos grânulos de amido, exceto para a amostra entrecruzada com IPDI.
- Os diferentes produtos entrecruzados apresentaram elevados ganhos de massa, como resultado da efetiva incorporação às cadeias de amido.
- Os derivados entrecruzados apresentaram perda de cristalinidade e estabilidades térmicas semelhantes ao amido *in natura*.

CAPÍTULO VI

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACHORN, P. J.; PERRILLO, R. Comparison of thermal techniques for glass transition measurements of polystyrene and cross-linked acrylic polyurethane films. *Journal of Applied Polymer Science*, v.54, p.2033-2044, 1994.
- AGGARWAL, P.; DOLLIMORE, D. A thermal analysis investigation of partially hydrolyzed starch. *Thermochimica Acta*, v. 319, p. 17-25, 1998.
- AGGARWAL, P.; DOLLIMORE, D.; HEON, K. Comparative thermal analysis study of two biopolymers, starch and cellulose. *Journal of Thermal Analysis*, v. 50, p.7-17, 1997.
- ALLINGER, N. L.; CAVA, M. P.; JONGH, D. C.; JOHNSON, C. R.; LEBEL, N. A.; STEVENS, C. L. *Química Orgânica*. Trad. de Ricardo Bicca de Alencastro. 2.ed. Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1978. 961p.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. D638M/89. Standard test method tensile properties of plastics (metric). Philadelphia, ASTM, 1997. (CD ROM).
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. E1356/91. Standard test method for glass transition temperatures by differential scanning calorimetry or differential thermal analysis. Philadelphia, ASTM, 1997. (CD ROM).
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. D2572/87. Standard test method for isocyanate groups in urethane materials prepolymers. Philadelphia, ASTM, 1997. p.377-378.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL D570. Standard test method for water absorption of plastics. Philadelphia, ASTM, 1988. (CD ROM).

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. E 104. Practice for Maintaining constant Relative Humidity by means of aqueous solutions. Philadelphia, ASTM, 1985. (CD ROM).
- ANGLES, M. N.; DUFRESNE, A. Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites. 1. structural analysis. *Macromolecules*, v. 33, p. 8344-8353, 2000.
- AVEROUS, F.; BOUQUILLON, N. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviors. *Carbohydrate Polymers*, v.56, n.2, p.111-122, 2004.
- AVEROUS, L.; MARTIN, O. Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems. *Polymer*, v.42, p.6209-6219, 2001.
- AVEROUS, L.; FAUCONNIER, N.; MORO, L.; FRINGANT, C. Blends of thermoplastic starch and polyestiramide: processing and properties. *Journal of Applied of Polymer Science*, v.76, p. 1117-1128, 2000.
- BACKUS, J. K.; KROSCHWITZ, J. I.; MARK, H. F. Polyurethanes. In: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. 2.ed. New York, John Wiley & Sons, 1988. v.13, p. 243-265.
- BILIADERIS, C. G. Structure and phase transitions of starch in food systems. *Food Technology*, July, p.98-145, 1992.
- BIZOT, H.; BAIL, P.LE; LEROUX, B.; DAVY, J.; ROGER, P.; BULEON, A. Calorimetric evaluation of glass transition in hydrated, linear and branched polyanhydroglycose compounds. *Carbohydrate Polymers*, v.32, n.1, p.33-50, 1997.
- BOLTON, J. Plant fibers in composites materials: a review of technical challenges and opportunities. Disponível em <<http://www.forestry.ubc.ca/burgess/bolton.html>>. Acesso em: 21 de maio de 2003.
- BRAUTLECHT, C. A. *Starch : its sources, production, and uses*. New York, Reinhold, 1953.
- CALLEJA, F. J.B.; RUEDA, D. R.; SECALL, T.; BAYER, R. K.; SCHLIMMER, M. Influence of processing methods on starch properties. *Journal of Macromolecular Science Physics B38*, n.4, p. 461-469, 1999.
- CANEVAROLO, S. V. Análise Dinâmico-Mecânica para sistemas poliméricos Parte1. O amortecimento (Tan delta). *ABPol*, boletim 6, p.36-40, 1991.
- CANEVAROLO, S. V. *Ciências dos Polímeros*. São Paulo, Artliber Editora Ltda, 2002. 183p.

- CARVALHO, A. J. F.; ZAMBON, M. D.; CURVELO, A. A. S.; GANDINI, A. Size exclusion chromatography characterization of thermoplastic starch composites 1. Influence of elasticized and fiber content. *Polymer Degradation and Stability*, v. 79, p.133-138, 2003.
- CARVALHO, Antonio Felix de. *Compósitos de amido e fibras de celulose: preparação, caracterização e estudo do efeito dos teores de plastificante e reforço*. São Carlos, USP, 2002. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- CHEN, Y.; FRINGANT, C.; RINAUDO, M. Molecular characterization of starch by SEC: dependence of the performances on the amylopectin content. *Carbohydrate Polymers*, v.33, p.73-78, 1997.
- COFFIN, M. L. Mechanical properties of pectin starch films. In: FISHMAN, M. L.; FRIEDMAN, R. B.; HUANG, S. J. *Polymers from agricultural co products*. Washington, American chemical Society, p.82-92, 1994.
- COULTATE, T. P. *Food – The Chemistry of its Components*. 3 Ed. London, Royal Society of Chemistry Paperbacks, 1996. p.30-53.
- CUNNINGHAM, R. L.; GORDON, S. H.; FELKER, F. C.; ESKINS, K. Glycols in polyurethane foam formulations with a starch-oil composite. *Journal Applied the Polymer Science*, v. 69, n. 5, p.957-964, 1998.
- CURVELO, A. A. S.; CARVALHO, A. J. F.; AGNELLI, J. A. M. Thermoplastic starch-cellulosic fibers composites: preliminary results. *Carbohydrate Polymers*, v.45, p.183-188, 2001.
- DA RÓZ, Alessandra Luzia. *Preparação e caracterização de novos materiais a partir de polpa celulósica*. São Carlos, 2000. 110p. Dissertação (mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- DELVAL, F.; CRINI, G.; MORIN, N.; VEBREL, J.; BERTINI, S.; TORRI, G. The sorption of several types of dye on crosslinked polysaccharides derivatives. *Dyes and pigments*, v.53, p. 79-92, 2002.
- DELVILLE, J.; JOLY, C.; DOLE, P.; BLIARD, C. Solid state photocrosslinked starch films: a new family of homogeneous modified starches. *Carbohydrate Polymers*, v. 49, p.71-81, 2002.
- DOANE, W. M.; SWANSON, C.; FANTA, G. Emerging polymeric materials based on starch. In: ROWELL, R. M.; SCHIETZ, T. P.; NARAYAN, R. *Emerging technologies for materials and chemicals from biomass*. Washington, American Chemical Society, 1992. p.469. (ACS Symposium Series 476).
- DUBOIS, I.; PICTON, L.; MULLER, G.; AUDIBERT-HAYET. Structure/rheological properties relations of crosslinked potato starch suspensions. *Journal of Applied Polymer Science*, v.81, p. 2480-2489, 2001.

- DONOVAN, J. W. Phase transitions of starch-water system. *Biopolymers*, v.18, p.263, 1978.
- DUFRESNE, A., DUPEYRE, D., VIGNON, M. R. Cellulose microfibrils from Potato Tuber Cells: Processing and Characterization of Starch-Cellulose Microfibril Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, v.76, p.2080-2092, 2000.
- DUFRESNE, A.; VIGNON, M. R. Improvement of Starch Film Performances Using Cellulose Microfibrils. *Macromolecules*, v.31, p.2693 – 2696, 1998.
- ECKERT, H.; FORSTER, B. Trifosgene, a crystalline phosgene substitute. *Angewandte Chemie International Edition in English*, v.16, n.9, p.894-895, 1987.
- ELGELMANN, G.; BONATZ, E.; BECHTHOLD, I.; RAFLER, G. Preparation of Starch carbamates in homogeneous phase using different mixing conditions, *Starch*, v.53, p.560-569, 2001.
- FANG, J. M., FOWLER, P. A., SAYERS, C., WILLIAMS, P. A., The chemical modification of a range of starches under aqueous reaction conditions, *Carbohydrate Polymers*, v.55, p. 283-289, 2004.
- FANTA, G. F.; DOANE, W. M. Grafted Starches In: WURZBURG, O. B. *Modified Starch: properties and uses*, Boca Raton, CRC Press, 1986. p. 277.
- FLECHE, G. Chemical modification and degradation of starch In: VAN BEYNUM, G. M. A.; ROELS, J. A. *Starch conversion technology*. New York, Marcel Dekker, 1985. p.73.
- FORSSEL, P. M.; MIKKILA, J. M.; MOATES, G. K.; PARKER, R. Phase and glass transition behavior of concentrated barley starch-glycerol-water mixtures, a model for thermoplastic starch. *Carbohydrate Polymers*, v.34, p.275-282, 1997.
- FRENCH, D. Organization of starch granules. In: WHISTLER, R. L.; BEMILLER, J. N.; PASCHALL, E. F. *Starch: chemistry and technology*. 2.ed. San Diego, Academic Press, 1984. cap.8, p.249-274.
- GALLIARD, T.; BOWLER, P. Morphology and composition of starch. In: GALLIARD, T. *Critical Reports on Applied Chemistry*. Vol. 13: Starch: Properties and Potentials. Great Britain, John Wiley & Sons, 1987. Cap 3.
- GANDINI, A.; HARIRI, S.; LE NEST, J. F. Furan-polyether-modified chitosans as photosensitive polymer electrolytes. *Polymer*, v.44, p. 7565-7572, 2003.
- GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. L. *J. Food Sci.* v.58, n.1, p.206, 1993. Apud: ANGLAS, M. N.; DUFRESNE, A. Plasticized starch/tunicin whiskers

- nanocomposites. 1. structural analysis. *Macromolecules*, v. 33, p. 8344-8353, 2000.
- HAWKINS, N. A.; GROVES, I. F.; LEVER, T. J. Dynamic Mechanical Analysis – a versatile technique for the viscoelastic characterization of materials. Disponível em <<http://www.tainst.com/new/newliterature.html>>. Acesso em: 15 de março de 2003.
- HOLLINGER, G.; KUNIAK, L.; MARCHESSAULT, R. H. Thermodynamic aspects of the gelatinization and swelling of crosslinked starch. *Biopolymers*, v.13, p. 879-890, 1974.
- HULLEMAN, S. H. D.; JANSSEN, F. H. P.; FEIL, H. The rule of water during plasticization of native starches. *Polymer*, v. 39, n. 10, p. 2043-2048, 1998.
- HULLEMAN, S. H. D.; KABISVAART, M. G.; JABSEN, F. H. P.; FEIL, H.; VLIEGENTHART, J. F. G. Origins of B-type crystallinity in glycerol plasticized, compression-molded potato starches. *Carbohydrate Polymers*, v. 39, p.351-360, 1999.
- IMBERTY, A.; BULION, A.; TRAN, V.; PÉREZ, S. Recent advances in knowledge of starch structure. *Starch*, v.43, n.10, p. 375-384, 1991.
- JANE, J.; LIM, S.; PAETAU, I.; SPENCE, K.; WANG, S. Biodegradable plastics made from agricultural biopolymers. In: FISHMAN, M. L.; FRIEDMAN, R. B.; HUANG, S. J. *Polymers from agricultural co products*. Washington, American chemical Society, 1994. p.247.
- JANTAS, R. Synthesis and Characterization of acryloyloxystarch. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 65, p. 2123-2129, 1997.
- JAROWENKO, W. Starch Based Adhesives. In: SKEIST, I. *Handbook of Adhesives*. 2.ed. New York, Van Nostrand Reinhold Co., 1997. p.192-211.
- KALICHEVSKY, M.; BLANSHARD, J. M. V. The effect of fructose and water on the glass transition of amylopectin. *Carbohydrate Polymers*, v.22, p.107-113, 1993.
- KENNEDY, J. F.; CABRAL, J. M. S.; SÁ-CORREIA, J.; WHITE, C. A. Starch biomass: a chemical feedstock for enzyme and fermentation processes. In: GALLIARD, T. *Critical Reports on Applied Chemistry*. Vol. 13: Starch: Properties and Potentials. Great Britain, John Wiley & Sons, 1987.
- KERR, R. W. *Chemistry and industry of starch*. 2ed. New York, Academic Press Inc., 1950. 718p.
- KIM, M.; SUN-JA, L. Characteristics of crosslinked potato starch and starch-filled linear low-density polyethylene films. *Carbohydrate Polymers*, v.50, p.331-337, 2002.

- KIRK, R. E. *Encyclopedia of Chemical Technology*. New York, John Wiley, 1982, v.21.
- KROSCWITZ, J. I. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. 2.ed. New York, Wiley, 1990. v.13.
- KRUGER, L.; LACOURSE, N. Starch based adhesives. In: SKEIST, I. *Handbook of adhesives*. 3.ed. New York, Reinhold V. N., 1990. v.8, p.153.
- LAI, L. S.; KOKINI, J. L. Physicochemical changes and rheological properties of starch during extrusion (a review). *Biotechnology Progress*, v. 7, p.251-266, 1991.
- LIU, Z. Q.; YI, X. S.; FENG, Y. Effects of glycerynol and glycerol monostearate on performance of thermoplastic starch. *Journal of Material Science*, v.36, p.1809-1815, 2001.
- LOURDIN, D.; COIGNARD, L.; BIZOT, H.; COLONNA, P. Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials. *Polymer*, v.38, n.21, p.5401-5406, 1997.
- LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. *Caracterização de Polímeros*. Rio de Janeiro, e-papers, 2001. 366p.
- MAKOWSKI, H. S.; LUNDBURG, R. D.; SINGHAL, G. H. Flexible polymeric compositions comprising a normally plastic polymer sulfonated to about 0,2 to about 10 mole % sulfonate. /Patente Industrial n. 3,870,841. 11/03/75/
- MANI, R.; BHATTACHARYA, M. Properties of injection molded blends of starch and modified biodegradable polyesters. *European Polymer Journal*, v.37, p.515-526, 2001.
- MANI, R.; TANG, J.; BHATTACHARYA, X. Synthesis and characterization of starch-graft-polycaprolactone compatibilizer for starch/polycaprolactone blends. *Macromolecular Rapid Communications*, v.19, p. 283-286, 1998.
- MANO, E. B. *Polímeros como materiais de engenharia*. São Paulo, Edgard Blucher Ltda, 1991. 197p.
- MANO, J. F.; REIS, R. L.; CUNHA, A. M. Effects of moisture in degradation time over the mechanical dynamical performance of starch-based biomaterials. *Journal of Applied Polymer Science*, v.78, p.2345-2357, 2000.
- MAROUSIS, S. N.; KARATHANOS, V. T.; SARAVACOS, G. D. J. Food Process. Preserv, v.15, p.183, 1991. apud: ANGLES, M. N.; DUFRESNE, A. Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites. 1. structural analysis. *Macromolecules*, v. 33, p. 8344-8353, 2000.

