UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

UTILIZAÇÃO DE AMIDO DE MANDIOCA NA PREPARAÇÃO DE NOVOS MATERIAIS TERMOPLÁSTICOS

Eliangela de Morais Teixeira

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciência (Físico-Química)

Orientador: Antonio Aprigio da Silva Curvelo

São Carlos / 2007

Dedicatória

À minha família

Agradecimentos

Ao Prof°. Aprigio pela oportunidade, discussões, incentivo e confiança.

Ao Prof°. Dr. Antônio J. F. de Carvalho pelas discussões e presteza.

Aos amigos do grupo de Físico-Química Orgânica pela amizade, cumplicidade e às demais pessoas com as quais convivi durante o período de execução deste trabalho.

Ao Instituto de Química da USP de São Carlos (IQSC) pela infra-estrutura, em especial à Profª. Dra. Elisabete Frollini pelo uso do DMTA, técnicos de apoio e à excelente e funcional biblioteca da qual o IQSC se disponibiliza.

Ao Prof°. Dr. Benedito de Souza Bueno da Escola de Engenharia de São Carlos pelos ensaios mecânicos, em especial ao Sr. Clever Valentin.

À Profª. Dra. Nicole Raymonde Demarquette do Departamento de Engenharia de Metalurgia e de Materiais da Escola Politécnica da USP pelo uso do reômetro de torque.

À Corn Products do Brasil e a DuPont pelo fornecimento dos materiais empregados neste estudo.

À Fapesp pela bolsa concedida (processo: 03/13287-4)

Sumário

AGRADECIMENTOS

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS

LISTA DE ABREVIATURAS

RESUMO

ABSTRACT

APRESENTAÇÃO

CAPÍTULO 1.....25

1 –INTRODUÇÃO.....25

1.1 - POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS.....25

1.2 - O AMIDO GRANULAR: CARACTERÍSTICAS GERAIS.....28

1.2.1 - A amilose.....30

1.2.2 - A amilopectina.....31

1.2.3 - A cristalinidade granular.....33

1.2.4 - Outras propriedades do amido: gelatinização e retrogradação.....36

1.3 - A MANDIOCA, O AMIDO DE MANDIOCA E O SUBPRODUTO DE SUA INDUSTRIALIZAÇÃO (RESÍDUO) 38

1.4 - O AMIDO TERMOPLÁSTICO (TPS).....44

1.4.1 - A plasticização do amido 44

1.4.2 - Cristalinidade em TPS 48

1.4.2.1 - Modificações químicas em amidos e TPS.....51

1.4.2.2 - Compósitos com fibras vegetais e amido ou amido termoplástico.....53

1.4.2.3 -Nanocompósito de TPS/nanofibras de celulose (“whiskers”).....58

1.4.2.3.1 - Definição de “whiskers” e considerações gerais.....58

1.4.2.3.2 - O emprego de “whiskers” em matrizes de amido termoplástico.....60

1.4.2.4 - Blendas poliméricas biodegradáveis com amido e com TPS.....62

1.4.2.4.1 - As blendas de amido com poliésteres.....62

1.4.2.4.2 - Blendas de amido com poli (álcool vinílico) (PVA).....64

1.4.2.4.2.1 -O Poli (álcool vinílico): características gerais.....64

1.4.2.4.2.2 -A blenda amido/PVA e TPS/PVA.....67

1.4.2.4.3 - Blendas de amido com proteínas.....72

1.4.2.4.4 - Blendas de amido e borracha natural.....73

1.4.2.5 - TPS reforçados com cargas minerai.....74

OBJETIVOS.....76

CAPÍTULO 2.....77

2 - MATERIAIS E MÉTODOS.....77

2.1 - MATERIAIS ORIGINAIS.....77

2.1.1 - Preparação dos materiais originais e fibra de mandioca.....77

2.1.2 - Caracterizações dos materiais originais e da fibra de mandioca.....78

2.1.2.1 - Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....78

2.1.2.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....78

2.1.2.3 - Difração de raios-x (R-x).....78

2.1.2.4 - Termogravimetria (TG/DTG).....80

2.1.2.5 - Determinação do conteúdo de amilose por DSC.....80

2.1.2.6 - Cromatografia por Exclusão de Tamanho de Alta Performance (HPSEC).....81

2.1.2.7 - Determinação do teor de fibras nos materiais originais.....82

2.2 - AMIDOS TERMOPLÁSTICOS (TPS).....82

2.2.1 - Mistura física dos amidos e o plasticizante glicerol.....83

2.2.2 - Termoformagem dos TPS.....83

2.2.3 - Caracterização dos TPS.....84

2.2.3.1 - Consideração.....84

2.2.3.2 - Absorção de água.....85

2.2.3.3 - Cristalinidade: Difração de R-x.....85

2.2.3.4 - Morfologia: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....85

2.2.3.5 - Comportamento mecânico: ensaios tração x deformação.....86

2.2.3.6 - Comportamento térmico-dinâmico-mecânico (DMA).....86

2.2.4 - Preparação dos TPS acrescido de açúcares.....87

2.3 - AS BLENDAS TPS/PVA E TPS/PVA/LÁTEX.....89

2.3.1 – Materiais.....89

2.3.2 - Preparação das blendas TPS30% industrial/PVA e TPS30% industrial /PVA/látex.....89

2.3.3 - Caracterização das blendas.....90

2.3.4 - Caracterização dos poli (álcool vinílico) (PVA).....90

2.3.4.1.1 - Calorimetria exploratória Diferencial (DSC) 90

2.3.4.1.2 - Termogravimetria (TG).....90

2.3.4.1.3 - Difração de raios-x.....91

2.3.4.2 - Caracterização das blendas com PVA e látex.....91

2.3.4.2.1 - Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....91

2.3.4.2.2 - Outras caracterizações.....91

2.4 - TPS REFORÇADO COM PARTÍCULAS MINERAIS: CARBETO DE SILÍCIO (SiC) E ALUMINA (Al_2O_3).....92

2.4.1 – Materiais.....92

2.4.2 - Preparação dos compósitos TPS/SiC e TPS/ Al_2O_3.....92

2.4.3 - Caracterização dos compósitos TPS/SiC e TPS/ Al_2O_3.....93

2.4.3.1 - Caracterizações gerais.....93

2.4.3.2 - Outras caracterizações.....93

2.4.3.2.1 - Comportamento mecânico frente a ensaios de tração.....93

2.4.3.2.2 - Comportamento térmico-dinâmico- mecânico.....93

2.5 - OBTENÇÃO DE “WHISKERS” DE CELULOSE A PARTIR DO RESÍDUO DA INDUSTRIALIZAÇÃO DO AMIDO DE MANDIOCA E SEU EMPREGO EM MATRIZ DE AMIDO TERMOPLÁSTICO.....94

2.5.1 - Obtenção dos “whiskers”.....94

2.5.2 - Caracterização dos “whiskers”.....94

2.5.2.1 - Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....94

2.5.2.2 - Difração de raios-x.....95

2.5.3 - Preparação de TPS reforçados com suspensão de “whiskers”.....95

2.5.4 - Caracterizações dos nanocompósitos TPS30% industrial/”whiskers”.....96

CAPÍTULO 3.....97

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....97

3.1 - CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS ORIGINAIS: RAIZ, AMIDO INDUSTRIAL E RESÍDUO.....97

3.1.1 - Espectroscopia de Absorção na região do infravermelho.....97

3.1.2 - Morfologia dos materiais originais (MEV) e quantificação do teor de fibras.....99

3.1.3 - Cristalinidade dos materiais originais: R-x.....102

3.1.4 - Estabilidade térmica dos materiais originais: Termogravimetria.....103

3.1.5 - Determinação do teor de amilose dos materiais originais.....104

3.1.6 - Cromatogramas de HPSEC para a raiz, amido industrial e resíduo.....106

3.1.7 - Conclusões sobre a caracterização dos materiais originais.....108

3.2 - CARACTERIZAÇÃO DOS AMIDOS TERMOPLÁSTICOS.....110

3.2.1 - Processamento e morfologia dos TPS: influência do tipo de material de origem e do conteúdo de plasticizante.....110

3.2.2 - Absorção de água e coeficiente de difusão da água nos TPS.....113

3.2.3 - Cristalinidade dos TPS.....118

3.2.4 - Comportamento mecânico dos TPS frente a ensaios de tração.....120

3.2.5 - Comportamento térmico-dinâmico-mecânico dos TPS.....124

3.2.6 - Efeito de açúcares na plasticização de amidos termoplásticos.....128

3.2.7 - Conclusões sobre a caracterização dos TPS.....133

3.3 - AS BLENDAS TPS30% INDUSTRIAL/PVA E TPS30% INDUSTRIAL//PVA/LÁTEX 134

3.3.1 - Caracterização do PVA e a influência do plasticizante glicerol no PVA...134

3.3.2 - Morfologia e cristalinidade das blendas.....138

3.3.3 - Absorção de água das blendas contendo PVA.....142

3.3.4 - Avaliação das interações presentes nas blendas.....143

3.3.5 - Comportamento térmico-dinâmico mecânico e mecânico das blendas....145

3.3.6 - Conclusões sobre a introdução de látex e PVA ao TPS30% industrial...153

3.4 - COMPÓSITOS DE TPS COM CARBETO DE SILÍCIO (SiC) E ALUMINA (Al_2O_3).....155

3.4.1 - Caracterizações dos compósitos.....155

3.4.2 - Conclusões sobre os compósitos TPS30% industrial/ Al_2O_3 e TPS30% industrial/SiC.....166

3.5 - “WHISKERS” DE CELULOSE A PARTIR DO RESÍDUO DA INDUSTRIALIZAÇÃO DO AMIDO DE MANDIOCA E SEU EMPREGO EM MATRIZ DE AMIDO TERMOPLÁSTICO 167

3.5.1 - Caracterização da suspensão de obtida.....167

3.5.2 - “Whiskers” de resíduo como reforço ao TPS30% industrial – caracterização dos nanocompósitos.....170

3.5.3 - Conclusões sobre os “whiskers” extraídos a partir das fibras contidos no resido e os nanocompósitos com TPS30% industrial obtidos.....176

CAPÍTULO 4.....178

4 - CONCLUSÕES GERAIS.....178

CAPÍTULO 5.....180

5 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....180

CAPÍTULO 6.....181

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....181

ANEXO I – CURVAS DE TENSÃO DE TRAÇÃO X ALONGAMENTO DOS TPS.....192

ANEXO II – CURVAS DE TORQUE X TEMPO.....195

ANEXO III – CURVAS DE TENSÃO DE TRAÇÃO X ALONGAMENTO PARA BLENDAS TPS/PVA E TPS/PVA/LÁTEX.....196

ANEXO IV – CURVAS DE TENSÃO DE TRAÇÃO X ALONGAMENTO PARA OS COMPÓSITOS TPS/ Al_2O_3 E TPS/SiC.....198

ANEXO V – DIFRATOGRAMAS DE R-X DOS NANOCOMPÓSITOS.....199

ANEXO VI – CURVAS DE TENSÃO DE TRAÇÃO X ALONGAMENTO PARA OS NANOCOMPÓSITOS TPS/“WHISKERS” 200

Lista de Figuras

Figura 1 - Diversos tipos de polímeros biodegradáveis segundo Avérous (2002, apud CEREDA e VILPOUX, 2004 - adaptação). 27
Figura 2 - Morfologia granular de diversos tipos de amido (Adaptado de GUINESI et al., 2006). 29
Figura 3 - Representação da estrutura química da amilose. 31
Figura 4 - Representação da estrutura química da amilopectina. 32
Figura 5 - Modelo de clusters proposto para a molécula de amilopectina (adaptado de COULTATE, 2002): (a) Modelo de Cluster; (b) Organização das regiões amorfas e cristalinas; (c) orientação das moléculas de amilopectina numa seção do grânulo e (d) Formação de estruturas tipo hélice dupla relacionadas com o grau de cristalinidade no grânulo. 33
Figura 6 – Difratogramas de r-x para diversos tipos de amido. 34
Figura 7 - Desenho representativos das estruturas tipo A e B (Adaptado de TESTER et al. 2004). 35
Figura 8 – (a) Complexo formado com a amilose demonstrando a inclusão do complexante dentro da cavidade hidrofóbica da hélice; (b) perfil do difratrograma para amilose tipo-V. (adaptado de BULÉON et. al., 1998)..... 36
Figura 9 - Conversão dos grânulos de amido (neste caso de mandioca) em amido termoplástico com a desestruturação granular e formação de uma fase contínua..... 45
Figura 10 - Estrutura do PVA totalmente hidrolisado e parcialmente hidrolisado. 66
Figura 11- Formação de ligações de hidrogênio entre o amido e o PVA. (Adaptado de Siddaramaiah et al, 2003). (SIDDARAMAIAH, RAJ, SOMASHEKAR, 2003). 68
Figura 12 - Estrutura química da borracha natural (NR) presente no látex. 73
Figura 13 - Ilustração da obtenção do índice de cristalinidade para as amostras na forma de pó dos amidos. 79
Figura 14 – Molde empregado para a preparação de corpos de prova para ensaios mecânicos de tensão x deformação..... 84

Figura 15 – Espectros de FTIR para as amostras de raiz, amido industrial e resíduo. 97
Figura 16 – Espectro de FTIR para fibras de mandioca e eucalipto (feixe) e para celulose microcristalina comercial (Avicel). Destaque: deslocamento da banda relativo ao grupo –OH. 98
Figura 17 – Micrografias de MEV para os materiais originais (A) raiz; (B) amido industrial e (C) resíduo. Destaque (seta vermelha) para a presença de fragmentos celulares vegetais na raiz. 100
Figura 18 – Micrografias de MEV para feixe de fibras presente no resíduo: (A) aumento 100x; (B) aumento 2000 x. 101
Figura 19 - Difratogramas de r-x para os materiais originais e para a fibra de mandioca. 102
Figura 20 - Curvas TG e DTG para o amido industrial, resíduo e raiz. Porta amostra de platina, massa: 11,0 ± 1,0 mg; atmosfera N_2 (fluxo: 20mL min^{-1}); razão de aquecimento: 10^oC min^{-1}. 103
Figura 21 - Curvas DSC para as amostras de amido industrial e raiz (a) e resíduo (b) obtidas para determinação do teor de amilose. 105
Figura 22 – Cromatogramas de HPSEC para as amostras de amido industrial, raiz, resíduo e amostras padrões para amilose (“high amylose”) e amilopectina (Amidex 4001). 107
Figura 23 - Curvas de torque em função do tempo de mistura dos TPS e do conteúdo de plasticizante glicerol (indicado na figura). 110
Figura 24 – Micrografias de MEV para os TPS nas composições 15% e 40% de glicerol. 112
Figura 25 – Filmes de TPS oriundos das diferentes fontes de amido (composição: 30% de glicerol). Destaque (em branco) no TPS resíduo: presença de aglomerados de fibras. 113
Figura 26 – Curvas de absorção de água em função no número de dias de exposição em ambiente controlado de u.r. = 53%, a 25 ± 2^oC (composição: 20% glicerol). 114
Figura 27 – Absorção máxima de água para todos os TPS em função do conteúdo de plasticizante glicerol. (u.r = 53%; 25 ± 2^oC). 114
Figura 28 – Curvas de cinética de sorção para os TPS 116

Figura 29 – Coeficiente de difusão da água nos TPS (u.r = 53%, 25± 2°C)..... 117
Figura 30 - Difratogramas de r-x dos TPS após 20 dias de condicionamento (u.r = 53%, 25± 2°C, 20 dias)..... 118
Figura 31 – Índice de cristalinidade para as amostras após 20 e 90 dias de condicionamento: (A) cristalinidade tipo-B; (B) cristalinidade tipo-V_H..... 119
Figura 32 – Curvas representativas de tensão x alongamento para os TPS. Conteúdo de glicerol indicado na figura. 121
Figura 33 – Comportamento mecânico de tensão e alongamento na ruptura e de módulo elástico dos TPS..... 122
Figura 34 - tan δ e log do módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para os filmes de TPS plasticizados com diferentes conteúdos de glicerol (valores de E' em MPa)..... 126
Figura 35 – Tg_{amido} e log E' (25°C, E' em MPa) em função do conteúdo de glicerol. Linha vermelha indica a localização da temperatura ambiente a qual foram realizadas todas as demais caracterizações dos TPS. 127
Figura 36 – Absorção de água e índice de cristalinidade Tipo-B e Tipo-V_H para TPS contendo açúcares, TPS30% industrial e TPS30% raiz..... 129
Figura 37 - tan δ (A) e log E' (B) em função da temperatura para filmes de TPS plasticizados com glicerol e/ou açúcares (valores de E' em MPa)..... 131
Figura 38 – Curvas DSC (primeira varredura; atmosfera N_2, 20 mL min^{-1}; razão de aquecimento:10°C min^{-1}; porta amostra hermético; massa ~ 5 mg) e difratogramas de r-x para amostra de PVA (original) e $PVA_{plasticizado}$. 136
Figura 39 – Curvas TG e DTG para o PVA original, $PVA_{plasticizado}$ e glicerol. (atmosfera: N_2, fluxo de 20 mL min^{-1}, razão de aquecimento: 10°C min^{-1}.... 136
Figura 40 - tan δ e log do módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para o $PVA_{plasticizado}$ (valores de E' em MPa). Linha vermelha pontilhada indica a temperatura de transição vítrea do PVA original determinada via DSC. 138
Figura 41 – Micrografias de MEV (fratura frágil) para amostras de PVA, TPS30% industriale blendas contendo 20% de PVA (com ou sem látex). Setas em vermelho indicam a presença de partículas de látex..... 139
Figura 42 – Filmes de TPS30% industrial, $PVA_{plasticizado}$ e das blendas (15% de PVA) na presença ou não de látex. (espessuras assinaladas na figura). 140

Figura 43 – Difratogramas de r-x para amostras de PVA, TPS30% industrial e blendas (5% e 20% de PVA). Destaque para a região de 2θ mais influenciada pela presença de PVA. (após condicionamento: u.r = 53%; 25 ± 2°C). 141
Figura 44 – Efeitos da adição de látex e/ou PVA na redução de absorção de água nas blendas TPS30% industrial / PVA. 142
Figura 45 – Espectros de FTIR para TPS30% industrial e blendas com PVA (5% e 20%), sem (A) ou com látex (B). 144
Figura 46 - Curvas tan δ e log E'*versus* temperatura para o TPS30% industrial e TPS30% industrial/látex. (valores de E' em MPa). 146
Figura 47 - Curvas tan δ e log E' *versus* temperatura para as blendas contendo (A) ou não (B) látex (valores de E' em MPa), TPS, e $PVA_{plasticizado}$. 148
Figura 48 – Tg_{amido} em função do conteúdo de PVA. 149
Figura 49 - Propriedades mecânicas (ensaio de tração) das blendas: (A) tensão de tração na ruptura; (B) alongamento na ruptura e (C) módulo elástico..... 150
Figura 50 - Fotomicrografias de MEV (obtida diretamente na forma de pó) para o SiC e Al_2O_3. 155
Figura 51 – Fotomicrogafias de MEV (acima) e aspecto visual do TPS30% industrial e seus compósitos com SiC e Al_2O_3. 156
Figura 52 - Espectros de FTIR para a matriz TPS30% industrial e os compósitos com SiC e Al_2O_3 157
Figura 53 – Esquema ilustrativo da formação de ligações de hidrogênio entre o TPS e a superfície do SiC (oxidada) e Al_2O_3. 159
Figura 54 - Curvas TG e DTG para a matriz TPS30% industrial e seus compósitos com SiC e Al_2O_3. 159
Figura 55 - Difratogramas de raio-x para o amido de mandioca industrial, seu TPS30% industrial e os compósitos TPS30% industrial/SiC e TPS30% industrial/Al_2O_3. 161
Figura 56 - Índice de cristalinidade (tipo-V_H) e absorção de água após saturação (ambiente com umidade relativa de 53%) para a matriz TPS30% industrial e dos compósitos TPS30% industrial/SiC e TPS30% industrial/Al_2O_3. 162
Figura 57 - Curvas de log E' (E' em MPa) e de tan δ em função da temperatura para o TPS30% industrial e os compósitos com Al_2O_3 e SiC. 163

Figura 58 - Curvas típicas apresentadas pela matriz e os compósitos com TPS30% industrial/SiC e TPS30% industrial/Al_2O_3 frente ao ensaio mecânico de resistência à tração. 164
Figura 59 – Tensão de tração na ruptura; alongamento na ruptura e módulo elástico para TPS30% industrial e seus compósitos com carga mineral..... 165
Figura 60 – Suspensão de “whiskers” obtida com a hidrólise ácida do resíduo de amido de mandioca. 168
Figura 61 - Fotomicrografias de MET dos “whiskers”: (A) escala = 500 nm; (B) escala 200 nm. 168
Figura 62 – Difratogramas de r-x do resíduo, “whiskers” e celulose microcristalina (Avicel). 169
Figura 63 – Curvas de torque me função do tempo de mistura para os nanocompósitos de “whiskers”. 170
Figura 64 – Micrografias de MEV para o TPS 30% industrial e o nanocompósito contendo 20% de sólidos. 171
Figura 65 – Absorção máxima de água e índice de cristalinidade para os nanocompósitos. 172
Figura 66 – tan δ e log E’ (E’em MPa) dos nanocompósitos em função da temperatura. 173
Figura 67 – Propriedades mecânicas (ensaios de tração, 25 ± 2°C) dos nanocompósitos em função do conteúdo de sólidos da suspensão de “whiskers” 175

Lista de Tabelas

Tabela 1– Características de amidos de diversas fontes vegetais (VALDEJÃO E JANSON, 1996; SWINKELS,1985). 30
Tabela 2 - Composição média da raiz de mandioca (massa seca) (CEREDA, 2002; CEREDA e VILPOUX, 2004). 39
Tabela 3 – Características físicas do amido de mandioca 41
Tabela 4 - Composição do resíduo da industrialização da mandioca (PANDEY A. et al., 2000; CEREDA, 2001; MATSUI, et al., 2004). 42
Tabela 5 - Propriedades mecânicas para TPS de trigo e blendas com amido termoplástico reforçados com vários tipos de fibras (20% g/g) (WOLLENDORFE e BADER, 1998) 57
Tabela 6 - Características geométricas de algumas fontes de “whiskers” 59
Tabela 7 - Classificações do PVA comercial quanto ao grau de hidrólise e polimerização 65
Tabela 8 - Alguns valores de propriedades do PVA em função do seu grau de hidrólise (*) 65
Tabela 9 – Programação de temperatura para ensaio de DSC empregada na determinação do conteúdo de amilose nas amostras de amido..... 80
Tabela 10- Denominações e as respectivas composições dos TPS acrescidos de açúcar. 88
Tabela 11 - Composição química das partículas de SiC e Al_2O_3(*)..... 92
Tabela 12 – Atribuições das principais bandas de FTIR dos materiais de partida. 98
Tabela 13 - Teor de fibras para os amidos industrial e nativo e para o resíduo. 101
Tabela 14 – Teor de amilose dos materiais originais. 106
Tabela 15- Índices de cristalinidades (referentes à fase amido) para TPS30% industrial e blendas TPS30% industrial /PVA (com e sem látex)..... 141
Tabela 16 – Propriedades mecânicas de materiais à base de TPS/PVA..... 153

Lista de Abreviaturas

Al_2O_3 – Alumina

D – Diâmetro médio

D - Coeficiente de Difusão

DMA - Análise Dinâmico-Mecânica

DOM - Dioctil maleato

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial

E′ - Módulo de armazenamento

EHA - 2-etil-hexacrilato

EHMPTMA - 2-etil-2-hidroximetil- 1,3-metacrilato

EVOH - Etileno vinil álcool

g - Grama

h - Hora

HPLC - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

HPSEC - Cromatografia por Exclusão de Tamanho de Alta Performance

L - comprimento médio

LPC - L-α-lisofosfatidilcolina

MDI - Metileno difenil isocianato

MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

Mn - Massa molar numérica média

Mw - Massa molar ponderal média

NR - Borracha natural

P – polidispersividade

PCL - Poli-ε-caprolactona

PE – Polietileno

PBSA - Poli (butileno succinato adipato)

PBAT - Poli (butileno adipato tereftálico)

pcz - ponto de carga zero

PEA - Poli (éster amida)

PHA - Poli (hidróxi alcanoato)

PHB - Poli (hidróxi butirato)

PHEE – Poli (hidroxi ester-éter)

PHBV – Poli (hidróxi butirato valerato)

PLA - Poli (ácido lático)

PP - Polipropileno

PS - Poliestireno

PVA - Poli (álcool vinílico)

$PVA_{plasticizado}$ - PVA processado com 30% de glicerol

tan δ - Tangente de perda

r-x - Raio-x

SiC – Carbeto de silício

T_f - Temperatura de fusão

Tg - Temperatura de transição vítrea

TG - Análise termogravimétrica

Tg_{amido} - Temperatura de transição vítrea do amido termoplástico

T_{gel} - Temperatura de gelatinização do amido

$Tg_{grânulo}$ - Temperatura de transição vítrea do amido granular

TPS - Amido termoplástico

TPU - Poliuretana termoplástica

u.r. - Umidade relativa

X_c - Índice de cristalinidade do amido

Xc_f – índice de cristalinidade da fibra

σ - carga superficial

Resumo

Este trabalho contemplou o estudo do desenvolvimento de amidos termoplásticos (TPS) obtidos a partir da raiz de mandioca bruta e de seus derivados (amido e resíduo). A técnica de preparação deu-se por mistura física dos componentes, via estado fundido, empregando-se o plasticizante glicerol em proporções variadas. Contemplou ainda a busca de alternativas que viessem a melhorar o desempenho mecânico e a resistência à absorção de umidade dos TPS. Foi realizado um estudo inicial de caracterização dos materiais originais e constatou-se que a presença de açúcares na raiz e de fibras no resíduo é o principal diferencial com relação à composição do amido industrial. Os TPS preparados a partir de amido industrial e de raiz apresentaram fraco desempenho mecânico. Por outro lado, as fibras presentes no resíduo foram capazes de gerar TPS com melhores propriedades mecânicas. Os açúcares naturalmente presentes na raiz ocasionaram um efeito adicional de plasticização ao TPS influenciando principalmente nas propriedades de alongamento na ruptura. Os TPS preparados apresentaram comportamentos semelhantes frente à absorção de água. As estratégias empregadas na tentativa de melhorar o desempenho do TPS preparado a partir de amido de mandioca industrial foram: desenvolvimento de blendas de TPS com poli (álcool vinílico) (PVA); adição de látex de borracha natural às blendas TPS/PVA; uso de partículas minerais (alumina e carbeto de silício) aos TPS e uso de nanofibras de celulose (“whiskers”) como reforço aos TPS. Estas nanofibras foram extraídas a partir das fibras contidas no resíduo da industrialização do amido de mandioca. Em todos os casos foram realizados estudos da morfologia e do desempenho dos materiais resultantes. Os resultados

revelaram que as blendas TPS/PVA e TPS/PVA/látex foram, em sua maioria, imiscíveis, porém compatíveis, pois o desempenho mecânico e de resistência à umidade foram aumentados. O látex, empregado em conjunto com o PVA, gerou materiais com módulo elástico cerca de 1330% maior que a combinação TPS/látex, além de reduzir a absorção de água das blendas TPS/PVA em 12%. A alumina (Al_2O_3) promoveu um efeito de plasticização no TPS ocorrendo um aumento de 68% no alongamento. Em contrapartida, houve uma redução de 70% no módulo elástico e de 40% na tensão de tração na ruptura. O carbeto de silício (SiC) mostrou-se efetivo no aumento do módulo elástico (aumento de 230%). O efeito de reforço acarretado pelos “whiskers” foi limitado devido à presença de açúcares decorrentes da hidrólise ácida do amido residual contido no resíduo. Os testes de resistência à tração não foram sensíveis para a completa determinação das propriedades mecânicas. Entretanto, os resultados de análise térmico-dinâmico-mecânica revelaram que houve um aumento de 26% no módulo de armazenamento. A principal contribuição do uso destas nanofibras deu-se na redução de absorção de água (34% em relação ao TPS sem “whiskers”). Como um todo, os resultados obtidos nesta tese revelaram a possibilidade de obtenção de TPS a partir da mandioca e de seus derivados e que as estratégias adotadas para melhorar o desempenho final dos TPS foram satisfatórias.

Abstract

In this work it was studied the development of thermoplastic starches (TPS) prepared from raw cassava root and its derivatives, starch and bagasse (residue). The TPS were prepared by melt-processing employing glycerol as plasticizer in distinct proportions. It was searched for alternatives that could improve both, the mechanical performance and resistance to water of the TPS. It was made a previous characterization of the original materials. It was verified that the presence of sugars in the cassava root and of fibres in the bagasse is the main distinction in relation to the composition of industrial starch. The TPS from industrial starch and cassava root presented the poorer mechanical performance. On the other hand, the fibres in the bagasse allowed the obtainment of a more mechanical resistant TPS in relation to the other TPS. The presence of natural sugars in the cassava root promoted an additional effect on the plasticization of TPS, influencing mainly the elongation properties. The prepared TPS presented similar behaviors in relation to water absorption. The strategies adopted to improve the performance of TPS prepared from industrial starch were: the development of TPS blends with polyvinyl alcohol (PVA); addition of latex of natural rubber to TPS/PVA blends TPS/PVA; the use of mineral particles (alumina and silicon carbide) to the TPS and also, utilization of cellulose nanofibres (whiskers), as reinforcement to the TPS. These whiskers were extracted from the fibres contained in the cassava bagasse. For all the cases the morphology and final performance of the resulting materials were investigated. The results revealed that TPS/PVA and TPS/PVA/latex blends were in a greater number immiscible, although, compatibles since, the mechanical performance and water resistance were increased. The latex, employed together

PVA, promoted a 1330% increase in the elastic modulus compared to TPS/latex. Also, the water absorption of TPS/PVA blends was reduced in 12%. The alumina (Al_2O_3) promoted a plasticizing effect in the TPS with an increase of 68% in elongation. On the other hand, the elastic modulus and tensile strength were reduced in 70% and 40%, respectively. The silicon carbide (SiC) was effective to increase the elastic modulus (increase of 230%). The reinforcement effect of the whiskers was limited due to the presence of sugars resultants of the acid hydrolysis of residual starch present in the bagasse. The tensile tests were not sensitive to determine the mechanical properties. However, from dynamic-mechanical tests it was verified an increase of 26% in the storage modulus. The main contribution of the use of nanofibers was on the reduction of water absorption in 34% compared to TPS without nanofibers. As a whole, the results obtained in this work revealed the possibility of preparation of TPS from cassava root and its derivatives and that the strategies adopted to improve the final performance of the TPS ware successful.

Apresentação

A busca por soluções que levem à produção de um plástico biodegradável tem motivado cientistas do mundo inteiro à busca de novas alternativas de substituições dos plásticos convencionais e visando o uso de fontes naturais renováveis devido à grande necessidade de se preservar o meio ambiente.

Neste contexto, desde 1998, o grupo de Físico-Química Orgânica do IQSC, vem desenvolvendo uma série de projetos de pesquisas na área de amidos termoplásticos (TPS), às quais são direcionadas a aperfeiçoamentos que levem a melhorias nas suas propriedades mecânicas e de resistência à umidade. Estas duas propriedades são os principais inconvenientes destes materiais e comprometem a sua aplicação no setor plástico. Entre as pesquisas já concluídas pelo grupo nesta área, citam-se o uso de fibras vegetais como reforço, busca de novos plasticizantes e incorporação de lignina e de látex de borracha natural ao amido termoplástico. O grupo apresenta duas patentes depositadas junto ao Instituto Nacional de Propriedade Intelectual (INPI).

O desenvolvimento deste trabalho visou-se dar uma continuidade às pesquisas já concluídas pelo grupo, empregando-se uma nova fonte de amido (amido de mandioca), e aplicação de estratégias para a obtenção de um amido termoplástico de melhor performance mecânica e resistente à umidade.

As estratégias empregadas para este fim foram:

-aproveitamento do resíduo da industrialização do amido de mandioca, o qual é constituído por fibras as quais possivelmente atuariam como reforço;

-obtenção de blendas com outro polímero biodegradável (poli (álcool vinílico) (PVA);

-uso de partículas minerais (alumina e carbeto de silício) em TPS.

-uso de nanofibras de celulose (“whiskers”) as quais foram extraídas do resíduo da industrialização do amido de mandioca industrial.

Ainda, investigou-se a viabilidade de se produzir um plástico com características biodegradáveis a partir unicamente da mandioca *in natura* (raiz) correlacionando o seu desempenho com os seus constituintes naturais (fibras e açúcares).

Este trabalho está dividido em seis capítulos:

- O Capítulo 1 contêm considerações gerais sobre os polímeros biodegradáveis, o estado da arte dos amidos termoplásticos e os principais objetivos propostos.

- O Capítulo 2 descreve os materiais e as metodologias empregadas;

- O Capítulo 3 contêm a apresentação e a discussão dos resultados obtidos. Ao final da discussão de cada tópico estudado, encontram-se as conclusões à ele relacionado.

- O Capítulo 4 refere-se às principais conclusões gerais obtidas

- Nos Capítulos 5 e 6 encontram-se respectivamente, as sugestões para trabalhos futuros e as referências bibliográficas consultadas.

CAPÍTULO 1

1 - INTRODUÇÃO

Plásticos biodegradáveis e compostáveis, especialmente os oriundos de fontes naturais renováveis, têm sido um foco de interesse para o desenvolvimento de novas tecnologias que visam, entre outros aspectos, a preservação ambiental e a busca de potenciais alternativas de substituição de plásticos convencionais oriundos de fontes petrolíferas. Neste contexto, o amido, após a sua conversão em um material termoplástico, tem sido considerado um polímero com alto potencial para estes fins, principalmente no setor de embalagens. Seu perfil atrativo envolve características tais como: baixo custo, alta disponibilidade, renovabilidade e biodegradabilidade.

A seguir, serão abordados alguns aspectos gerais inseridos dentro deste tema.

1.1 - Polímeros biodegradáveis

Os polímeros biodegradáveis constituem um campo altamente emergente. A biodegradação, de um modo geral, é um processo natural no qual substâncias orgânicas expostas ao ambiente são transformadas em compostos simples e redistribuídas nos ciclos naturais como o de carbono, enxofre e nitrogênio. Na biosfera, os microorganismos executam papel central nos processos biodegratativos (CHANDRA e RUSTGI, 1998). Segundo Albertsson e Karlsson (1994, apud MOHANTY, MISRA, HINRICHSEN, 2000, p. 6), o conceito de biodegradabilidade deve considerar ainda, reações abióticas tais como

fotodegradação, oxidação e hidrólise as quais podem alterar a estrutura do polímero devido a fatores ambientais. Neste caso, o polímero é considerado degradável e as mudanças em sua estrutura química resultam na perda de suas propriedades iniciais(NARAYAN, et al, 1999).

Os polímeros biodegradáveis podem ser classificados como naturais ou químico-sintéticos (MOHANTY, MISRA, HINRICHSEN, 2000). Os polímeros naturais são polímeros formados na natureza durante o ciclo de alguns organismos envolvendo processos catalisados por enzimas e crescimento das cadeias por reações de polimerização. A síntese destes materiais envolve processos metabólicos complexos já que a mesma ocorre dentro de células. Como exemplos podem-se citar os polissacarídeos como o amido, celulose e quitina, polipeptídeos (gelatina) e poliésteres como o PHB (poli-hidroxi-butirato) (CHANDRA et al., 1998).

Entre os polímeros químico-sintéticos existem também os que podem sofrer hidrólise de sua cadeia principal como os poliésteres, policaprolactonas, poliamidas, poliuetanas, poliuréias, polianidridos entre outros. A susceptibilidade à hidrólise de alguns grupos químicos funcionais pode ser ordenada da seguinte forma: (SEIDENSTUCKER e FRITZ, 1998).

Anidridos	>	ésteres	>>	uretanas	~	amidas	>	éteres		
$O(RCO)_2$		R-COO-R'		R-NH-COO-R'		R-NH-CO-R'		R-O- R		

AVÉROUS (2002, apud CEREDA e VILPOUX, 2004) propõem a seguinte classificação para os polímeros biodegradáveis, conforme mostra Figura 1.

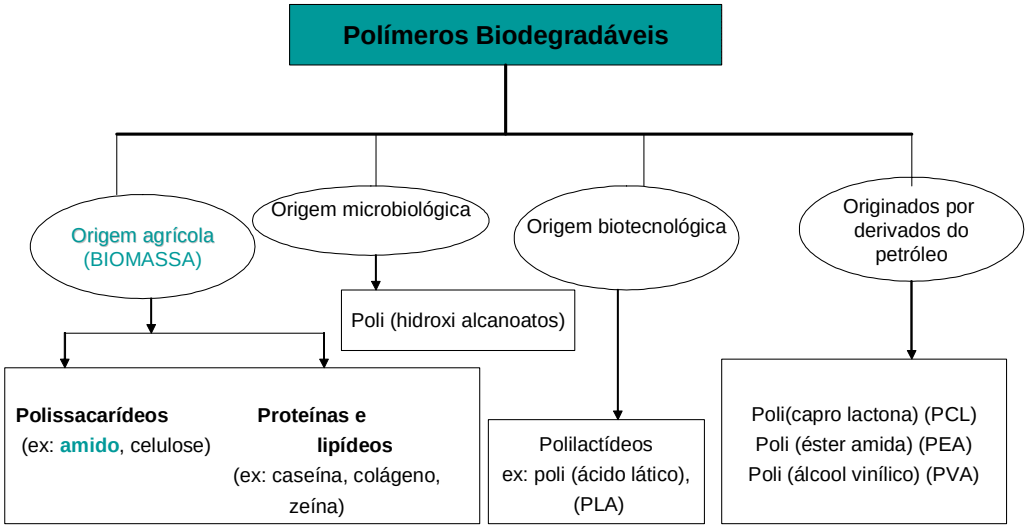


Figura 1 - Diversos tipos de polímeros biodegradáveis segundo Avérous (2002, apud CEREDA e VILPOUX, 2004 - adaptação).

Normalmente, o ambiente biológico no qual se encontra o polímero, conta com os agentes responsáveis pela sua degradação. São eles: microorganismos como bactérias e fungos, enzimas que mudam o substrato através de mecanismos de radicais livres ou outras rotas alternativas e que são capazes de gerar uma oxidação biológica ou uma hidrólise biológica.

Alternativas muito empregadas para os fins de biodegradação de materiais poliméricos são as modificações na estrutura do polímero original para se originar um polímero degradável e ou biodegradável. Estas incluem a inserção de grupos funcionais na cadeia principal, especialmente grupos éster e carbonila os quais podem sofrer respectivamente, clivagem da cadeia por hidrólise química e clivagem por reações fotoquímicas. Outra estratégia bastante empregada é a mistura de polímeros biodegradáveis com polímeros sintéticos em composições adequadas, para que, primeiramente, o polímero biodegradável seja removido por

microorganismos e isto ocasione uma aceleração da degradação do material inerte da parte que ficou exposta (CHANDRA et al., 1998).

Originariamente, os polímeros biodegradáveis foram desenvolvidos para serem empregados em indústrias de embalagens, em setores agrícolas e de liberação de fármacos, aplicações estas, que não requerem uma alta resistência mecânica (MOHANTY, MISRA, DRZAL, 2002). As maiores barreras para a aceitação destes materiais como substitutos para os tradicionais polímeros não biodegradáveis estão na performance mecânica limitada e no alto custo destes biopolímeros, o qual é ocasionado principalmente pelo baixo volume de produção e não propriamente pelo custo do material bruto. Uma exceção a este último tipo de limitação é o amido, o qual apresenta alta disponibilidade e renovabilidade. Quando convertido em um material termoplástico, mantém seu caráter biodegradável e constituiu uma interessante alternativa para polímeros sintéticos onde longos períodos de uso não se fazem necessários.

1.2 - O amido granular: características gerais

O amido constitui, juntamente com a celulose, uma das mais abundantes fontes de carboidratos. Ele é armazenado nas plantas na forma de grânulos que se desenvolvem a partir de diminutos pontos (hílum) e que crescem em camadas estratificadas até atingirem características particulares. As variações de tamanho, forma, associações e composição (α-glicosídeos, umidade, proteínas, lipídeos, proteínas e minerais) são dependentes de sua origem botânica (VALDEJÃO E JANSON, 1996; TESTER e KARKALAS, 2001). É encontrado principalmente em cereais, legumes, tubérculos e raízes.

Os grânulos são compostos principalmente (98 a 99%, base seca), por dois tipos de polissacarídeos: a amilose e a amilopectina, cuja proporção é também variável em função da origem vegetal do grânulo. As formas destes podem ser, entre outras, esféricas, ovais ou poliédricas e os diâmetros granulares variam de 2 a 100 µm. Proteínas e lipídeos (<0,6%) podem ser encontrados na superfície granular. Segundo Swinkels (SWINKELS,1985), os lipídeos reduzem a capacidade dos amidos de ligarem-se à água e por conseqüência aumentam a sua insolubilidade em água. Há também a presença de pequenas quantidades de elementos (<0,4%) tais como cálcio, magnésio, potássio, fósforo e sódio. A Figura 2 e a Tabela 1 ilustram algumas diferenças entre vários tipos de amido:

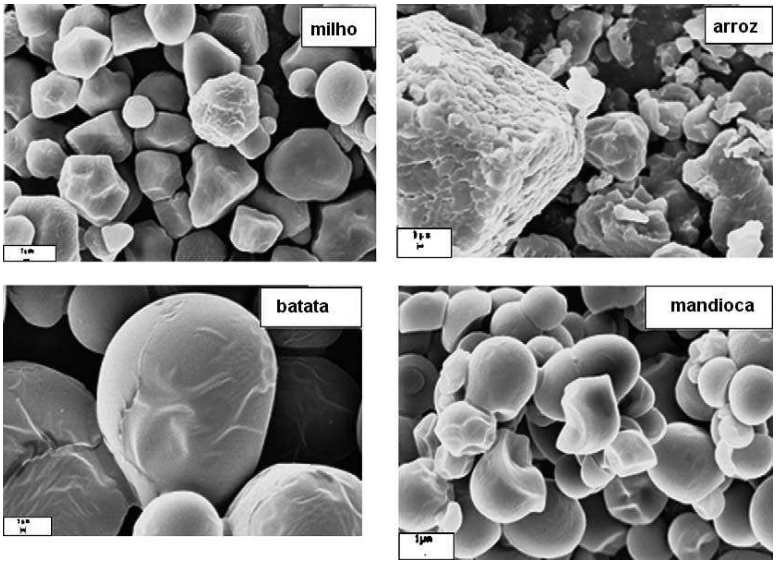


Figura 2 - Morfologia granular de diversos tipos de amido (Adaptado de GUINESI et al., 2006).

Tabela 1– Características de amidos de diversas fontes vegetais (VALDEJÃO E JANSON, 1996; SWINKELS,1985).

Fonte	Tipo de amido	Forma do grânulo	Diâmetro (µm)	Amilose (%)	Amilopectina (%)
milho	cereal	redondo, poligonal	5-26	28	72
trigo	cereal	redondo,	2-10; 20-35	28	72
arroz	cereal	poligonal, angular	3-8	30	70
mandioca	tubérculo	redondo, oval	5-30	14-18	86-82
batata	tubérculo	redondo, oval	15-100	18-20	82-80

A amilose e a amilopectina apresentam diferentes estruturas e propriedades as quais serão descritas a seguir.

1.2.1 - A amilose.

A amilose é uma molécula essencialmente linear, constituída por unidades de α-1,4-D-glicopiranose, apresentando um número muito baixo de ramificações em ligações α-1,6. Apesar disto, ela é considerada como sendo somente linear devido a sua susceptibilidade em sofrer hidrólise pela enzima β-amilase pura a qual é capaz de quebrar somente ligações tipo α-1,4. As ramificações α-1,6 são sensíveis a hidrólise, somente se houver uma combinação da β-amilase e da β-amilólise (BULÉON et. al., 1998, TESTER, KARKALAS e QI, 2004). Entretanto, independente da presença destas poucas ramificações, em solução, as moléculas de amilose apresentam a mesma reação com o iodo (formam um complexo azul), enquanto que as ramificações presentes na amilopectina (ver item 1.2.2) formam

um complexo avermelhado com o iodo (BULÉON et. al., 1998). Este fato indica uma natureza diferente entre estas poucas ramificações da amilose e as ramificações da amilopectina.

A massa molar da amilose é da ordem de 10^5 a 10^6 g/mol e o seu grau de polimerização médio é de 324 a 4920 (COULTATE, 2002; TESTER, KARKALAS e QI, 2004) e a representação de sua estrutura química pode ser verificada através da Figura 3

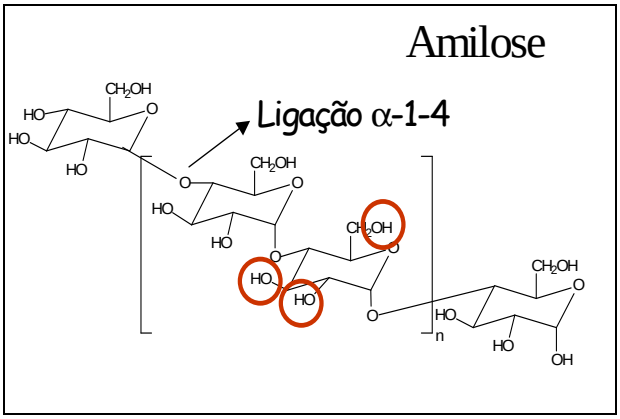


Figura 3 - Representação da estrutura química da amilose.

A amilose apresenta-se na forma helicoidal (não representada na Figura 3). O interior da hélice contém átomos de hidrogênio, enquanto que os grupos hidroxilas permanecem na parte externa da mesma (BULÉON et. al., 1998).

1.2.2 - A amilopectina.