- MATHEW, A. P.; DUFRESNE, A. Plasticized waxy maize starch: effect of polyols and relative humidity on material properties. *Biomacromolecules*, v.3, n.5, p.1101-1108, 2002.
- MILLARD, M.M., WOLF, W.J., DINTZIZ, F.R. E Willett, J.L. The hydrodynamic characterization of waxy maize amylopectin in 90% dimethyl sulfoxide-water by analytical ultracentrifugation, dynamic, and static light scattering. *Carbohydrate Polymers*, v. 39, p.315-320, 1999.
- MONTANARI, Suzelei. *Processo de Deslignificação Organossolve: Efeito da Concentração de Catalisador e do Tempo de Reação; Utilização de Ligninas na Preparação de Uretanas e Poliuretanas*. São Carlos, 1994. 169p. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- MORAIS, Luis Carlos. *Preparação e caracterização de novos materiais de amido e lignina*. São Carlos, 2003. 146p. Tese (doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- NICHOLSON, J. W. *The chemistry of polymers*. Cambridge, Royal Society of Chemistry, 1994. 174p.
- NOTHENBERG, M. Cresce o interesse pelo uso de fibras naturais. *Anuário Brasileiro do Plástico*, p.6-15, 1996.
- ORFORD, P. D.; PARKER, R.; RING, S. G.; SMITH, A. C. Effect of water as a diluent on the glass transition behavior of malto-oligosaccharides, amylose and amylopectin. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 11, p. 91-96, 1989.
- OTAIGBE, J. U.; GOEL, H. BABCOCK, T; JANE, J. Processability and properties of biodegradable plastics made from agricultural biopolymers. *Journal of Elastomers and Plastics*, v.31, p. 56-71, 1999.
- OTEY, F. H.; DOANE, W. M. Chemicals from starch. In: WHISTLER, R. L.; BEMILLER, J.N.; PASCHALL, E.F. *Starch: Chemistry and technology*. San Diego, Academic Press, 1984. p.718p, cap.11.
- OZAKI, S. Recent Advances in Isocyanate Chemistry. *Chemical Reviews*, v.72, n.5, p.457-496, 1971.
- POUCHERT, C. J. *The aldrich library of FT-IR spectra*. Milwaukee, Aldrich Chemical Company INC, 1985.
- POUCHERT, C. J. *The aldrich library of NMR spectra*. Milwaukee, Aldrich Chemical Company INC, 1983.

- POUTANEN, K.; FORSELL, P. Modification of starch properties with plasticizers. *Trend in Polymer Science*, v.4, p. 128-132, 1996.
- RABELO, M. *Aditivação de polímeros*. São Paulo, Artliber Editora Ltda, 2000. 242p.
- RADLEY, J. A. *Starch and its derivatives*. 3. ed. New York, John Wiley & Sons, 1954.
- RINDLAV, A.; HULLEMAN, S. H. D.; GATENHOLM, P. Formation of starch films with varying crystallinity. *Carbohydrate Polymers*, v.34, p.25-30, 1997.
- RINDLAV-WESTLING, A.; STADING, M; HERMANSSON, A. M.; GATENHOLM, P. Structure, mechanical and barrier properties of amylose and amylopectin films. *Carbohydrate Polymers*, v.36, p.217-224, 1998.
- ROPER, H.; KOCH, H. The role of starch in biodegradable thermoplastic materials. *Starch*, v.42, n.4, p.123-130, 1990.
- RUCKERT, D.; CAZAUX, F.; COQUERET, X. Electron-beam processing of destructurez allylurea-starch blends: immobilization of plasticizer by grafting. *Journal of Applied Polymer Science*, v.73, p.409-417, 1999.
- SCHOENENBERGER, C.; LE NEST, J. F.; GANDINI, A. New polymer electrolytes based on modified polysaccharides. In: *The Chemistry and Processing of Wood and Plant Fibrous Materials*, London, Woodhead Publishers, 1996, p.369.
- SCHOENENBERGER, C.; LE NEST, J. F.; GANDINI, A. Polymer electrolytes based on modified polysaccharides. 2. polyether-modified cellulose. *Electrochimica Acta*, v.40, p. 2281-2287, 1995.
- SHOGREN, R. L.; FANTA, G.F.; DOANE, W.M. Development of starch based plastics – a reexamination of selected polymer systems in historical perspective. *Starch*, v.45, n.8, p.276-280, 1993.
- SHOGREN, R. L.; SWANSON, C. L.; THOMPSON, A. R. Extrudates of cornstarch with urea and glycols: structure/mechanical property relations. *Starch*, v. 44, p.335-338, 1992.
- SIMKOVIC, I.; HRICOVINI, M.; MENDICHI, R.; VAN SOEST, J. J. G. Cross-linking of starch with 1, 2, 3, 4-diepoxybutane or 1, 2, 7, 8-diepoxyoctane. *Carbohydrate Polymers*, v.55, p.299-305, 2004.
- SIMMONS, S.; THOMAS, E. Structural characteristics of biodegradable thermoplastic starch/ poly (ethylene vinyl alcohol) blends. *Journal Applied Science*, v. 58, p. 2258-2285, 1995.

- SIVAK, M. N.; PREISS, J. *Advances in food and nutrition research. Starch basic science to biotechnology*. v.41. Academic press, New York, 1990. p.163-170.
- SLADE, L.; LEVINE, H. Water relationships in starch transitions. *Carbohydrate Polymers*, v.21, p.105-131, 1993.
- SMITS, A. L. M.; KRUISKAMP, P. H.; VAN SOEST, J. J. G.; VLIAGENTHART, J. F. G. Interaction between dry starch and plasticizers glycerol or ethylene glycol, measured by differential scanning calorimetry and solid state NMR spectroscopy. *Carbohydrate Polymers*, v.53, p.409-416, 2003.
- SOLIMAN, A. A. A.; EL-SHINNAWY, N. A.; MOBARAK, F. Thermal behavior of starch and oxidized starch. *Thermochimica Acta*, v.296, p.149-153, 1997.
- SOUZA, R. C. R.; ANDRADE, C. T. Investigação dos processos de gelatinização e estrusão de amido de milho. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.10, n.1, p.24-30, 2000.
- SOUZA, R. C. R.; ANDRADE, C. T. Processing and properties of thermoplastic starch and its blends with sodium alginate. *Journal of Applied Polymer Science*, v.81, p. 412-420, 2001.
- STEPTO, R. F. T. The processing of starch as a thermoplastic. *Macromolecular Symposia*, v.201, p.203-212, 2003.
- ST-PIERRE, B. D.; FAVIS, B. B.; RAMSAY, B. A.; RAMSAY, J. A.; VERHOOGT, H. Processing and characterization of thermoplastic starch/polyethylene blends. *Polymer*, v.38, n.3, p.647-655, 1997.
- TAKAHASHI, K.; SHIRAI, K.; WADA, K. Structural changes in starch granules of low moisture content during heating. *Agric. Boil. Chem.*, v.46, n.10, p.2505-2511, 1982.
- TREJO-O'REILLY, J. A.; CAVAILLE, J. Y.; GANDINI, A. The surface chemical modification of cellulosic fibers in view of their use in composite materials. *Cellulose*, v.4, p.305-320, 1997.
- VALDEJÃO, R. G.; JANSON, J. A. Propriedades dos amidos e suas aplicações básicas na indústria papeleira. *O papel*, agosto, p.50-61, 1996.
- VAN SOEST, J. J. G.; BENES, K.; DE WIT, D.; VLIAGENTHART, J. F. G. The influence of starch molecular mass on the properties of extruded thermoplastic starch. *Polymer*, v.37, n.16, p.3543-3552, 1996.
- VAN SOEST, J. J. G.; BORGER, D. B. Structure and properties of compression-molded thermoplastic starch materials from normal and high-amylose maize starches. *Journal of Applied Polymer Science*, v.64, n.4, p.631-644, 1997.

- VAN SOEST, J. J. G.; ESSERS, P. Influence of amylose-amylopectin ratio on properties of extruded starch plastics sheets. *J. M. S. Pure Appl. Chem.*, A34-9, p.1665-1689, 1997.
- VAN SOEST, J. J. G.; HULLEMAN, S. H. D.; WIT, D.; VLIEGENTHART, J. F. G. Crystallinity in starch bioplastics. *Industrial Crops and Products*, v.5, p.11-22, 1990.
- VAN SOEST, J. J. G.; VLIEGENTHART, J. F. G. Crystallinity in starch plastics: consequences for material properties. *Tibtech*, v.15, p.208-213, 1997.
- VERGNAUD, J. M. *Liquid transport processes in polymeric materials: modeling and industrial applications*. New Jersey, Prentice Hall Englewood Cliffs, 1991.
- VILAR, W. D. *Química e Tecnologia dos Poliuretanos*. 3. ed. Disponível em <<http://www.poliuretanos.com.br>>. Acesso em: 20 de maio de 2003.
- WANG, H., SUN X. AND SEIB, P. Strengthening blends of poly(lactic acid) and starch with methylenediphenyl diisocyanate, *Journal of Applied Polymer Science*, v.82, p. 1761-1767, 2001.
- WHISTLER, R. L.; BEMILLER, J. N.; PASCHALL, E. F. *Starch: chemistry and technology*. San Diego, American Press, 1984. 718p.
- WHISTLER, R. L.; DANIEL, J.R. Starch. In: KIRK, R. E. *Encyclopedia of chemical technology*. New York, John Wiley, 1982. v.21, p.492-507.
- WHITE, T. A. Starch. In: McGRAW H. *Encyclopedia of Science and Technology*. 5.ed. New York, McGraw Hill Book, 1982. v.13, p.61-62.
- WILLET, J. L.; JASBERG, B. K.; SWANSON, C. L. Melt rheology of thermoplastic starch. In: FISHMAN, M. L.; FRIEDMAN, R. B.; HUANG, S. J. *Polymers from agricultural co products*. Washington, American chemical Society, 1994. p.51-68.
- WOLFF, I. A.; WATSON, P. R.; RIST, C. E. Polysaccharide Aryl Carbamates. IV. Partly substituted and cross-linked starch carbamates. *Journal of the American Chemical Society*, v.76, p. 757-759, 1954.
- WURZBURG, O. B. Converted starches In: WURZBURG, O. B. *Modified Starches- properties and uses*. 3 ed. Florida, CRC Press, 1997. Cap2. p.18.
- YOUNG, A. H. Fraction of starch. In: WHISTLER, R. L.; BEMILLER, J. N.; PASCHALL, E. F. *Starch: chemistry and technology*. 2.ed. San Diego, academic Press, 1984. cap.8, p.249-274.

YURYEV, V. P.; NEMIROVSKAYA, I. E.; MASLOVA, T. D. Phase state of starch gels at different water contents. *Carbohydrate polymers*, v. 26, p. 43-46, 1995.

ZHANG, L.; GAO, J.; TIAN, R.; JIUGAO, Y.; WANG, W. *Journal of Applied Polymer Science*, v.88, p. 146-152, 2003.

ANEXOS

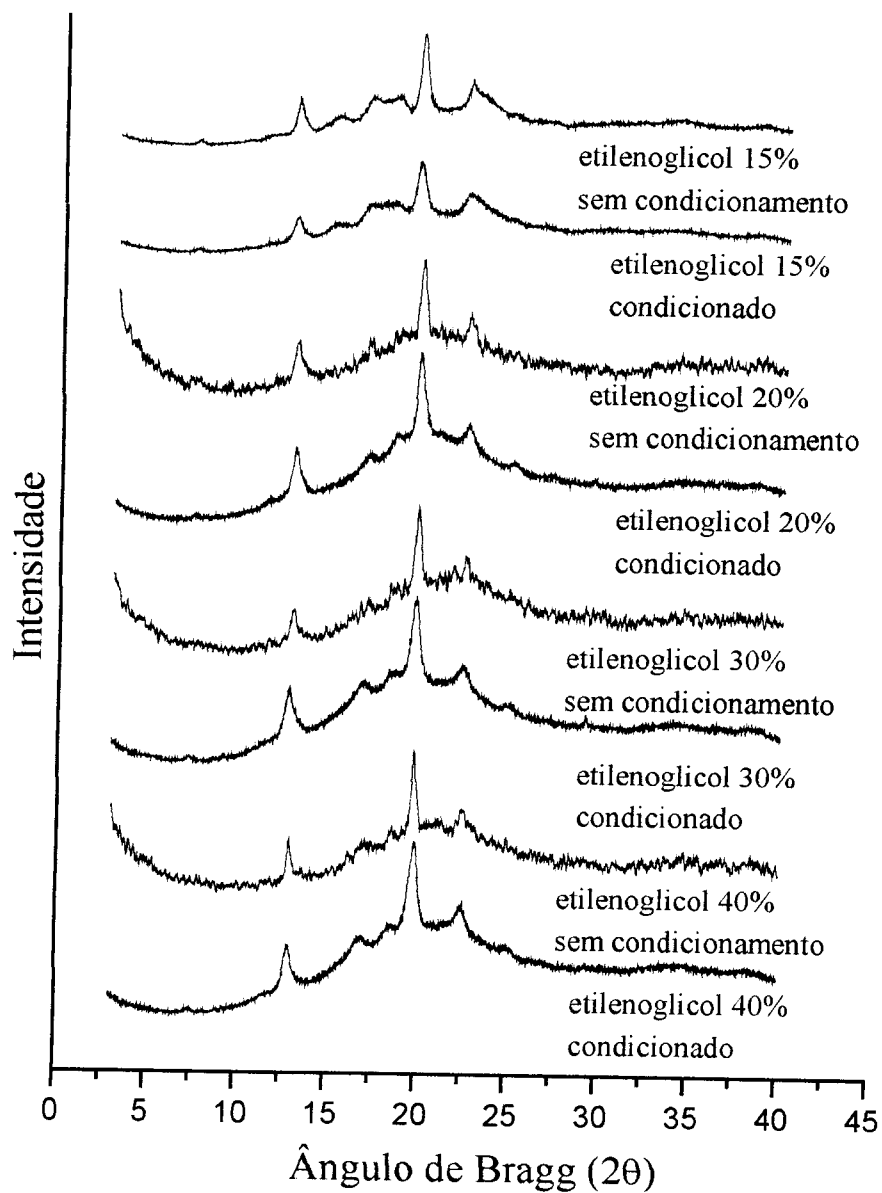
ANEXO I**DIFRAÇÃO POR RAIOS X**

Figura 1. Difrátogramas obtidos por Raios X das amostras plasticizadas com etilenoglicol antes e após condicionamento.