A amilopectina (Figura 4) é uma molécula muito maior que a amilose com massa molar é na ordem de 10^6 a 10^9 g/mol (BULÉON et. al., 1998, COULTATE, 2002; TESTER, KARKALAS e QI, 2004) e grau de polimerização em torno de 8 x 10^3 a 13 x 10^3 (TESTER, KARKALAS e QI, 2004). Ela é o componente do amido mais ramificado e é formado por cadeias contendo ligações α-1,4, mas que apresentam ramificações (5 a 6%) através de ligações α-1,6. Estas ramificações

possuem um comprimento de 20 a 25 cadeias (COULTATE, 2002), sendo que a enzima pullulase, é específica para estes pontos.

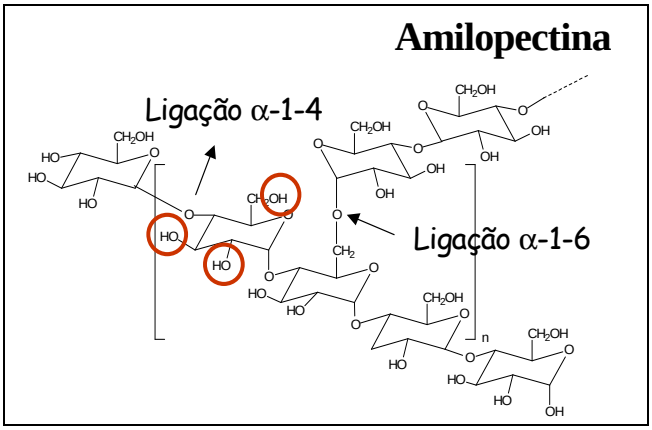


Figura 4 - Representação da estrutura química da amilopectina.

Existem alguns modelos complexos que visam descrever a estrutura da amilopectina. O mais citado pela literatura é o conhecido como modelo de Robin ou modelo de clusters (COULTATE, 2002) o qual a descreve como um esqueleto de muitas ramificações (Figura 5). Nesta proposta, as moléculas de amilopectina são descritas como sendo constituídas por dois tipos de cadeias referidas com A e B (Figura 5(a)) sendo que as cadeias mais ramificadas (“A”) levam consigo outros tipos de cadeias mais curtas que formam “clusters” (“B”) gerando domínios de cadeias orientadas (cristalinas). A organização dos domínios amorfos e cristalinos (Figura 5(b)) alternados da estrutura, geram camadas concêntricas que contribuem para o crescimento do anel (Figura 5(c)) e que são visíveis por microscopia óptica. Dessa forma, as moléculas de amilopectina estariam radialmente orientadas no grânulo do amido com o grupo terminal redutor direcionado para o centro (hilum). Na região cristalina pares de cadeias vizinhas formam hélices duplas com 6 unidades de glicose (Figura 5(d)). Estas duplas hélices são as responsáveis pela cristalinidade do grânulo do amido.

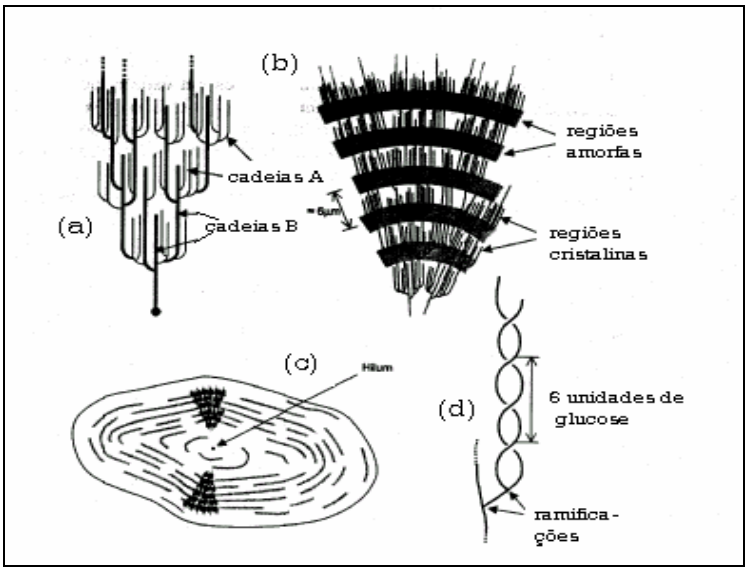


Figura 5 - Modelo de clusters proposto para a molécula de amilopectina (adaptado de COULTATE, 2002): (a) Modelo de Cluster; (b) Organização das regiões amorfas e cristalinas; (c) orientação das moléculas de amilopectina numa seção do grânulo e (d) Formação de estruturas tipo hélice dupla relacionadas com o grau de cristalinidade no grânulo.

A molécula de amilopectina é mais compacta em relação à de amilose. Isto implica em uma menor facilidade de penetração de água e de enzimas, sendo, portanto, mais resistente ao processo de hidrólise.

1.2.3 - A cristalinidade granular.

Conforme descrito, a cristalinidade do grânulo de amido se deve basicamente à molécula de amilopectina. A estrutura cristalina é caracterizada de acordo com o perfil do difratograma manifestado por difração de raio-x, em três padrões conhecidos como: tipo-A, tipo-B e tipo-C (Figura 6), os quais apresentam ângulos de difração específicos e que se manifestam devido ao empacotamento em dupla hélice das cadeias ramificadas da amilopectina.

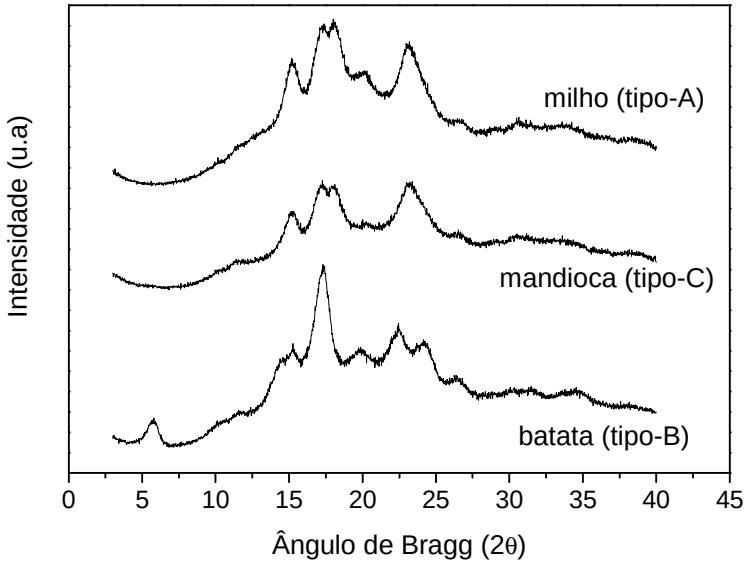


Figura 6 – Difratogramas de r-x para diversos tipos de amido.

Segundo Jane et al. (1999, apud CEREDA, 2002, p. 125), amidos com padrão de cristalização tipo-B, possuem maiores proporções de cadeia longas que os dos padrões tipo A e C e Hizukuri et al. (1986, apud CEREDA, 2002, p. 125), propuseram que amilopectinas com alta quantidade de cadeias ramificadas apresentam padrão de difração tipo-A. O padrão tipo-C é considerado como um arranjo intermediário entre os tipos A e B (VAN SOEST e VLIEGENTHART, 1997; BULÉON et. al., 1998). Já segundo Tester, Karkalas e Qi, (TESTER, KARKALAS e QI, 2004) a principal diferença entre os padrões cristalográficos tipo-A e tipo-B está na estrutura mais compacta do tipo-A e conseqüentemente, é menos hidratada em relação ao tipo-B conforme mostra Figura 7. Sevenou et al. (SEVENOU et al., 2002) demonstraram que amidos com padrão tipo-A são menos resistentes à hidrólise enzimática.

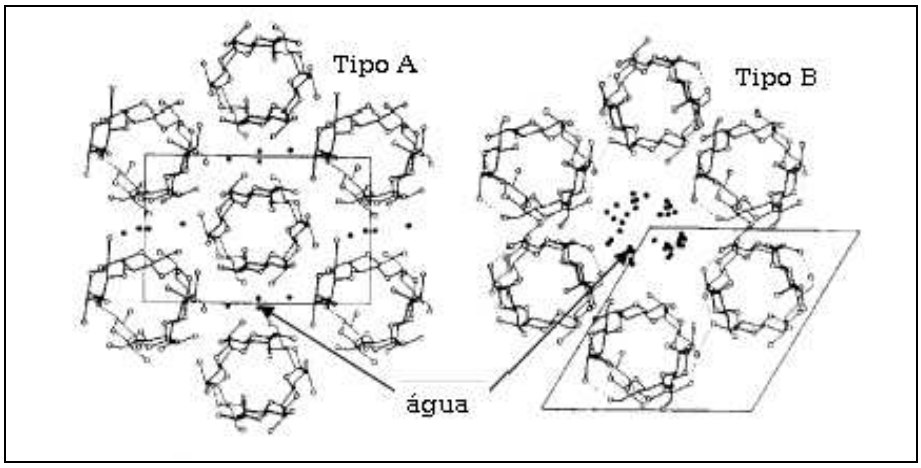


Figura 7 - Desenho representativos das estruturas tipo A e B (Adaptado de TESTER et al. 2004).

A amilose não contribui para a cristalinidade total do amido, mas a mesma, após o processo de gelatinização (ver item 1.2.4) pode complexar com agentes complexantes tais como o iodo, dimetil sulfóxido, lipídeos e álcoois que induzem a formação de hélices simples conhecidas como tipo-V. O complexo formado e o perfil de difração são apresentados na Figura 8. Os grupos hidroxilas da unidade glicosídica estão localizados na parte externa da hélice, enquanto o interior é preenchido por grupos metilênicos e oxigênio, resultando em uma cavidade interna hidrofóbica (GELDERS et al., 2004). Segundo Becker, Hill e Mitchell (BECKER, HILL e MITCHELL, 2001) a presença destes complexos pode formar estruturas rígidas que inibem o inchamento.

Comparando-se o arranjo tipo-V com os cristais de hélices duplas da amilopectina (tipo-A e tipo-B), os cristais tipo-V apresentam uma cavidade bem mais larga na qual está contida o agente complexante (VAN SOEST et al., 1996a).

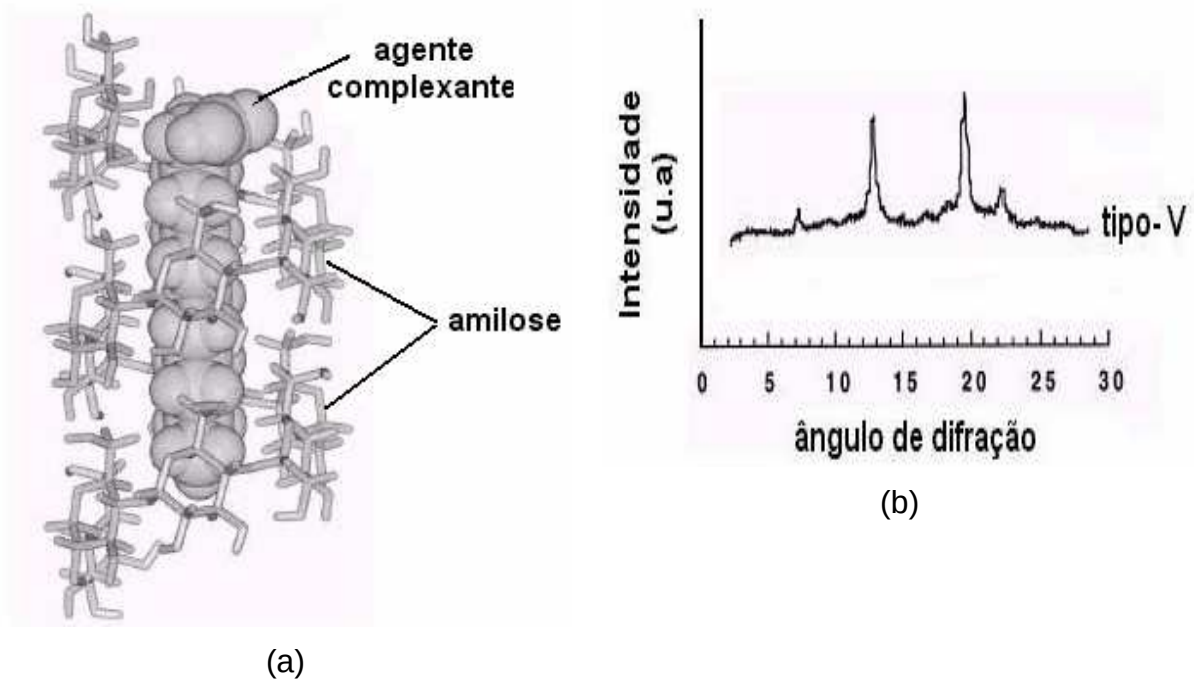


Figura 8 – (a) Complexo formado com a amilose demonstrando a inclusão do complexante dentro da cavidade hidrofóbica da hélice; (b) perfil do difratrograma para amilose tipo-V. (adaptado de BULÉON et. al., 1998).

1.2.4 - Outras propriedades do amido: gelatinização e retrogradação.

O amido é praticamente insolúvel em água fria apesar de sofrer um certo grau de inchamento. Os sítios de ligação da água são os grupos hidroxilas e os átomos de oxigênio no interior da D-glicose. Conforme se verifica tanto na Figura 3 como na Figura 4, a presença dos grupos hidroxilas acarreta uma natureza altamente hidrofílica ao amido. A insolubilidade do grânulo é devida às fortes ligações de hidrogênio que mantêm as cadeias de amido unidas. Entretanto, na presença de água e aquecimento, a água é incorporada na estrutura do grânulo e componentes mais solúveis como a amilose, se dissociam e difundem-se para fora do grânulo. Este processo é conhecido como *gelatinização* e a temperatura de ocorrência deste processo é chamada de temperatura de gelatinização (T_{gel}) a

qual é também dependente da origem botânica do amido (entre 60°C a 75°C). Com a gelatinização, há um aumento da viscosidade do meio a qual atinge o seu máximo na T_{gel} e os grânulos são totalmente quebrados e as regiões cristalinas desaparecem (COULTATE, 2002; PENG, ZHONGDONG e KENNEDY, 2007).

Quando a suspensão resultante é mantida em repouso, as moléculas de amido gelatinizado começam a se reassociar de forma ordenada e a água é exudada. Este processo é conhecido como *retrogradação do amido* e é específico somente para moléculas de amilose (COULTATE, 2002).

A retrogradação pode ser descrita como uma cristalização da amilose devido à reorganização do gel de amido e ocorre em condições de temperatura, acima da temperatura de transição vítrea do amido($Tg_{grânulo}$). Com relação à esta última temperatura, ela é fortemente dependente da quantidade de água no grânulo. Para o amido seco, esta encontra-se em torno de 227°C mas a água tende a diminuir este valor podendo ficar muito próxima da T_{gel} sendo, portanto, de difícil verificação (MYLLÄRINEN et al., 2002; CEREDA, 2002). Para se ter uma idéia do efeito plasticizante da água, a presença de 13% de água, pode deslocar a $Tg_{grânulo}$ de 227°C para 56°C (MYLLÄRINEN et al., 2002).

Segundo Swinkels (SWINKELS,1985), os amidos de mandioca e de batata contêm moléculas de amilose com maiores valores de grau de polimerização. Conseqüentemente a movimentação molecular é retardada, desfavorecendo as inter-associações das moléculas de amilose, apresentando então estes amidos, uma menor taxa de retrogradação.

Ratnayake e Jackson (RATNAYAKE e JACKSON, 2007) propuseram que esta transição de fase do amido ocorre por três processos distintos: i) absorção

de água pelos grânulos, o que aumentaria a mobilidade da fase amorfa; ii) as cadeias da região amorfa se rearrajariam formando novas interações intermoleculares e iii) com o aumento do efeito hidro-térmico, as cadeias tornar-se-iam ainda mais móveis e haveria perda das interações intermoleculares e da estrutura granular. A energia absorvida pelos grânulos não só fundiria estruturas cristalinas durante a gelatinização, mas também facilitariam o rearranjo ou a formação de novas ligações entre as moléculas após o resfriamento. Este processo acarretaria na formação de diferentes estruturas com diferentes estabilidades, manifestadas em múltiplos picos endotérmicos durante uma análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC).

1.3 - A mandioca, o amido de mandioca e o subproduto de sua industrialização (resíduo)

A mandioca (*Manihot esculenta* Crantz), é uma importante fonte de energia metabólica. Constitui um grande potencial de aproveitamento: seus talos e suas folhas podem ser utilizados como silagem e feno. Suas folhas podem ser aproveitadas após a trituração e secagem como fonte enriquecedora de alimentos. Entretanto, seu produto de maior aproveitamento é a fécula da mandioca (também chamada de amido) acumulada no cilindro central volumoso. A raiz tuberosa é constituída por uma película externa de coloração branco acinzentada ou marrom-avermelhada. A casca é geralmente espessa e rica em uma substância leitosa (látex) que pode conter o princípio venenoso da mandioca, a limarina, que quando hidrolisada gera o ácido cianídrico (HCN). Com relação a esta última característica, a raiz apresenta dois glicosídeos potencialmente hidrolisáveis a cianeto: a linamarina (que é o mais representativo) e a

lautoaustralina (o menos freqüente). Estudos têm mostrado que estes compostos são sintetizados nas folhas e estocados em todos os tecidos das planta incluindo a raiz e distribuídos de forma não uniforme (SRIROTH et al, 2000). A intoxicação aguda pelo cianeto causa parada respiratória, mas se a dose letal (1,0 mg de HCN por kg de peso vivo) não for atingida, o cianeto é eliminado, pois não é cumulativo e é secretado pela urina. A maior parte destes compostos são eliminados com o processamento industrial (CEREDA e VILPOUX, 2004). O amido de mandioca como produto final, contem cerca de 0 a 1,4 ppm de cianeto. A composição química da raiz depende da variedade, tipo de solo, clima e envelhecimento da raiz (SRIROTH et al., 1999; SANTISOPASRI, et al., 2001). Entretanto, uma composição média é proposta por Cereda e outros.

Tabela 2 - Composição média da raiz de mandioca (massa seca) (CEREDA, 2002; CEREDA e VILPOUX, 2004).

Componente	%
amido	82,5
açúcares totais	2,2
açúcares redutores	0,2
fibras	2,70
proteínas	2,60
matéria graxa	0,30
cinzas	2,40
outros	7,1

As raízes de mandioca são comercializadas com 10 a 24 meses de idade. Neste período, as plantas apresentam variações fisiológicas no metabolismo com as diferentes condições climáticas. Estas alterações fazem com que se tenha uma

grande diversidade de composições das raízes que somadas à fatores como o genótipo, influenciam nas propriedades que caracterizam o amido (RICKARD, ASAOKA e BLANSHARD, 1991; DEFLOOR, LEUVEN E DELCOUR, 1998)

A mandioca apresenta uma série de vantagens em relação ao outros cultivos, tais como: fácil propagação, alta produtividade, alta resistência a estiagens, rendimentos satisfatórios, pouca necessidade de insumos e elevado teor de amido nas raízes.

O processo de obtenção do amido de mandioca resume-se basicamente nas seguintes etapas (CEREDA e VILPOUX, 2004).

1-Colheita

2-Lavagem, descascamento e trituração em um equipamento especial constituído de pás que possibilitam a raspagem da casca marrom simultaneamente com a lavagem das raízes seguida de trituração.

3-Desintegração - É feita através do contato entre as raízes trituradas e um cilindro rotativo, com lâminas dentadas na superfície que ralam a mandioca, causando rompimento celular e conseqüente liberação do amido. O material ralado (massa) é bombeado para peneiras cônicas rotativas, constituindo-se numa mistura mandioca-água.

4-Extração: processo no qual é feita a separação das fibras com o amido de mandioca. Empregam-se peneiras cônicas com circulação de água. O líquido oriundo da extração segue para a purificação. A polpa resultante é canalizada para a rede de tratamento de efluentes da fábrica, ou opcionalmente poderá seguir processo de secagem para fabricação de rações.

5-Purificação e secagem: o “leite” de amido obtido após a extração é novamente lavado com água e centrifugado para a separação de amidos solúveis e partículas estranhas. Em seguida é peneirado para adquirir a granulação desejada e concentrado. A secagem: constitui a etapa para reduzir a cerca de 45% a umidade do amido. O amido é colocado em um desidratador a vácuo, obtendo-se um produto final com 12 a 13% de umidade.

A Tabela 3 mostra as principais características físicas do amido de mandioca.

Tabela 3 – Características físicas do amido de mandioca

Propriedade	Quantificação	Referência
Tamanho do grânulo	5 - 20	Rickard et al, 1991
(μm)	3 - 32	Defloor et al, 1998
	3 - 43	Moorthy, 2002
	5 – 35	CEREDA, 2002
Teor de Amilose	17,9 – 23,6	Defloor et al., 1998
(%)	13,6 – 23,8	Moorthy, 2002
Padrão de cristalinidade	A e C	Rickard et al., 1991;
(Tipo)	C	Moorthy, 2002;Cereda, 2002
Temperatura de gelatinização (^{0}C)	66 – 68	Rickard et al., 1991
	69 – 90	Moorthy, 2002
	63	CEREDA, 2002

Com base na Tabela 3, percebe-se a dificuldade de comparação entre os resultados os quais apresentam uma ampla diversidade. Muitos autores atribuem este fato a variações na metodologia e nas propriedades intrínsecas da raiz em função das condições ambientais e idade da planta.

Durante o processamento das raízes de mandioca para fins industriais, são gerados subprodutos ou resíduos. Estes resíduos são partes constituintes da própria planta, gerados em função do processo tecnológico adotado e são variáveis quantitativamente e qualitativamente em função de fatores tais como; tipo de cultivo, idade da planta, tempo após colheita, equipamentos, entre outros. Eles podem ser classificados como sólidos e líquidos. Os resíduos sólidos compreendem as cascas, a cepa, o farelo ou bagaço, a crueira (pedaços da raiz entre a casca) e outros. Já os nos líquidos enquadram-se as águas resultante do processamento. (CEREDA, 2001)

Um importante resíduo sólido do processo de extração de fécula de mandioca é o chamado bagaço ou farelo caracterizado como um material fibroso da raiz contendo parte da fécula que não foi possível extrair no processamento. Ele gerado na etapa de separação da fécula e é composto basicamente pelas fibras e parte da fécula que não foi extraída no processamento (CEREDA, 2001). Neste trabalho utilizou-se o termo “resíduo” para se referir a este tipo de material. A constituição média do resíduo é apresentada na especificada na Tabela 4

Tabela 4 - Composição do resíduo da industrialização da mandioca (PANDEY A. et al., 2000; CEREDA, 2001; MATSUI, et al., 2004).

Composição	g/ 100 g peso $_{seco}$
Umidade	5,0 a 11,0
Proteínas	0,3 a 1,6
Lipídeos	0,5 a 1,1
Fibras	14,8 a 50,6
Cinzas	0,7 a 1,5
Amido	40,5 a 64,0

Segundo Pandey (PANDEY et al, 2000), o processamento de 300 toneladas da raiz, produzem cerca de 280 toneladas de resíduo com teor de umidade de 85%. Problemas ambientais podem ser decorrentes da disposição final deste material. Juntamente com o alto custo de transporte devido ao alto teor de umidade, se o estoque do mesmo for mal gerenciado, a exposição à chuvas, acarretará na fermentação gerando gases de odores intensamente desagradáveis (SRIROTH et al., 2000; CEREDA, 2001).

Com relação ao aproveitamento deste resíduo, tem-se o seu emprego como fonte de alimentação para animais (Cereda, 2001), como desintegrantes em comprimidos (BUENO, 1998, apud CEREDA, 2001, p. 219) e em processos de bioconversão, usando culturas microbiais para a produção de compostos com aromas, cogumelos, ácidos orgânicos como o ácido cítrico (PANDEY et al., 2000, PANDEY e SOCCOL, 2000). Bramorski et al. (1998 apud SOCCOL e VANDENBERGHE, 2003, p.209-210) obtiveram através de uma associação dos resíduos de mandioca, maçã e soja, substâncias identificadas como álcoois, aldeídos, cetonas e ésteres. Em outro meio contendo somente resíduo da mandioca e farinha de soja, houve a produção de etanol em maior proporção, além da presença de acetalaldeído, 1-propanol, propionato de etila e 3-metil-butanol. Recentemente (2006), tem-se encontrado referência a estudos que objetivam a obtenção de etanol a partir do resíduo do amido de mandioca (ÁLCOOL, 2006). De forma geral, os principais desafios para a obtenção de álcool a partir de amido de mandioca, estão na conversão do amido em açúcares o que é feito através de enzimas específicas chamadas de diastases ou enzimas

amilolíticas que são pouco disponíveis no Brasil, (CEREDA, 2006), além de serem de alto custo (PANDEY e SOCCOL, 2000).

Em outro segmento de pesquisa envolvendo o uso do resíduo da mandioca, Matsui et al. (MATSUI et al., 2003) obtiveram um compósito constituído pelo resíduo e 10% de papel kraft com posterior impregnação com acetato de amido. Os resultados foram satisfatórios com relação a redução de absorção de água, mas os compósitos obtidos, apresentaram baixa resistência mecânica.

1.4 - O amido termoplástico (TPS)

1.4.1 - A plasticização do amido

O amido foi usado inicialmente no setor plástico apenas como carga para polímeros tais como o poli(etileno) e o poli(propileno) (CURVELO, CARVALHO e AGNELLI, 2001). A presença de grupos –OH na estrutura dos constituintes do amido acarreta na sua alta polaridade e hidrofilicidade, as quais, são responsáveis por sua incompatibilidade com a maioria dos polímeros sintéticos mais convencionais como as poliolefinas.

Na sua forma granular, o amido não constitui um termoplástico. Para adquirir esta última característica, é necessário que ocorra a desestruturação granular com a conseqüente formação de uma fase contínua e isso é conseguido através de uma combinação de energia mecânica, térmica e adição de plasticizante (AVÉROUS, 2004). O material torna-se um fundido, permitindo o seu uso em equipamentos de injeção, extrusão e sopro, como para os plásticos sintéticos. A partir daí, o amido torna-se conhecido como **amido termoplástico (TPS)**. A Figura 9 ilustra a transição amido granular para amido termoplástico.

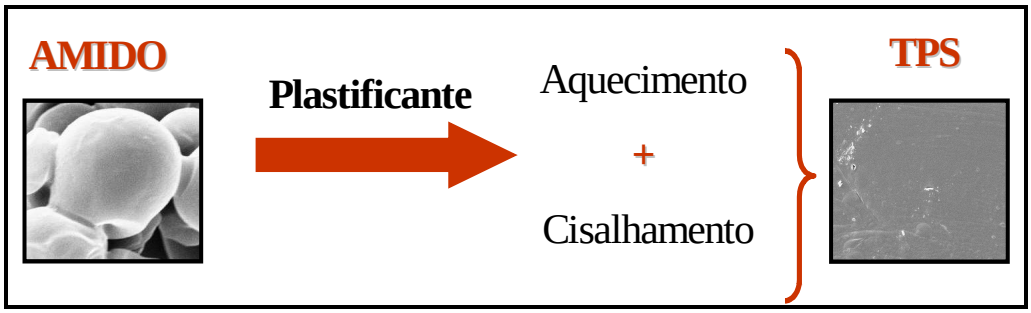


Figura 9 - Conversão dos grânulos de amido (neste caso de mandioca) em amido termoplástico com a desestruturação granular e formação de uma fase contínua.

A presença de um plasticizante se faz necessária, desde que, a temperatura de transição vítrea do amido grânular ($Tg_{grânulo}$) e a temperatura de fusão do grânulo (seco) são mais altas do que a sua temperatura de decomposição. Portanto, o plasticizante evita a decomposição dos grânulos antes de sua desestruturação (NASHED, RUTGERS, SOPADE, 2003). Durante o processamento, as moléculas de plasticizante adentram dentro dos grânulos de amido, substituindo as ligações de hidrogênio intra e intermoleculares do grânulo, por novas ligações entre as cadeias de amido e o plasticizante, acarretando na destruição da cristalinidade granular (MA e YU, 2004). Ainda, segundo Jagannath et al. (1998, apud SMITS et al., 2003, p. 409) certos plasticizantes são capazes de promover um pequeno número de ligações físicas (do tipo entrecruzamento) retardando a velocidade e retrogradação do TPS.

A água deve ser adicionada à formulação, pois atua como um agente de processo possibilitando o inchamento e a subseqüente desestruturação do grânulo através da quebra de ligações de hidrogênio entre as cadeias, e, atua também como plasticizante (HULLEMAN, JANSSEN e FEIL, 1998). Mas apesar da água ser um plasticizante para TPS, há a necessidade de introdução de um outro tipo de plasticizante para tornar os filmes mais flexíveis e facilitar a

processabilidade (FORSSELL et al., 1997; STADING, RINDLAV-WESTLING e GATENHOLM, 2001). A resistência e a flexibilidade dos TPS são fortemente dependentes da adição destes plasticizantes não aquosos.

Entre os plasticizantes mais empregados para o amido, estão os açúcares e os polióis tal como o glicerol. Da Róz et al., (Da RÓZ et al., 2006) realizaram um estudo empregando-se vários plasticizantes na plasticização do amido de milho (via estado fundido). Foram avaliados, entre outros, o etilenoglicol, polipropilenoglicol, 1,4 butanodiol, dietilenoglicol e sorbitol. Em geral, os álcoois mono hidroxílicos e de alta massa molar, não foram eficientes para plasticização enquanto que glicóis de baixa massa molar e funcionalidade maior que um foram efetivos. Para o açúcar sorbitol, foi observado o efeito de antiplasticização e uma maior resistência à absorção de água.

Entretanto, segundo van Soest e Knooren (VAN SOEST e KNOOREN, 1997) os TPS plasticizados com polióis, apresentam uma tendência à retrogradação durante o período de estoque o que torna o material quebradiço.

Alguns outros plasticizantes contendo grupos amidas (-CO-NH-) tais como formamida (MA e YU, 2004a, MA e YU, 2004b), acetamida (MA e YU, 2004a), uréia (MA e YU, 2004a), misturas uréia/formamida (MA, YU e FENG, 2004) e uréia/acetamida (MA e YU, 2004a), etileno(bis formamida) (YANG, YU e Ma, 2006a) foram empregados e comparados com TPS plasticizados com o glicerol. De forma geral, estes agentes inibiram a retrogradação do TPS pois foram capazes e formar ligações de hidrogênio, com as cadeias de amido, de maior estabilidade e intensidade do que o glicerol; foram mais resistentes à absorção de água; geraram materiais com maior estabilidade térmica e, apresentaram uma

temperatura de transição vítrea (Tg) maior que os TPS plasticizados com glicerol. Entretanto, quando empregado um único plasticizante a propriedade mecânica de tensão na ruptura foi inferior. A combinação da uréia com a formamida e a acetamida geraram TPS com propriedades mecânicas mais satisfatórias que as dos TPS convencionalmente plasticizados com glicerol e com o uso de um único plasticizante com grupamento amida.

Uma outra mistura de plasticizante estudada (Yang, Yu e Ma, 2006b) foi etileno(bis-formamida)/sorbitol. Neste caso, os TPS apresentaram boa resistência mecânica e à absorção de água e manifestaram uma Tg inferior ao do TPS plasticizando somente com etileno(bis-formamida), indicando a existência de interações entre etileno(bis-formamida) e o sorbitol. Entretanto, segundo os mesmos autores que propuseram o uso de plasticizantes contendo grupos amida, ressaltaram que estes grupos podem ser nocivos à saúde restringindo o uso destes TPS em muitas aplicações tais como talheres, produtos de higiene com fraldas e embalagens alimentícias (YU, WANG e MA, 2005). Propuseram então o uso de ácido cítrico em combinação com o glicerol, o que acarretou (comparados com TPS plasticizados somente com glicerol) em TPS com menor velocidade de retrogradação, maior resistência à água e estabilidade térmica, propriedades mecânicas mais satisfatórias, além de melhorar a fluidez do TPS durante o seu processamento. Entretanto, Carvalho et al. (CARVALHO et al., 2005), verificaram que a adição de ácidos carboxílicos como o ácido cítrico e o ácido ascórbico ao sistema amido/glicerol, em combinação com umidade, podem induzir hidrólise das ligações glicosídica do amido, catalisada por estes ácidos.

Características relativas à cristalinidade dos TPS ligadas principalmente às condições de processamento e estocagem dos materiais (umidade relativa do ambiente), podem ocasionar processos tais como envelhecimento físico, retrogradação e re-cristalização de ambos os componentes (amilose e amilopectina), que têm como principais conseqüências, mudanças nas propriedades do TPS como será descrito a seguir.

1.4.2 - Cristalinidade em TPS

O grau de ruptura granular e fusão dos grânulos são regulados pelo conteúdo de plasticizante e por parâmetros de processamento tais como taxa de cizalhamento, viscosidade do fundido e temperatura. Estes parâmetros, juntamente com as condições de estocagem dos materiais, influenciam na cristalinidade dos TPS.

A cristalinidade nos TPS pode ser originada por três fatores ou mesmo por uma combinação entre eles. São eles (VAN SOEST et al., 1996 VAN SOEST e VLIEGENTHART, 1997; HULLEMAN et al., 1999):

- Cristalinidade induzida pelo processamento
- Cristalinidade residual
- Cristalinidade induzida por envelhecimento ou densificação.

A cristalinidade induzida após o processamento é devida a rápida recristalização das estruturas hélice simples da amilose durante o resfriamento decorrente da complexação da amilose com agentes tais como lipídeos e polióis (ver item 1.2.4). Nesta situação, podem ser observados três tipos de cristais tipo-V, as quais recebem as seguintes denominações, dependendo da hidratação da

célula unitária do cristal: tipo-V_H (hidratado, manifestado em 2θ~19,6^o) e tipo-V_a (anidro, manifestado em 2θ~20,6^o) (VAN SOEST et al., 1996; VAN SOEST e VLIEGENTHART, 1997). Uma terceira estrutura classificada como tipo-E_H (2θ~17,8^o) pode vir a se manifestar (180°C) a baixo conteúdo de água. As estruturas tipo-E_H, não são consideradas estáveis e, geralmente com o tempo de estocagem, ocorre a conversão tipo-E_H para tipo-V_H. (VAN SOEST e KNPPREN, 1987).

A cristalinidade residual, normalmente refere-se a estruturas tipo-B (2θ~16,8^o) e está presente quando a energia imposta ao sistema durante o processamento não é o suficiente para a completa fusão dos grânulos raiz. Normalmente, um aumento na taxa de cisalhamento pode vir a facilitar a fusão devido a um aumento local de temperatura e da acessibilidade do plasticizante ao amido granular, resultando em um aumento do colapso deste e por conseqüência redução ou mesmo suprimento da cristalinidade residual. A presença deste tipo de cristalinidade acarreta em materiais com propriedades mecânicas inferiores, como resultado da baixa coesividade da amilose e amilopectina (VAN SOEST e VLIEGENTHART, 1997).

A cristalinidade induzida por envelhecimento e densificação são função principalmente do tempo e da umidade do meio ambiente, determinando a maior ou menor mobilidade das cadeias. O envelhecimento ocorre quando o material é estocado em temperatura abaixo da sua transição vítrea. Geralmente há formação de cristalinidade tipo-B (FORSSELL et al., 1999), mas pequenas quantidades de recristalização da amilose podem ser observadas. A densificação ocorre na condição de condicionamento acima da temperatura de transição vítrea.

Neste caso, pode ocorrer cristalização e/ou re-orientação das cadeias de amilose (processo de retrogradação) e ainda, cristalização da amilopectina, resultando também na formação de cristalinidade tipo-B. Segundo Forssel et al., (FORSSELL et al., 1999), a formação de cristais tipo-B ocorre rapidamente em condições de umidade relativa do meio de estocagem em 60%, nas duas primeiras semanas deste estoque. Os mesmos autores verificaram que, com o acréscimo da cristalinidade tipo-B, há um aumento na tensão na ruptura e diminuição do alongamento do TPS. O maior efeito nestas propriedades mecânicas se deve à cristalização da amilopectina sendo que as estruturas tipo-V_H (devido a amilose) não interferem nas modificações destas propriedades em função do envelhecimento/densificação (VAN SOEST e ESSER, 1997; HULLEMAN; JANSSEN e FEIL, 1998;FORSSELL et al., 1999).

Nos três fatores citados acima, deve-se ainda levar em consideração a natureza e o conteúdo do plasticizante, que, por influenciar diretamente na mobilidade das cadeias de amido pode acarretar em uma alta ou baixa velocidade de recristalização tanto da amilose como da amilopectina. Geralmente, o aumento do conteúdo do plasticizante acarreta em um aumento do conteúdo de água no TPS e com isto há um aumento da velocidade de recristalização. (VAN SOEST e KNOOREN, 1987).

O desempenho do TPS é limitado principalmente pela baixa performance mecânica e alta higroscopicidade, o que acarreta em indesejáveis variações nas propriedades mecânicas e na estabilidade dimensional dos TPS (VAN SOEST e KNOOREN, 1997; MATHEW e DUFRESNE, 2002; AVÉROUS, 2004,).

Frente a estas questões, métodos alternativos têm sido empregados objetivando-se modificar as propriedades mecânicas dos TPS bem como melhorar sua resistência à absorção de água. Estes métodos constituem: modificações químicas em amidos; blendas de amido com outros polímeros sintéticos ou biodegradáveis, uso de fibras e nanofibras vegetais como reforço e mesmo, o uso de cargas minerais.

1.4.2.1 - Modificações químicas em amidos e TPS

Entre as modificações químicas realizadas em TPS citam-se as reações de enxertia, entrecruzamento e modificações químicas superficiais. Normalmente são empregados co-polímeros que podem ser produzidos com vários monômeros tais como estireno, metil metacrilato, butil metacrilato, acrilamida e acrinonitrila (CEREDA e VILPOUX, 2004).

O amido de mandioca tem sido modificado quimicamente através da indução de ligações cruzadas com trimetafosfato de sódio (NABESHIMA e GROSSMANN, 2001) para melhorar suas propriedades mecânicas, resistência a água e ao cisalhamento. Outro agente de ligação cruzada como tetraetileno glicol diacrilato, também foi estudado (MARQUES et al., 2006).

Santayanon e Wootthikanokkhan (SANTAYANON e WOOTTHIKANOKKHAN, 2003), efetuaram a modificação do amido de mandioca usando anidrido propiônico como agente esterificante e piridina como catalisador. Este amido modificado foi então misturado com poliuretana termoplástica (TPU) e verificou-se uma melhora na adesão entre o amido modificado e a TPU.

Kiatkamjornwong, Mongkolsawat e Sonsuk (KIATKAMJORNWONG, MONGKOLSAWAT, SONSUK, 2002) promoveram a enxertia na cadeia principal do amido de mandioca com o co-polímero de arilamida e ácido maleico via radiação gama como iniciador. O resultado foi a produção de um polímero superabsorvente de água.

A mistura do amido de mandioca com plásticos mais tradicionais como o poliestireno (PS) (KIATKAMJORNWONG et al. 1999) e polietileno (PE) (KIATKAMJORNWONG, THAKEOW E SONSUK, 2001) foi estudada para se avaliar a biodegradabilidade dos materiais resultantes. Em ambos os casos, o amido de mandioca sofreu modificações por grafitização com estireno irradiado com radiação gama e poli(ácido acrílico) seguida de esterificação, respectivamente, para que só então, formassem as blendas com PS e PE. Foi verificado que a introdução do amido de mandioca acarretou na diminuição das propriedades mecânicas destes polímeros sintéticos e que a ação de microorganismos no processo degradativo iniciou-se primeiramente com a destruição de áreas contendo amido as quais se tornaram pontos que aceleraram a degradação dos sintéticos. A alta hidrofilicidade do amido favoreceu o processo degradativo da blenda.

Em relação à modificações químicas superficiais, Carvalho, Curvelo e Gandini (CARVALHO, CURVELO E GANDINI, 2005), propuseram o uso de isocianatos, funções epóxi e cloreto de estearoila para tratamento da superfície de TPS obtidos via estado fundido através de metodologias específicas por imersão/aquecimento e por refluxo. Em todos os casos, a contribuição polar superficial do TPS foi significantemente reduzida, indicando que as superfícies

tornaram-se mais hodrofóbicas. O tratamento mais efetivo foi atingido com o uso de fenil isocianato em solução de xileno e imersão por 24 h à temperatura ambiente.

1.4.2.2 - Compósitos com fibras vegetais e amido ou amido termoplástico

Entre as estratégias para se amenizar características intrínsecas de TPS conforme citado acima, pode-se enquadrar o uso de fibras naturais em matrizes de TPS já que a similaridade química entre o amido e estas fibras, deve favorecer esta compatibilidade (WOLLERDORFER e BADER, 1998).

A literatura envolvendo o uso de fibras vegetais como reforço para TPS em geral, revela que estas fibras podem melhorar as propriedades mecânicas dos TPS assim como a sua resistência à absorção de água.

Curvelo et al (CURVELO, CARVALHO e AGNELLI, 2001) estudaram a influência da adição de 16% de polpa de eucalipto (branqueada) a uma matriz de TPS de amido de milho plasticizado com 30% de glicerol. O compósito foi obtido através do estado fundido empregando-se um misturador intensivo a uma temperatura de 170°C, 80 rpm por 8 minutos. O módulo elástico (tangente a 1%) e a tensão de tração na ruptura aumentaram 156% e 120% respectivamente, enquanto que o alongamento na ruptura foi reduzido de 31% para 11%. A absorção de umidade foi drasticamente reduzida (cerca de 45% em ambiente a 53% de umidade relativa) indicando que a celulose, por ser menos hidrofílica que o amido, permitiu a obtenção de compósitos também menos hidrofílicos. Em outro estudo, Carvalho et al. (CARVALHO et al., 2003), através o uso de cromatografia por exclusão de tamanho, verificaram que um aumento no conteúdo do plasticizante glicerol reduz a magnitude de degradação das cadeias de amido,

enquanto que o aumento do conteúdo de fibra [polpa Kraft de eucalipto; 0% a 15% (g/g em relação à matriz amido/glicerol)] aumenta esta degradação. A fração amilopectina, foi a que sofreu a maior extensão de degradação durante a extrusão.

Filmes de amido não modificados e hidroxipropilados com o uso de 2,3-epoxi-1-propanol reforçados com polpa de madeira, foram obtidos via casting (KIN, NA e PARK, 2003). O conteúdo de plasticizante (glicerol) variou de 0% a 20% Para os filmes de amido não modificados as propriedades de tensão e alongamento na ruptura e módulo elástico aumentaram com o conteúdo da polpa até a composição 15% (g/g). Entretanto, o módulo elástico destes materiais apresentou menores valores. Como exemplo, mostram-se os valores das propriedades mecânicas para uma composição (glicerol 20%) de polpa 5% e 20% respectivamente após equilíbrio em condições ambientais por 12 horas: alongamento na ruptura de 2,8 ± 0,15% para 7,8 ± 0,13%, tensão na ruptura de 28,6 ± 1,87 MPa para 52,26 ± 3,75 MPa e módulo elástico de 1,6 ± 0,03 GPa para 1,2 ± 0,05 GPa. O aumento do conteúdo de glicerol tornou os filmes menos quebradiços. A hidroxipropilação apresentou resultados de resistência à tração muito similares aos dos filmes de amido não modificados. Mas frente a ensaios de flexão, o módulo elástico de flexão e o trabalho específico foram menores, indicando que a hidroxipropilação melhorou a flexibilidade dos compósitos.

Avérous e Boquillon (AVEROUS e BOQUILLON, 2004) estudaram várias formulações para compósitos constituídos por uma matriz de amido de trigo plasticizado com glicerol e água em diversas proporções. Utilizaram fibras de diversos tamanhos (60, 300 e 900 μm) e de diversas origens e composições (até 20% g/g). Verificaram por análises de DMA variações na temperatura de

relaxação correspondente à fase rica em amido o que foi atribuído às interações fibra/matriz, resultando em uma diminuição da mobilidade das cadeias de amido e efeito de reforço. A adesão interfacial foi considerada alta. O aumento no conteúdo de plasticizante comprometeu a qualidade da interface fibra/matriz e conseqüentemente prejudicou o desempenho mecânico (estático e dinâmico). As fibras de comprimento de 300 μm apresentaram o melhor desempenho como reforço.

O emprego de fibras de bambu submetidas a tratamento alcalino também é relatado (TAKAGI e ICHIHARA, 2004). Estes pesquisadores verificaram que o uso destas fibras, com comprimento igual a 15 mm, foi mais efetivo na contribuição do aumento da resistência à tração (de 12 MPa para 40 MPa) e à flexão (de 12 MPa para 55 MPa) (50% de fibra, g/g em ambos os casos) em relação ao uso de fibras mais curtas (8 mm). Acima de 15 mm de comprimento o desempenho destas propriedades permaneceu praticamente inalterado. Os compósitos foram obtidos pela introdução das fibras a uma emulsão de resina à base de amido (CP 300-Miyoshi Oil & Fat), seguido de secagem.

Ma et al. (MA, YU e KENNEDY, 2005) avaliaram as propriedades dos compósitos de TPS preparados por extrusão, a partir de amido de milho plasticizado com uréia e formamida (2:1; 20% g/g) e reforçados com fibras de 12 mm de comprimento. Os autores concluíram que em composições superiores a 15% de fibra, a desestruturação granular do amido passou a ser comprometida devido a alta viscosidade ou dificuldade de dispersão das fibras na matriz. Com 20% de fibra houve um aumento da tensão na ruptura e do módulo elástico em quase 3,5 vezes, enquanto que o alongamento reduziu 82%. Este efeito de

reforço foi gradualmente reduzido em função do aumento do conteúdo de água na matriz, acarretado pelo condicionamento da amostras em ambientes com variados valores de umidade relativa. Este comportamento foi atribuído ao fato de que a água pode individualmente formar ligações de hidrogênio com o amido e com a fibra, modificando a interação original entre o amido e a fibra.

Cao et al. (CAO, SHIBATA e FUKUMOTO, 2006) avaliaram as propriedades mecânicas de compósitos à base de amido de milho e fibras contidas no bagaço de cana de açúcar (20 a 75%, g/g) antes e após tratamento alcalino. Os compósitos foram preparados em moldes de aço mantido a uma temperatura de 160°C por 10 minutos a 10 MPa de pressão. Primeiramente as fibras foram colocadas dentro do reator e em seguida, uma suspensão de amido foi adicionada. O desempenho dos compósitos constituídos por fibras tratadas com NaOH foram superiores em cerca de 13% para a tensão na ruptura, 14% para a resistência à flexão e 30% para resistência ao impacto em relação aos compósitos formados por fibras não modificadas. Os valores médios para as composições extremas (20% e 60%) respectivamente foram: tensão na ruptura: 16,52 MPa e 23,47 MPa; resistência à flexão: 31,19 MPa e 43,87 MPa; módulo de flexão: 1136,87 MPa e 2292,02 MPa e resistência ao impacto: 4,12 KJ m^{2} e 8,82 KJ m^{-2}.

Estudos envolvendo blendas de amido reforçadas com fibras vegetais, também foram encontrados. Wollendorfe e Bader (WOLLENDORFE e BADER, 1998) estudaram a influência de vários tipos de fibras nas propriedades mecânicas de diversos polímeros biodegradáveis. Entre estes, TPS de amido de trigo plasticizado com glicerol e blendas de amido com outros polímeros tais como

Bioplast G 9021 (amido de batata, celulose modificada e outros polímeros sintéticos), Mater-Bi® tipo Z 1014 (amido e um poliéster biodegradável) e a blenda Tone® P-787 (amido de trigo termoplástico contendo 40% de poli (ε-caprolactona) (PCL). As fibras foram previamente imersas nas resinas antes de serem misturadas às matrizes. As composições de fibra variaram dependentemente do tipo de matriz no intervalo de 15% a 35%. A Tabela 5 mostra alguns dos resultados obtidos para a composição de 20% de fibra.

Tabela 5 - Propriedades mecânicas para TPS de trigo e blendas com amido termoplástico reforçados com vários tipos de fibras (20% g/g) (WOLLENDORFE e BADER, 1998)

Sistema	Tensão na ruptura ($N\ mm^{-2}$)	Aumento relativo ao TPS puro ou blenda sem reforço (*) (%)
TPS	8,91	---
TPS/rami	29,14	227
TPS/linho	26,23	195
Bioplast	27,72	---
Bioplast/rami	24,77	-10
Bioplast/linho	24,23	-13
Mater-Bi®	15,62	---
Mater-Bi®/rami	25,10	60
Mater-Bi®/linho	20,83	33
TPS/PCL	20,84	---
TPS/PCL/rami	19,95	-4
TPS/PCL/linho	27,61	32

(*) O sinal negativo indica diminuição da propriedade

Alvarez e outros (ALVAREZ, FRAGA e VÁZQUEZ, 2004) estudaram blendas de amido (Mater-Bi® tipo-Y), constituídas por derivados de celulose,

amido e aditivos reforçadas com fibras de sisal (5%, 10% e 15%, g/g) de comprimento médio de 7,2 mm. Foram realizados testes de flexão e investigada a influência da umidade (ambientes com 30%, 60% e 90% de umidade relativa) no desempenho mecânico destes compósitos. O módulo de flexão diminuiu em até 38% com um aumento de cerca de 14% na umidade relativa. Este aumento foi atribuído como conseqüência do aumento de vazios e ao fato de que houve comprometimento da interface acarretado pelo aumento do conteúdo de fibra. Os valores para os coeficientes de difusão da água nos materiais foram similares (da ordem de 10^{-7} mm s^{-2}), independentemente do conteúdo de fibra, mas em umidade relativa de 90% houve um aumento deste para 10^{-6} mm s^{-2}.

Franco et al. (FRANCO, et al., 2004) avaliaram, via termogravimetria, o comportamento de biodegradação por ataque microbiológico em meio aquoso de blenda comercial PCL/amido reforçadas com sisal. A introdução de fibras levou ao surgimento de diferentes estágios de degradação associados com a formação de interações fibra-fibra. A introdução de um baixo conteúdo de fibras na blenda contribuiu para que estas atuassem como suporte para o ataque de microorganismos, acarretando na formação de canais que favoreceram a entrada de água e por conseqüência aceleraram a hidrólise preferencial do amido. Com o aumento do conteúdo de fibra, as fortes interações fibra-fibra criaram uma rede de interações físicas impedindo a entrada de água aumentando a estabilidade hidrolítica da blenda PCL/amido.

1.4.2.3 - Nanocompósito de TPS/nanofibras de celulose (“whiskers”)

1.4.2.3.1 - Definição de “whiskers” e considerações gerais

Suspensões aquosas de nanocristais oriundos de polissacarídeos como a celulose, podem ser preparados por hidrólise ácida. Partículas coloidais são obtidas e chamadas de “whiskers” ou nanofibras. Para se obter estas suspensões, normalmente a celulose é submetida ao processo de branqueamento para purificação e remoção de outros constituintes. O material resultante é então disperso em água e a suspensão resultante é submetida ao tratamento com ácido para remoção da fase amorfa (SAMIR, ALLOIN e DUFRESNE, 2005; DUFRESNE, 2006). Após a neutralização e tratamento com ultrasson, uma suspensão coloidal contendo os “whiskers” é obtida. Estes materiais são semelhantes a agulhas e são considerados cristais sem defeito. O comprimento e o diâmetro dependem da fonte de celulose que pode ser tanto de origem vegetal (algodão, sisal), animal (tunicina) ou bacteriana. A Tabela 6 exemplifica as características geométricas médias de alguns “whiskers”.

Tabela 6 - Características geométricas de algumas fontes de “whiskers” .

Fonte	L (nm)[1]	D (nm)[2]	L/D	Referência
algodão	170-1200	15-90	10-13	Dufresne, 2006
				Wang et al., 2006
sisal	250	4	64	Rodriguez et al. 2006
tunicina	1000	15	67	Dufresne, 2006
quitina	150-2200	10 -18	15 -120	Dufresne, 2006

1 - L : comprimento médio; 2 – D: diâmetro médio

A água é o meio preferido para a obtenção de nanocompósitos envolvendo o uso de “whiskers” visto que, estes, são estáveis em solução aquosa. Este fato, além de dificultar o emprego de técnicas convencionais de processamento de materiais poliméricos como a extrusão, pode ainda comprometer o seu

desempenho como reforço já que há uma forte tendência à aglomerações quando empregados à seco. Isto limita suas aplicações principalmente com matrizes hidrofóbicas. Para matrizes hidrossolúveis (como é o caso do amido termoplástico), estas podem ser dissolvidas em água, misturada à suspensão de "whiskers". Entretanto, eles são estáveis apenas em solução aquosa, caso contrário, há uma grande tendência à aglomerações. Esta característica restringe em muito as aplicações dos "whiskers" em matrizes poliméricas. Desta forma, filmes podem ser obtidos a partir da evaporação de soluções aquosas ("casting") (ANGLÈS e DUFRESNE, 2000; SAMIR, ALLOIN e DUFRESNE, 2005; DUFRESNE, 2006).

Os "whiskers" estão sendo empregados para a obtenção de nanocompósitos que exibem uma fase reforço de dimensões ultra-finas (1-1000 nm) resultando em materiais com propriedades únicas com relação aos convencionais microcompósitos (DUFRESNE, 2006).

1.4.2.3.2 - O emprego de "whiskers" em matrizes de amido termoplástico

O uso de "whiskers" de celulose em matrizes e amido termoplástico é relatado principalmente por Dufrenes (ANGLÈS e DUFRESNE, 2000; ANGLÈS e DUFRESNE, 2001; MATHEW e DUFRESNE, 2002). Em todos estes trabalhos foram empregados "whiskers" de tunicina com amido de milho ceroso, o qual é constituído basicamente por amilopectina. Os filmes foram obtidos por "casting" após a mistura do amido gelatinizado com o plasticizante e a suspensão celulósica. Segundo estes estudos, este tipo de processamento, além de se produzir grandes variações na espessura dos filmes resultantes, pode gerar um gradiente de distribuição dos "whiskers" com fortes tendências à sedimentação

dos mesmos após a evaporação da água. O efeito de reforço dos “whiskers” de tunicina foi fortemente dependente da habilidade de formar uma rígida rede tridimensional resultante de fortes interações tipo ligações de hidrogênio entre os “whiskers”.

A origem do plasticizante para TPS também esteve diretamente relacionada com o desempenho dos “whiskers”. Foi observado (ANGLÈS e DUFRESNE, 2000; ANGLÈS e DUFRESNE, 2001) que o uso de glicerol para a plasticização do amido seguida da obtenção dos nanocompósitos pelo processamento via casting, pode acarretar em um acúmulo do plasticizante na superfície dos “whiskers” ocorrendo o processo de transcristalização. Este efeito foi verificado na presença de alto conteúdo de umidade e para composições menores que 25% (g/g) de plasticizante. O efeito foi considerado como sendo uma conseqüência do acúmulo de plasticizante na interface amilopectina/”whiskers” o que resultou na recristalização das moléculas de amilopectina na superfície dos “whiskers”. Isto evitou o contato do reforço com a matriz e como conseqüência o módulo de armazenamento diminuiu gerando-se nanocompósitos com baixas propriedades mecânicas.

Em outro estudo (MATHEW e DUFRESNE, 2002), os autores empregaram o mesmo sistema utilizando sorbitol como plasticizante (em vez de glicerol). Para este caso, não houve evidência do processo de transcristalização da amilopectina na superfície dos “whiskers” e efeitos de antiplasticização foram observados para conteúdos de “whiskers” maiores que 15% (g/g). O efeito foi atribuído a baixa mobilidade do sorbitol (de maior massa molar que o glicerol) dentro da matriz, o

que evita o rápido contato com os “whiskers” desfavorecendo o processo de transcristalização da amilopectina.

1.4.2.4 - Blendas poliméricas biodegradáveis com amido e com TPS

Segundo Avérous e Fringant (AVÉROUS e FRINGANT. 2001) a principal limitação no desenvolvimento de materiais biodegradáveis é o custo. O amido é um material de baixo custo (US$ 0,41/Kg) (amido de mandioca; disponível em: <www.abam.com.br>; acesso em 27/04/2007) sendo portanto, um material promissor para a obtenção de blendas biodegradáveis especialmente com polímeros sintéticos biodegradáveis tais como o PVA e poliésteres(PLA, PCL, PHB, etc) os quais apresentam preço elevado. Como exemplos, o PVA (Du Pont™ Evanol®) custa US$ 2,30/Kg (dado fornecido pela empresa DuPont do Brasil - junho 2006) e a de poliésteres em torno de US$ 4,00/Kg a US$ 6,00/Kg (disponível em: <www.environment.gov.au/>; <www.p2pays.org>; acesso em 21/04/2007). O amido ajuda a reduzir o custo do produto final e aumenta a taxa de biodegradação do polímero sintético puro. Por outro lado, a adição destes polímeros sintéticos biodegradáveis ao amido termoplástico objetiva melhorar a sua performance final.

1.4.2.4.1 - As blendas de amido com poliésteres

A associação de amido de trigo com vários poliésteres biodegradáveis como poli (ε-caprolactona) (PCL), poli(éster amida) (PEA), poli (butileno succinato adipato) (PBSA) e poli (butileno adipato-co-tereftálico) (PBAT) foi estudada por Avérous e Fringant (AVÉROUS e FRINGANT. 2001). Foi empregado o glicerol em diferentes composições para a plasticização. As blendas foram obtidas por

extrusão e posteriormente injetadas para a obtenção dos corpos-de-prova. Verificaram que a adição dos poliésteres ao TPS (0% a 40% g/g) aumentou a estabilidade dimensional dos TPS e que as blendas contendo PBAT e PEA apresentaram a melhor compatibilidade com o TPS do que o PCL e PBSA. Medidas de ângulo de contato demonstraram que houve um aumento em cerca de 10% no caráter hidrofóbico das blendas em relação ao TPS puro.

Blendas de amido e PLA também são relatadas (KE e SUN, 2001; MARTIN e AVÉROUS, 2001; KE e SUN, 2003a; KE e SUN, 2003b; YU , DEAN e Li, 2006). Foi verificado que a adição de amido ao PLA interfere na cristalinidade do PLA aumentando a velocidade de cristalização deste e por conseqüência na sua temperatura de fusão. A miscibilidade entre os componentes é baixa apesar de apresentarem um certo grau de interação. Compatibilizantes tais como metileno difenil isocianato (MDI) (WANG, SUM e SEIB, 2002), dioctil maleato (DOM) (ZHANG e SUN, 2004) e anidrido maleico (MANI e BHATTACHARYA, 2001) se apresentaram eficazes, promovendo melhorias nas propriedades mecânicas das blendas.

Nos trabalhos de Rosa e colaboradores (ROSA FRANCO e CALIL, 2001; ROSA, VOLPONI e GUEDES, 2006), foram estudados o comportamento mecânico e a biodegradação das blendas PCL/amido, PHB/amido e PHBV/amido. Foi verificado que a incorporação de amido acarretou em uma redução significativa da tensão na ruptura em relação aos polímeros puros. Quantitativamente esta redução foi de 14% para o PCL, 69% para o PHB e 44% para o PHBV com a incorporação de 25% de amido (g/g). O aumento do conteúdo

de amido na blenda acelerou a taxa de biodegradação em relação a dos polímeros puros.

A maioria dos poliésteres são materiais mais hidrofóbicos e por isso a miscibilidade com amido e/ou TPS é comprometida.

Os poliésteres tais como o PLA, PHBV e PHEE, também têm sido associados ao amido para a obtenção de espumas (WILLETT e SHOGREN, 2002) ou amidos expandidos.

1.4.2.4.2 - Blendas de amido com poli (álcool vinílico) (PVA)

1.4.2.4.2.1 - O Poli (álcool vinílico): características gerais

O Poli (álcool vinílico) (PVA ou também referido como PVOH) é um polímero sintético solúvel em água com excelente capacidade de formação de filmes, poder emulsificador e adesivo e tem sido empregado nas industrias de papel, tintas, como ligantes para fibras, pigmentos de tintas de impressão e em materiais cerâmicos. (FINCH, 1992, MARTEN, 1985). Outra característica que o torna um polímero de bastante interesse, é o fato de que o PVA é um dos poucos polímeros sintéticos completamente biodegradáveis e suas aplicações vem se estendendo para o setor de liberação controlada de fármacos graças a sua baixa toxidade e biocompatibilidade. Comercialmente, o PVA é produzido através de reações de hidrólise, transesterificação e/ou aminólise do poli(acetato de vinila) já que o monômero álcool vinílico, não pode ser obtido diretamente em quantidade e pureza satisfatórias tornando a polimerização deste monômero inviável.

Devido a grande variedade da produção comercial do PVA, este foi classificado quanto ao grau de hidrólise e grau de polimerização uma vez que as

suas propriedades finais são fortemente dependentes destes fatores. A Tabela 7 mostra a classificação do PVA comercial quanto ao grau de hidrólise e ao grau de polimerização (FINCH, 1982, MARTEN, 1985) e a Tabela 8 exemplifica algumas propriedades do PVA que são função do grau de hidrólise (MARTEN, 1985).

Tabela 7 - Classificações do PVA comercial quanto ao grau de hidrólise e polimerização

PVA		Classificação
Hidrólise (%)	98,0 a 98,8	Totalmente hidrolisado
	95 a 97	Intermediário
	87 a 89	Parcialmente hidrolisado
	79 a 81	Baixo
Grau de Polimerização	500	Baixo
	900	Intermediário
	1500	Médio
	2200	Alto

Tabela 8 - Alguns valores de propriedades do PVA em função do seu grau de hidrólise (*)

Propriedade	% Hidrólise	
	98-99	87-89
Tg (^oC)	85	58
$T_{fusão}$(^oC)(**)	200-230	180
Tensão na ruptura (MPa)	65-110	25-80

(*) Material não plasticizado.

(**) Depende de outros fatores como tamanho e perfeição dos cristais

O grau de hidrólise está relacionado a quantidade de grupos residuais acetatos presentes na estrutura do PVA uma vez que a conversão poli (álcool vinílico) em PVA pode não ser completa. Assim, uma estrutura mais representativa para o PVA pode ser representada conforme mostra a Figura 10.

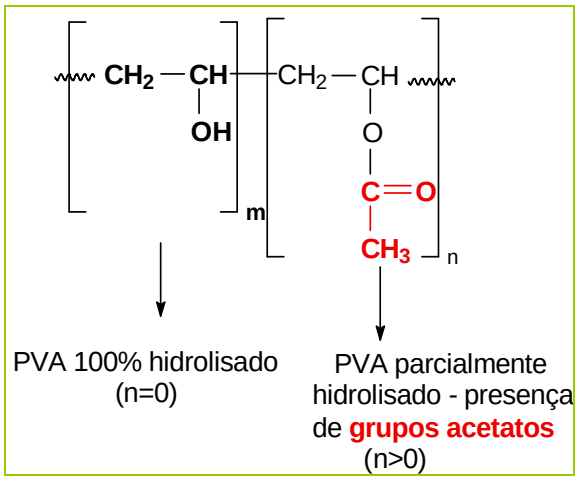


Figura 10 - Estrutura do PVA totalmente hidrolisado e parcialmente hidrolisado.

Os grupos acetatos residuais são essencialmente hidrofóbicos. Isto acarreta num enfraquecimento das ligações de hidrogênio intra/inter moleculares facilitando a solubilização em água fria dos PVA parcialmente hidrolisados (ARANHA e LUCAS, 2001). Por isso, esses materiais são utilizados principalmente em emulsões, tintas e adesivos. Destacam-se ainda suas características de maior flexibilidade, maior sensibilidade à água e maior adesão a superfícies hidrofóbicas (devido à presença de grupos acetato).

Os PVA totalmente hidrolisados são empregados normalmente nas indústrias de tintas, papel e obtenção de filmes. O grande número de grupos OH leva a formação de fortes ligações de hidrogênio conduzindo à insolubilidade destes materiais em água fria. (ARANHA e LUCAS, 2001; MARTEN, 1985).Quando na forma de filmes, apresentam boa resistência mecânica e a

solventes, são menos hidrofílicos (devido as fortes ligações de hidrogênio intramoleculares) e têm maior adesão a superfícies hidrofílicas.

De acordo com a estereoregulariedade, o PVA pode ser classificado como isotático, atático e sindiotático e isto resulta em diferentes propriedades devido ao aumento da possibilidade de formação de ligações de hidrogênio entre as cadeias adjacentes. Geralmente, os PVA produzidos comercialmente são atáticos. (KIM, et al. 2003).

1.4.2.4.2.2 - A blenda amido/PVA e TPS/PVA

O PVA é um polímero bastante conveniente para a obtenção de blendas com polímeros naturais por ser altamente polar e por apresentar a versatilidade de também ser manipulado em solução aquosa. Já existem estudos na literatura das blendas PVA/PHB (OLKHOV, 2003), carboximetil celulose/PVA (DELLA-VECCHIA, 2005), PVA/amido, proteína de trigo/PVA, (ZHANG et al., 2004), lignina/PVA (CORRADINI, et al., 1999) entre outros. A blenda amido/PVA foi a escolhida para estudos por associar ao PVA um outro componente de baixo custo, abundante e renovável, na expectativa de que o PVA também possa melhorar a baixa performance mecânica dos TPS de amido de mandioca já que esta é uma das maiores limitações ao emprego dos amidos termoplásticos.

A compatibilização entre estes dois componentes se dá através da formação de ligações de hidrogênio ente o amido e o PVA conforme mostra a Figura 11:

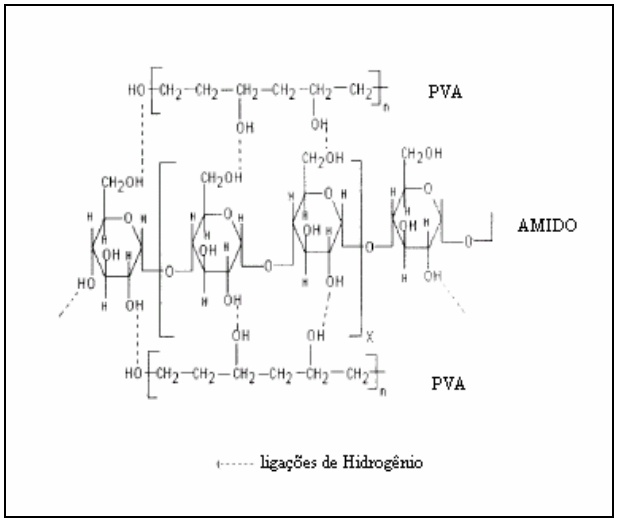


Figura 11- Formação de ligações de hidrogênio entre o amido e o PVA. (Adaptado de Siddaramaiah et al, 2003). (SIDDARAMAIAH, RAJ, SOMASHEKAR, 2003).

Na literatura foi encontrada apenas uma referência (PREECHAWONG et al, 2004) na qual o componente amido foi oriundo da mandioca. Esta blenda foi desenvolvida para obtenção de espumas e não filmes. A maior parte da literatura sobre a blenda amido/PVA trata da obtenção de filmes via *casting* e empregam glicerol e/ou uréia como plasticizantes. A seguir são descritos alguns estudos.

Segundo Follain (FOLLAIN et al., 2005a), o processo de extrusão blenda amido/PVA gera materiais com maior alongamento e tensão na ruptura quando comparados com propriedades manifestadas para a blenda preparada por *casting*. Isto foi explicado em termos de mudanças conformacionais: a técnica de extrusão força as macromoléculas de PVA a adquirirem uma conformação mais linear interagindo de forma mais efetiva com as cadeias de amido via ligações de hidrogênio. Em outro estudo do mesmo grupo de pesquisadores (FOLLAIN et al., 2005b) a blenda amido/PVA (5% a 10% de PVA) foi preparada pelo processo de extrusão após uma mistura prévia do amido e o plastificante glicerol e da solução de PVA e benzoato de sódio (fotosensibilizador). Foram empregados PVA de

origem comercial com grau de hidrólise de 98% e 88% e intervalos de massas molares de 13.000 a 186.000 g/mol. Os resultados mostraram que as propriedades mecânicas foram levemente influenciadas não havendo uma correlação nítida entre estas propriedades e o grau de hidrólise e massa molar. Solaro et al. (SOLARO; CORTI; CHIELLINI, 2000) verificaram que as propriedades de biodegradabilidade de filmes da blenda amido/PVA também não foram dependentes do grau de hidrólise e da massa molar do PVA.

Com relação aos plasticizantes para a blenda, Park e outros (PARK et al., 2005) propuseram que o ácido cítrico é um plastificante mais eficaz para a blenda amido/PVA (1:1, *casting*) do que o glicerol e o sorbitol gerando materiais com tensão e alongamento na ruptura superiores aos dos demais plasticizantes. Este comportamento foi atribuído à formação de ligações de hidrogênio mais efetivas entre o ácido cítrico na blenda amido/PVA uma vez que este ácido contém três grupos carboxila (COOH) em sua estrutura contra três e seis grupos OH respectivamente para o glicerol e sorbitol.

Blenda de amido e PVA têm sido preparadas para obtenção de espumas reforçadas com carga mineral e fibras vegetais (IKEJIMA, YOSHIE, INOUE, 1999; GLENN et al. 2000; SHOGREN, LAWTON, TIEFENBACHER, 2002; ZHAI et al., 2002).

Wongsuban e outros (WONGSUBAN et al., 2003) prepararam hidrogéis da blenda amido/PVA irradiadas com radiação gama e concluíram que a amilose do amido foi o componente determinante tanto para a graftização, quanto para a determinação das propriedades finais dos hidrogéis.

Xiao e Yang (XIAO; E YANG, 2005) também produziram hidrogéis de amido e PVA entrecruzados. Sintetizaram primeiramente o amido grafitizado com o poli (acetato de vinila) (PVA_{ac}) e na seqüência obtiveram o amido grafitizado com o PVA por alcoólise deste primeiro material sintetizado. Os filmes foram preparados via *casting* e houve a formação de uma rede porosa na qual os domínios cristalinos do PVA atuaram como pontos de junção.

Khan e outros (KHAN et al., 2006) obtiveram filmes (*casting*) de amido de sagu/PVA e (33%, 38% e 43% de amido – g/g) os quais foram curados com radiação UV. Modificaram a estrutura química dos filmes via copolimerização por grafitização com e 2 monômeros acrílicos: 2-etil 2-hidroximetil 1,3 metacrilato (EHMPTMA) e 2 etil hexacrilato (EHA) seguido da radiação. Observaram um aumento na tensão na ruptura com o aumento das ligações cruzadas induzidas. Os maiores valores de tensão e alongamento na ruptura (4,5 MPa e 18% respectivamente), foram obtidos para a composição com 33% de amido.

Existe no mercado plásticos biodegradáveis baseados em amido e co-polímeros de PVA. São conhecidos pela marca Mater-Bi® os quais são classificados como pertencentes a “Classe A”. Como exemplo citam-se: Mater-Bi® AF05H (filme), Mater-Bi® AF10U (filme), Mater-Bi® AF08H (pó - <90µ). São materiais biodegradáveis (aproximadamente 2 anos em ambiente líquido), não são compostáveis e são constituídos por amido de milho e copolímero de álcool etileno vinílico (EVOH) (BASTIOLI et al. 1993; BASTIOLI, 1998; CEREDA e VILPOUX,2004).

Segundo informações encontradas no site da empresa (NOVAMONT - Mater-Bi®) uma nova classe de produtos Mater-Bi® foi desenvolvida, designada

como “Mater-Bi® PE-type” na qual empregaram amido de batata com os copolímeros de álcool vinílico obtendo-se um material que é empregado na produção de espumas e como reforço para embalagens.

Com relação à biodegradabilidade da blenda, Ishigali et al. (ISHIGALI et al., 1999) investigaram o mecanismo de biodegradação de filmes comerciais de PVA/amido (Mater-Bi®- 60% amido e aditivos e 40% de PVA modificado e plasticizante) utilizando culturas de bactérias e enzimas específicas para cada um dos componentes. Observaram que a ação enzimática, especialmente a da enzima específica para a biodegradação do PVA, foi mais eficaz do que a ação das bactérias, com perda de 70% em massa após um período de dez dias e fragmentação quase total do filme. Após o processo biodegradativo foi constatada a presença de grânulos de amido (íntegros) no material resultante. A eficácia das enzimas no processo foi atribuída à maior facilidade de penetração destas dentro dos filmes (uma vez que as bactérias primeiramente necessitam aderir-se a ele) e condições mais favoráveis para ativar as enzimas do que para o crescimento dos microorganismos.

Tudorachi e colaboradores (TUDORACHI et al., 2000) avaliaram as propriedades mecânicas (antes da biodegradação), o comportamento térmico e o processo biodegradativo (na presença de bactérias e fungos presentes em esgoto e aterro municipal) da mistura PVA (88% hidrolisado) e amido de milho. Os filmes foram preparados via *casting* empregando-se tanto glicerol e uréia como plasticizantes sendo que esta última constituída também uma fonte fornecedora de nitrogênio. Os resultados demonstraram que o PVA exerce influência principalmente na propriedade mecânica de tensão na ruptura a qual foi

aumentada pela maior adição deste componente. Já a propriedade de alongamento foi mais dependente da composição de amido na blenda: o aumento desta acarretou em uma diminuição do alongamento. Com relação ao processo biodegradativo, a perda de massa oscilou entre 38% e 73% (em 18 dias de incubação) conforme a composição da mistura e a natureza dos microorganismos: altos valores de perda de massa foram observados para filmes com maiores conteúdos de amido na mistura, sob a ação de microorganismos presentes no esgoto. A estabilidade térmica dos materiais biodegradados aumentou, fato este atribuído ao consumo total dos plasticizantes durante a biodegradação, resultando em um material mais cristalino. O amido foi primeiramente consumido pelos microorganismos juntamente com a parte amorfa do PVA.

De forma semelhante, Mao e colaboradores (MAO et al., 2002) verificaram que a adição de PVA no TPS melhora as propriedades de resistência à ruptura dos filmes, mas diminui a velocidade e a extensão da biodegradação em relação ao TPS puro em filmes obtidos por extrusão.

1.4.2.4.3 - Blendas de amido com proteínas

Corradini et al. (CORRADINI et al., 2006) verificaram que a introdução da proteína de milho zeína ao amido de milho plasticizado com glicerol acarretou em um aumento do módulo de Young e na tensão de ruptura em todas as composições estudas. Em contrapartida, o alongamento na ruptura foi reduzido até a composição contendo 20% de zeína. A partir deste valor, manteve-se praticamente constante. Resultados de análises dinâmico-mecânica (DMA) demonstraram que as blendas foram imiscíveis, com separação de fase entre os

três componentes (glicerol, amido, zeína). A absorção de água pelas blendas apresentou valores intermediários entres os componentes puros amido e zeína.

1.4.2.4.4 - Blendas de amido e borracha natural

O látex de borracha natural é composto por uma emulsão constituída pelo *cis*-1,4-poli(isopreno) (borracha natural (NR)), proteínas (1%), lipídeos (3%) e traços de K, Mg e Cu. (CARVALHO et al., 2003). A estrutura química da NR é mostrada na Figura 12.

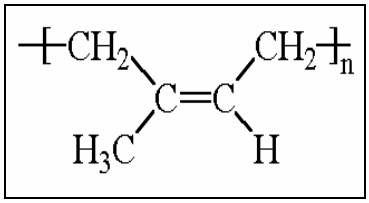


Figura 12 - Estrutura química da borracha natural (NR) presente no látex.

Como pode ser observado, a NR é em si um material apolar. Entretanto a presença de proteínas e lipídeos (polares) na superfície das partículas da borracha constituem um compatibilizante interfacial natural entre o TPS e a NR conforme verificado por Carvalho (CARVALHO et al., 2003).

Outros autores (NAKASON et al. 2001) preparam blendas de amido de mandioca e borracha natural empregando-se poli-metil-metacrilato como agente compatibilizante via reação de grafitização. Verificaram que houve uma forte interação entre os dois polímeros através dos grupos polares do compatibilizador (C=O, C-O) e os grupos OH do amido. Em outro estudo (NAKASON et al. 2002) empregou-se anidrido maleico como compatibilizante.

1.4.2.5 - TPS reforçados com cargas minerais

O uso de cargas minerais em amidos termoplásticos também tem sido relatado. São empregadas em composições que mantêm a biodegradabilidade do TPS e os objetivos em geral, são de se obter melhorias nas propriedades mecânicas dos TPS, mas, o mineral pode também reter a umidade do meio limitando a hidratação da matriz hidrofílica Se houver interações iônicas, estas podem ser tão fortes que previnem a penetração de água dentro da rede (ROUILLY e RIGAL, 2002).

Carvalho, Curvelo e Agnelli (CARVALHO, CURVELO, AGNELLI, 2001), estudaram os efeitos da adição de caulim em diversas composições (0% a 60%) em amido de milho termoplástico, plasticizado com 30% de glicerol. Empregaram um misturador intensivo (170 ^{o}C, 8 minutos e 80 rpm) para a obtenção dos compósitos. Avaliaram as propriedades mecânicas dos compósitos resultantes (resistência à tração) e constataram que o módulo elástico e a tensão na ruptura aumentaram 135% e 50% respectivamente para a composição contendo 50% de carga. Acima desta composição, estas propriedades começaram a diminuir. Houve também uma redução da absorção de água mais significativa até a composição de 20% de carga.

Yu, Dean e Li, (YU, DEAN e LI, 2006) relatam uma série de trabalhos envolvendo o uso de argilas e TPS para a produção de nanocompósitos. Em geral, os resultados mostram que há a formação de pontes de hidrogênio entre a argila e o amido acarretando em melhoras significativas das propriedades mecânicas, redução da hidrofilicidade e melhorias em propriedades de barreira e de resistência à solventes.

Fischer e Fischer (2001 apud AVÉROUS, 2004, pg. 262) demonstraram que a presença de argila auxiliou no processamento, evitou perdas do plasticizante durante o envelhecimento e por conseqüência melhorou a estabilidade estrutural dos filmes de TPS.

OBJETIVOS

O desenvolvimento deste trabalho teve dois objetivos principais:

1. Preparação, via estado fundido, e caracterização de amidos termoplásticos (TPS) plasticizados com glicerol, obtidos a partir de diversas fontes de amido de mandioca. Foram utilizados o amido industrial (purificado), a raiz de mandioca, e o resíduo da industrialização deste amido. Dentro do primeiro objetivo propôs-se ainda a investigação do efeito de outros constituintes não amiláceos presentes naturalmente no amido tais como açúcares e fibras nas propriedades finais dos TPS.

2. Aplicação de estratégias para melhorar a performance mecânica e de resistência à umidade de TPS obtidos a partir do amido de mandioca industrial através da obtenção de blendas entre o TPS (industrial) e o poli (álcool vinílico) e látex de borracha natural; uso de partículas minerais (Al_2O_3 e SiC) e incorporação de nanofibras de celulose extraídas a partir do resíduo de mandioca

Capítulo 2

2 - MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 - Materiais Originais

Neste trabalho foram utilizadas matérias-primas fornecedoras de amido de mandioca conforme descrito em seguida.

2.1.1 - Preparação dos materiais originais e fibra de mandioca

Os materiais empregados neste trabalho (fonte de amido) foram: a raiz de mandioca (contendo amido, fibras e açúcares), o amido de mandioca (constituído basicamente por amido) e o resíduo (constituído por amido residual e fibras). Neste trabalho, os materiais derivados destas fontes são referidos como “raiz”, industrial” e “resíduo”, respectivamente. Todas as matérias primas foram cedidas pela Corn Products do Brasil. O amido industrial e o resíduo foram mantidos na forma como recebidos (pó) sem nenhum tratamento prévio. As raízes de mandioca foram descascadas, lavadas superficialmente com água destilada, raladas num multiprocessador doméstico e secas em estufa com circulação de ar por aproximadamente 6 h a 100°C.

Foram retirados diretamente da raiz feixes de fibra e colocados sobre refluxo em aproximadamente 500 mL de água por 5h para eliminação do amido. Durante este intervalo, a água de lavagem foi trocada cerca de cinco vezes na medida em que esta fosse se tornando turva (devido à presença de amido gelatinizado agregado nas fibras). Após esta etapa, o material foi filtrado à

pressão reduzida em papel de filtro comum e deixado em estufa para secagem a 100°C até peso constante.

2.1.2 - Caracterizações dos materiais originais e da fibra de mandioca

Os referidos materiais foram previamente caracterizados de acordo com as técnicas descritas a seguir.

2.1.2.1 - Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As amostras na forma de pó foram misturadas com KBr seco numa proporção de 1:100 (g/g) e a partir delas confeccionou-se pastilhas por prensagem. Os espectros foram obtidos no modo absorbância, 4 cm^{-1} de resolução e 20 scans/min. Empregou-se um espectrofotômetro BOMEM modelo MB-102 com Transformada de Fourier.

2.1.2.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras na forma de pó foram colocadas sobre a fita adesiva incorporada na base do suporte metálico do microscópio eletrônico de varredura modelo LEO-440. Em seguida foram secas por uma hora numa estufa à pressão reduzida a 50^{0}C.

As fibras foram observadas após criogenia das mesmas.

2.1.2.3 - Difração de raios-x (R-x)

Os difratogramas foram obtidos diretamente do material na forma de pó e feixe de fibras. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente e no intervalo de ângulos 2□ variaram de 5 a 40°. O aparelho utilizado foi um

difratômetro Universal de raios-X, Carl-Zeiss-Jena, modelo URD6 a uma velocidade de 1,2^o/min operando a uma potência de 40 KV/20 mA.

O índice de cristalinidade (X_c) foi obtido de acordo com o método proposto por Hulleman et al. (HULLEMAN et al., 1999) o qual determina o índice de cristalinidade (X_c) empregando-se Equação 1 e conforme ilustra a Figura 13.

$$Xc = \frac{Ha}{Ha + Hc} \quad \text{(Equação 1)}$$

em que: H_a é a altura correspondente à fase amorfa e H_c corresponde a altura dos picos cristalinos na região de 2□ ~17° e 18° em relação a linha base

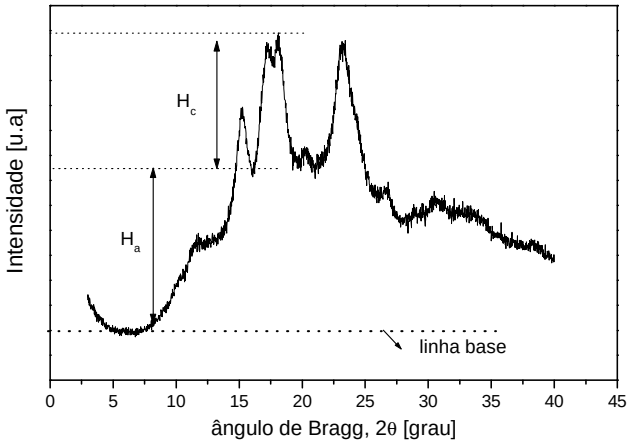


Figura 13 - Ilustração da obtenção do índice de cristalinidade para as amostras na forma de pó dos amidos.

O índice de cristalinidade das fibras (Xc_f) foi calculado utilizando-se a Equação 2

$$Xc_f = 1 - \frac{I_1}{I_2} \quad \text{(Equação 2)}$$

em que I_1 corresponde à altura referente à fase amorfa (2θ ~ 18°) e I_2 corresponde à altura referente à fase cristalina (2θ ~ 22°), em relação à linha base (FENGEL e WEGENER, 1984).

2.1.2.4 - Termogravimetria (TG/DTG)

A temperatura de decomposição térmica bem como a determinação do teor de umidade das amostras foram avaliadas empregando-se a técnica de termogravimetria utilizando-se um equipamento da Shimadzu TA-50WSI com o módulo TGA50 nas seguintes condições: massa: 11,00 ±0,50 mg; atmosfera: N_2; fluxo 20 mL min^{-1}; razão de aquecimento: 10^oC min^{-1}; intervalo de temperatura: 25 ^oC a 800^oC; porta amostra de platina.

2.1.2.5 - Determinação do conteúdo de amilose por DSC

Para quantificar os teores de amilose nas amostras foi utilizado o método proposto por Mestres (MESTRES et al. 1996) que consiste na complexação entre a amilose e a enzima L-α-lisofosfatidilcolina (LPC), (SIGMA). Foi utilizada a técnica de DSC. As condições de preparação da amostra foram: pesou-se com precisão 3,00 mg de amostra de amido em um porta amostra de alta pressão (hermético) e adicionou-se 10 µL de solução 2% de LPC deixando-a em repouso por 1 h. A referência consistiu de 10 µL de água. Em seguida o material foi submetido à programação de temperatura conforme Tabela 9. Empregou-se N_2 como atmosfera com fluxo de 20 mL min^{-1}:

Tabela 9 – Programação de temperatura para ensaio de DSC empregada na determinação do conteúdo de amilose nas amostras de amido.

Etapa / Faixa de temperatura	Razão de Aquecimento (+) ou de resfriamento (-) [^0C/min]	Isoterma [min]
Aquecimento (1): 25^oC→160^oC	+10	2
Resfriamento (1): 160^oC→25^0C	-5	5
Aquecimento(2): 25^oC→160^oC	+10	2
Resfriamento (2): 160^oC→25^oC	-5	5

2.1.2.6 - Cromatografia por Exclusão de Tamanho de Alta Performance (HPSEC)

As distribuições de massa molar para as amostras foram determinadas em um cromatógrafo Shimadzu nas seguintes condições:

- Colunas: pré - coluna Ultrahydrogel A + 3 colunas Ultrahydrogel Linear em série

- Eluente : solução 0,1N NaNO3/ pH=11,5 com solução 1M NaOH

- Fluxo:0,8 mL/min

- Pressão: 22/21 Kgf/ cm^2

- Temperatura: 35°C

- Detector: IR modelo RID- 6 A

- Integrador: Shimadzu Cromatopac C-R7A

A preparação das amostras consistiu na dissolução de 450 mg de amido em 15 mL de solução NaOH 1M seguido de agitação e aquecimento de 70°C a 80°C por 2 horas. A 2 mL da solução resultante foram adicionados 4 mL do eluente seguido de filtração em membrana de fibra de vidro de porosidade de 1,0 µm (Milipore/ SLPB DZ5 NZ) sob pressão. O volume de injeção foi de 20 µL. A curva de calibração foi construída empregando-se soluções de padrões de Pullulan (M_w de 180 a 1,60 x 10^6 g mol^{-1}) na concentração de 0,002g por mL eluente. Foram também analisadas amostras de amido de milho ceroso (praticamente constituído por amilopectina)

2.1.2.7 - Determinação do teor de fibras nos materiais originais

Para se estimar o conteúdo de fibra presente na raiz, no amido industrial e no resíduo, foi adotada metodologia conforme Cereda (CEREDA, 2002):

Pesou-se aproximadamente 3 g de amostra e transferiu-a para um balão de 1000 mL juntamente com 200 mL de solução de H_2SO_4 a 1,25% (m/v). Deixou-se sob refluxo por 30 minutos. Após este período, o material foi filtrado em papel de filtro quantitativo e efetuou-se a lavagem do material com cerca de 500 mL de água quente. Transferiu-se cuidadosamente o material retido no papel de filtro novamente para o balão e adicionou-se 200 mL de solução de NaOH 1,25% (m/v) e novamente o material foi submetido a refluxo por 30 minutos. Em seguida as amostras foram filtradas em papel de filtro previamente seco a 100^0C e aferido. O material foi novamente filtrado, lavado com água quente e subseqüentemente seco em estufa a 100^0C até peso constante. O conjunto foi então aferido e levado a mufla a 800^0C por 8 horas e pesado novamente após a calcinação. Calculou-se a porcentagem de fibra (real) conforme equações abaixo:

$$\%\,\text{fibra bruta} = \left(\frac{m_{\text{papel filtro + amostra secos}} - m_{\text{papel de filtro}}}{m_{\text{amostra}}} \right) \times 100 \quad \text{(Equação 3a)}$$

$$\%\,\text{fibra real} = \%\,\text{fibra bruta} - \%\,\text{cinzas} \quad \text{(Equação 3b)}$$

2.2 - Amidos termoplásticos (TPS)

A obtenção dos amidos termoplásticos se deu como de forma convencional a de muitos polímeros sintéticos, através de misturas no estado fundido. Em seguida são descritas as etapas de obtenção dos TPS e as caracterizações realizadas para os mesmos.

Neste trabalho os amidos termoplásticos resultantes serão referidos conforme descrição abaixo:

TPSx% u – em que: “x” corresponde ao conteúdo de glicerol (x= 15, 20, 30 ou 40) e “u” refere-se ao material de origem (u = industrial, raiz ou resíduo). Por exemplo: “TPS30% industrial” indica tratar-se de um termoplástico obtido pela plasticização do amido industrial com 30% de glicerol.

2.2.1 - Mistura física dos amidos e o plasticizante glicerol

Inicialmente foram feitas pré-misturas dos amidos com o plasticizante, conhecendo-se previamente o teor de umidade destes amidos (item 2.1.2.4 -). As proporções de glicerol [Synth, ponto de ebulição: 290°C (LIDE, 1990)] foram 15%, 20%, 30% e 40% sobre o valor da massa de amido (base seca). O misturador utilizado foi um reômetro de torque (Haake) Rheomix 600 empregando-se uma temperatura nominal de 120^{0}C, durante 6 minutos a 60 rpm.

2.2.2 - Termoformagem dos TPS

Após o processamento as misturas foram termoformadas para a obtenção de filmes. Estes foram preparados por termoprensagem a 120°C ± 5 ^{o}C, utilizando-se moldes de aço inox. Estes se compunham de duas placas maciças entre as quais foram colocadas a placa vazada para controle de espessura (1 mm ou 2 mm). Na placa vazada foram colocadas externamente folhas de PET para evitar aderência co filme com as plascas metálicas. A superfície destas folhas foi revestida com desmoldante à base de silicone (Silicone Aerosol, 3M). As misturas foram espalhadas homogeneamente no interior da placa vazada sobre a superfície de uma das folhas e cobertos com a outra folha e placa de inox maciça.

O processo de termoprensagem foi executado da seguinte forma: o molde contendo a amostra foi introduzido entre as placas da termoprensa e submetido ao aquecimento durante 6 min. Em seguida foi efetuada uma pré-prensagem por 2 minutos a 5 toneladas métricas e subseqüentemente a pressão foi aumentada para 10 toneladas métricas por mais 2 min. O material foi então resfriado lentamente com ar e mantido sobre esta pressão até que a temperatura de 40°C fosse atingida. Das placas resultantes, foram extraídos corpos-de-prova convenientes a cada tipo de ensaio para caracterizações. Para a obtenção dos corpos-de-prova para ensaios mecânicos, foi empregado o molde conforme mostra a Figura 14.

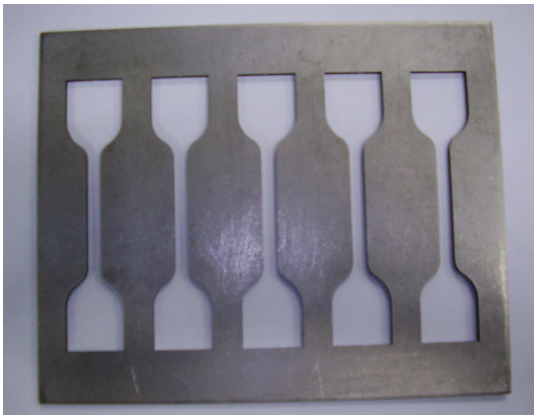


Figura 14 – Molde empregado para a preparação de corpos de prova para ensaios mecânicos de tensão x deformação.

2.2.3 - Caracterização dos TPS

2.2.3.1 - Consideração

Os TPS, após a termoformagem, foram secos em uma estufa à pressão reduzida (Marconi - MA030) a 70^{0}C por 72 horas. As amostras foram então pré-condicionadas antes das caracterizações (exceto para o ensaio de absorção de água) em ambiente com umidade relativa (U.R) controlada em 53%, procedimento

este efetuado segundo norma ASTM E 104-85 empregando-se $Mg(NO_3)$ $6H_2O$ para obtenção desta umidade.