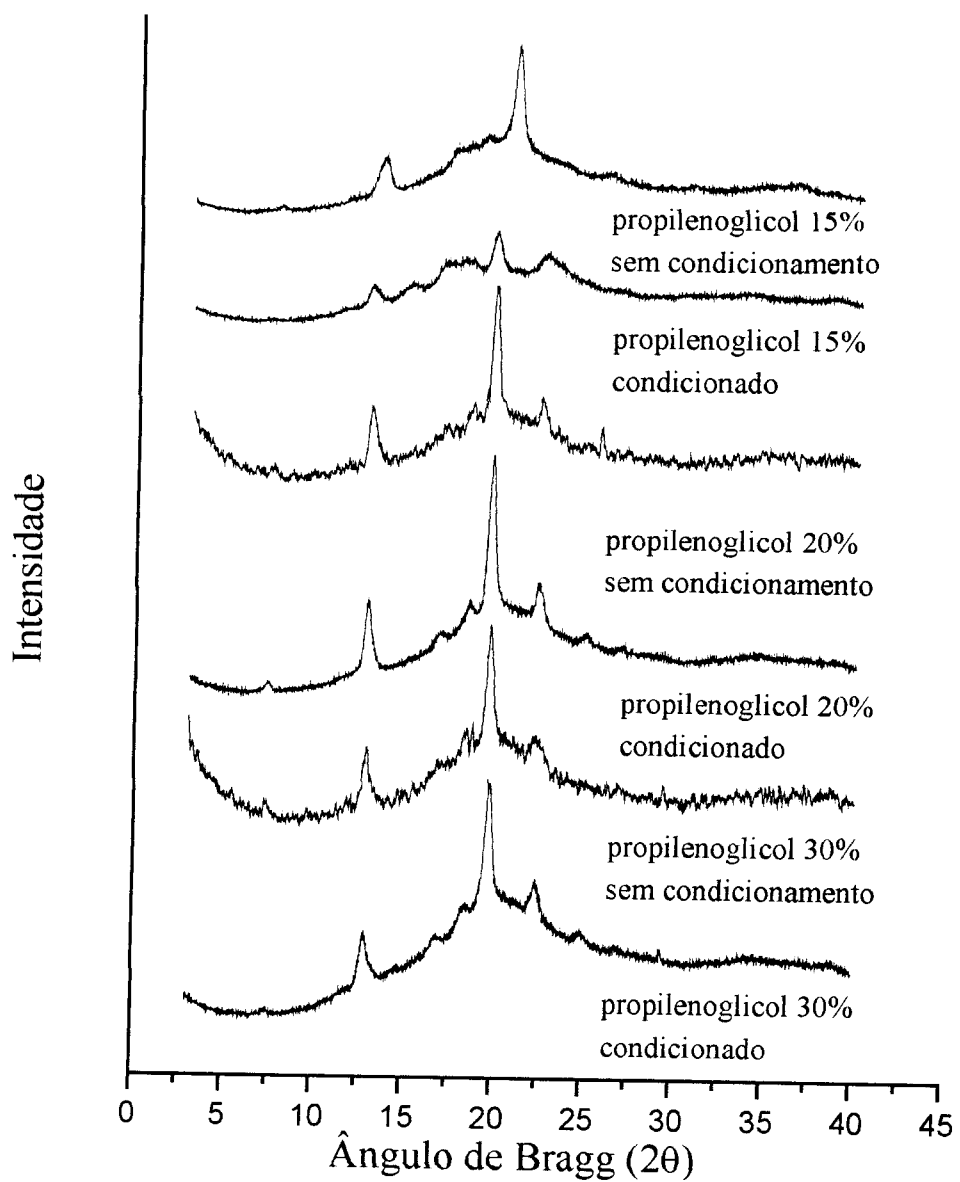


Figura 2. Difratomogramas obtidos por Raios X das amostras plasticizadas com propilenoglicol antes e após condicionamento.

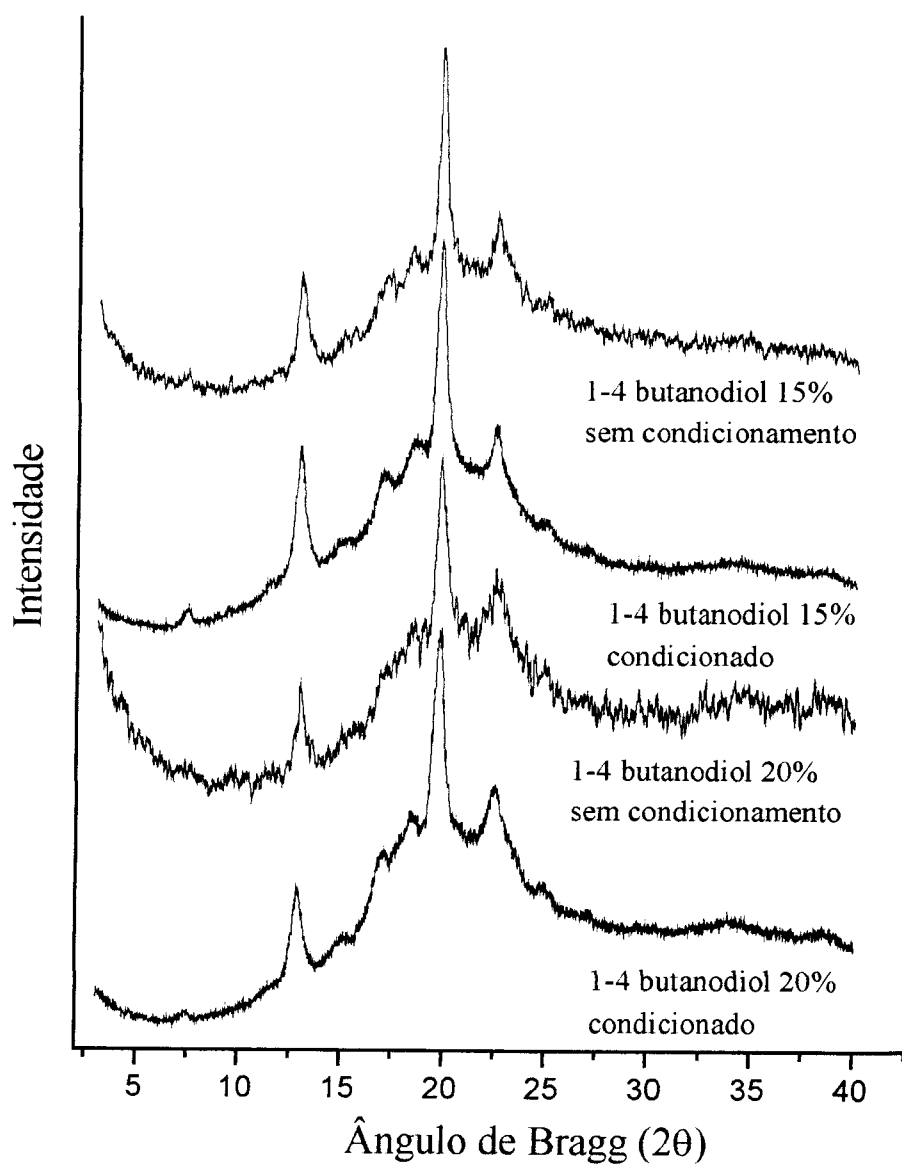


Figura 3. Difractogramas obtidos por Raios X das amostras plasticizadas com 1,4-butanodiol antes e após condicionamento.

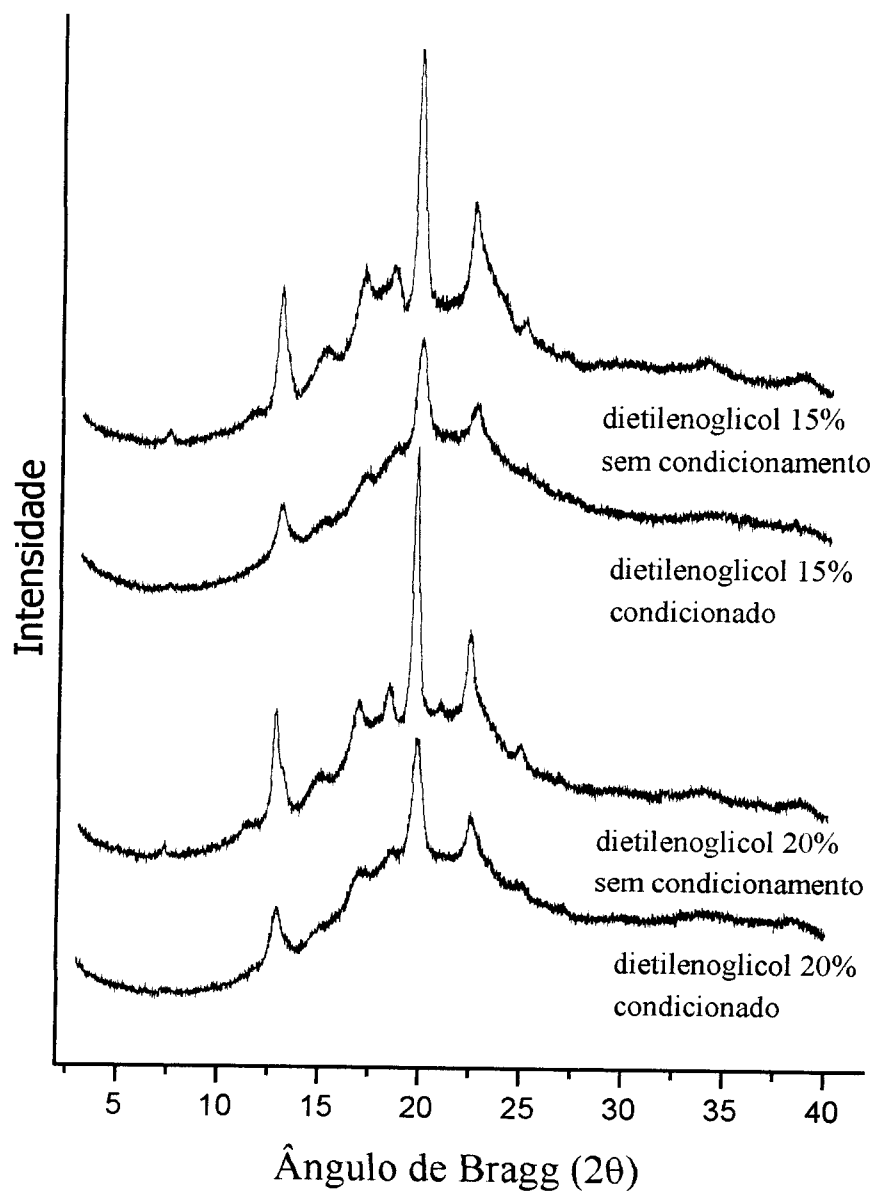


Figura 4. Difrátogramas obtidos por Raios X das amostras plasticizadas com dietilenoglicol antes e após condicionamento.

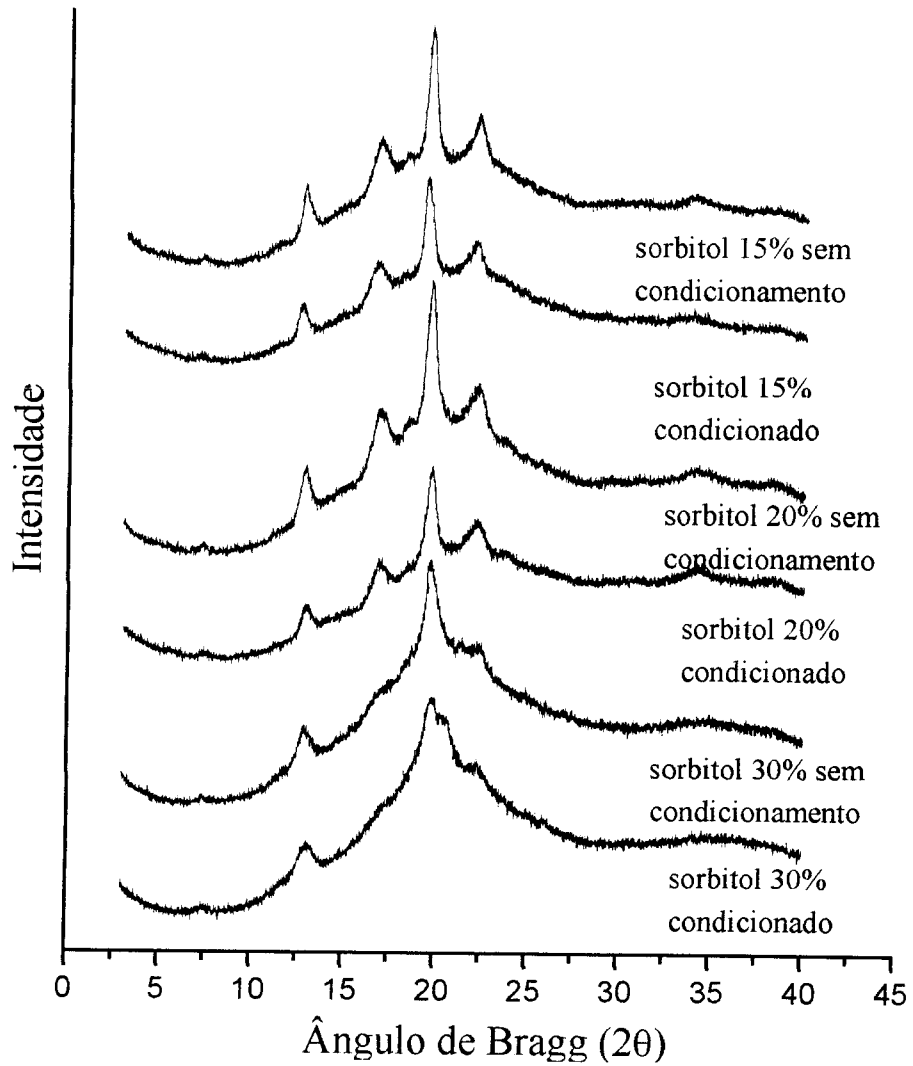


Figura 5. Difratogramas obtidos por Raios X das amostras plasticizadas com sorbitol antes e após condicionamento.

ANEXO II

CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

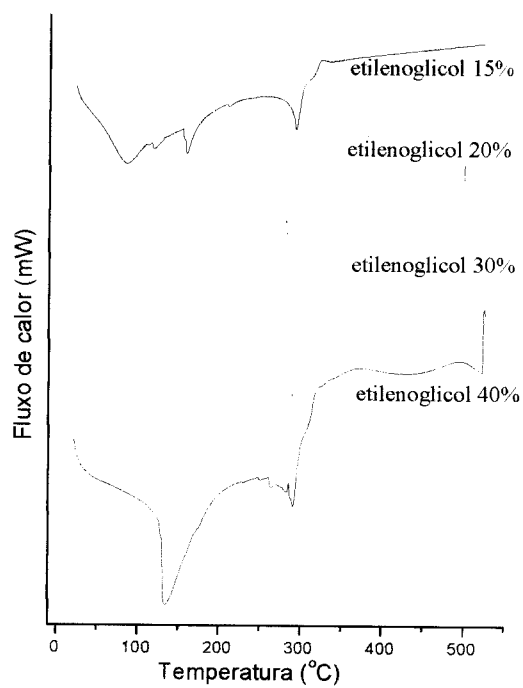


Figura 1. Curvas DSC para as amostras plasticizadas com etilenoglicol.