2.2.3.2 - Absorção de água

Para se avaliar a capacidade de absorção de água das amostras, elas foram cortadas das placas termoformadas (2 mm de espessura) com o auxílio de um vazador de 8 mm de diâmetro. Terminada esta etapa, as amostras (em duplicata) foram submetidas a um ambiente de umidade relativa (u.r.) controlado em 53%, procedimento este efetuado segundo norma ASTM E 104-85. Empregou-se $Mg(NO_3)$ $6H_2O$ para obtenção desta umidade.

2.2.3.3 - Cristalinidade: Difração de R-x

Os difratogramas foram obtidos das amostras após a saturação do ganho de água (ensaio de absorção de água - item 2.2.3.2 -). Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente e no intervalo de ângulos 2θ variaram de 5 a 40°. O aparelho utilizado foi um difratômetro Universal de raios-X, Carl-Zeiss-Jena, modelo URD6 a uma velocidade de $1,2^o$/min operando a uma potência de 40 KV/20 mA. Os índices de cristalinidade foram calculados empregando-se Equação.1(p. 80) e normalizando-se com relação ao teor relativo de amido. Para o cálculo da cristalinidade tipo-B, tomou-se o pico em 2θ ~$16,8^o$ e para a cristalinidade tipo-V_H o pico analisado foi em 2θ~$19,6^o$.

2.2.3.4 - Morfologia: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras na forma de filme foram submetidas à fratura frágil e colocadas sobre a fita adesiva incorporada na base do suporte metálico do microscópio eletrônico de varredura modelo LEO-440. Em seguida foram secas

por uma hora numa estufa à pressão reduzida a 50°C e submetidas então ao ensaio.

2.2.3.5 - Comportamento mecânico: ensaios tração x deformação

Os ensaios de resistência mecânica frente à tração foram realizados segundo a norma ASTM D638 M-96 (Materiais tipo II). Empregou-se uma máquina INSTRON 5500R com uma célula de carga de 200 Kgf, com velocidade de teste de 50 mm min^{-1}. As amostras encontravam-se previamente condicionadas em u.r. de 53% conforme item 2.4.1. Foram ensaiados no mínimo 5 corpos de prova de cada composição.

2.2.3.6 - Comportamento térmico-dinâmico-mecânico (DMA)

A técnica de Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA ou DMA), tem se mostrado mais sensível em relação a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) para a determinação de eventos térmicos nos sistemas contendo amido. A temperatura de transição vítrea (T_g) do amido não é experimentalmente acessível devido à sua degradação térmica. Para o amido seco, esta T_g está em torno de 230°C. (MOATES, et al., 2001)

Basicamente, o DMA é associado a processos de relaxações de cadeias quando se submete a amostra a uma tensão senoidal e cuja deformação resposta se apresenta fora de fase em relação à solicitação inicialmente empregada. Esta técnica fornece informações a respeito do módulo elástico (E'), do módulo de dissipação viscosa (E") e do amortecimento mecânico (tan δ).

O módulo elástico E', também conhecido como módulo de estocagem, a componente plástica do sistema. Ele está relacionado a energia potencial retida

por ciclo de solicitação termo-mecânica. Já o módulo de dissipação E" (conhecido também como módulo de perda) é associado à energia dissipada na forma de calor (componente elástica). Da razão entre estas duas grandeza, obtém-se o módulo se amortecimento (tan δ = E"/E') (CANEVAROLO JR., 2004). Das curvas de DMA obtém-se uma representação destas propriedades em função da temperatura. Os picos em tan δ geralmente definem a temperatura de transição, são um indicativo do impedimento e/ou facilidade de movimentos moleculares e o valor de tan δ é proporcional a fração volumétrica do componente em transição.

Para os testes de DMA, utilizou-se equipamento DMA 2980 da TA Instruments no modo de tração. Os corpos-de-prova foram cortados a partir das placas (1 mm de espessura) nas dimensões de 35 x 5 x 1 mm. A freqüência utilizada foi de 1Hz, em atmosfera de ar, com pré-carga de 0,01N, no intervalo de -110^{0}C e 110^{0}C, com coleta de dados a cada 5°C após a estabilização da temperatura por 0,1 minuto. As amostras foram previamente condicionadas em ambiente com u.r. de 53%.

2.2.4 - Preparação dos TPS acrescido de açúcares

Os açúcares estão presentes em grande parte das plantas e usualmente existem como uma mistura de vários deles como é o caso da raiz de mandioca. O objetivo deste estudo foi verificar de que forma estes açúcares poderiam afetar as propriedades finais dos TPS desenvolvidos a partir destes materiais. Visto que a raiz é constituída por cerca de 2% de açúcares como glicose, frutose, sacarose, usou-se a estratégia de se adicionar estes açúcares (individualmente ou misturados) ao TPS de amido industrial o qual é isento destes açúcares mantendo-se a composição do plastificante glicerol fixa em 30%. Um TPS

processado somente com uma mistura destes açúcares e água (sem adição do glicerol) também foi avaliado. Este conjunto de TPS também foi obtido conforme 2.2.1 - . Os açúcares empregados foram glicose (Synth), frutose e sacarose (Merck).

A Tabela 10 resume as composições dos TPS e apresenta as suas respectivas denominações.

Tabela 10- Denominações e as respectivas composições dos TPS acrescidos de açúcar.

Denominação da amostra	Composição
TPS 30% industrial	Amido industrial + 30% glicerol
TPSG30-gli	Amido industrial + 30% glicerol + 2,0% Glicose
TPSG30-fru	Amido industrial + 30% glicerol + 2,0% Frutose
TPSG30-sac	Amido industrial + 30% glicerol + 2,0% Sacarose
TPSG30-açúcar	Amido industrial + 30% glicerol + 2,0% mistura dos açúcares
TPSG0-açúcar	Amido industrial + 25% açúcares (mistura 1:1:1) + 25% água
TPS 30% raiz	Raiz de mandioca + 30% glicerol

As caracterizações destes TPS foram quanto a absorção de água (item 2.2.3.2 -), cristalinidade (item 2.2.3.3 -), morfologia (2.2.3.4 -) e comportamento térmico-dinâmico –mecânico (2.2.3.6 -).

2.3 - As blendas TPS/PVA e TPS/PVA/Látex

2.3.1 - Materiais

O amido empregado neste estudo foi o amido industrial. O glicerol foi empregado como plasticizante na composição fixa de 30% em relação à massa de amido seca.

O poli (álcool vinílico), usado como recebido, foi de origem comercial encontrado com o nome de DuPont™ Elvanol®52-22 (grau de hidrólise de 87% a 89%).

Para blendas contendo látex, empregou-se o amido industrial e látex de borracha natural extraído de seringueira (Hevea *brasiliense*. O látex estava contido numa suspensão amoniacal com cerca de 36% de sólidos. Este material foi oriundo da Fazenda Cambuhy, localizada na cidade de Matão (SP) contendo a identificação CLONE - GT1. Os componentes foram pré-misturados manualmente em sacos de polietileno antes da mistura no reômetro.

2.3.2 - Preparação das blendas TPS30% industrial/PVA e TPS30% industrial /PVA/látex.

Inicialmente foi feita a pré-mistura do amido com o plastificante, fixando-se a composição deste em 30% (base seca de amido). Em seguida foi adicionado o PVA nas composições 5%, 10%,15% e 20% (g/g) em relação à massa da matriz amido/glicerol/água. Para as blendas contendo látex, a composição deste foi fixada em 2,5% (g/g) também com relação a matriz amido/glicerol/água. Efetuou-se ainda o processamento dos PVA contendo 30% de glicerol. Este último material foi denominado de PVA $_{plasticizado}$.

Para a mistura física dos componentes, foi empregado reômetro de torque (HAAKE) Rheomix 600 nas seguintes condições:

Temperatura nominal de processamento igual a 160°C e o tempo de processamento foi de 6 minutos com rotação de 60 rpm. Após o processamento, as misturas foram termoformadas empregando-se uma termoprensa (Carver) na mesma temperatura de processamento sob condições variadas de pressão e tempo perfazendo um tempo total de 10 minutos de prensagem.

2.3.3 - Caracterização das blendas

2.3.4 - Caracterização dos poli (álcool vinílico) (PVA)

2.3.4.1.1 - Calorimetria exploratória Diferencial (DSC)

Empregou-se a técnica de DSC para a avaliação da temperatura de transição vítrea (T_g) e da temperatura de fusão (T_f) do PVA. Transferiu-se uma massa de cerca de 5,00 mg para um porta amostra hermético,.e empregou-se as seguintes condições para as análises: calibração com índio; atmosfera: N_2; fluxo 20 mL min^{-1}; razão de aquecimento: 5°C min^{-1}. A análise foi realizada com o aparelho SHIMADZU DSC-50, com interfaciador TA-50 WSI.

2.3.4.1.2 - Termogravimetria (TG)

Para a avaliação da estabilidade térmica dos PVA antes e após a plasticização, realizou-se ensaios de termogravimetria cuja metodologia foi igual à descrita no item 2.1.2.4 - . Foi obtida ainda, nas mesmas condições, a curva para o plasticizante glicerol.

2.3.4.1.3 - Difração de raios-x.

O PVA original (pó) e o $PVA_{plasticizado}$ (filme) foram submetidos à técnica de r-x conforme descrito no item 2.2.3.3 - .

2.3.4.2 - Caracterização das blendas com PVA e látex.

2.3.4.2.1 - Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As amostras na forma de filmes foram misturadas com KBr seco numa proporção de 1:100 (g/g) e a partir delas confeccionou-se pastilhas por prensagem. Os espectros foram obtidos no modo absorbância, 4 cm^{-1} de resolução e 20 scans min^{-1}. Empregou-se um espectrofotômetro BOMEM modelo MB-102 com Transformada de Fourier.

2.3.4.2.2 - Outras caracterizações

As blendas foram também caracterizadas quanto à absorção de água (item 2.2.3.2 -), cristalinidade (item2.2.3.3 -), morfologia (item 2.2.3.4 -), comportamento térmico-dinâmico-mecânico (item 2.2.3.6 -) e comportamento mecânico (tração). Para esta último tipo de caracterização seguiu-se a norma ASTM D638 M-96 (Materiais tipo II). Empregou-se uma máquina EMIC DL 3000 com uma célula de carga de 200 Kgf, com velocidade de teste de 50 mm min^{-1}. As amostras encontravam-se previamente condicionadas em u.r. de 53% conforme item 2.4.1. Foram ensaiados no mínimo 5 corpos-de-prova de cada composição.

2.4 - TPS reforçado com partículas minerais: carbeto de silício (SiC) e alumina (Al_2O_3)

2.4.1 - Materiais

Para a obtenção da matriz, empregou-se somente o amido de mandioca industrial (Corn Products do Brasil), glicerol (Synth) e carbeto de silício (SiC) e alumina (Al_2O_3). Ambas as partículas inorgânicas foram cedidos pela empresa Treibacher-Schleifmittel Brasil Ltda e foram usados como recebidos. A composição química (segundo o fabricante) é mostrada na Tabela 11.

Tabela 11 - Composição química das partículas de SiC e Al_2O_3(*)

SiC (%)	Fe (%)	Si + SiO_2 (%)	Carbono livre (%)
97,73	0,22	1,42	0,04
Al_2O_3 (%)	Na_2O (%)	Fe_2O_3 (%)	SiO_2 (%)
99,85	0,09	0,02	0,02

(*)Fonte: Treibacher-Schleifmittel Brasil Ltda

2.4.2 - Preparação dos compósitos TPS/SiC e TPS/Al_2O_3

A matriz e os compósitos foram preparados via gelatinização do amido industrial da seguinte forma: cerca de 20 g de amido foram misturadas a 6g de glicerina e 4g de partículas (20% em relação à massa de amido seco). Em seguida foram adicionados 50 mL de água. O sistema foi mantido sob agitação constante à temperatura de 70°C até que todo o amido fosse gelatinizado (formação de uma pasta homogênea e transparente). Terminada esta etapa, os materiais resultantes foram secos em estufa e posteriormente prensados na forma de filme com cerca de 2 mm de espessura a 130°C, por 6 minutos e pressão progressiva de 10 toneladas métricas.

2.4.3 - Caracterização dos compósitos TPS/SiC e TPS/Al_2O_3

2.4.3.1 - Caracterizações gerais

As caracterizações dos compósitos foram: absorção de umidade, microscopia eletrônica de varredura, termogravimetria, FTIR e raios-x. Os procedimentos para estas caracterizações foram similares aos descritos anteriormente.

2.4.3.2 - Outras caracterizações

2.4.3.2.1 - Comportamento mecânico frente a ensaios de tração

A caracterização mecânica foi realizada empregando-se um DMA 2980 da TA Instruments, no modo de tração. Os corpos-de-prova foram cortados nas dimensões de 35 x 5 x 1 mm. Empregou-se uma pré-carga de 0,01N, com uma velocidade de 5N min^{-1}. As amostras foram condicionadas em ambiente com umidade relativa controlada em 53% previamente aos ensaios. Estes foram realizados à temperatura ambiente.

2.4.3.2.2 - Comportamento térmico-dinâmico- mecânico

Os compósitos foram ensaios quanto à técnica de DMA. O procedimento foi similar ao descrito no item 2.2.3.6 -

2.5 - Obtenção de “whiskers” de celulose a partir do resíduo da industrialização do amido de mandioca e seu emprego em matriz de amido termoplástico.

2.5.1 - Obtenção dos “whiskers”

A extração dos “whiskers” foi realizada através de hidrólise ácida: cerca de 10 g de resíduo do amido de mandioca foi adicionado a 200 mL de solução de ácido sulfúrico (Synth) na concentração de 6 molar. A temperatura e o tempo de hidrólise foram 60°C e 40 minutos sob agitação vigorosa e constante.

Após o tempo estipulado de hidrólise a suspensão resultante foi submetida ao processo de centrifugação (10 minutos) com posterior descarte do sobrenadante para auxiliar na eliminação do ácido. Posteriormente o material foi lavado e neutralizado (pH entre 6 e 7) sob um fluxo contínuo de água empregando-se uma membrana de diálise (Dialysis Cellulose – Sigma-Aldrich). Este processo levou aproximadamente 48 horas. Após esta etapa foi realizada a dispersão dos “whiskers” empregando-se um equipamento Turrax Mixer por cerca de 5 minutos. A suspensão resultante foi colocada em frascos de vidro e armazenada em geladeira.

2.5.2 - Caracterização dos “whiskers”

2.5.2.1 - Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Para verificar se a obtenção dos “whiskers” foi efetiva e determinar as características geométricas dos mesmos empregou-se a técnica de MET. O equipamento utilizado foi um microscópio Philips CM200, com uma voltagem de

80kV. Uma alíquota da amostra foi diluída e submetida ao ultra-som por 5 minutos. Uma gota desta suspensão diluída foi depositada em uma grade (malha 200) e recoberta com uma camada fina de carbono (~200 nm).

2.5.2.2 - Difração de raios-x

Esta técnica foi empregada para a avaliação do grau de cristalinidade dos "whiskers" e dos nanocompósitos resultantes. O procedimento foi similar ao descrito no item 2.1.2.3 - . Empregou-se uma amostra seca da suspensão dos "whiskers" (60°C; 24 h) para esta análise.

2.5.3 - Preparação de TPS reforçados com suspensão de "whiskers".

Inicialmente foram realizadas pré-mistura do amido industrial com o plasticizante glicerol na composição fixa de 30% (g/g, base seca). Tendo-se determinada a concentração desta suspensão em relação ao teor de sólidos totais (via aferição de massa antes e após secagem), foram adicionadas alíquotas da suspensão de "whiskers" correspondentes às concentrações 10%, 15% e 20% em relação à massa de amido seca. Quantidades específicas de água foram adicionadas de modo que o conteúdo final adicionado de solução (suspensão + água) fosse mantido constante (20% em relação à massa seca de amido,). O misturador utilizado foi um reômetro de torque (Haake) Rheomix 600 empregando-se uma temperatura nominal de 120°± 5° C, durante 6 minutos a 60 rpm.

Os nanocompósitos resultantes foram termoformados em moldes apropriados e secos conforme item 2.2.2 - .

2.5.4 - Caracterizações dos nanocompósitos TPS30% industrial/”whiskers”

Após condicionamento em U.R de 53%, os nanocompósitos resultantes foram caracterizados quanto à morfologia (MEV), cristalinidade (R-x); absorção de água, resistência à tração e comportamento dinâmico-mecânico (DMA). Os procedimentos foram os mesmos como descrito no iten 2.2.3 - .

CAPÍTULO 3

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - Caracterização dos materiais originais: raiz, amido industrial e resíduo.

3.1.1 - Espectroscopia de Absorção na região do infravermelho.

A técnica de FTIR foi empregada para a identificação dos principais grupos funcionais presentes nos amidos. A Figura 15 mostra os espectros de FTIR obtidos para as amostras as atribuições das principais bandas são apresentadas na Tabela 12.

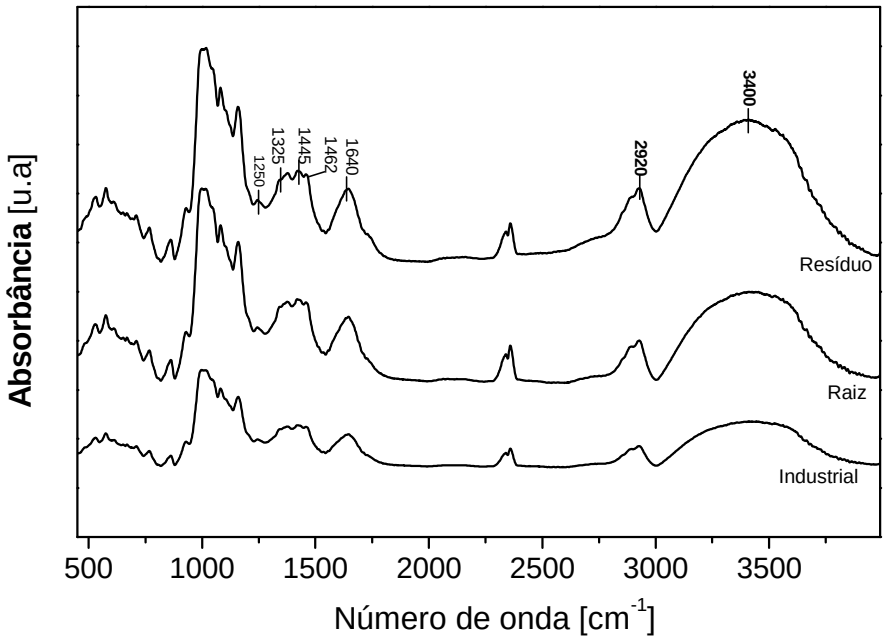


Figura 15 – Espectros de FTIR para as amostras de raiz, amido industrial e resíduo.

Tabela 12 – Atribuições das principais bandas de FTIR dos materiais de partida.

Número de onda [cm^{-1}]	Atribuição
3900-3300	estiramento O-H
2920	estiramento assimétrico C-H
1640	deformação angular H_2O
1462	deformaçãoCH_2
1445-1325	deformação angular C-H
1243	deformação angular O-H
1250-900	estiramento C-O

Para a investigação da composição da fibra da mandioca, obtiveram-se espectros de FTIR para uma celulose altamente cristalina (Avicel) e de uma fibra de eucalipto também da família das dicotiledôneas assim como a de mandioca (CEREDA, 2002). Estes espectros são apresentados na Figura 16.

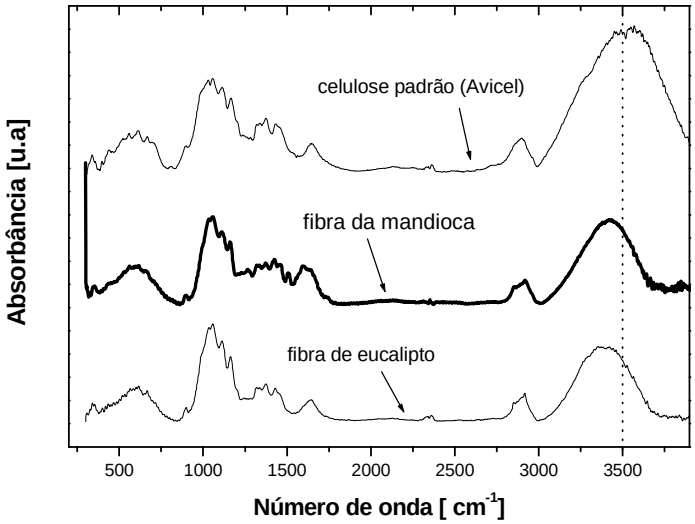


Figura 16 – Espectro de FTIR para fibras de mandioca e eucalipto (feixe) e para celulose microcristalina comercial (Avicel). Destaque: deslocamento da banda relativo ao grupo –OH.

Observa-se que todos os tipos de fibra apresentaram o mesmo perfil de espectro FTIR com deslocamento para número de onda um pouco maior para a banda relativa ao grupo –OH da Avicel indicando que estes grupos estão mais fortemente ligados neste tipo de material. A presença de outros constituintes naturalmente presentes como as hemiceluloses muda as interações entre os grupos –OH nas fibras *in natura*. É interessante notar a similaridade entre as Figura 15 e Figura 16 mostrando que diferença estrutural entre o amido e celulose está no tipo de ligações da unidades de D-glicose: no amido tem-se ligações α-1,4 e α-1,6, enquanto que a celulose estas ligações são do tipo β- 1,4 e não afetam os respectivos espectros de absorção no infravermelho (COULTATE, 2002).

3.1.2 - Morfologia dos materiais originais (MEV) e quantificação do teor de fibras.

A Figura 17 apresenta as micrografias de MEV para a raiz, o amido industrial e o resíduo.

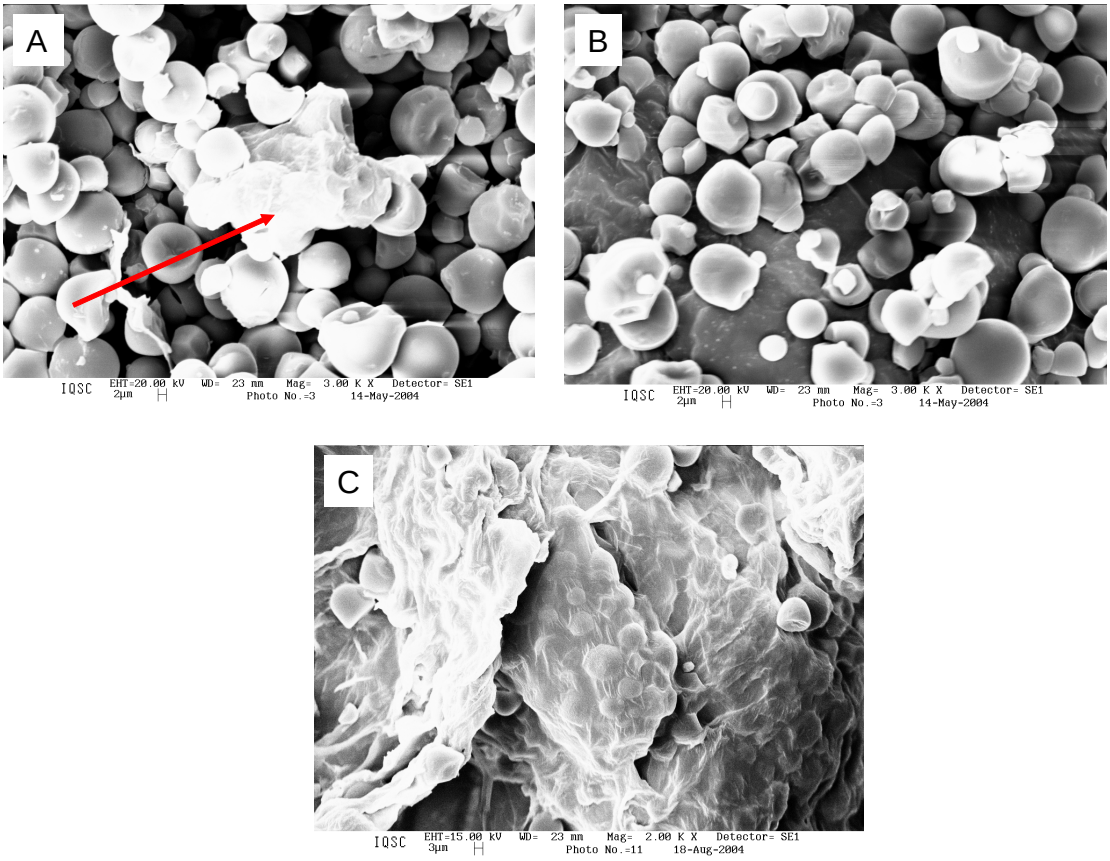


Figura 17 – Micrografias de MEV para os materiais originais (A) raiz; (B) amido industrial e (C) resíduo. Destaque (seta vermelha) para a presença de fragmentos celulares vegetais na raiz.

Pode-se observar através das micrografias que os grânulos de amido de mandioca são de formas poligonais e globulares. O tamanho dos grânulos (média de 50 medidas) variou de 5 a 20 µm de diâmetro. Observa-se que a presença de fragmentos celulares na raiz ausentes nos demais tipos de materiais. Para o resíduo, os grânulos encontram-se envoltos por uma película a qual foi atribuída a amidos desestruturados devido ao processo de separação industrial das fibras e do amido, o qual envolvem os processos de lavagem e stress mecânico. Na Figura 17 (c) não foi possível observar fibras presente no resíduo. Mas a Figura 18 mostra um feixe isolado deste material.

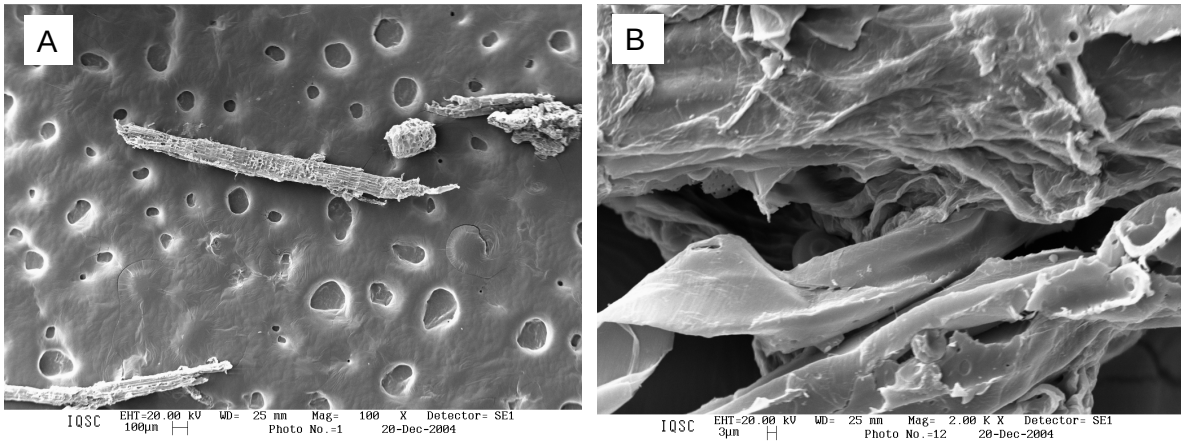


Figura 18 – Micrografias de MEV para feixe de fibras presente no resíduo: (A) aumento 100x; (B) aumento 2000 x.

Pode-se observar que as mesmas apresentam comprimento em torno de 2 mm e aparentam possuir um certo nível de danificação provavelmente devido ao stress mecânico citado anteriormente.

Utilizando-se da metodologia descrita no item 2.1.2.7 - calculou-se o teor de fibras nos materiais os quais estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Teor de fibras para os amidos industrial e nativo e para o resíduo.

Amostra	% Fibra
industrial	~0
raiz	2,2 ± 0,3
resíduo	17,3 ± 0,3

Segundo Cereda, (CEREDA, 2002), os valores médios do teor de fibras para a mandioca (raiz) e o resíduo da industrialização desta, são de 2,0% e 16% respectivamente. Logo os valores obtidos corroboram com os da literatura.

3.1.3 - Cristalinidade dos materiais originais: R-x

Os amidos em geral apresentam natureza cristalina atribuída a organizações das moléculas de amilopectina no interior do grânulo (MOORTHY, 2002). A Figura 19 mostra os difratogramas obtidos para as amostras dos materiais originais e para a fibra de mandioca.

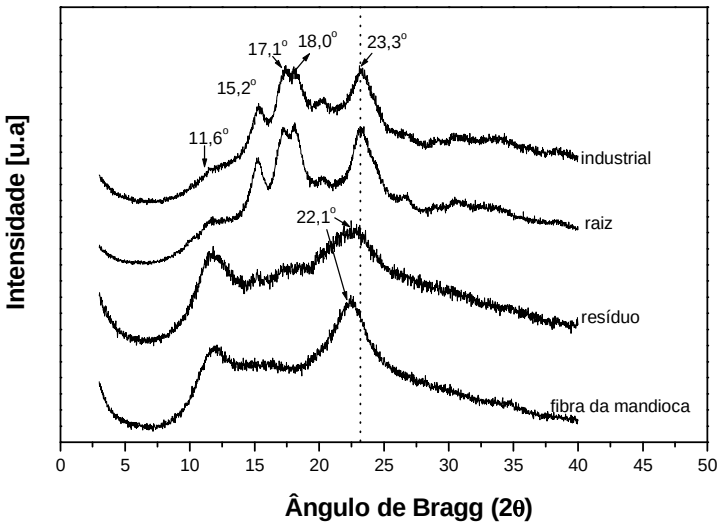


Figura 19 - Difratogramas de r-x para os materiais originais e para a fibra de mandioca.

Observa-se que os picos mais intensos são correspondentes tanto ao padrão de difração tipo A ($2\theta \sim 15{,}2^o$) como do tipo B ($2\theta \sim 17{,}1^o$ e $23{,}3^o$) (VAN SOEST et al, 1996), caracterizando um padrão de difração tipo C para o amido de mandioca. Não foram observadas diferenças nos difratogramas para o amido industrial e o de raiz. Já o perfil de difração do resíduo apresentou-se bastante diferente com relação aos dos outros dois amidos assemelhando-se ao perfil de fibras celulósicas (FENGUEL, 1984). Isto sugere que a cristalinidade das fibras presentes no resíduo sobrepõe à cristalinidade do amido nele impregnado. É

observado ainda para o resíduo e a fibra de mandioca um pico em 2θ ~11,6° ausente nas demais amostras. O mesmo também foi atribuído à presença de celulose, a qual também apresenta um pico característico nesta região (THYGESEN et al., 2005). Os índices de cristalinidade para a raiz e o amido industrial ficaram em torno de 0,50, enquanto que para o resíduo e a fibra, este índice foi 0,77 e 0,80 respectivamente.

3.1.4 - Estabilidade térmica dos materiais originais: Termogravimetria

A Figura 20 apresenta as curvas TG e DTG para o amido industrial, raiz e resíduo.

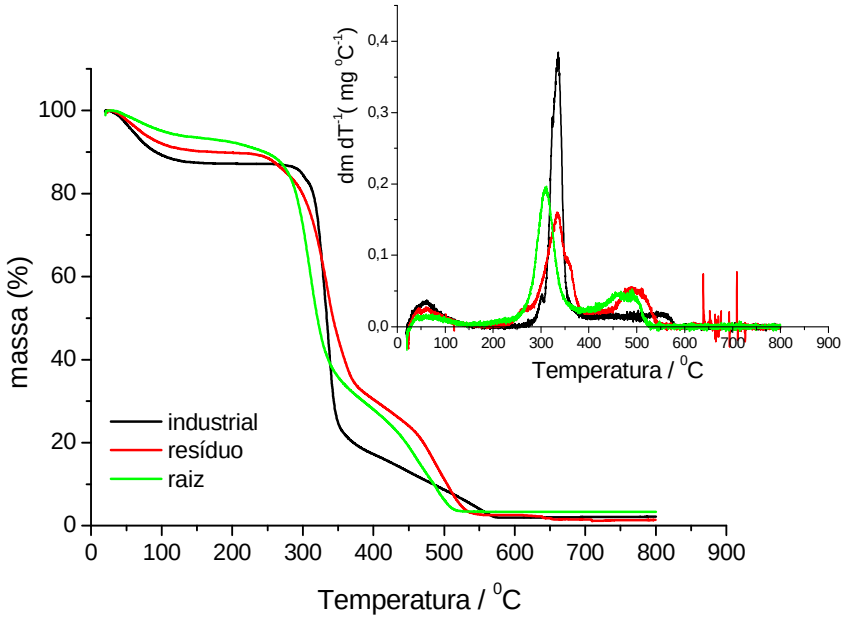


Figura 20 - Curvas TG e DTG para o amido industrial, resíduo e raiz. Porta amostra de platina, massa: 11,0 ± 1,0 mg; atmosfera N_2 (fluxo: 20mL min^{-1}); razão de aquecimento: 10°C min^{-1}.

A análise da Figura 20 revela a presença de basicamente três eventos térmicos principais para os materiais conforme discutido a seguir.

O primeiro, em torno de 100°C, refere-se à eliminação de água. Com base neste evento, determinou-se o teor inicial de umidade dos materiais o qual foi de 12%, 10% e 8% para o industrial, resíduo e raiz, respectivamente.

O segundo evento, correspondente aos picos mais intensos, refere-se à etapa máxima de decomposição do amido. Observa-se que as temperaturas no máximo dos picos foram similares para o amido industrial e resíduo (~335°C), enquanto que para a raiz, esta temperatura foi menor (~310°C). Segundo Aggarwal e Dollimore (AGGARWAL e DOLLIMORE, 1999), para os amidos, esta etapa principal corresponde à eliminação de grupos polihidroxílicos, decomposição e despolimerização das cadeias. A temperatura inicial de degradação foi de aproximadamente 280°C para o amido industrial e de 235°C para o resíduo e raiz. Isto indica que a raiz apresenta uma menor estabilidade térmica em relação aos demais materiais visto que, para o resíduo, o pequeno pico manifestado nesta temperatura (ausente para as demais amostras) pode estar relacionado à decomposição de hemiceluloses presentes nas fibras (FRANCO et al., 2004). Para este ultimo material, observa-se ainda um ombro no pico principal de decomposição (~355°C) o qual foi atribuído à decomposição da celulose sobreposta à decomposição do amido. A menor estabilidade térmica da raiz provavelmente está associada à degradação de açúcares.

O terceiro evento (temperaturas maiores que 400°C) refere-se a resíduos carbonáceos (AGGARWAL e DOLLIMORE, 1999).

3.1.5 - Determinação do teor de amilose dos materiais originais

Para a determinação do teor de amilose, consideraram-se as etapas de resfriamento. Durante estas, houve a formação de um complexo entre a amilose e

a enzima LPC conforme de verifica na Figura 21. A entalpia (pico exotérmico) de formação deste complexo no segundo resfriamento foi determinada. Foi aplicada a relação:

$$\%\,\text{amilose} = \frac{\Delta_H \text{amostra}}{\Delta_H \text{padrão}} \text{x}100 \quad \text{(Equação 4)}$$

sendo que $\Delta H_{padrão}$ corresponde ao valor da amilose pura. Considerou-se o valor de $\Delta H_{padrão}$ de 22,1J g^{-1} (VAN SOESTE e ESSER, 1997) para a amilose de batata. Portanto, os valores obtidos são uma aproximação. A mostra a formação do complexo amilose/LPC .

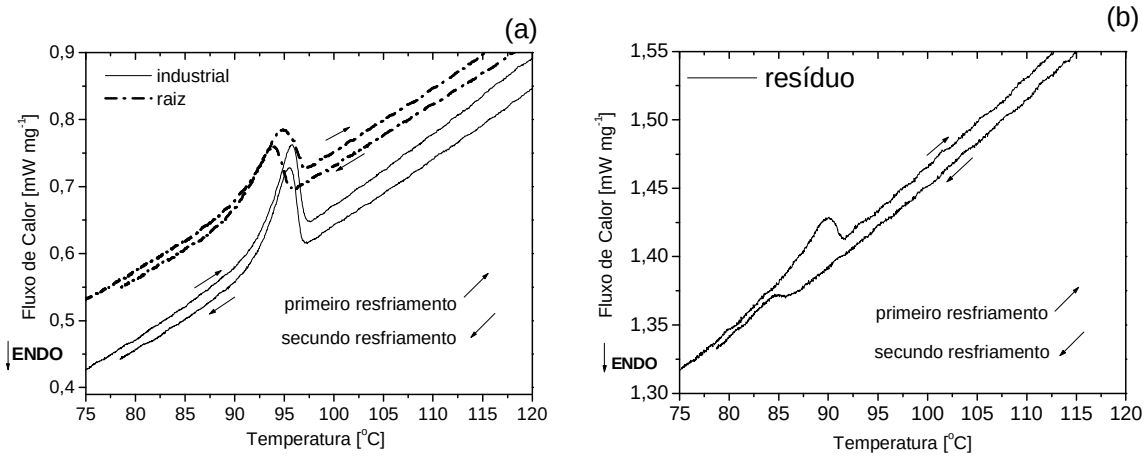


Figura 21 - Curvas DSC para as amostras de amido industrial e raiz (a) e resíduo (b) obtidas para determinação do teor de amilose.

Aplicando-se a Equação. 4. os valores do teor de amilose para as amostras foram (Tabela 14).

Tabela 14 – Teor de amilose dos materiais originais.

Amostra	% Amilose(*)
Industrial	18,2±0,5
Raiz	14,0±0,8
Resíduo	5,0±0,3

(*) valores corrigidos com relação ao teor total de amido.

Observa-se que o teor para a raiz e principalmente para o resíduo são inferiores ao do amido industrial. Isto pode ser decorrente da presença dos outros constituintes (açúcares e fibras) que poderiam estar interferindo nas análises impedindo a complexação de toda amilose presente no meio.

3.1.6 - Cromatogramas de HPSEC para a raiz, amido industrial e resíduo.

Utilizando-se a técnica de cromatografia por exclusão de tamanho foram obtidos os cromatogramas que permitiram avaliar o perfil da distribuição da massa molar, referentes à amilose e amilopectina nas amostras originais. Foram injetadas duas amostras constituídas de amilose e amilopectina de amido de milho para se visualizar o perfil destes componentes considerados nestas condições como puros. A Figura 22 mostra o perfil dos resultados obtidos.

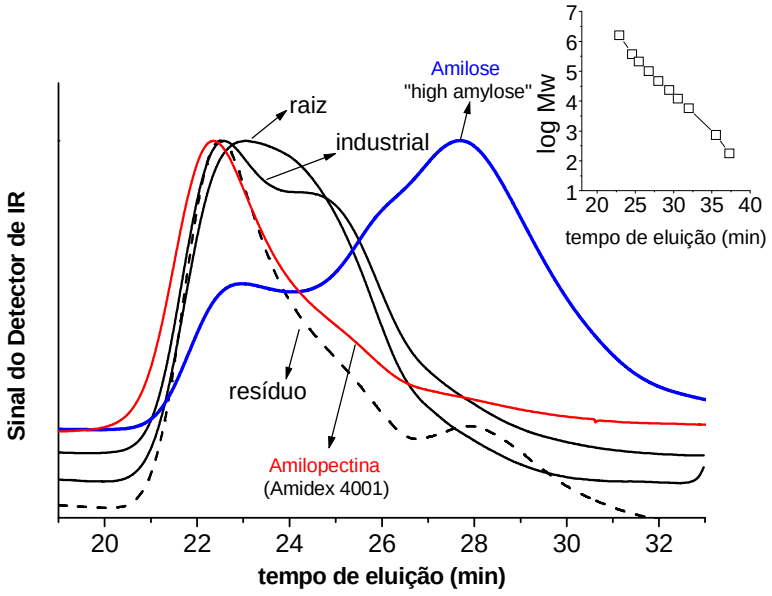


Figura 22 – Cromatogramas de HPSEC para as amostras de amido industrial, raiz, resíduo e amostras padrões para amilose (“high amylose”) e amilopectina (Amidex 4001).

Através da Figura 22 pode-se observar (e conforme previsto) que a amilopectina, componente de maior massa molar, apresenta o menor tempo de eluição (~22 min) enquanto que a amilose, de menor massa molar, elui em tempos maiores (~ 28 min).

O perfil dos cromatogramas das amostras originais foi variável em função do tipo de amostra conforme discutido a seguir. O amido industrial apresentou um padrão bimodal de eluição o que corrobora com o fato de que o amido é constituído por dois polímeros distintos (amilose e amilopectina). Nota-se que o segundo pico, referente à amilose elui em tempo de retenção menor (~22,5 min) do que o padrão de amido de milho. Isto indica que a amilose do amido de mandioca apresenta um maior grau de polimerização em relação a amilose do milho. Segundo Swinkels, (SWINKELS, 1985) os amidos de mandioca e batata são os que apresentam maior grau de polimerização das cadeias de amilose e os

resultados da Figura 22 comprovam isto para o caso do amido de mandioca. O cromatograma para a amostra de raiz apresenta um único pico, mas alargado indicando que, apesar de que não aparece uma distinção nítida entre os dois componentes, há uma larga distribuição de massa molar. Durante a preparação desta amostra, verificou-se que esta apresentava uma maior viscosidade e isto pode ter comprometido o processo de filtração e influenciado no resultado final da amostra. Para o resíduo pode observar que o mesmo é constituído basicamente por amilopectina e este resultado vem a confirmar o conteúdo de amilose determinado por DSC (ver Tabela 14) , o qual revelou um valor bem inferior em relação às demais amostras. Nota-se que a fração amilose, além de gerar um pico muito discreto, ela também elui em tempos de retenção maiores (~28 min), o qual é coincidente com o sinal da “high amylose” indicando que a mesma sofreu um processo degradativo o qual é atribuído ao stress mecânico na etapa de separação do amido e as fibras. Devido à baixa resolução dos picos não se calculou as massas molares das amostras.

3.1.7 - Conclusões sobre a caracterização dos materiais originais

Através das análises realizadas, constatou-se que morfologicamente, o amido industrial e o amido contido na raiz de mandioca são bastante similares tanto na forma, quanto no tamanho granular. Os grânulos de amido presentes no resíduo encontram-se parcialmente desestruturados provavelmente devido ao stress mecânico sofrido durante o processamento do amido industrial. Constatou-se que o resíduo é um material contendo cerca de 17,5% de fibras. Para o amido industrial, estas fibras estão ausentes. Dados de DSC e HPSEC revelaram que o resíduo é constituído em sua maior parte por amilopectina (95%) e que a amilose

presente no resíduo foi a mais afetada pelo stress mecânico da industrialização do amido.

A temperatura de processamento para os amidos termoplásticos (120° C) foi determinada em função da amostra de raiz, pois a presença de açúcares acarretou em uma menor estabilidade térmica do material original do TPS.

3.2 - Caracterização dos amidos termoplásticos.

3.2.1 - Processamento e morfologia dos TPS: influência do tipo de material de origem e do conteúdo de plasticizante.

A Figura 23 apresenta as curvas de torque em função do tempo de processamento para as amostras de amido e resíduo. As condições do ensaio foram definidas em função do amido de mandioca nativo uma vez que o mesmo, por conter açúcares, demonstrou ser o mais sensível à combinação de temperatura/cizalhamento/tempo.

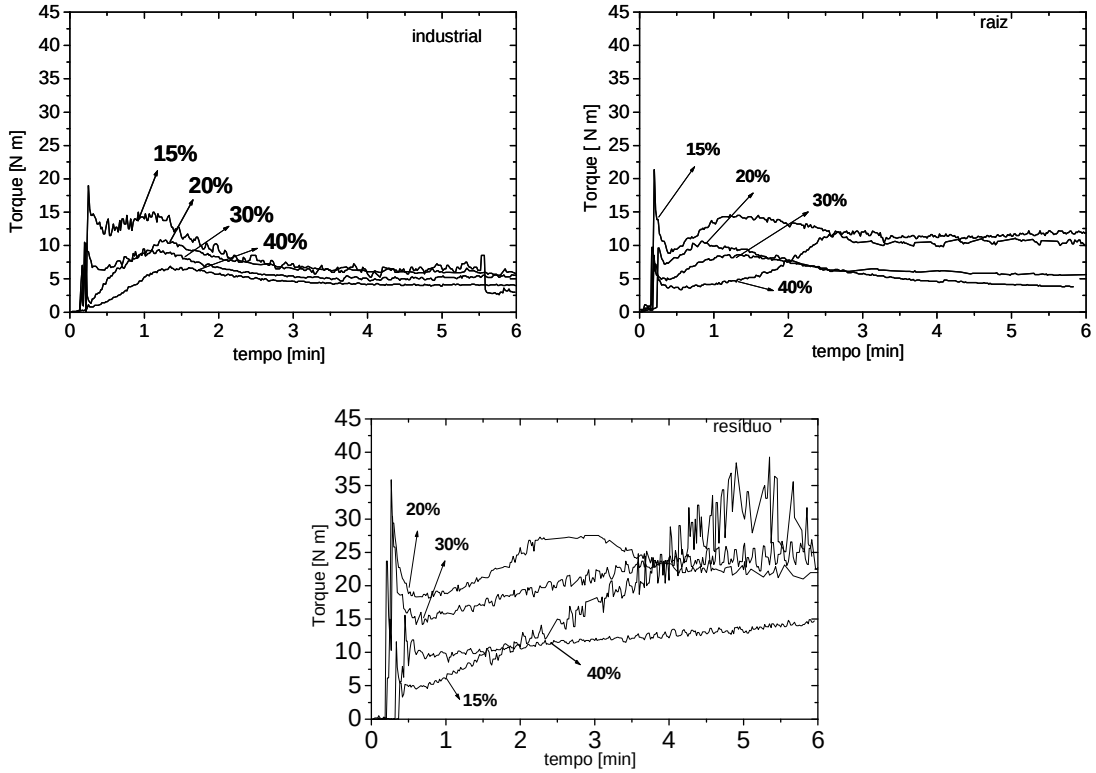


Figura 23 - Curvas de torque em função do tempo de mistura dos TPS e do conteúdo de plasticizante glicerol (indicado na figura).

A Figura 23 revela que as curvas de torque para os TPS foram bastante instáveis. Isto se justifica pela necessidade de abertura do êmbolo da câmara do

misturador devido à alta pressão de vapor gerado pela umidade presente. De acordo com esta figura, pode-se observar o efeito do tipo de amostra empregada e a influência do plastificante para um mesmo conjunto de amostra: não houve diferenças consideráveis de torque máximo necessário para a mistura de amidos industrial e raiz. Entretanto, os TPS de resíduo apresentaram um torque máximo maior que em relação aos outros dois tipos de TPS referidos anteriormente. Este comportamento pode ser atribuído à presença das fibras de mandioca as quais acarretam em um enrijecimento do sistema e por conseqüência, há um aumento no torque necessário para a mistura.

Em relação ao plastificante glicerol, observa-se para um mesmo conjunto de amostras, que o aumento do conteúdo deste facilita o processamento, efeito este manifestado na tendência de redução do torque com o aumento de plastificante. Entretanto, o excesso de plasticizante pode gerar um torque tão baixo que pode vir a comprometer a desestruturação granular.

A morfologia de alguns TPS pode ser visualizada na Figura 24. Observa-se que os TPS de amido industrial apresentam superfícies mais homogêneas enquanto que os TPS de raiz e resíduo a superfície é mais rugosa. Para o TPS40% raiz, é observada a presença de grânulos de amido, indicando que a desestruturação não foi completa com alto conteúdo de plasticizante provavelmente devido à baixa viscosidade do sistema gerada pelo alto conteúdo de plasticizante. Para os TPS de resíduo, observa-se que a presença de fibras dispersa na matriz de amido termoplástico.

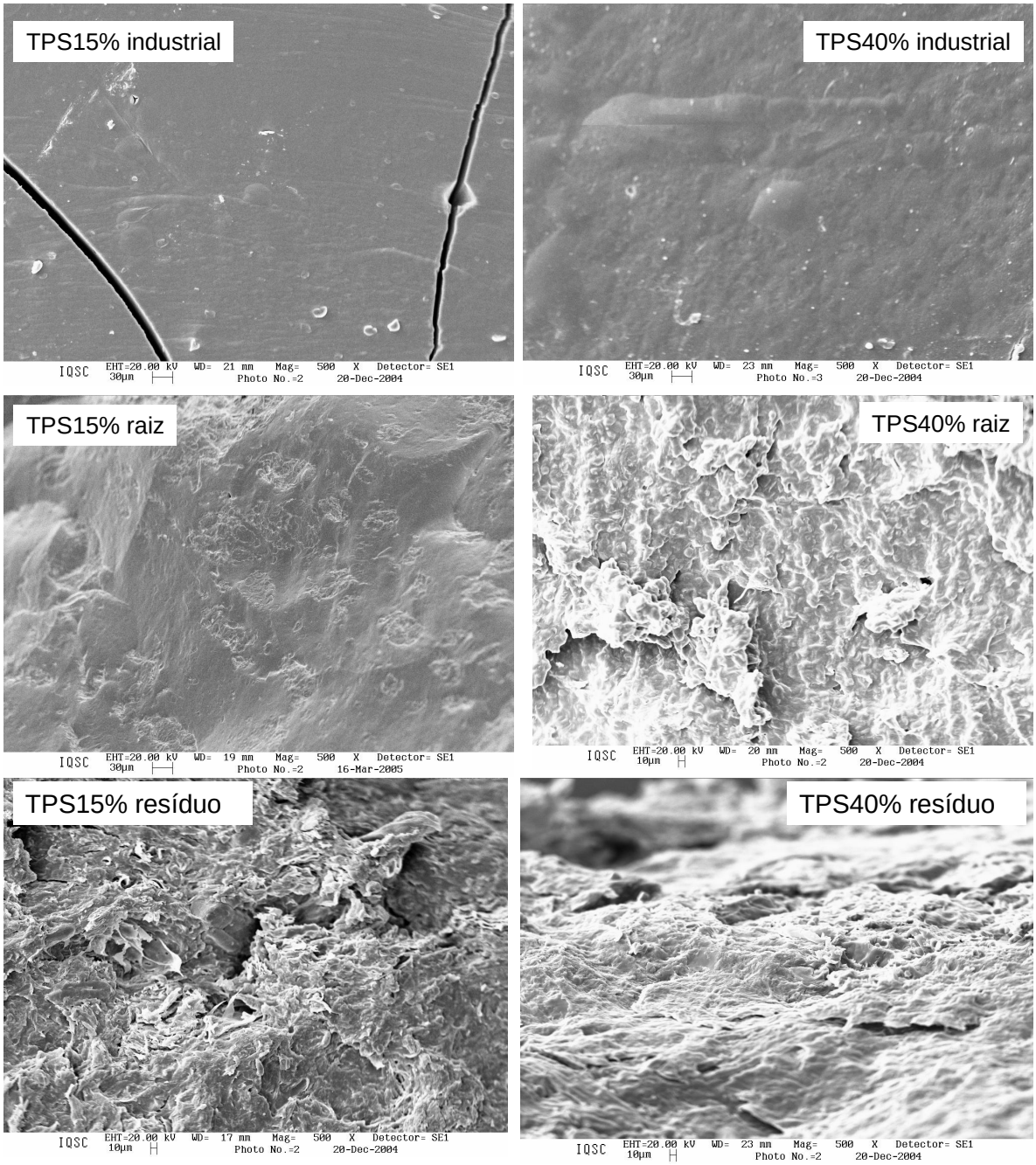


Figura 24 – Micrografias de MEV para os TPS nas composições 15% e 40% de glicerol.

Macroscopicamente os filmes obtidos podem ser visualizados na Figura 25. Os filmes de TPS industrial e raiz foram transparentes apesar da coloração marrom/ alaranjada para o TPS raiz, como conseqüência da presença de açúcares nestes materiais. O TPS resíduo apresentou-se como um material não

transparente com a nítida visualização das fibras as quais encontram-se em sua maioria com baixo nível de dispersão conforme mostra o destaque na Figura 25.

TPS industrial TPS raiz TPS resíduo

Figura 25 – Filmes de TPS oriundos das diferentes fontes de amido (composição: 30% de glicerol). Destaque (em branco) no TPS resíduo: presença de aglomerados de fibras.

3.2.2 - Absorção de água e coeficiente de difusão da água nos TPS

A natureza hidrofílica tanto do amido quanto do plasticizante glicerol e das fibras, acarretam em uma provável diminuição da resistência à absorção de água dos materiais. A quantificação deste tipo de propriedade é importante, devido ao fato de que a água pode interferir nas propriedades mecânicas dos TPS e promover uma instabilidade dimensional dos mesmos.

A Figura 26 mostra curvas representativas do ganho de massa (devido a absorção de água) para os três tipos de TPS contendo 20% de glicerol. Como pode ser observado através da Figura 26 a cinética de absorção de água dos três TPS avaliados é bastante similar. O equilíbrio de absorção, para estes materiais, deu-se em torno de 7 dias de exposição e a quantidade máxima de água absorvida foi de cerca de 8% para todas as amostras.

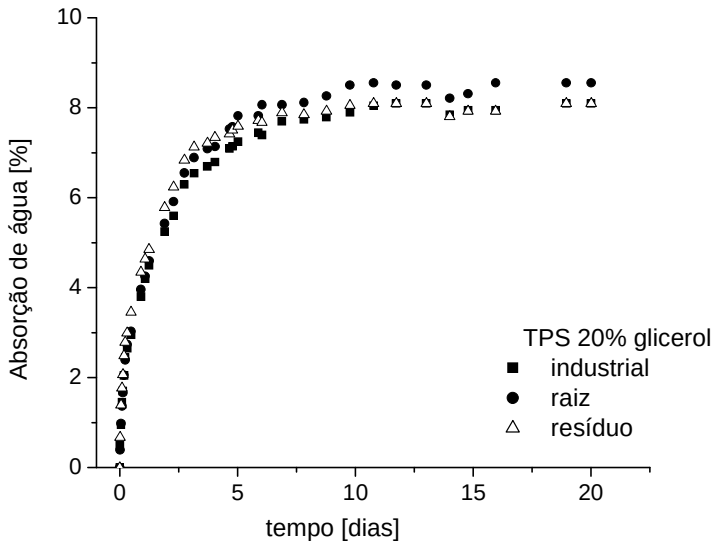


Figura 26 – Curvas de absorção de água em função no número de dias de exposição em ambiente controlado de u.r. = 53%, a 25 ± 2°C (composição: 20% glicerol).

A Figura 27 apresenta os valores de absorção de água as amostras de TPS em função do plasticizante glicerol.

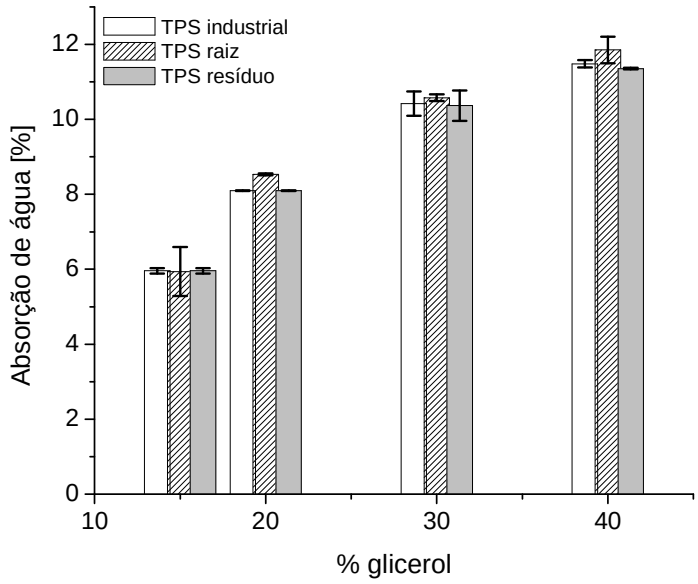


Figura 27 – Absorção máxima de água para todos os TPS em função do conteúdo de plasticizante glicerol. (u.r = 53%; 25 ± 2°C).

Como pôde-se observar através da Figura 27, o aumento do conteúdo de plasticizante acarreta em um amento da absorção de água tornando os materiais

mais hidrofílicos. As diferenças na quantidade de água absorvida pelos três tipos de TPS e, para uma mesma composição de glicerol, são praticamente inexistentes. Apenas há uma tendência discreta dos TPS raiz serem um pouco mais hidrofílicos em relação aos TPS industrial e resíduo.

Os coeficientes de difusão (**D**) dos materiais foram calculados após a verificação do mecanismo cinético envolvido. Para tal, realizou-se o acompanhamento do ganho de massa dos materiais em função do tempo e efetuou-se a seguinte representação: o ganho de massa com o tempo (M_t) foi normalizado pela quantidade máxima de massa absorvida de penetrante (água) (M_{eq}) em função da raiz quadrada do tempo. A presença de uma linearidade no estágio inicial até concentrações maiores ou iguais a 0,50 (Figura 28) da concentração máxima sorvida pelo polímero indicou se tratar de uma difusão tipo Fickiana (CRANK, 1986; MASARO e ZHU, 1999). A difusão Fickiana, também chamada de difusão tipo Caso I, é caracterizada por uma velocidade de difusão do solvente muito menor que a velocidade de relaxação das cadeias poliméricas. Portanto, é a taxa de difusão quem controla o processo. Geralmente é observada em polímeros que se encontram bem acima de sua Tg onde as moléculas respondem mais rapidamente a perturbações externas (CRANK, 1986; MASARO, 1999). Entretanto, este tipo de difusão pode ser manifestado em polímeros vítreos com a adição de um plasticizante e/ou a baixas concentrações de penetrante. As curvas de sorção dos TPS são apresentadas na Figura 28.

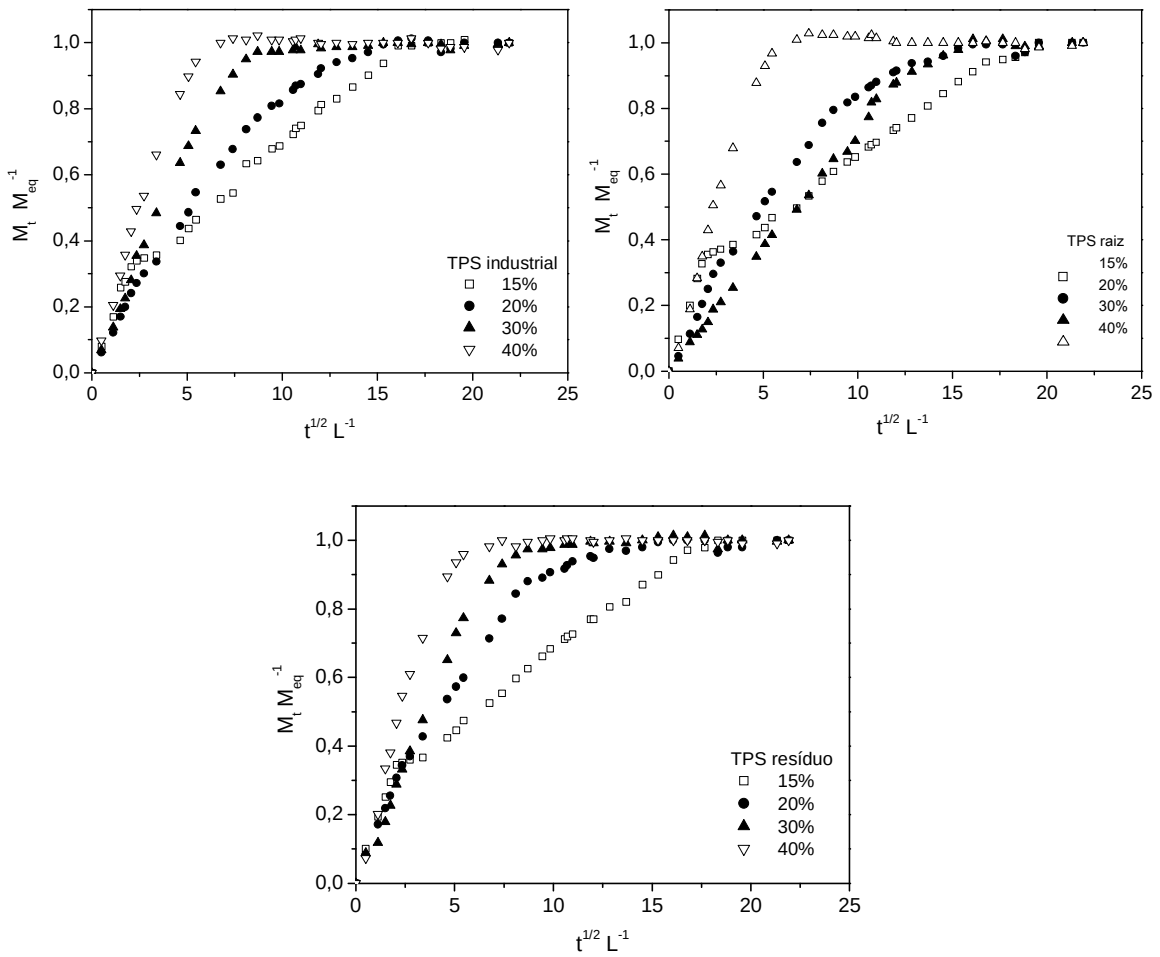


Figura 28 – Curvas de cinética de sorção para os TPS

Através destas curvas, pôde-se obter o valor de **D** a partir do primeiro estágio da curva (região linear - até $M_t M_{eq}^{-1} \sim 0{,}50$) através da seguinte equação:

$$\frac{M_t}{M_{eq}} = \frac{4}{\pi^{1/2}}\left(\frac{Dt}{L^2}\right)^{1/2} \quad \text{(Equação 5)}$$

Em que L é a espessura da amostra. Rearranjando-se a Eq. 5, tem-se:

$$D = \left[\frac{M_t}{M_{eq}} \times \frac{1}{t}\right]^2 L^2 \times \frac{\pi}{16} \quad \text{(Equação 6)}$$

Assim, conhecendo-se as espessuras (L) das amostras, determinou-se o coeficiente de difusão **D** a partir do coeficiente angular da reta obtida pela

representação conforme curvas da Figura 28. Os valores dos mesmos são apresentados na Figura 29.

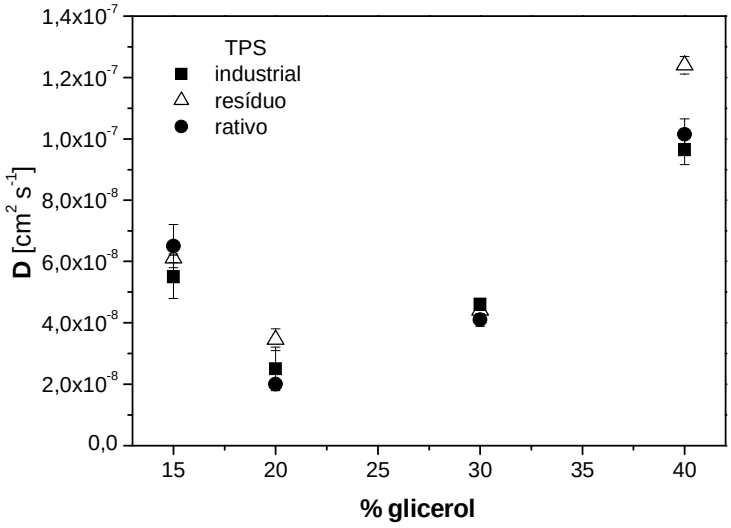


Figura 29 – Coeficiente de difusão da água nos TPS (u.r = 53%, 25± 2°C).

Os coeficientes de difusão oscilaram entre 10^{-8} a 10^{-7} cm^2 s^{-1}. Pode-se observar que a natureza da amostra pouco influenciou nos valores de **D** para uma mesma composição do plasticizante. Entretanto, um aumento de **D** é verificado quando se aumenta o conteúdo de glicerol. O coeficiente de difusão está, entre outros fatores, diretamente relacionado à fração de volume livre do material e à temperatura de transição vítrea do mesmo. O glicerol aumenta a mobilidade das cadeias com o efeito de plasticização, aumentando por conseqüência o volume livre da amostra e provavelmente reduz a temperatura de transição vítrea (Tg) dos TPS favorecendo a difusão. Um estudo de Tg destes materiais pela técnica de DMA será apresentado mais adiante. Um valor mais alto que o esperado de **D** para os TPS contendo 15% de glicerol indica que estes materiais apresentam provavelmente o maior número de vazios em sua estrutura.

3.2.3 - Cristalinidade dos TPS

Com a conversão amido→TPS ocorre a desestruturação dos grânulos acarretando mudanças no perfil cristalográfico conforme pode ser verificado na Figura 30.

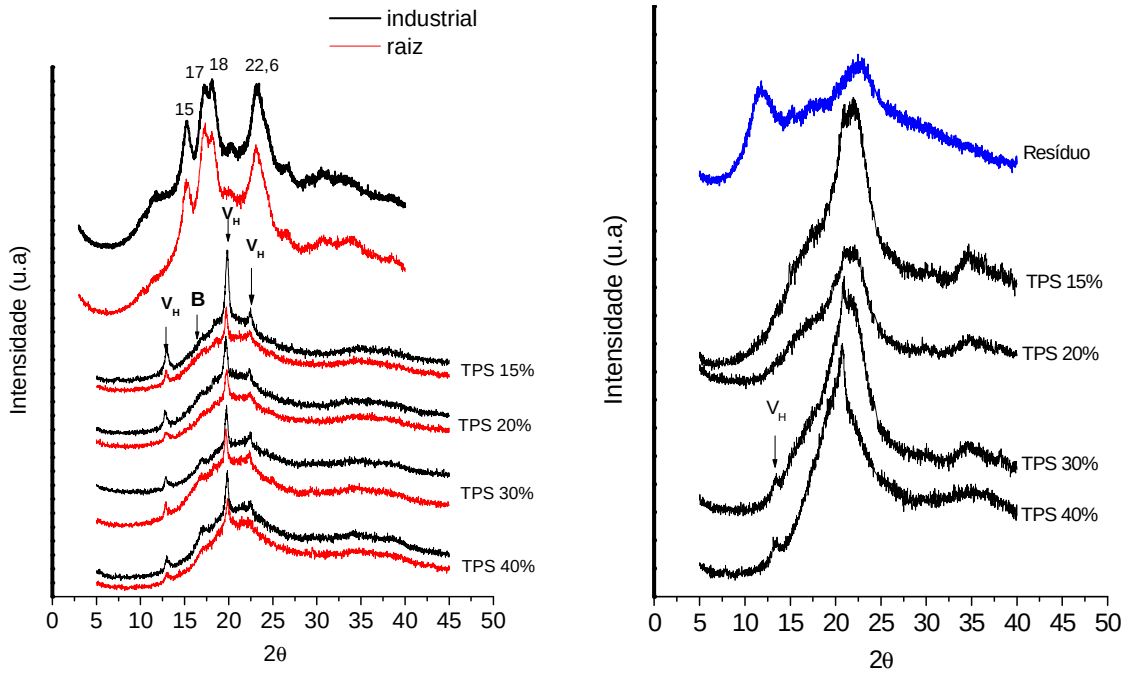


Figura 30 - Difratogramas de r-x dos TPS após 20 dias de condicionamento (u.r = 53%, 25± 2°C, 20 dias)

Observa-se para os TPS industrial e raiz, que houve praticamente uma completa desestruturação granular, com picos muito discretos em 2θ~18°, referente a cristalinidade tipo-B, presente também na forma granular indicando um baixo nível de cristalinidade residual ou baixa velocidade de recristalização da amilopectina com o processamento e estoque. É verificada a presença de cristalinidade tipo-V_H nos TPS, a qual é ausente para o amido na forma granular. No caso do TPS resíduo, a cristalinidade das fibras de celulose ainda prevalece (2θ~22°), mas o aumento do conteúdo de plasticizante define o pico em 2θ~13,5° classificado com sendo do tipo-V_H. Quantitativamente, o índice de cristalinidade

das amostras é mostrado na Figura 31. Realizou-se um estudo de envelhecimento (nas mesmas condições de saturação), mantendo-se as amostras condicionadas por 90 dias. Os valores de cristalinidade para estas amostras também podem ser visualizados na Figura 31.

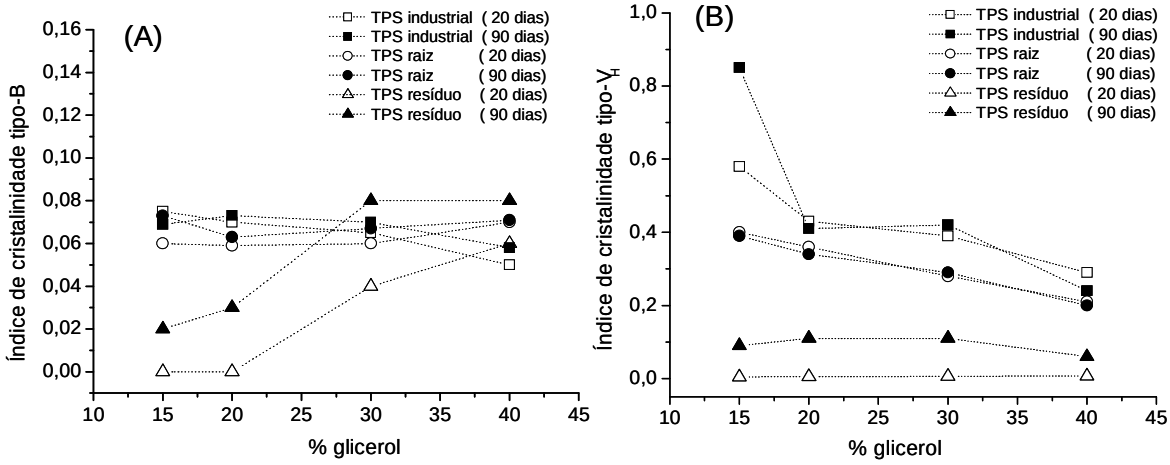


Figura 31 – Índice de cristalinidade para as amostras após 20 e 90 dias de condicionamento: (A) cristalinidade tipo-B; (B) cristalinidade tipo-V_H.

Primeiramente, através da Figura 31, pode-se observar que para os TPS industrial e raiz, o aumento do conteúdo de plasticizante praticamente não interfere na cristalinidades tipo-B enquanto que a tipo-V_H tende a diminuir. Esta diminuição foi associada ao fato de que o aumento do conteúdo de plasticizante favorece o processamento por redução da viscosidade do meio, favorecendo a desestruturação granular. O aumento na absorção de água dos TPS com o aumento do conteúdo de glicerol (Figura 27) também pode estar relacionada à conseqüente menor cristalinidade já que as regiões cristalinas constituem barreias ao penetrante água. Por conseqüência também, há um aumento no coeficiente de difusão já que o caminho livre médio é aumentado com o acréscimo de plasticizante. Observa-se que os TPS raiz apresentam uma cristalinidade tipo-V_H

inferior aos TPS industrial para um mesmo conteúdo de glicerol. Para os TPS resíduo, a cristalinidade tipo-B tendeu a ser a mais influenciada pelo conteúdo de plasticizante: o aumento deste, acarretou em um aumento da cristalinidade tipo-B enquanto a tipo-V_H manteve-se praticamente independente do conteúdo de glicerol. Este comportamento para os TPS resíduos pode ser justificado pelo baixo teor de amilose (responsável pela cristalinidade tipo-V_H) conforme item 2.1.2.5 - e Figura 22, visto que este tipo de cristalinidade é proporcional ao conteúdo de amilose no amido. A maior sensibilidade da cristalinidade tipo-B para TPS resíduo está relacionada também à recristalização da amilopectina, responsável por este tipo de cristalinidade em amidos.

Com relação ao envelhecimento dos materiais, os TPS resíduo apresentaram um ligeiro aumento em ambos os tipos de cristalinidade apresentando, portanto, uma estrutura menos estável com tempo que os demais tipos de TPS. Para os TPS industrial e raiz, as variações foram praticamente nulas exceto para o TPS 15% industrial, o qual apresentou um aumento considerável de cristalinidade tipo-V_H indicando se tratar de um material mais susceptível ao envelhecimento.

3.2.4 - Comportamento mecânico dos TPS frente a ensaios de tração

O comportamento mecânico dos TPS, frente a ensaios de tração foi investigado e é apresentado na Figura 32. (As curvas de tensão de tração x alongamento para todas as amostras encontram-se no Anexo I).

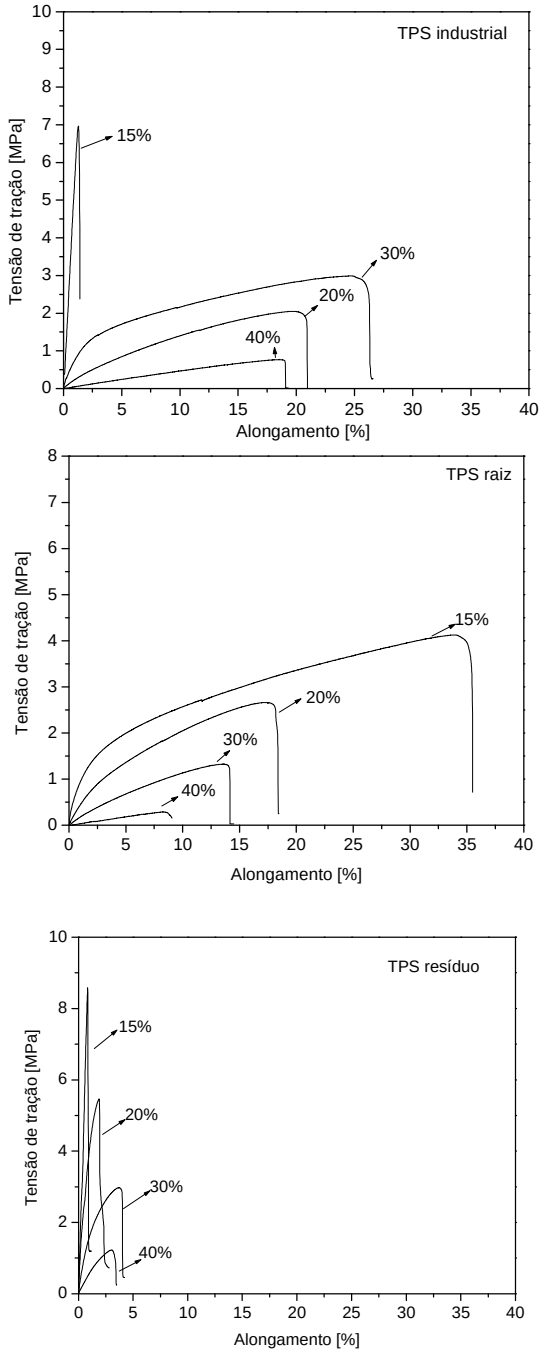


Figura 32 – Curvas representativas de tensão x alongamento para os TPS. Conteúdo de glicerol indicado na figura.

Os TPS de resíduo foram materiais frágeis e quebradiços enquanto que os demais, foram relativamente mais dúcteis. Os valores médios obtidos para as propriedades de tensão e alongamento na ruptura e do módulo elástico (tangente) são mostrados na Figura 33.

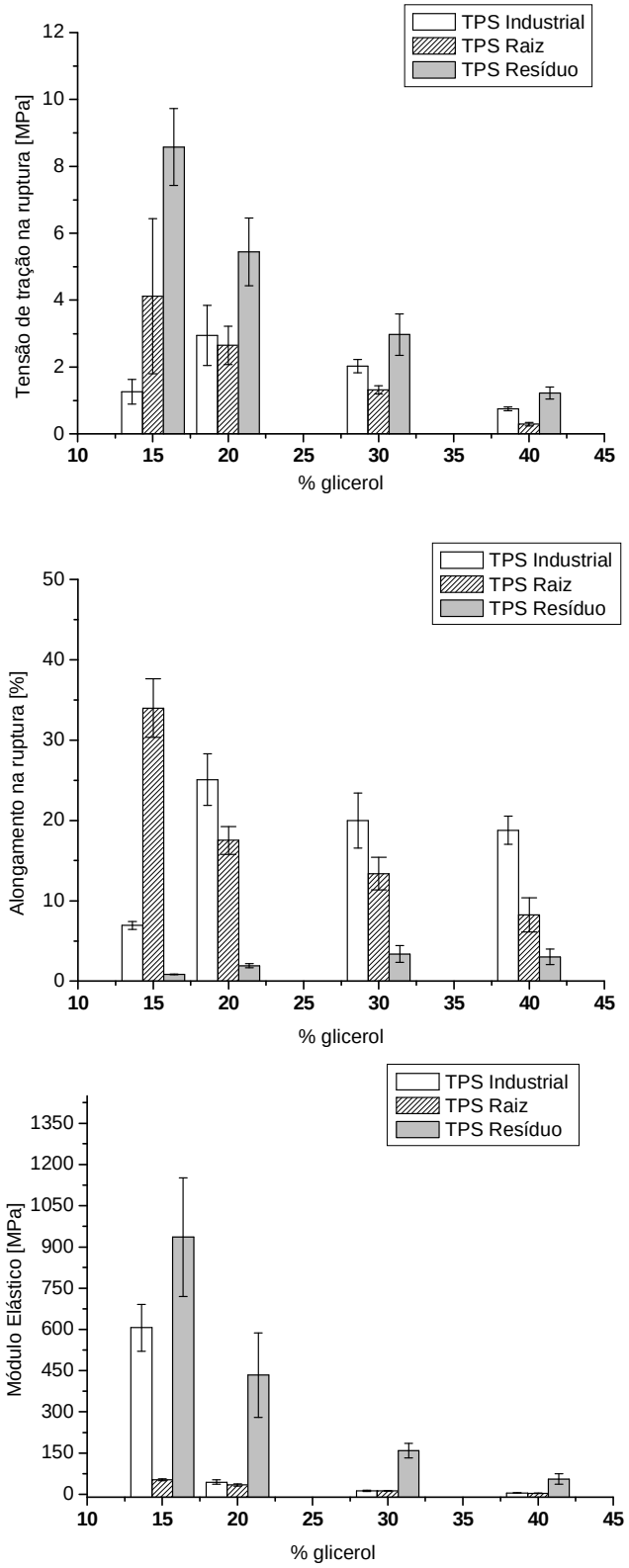


Figura 33 – Comportamento mecânico de tensão e alongamento na ruptura e de módulo elástico dos TPS.

Os resultados acima revelam que as fibras presentes no resíduo foram capazes de conferir reforço ao TPS principalmente para conteúdos de glicerol ≤ 20%. Por exemplo, para a composição 20% de glicerol (TPS20% resíduo), os valores de tensão de tração na ruptura foram cerca de 85% maior em relação ao TPS20% industrial e cerca de 105% em relação ao TPS20% raiz. O módulo elástico foi cerca de 55% e 1670% maior que os TPS20% industrial e TPS20% raiz respectivamente.

O aumento do conteúdo de plastificante (%glicerol ≥ 30%) inibe o efeito de reforço verificado nos TPS resíduo. Apesar disto os apesar de valores de tensão de tração na ruptura e módulo elástico foram mais altos em relação aos respectivos TPS de amido industrial e raiz. Os valores do módulo elástico dos TPS industrial e TPS resíduo só foram comparáveis aos de polímeros sintéticos mais convencionais como o polietileno (PE) e polipropileno (PP), apenas para a composição 15% de glicerol. Estes valores para os referidos polímeros sintéticos são de 600 a 17000 MPa para o PE, e 500 a 25.000 MPa para o PP (KROSCHWITZ, 1990). Os TPS de raiz foram notoriamente menos resistentes que os demais TPS.

Em relação ao efeito do plasticizante, o aumento deste acarretou em uma diminuição da tensão de tração na ruptura e no módulo elástico de todos os TPS exceto os TPS raiz. O plasticizante enfraquece as ligações intermoleculares presentes no TPS fazendo com que os materiais tornem-se menos resistentes a uma força mecânica. Outros fatores que podem estar contribuindo para este comportamento são: redução da cristalinidade e aumento da absorção de água decorrentes do aumento do conteúdo de glicerol conforme visto anteriormente. Os

cristalitos dão um caráter de maior resistência aos materiais enquanto que água também atua adicionalmente como plasticizante para amidos termoplásticos enfraquecendo ainda mais as ligações polímero/polímero.

Os TPS raiz, não seguiram a tendência de sistemas plasticizados de aumento do alongamento com o aumento do conteúdo de plasticizante conforme mostra a Figura 33. Contrariamente aos TPS industrial e TPS resíduo, o alongamento na ruptura diminuiu com o aumento do conteúdo de plasticizante indicando um efeito provavelmente decorrente da composição do material de partida (raiz). A hipótese aqui levantada foi a de que os açúcares presentes na raiz estariam por influenciar na performance final dos TPS raiz. Uma análise do comportamento térmico-dinâmico-mecânico dos materiais, conforme descrito no item 3.2.6 - , auxiliou na compreensão deste resultado.

3.2.5 - Comportamento térmico-dinâmico-mecânico dos TPS

Conforme já citado, a técnica de DMA tem se mostrado mais sensível para a determinação da temperatura de transição vítrea de amidos termoplásticos do que a técnica de DSC. A Figura 34 apresenta as curvas da tangente de perda (tan δ) e do módulo de armazenamento (E') dos TPS em função da temperatura. Para o caso específico de amidos plasticizados com glicerol estudos revelam a ocorrência de duas transições α: uma na região em torno de –60°C e a outra, que ocorre a temperaturas maiores (LOURDIN; BIZOT e COLLONA, 1997; FORSSEL et al., 1997; MOATES et al., 2000; AVÉROUS, 2004). Estas transições foram atribuídas a relaxações da fase rica em glicerol e da fase rica em amido respectivamente. Assim, é conhecido que o sistema amido-glicerol é considerado parcialmente miscível. Ainda, Lourdin, Bizot e Colona (LOURDIN; BIZOT;

COLONA, 1996) verificaram que filmes de amilose de batata obtidos por *casting* (sem a presença de glicerol) apresentaram uma relaxação tipo β em torno de –68°C, atribuída à movimentações de cadeias pequenas de amilose a qual manifestou-se somente a baixos conteúdos de água(<12%). Com a adição de glicerol, verificaram que o plasticizante deve ser adicionado em composições maiores que 20% para se evitar efeitos de antiplasticização. Logo a transição referente à fase glicerol impede a verificação deste tipo de transição nos TPS, pois ocorrem na mesma faixa de temperatura.

Dois picos em tan δ podem ser observados.O primeiro deles aparece na região de mais baixa temperatura (em torno de –50°C) correspondente à transição vítrea do plasticizante glicerol ($T\alpha_{glicerol)}$ e, o outro pico, define uma relaxação molecular à temperatura mais elevadas e mais dependentes da composição e do tipo de material originariamente empregado para a obtenção dos TPS. Esta segunda transição está relacionada à temperatura de transição vítrea do amido plasticizado ($T\alpha_{amido}$). Como observado na curva de log E', nos intervalos de temperatura na qual ocorrem os picos em tan δ , também há uma queda no módulo de armazenamento. Este comportamento reforça o já relatado na literatura que a presença deste dois picos em tan δ caracterizam o sistema amido/glicerol como sendo parcialmente miscível.

Para os TPS resíduo, o perfil das curvas de tan δ foi menos definido e a queda do módulo de armazenamento em função do aumento da temperatura foi menos acentuada do que a dos demais TPS. Este efeito foi atribuído ao aumento da restrição à movimentação de segmentos das cadeias poliméricas devido à

presença de fibras que atuam como reforço ao amido termoplástico conforme também verificado através dos resultados de resistência à tração (Figura 33).

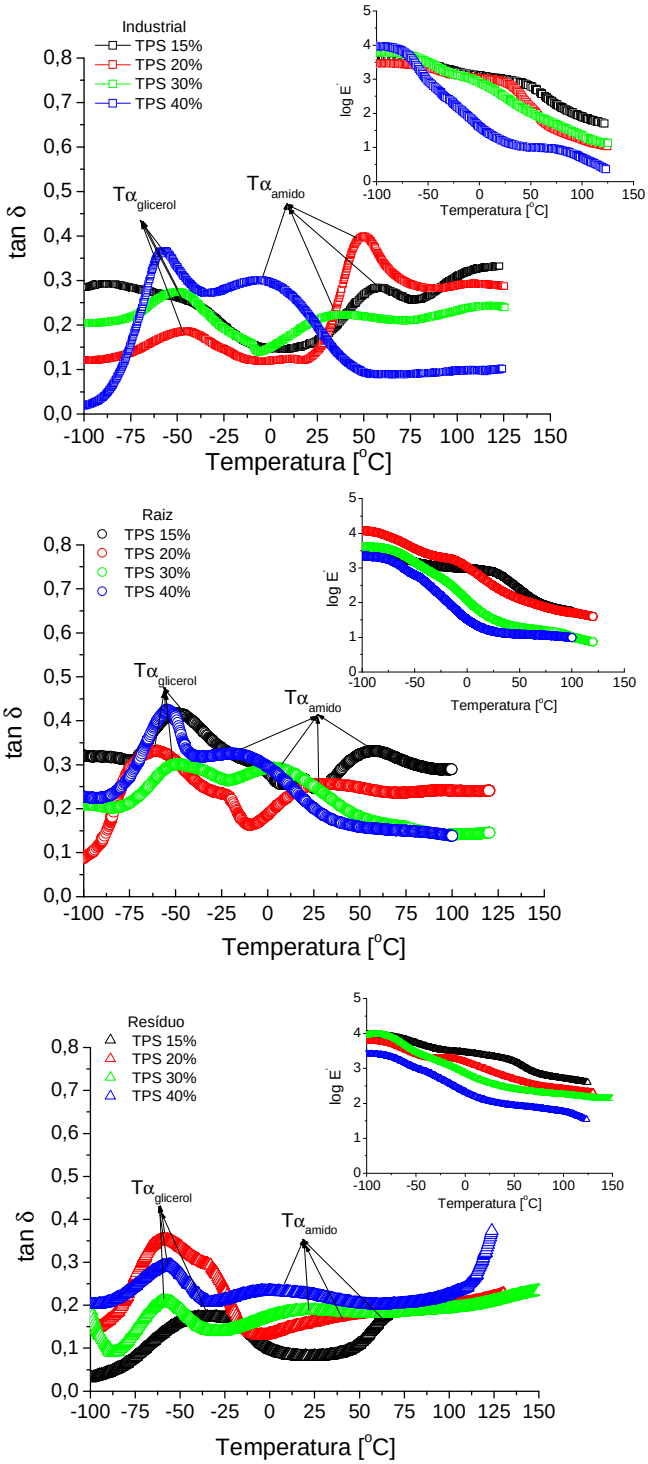


Figura 34 - tan δ e log do módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para os filmes de TPS plasticizados com diferentes conteúdos de glicerol (valores de E' em MPa).

A temperatura de transição vítrea do amido (Tg_{amido} ou $T\alpha_{amido}$) foi adotada como o máximo do pico da transição que ocorre a temperaturas mais elevadas. Os valores desta propriedade e do módulo de armazenamento (E' em MPa) a 25°C são apresentados na Figura 35.

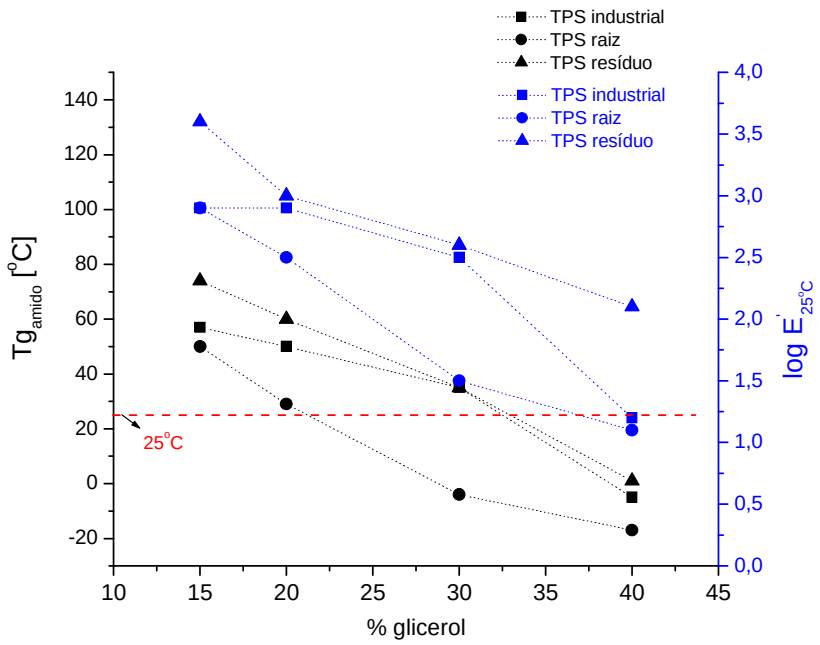


Figura 35 – Tg_{amido} e log E' (25°C, E' em MPa) em função do conteúdo de glicerol. Linha vermelha indica a localização da temperatura ambiente a qual foram realizadas todas as demais caracterizações dos TPS.

Através da Figura 35, pode-se observar o efeito de plasticização do glicerol o qual acarreta em uma diminuição da Tg_{amido} e do módulo de armazenamento. Com o aumento do conteúdo de plasticizante as forças de interação entre os polímeros diminuem de intensidade e a mobilidade das cadeias de amido aumenta, o que torna os materiais mais flexíveis e borrachosos. Nota-se que para os TPS de resíduo, a diminuição destas propriedades é menos efetiva com o aumento do conteúdo de plasticizante. O efeito de redução da Tg_{amido} e do módulo de armazenamento é mais pronunciado para os TPS industrial e TPS resíduo a partir da composição igual ou maior que 30% de plasticizante. Para os

TPS raiz, a queda no módulo de armazenamento e na Tg_{amido} foi mais pronunciado podendo atingir cerca de 30°C a menos em relação aos respectivos TPS30% industrial e TPS30% resíduo. Observa-se na Figura 34 que a queda do módulo de armazenamento na região viscoelástica, é também relativamente mais pronunciada para os TPS raiz. Estes resultados sugerem que há um efeito adicional de plasticização nos TPS raiz. Polissacarídeos presentes na raiz de mandioca tais como glicose, frutose e sacarose (CEREDA, 2002), poderiam estar contribuindo com um efeito aditivo na plasticização de amidos. Os resultados da investigação desta hipótese são apresentados em seguida.

3.2.6 - Efeito de açúcares na plasticização de amidos termoplásticos

Para se verificar a possível influência dos açúcares naturalmente presentes na raiz no desempenho final como um termoplástico, foi feita uma simulação da raiz adicionando-se ao amido industrial cerca de 2,0% em massa de uma mistura dos açúcares glicose, frutose e sacarose (1:1:1; g/g). A partir daí, preparou-se TPS contendo-se 30% de glicerol e 2% de cada açúcares (individualmente) (nomenclatura: TPSG30-y, em que y = glicose, frutose ou sacarose), TPS plasticizado com cerca de 30% de uma mistura destes açúcares (1:1:1; g/g), (sem glicerol) denominados de TPSG0-açúcar e um TPS contendo 30% de glicerol e 2% de uma mistura (1:1:1, g/g) de todos os três tipos de açúcares (TPSG30-açúcar) (ver item 2.2.4 - e Tabela 10). Após a saturação em u.r 53%, 25 ± 2°C, avaliou-se as propriedades de cristalinidade, resistência à absorção de água e comportamento dinâmico-mecânico destes materiais comparando-os como os TPS 30% industrial e TPS 30% raiz.