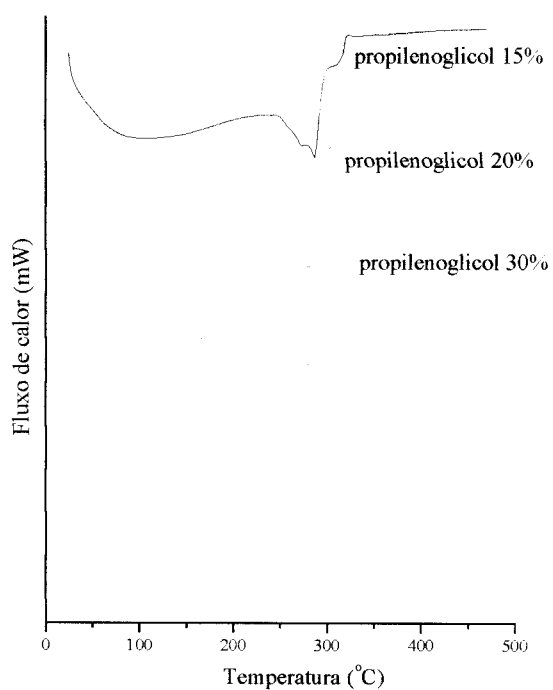


Figura 2. Curva DSC para as amostras plasticizadas com propilenoglicol

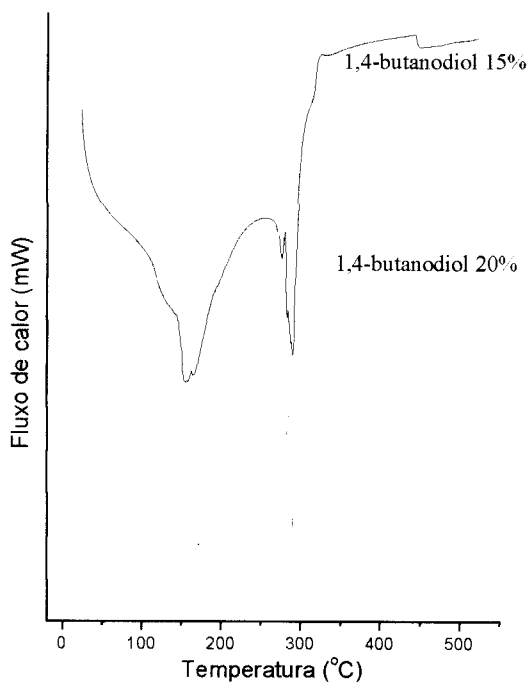


Figura 3. Curvas de DSC para amostras plasticizadas com 1,4-butanodiol.

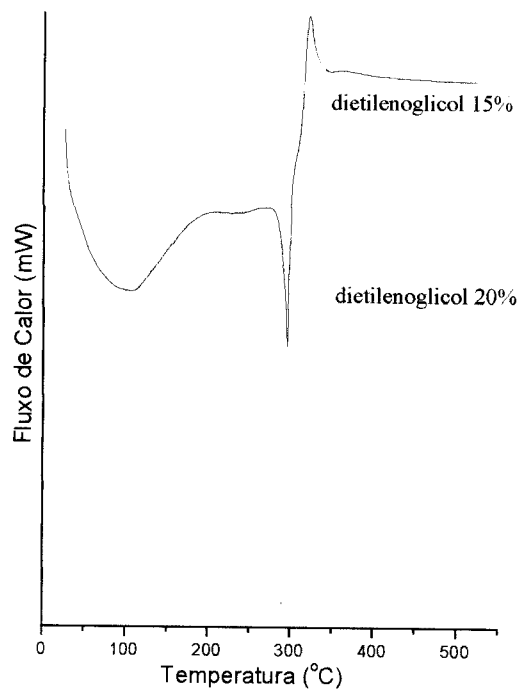


Figura 4. Curvas de DSC para amostras plasticizadas com dietilenoglicol.

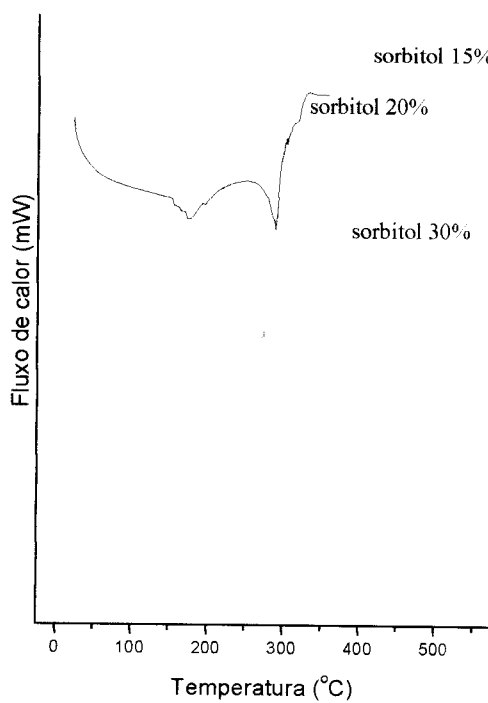


Figura 5. Curva DSC para as amostras plasticizadas com sorbitol.

ANEXO III

ANÁLISE MECÂNICA

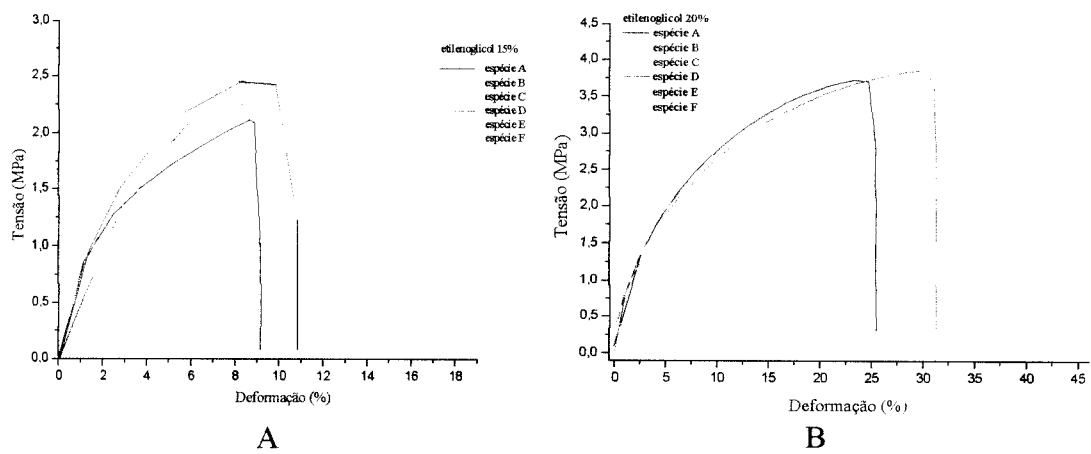


Figura 1. Curva tensão *versus* deformação para os corpos-de-prova testados das amostras com etilenoglicol 15% (A) e 20% (B)

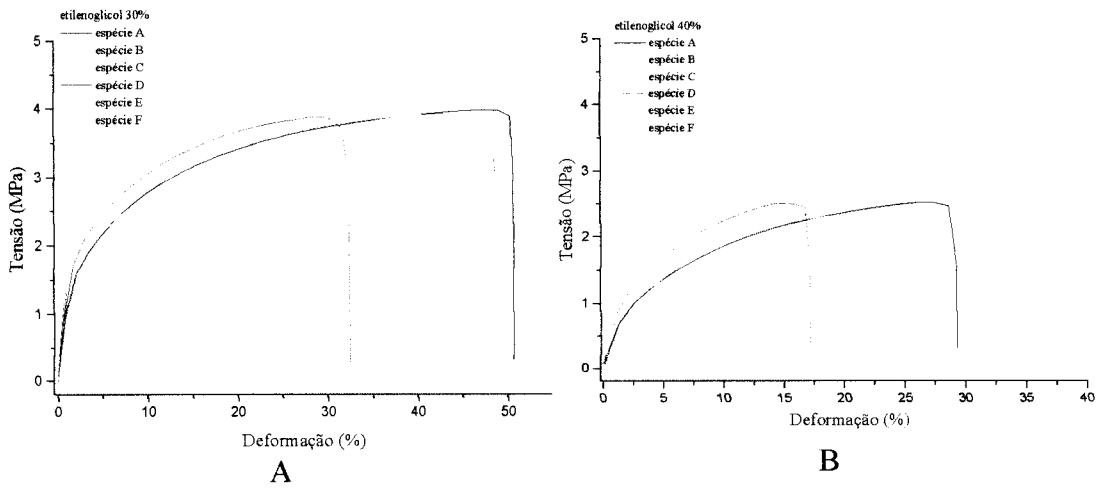


Figura 2. Curva tensão *versus* deformação para os corpos-de-prova testados das amostras com etilenoglicol 30% (A) e 30% (B)

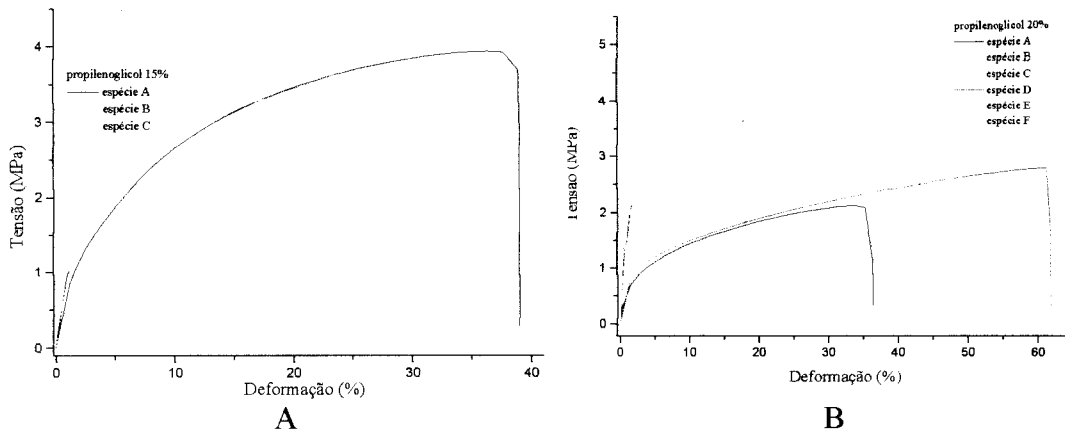


Figura 3. Curva tensão *versus* deformação para os corpos-de-prova testados das amostras com propilenoglicol 15% (A) e propilenoglicol 20% (B)

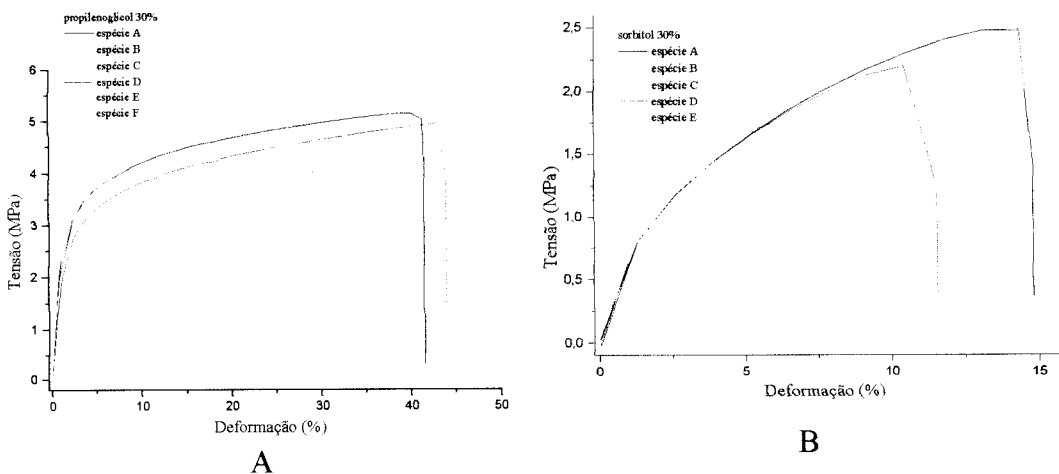


Figura 4. Curva tensão *versus* deformação para os corpos-de-prova testados das amostras com propilenoglicol 30% (A) e sorbitol 30% (B)

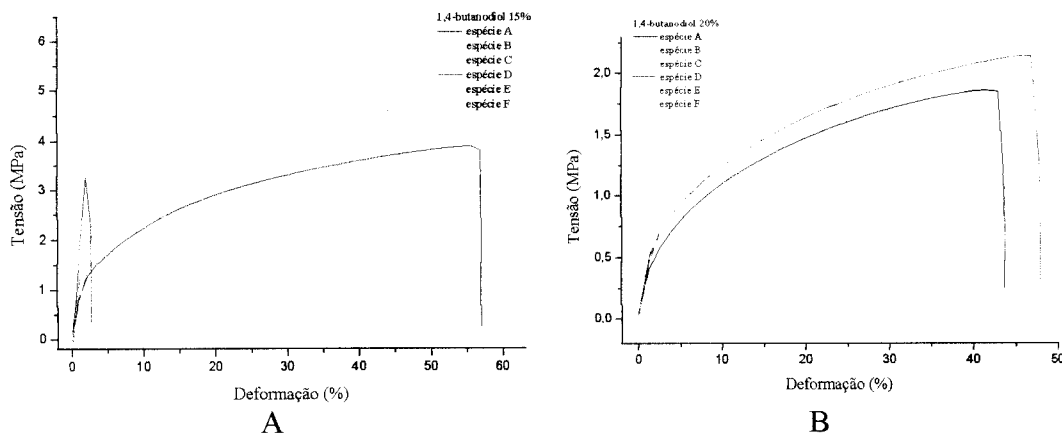


Figura 5 Curva tensão *versus* deformação para os corpos-de-prova testados das amostras com 1,4-butanodiol 15% (A) e 20% (B)