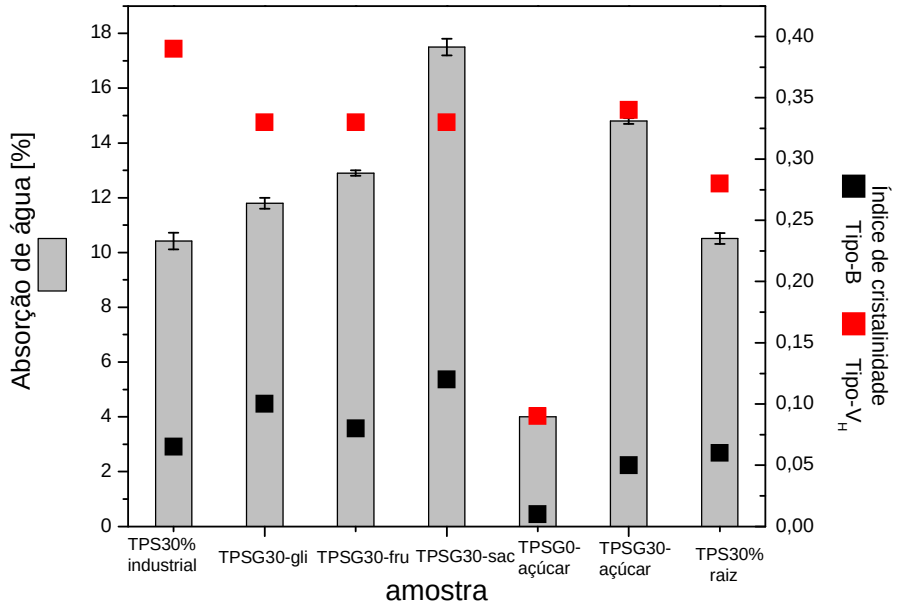


Figura 36 – Absorção de água e índice de cristalinidade Tipo-B e Tipo-V_H para TPS contendo açúcares, TPS30% industrial e TPS30% raiz.

A adição de açúcares ao sistema amido industrial/glicerol acarreta em uma diminuição da resistência à absorção de água do TPS resultante em relação ao TPS30% industrial. Este efeito é mais pronunciado com a adição se sacarose a qual contém em sua estrutura um maior número de grupos hidroxilas (8 grupos -OH) que os demais açúcares aqui estudados (5 grupos –OH) o que favorece uma maior afinidade com moléculas de água tornando-se um material mais hidrofílico. Aliado a este fato pode-se observar que as cristalinidades tipo-V_H e tipo-B são influenciadas pela presença destes açúcares. A tipo-V_H apresenta uma tendência à diminuição o que também pode estar contribuindo para um aumento na absorção de água dos respectivos TPS (exceção: TPSG30-sac). As variações na cristalinidade tipo-B não seguiram uma tendência, mas pode-se observar que ela tende a ser nula nas amostras plasticizadas unicamente com açúcar.

Para o sistema amido industrial/glicerol/açúcares (TPSG30-açúcar) também houve um aumento da absorção de água em relação ao TPS30% industrial, acompanhado por uma redução da cristalinidade.

Para o sistema amido industrial/açúcar (TPSG0-açúcar), é notável o efeito na redução da absorção de água (queda de ~ 60% em relação ao TPS 30% industrial) e na cristalinidade. Este efeito parece contraditório, pois esperar-se-ia a princípio, um aumento da absorção em decorrência da menor cristalinidade do material. Este resultado pode ser um indício de que os açúcares apresentam um mecanismo de plasticização distinto do glicerol. O uso de açúcares como plasticizante fez com que a mobilidade das cadeias fosse menor em relação a TPS plasticizado com glicerol, evitando a absorção de água e retardando a recristalização da amilose e amilopectina após o processamento e condicionamento. A similaridade química entre o amido e os outros sacarídeos pode possibilitar uma interação mais efetiva entre estes componentes do que o sistema amido/glicerol acarretando na restrição da mobilidade do sistema e menos sítios químicos disponíveis para a interação com moléculas de água. Para o caso dos TPS contendo amido industrial, glicerol e açúcares como plasticizante, o glicerol além de estar em maior proporção, contribui para o enfraquecimento das interações amido industrial/açúcar favorecendo uma maior mobilidade das cadeias poliméricas de amido.

O comportamento térmico-dinâmico-mecânico para as amostras TPS30% industrial, TPSG30-açúcar, TPSG0-açúcar e TPS30% raiz são mostrado na Figura 37.

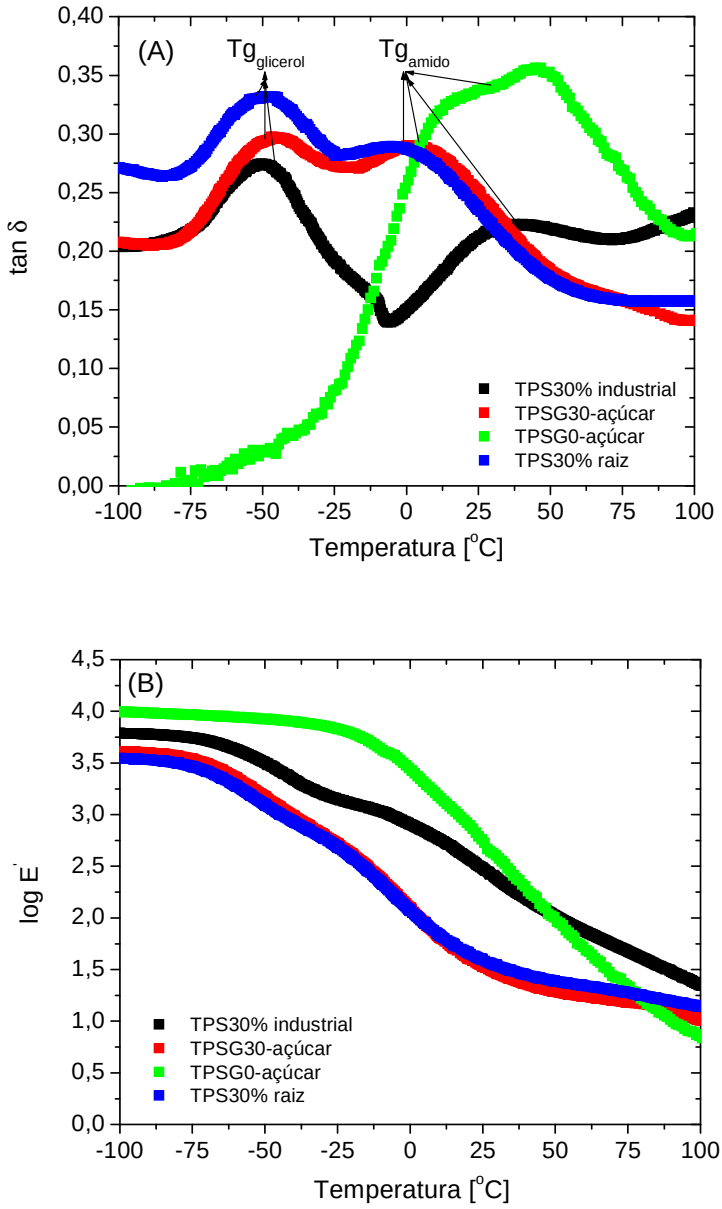


Figura 37 - tan δ (A) e log E' (B) em função da temperatura para filmes de TPS plasticizados com glicerol e/ou açúcares (valores de E' em MPa).

Os TPS plasticizados com glicerol comportam-se como um sistema parcialmente miscível com a manifestação de duas transições relativas à fase rica em glicerol e a outra, rica em amido (item 3.2.5 -). Para o TPS plasticizado somente com açúcares (TPSG0-açúcar), é verificada apenas um única e larga transição na curva de tan δ no intervalo abrangente de temperatura de – 40°C a

100°C apresentando também uma única queda no módulo de armazenamento. Esta queda em E', é menos pronunciada em relação aos TPS contendo glicerol e glicerol/açúcar como plasticizantes. Isto indica que a ausência de glicerol no TPSG0-açúcar resulta em um material mais rígido em relação aos demais, apesar de possuir uma menor cristalinidade conforme mostra a Figura 36. A larga transição verificada na curva de tan δ em função da temperatura, revela que esta o TPSG0-açúcar apresenta uma heterogeneidade de microestruturas devido ao fato de ser uma amostra plasticizada por três distintos açúcares simultaneamente. Acima da região da Tg, o TPS30% industrial apresenta um módulo de armazenamento maior que o TPSG0-açúcar provavelmente devido ao seu valor mais alto de cristalinidade.

O efeito da adição da mistura de açúcar ao amido industrial na proporção similar ao presente na raiz de mandioca, juntamente com o glicerol (TPSG30-açúcar) para uma simulação do TPS30% raiz também pode ser verificado na Figura 37. Os TPS30% raiz e TPSG30-açúcar exibem valores de Tg_{amido} (~ 0°C) e de E' (em toda faixa de temperatura estudada) bastante similares e isto mostra que os açúcares como um segundo plasticizante, promovem uma considerável efeito aditivo de plasticização ao TPS resultante. Para o TPS de amido industrial plasticizado com 30% de glicerol (TPS30% industrial) a Tg_{amido} foi de ~30°C e o log $E'_{25^{o}C}$ foi igual a 2,5. Para os TPS30% raiz e TPSG30-açúcar, o valore de log $E'_{25^{o}C}$ foi de aproximadamente igual a 1,5.

Com os resultados apresentados no item 3.2.6 - constatou-se que os açúcares naturalmente presentes na raiz exercem efeito aditivo de plasticização mesmo presente em baixa proporção (~2%; g/g). Como conseqüências deste

excesso de plasticização verificada nos TPS raiz, teve-se o efeito negativo na propriedade de alongamento na ruptura com o aumento do conteúdo de glicerol (ver item 3.2.4 - e Figura 33) por enfraquecimento drástico das interações intermoleculares das cadeias de amido.

3.2.7 - Conclusões sobre a caracterização dos TPS

Foi possível a obtenção de amidos termoplásticos a partir de materiais não convencionais como o resíduo da industrialização do amido de mandioca e a mandioca na sua forma *in natura* (raiz). Comparados com TPS obtidos a partir do amido de mandioca purificado (industrial), os TPS obtidos a partir do resíduo apresentaram efeito adicional de reforço mecânico devido à presença de fibras. A performance mecânica dos TPS raiz foi comprometida por influência dos açúcares naturalmente presentes na constituição da raiz. Estes açúcares, mesmo em pequena proporção (~2% g/g) atuam como co-plasticizante juntamente com o glicerol devem ser considerados nas formulações para a preparação de filmes de TPS originários da raiz de mandioca.

3.3 - As blendas TPS30% industrial/PVA e TPS30% industrial//PVA/látex

Como constatado no item 3.2.4 - os TPS apresentaram características de comportamento mecânico bastante inferior ao de plásticos mais convencionais como PP e PE. Esta tendência acentuou-se na medida em que houve um aumento do conteúdo de plasticizante em relação à massa de amido. A composição 30% de glicerol foi a que apresentou melhores propriedades de processabilidade e moldagem. Por isto, foi a escolhida como matriz para a obtenção da blenda com PVA com expectativas de melhorias nas propriedades mecânicas em relação ao TPS puro. Empregou-se neste estudo, somente o amido industrial.

As curvas obtidas com o processamento (torque versus tempo) encontram-se no Anexo II. Houve um ambos os casos, uma tendência de aumento no torque de estabilização com o aumento do conteúdo de PVA na blenda.

3.3.1 - Caracterização do PVA e a influência do plasticizante glicerol no PVA.

Foram obtidas curvas DSC do PVA e do $PVA_{plasticizado}$ com 30% de glicerol. A Figura 38 apresenta estas curvas juntamente com os difratogramas de r-x das referidas amostras.

Através das curvas de DSC verifica-se que o PVA apresentou uma Tg ($Tg_{PVA)}$ de aproximadamente 60°C e um pico de fusão cujo máximo deu-se em torno de 190°C. Entretanto, que este pico é bastante alargado e há um desvio da

linha base em torno 125°C. Este resultado sugere que há uma distribuição heterogênea de tamanhos e de perfeição de cristais.

Com a plasticização, há a formação de um pico endotérmico bem definido cujo máximo encontra-se em torno de 150°C, seguido por um pico principal de fusão em aproximadamente 200°C. Este pico em 150°C pode estar associado à saída de voláteis do plasticizante glicerol. Quando se observa as curvas de termogravimetria (TG e DTG) do plasticizante e dos PVA (Figura 39) nota-se que próximo a esta temperatura, há o início de perda de massa na amostra de glicerol coincidente com o máximo do pico em 150°C na curva de DSC. Outro efeito observado ainda através das curvas TG e DTG, é que, a amostra de $PVA_{plasticizado}$ apresentou duas etapas principais de perda de massa: uma em ~300°C e outra em ~360°C enquanto que a amostra de PVA original apresentou apenas uma etapa principal de degradação cuja temperatura máxima foi em torno de 360°C. Outros processos degradativos para o PVA e $PVA_{plasticizado}$ podem ser verificados nas temperaturas de 590 ^{o}C (PVA) e 215°C e 460 ^{o}C ($PVA_{plasticizado}$). Tudorachi e colaboradores (TUDORACHI et al., 2000) trabalharam com um PVA 88% hidrolisado e verificaram que, em atmosfera oxidativa, este PVA apresentou 5 processos de degradação térmica nas temperaturas de 150°C, 250°C, 300°C, 350°C e 400°C sendo que nestas duas últimas temperaturas, houveram as maiores perdas de massa.

A plasticização do PVA com glicerol influenciou também a cristalização do PVA. Um ligeiro deslocamento do pico de fusão em relação ao PVA original (Figura 38) indica que houve a formação de cristais que se fundem a temperaturas mais altas (a 200°C).

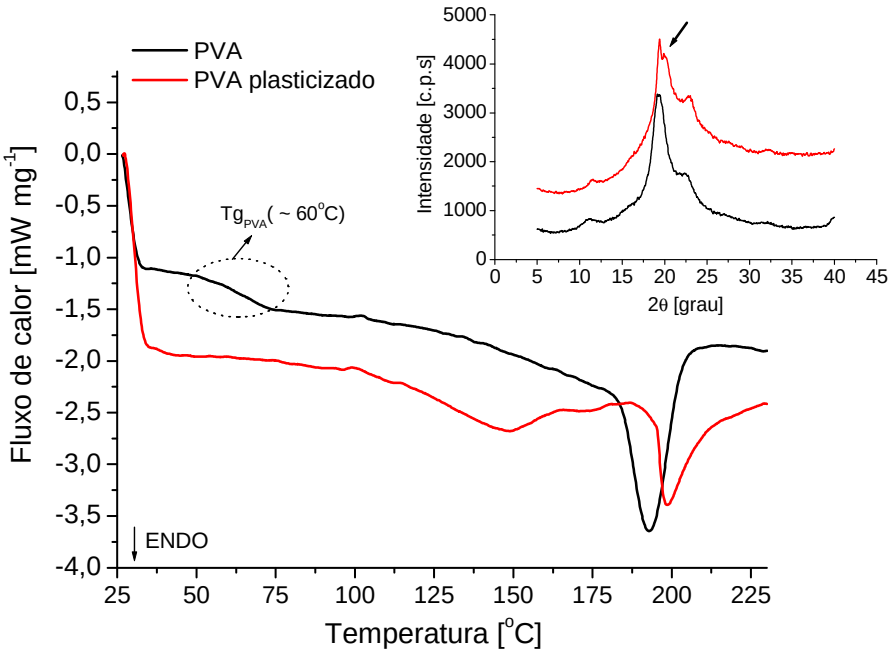


Figura 38 – Curvas DSC (primeira varredura; atmosfera N_2, 20 mL min^{-1}; razão de aquecimento:10°C min^{-1}; porta amostra hermético; massa ~ 5 mg) e difratogramas de r-x para amostra de PVA (original) e $PVA_{plasticizado}$.

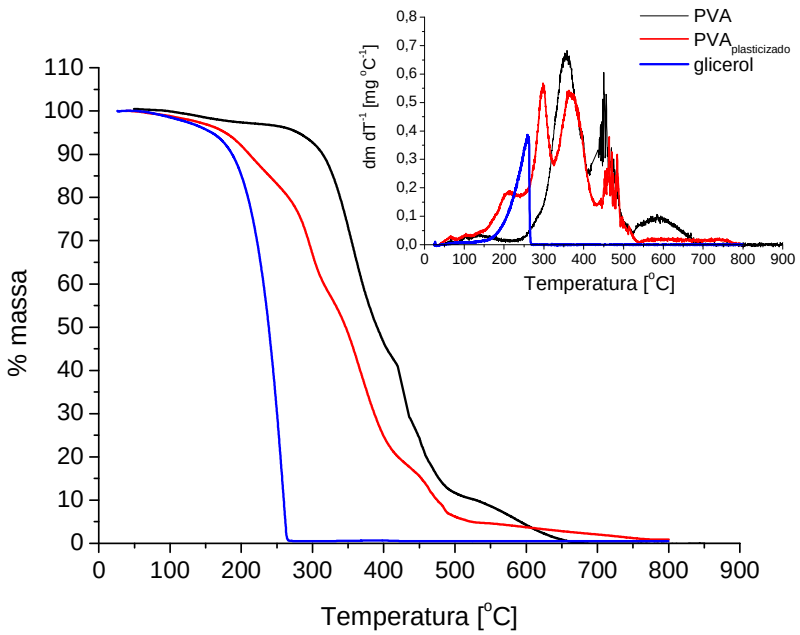


Figura 39 – Curvas TG e DTG para o PVA original, $PVA_{plasticizado}$ e glicerol. (atmosfera: N_2, fluxo de 20 mL min^{-1}, razão de aquecimento: 10°C min^{-1}

Os difratogramas de r-x das amostras são também apresentados na Figura 38. Foi calculado o índice de cristalinidade adotando-se o pico em 2θ~19,4^o tomando-se a sua altura relativa à altura total do difratograma nesta região de 2θ (ASSENDER e WINDLE, 1998). Os valores foram de 80% e 45% para o PVA e $PVA_{plasticizado}$ respectivamente. Conforme assinalado na figura, com a plasticização do PVA, surge um pico mais definido em 2θ ~20,2^o inexistente ou não definido na amostra de PVA original. Observa-se que há um ligeiro deslocamento do difratograma do $PVA_{plasticizado}$ em relação ao PVA original para valores de 2θ maiores. Isto indica que o processamento do PVA com glicerol acarretou em uma redução nas dimensões da célula cristalina do PVA e este empacotamento foi interpretado como sendo uma melhoria da perfeição dos cristais de PVA o que corrobora com o deslocamento da temperatura de fusão para valores maiores como verificado na Figura 38.

A temperatura de transição vítrea do $PVA_{plasticizado,}$ foi investigada através da técnica de DMA pois por DSC não foi possível a sua determinação. A Figura 40 apresenta as curvas de tan δ e do log E' (valores de E' em MPa) para esta amostra. Para o PVA original não foi possível a realização deste ensaio, pois o filme formado apenas por termoprensagem apresentou-se extremamente quebradiço, impossibilitando este tipo de análise. Mas, segundo a literatura (CENDOYA et al., 2001), o PVA apresenta três tipos de relaxações de cadeias: α (Tg) à 60°C; β à -3 ^{o}C e à -70°C correspondendo respectivamente a movimentos de longos segmentos de cadeia, movimentos de grupos laterais ao redor da cadeia principal e à presença de água. Esta última relaxação é conhecida como "pico da água".

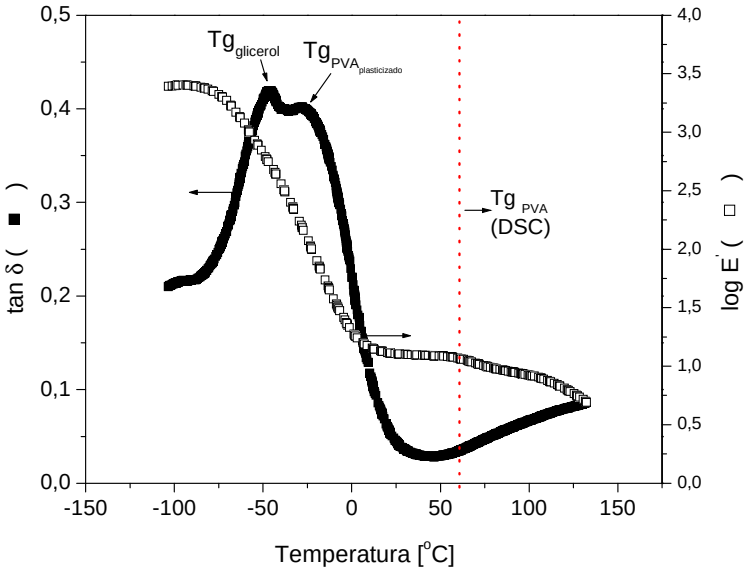


Figura 40 - tan δ e log do módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para o $PVA_{plasticizado}$ (valores de E' em MPa). Linha vermelha pontilhada indica a temperatura de transição vítrea do PVA original determinada via DSC.

Como pode ser observado através da Figura 40, a introdução de 30% de glicerol ao PVA acarreta em uma diminuição da Tg do PVA em cerca de 90°C demonstrando que o glicerol é um potencial plasticizante para o PVA. A Tg do $PVA_{plasticizado}$ foi de aproximadamente -30°C.

Com os resultados acima discutidos, tem-se que o efeito do glicerol na morfologia do PVA (puro) é bastante complexa e merece ser melhor investigada. O resultado principal é que pode haver uma competição do entre o TPS e o PVA, durante o processo de plasticização pelo glicerol.

3.3.2 - Morfologia e cristalinidade das blendas.

As micrografias de MEV do PVA, $PVA_{plasticizado}$, dos TPS industrial e da blenda TPS30% industrial /PVA20% (com e sem látex) podem ser vista na Figura 41. O processamento do PVA com o plasticizante possibilitou a formação de uma

fase contínua. O TPS30% industrial e as blendas apresentaram de forma geral uma superfície homogênea, mas a adição de látex comprometeu esta característica tornando-as mais rugosas.

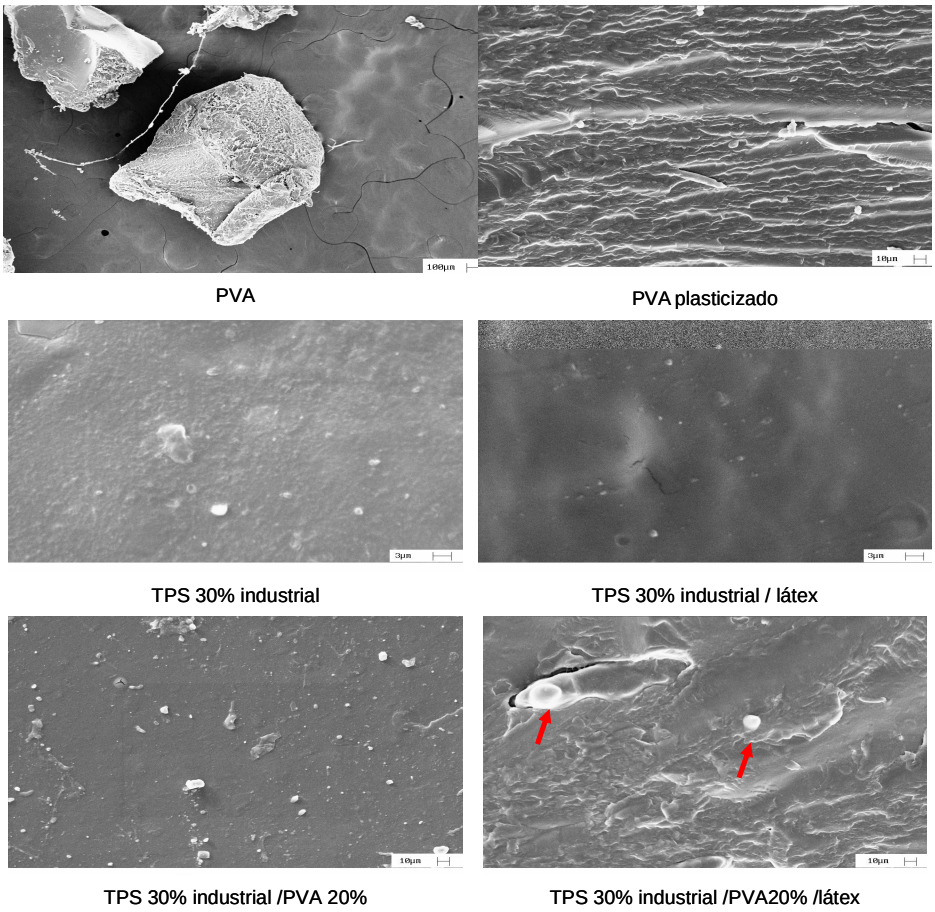


Figura 41 – Micrografias de MEV (fratura frágil) para amostras de PVA, TPS30% industriale blendas contendo 20% de PVA (com ou sem látex). Setas em vermelho indicam a presença de partículas de látex.

Para a blenda TPS30% industrial/PVA20%/látex podem ser visualizadas partículas de látex indicando uma separação de fases entre o látex e os demais componentes da blenda. Este resultado foi similar ao encontrado por Carvalho et al. (CARVALHO et al., 2003) para a blenda amido termoplástico de milho/látex de borracha natural.

Os filmes obtidos foram transparentes, mas a presença de látex acarretou em uma coloração amarelada nos filmes correspondentes (Figura 42).

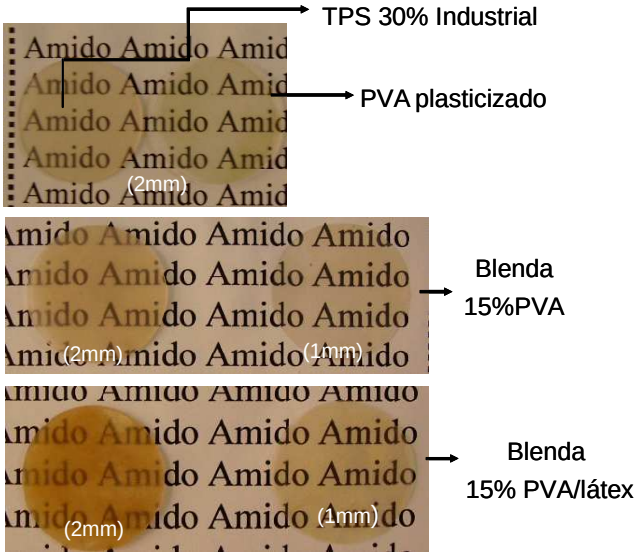


Figura 42 – Filmes de TPS30% industrial, $PVA_{plasticizado}$ e das blendas (15% de PVA) na presença ou não de látex. (espessuras assinaladas na figura).

O perfil dos difratogramas de r-x para as amostras (blendas nas composições extremas-5% e 20% de PVA) é apresentado na Figura 43.

Como pode ser observado tanto o PVA (plasticizado ou não) como os TPS, apresentam um pico de difração em de 2θ~19,6^o o que pode estar acarretando em uma sobreposição de efeitos. No caso específico de TPS, este pico corresponde à cristalinidade tipo-V_H. Observa-se que para a composição 20% de PVA, tanto na presença ou não de látex, há um alargamento deste pico como conseqüência da introdução de PVA. Nota-se ainda que a cristalinidade tipo-B (2θ~16,8^o) dos TPS30% industrial tende a desaparecer com a introdução de PVA. Quantitativamente, os valores de ambas as cristalinidades (tipo-B e tipo-V_H) para os TPS são fornecidos na Tabela 15.

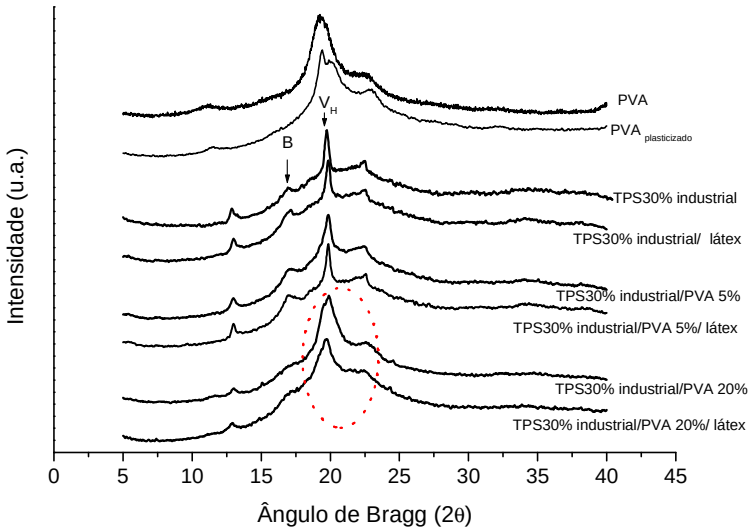


Figura 43 – Difratogramas de r-x para amostras de PVA, TPS30% industrial e blendas (5% e 20% de PVA). Destaque para a região de 2θ mais influenciada pela presença de PVA. (após condicionamento: u.r = 53%; 25 ± 2°C).

Tabela 15- Índices de cristalinidades (referentes à fase amido) para TPS30% industrial e blendas TPS30% industrial /PVA (com e sem látex).

Amostra	tipo-VH (2θ ~19,6o)	tipo-B (2θ ~16,8o)
TPS30% industrial	0,29	0,08
TPS30% industrial/ látex	0,24	0,08
TPS industrial/PVA 5%	0,27	0,03
TPS industrial/PVA 5%/ látex	0,25	0,03
TPS industrial/PVA 20%	0,25	n.d
TPS industrial/PVA 20%/ látex	0,17	n.d

n.d. – não detectado

Através da Tabela 15 os efeitos dos dois componentes introduzidos ao TPS30% industrial (látex e PVA) podem ser observados. Nota-se que a adição de látex ao TPS30% industrial diminui a cristalinidade tipo-V_H, enquanto a tipo-B permanecer praticamente inalterada. Aditivamente, a introdução de PVA contribui para a redução da cristalinidade tipo-V_H e também influencia na cristalinidade

tipo-B, reduzindo-as. A redução na cristalinidade tipo-V_H pelo látex e PVA pode ser devida ao fato de que o glicerol pode interagir com os constituintes polares do látex (proteínas) e com o PVA, (conforme verificado no item 3.3.1 -) tornando-se menos disponível para a complexação com a amilose a qual gera estruturas cristalinas tipo-V_H. A redução na cristalinidade tipo-B indica que o PVA está interagindo com as moléculas de amilopectina, impedindo sua recristalização em estruturas tipo-B.

3.3.3 - Absorção de água das blendas contendo PVA

A Figura 44 mostra os efeitos da adição de látex e/ou PVA ao TPS30% industrial sobre a absorção de água.

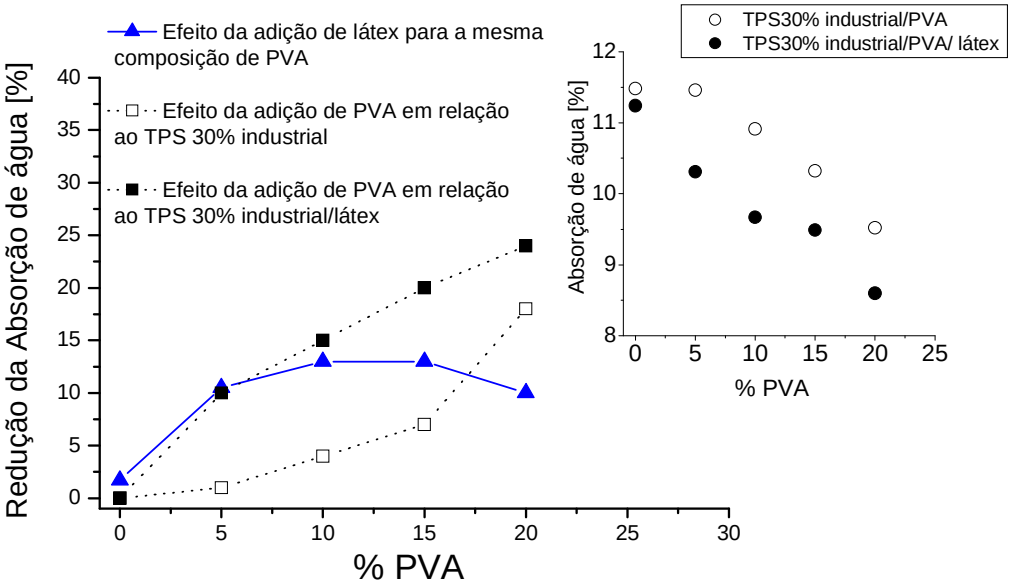


Figura 44 – Efeitos da adição de látex e/ou PVA na redução de absorção de água nas blendas TPS30% industrial / PVA.

Pode-se observar que o PVA diminui o caráter hidrofílico em relação aos TPS 30% industrial e o látex, combinado com o PVA (independentemente da composição) acarretou uma redução da absorção de água em cerca de 12% da absorção de água em relação às respectivas blendas TPS 30% industrial / PVA.

O látex de borracha natural é composto por partículas apolares de poli(isopreno), que é a borracha natural, embebidas em uma solução contendo proteínas (polares). Estas proteínas seriam os compatibilizantes interfaciais entre o amido e da borracha natural (CARVALHO et al., 2003). Esta interação com os grupos hidrofóbicos da borracha natural acarretam em uma redução do caráter hidrofílico do TPS 30% industrial. O PVA por sua vez, por ser parcialmente hidrolisado, apresenta em sua estrutura grupos acetatos de natureza menos polar que a do PVA totalmente hidrolisado (MARTEN, 1985; ARANHA e LUCAS, 2001) acarretando também em uma diminuição do caráter hidrofílico da blenda.

3.3.4 - Avaliação das interações presentes nas blendas

A técnica de FTIR é uma importante ferramenta para a investigação sobre a composição de blendas e as possíveis interações nelas existentes. A Figura 45 mostra os espectros de FTIR para o TPS 30% industrial e as blendas com PVA e/ou látex.

Para os dois tipos de TPS são observadas as principais bandas nos seus respectivos números de onda: 3400 cm^{-1}- vibrações do grupo –OH; 2935 cm^{-1} – vibrações dos grupos $–CH_2$. O conjunto de picos na região de 1384 a 1450 cm^{-1}são relativos a grupos $–CH_2$ em $–CH_2OH$ e vibrações em 1115 a 1008 cm^{-1} são devidas aos grupos C-O-C. A principal diferença verificada entre o TPS30% industrial e o TPS 30% industrial/látex está na largura da banda –OH em 3400 cm^{-1}. Para o TPS contendo látex houve um alargamento desta banda indicando que houve modificações das forças intermoleculares (ligações de hidrogênio) no sistema TPS/glicerol com a introdução de látex.

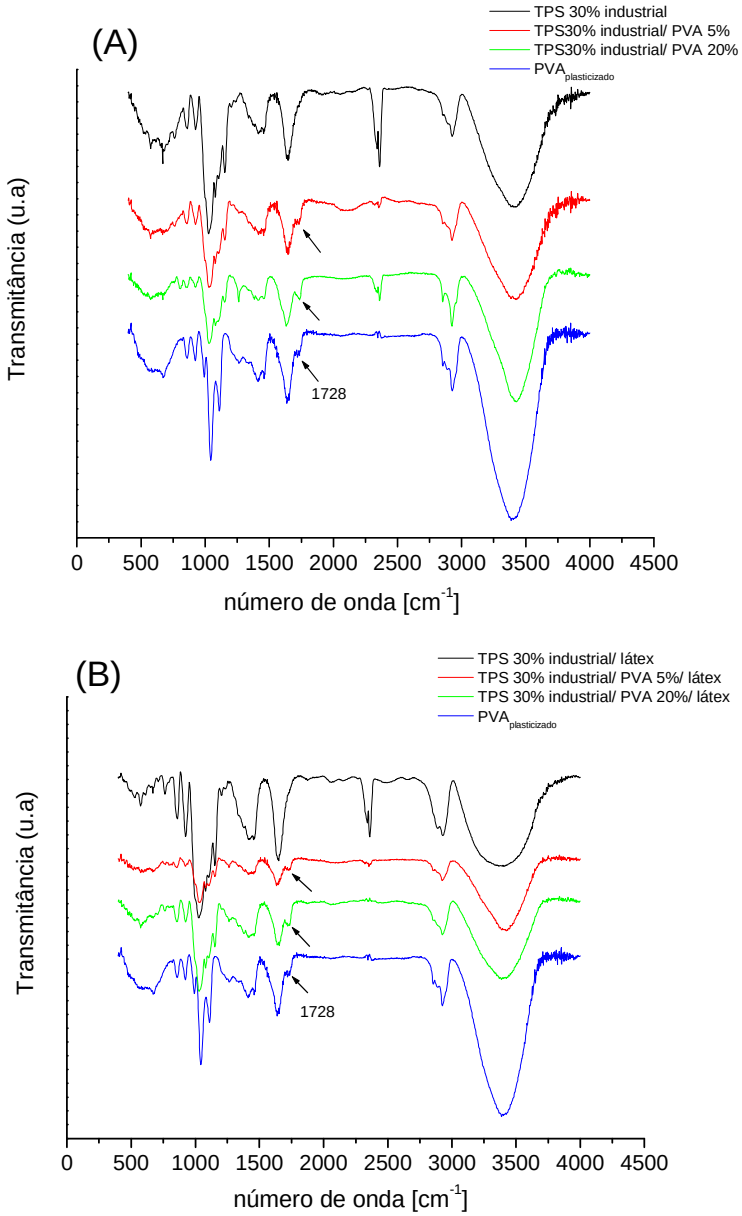


Figura 45 – Espectros de FTIR para TPS30% industrial e blendas com PVA (5% e 20%), sem (A) ou com látex (B).

Os principais picos relativos ao PVA $_{plasticizado}$ podem ser identificados como: 3400 cm^{-1} e 2940 cm^{-1} relativos a vibrações dos grupos –OH e $–CH_2$ respectivamente, vibrações do grupos $–CH_2$ em $–CH_2OH$ aparecem como um conjunto de picos em 1249 a 1420 cm^{-1}; e picos em 1145 e 1095 cm^{-1} são devido a vibrações dos grupos C-O-C. Quando se compara a banda dos grupos –OH dos TPS e do PVA, verifica-se que há um estreitamento desta banda para a amostra

de PVA indicando que as ligações de hidrogênio são de natureza diferente das ligações de hidrogênio encontradas no TPS. Nesta tendência, observa-se que as blendas apresentam um estreitamento de suas bandas relativas aos grupos OH principalmente para a amostra que não contém látex. Assim, as ligações de hidrogênio estão sendo modificadas com a introdução do PVA ao TPS30% industrial o que provavelmente por está refletindo em uma redução da absorção de água (3.3.3 -) .

Para a amostra de $PVA_{plasticizado}$, observa-se a presença de um pico em torno de 1728 cm^{-1} o qual foi atribuído a vibrações de C=O, dos grupos acetatos já que o PVA utilizado era parcialmente hidrolisado. Este mesmo pico aparece nas blendas (conforme assinalado na Figura 45), e vai aumentando de intensidade na medida em que se aumenta o conteúdo de PVA. Ele está ausente em ambos os tipos de TPS confirmando assim a efetividade da mistura.

3.3.5 - Comportamento térmico-dinâmico mecânico e mecânico das blendas

A Figura 46 apresenta o comportamento térmico-dinâmico mecânico para o TPS 30% industrial e TPS 30% industrial/látex.

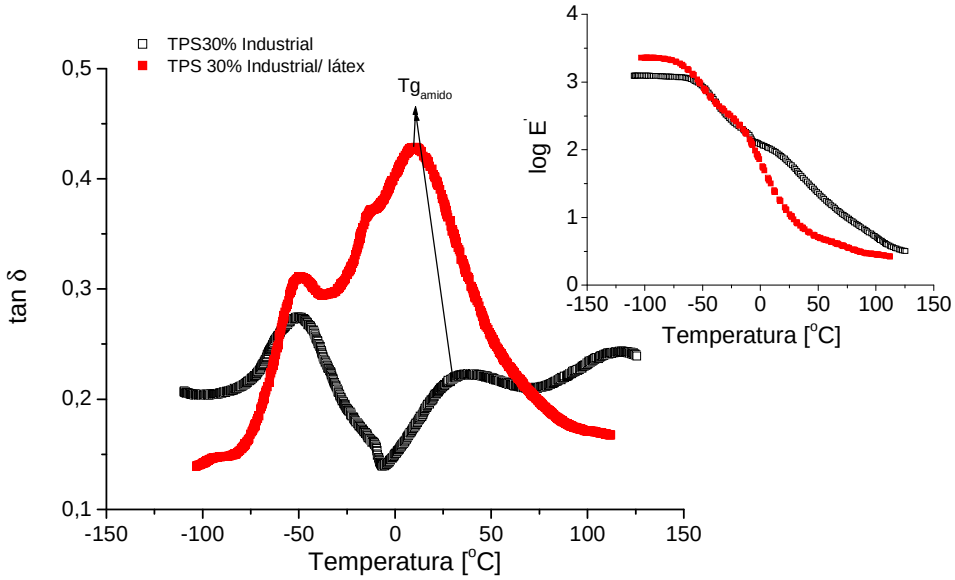


Figura 46 - Curvas tan δ e log E'*versus* temperatura para o TPS30% industrial e TPS30% industrial/látex. (valores de E' em MPa).

A adição de látex ao TPS acarretou em uma diminuição da Tg_{amido} em cerca de 25°C em relação ao TPS30% industrial e promoveu um alargamento do pico em tan δ com a presença de um ombro em torno de –15°C. Isto sugere uma heterogeneidade da fase amorfa do TPS30% industrial/látex devido à introdução do látex e que este também contribui para a plasticização do amido gerando TPS com maior flexibilidade. Observa-se que para temperaturas maiores que -45°C o módulo E' do TPS contendo látex é inferior ao do TPS sem látex. Segundo Martins, Visconte e Nunes (MARTINS, VISCONTE e NUNES, 2002) o látex apresenta a transição α (Tg) nesta mesma região de temperatura acarretando, portanto, a redução do módulo de armazenamento como verificado. Esta transição situa-se na mesma região da $Tg_{glicerol}$ impossibilitando a sua identificação individualizada. Estes menores valores de E' também se justificam

pela menor cristalinidade dos TPS30% industrial/látex em relação ao TPS 30% industrial (Tabela 15).

Para o caso das blendas o comportamento é mostrado na Figura 47. As blendas que não contêm látex, a partir da composição 15% de PVA, mostraram o surgimento de uma nova transição na temperatura de aproximadamente -25°C próxima à Tg do PVA plasticizado. Esta transição foi considerada com sendo relativa à fase rica em PVA, indicando que houve um certo grau de imiscililidade entre o TPS e o PVA quando o conteúdo deste último é aumentado.

Para as blendas com látex, está transição também é manifestada já a partir da composição 5% de PVA. Este resultado mostra a incompatibilidade entre os componentes das blendas. Entretanto, pode-se observar que os picos relativos à fase PVA apresentam uma tendência de deslocamento em direção a temperaturas maiores e mais próximas à fase amido. Para a composição 20% de PVA, o pico em tan δ da fase amido é mais alargado e há a presença de um ombro o qual também está presente na curva do TPS30% industrial/látex. Entretato, simultaneamente, a fase PVA não é mais tão nítida, havendo a possibilidade de que houve a incorporação desta fase na fase amido, hipótese este reforçada pelo deslocamento da fase PVA também verificado para as demais composições. Isto indicaria um maior grau de miscibilidade entre os componentes e que o látex poderia estar favorecendo esta miscibilidade.

Os menores valores do módulo de armazenamento para as blendas TPS30% industrial/látex, podem ser decorrência da menor cristalinidade apresentada por estes tipos de blendas. (Tabela 15)

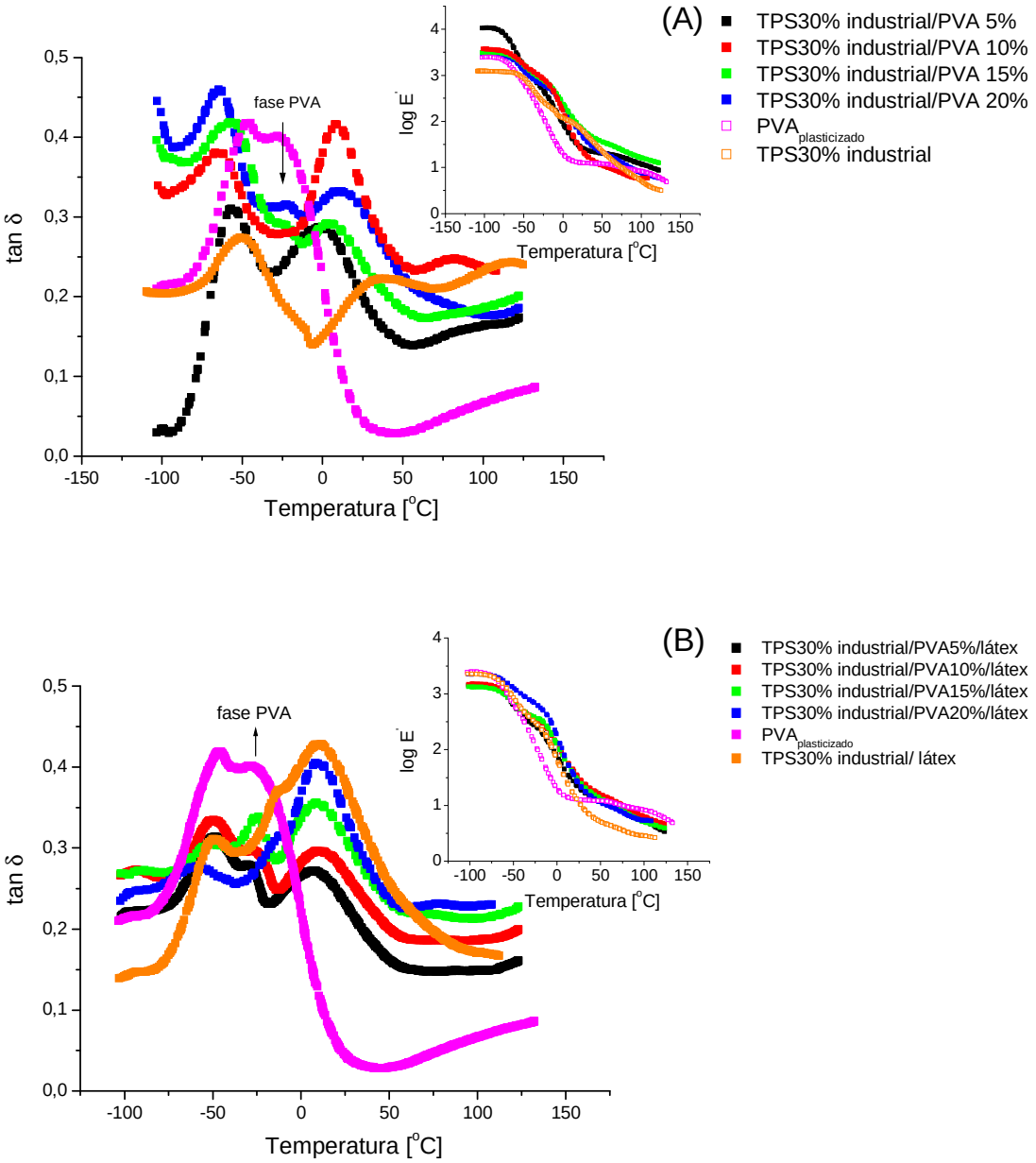


Figura 47 - Curvas tan δ e log E' *versus* temperatura para as blendas contendo (A) ou não (B) látex (valores de E' em MPa), TPS, e $PVA_{plasticizado}$.

Com relação à fase amido, obteve-se o seguinte comportamento em relação à sua Tg (Tg_{amido}).

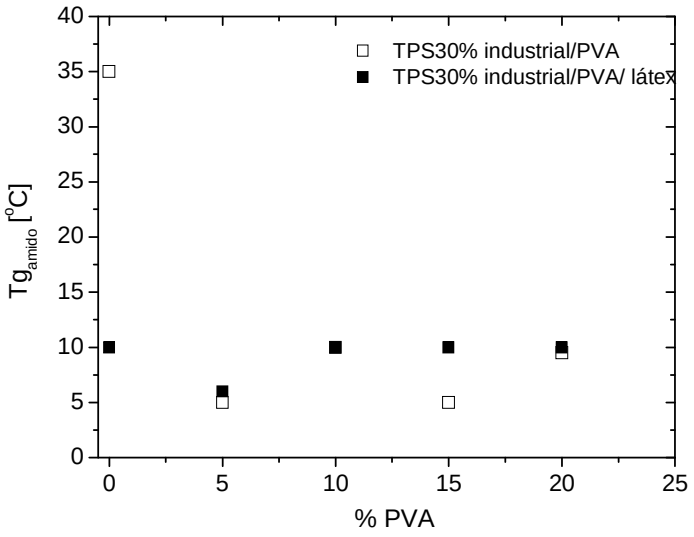


Figura 48 – Tg_{amido} em função do conteúdo de PVA.

Houve uma redução efetiva da Tg_{amido} (diminuição em torno de 25°C) somente para as blendas que não contêm látex indicando um certo grau de miscibilidade nesta composição. Mas esta diminuição foi independente do aumento de PVA na blenda. Nota-se que a introdução de látex ao TPS acarreta em uma considerável redução da Tg_{amido}. Para as blendas contendo látex a Tg_{amido} foi invariável com a introdução de PVA ao TPS indicando a imiscibilidade do sitema.

A influência do PVA no desempenho mecânicos dos TPS foi fortemente dependente da presença de látex na blenda. A Figura 49 mostra o comportamento global das blendas. As curvas de tensão versus alongamento encontram-se no Anexo III.

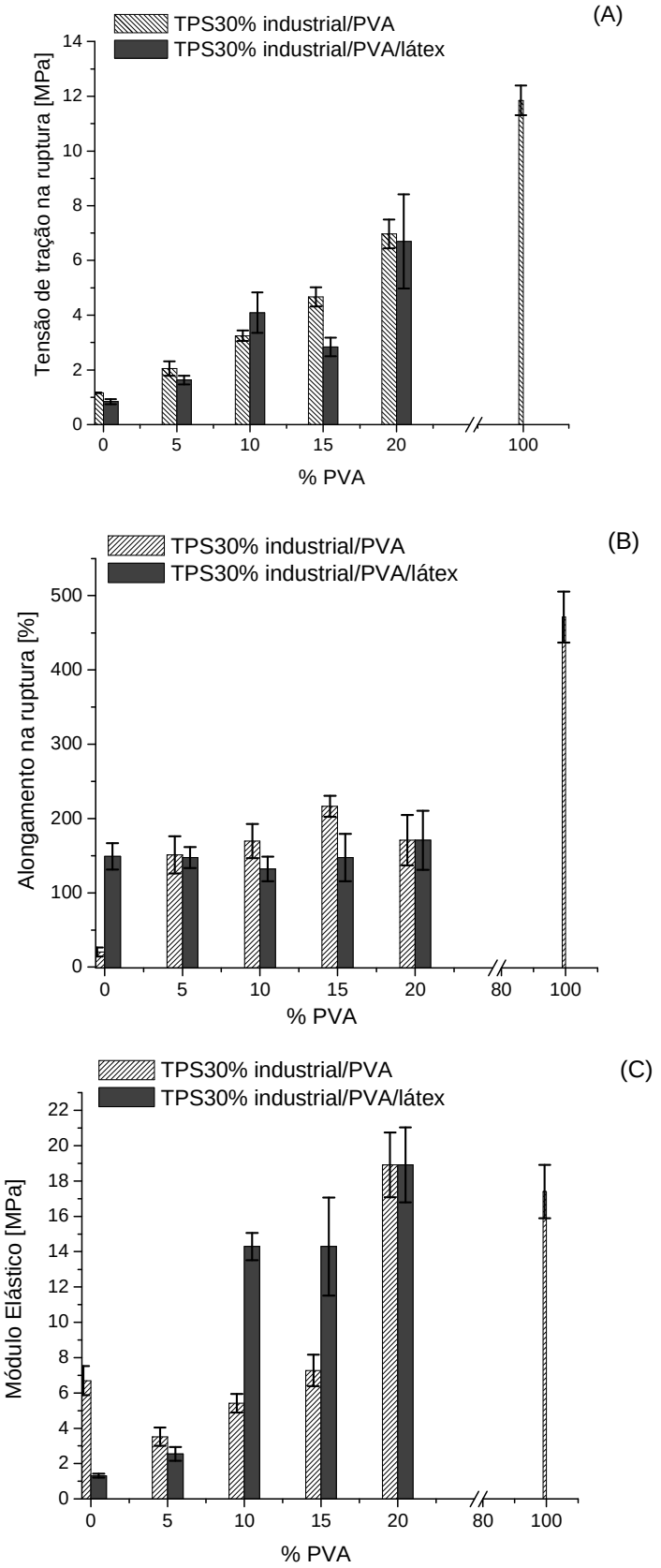


Figura 49 - Propriedades mecânicas (ensaio de tração) das blendas: (A) tensão de tração na ruptura; (B) alongamento na ruptura e (C) módulo elástico.

Através da Figura 49 podem ser verificados efeitos específicos em relação à introdução de látex ao TPS30% industrial, introdução de PVA e introdução de látex ao sistema TPS30% industrial/PVA.

Primeiramente, observa-se que a introdução de látex ao TPS30% industrial gera um aumento em cerca de 400% no alongamento. Por conseqüência há a uma queda considerável do módulo elástico (75%) associada também a uma diminuição na tensão de tração na ruptura (queda de 28%). Este efeito corrobora com os dados de DMA (Figura 46) os quais revelaram que o látex está atuando como um plasticizante para o amido.

Para as blendas sem látex, o efeito mais predominante do PVA foi na propriedade de alongamento na ruptura. A introdução de 5% de PVA ao TPS30% industrial acarretou um aumento em cerca de 412% no alongamento na ruptura, efeito este, que, quantitativamente foi muito similar à introdução única de látex ao TPS30% industrial. Este efeito foi independente do aumento do conteúdo de PVA na blenda. Por outro lado, o módulo elástico e a tensão de tração ruptura para as blendas contendo PVA nas composições ≤ 15% de PVA, foram menores em relação ao do TPS30% industrial. Desta forma, a introdução de PVA gerou materiais extremamente flexíveis e fracos. Entretanto, este efeito foi compensado quando se aumentou a concentração de PVA para 20%, onde obteve-se um aumento efetivo do módulo elástico (265%) e da tensão de tração na ruptura (500%) em relação ao TPS30% industrial.

Quando se tem a presença de PVA e látex junto com o TPS30% industrial (blendas TPS30% industrial/látex), o látex inibe o efeito do PVA em gerar materiais mais flexíveis. Há uma tendência de aumento na tensão de tração na

ruptura o que acarreta em um aumento do módulo elástico em toda faixa de composição de PVA estudada. Para a composição 20% de PVA, houve um aumento de 1330% no módulo elástico em relação ao TPS30% industrial/látex. Relativamente, em relação ao TPS30% industrial. este aumento foi de 236%.

Os resultados descritos acima indicam que o látex é capaz de interagir não só com o TPS, mas também com o PVA (provavelmente via ligações de hidrogênio) ou mesmo pode estar atuando como um agente acoplante entre o TPS e o PVA. O deslocamento da fase PVA referido anteriormente (Figura 47), reforça uma maior miscibilidade entre o TPS e o PVA com a introdução de látex. Mas uma investigação mais detalhada desta interação se faz necessário.

Com relação à literatura, não foi possível uma comparação direta entre os resultados de desempenho mecânico devido às muitas variações encontradas na forma de processamento, tipo de amido, plasticizante, grau de hidrólise do PVA, formulações e uso de outros aditivos. A Tabela 16 apresenta alguns destes resultados para outros materiais que mais se aproximaram dos deste estudo.

Tabela 16 – Propriedades mecânicas de materiais à base de TPS/PVA

Amido/glicerol/PVA	100/30/100	100/30/10	70/30/20
Tipo de amido	milho	milho	mandioca
Grau de hidrólise PVA	99%	95,5%-96,5%	88%-89%
Processamento	casting	casting/extrusão	estado fundido
Tensão de tração na ruptura	9,0 MPa	2,7 MPa	7,0 MPa
Alongamento na ruptura	86,0%	145,0%	170,0%
Módulo elástico	---	---	18,9MPa
Norma e umidade relativa	ASTM D421 53%	--- 50%	ASTM D638 53%
Referência	PARK et al., 2005	Mao et al., 2002	Presente trabalho

Nota-se que, apesar das diferenças, os resultados encontrados se aproximaram de outros materiais similares descritos na literatura.

3.3.6 - Conclusões sobre a introdução de látex e PVA ao TPS30% industrial

O látex atua como um plasticizante para o TPS reduzindo consideravelmente a Tg_{amido} (diminuição em torno de 25°C) o que, por conseqüência, gera materiais extremamente fracos e flexíveis. A adição de PVA ao TPS30% industrial, só favorece o aumento nas propriedades mecânicas para composições acima de 15% de PVA. Nesta composição e para composições menores que 15% de PVA, obtém-se um aumento consideravelmente o alongamento na ruptura dos TPS30% industrial à custas de redução do módulo elástico e da tensão de tração na ruptura. O látex impede o aumento no alongamento o que por conseqüência gera TPS mais resistentes. Os resultados das análises de DMA e do comportamento mecânico sugerem que o látex pode

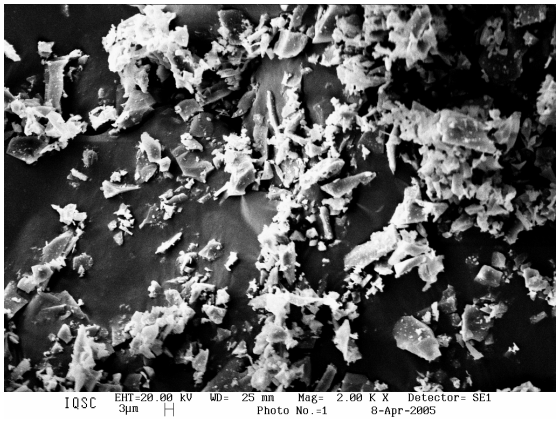
estar compatibilizando as interações entre o TPS e o PVA. O mecanismo no qual este processo ocorre não foi bem compreendido.

3.4 - Compósitos de TPS com carbeto de silício (SiC) e alumina (Al_2O_3)

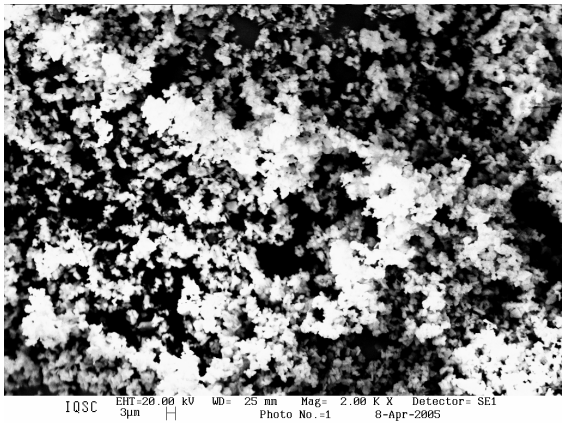
Nesta etapa do trabalho estudou-se a utilização de dois tipos distintos de partículas como reforço para TPS obtidos a partir do amido industrial. Novamente, a composição do plasticizante glicerol manteve-se em 30% em relação à massa seca de amido e o conteúdo de partícula foi de 20% (g/g) também em relação à massa seca de amido. Entretanto, os filmes foram obtidos por gelatinização, secagem e termoprensagem e não a partir do estado fundido como nos casos anteriores (itens 2.2.1 - e 2.3.2 -). Adotou-se esta metodologia, pois as partículas empregadas são de natureza abrasiva o que poderia danificar o equipamento Haake.

3.4.1 - Caracterizações dos compósitos

A Figura 50 mostra as fotomicrografias de MEV do SiC e do Al_2O_3.



SiC

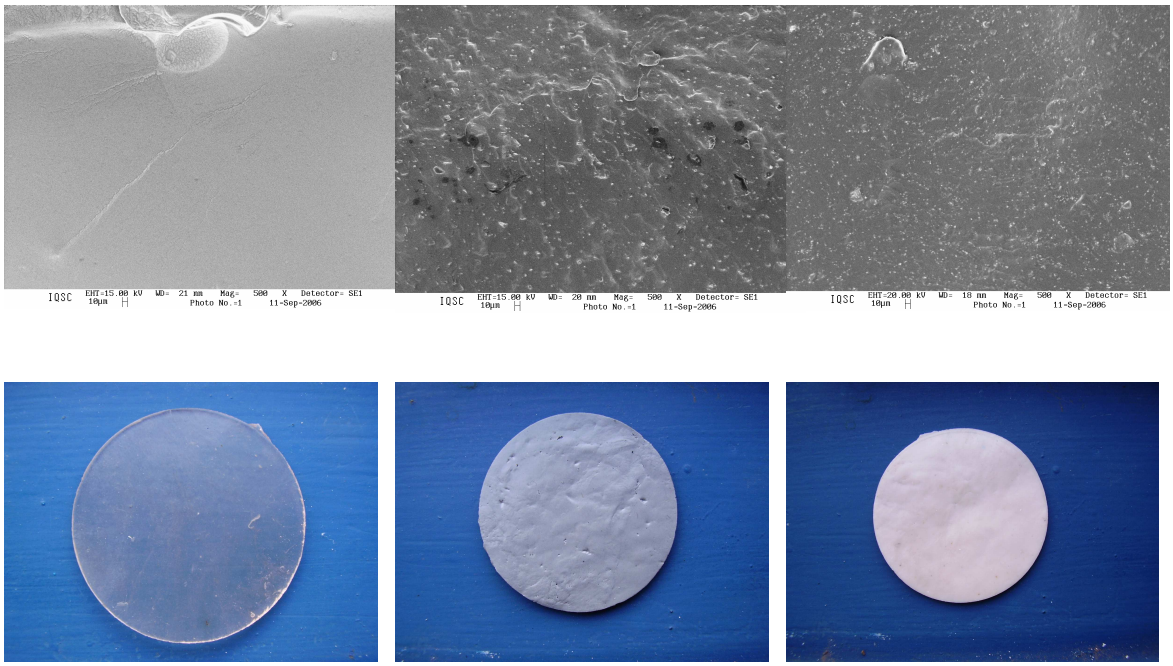


Al_2O_3

Figura 50 - Fotomicrografias de MEV (obtida diretamente na forma de pó) para o SiC e Al_2O_3.

Pode-se observar que o tamanho médio das partículas foi de 9,5 µm e 3,4 µm para SiC e Al_2O_3 respectivamente.

As fotomicrografias e o aspecto visual dos compósitos resultantes assim como a matriz são apresentados na Figura 51. Pelas fotomicrografias, pode-se observar que a matriz TPS apresentou uma superfície bastante homogênea e os compósitos resultantes apresentaram uma boa dispersão na fase matriz e uma boa adesão, pois vazios não foram identificados na superfície após a fratura frágil. O filme da matriz foi bastante transparente enquanto que os compósitos apresentaram colorações características de suas respectivas partículas. Os filmes foram de fácil processamento e moldagem sem haver o esfoliamento das partículas.



TPS30% industrial | TPS30% industrial /SiC | TPS30% industrial /Al_2O_3

Figura 51 – Fotomicrogafias de MEV (acima) e aspecto visual do TPS30% industrial e seus compósitos com SiC e Al_2O_3.

Os materiais foram caracterizados por FTIR com o objetivo de se verificar algum tipo de modificação e/ou interação entre os componentes. A Figura 52

mostra os espectros obtidos e as principais bandas do TPS com a sua correspondente contribuição.

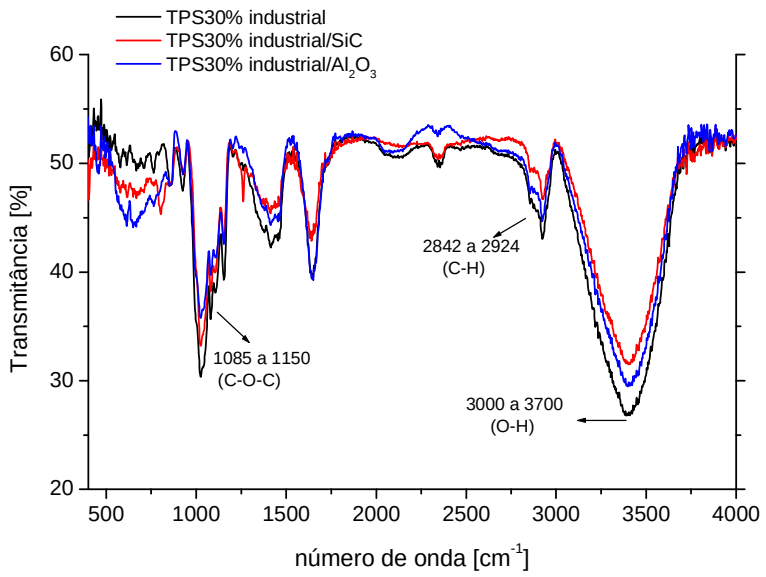


Figura 52 - Espectros de FTIR para a matriz TPS30% industrial e os compósitos com SiC e Al_2O_3

Pode-se observar que não houve modificações consideráveis nos espectros obtidos. Houve apenas um ligeiro estreitamento da banda característica das hidroxilas (3000 a 3700 cm^{-1}) o que sugere a ocorrência de diferentes níveis de interações intermoleculares no TPS tipo ligações de hidrogênio.

A interação com as partículas minerais pode se dar em função dos seguintes aspectos. No caso do SiC, sua superfície apresenta SiO_2, (YEH e WAN, 1994). A superfície de partículas de óxidos apresenta, geralmente, grupos O-H, na forma –[M-O-H]. Neste caso, M, pode ser Si ou Al. Isto se deve à reação da superfície com a H_2O (BRINKES e SCHERER, 1990). Existe apenas um pH onde a superfície apresenta-se na forma “neutra” de –[M-O-H]. Este pH é conhecido como ponto de carga zero (pcz). Nesta forma a superfície pode sofrer protonação/desprotonação, de acordo com o pH do meio. Para pH mais ácido que pcz, a superfície adquire excesso de carga (σ) positiva na superfície. Em pH mais

alcalinos que pcz, a superfície adquire excesso de carga negativa. Isto pode ser descrito pelas reações esquemáticas abaixo:

$$–[M\text{-}O\text{-}H] + OH^- \leftrightarrow –[M\text{-}O^-] + H_2O \quad \text{(acima de pcz, } \sigma<0\text{) [reação (a)]}$$

$$–[M\text{-}O\text{-}H] + H_3O^+ \leftrightarrow –[M\text{-}OH_2^+] + H_2O \quad \text{(abaixo de pcz, } \sigma>0\text{) [reação (b)]}$$

Cada material possui seu pcz característico. Os valores de pcz para SiC e Al_2O_3, são 2,2 (YEH e WAN, 1994) e 9,2 (HALTER, 1999) respectivamente.

A presença de grupamentos –[M-O-H] na superfície das partículas possibilitaria a formação de ligações de hidrogênio com as hidroxilas presentes na superfície do TPS durante a preparação dos mesmos, conforme ilustra a Figura 53. A literatura mostra que silanóis podem reagir com grupos hidroxilas de fibras celulósicas (cuja estrutura química é muito similar a do amido) formando compostos poli(siloxanos) (BLENDZKI e GASSAN, 1999). Estes efeitos durante a preparação seriam refletidos na estrutura final dos compósitos.

Durante a preparação do TPS com SiC ou Al_2O_3 verificou-se que a solução apresentou um pH igual a 6. Nesta condição, observa-se que o SiC encontra-se acima de seu pcz nessa solução portanto, de acordo com a reação (a), deveria apresentar uma carga negativa em sua superfície. Entretanto, em pH 6, a concentração de OH^- no meio é muito baixa e pode ser insuficiente para promover a remoção de H nos sítios superficiais de todas as partículas em suspensão. A maioria das partículas de SiC estaria com seus sítios superficiais sem reagir, o que possibilitaria uma interação mais efetiva com o TPS. O mesmo é válido para a Al_2O_3, que está abaixo de seu pcz e, portanto, segundo a reação (b), a superfície da Al_2O_3 deveria estar carregada positivamente.

Com estas considerações, tanto para SiC como para Al_2O_3, nas quantidades empregadas e no pH de preparação, seriam desprezíveis os efeitos de carga superficial, permitindo a interpretação de acordo com a Figura 53.

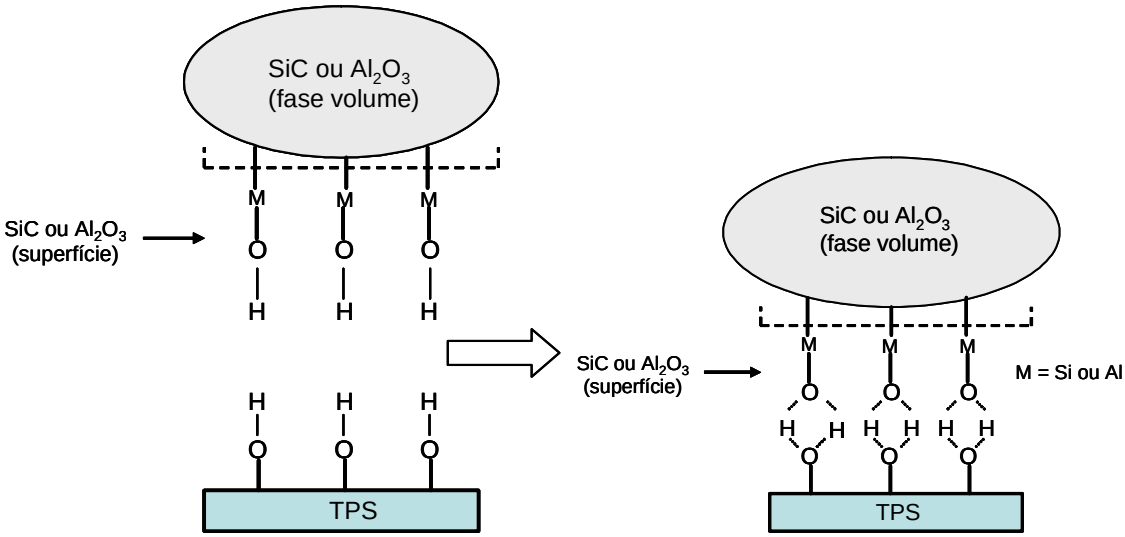


Figura 53 – Esquema ilustrativo da formação de ligações de hidrogênio entre o TPS e a superfície do SiC (oxidada) e Al_2O_3.

Possíveis influências na estabilidade térmica da matriz devido a adição SiC e Al_2O_3 foram verificadas através da técnica de termogravimetria (TG) (Figura 54).

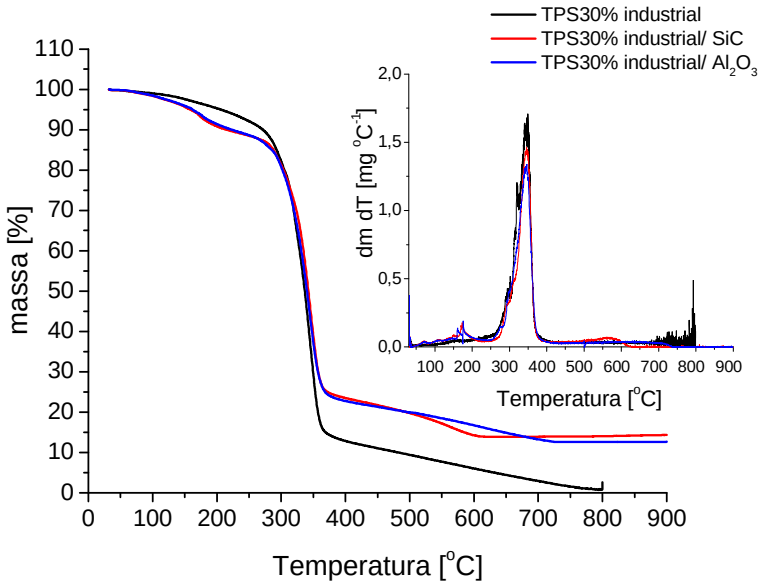


Figura 54 - Curvas TG e DTG para a matriz TPS30% industrial e seus compósitos com SiC e Al_2O_3.

Pode-se observar que a matriz TPS apresenta basicamente dois eventos térmicos: o primeiro na região de 100°C a 220°C, relacionado à saída de água e voláteis. O segundo evento, o qual inicia-se em torno de 260°C, relacionado à etapa principal de degradação do TPS. Para os compósitos, podem também ser visualizados basicamente dois eventos. O primeiro na faixa de 100°C a 200°C atribuído, a saída de umidade e voláteis e o segundo evento, também atribuído à degradação térmica TPS. Não houve modificações na temperatura de degradação térmica do TPS sugerindo que as cargas empregadas não afetaram a estabilidade térmica do TPS.

Devido às limitações da faixa de temperatura de trabalho do equipamento utilizado, não foi possível degradar totalmente os compósitos. Por isto pode-se observar o alto teor de resíduo (~20%) na temperatura próxima a 400°C para os compósitos. Este resíduo constitui as partículas as quais apresentam temperaturas de degradação maiores que 2000°C. Carvalho, Curvelo e Agnelli (CARVALHO, CURVELO, AGNELLI, 2001) também observaram que compósitos com TPS obtidos pela introdução de caulim, não influenciaram na temperatura de decomposição térmica e que houve uma massa residual semelhante ao conteúdo de caulim nas amostras.

Com relação à cristalinidade dos materiais a Figura 55 apresenta os difratogramas de raios-x para as amostras

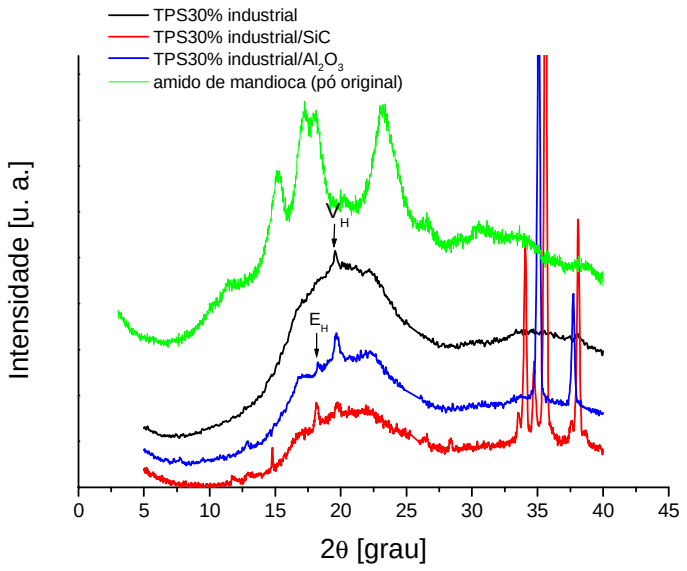


Figura 55 - Difratogramas de raio-x para o amido de mandioca industrial, seu TPS30% industrial e os compósitos TPS30% industrial/SiC e TPS30% industrial/Al_2O_3.

Pode-se observar através da Figura 55 que o processo de gelatinização do amido de mandioca foi efetivo e há a mudança do padrão de difração para um perfil característico de amido termoplástico. Houve a presença de estruturas tipo-V_H e, para o caso específico dos compósitos houve o aparecimento de estruturas tipo-E_H (2θ~18.2^o). Este tipo de estrutura aparece quando a umidade é baixa, evidenciando assim um efeito redutor de umidade devido à introdução das partículas. Nota-se ainda, que em $2\theta > 30^o$ surgem picos de difração devido à cada tipo de carga em específico e não foram avaliados.

A Figura 56 apresenta os valores do índice de cristalinidade tipo-V_H e a quantidade máxima de água absorvida após a saturação em ambiente de 53% de umidade relativa e 25±2°C.

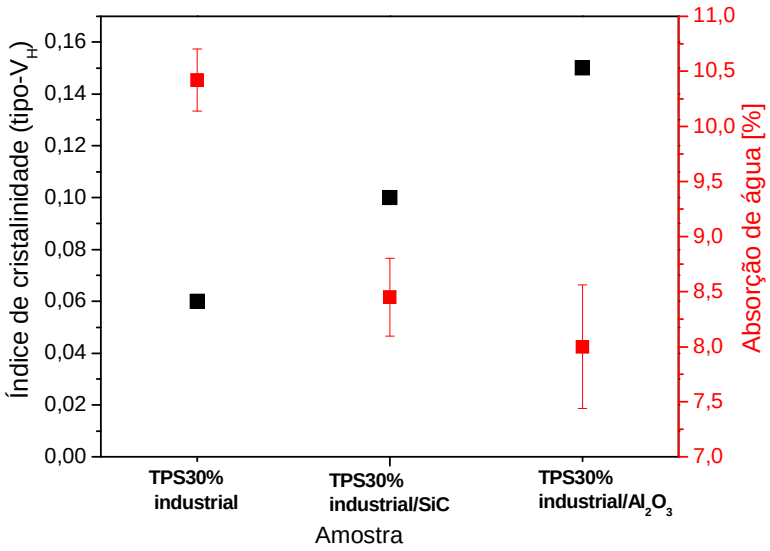


Figura 56 - Índice de cristalinidade (tipo-V_H) e absorção de água após saturação (ambiente com umidade relativa de 53%) para a matriz TPS30% industrial e dos compósitos TPS30% industrial/SiC e TPS30% industrial/Al_2O_3.

Pelo exame da figura pode-se observar que a introdução das partículas acarreta no aumento da cristalinidade, efeito este mais pronunciado para os compósitos TPS30% industrial/Al_2O_3. Em conseqüência, foi verificada uma redução relativa ao TPS30% industrial, de até 23% para este compósito e de 19% para TPS30% industrial/SiC , na absorção de água. Logo, as partículas introduzidas foram eficazes no aumento da resistência à absorção de água ao TPS. Este fato justifica o aparecimento de estruturas tipo E_H visualizadas na Figura 55.

O comportamento térmico-dinâmico-mecânico da matriz e dos compósitos é apresentado na Figura 57.

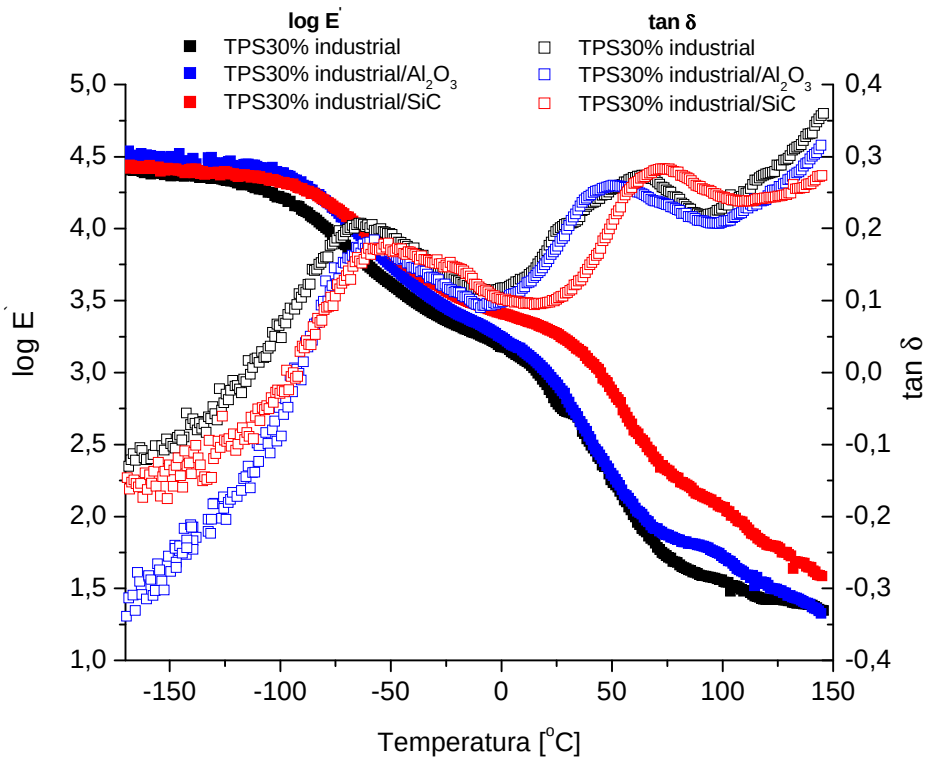


Figura 57 - Curvas de log E' (E' em MPa) e de tan δ em função da temperatura para o TPS30% industrial e os compósitos com Al_2O_3 e SiC.

O módulo de armazenamento para o compósito com SiC foi mais elevado em basicamente toda a faixa de temperatura estudada. As curvas de tan δ revelam a presença de duas transições correspondentes à $Tg_{glicerol}$ (~ - 60°C) e à Tg_{amido} a qual foi função do tipo de material. Os valores das temperaturas de transição vítrea das amostras foram: 60°C para o TPS30% industrial, 50°C para TPS30% industrial/Al_2O_3 e 75°C para TPS30% industrial/SiC. Observa-se que o SiC diminui a mobilidade das cadeias de amido tornando-o um sistema mais rígido. A Al_2O_3, apesar de apresentar um material de mais alta cristalinidade e mais hidrofóbico, (Figura 56) acarretou em um efeito adicional de plasticização do TPS tornando-o mais flexível. Esta maior flexibilidade pode ter favorecido a rápida recristalização da amilose em estruturas tipo-V_H para os compósitos com Al_2O_3 conforme de mostrado da Figura 56.

As curvas típicas do comportamento mecânico dos materiais frente ao ensaio de tração, são apresentadas na Figura 58 (o conjunto completo de curvas encontram-se no Anexo IV) e o comportamento mecânico global é apresentado na Figura 59.

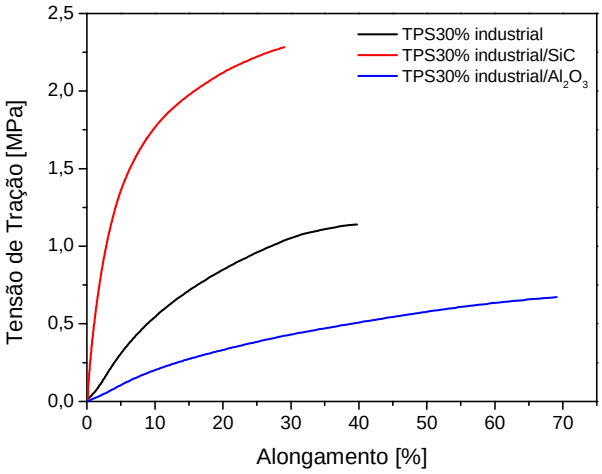


Figura 58 - Curvas típicas apresentadas pela matriz e os compósitos com TPS30% industrial/SiC e TPS30% industrial/Al_2O_3 frente ao ensaio mecânico de resistência à tração.

Pode-se observar através das Figura 58 e Figura 59 que a adição de SiC proporcionou o maior aumento nos valores de tensão de tração na ruptura e módulo elástico (aumento de 86% e 230% respectivamente) em relação ao TPS puro. Por outro lado, a introdução desta partícula reduziu em cerca de 22% o alongamento na ruptura. A introdução de Al_2O_3, acarretou em uma queda considerável no módulo elástico (70%) e na tensão na ruptura (40%). Entretanto favoreceu a propriedade de alongamento com aumento de 68% em relação ao valor registrado para TPS. Este último compósito apresentou-se como um material mais tenaz, sendo, provavelmente, capaz de absorver uma maior de energia (mais resistente a situações que envolvam ações de impacto) em relação

ao compósito TPS30% industrial/SiC. Este por sua mostrou-se mais resistente à ação de uma dada carga.

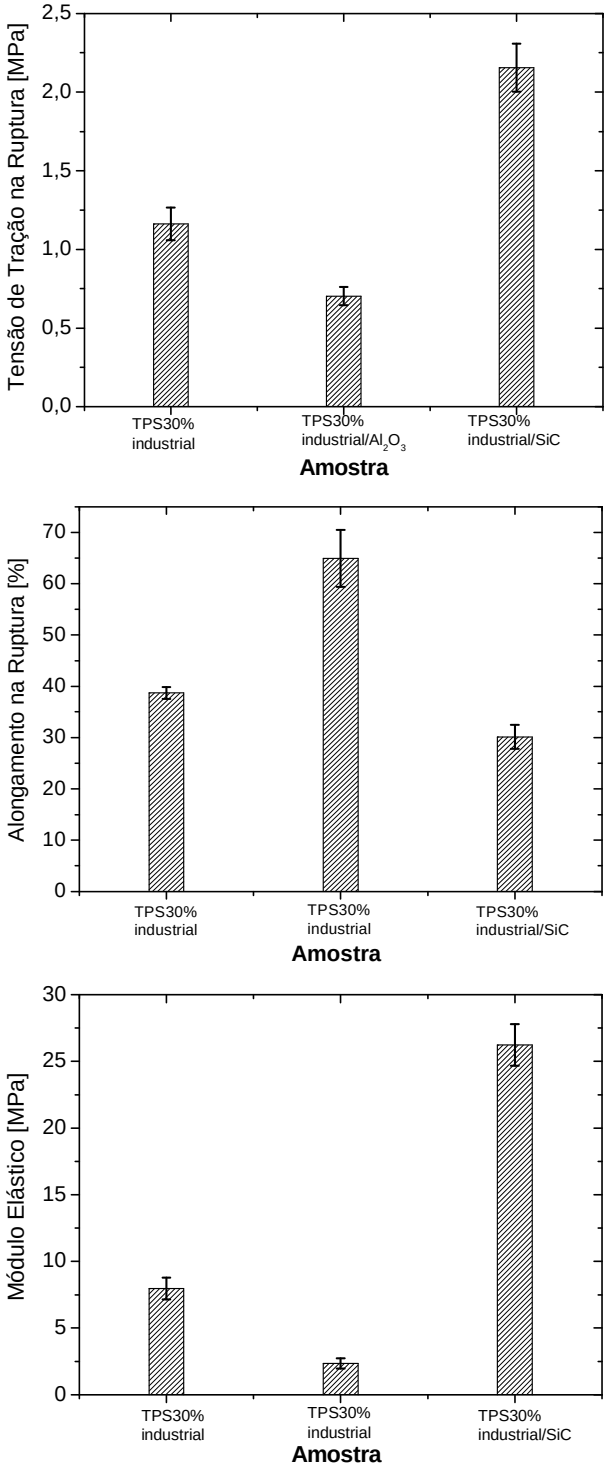


Figura 59 – Tensão de tração na ruptura; alongamento na ruptura e módulo elástico para TPS30% industrial e seus compósitos com carga mineral.

3.4.2 - Conclusões sobre os compósitos TPS30% industrial/Al_2O_3 e TPS30% industrial/SiC

O uso de reforços de origem inorgânica como o SiC e Al_2O_3 para amido termoplástico acarretou em efeitos distintos e contrários (em relação ao TPS30% industrial), dependendo do tipo de partícula usada. O SiC mostrou-se mais efetivo no aumento da resistência à tração, ocasionando um aumento no módulo elástico de 230%, mas às custas de uma redução do alongamento na ruptura em 22%. Para a Al_2O_3 houve um aumento de 68% no alongamento, mas uma redução em quase 70% do módulo elástico. Os dois tipos de reforço empregados acarretaram na redução do caráter hidrofílico do TPS30% industrial, sendo que, para esta propriedade, a Al_2O_3 mostrou-se mais efetiva. A introdução destes reforços ao TPS30% industrial não alterou a resistência térmica dos TPS.

3.5 - “Whiskers” de celulose a partir do resíduo da industrialização do amido de mandioca e seu emprego em matriz de amido termoplástico

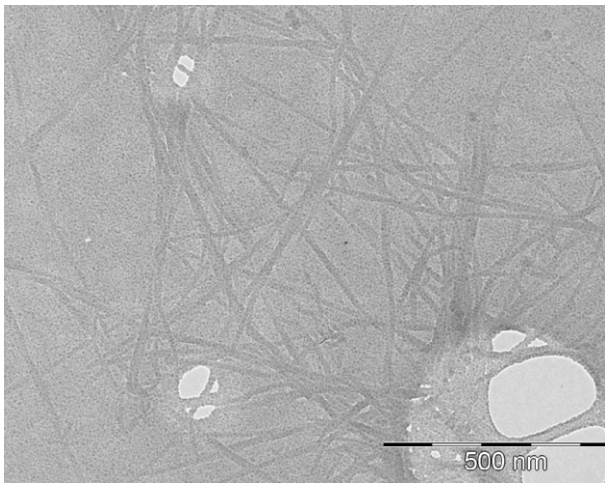
Nesta etapa do trabalho, serão apresentados os resultados de um estudo de obtenção de nanofibras de celulose a partir de um rejeito de um agro-produto e a sua viabilidade de emprego como reforço em matriz de amido termoplástico.

3.5.1 - Caracterização da suspensão de obtida.

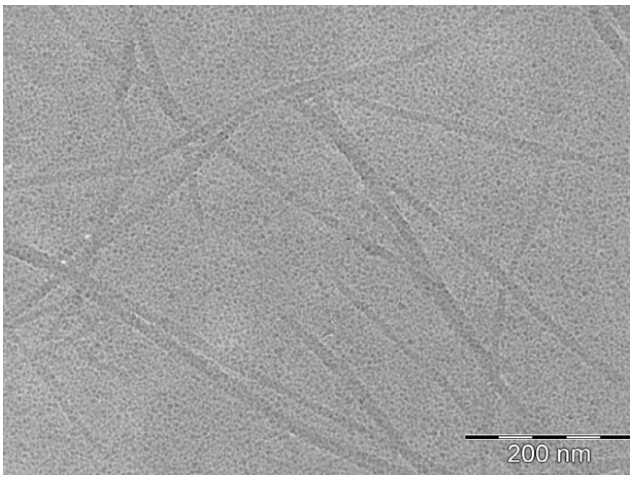
O processo de hidrólise ácida do resíduo resultou em uma suspensão que após a neutralização apresentou o aspecto físico mostrado na Figura 60. Observa-se que a mesma apresenta um aspecto coloidal. Com uma alíquota desta suspensão calculou-se o teor de sólidos totais a partir da secagem da mesma em estufa até peso constante. O valor encontrado foi de 27±0,5% (massa/volume). Entretanto, não se pôde considerar este valor como sendo a quantidade de “whiskers” presente na suspensão. O resíduo é um material que contém grande quantidade de amido impregnado (~82,5%) e 17,5% de fibras. Somente a partir das fibras celulósicas é que se pode obter os “whiskers”. A conversão destas fibras em “whiskers” não é total e é variável em função da fonte empregada (DUFRESNE, 2006). Não se tem registro na literatura de “whiskers” extraídos a partir de fibras de mandioca. Logo, também não foi possível realizar uma estimativa da concentração dos “whiskers” na suspensão. Para a incorporação no TPS30% industrial, trabalhou-se com o teor de sólidos totais da suspensão.

Figura 60 – Suspensão de “whiskers” obtida com a hidrólise ácida do resíduo de amido de mandioca.

A confirmação da presença das nanofibras na suspensão se deu através da análise de uma alíquota extremamente diluída da suspensão original a qual foi submetida à técnica de Microscopia de Transmissão. As fotomicrografias são apresentadas na Figura 61.



(A)



(B)

Figura 61 - Fotomicrografias de MET dos “whiskers”: (A) escala = 500 nm; (B) escala 200 nm.

Pode-se observar que houve êxito na obtenção dos “whiskers”. O diâmetro médio (D) e o comprimento médio (L) foram de 15 nm e 1500 nm respectivamente, resultando na razão comprimento – diâmetro (L/D) igual a 100. Comparando-se

com os dados da Tabela 6, os “whiskers” do resíduo apresentam características geométricas próximas a dos “whiskers” extraídos a partir da quitina e que també, apresentam alto valor de L/D.

Os “whiskers” constituem a parte cristalina da celulose. Os difratogramas de r-x antes e após a extração dos “whiskers” juntamente com o difratograma de uma celulose comercial altamente cristalina (Avicel) são apresentados na Figura 62. Para os “whiskers” uma alíquota da suspensão foi seca para a obtenção do difratograma.