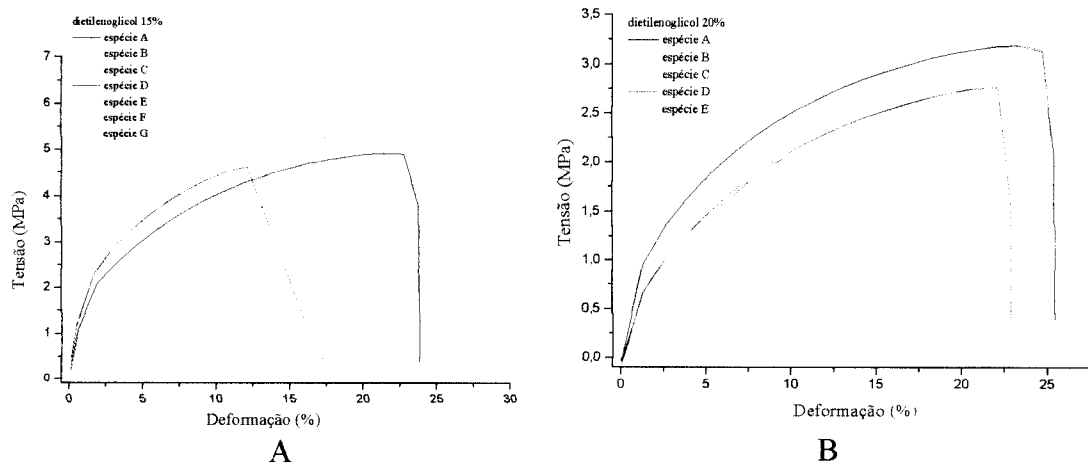


Figura 6. Curva tensão *versus* deformação para os corpos-de-prova testados das amostras com dietilenoglicol 15% (A) e 20% (B)

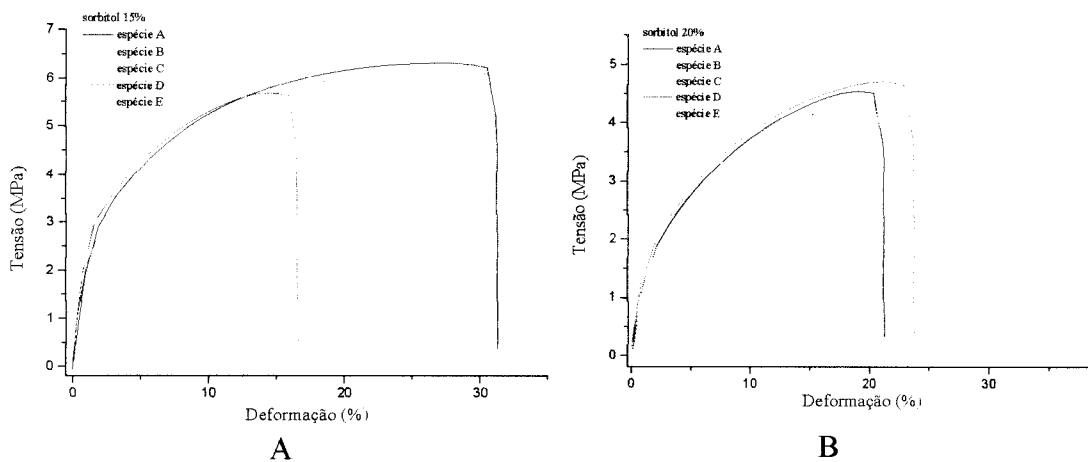


Figura 7. Curva tensão *versus* deformação para os corpos-de-prova testados das amostras com sorbitol 15% (A) e 20% (B)

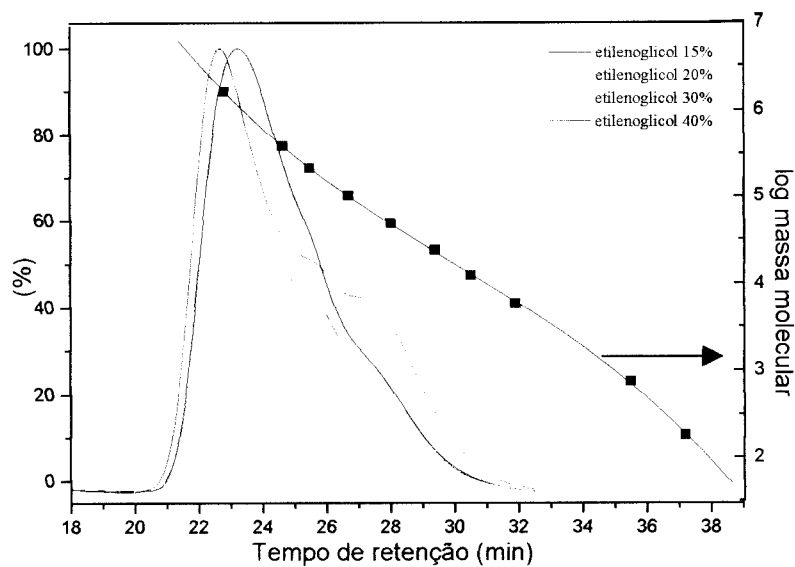
ANEXO IV**CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL**

Figura 1. Curvas de distribuição cromatográfica do amido plasticizado com etilenoglicol. O eixo da direita (log massa molecular) é relativo aos pontos da curva de calibração.

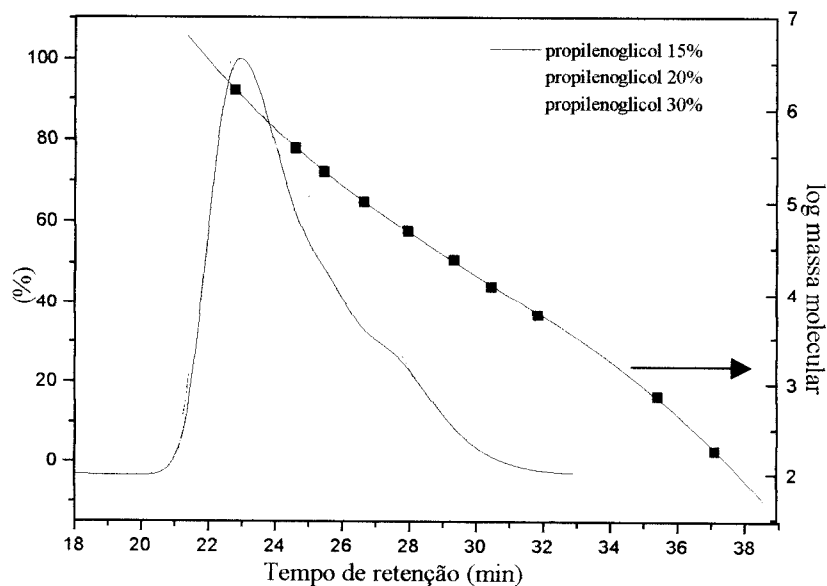


Figura 2. Curvas de distribuição cromatográfica do amido plasticizado com propilenoglicol. O eixo da direita (log massa molecular) é relativo aos pontos da curva de calibração.

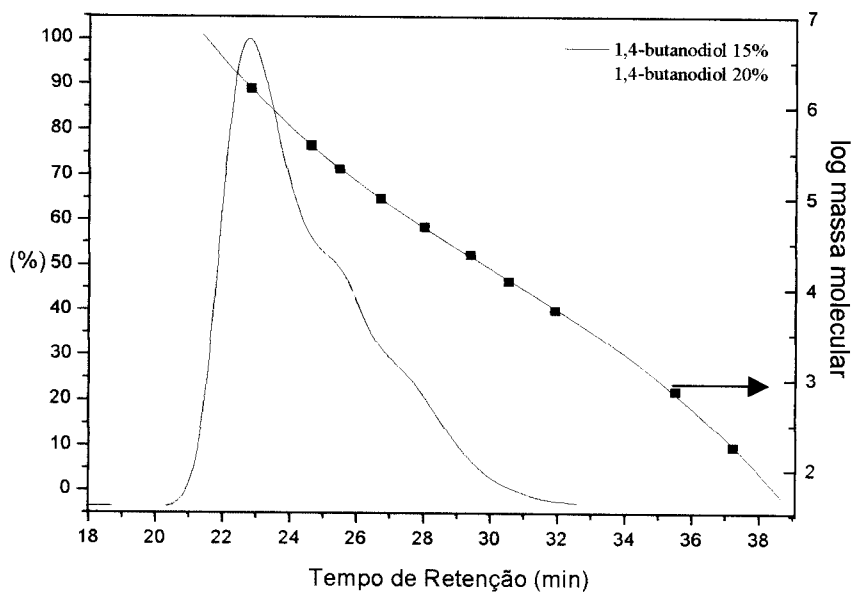


Figura 3. Curvas de distribuição cromatográfica do amido plasticizado com 1,4-butanodiol. O eixo da direita (log massa molecular) é relativo aos pontos da curva de calibração.

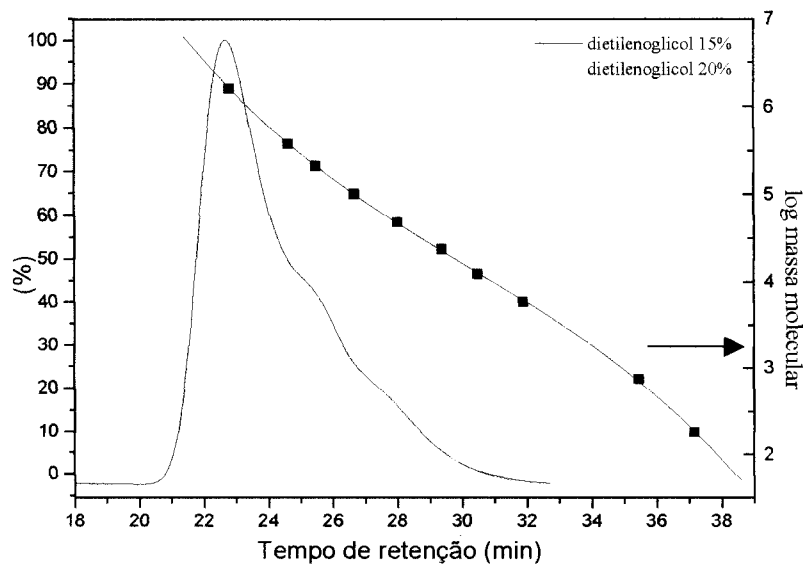


Figura 4. Curvas de distribuição cromatográfica do amido plasticizado com dietilenoglicol. O eixo da direita (log massa molecular) é relativo aos pontos da curva de calibração.

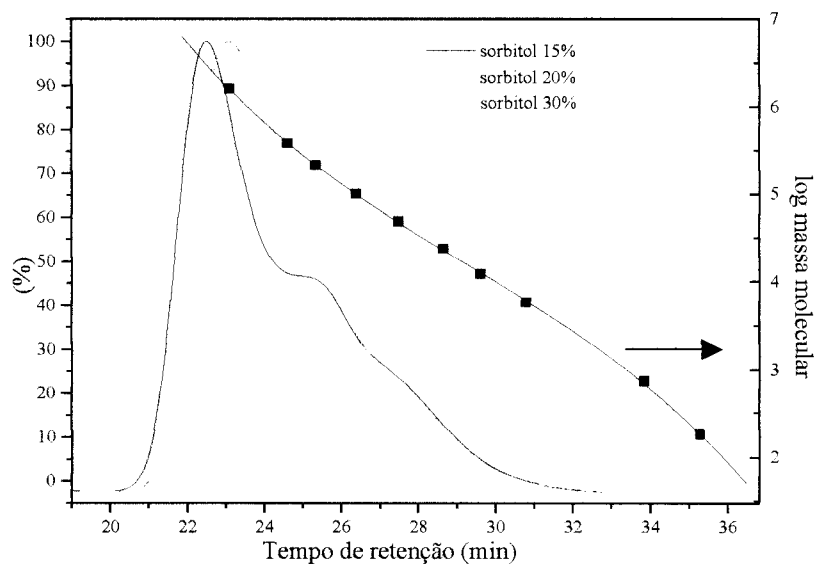


Figura 5. Curvas de distribuição cromatográfica do amido plasticizado com sorbitol. O eixo da direita (log massa molecular) é relativo aos pontos da curva de calibração.

ANEXO V

ABSORÇÃO DE ÁGUA

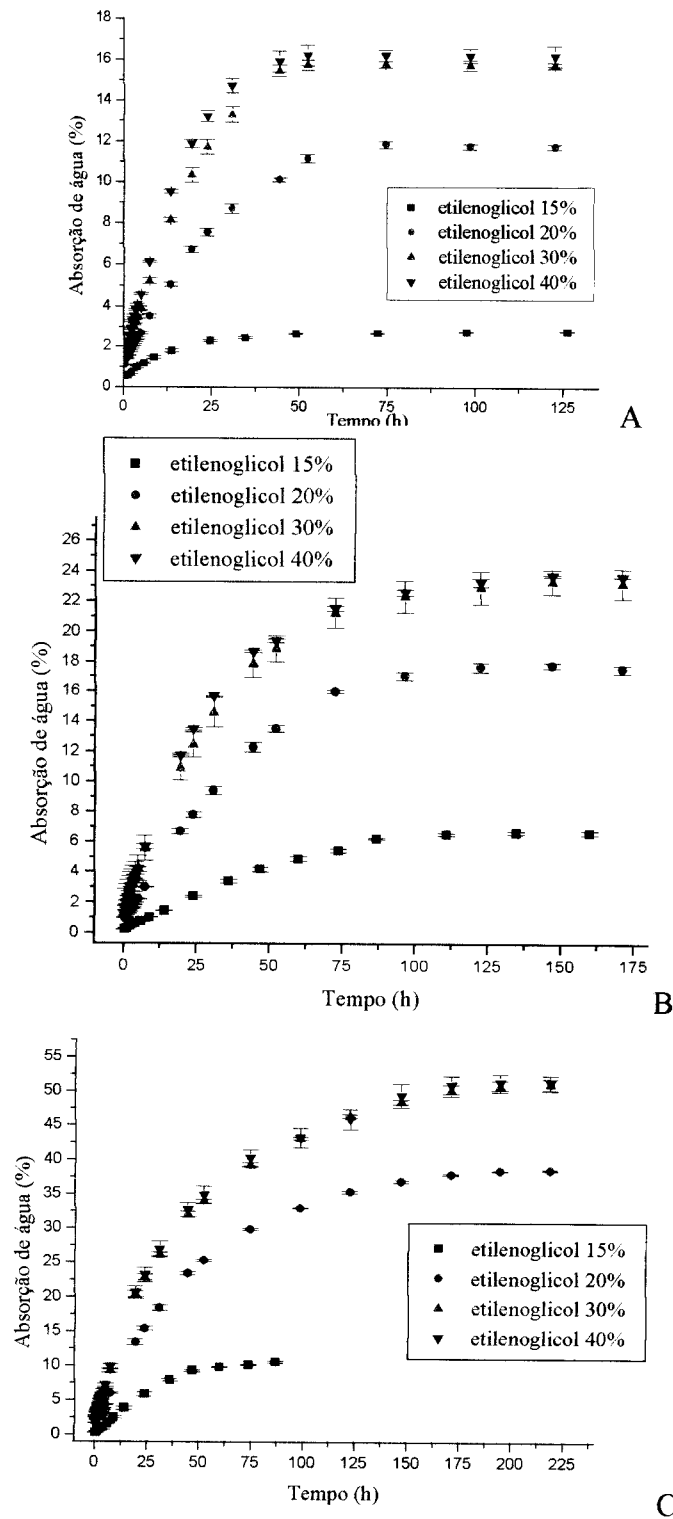
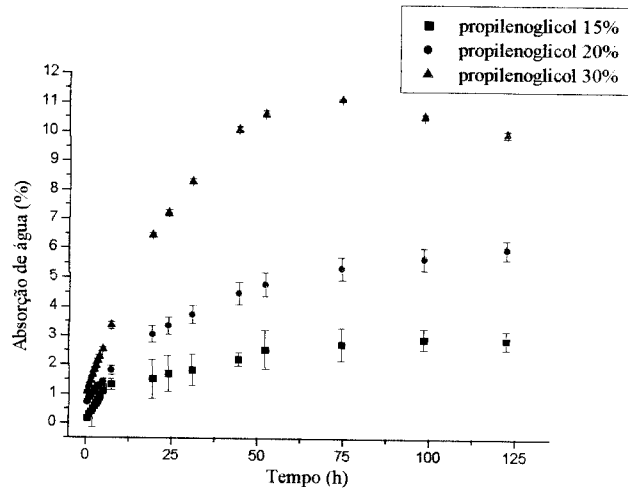
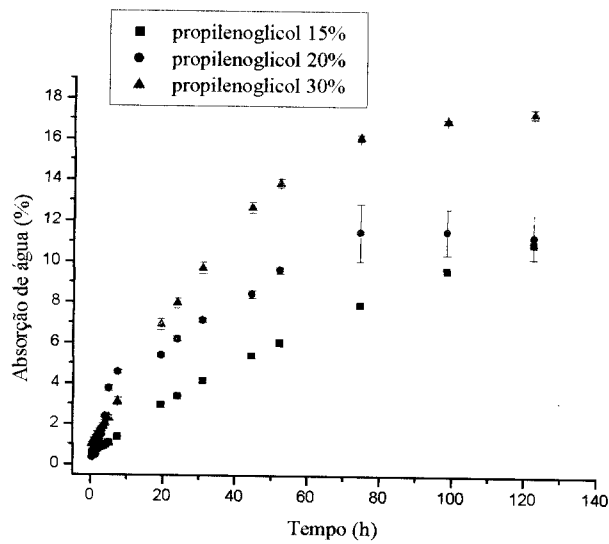


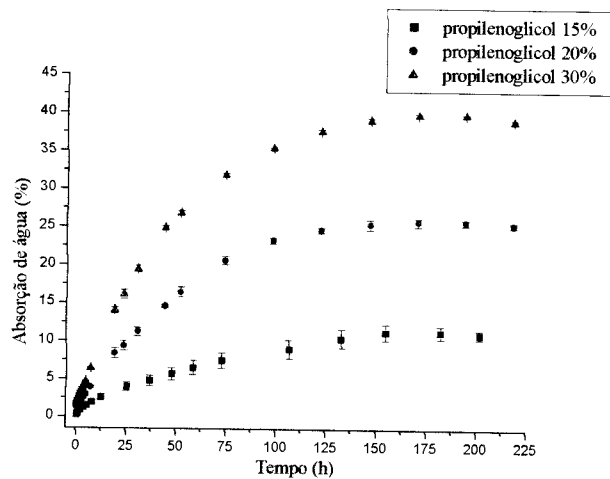
Figura 1. Gráfico de absorção de água *versus* tempo, para as amostras de amido termoplástico plasticizado com etilenoglicol, em ambiente condicionante de 43% (A), 53% (B) e 75% (C) de umidade relativa. Note-se que as escalas não são as mesmas.



A



B



C

Figura 2. Gráfico de absorção de água *versus* tempo, para as amostras de amido termoplástico plasticizado com propilenoglicol em ambiente condicionante de 43% (A), 53% (B) e 75% (C) de umidade relativa. Note-se que as escalas não se apresentam as mesmas.

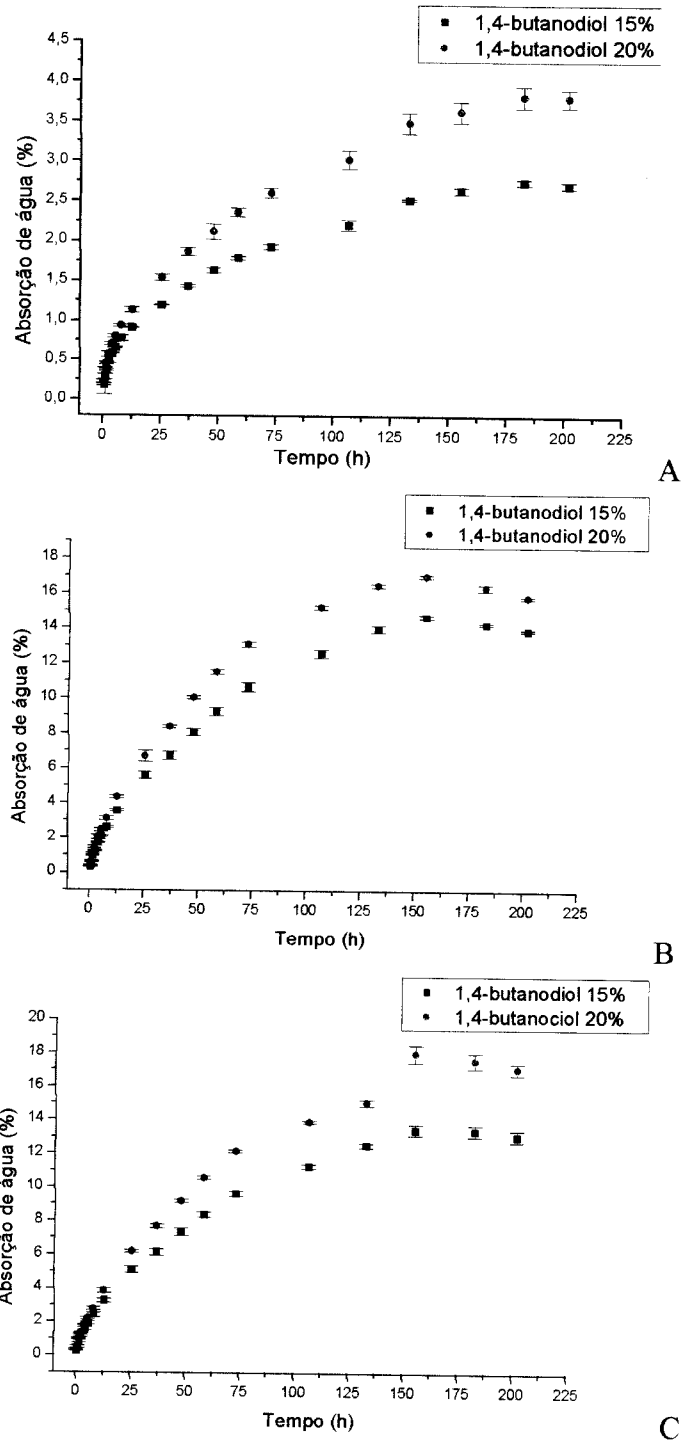
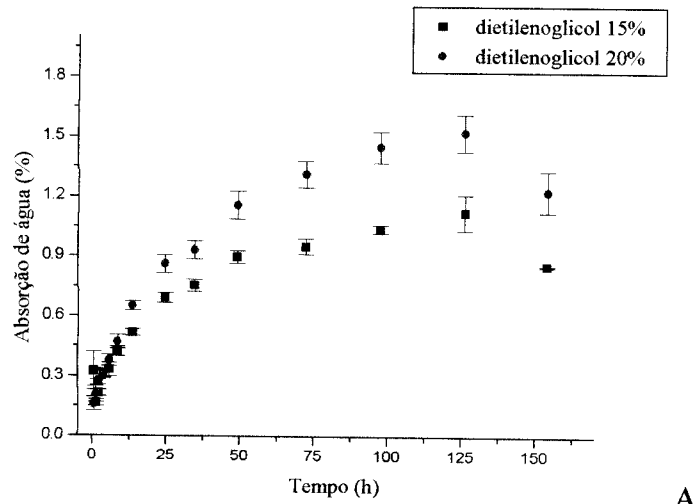
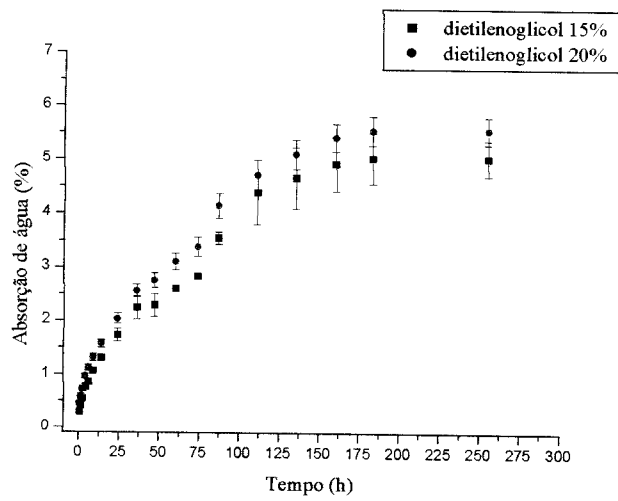


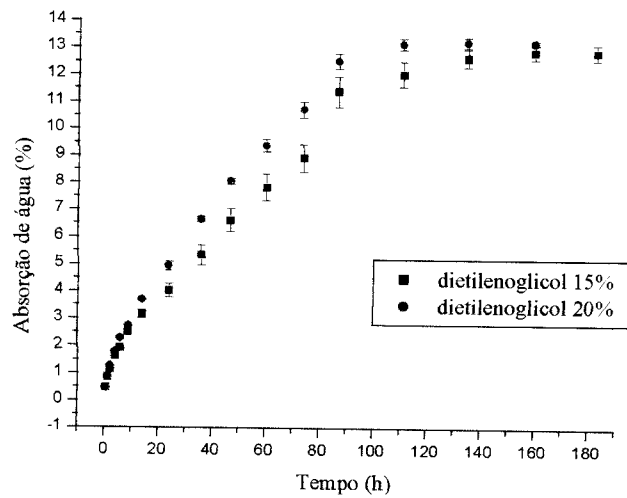
Figura 3. Gráfico de absorção de água *versus* tempo, para as amostras de amido termoplástico plasticizado com 1,4-butanodiol, em ambiente condicionante de 43% (A), 53% (B) e 75% (C) de umidade relativa. Note-se que as escalas não são mesmas.



A

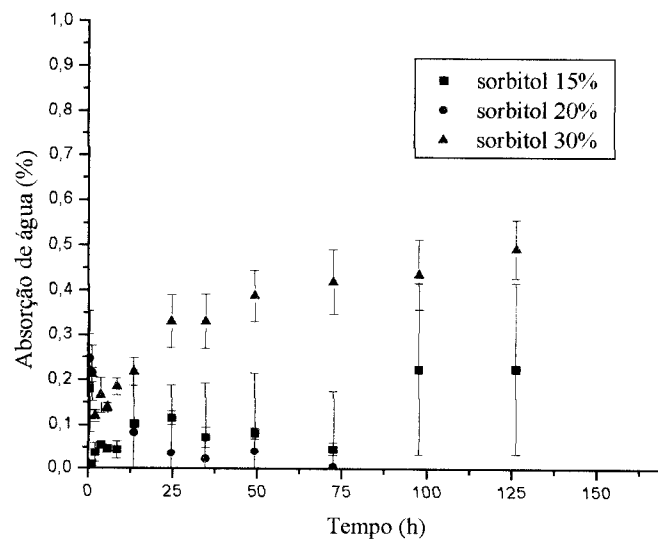


B

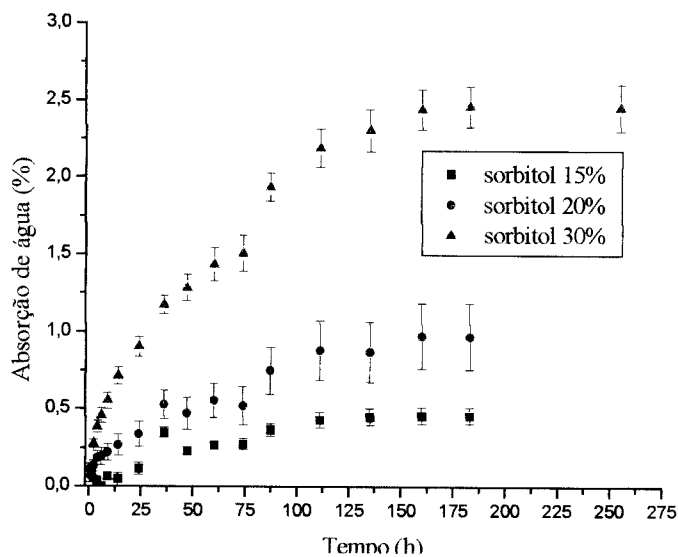


C

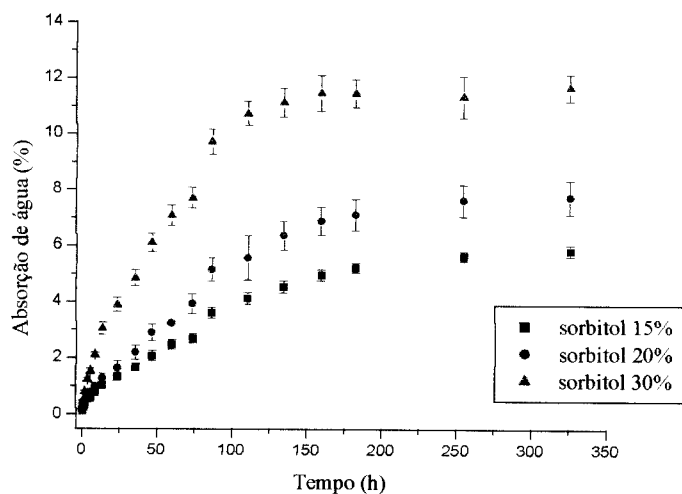
Figura 4. Gráfico de absorção de água *versus* tempo, para as amostras de amido termoplástico plasticizado com dietilenoglicol, em ambiente condicionante de 43% (A), 53% (B) e 75% (C) de umidade relativa. Note-se que as escalas não se apresentam as mesmas.



A



B



C

Figura 5. Gráfico de absorção de água *versus* tempo, para as amostras de amido termoplástico plasticizado com sorbitol, em ambiente condicionante de 43% (A), 53% (B) e 75% (C) de umidade relativa. Note-se que as escalas não se apresentam as mesmas.

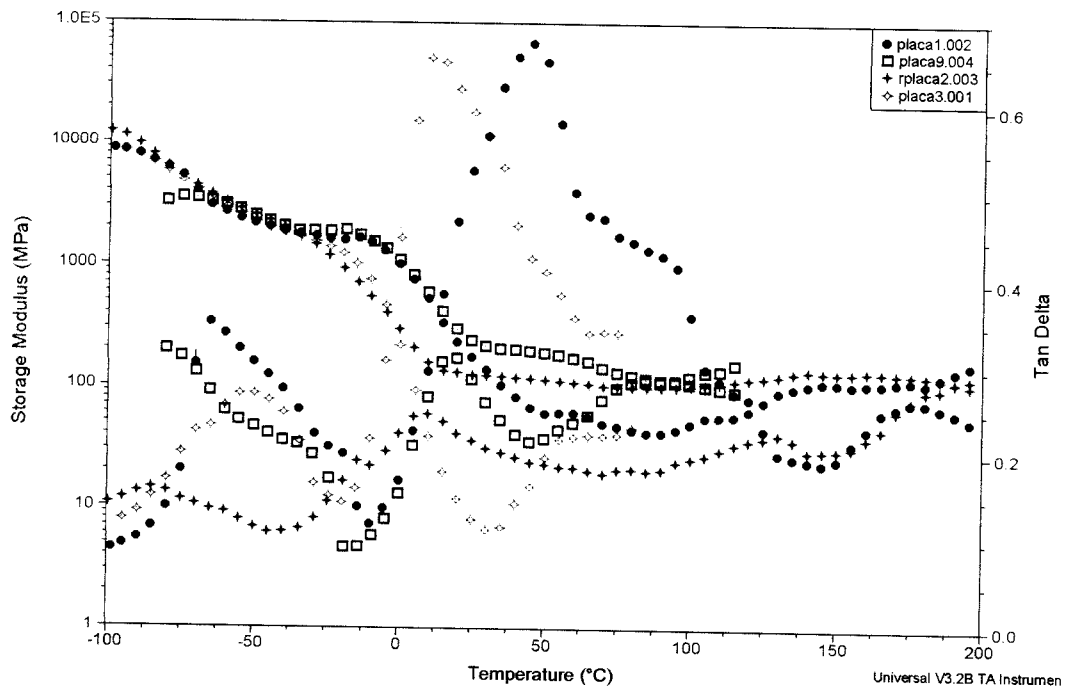
ANEXO VI**ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA**

Figura 1. Curvas de módulo de estocagem e $\tan \delta$ versus temperatura para as amostras plasticizadas com 15 (●), 20 (□), 30 (✦) e 40% (✧) de etilenoglicol.

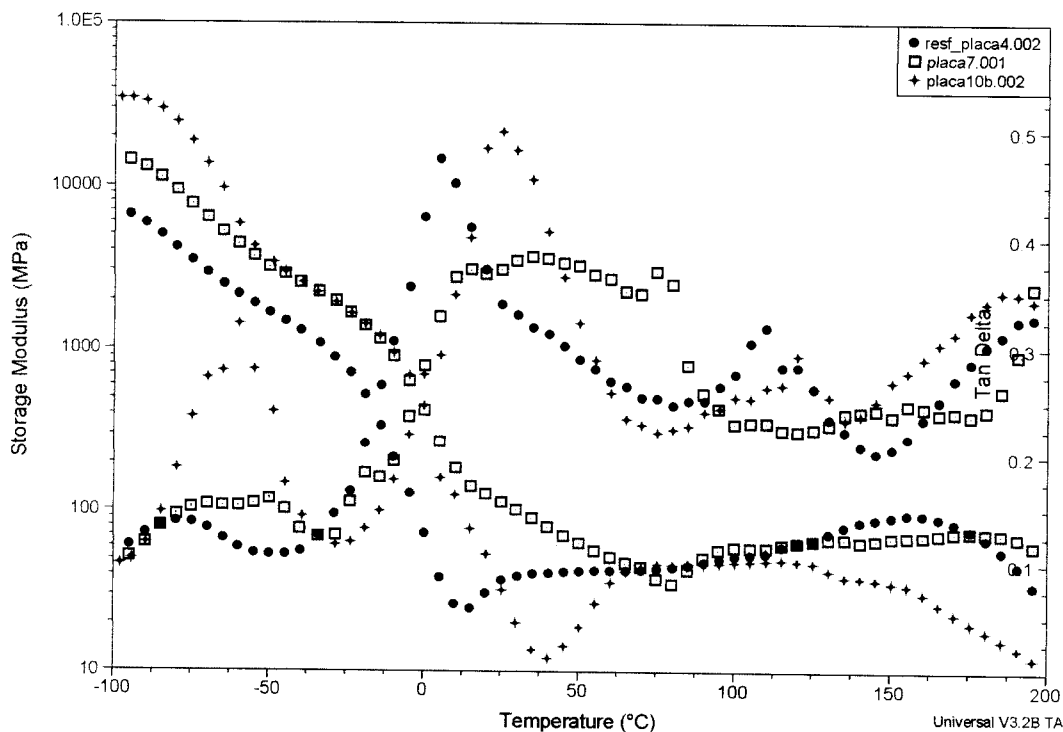


Figura 2. Curvas de módulo de estocagem e $\text{Tan } \delta$ versus temperatura para as amostras plasticizadas com 15 (●), 20 (□) e 30% (✦) de propilenoglicol.

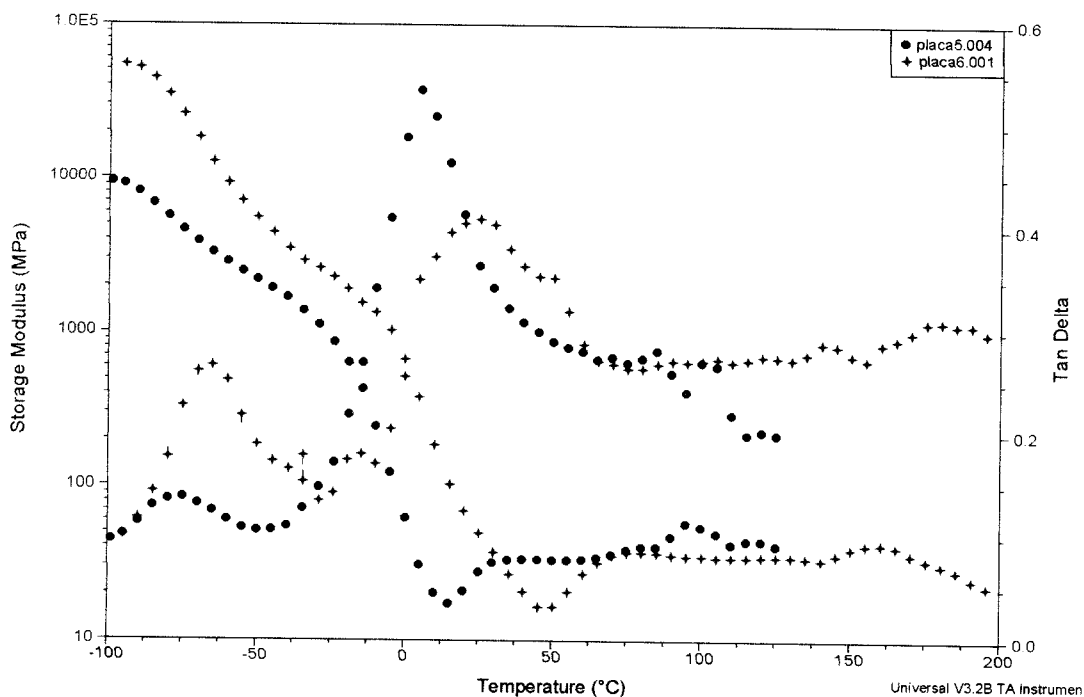


Figura 3. Curvas de módulo de estocagem e $\text{Tan } \delta$ versus temperatura para as amostras plasticizadas com 15 (●) e 20% (✦) de 1,4-butanodiol.

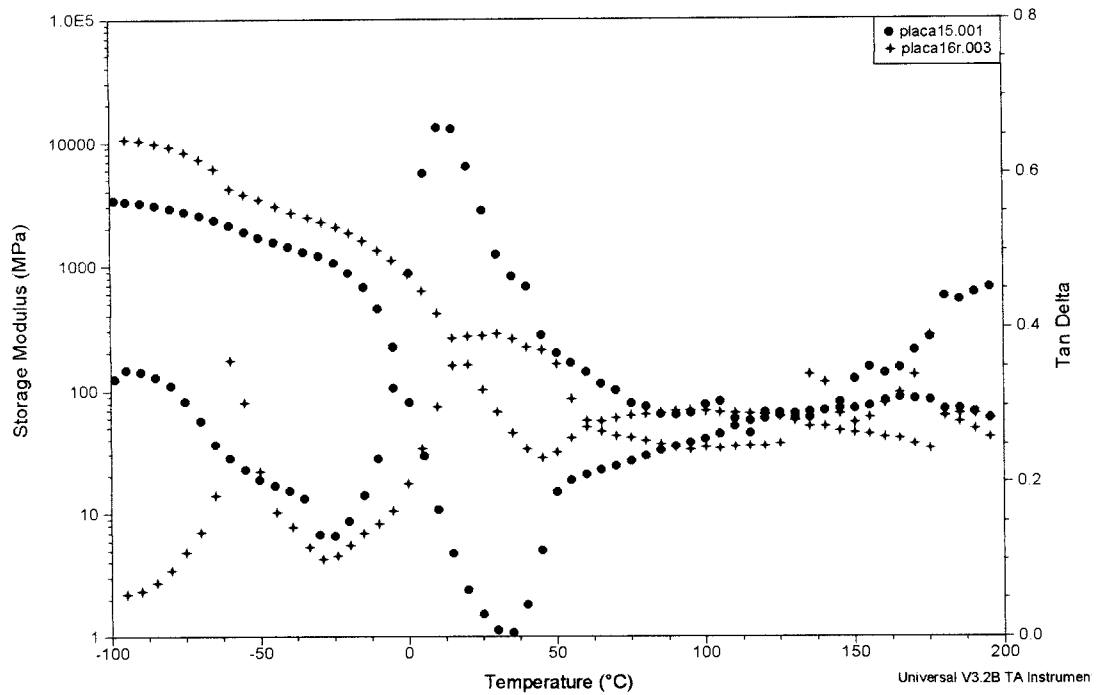


Figura 4. Curvas de módulo de estocagem e Tan δ versus temperatura para as amostras plasticizadas com 15 (●) e 20% (✦) de dietilenoglicol.

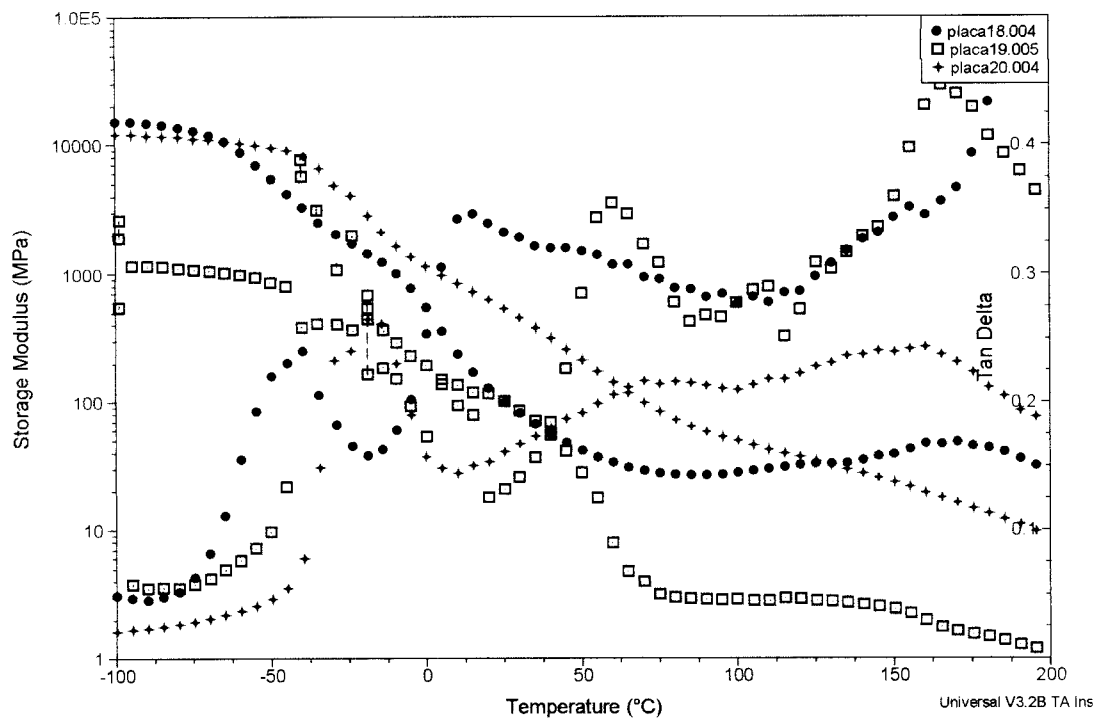


Figura 5. Curvas de módulo de estocagem e Tan δ versus temperatura para as amostras plasticizadas com 15 (●), 20 (□) e 30% (✦) de sorbitol.

ANEXO VII

ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DE INFRAVERMELHO

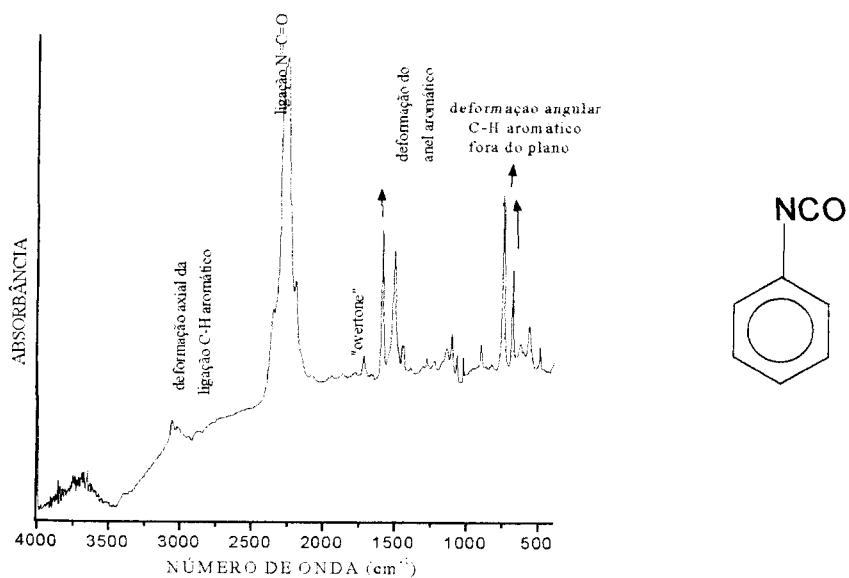


Figura 1. Espectro na região de infravermelho do fenilisocianato

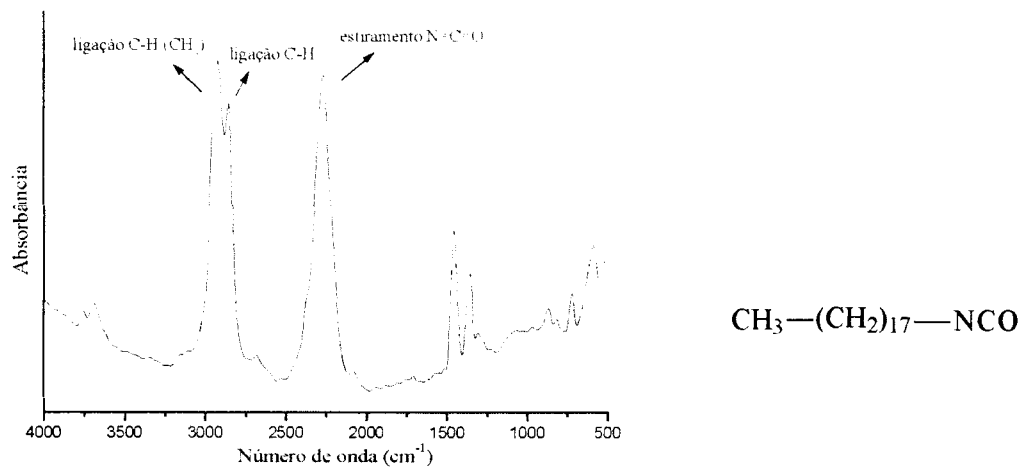


Figura 2. Espectro na região de infravermelho do octadecilisocianato.

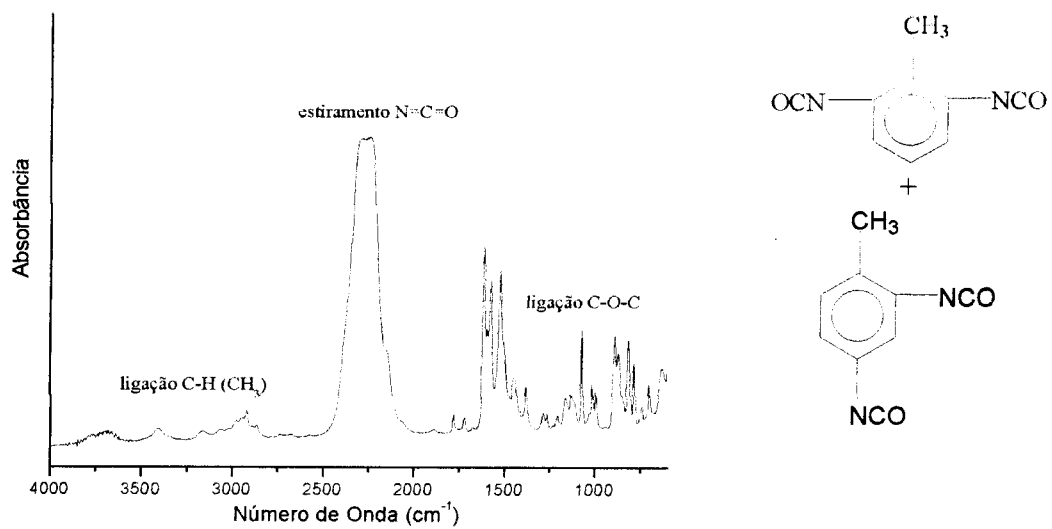


Figura 3. Espectro na região de infravermelho do TDI.

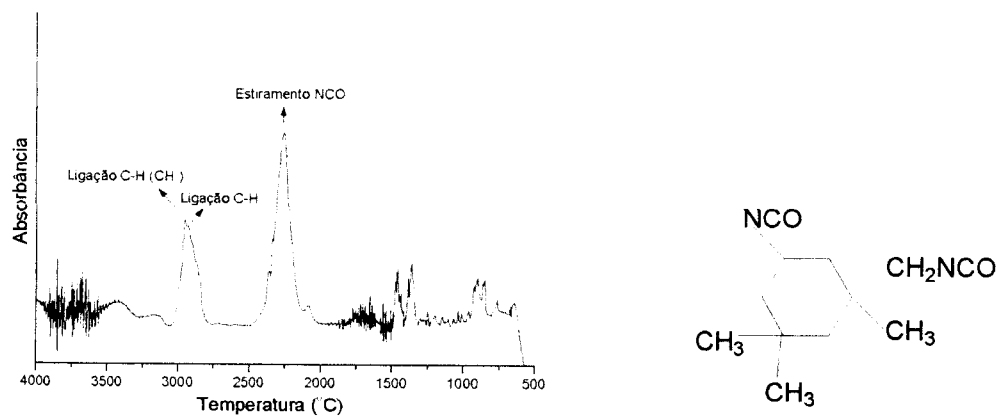


Figura 4. Espectro na região de infravermelho do IPDI.

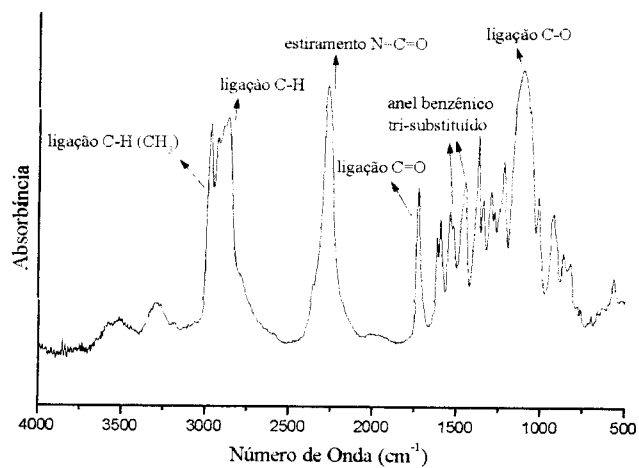
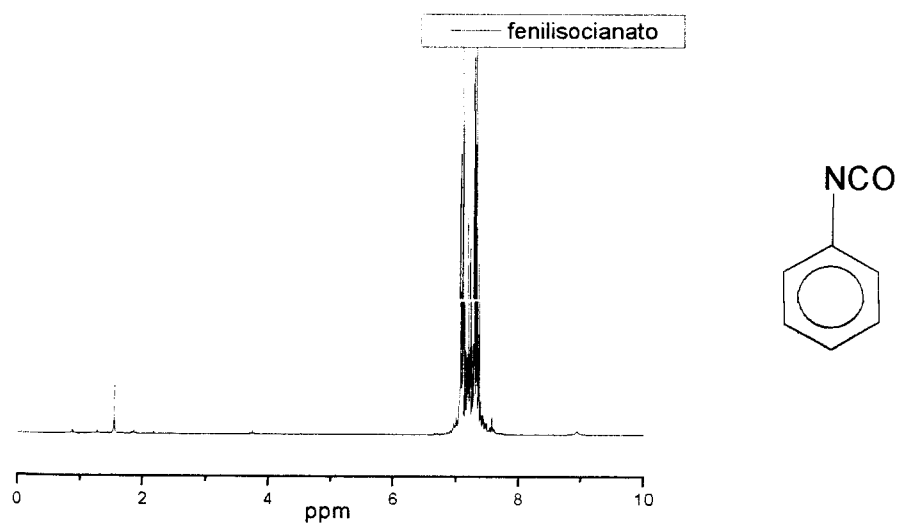
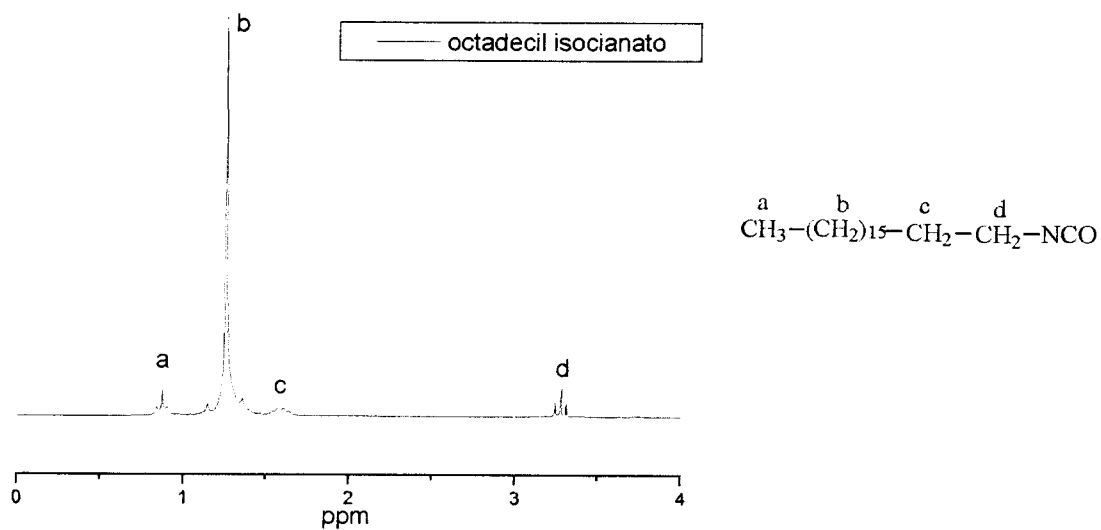


Figura 5. Espectro na região de infravermelho do OPOPTD.

RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PRÓTON

Figura 6. Espectro de ^1H NMR do fenilisocianato em clorofórmioFigura 7. Espectro de ^1H NMR do octadecilisocianato em clorofórmio

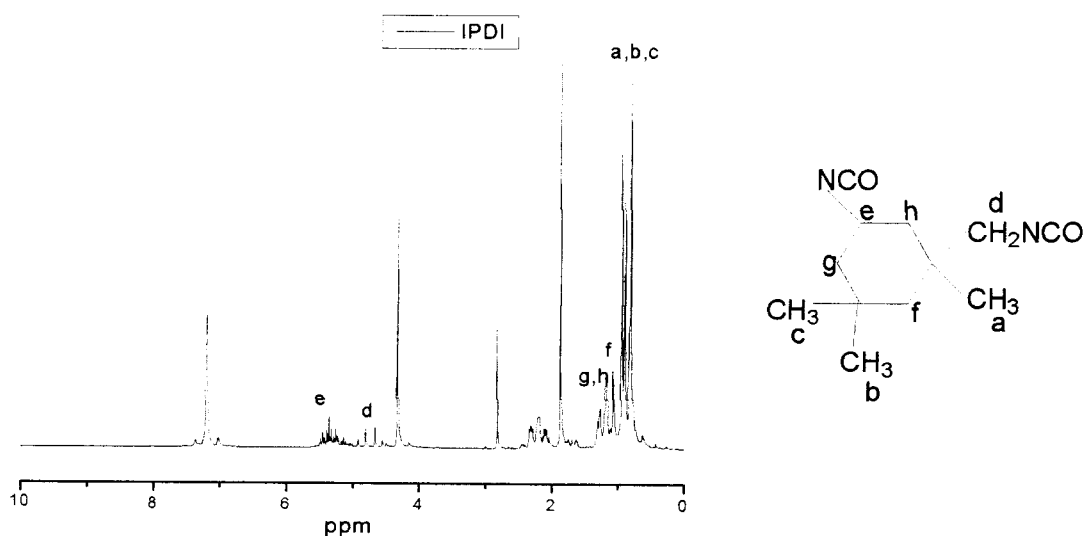


Figura 8. Espectro de ¹H NMR do IPDI em clorofórmio.

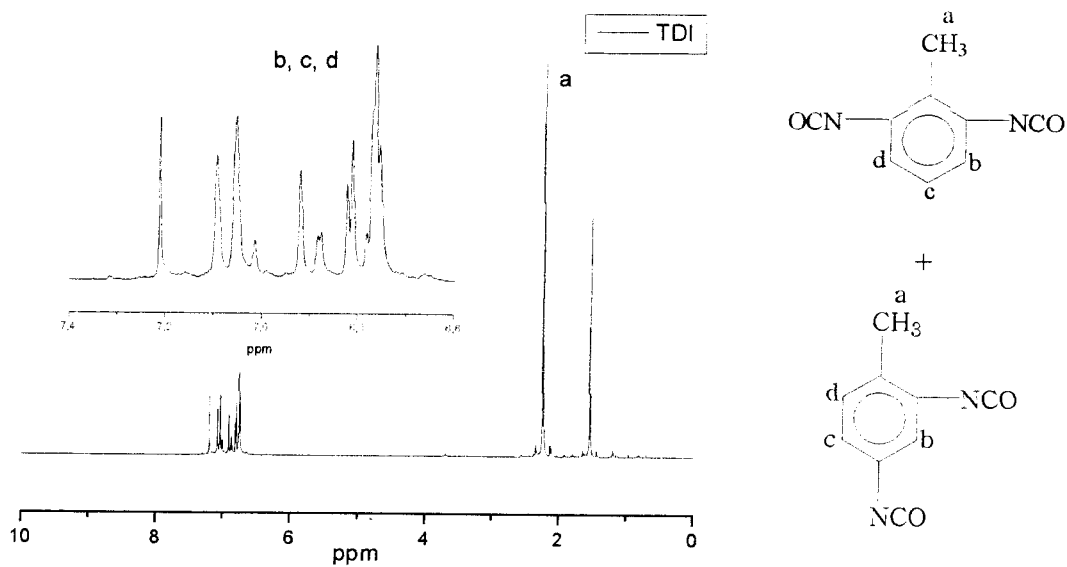


Figura 9. Espectro de ¹H NMR do TDI em clorofórmio

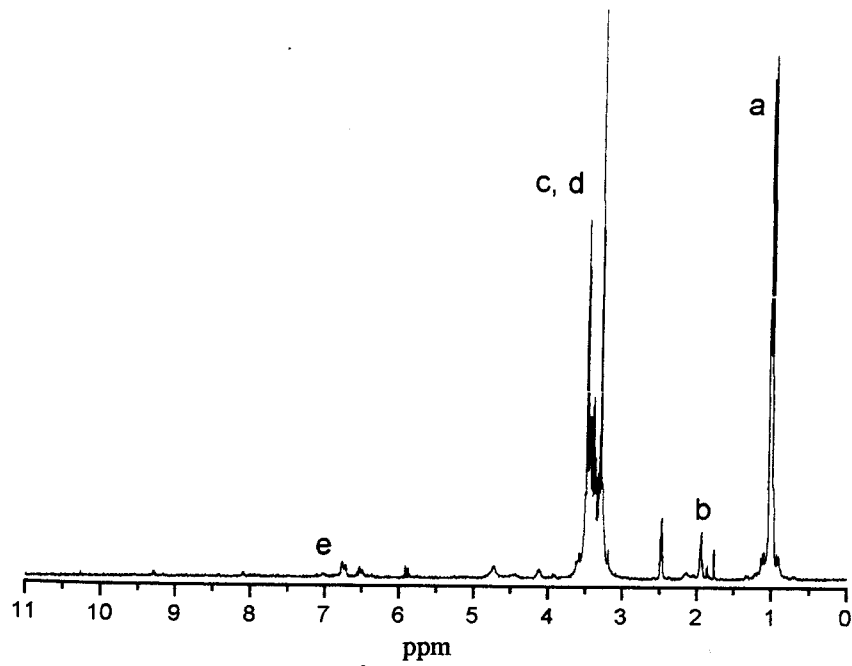


Figura 10. Espectro de ^1H NMR do OPOPTD em DMSO.