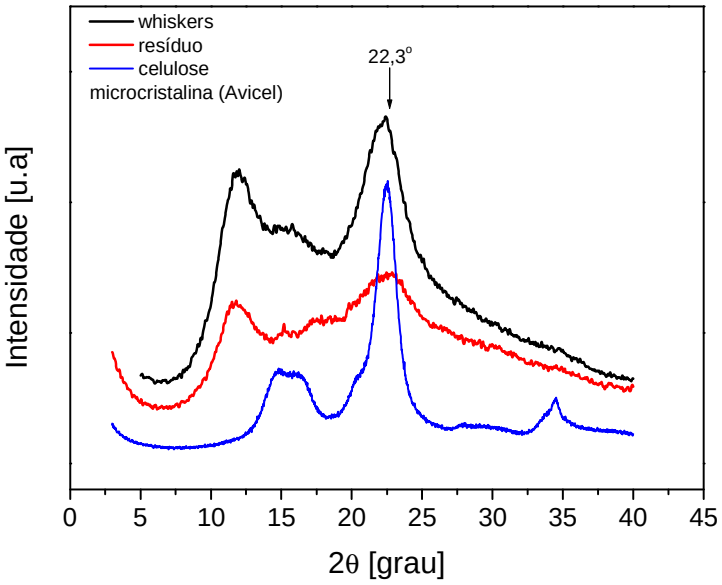


Figura 62 – Difratogramas de r-x do resíduo, “whiskers” e celulose microcristalina (Avicel).

A análise dos difratogramas revela que houve um estreitamento e aumento de intensidade no pico relativo à celulose em 2θ~22,3° em relação ao material original (resíduo). O perfil do difratograma dos “whiskers” apresenta uma tendência a assemelhar-se com o da celulose Avicel indicando que as nanofibras são um material mais cristalino em relação ao resíduo.

3.5.2 - "Whiskers" de resíduo como reforço ao TPS30% industrial - caracterização dos nanocompósitos.

Os nanocompósitos foram processados de forma similar ao TPS30% industrial. A Figura 63 apresenta as curvas de torque destes materiais.

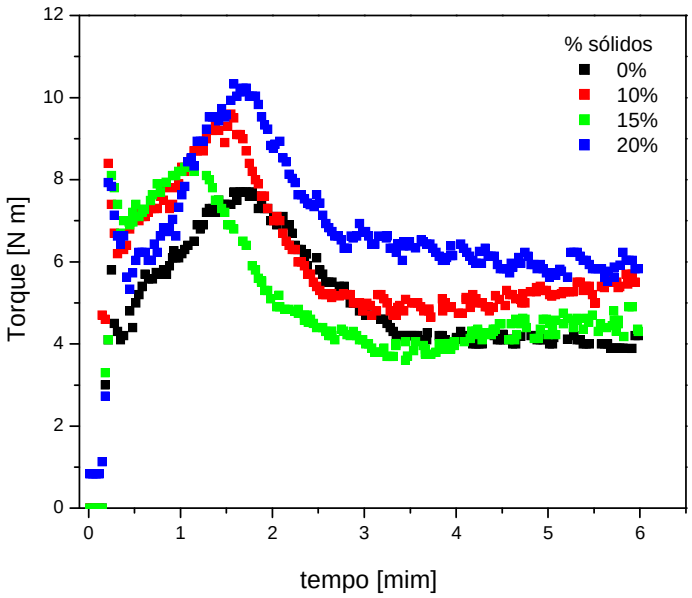
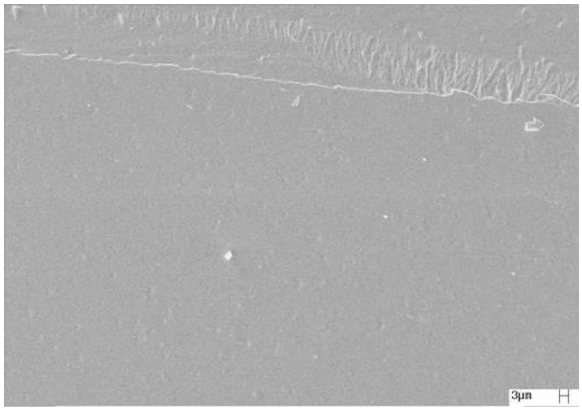


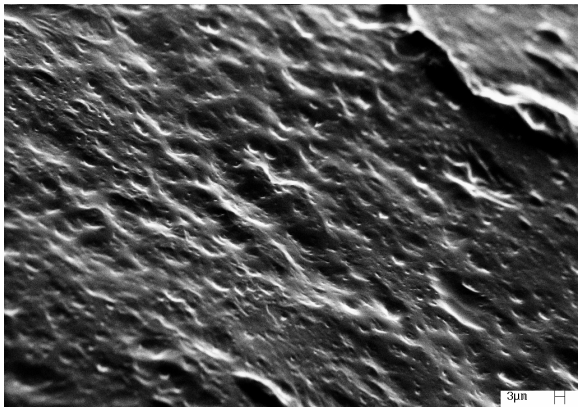
Figura 63 – Curvas de torque me função do tempo de mistura para os nanocompósitos de "whiskers".

Pode ser observado que com a introdução da suspensão houve um aumento proporcional em ambos os valores de torques de mistura e do torque de estabilização. Isto foi um indicativo de que o sistema tornou-se mais rígido em função da introdução da suspensão de "whiskers".

A morfologia da fratura frágil do filme sem os sólidos da suspensão e do nanocompósito pode ser visualizada através da Figura 64



TPS 30% industrial



TPS 30% industrial / sólidos 20%

Figura 64 – Micrografias de MEV para o TPS 30% industrial e o nanocompósito contendo 20% de sólidos.

Pode-se observar que o filme de TRPS30% industrial apresenta uma superfície homogênea enquanto que, para o nanocompósito pode-se identificar a presença de “pontos” e a presença nítida de uma rugosidade. Anglès e Dufresne (ANGLÈS e DUFRESNE, 2000) também observaram uma morfologia muito semelhante à apresentada na Figura 64 para nanocompósitos de amidos de milho ceroso plasticizado com glicerol obtidos por casting e “whiskers” de tunicina. A micrografia revela ainda que há uma boa dispersão da carga na matriz, mas segundo os mesmos autores, para este tipos de nanocompósito a boa dispersão só pode ser confirmada se houver um aumento efetivo das propriedades mecânicas.

A absorção máxima de água (após 10 dias de condicionamento em u.r de 53% à 25±2°C), juntamente com os índices de cristalinidade dos nanocompósitos são apresentados na Figura 65 (os difratogramas encontram-se no Anexo V).

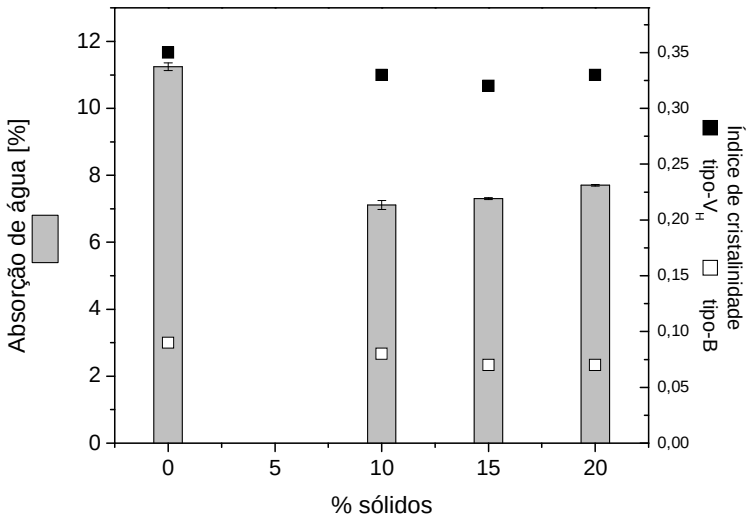


Figura 65 – Absorção máxima de água e índice de cristalinidade para os nanocompósitos.

A cristalinidade, de uma forma geral teve uma tendência à redução. Os efeitos em ambas propriedades foram independentes do conteúdo de sólidos presente no nanocompósito e não foram identificadas mudanças nos difratogramas dos nanocompósitos (Anexo V).

A análise do comportamento térmico-dinâmico-mecânico dos nanocompósitos (Figura 66) permite verificar que, de forma semelhante ao TPS30% industrial, houve a presença de duas transições relativas à fase glicerol (~ -60 ^{o}C) e amido. Observa-se que houve pouca influência na temperatura de ocorrência da transição relativa à fase amido (4.ºC para o nanocompósito contendo 20% de sólidos e 15°C para os demais nanocompósitos). Apenas um ligeiro deslocamento para temperaturas menores na composição 20% de sólidos, indicando que nesta situação, têm-se uma maior mobilidade das cadeias. Este comportamento não foi, a princípio, o esperado, pois com o aumento do conteúdo do reforço, esperar-se-ia uma maior rigidez do sistema. Uma justificativa para este comportamento pode estar relacionada ao fato da presença de amido no resíduo

a partir do qual se extraiu as nanofibras. O amido pode sofrer hidrólise ácida convertendo-se em açúcares. Como visto anteriormente (item 3.2.6 -) os açúcares podem plasticizar o amido. Desta forma, poder-se-ia ter um efeito adicional de plasticização visto que há um aumento da adição da suspensão com o aumento do conteúdo de sólido. Com este aumento, a proporção de açúcares no meio também aumenta. Nota-se que há uma tendência da composição 20% de sólidos em apresentar um módulo de armazenamento inferior ao das demais composições. A cristalinidade dos nanocompósitos foi praticamente a mesma (Figura 65) o que sugere que o efeito de plasticização adicional é mais predominante para a amostra contendo 20% de sólidos.

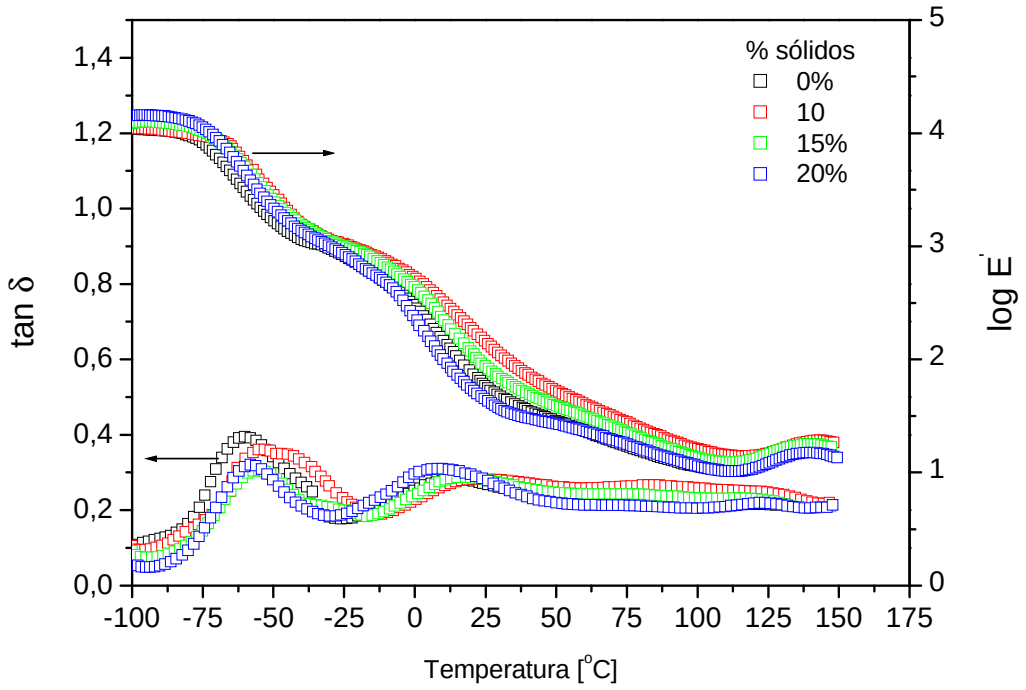


Figura 66 – tan δ e log E' (E'em MPa) dos nanocompósitos em função da temperatura.

O maior aumento no módulo de armazenamento observado foi para a composição contendo 10% de nanofibras (26%).

O comportamento mecânico dos nanocompósitos (após condicionamento em u.r = 53%) é apresentado na Figura 67. As curvas de tração x alongamento encontram-se no Anexo VI.

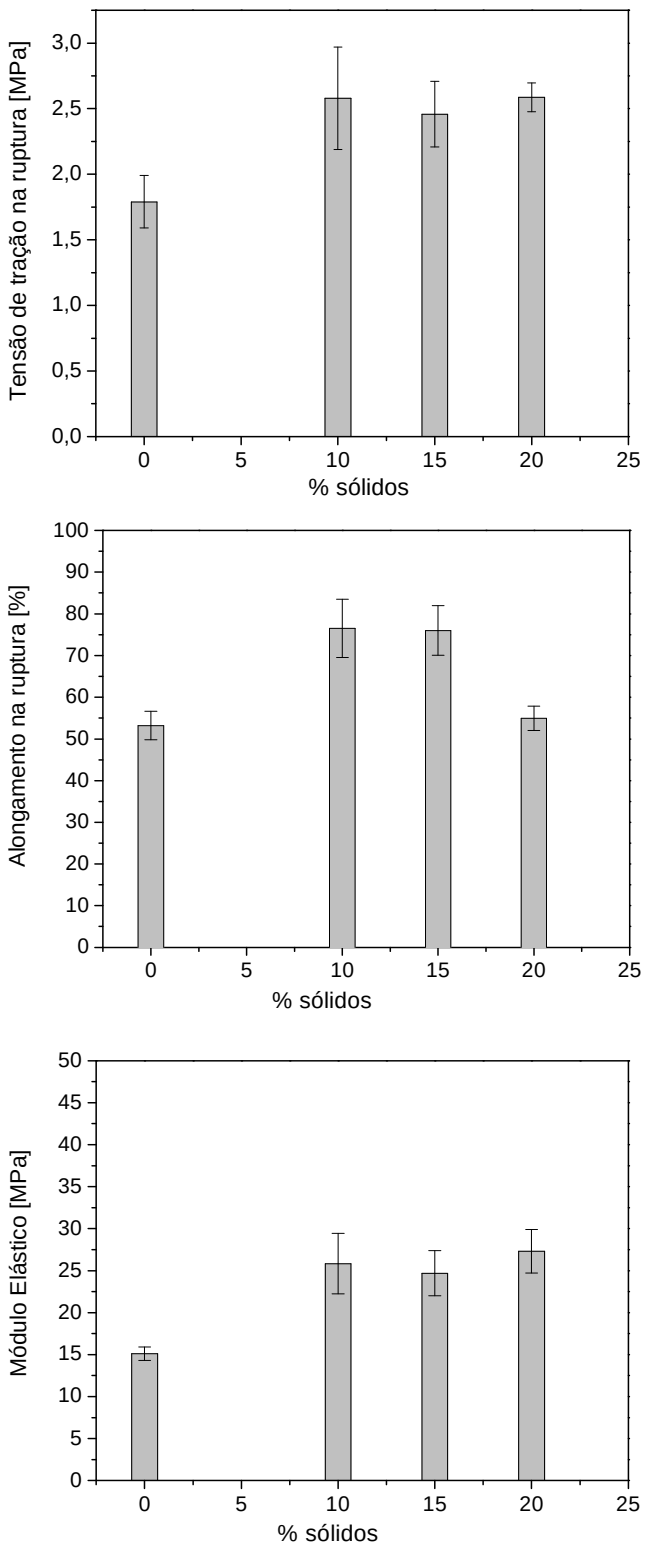


Figura 67 – Propriedades mecânicas (ensaios de tração, 25 ± 2°C) dos nanocompósitos em função do conteúdo de sólidos da suspensão de “whiskers” .

Pode-se observar que houve um aumento em todas as propriedades avaliadas. O módulo elástico aumentou em cerca de 84%, e o alongamento na

ruptura e a tensão de tração na ruptura aumentaram em até 42% e 44% respectivamente. Este aumento foi praticamente independente da concentração de sólidos no TPS.

Houve, entretanto, uma divergência entre os resultados previamente apresentados do comportamento térmico-dinânico-mecânico e o comportamento mecânico para a composição 20% de sólidos. De acordo com a Figura 66, esperar-se-ia o maior alongamento na ruptura para o nanocompósito com 20% de sólidos. Entretanto, o contrário foi observado. Anglés e Dufresne (ANGLÉS e DUFRESNE, 2001) também encontraram uma incoerência de resultados entre estas duas técnicas para o sistema amido ceroso/"whisker" de tunicina (obtido via casting). Segundos os autores, o ensaio de tração é menos sensível para detectar o efeito de reforço acarretado pelos "whiskers" porque o mesmo é capaz de destruir as interações entre o reforço e a matriz. Por DMA, isto não ocorre. Logo, a hipótese de que esteja ocorrendo uma plasticização adicional pelos açúcares oriundos da hidrólise ácida do amido presente no meio, parece ser a mais coerente enquanto que os ensaios de resistência à tração não foram conclusivos. De qualquer forma, o efeito de reforço das nanofibras podem ser vislumbradas através da Figura 66 especialmente para as composições 10% e 15% de sólidos da suspensão.

3.5.3 - Conclusões sobre os "whiskers" extraídos a partir das fibras contidos no resido e os nanocompósitos com TPS30% industrial obtidos

Foi possível a extração de nanofibras de celulose ("whiskers") a partir do resíduo da industrialização do amido de mandioca. As dimensões médias foram de 15 nm de diâmetro e 1500 nm de comprimento, obtendo-se um L/D próximo de

100 o qual constitui um dos maiores já relatados na literatura. O uso destas nanofibras como reforço ao TPS30% industrial, revelou ser limitado pela presença de açúcares decorrentes da hidrólise ácida do amido presente no resíduo. Os açúcares, através do efeito adicional de plasticização ao TPS, acabam por comprometer o reforço das nanofibras quando se adiciona uma fração maior da suspensão de “whiskers” (20% de sólidos). Um aumento de até 26% no módulo de armazenamento foi observado. Os ensaios de resistência à tração não se mostraram sensíveis para a caracterização do comportamento mecânico deste tipo de nanocompósitos. As nanofibras diminuíram consideravelmente a absorção de água dos TPS (redução de 34% da absorção).

CAPÍTULO 4

4 - CONCLUSÕES GERAIS

O estudo da obtenção de amidos termoplásticos (via estado fundido) a partir da mandioca e de seus derivados mostrou que, além dos já conhecidos TPS oriundos de amido purificado, foi possível a obtenção deste tipo de material a partir do estado bruto das fontes (raiz) e de resíduos gerados a partir da industrialização para a obtenção do amido. Como esperado, a constituição de cada material de partida influenciou especialmente na performance mecânica dos TPS resultantes: a presença de açúcares na raiz promoveu um efeito adicional considerável de plasticização gerando materiais frágeis, enquanto que as fibras presentes no resíduo acarretaram na geração de TPS extremamente rígidos. Em relação às estratégias adotadas para melhorias nas propriedades mecânicas e de resistência à absorção de água, as mesmas revelaram-se eficientes. Foi verificado que a adição de látex de borracha natural ao TPS pode promover um considerável aumento na flexibilidade dos filmes tornando-os fracos e com baixa resistência mecânica. Por outro lado, diminui o caráter hidrofílico do TPS. Foi constatado que o PVA, em composições menores ou iguais a 15%, é capaz de plasticizar o amido o que compromete a resistência tração (queda no módulo e tensão de tração na ruptura) dos filmes. Em contrapartida, os valores da propriedade de alongamento na ruptura é altamente favorecido. A resistência volta a ser favorecida com conteúdos de PVA maiores ou iguais a que 20%. O látex interage de forma efetiva com o PVA o que reflete em um desempenho

mecânico mais eficiente para TPS contendo PVA e látex. Estas interações não foram bem compreendidas.

O uso de reforços de origem inorgânica como a Al_2O_3 e o SiC promoveu a obtenção de um material mais tenaz e rígido, respectivamente. Ambas mostraram-se eficientes na redução do caráter hidrofílico do TPS. Foi possível a obtenção e aplicação em TPS de nanofibras (“whiskers”) extraídos a partir das fibras contidas no resíduo. As dimensões e morfologias dos “whiskers” foram coerentes com as de outros tipos de nanofibras já relatadas na literatura. Entretanto, devido à presença de grande quantidade de amido residual, a hidrólise do mesmo a açúcares (acarretada pelo processo ácido de extração), acabou por comprometer o efeito de reforço destas nanofibras ao TPS acarretando em um discreto aumento do módulo de armazenamento. Os ensaios de tração não se mostraram sensíveis para avaliar este efeito. Por outro lado, os “whiskers” se mostraram altamente eficientes na redução do caráter hidrofílico dos TPS (redução de 34% na absorção de água).

CAPÍTULO 5

5 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir do que foi desenvolvido neste trabalho, sugere-se como continuidade:

- preparação de blendas empregando-se o amido industrial de mandioca e o resíduo da sua industrialização.

- uso de uma combinação de plasticizantes e estudo da influência da mesma na performance final do TPS gerado.

- preparação de blendas de TPS raiz com outro polímero biodegradável o qual apresente uma baixa temperatura de fusão (ex. Ecoflex™)

- estudo das interações físicas entre o látex, o PVA e o TPS.

- estudo da influência da concentração dos reforços de origem inorgânica na performance final dos compósitos com TPS

- estudo do isolamento dos whiskers obtidos a partir das fibras contidas no resíduo da industrialização do amido de mandioca.

- estudo da influência da introdução dos “whiskers” de resíduo em TPS plasticizado com outro tipo de plasticizante.

CAPÍTULO 6

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGGARWAL, P.; DOLLIMORE, D. A method of comparison between corn starch and its products using thermal analysis. **Instrumentation Science & Technology**, v. 27, p. 191-197, 1999.

ÁLCOOL de mandioca atrai investimentos. **Revista ABAM**, n. 13, p. 8-10, 2006.

ANGLÈS, M. N.; DUFRESNE, A. Plasticized starch/tunicin whisker nanocomposites. 1. Structural Analysis. **Macromolecules**, v. 33, p. 8344-8353, 2000.

ANGLÈS, M. N.; DUFRESNE, A. Plasticized starch/tunicin whisker nanocomposites materials. 2. Mechanical behavior. **Macromolecules**, v. 34, p. 2921-2931, 2001.

ALVAREZ, V. A., FRAGA, A. N. VÁZQUEZ, A. Effect of the moisture and fiber content on the mechanical properties of biodegradable polymer-sisal fiber biocomposites. **Journal of Applied Polymers Science**, v. 91, p. 4007-4016, 2004

ARANHA I.B.; Lucas E.F. Poli(álcool vinílico) modificado com cadeias hidrocarbônicas: Avaliação do balanço hidrófilo/lipófilo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia,** v. 11, n. 4, p. 174-181, 2001.

ASSENDER, H. E.; WINDLE, A. H. Crystallinity in poly(vinyl alcohol). 1 An X-ray diffraction study of atactic PVOH. **Polymer**, v. 39, p. 4295-4302, 1998.

AVÉROUS, L. Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: A review. **Journal of Macromolecular Science**, v. C44, p. 231-274, 2004.

AVÉROUS, L.; BOQUILLON, N. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviors. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, p. 111-122, 2004.

AVÉROUS, L.; FRINGANT, C. Association between plasticized starch and polyesters: Processing and performances of injected biodegradable systems. **Polymer Engineering and Science**, v. 41, p. 727-734, 2001.

BASTIOLI C.; BELLOTTI V.; DEL GIUDICE L.; GILLI G. Mater-Bi: Properties and Biodegradability. **Journal of Enviromental Polymer Degradation,** v. 3, p. 181-191, 1993.

BASTIOLI C. Properties and applications of Mater-Bi starch-based materials. **Polymer Degradations and Stability,** v. 59, p. 263-272, 1998.

BECKER, A.; HILL, S. E.; MITCHELL, J. R. Relevance of amylose-lipid complexes to the behaviour of thermally processed starches. **Starch/Stärke**, v. 53, p. 121-130, 2001.

BRINKES, C. J.; SCHERER, G. W., **Sol-gel science**: the physics and chemistry of sol-gel processing. New York: Academic Press, 1990. 908 p.

BULÉON, A. COLONNA, P. PLANCHOT, V.; BALL, S. Mini review: Starch granules: structure and biosynthesis. **International Journal of Biological Macromolecules,** v. 23, p. 85-112, 1998.

CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. Análise térmica dinâmico-mecânica. In: TÉCNICAS de caracterização de polímeros. São Paulo: Artliber, 2004. p. 263-284.

CAO, Y.; SHIBATA, S.; FUKUMOTO, I. Mechanical properties of biodegradable composites reinforced with bagasse fibre before and after alkali treatments. **Composites Part A: applied science and manufacturing**, v. 37, p. 423-429, 2006

CARVALHO, A. J. F.; CURVELO, A. A.S.; AGNELLI, J. A. M. A first insight on composites of thermoplastic starch and Kaolin. **Carbohydrate Polymers**, v. 45, p. 189-194, 2001.

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

CARVALHO, A. J. F.; JOB, A. E.; CURVELO, A. A. S.; GANDINI, A. Thermoplastic starch/natural rubber blends. **Carbohydrate Polymers,** v. 53, p. 95-99, 2003.

CARVALHO, A . J. F.; ZAMBON, M. D.; CURVELO, A . A . S , GANDINI A. Size exclusion chromatography characterization of thermoplastic starch composites. 1. Influence of plasticizer and fiber content. **Polymer Degradation and Stability**, v. 79, p.133-138, 2003.

CARVALHO, A . J. F.; ZAMBON, M. D.; CURVELO, A . A . S; GANDINI. Thermoplastic starch modification during melt processing: hydrolysis catalyzed by carboxylic acids. **Carbohydrate Polymers**, v. 62, p. 387-390, 2005.

CENDOYA I.; LÓPEZ D.; ALEGRÍA A.; MIJANGOS C. Dynamic Mechanical and Dielectrical Properties of poly (vinyl alcohol) - based nanocomposites. **Journal of Polymer Science: Parte B: Polymer Physics,** v. 39, p. 1968-1975, 2001.

CEREDA, M. P. Hidrólise enzimática do amido de mandioca para elaboração de álcool. **Revista ABAM**, n. 13, p. 11-12, 2006.

CEREDA, M. P. **Propriedades gerais do amido**, São Paulo: Fundação Cargill, 2002. v. 1.

CEREDA, M. P. **Manejo, uso e tratamento de subprodutos da industrialização da mandioca**. São Paulo: Fundação Cargill, 2001. v. 4.

CEREDA, M. P.; VILPOUX, O F. **Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas latinoamericanas**. São Paulo: Fundação Cargill, 2004. 711p.

CHANDRA, R.; RUSTIGI R. Biodegradable Polymers. **Progress in Polymer. Science**, v. 23, p. 1273-1335, 1998.

CORRADINI, E.; MEDEIROS, E. S.; CARVALHO, A. J. F.; CURVELO, A. A. S.; MATTOSO, L. H. C. Mechanical and morphological characterization of starch/zein blends plasticized with glycerol. **Journal of Applied Polymers Science**, v. 101, p. 4133-4139, 2006.

CORRADINI, E.; PINEDA, E. A. G.; HECHENLEITNER A.S. Lignin-poly (vinyl alcohol) blends studied by thermal analysis. **Polymer Degradations and Stability,** v. 66, p. 199-208, 1999.

COULTATE, T. P. **Food - The chemistry of its components.** London: Royal Society of Chemistry, 2002. p. 43-45.

CRANK, J.S. **The mathematics of diffusion.** Oxford: Claredon Press, 1975. 414 p.

CURVELO, A . A; CARVALHO, A . J. F.; AGNELLI J. A .M. Thermoplastic starch-cellulosic fibers composites: preliminary results. **Carbohydrate Polymers**, v. 45, p. 183-188, 2001.

DÁ RÓZ, A. L.; CARVALHO, A. J. F.; GANDINI, A.; CURVELO, A. A. S. The effect of plasticizers on thermoplastic starch compositions obtained by melt processing. **Carbohydrate Polymers**, v. 63, p. 417-424, 2006.

DEFLOOR**,** I.; LEUVEN, I. D.; DELCOUR, J. A. Physico-chemical properties of cassava starch. **Starch/Stärke,** v. 50**,** p. 58-64, 1998

DEL RIO, J. C.; GUTIÉRREZ, A. Chemical composition of abaca (*Musa textilis*) leaf fibers used for manufacturing of high quality paper pulps. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, p. 4600-4610, 2006.

DUFRESNE, A. Comparing the mechanical properties of high performances polymers nanocomposites from biological sources. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 3, p. 322-330, 2006.

DUFRESNE, A.; DUPEYRE, D.; VIGNON, M. R. Cellulose microfibrils from potato tuber cells: Processing and characterization of starch-cellulose microfibril composite. **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.

FENGEL, D. E WEGENER, G. **Wood**: chemistry, ultrastructure and reactions**.** New York: Walter de Gruyter, 1984. p. 85.

FINCH C. A. **Poly Vinyl Alcohol, Developments**. New York: Jonh-Wiley, 1992. 850 p.

FOLLAIN N.; JOLY C.; DOLE P.; BLIARD C. Mechanical Properties of starch-based materials. I. Short Review and Complementary Experimental Analysis. **Journal of Applied Polymer Science,** v. 97, p. 1783-1794, 2005a.

FOLLAIN N.; JOLY C.; DOLE P.; BLIARD C. Properties of starch based blends. Part 2. Influence of poly vinyl alcohol addition and photocrosslinking on starch based materials mechanical properties. **Carbohydrate Polymers,** v. 60, p. 185-192, 2005b.

FORSSELL, P. M.; MIKKILÃ, 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.

FORSSELL, P. M.; HULLEMAN, S. H. D.; MYLLÄRINEN, P. J.; MOATE, G. K.; PARKER, R. Ageing of rubbery thermoplastic barley and oat starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 39, p. 43-51, 1999.

FRANCO, C. R.; CYRAS, V. P.; BUSALMEN, J. P.; VÁZQUEZ, A. Degradation of polycaprocactone/starch blends and composites with sisal fibre. **Polymer Degradation and Stability**, v. 86, p. 95-103, 2004.

GELDERS, G. G.; VANDERSTUKKEN, T.C.; GOESAERT, H.; DELCOUR J. A. Amylose-lipid complexation: a new fractional method. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, p. 447-458, 2004.

GLENN G. M.; ORTS W. J.; NOBES G.A.R., GRAY G.M. In situ laminating process for baked starch-based foams. **Industrial Crops and Products,** v. 14, p. 125-134, 2001.

GUINESI, L. S.; DA RÓZ, A. L.; CORRADINI, E.; MATTOSO, L. H. C.; TEIXEIRA, E. M. CURVELO, A. A. S. Kinetics of thermal degradation applied to starches from different botanical origins by non-isothermal procedures. **Thermochimica Acta**, v. 447, p. 190-196, 2006.

HALTER, W. E. Surface acidity constants of α-Al_2O_3 between 25 and 70^oC. **Geochimimica Acta**, v. 19/20, p. 3077-3085, 1999.

HULLEMAN, S. H. D.; JANSSEN, F. H. P.; FEIL, H. The role of water during plasticization of native starches. **Polymer**, v. 39, p. 2043-2048, 1998.

HULLEMAN, S. H. D.; KALISVAART, M. G.; JANSSEN, F. H .P.; FEIL, H. VLIEGENTHART, J. F.G. Origins of B-type crystallinity in glycerol-plasticizer, compression-moulded potato starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 39, p. 351-360, 1999.

IKEJIMA T.; YOSHIE N.; INOUE Y. Influence of tactility and molecular weight of poly (vinyl alcohol) on crystallization and biodegradation of poly (3-hydroxybutyric

acid)/ poly (vinyl alcohol) blend films. **Polymer Degradations and Stability,** v. 66, p. 263-270, 1999.

ISHIGAKI T.; KAWAGOSHI Y.; IKE M.; FUJITA M. Biodegradation of a polyvinyl alcohol-starch blend plastic films. **Journal of Microbiology & Biotechonogy,** v. 15, p. 321-327, 1999.

KE, T.; SUN, X. S. Thermal and mechanical properties of poly (lactic acid)/ starch/ methylenediphenyl diisocyanate blending with triethyl citrate. **Journal of Applied Polymers and Science**, v. 88, p. 2947-2955, 2003a.

KE, T.; SUN, X. S. Melting behavior and crystallization kinetics of starch and poly (lactic acid) composite. **Journal of Applied Polymers and Science**, v. 89, p. 1203-1210, 2003b.

KHAN, F. AHMAD, S. R. Chemical modification and spectroscopic analysis of jute fibre. **Polymer Degradation and Stability**, v. 52, p. 335-340, 1996.

KHAN M.; BHATTACHARIA S.K.; KADER M.A.; BAHARI K. Preparation and characterization of ultra violet (UV) radiation cured bio-degradable films of sago starch/PVA blend. **Carbohydrate Polymers,** v. 63, p. 500-506, 2006

KIATKAMJORNWONG, S.; SONSUK, M.; WITTTAYAPICHET, S.; M; PRASASSARAKICH, P. & VEJJANUKROH, P.-C. Degradation of styrene-g-cassava starch filled polystyrene plastic. **Polymer Degradation and Stability**, v. 66, p. 323-335, 1999.

KIATKAMJORNWONG, S.; THAKEOW, P. & SONSUK, M. Chemical modification of cassava starch for degradable polyethylene sheets. **Polymer Degradation and Stability,** v. 73, p. 363-375, 2001.

KIATKAMJORNWONG, S.; MONGKOLSAWAT, K. & SONSUK, M. Synthesis and property characterization of cassava starch grafted poly[acrylamide-*co*-(maleic acid)] superabsorbent via gama-irradiation. **Polymer,** v. 43, p. 3915-3924, 2002.

KIM, D-H; NA S-K; PARK J-S. Preparation and characterization of modified starch-based plastic film reinforced with short pulp fiber. II. Mechanical properties. **Journal of Applied Polymers Science**, v. 88, p. 2108-2117, 2003.

KROSCHWITZ, J. I. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering.** 2.ed New York: Willey, 1990. v.17, p.702.

LARANJEIRA, E.; CARVALHO, L. H. DE; SILVA, S. M. DE; D' ALMEIDA, J. R. M. Influence of fiber orientation on the mechanical properties of polyester/jute composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 25, n. 12, p. 1269-1278, 2006.

LIDE, D. R. (Ed.). **CRC handbook of chemistry and physics**. Florida: Boca Raton, 1990. p. c-289.

LOURDIN, D.; BIZOT, H. COLONNA P. “Antiplasticization” in starch-glycerol films? **Journal of Applied Polymer Science**, v. 64, p.1047-1053, 1997.

MA, X.; YU, J. The effects on plasticizers containing amide groups on the properties of thermoplastic starch. **Starch/Stärke***,* v.56, p. 545-551, 2004a.

MA, X.; YU, J. Formamide as the plasticizer for thermoplastic starch. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 93, p. 1769-1773, 2004b.

MA, X.; YU, J.; FENG, J. A mixed plasticizer for the preparation of thermoplastic starch. **Chinese Chemical Letters**, v. 15, p. 741-744, 2004.

MA, X.; YU, J.; KENNEDY, J. F. Studies on the properties of natural fibers-reinforced thermoplastic starch composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 62, p. 19-24, 2005.

MANI, R.; BHATTACHARYA, M. Properties of injection moulded blends of starch and modified biodegradable polyesters. **European Polymer Journal**, v. 37, p. 515-526, 2001.

MAO, L.; IMAM, S.; GORDON S.; CINELLI, P.; CHIELLINI, E. Extruded cornstarch-glycerol-polyvinil alcohol blends: mechanical properties, morphology, and biodegradability. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 8, p. 205-211, 2000.

MARQUES, T. T.; LIMA, A. M. F.; BIANCO, G.; LAURINDO, J. B.; BORSALI, R.; MEINS, J. - F.; SOLDI, V. Thermal properties and stability of cassava starch films cross-linked with tetraethylene glycol diacrylate. **Polymer Degradation and Stability,** v. 91, p. 726-732, 2006.

MARTEN, F. L. Vinyl alcohol polymers. In ENCYCLOPEDIA of Polymer Science and Engineering. New York: John Wiley, 1985. v. 17, p. 167-198.

MARTINS, A . F.; VISCONTE, L. Y.; NUNES, R. C. R. Propriedades reológicas e dinâmicas de composições não-vulcanizadas de borracha natural com celulose regenerada. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, n. 4, p. 295-300, 2002.

MARTIN, O.; AVÉROUS, L. Poly (lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems. **Polymer**, v. 42, p. 6209-6219, 2001.

MASARO, L.; ZHU, X. X. Physical models of diffusion for polymer solutions, gels and solids. **Progress in Polymer Science**, v. 24, p. 731-775, 1999.

MATHEW, A. P.; DUFRESNE, A., Morphological investigations of nanocomposites from sorbitol elasticized starch and tunicin whiskers. **Biomacromolecules**, v. 3, p. 609- 617 2002.

MATSUI, K. N. ; LAROTONDA, F. D. S.; PAES, S. S.; LUIZ, D.B.; PIRES, A.T.N.; LAURINDO, J. B. Cassava bagasse-Kraft paper composites: analysis of influence of impregnation with starch acetate on tensile strength and water absorption properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 55, p. 237-243, 2004.

MCGOVERN, J. N. Vegetal fibers. In: MARL, H. F. (Ed.). **Encyclopedia of Polymers Science and Engineering**. New York: Willey-Interscience, 1987. v. 7.

MESTRES**,** C.; MATENCIO, F.; PONS B.; YAJID, M. & FLIEDEL, G. A rapid method for the determination of amylose content by using differential scanning calorimetry. **Starch/Stärke,** v. 48, p. 2-6, 1996.

MOATES, G.K.; NOEL, T.R.; PARKER, R. RING, S.G. Dynamic mechanical and dielectric characterization of amylose-glycerol films. **Carbohydrate Polymers,** v. 44, p. 247-253, 2001.

MOHANTY, A. K.; MISTRA, M. Studies on jute fiber in composites: a literature review. **Polymer Plastic Technology Engineering**, v. 34, n. 5, p. 729-792, 1995.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M. HINRICHSEN, G. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. **Macromolecular Material Engineering**. v. 276-277, p. 1-24, 2000.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.DRZAL, L.T. Sustainable bio-composites from renewable resources: opportunities and challenges in the green materials world. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 10, p. 19-26, 2002.

MOORTHY, S. N. Physicochemical and functional properties of tropical tuber starches: a review. **Starch/Stärke***,* v. 54, p. 559-592, 2002.

MYLLÄRINEN, P.; PARTANEN, R. SEPPÄLÄ, J.; FORSSELL P. Effect of glycerol on behaviour of amylose and amylopectin films. **Carbohydrate Polymers**, v. 50, p. 355-361, 2002.

NABESHIMA, E. H., GROSSMANN, M. V. E. Functional properties of pregelatinized and cross-linked cassava starch obtained by extrusion with sodium trimetaphosphate. **Carbohydrate Polymers,** v. 45, p. 347-353, 2001.

NAKASON, C.; KAESMAN, A. HOMSIN, S; KIATKAMJORNWONG S. Rheological and curing behaviour of reactive blending. I. Maleated natural rubber-cassava starch. **Journal of Applied Polymer Science,** v. 81, p. 2803-2813, 2001.

NAKASON, C.; KAESMAN,A.; RUNGVICHANIWAT, A.; EARDROD, K.; KIATKAMJORNWONG S. Rheological and curing behaviour of reactive blending. II. Natural rubber-g-poly(methyl methacrylate)-cassava starch. **Journal of Applied Polymer Science,** v. 89, p. 1453-1463, 2003.

NARAYAN**,** R.; PETTIGREW, C., A. ASTM Standards. Help define and grow a new biodegradable plastics industry. **ASTM Standardization News***,* December, p. 36-42, 1999.

NASHED, G.; RUTGERS, R. P. G.; SOPADE, P., A. The plasticization effect of glycerol and water on the gelatinisation of wheat starch. **Starch/Stärke**, v. 55, p. 131-137, 2003.

OLKHOV A.A.; VLASOV S.V.; IORDANSKILL A.L.; ZAIKOV, G.E.; LOBO E.M.M. Water transport, structure features and mechanical behavior of biodegradable PHB/PVA blends. **Journal of Applied Polymer Science,** v. 90, n. 6, p. 1471-1476 2003.

PANDEY, A.; SOCCOL, C. R. Economic utilization of crop residues for value addition: a futuristic approach. **Journal of Scientific & Industrial Research**, v. 59, p. 12-22, 2000.

PANDEY, A. ; SOCCOL, C. R.; NIGAM, P. ; SOCCOL, V. T. ; VANDENBERGHE, L. P.S. ; MOHAN, R. Biothechnological potential of agro-industrial residues. II: cassava bagasse. **Bioresourche Technology,** v. 74, p. 81-87, 2000.

PARK H-R.; CHOUGH S-H.; YUM Y-H.; YOON S-D. Properties of Starch/PVA blend films containing citric acid as additive. **Journal of Polymers and the Environment,** v. 13, n. 4, p. 375-382, 2005.

PASQUINI, D.; BELGACEM, M., N.; GANDINI, A.; CURVELO, A. A. S. Surface esterification on cellulose fibers: characterization by DRIFT and contact angle measurements. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 295, p. 79-83, 2006.

PENG, L.; ZHONGDONG, L. KENNEDY, J., F. The study of starch nano-unit chains in the gelatinization process. **Carbohydrate Polymers**, v. 68, p. 360-366, 2007.

PREECHAWONG, D.; PEESAN, M. RUJIRAVANIR, R.; SUPAPHOL, P. Preparation and properties of starch/poly (viny alcohol) composite foams. **Macromololecular. Symposia,** v. 216, p. 217-227, 2004.

RATNAYAKE, W.S.; JACKSON, D. S. A new insight into the gelatinization process of native starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 67, p. 511-529, 2007.

RICKARD, J. F.; ASAOKA, M. BLANSHARD, J., M., V. The physical-chemical properties of cassava starch. **Tropical Science**, v. 31, p. 189-207, 1991.

RODRIGUEZ, N. L. G; THIELEMANS, W.; DUFRESNE, A. Sisal cellulose whiskers reinforced polivinyl acetate nanocomposites. **Cellulose**, v. 13, p. 261-270, 2006.

ROSA, D. S.; FRANCO, B. L. M.; CALIL, M. R.; Biodegradabilidade e propriedades mecânicas de novas misturas poliméricas. **Polímero: Ciência e Tecnologia**, v. 11, p. 82-88, 2001.

ROSA, D. S.; VOLPONI, J. E.; GUEDES, C. G.F. Biodegradation and the dynamic mechanical properties of starch gelatinization in poly (ε-caprolactone)/corn starch. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 102, p. 825-832, 2006.

ROUILLY A.; RIGAL, L. Agro-Materials: A bibliographic review. **Journal of Macromolecular Science, Part C - Polymers Review**, v. C42 n. 4, p. 441-479, 2002.

SAMIR, M. A. S. A.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. **Biomacromolecules**, v. 6, p. 612-626, 2005.

SANTAYANON, R. & WOOTTHIKANOKKHAN, J. Modification of cassava starch by using propionic anhydride and properties of starch-blended polyester polyurethane. **Carbohydrate Polymers**,v. 58, p. 17-24, 2003.

SANTISOPASRI, V.; KUROTJANAWONG, K.; CHOTINEERANAT, S.; PIYACHOMKWAN, K.; SRIROTH, K. & OATES, C. G. Impact of water stress on yield and quality of cassava starch. **Industrial Crops and Products**, v. 13, p. 115-129, 2001.

SAVENOU, O.; HILL, S. E.; FARHAT, I. A. ; MITCHELL, J. R. Organisation of the external region of the starch granule as determined by infrared spectroscopy. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 31, p. 79-85, 2002.

SEIDENSTUCKER**,** T.; FRITZ, H.G. Innovative biodegradable materials based upon starch and thermoplastic poly(ester-urethane) (TPU). **Polymer Degradation and Stability**, v. 59, p. 279-285, 1998.

SHIBATA, M.; TAKACHIYO, K-I.; OZAWA, K; YOSOMIYA, R.; TAKEISHI, H. Biodegradable polyester composites reinforced with short abaca fiber. **Journal of Applied Polymers Science**, v. 85, p. 129-138, 2002.

SHIBATA, M.; OZAWA, K ; TERAMOTO, N.; YOSOMIYA, R.; TAKEISHI, H. Biocomposites made from short abaca fiber and biodegradable polyesters. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 288 , p. 35-43, 2003.

SHOGREN R. L..; LAWTON J.W.; TIEFENBACHER K. F. Baked starch foams: starch modifications and additives improve process parameters, structure and properties. **Industrial Crops and Products,** v. 16, p. 69-79, 2002.

SIDDARAMAIAH; RAJ B.; SOMASHEKAR R. Structure-Property relation in polyvinyl alcohol / starch composites. **Journal of Applied Polymer Science,** v. 91, p. 630-635, 2004.

SMITS, A. L. M.; KRUISKAMP, P. H.; VAN SOEST, J. J. G.; VLIEGENTHART, J. F. G. Interaction between dry starch and plasticisers glycerol or ethylene glycol measured by differential scanning calorimetry and solid state NMR spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**, v. 53, p. 409-419, 2003.

SOCCOL, C. R. & VANDENBERGHE, L.P.S Overview of applied solid-state fermentation in Brazil. **Biochemical Engineering Journal**, v.13, p. 205-218, 2003.

SOLARO R.; CORTI A.; CHIELLINI E. Biodegradation of poly (vinyl alcohol) with different molecular weights and degree of hydrolysis. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 11, p. 873-878, 2000.

SRIROTH, K.; SANTISOPASRI, V. PETCHALANUWAT, C. KUROTJANAWONG, K.; PIYACHOMKWAN, K. & OATES, C.G. Cassava starch granule structure-

function properties: influence of time and conditions at harvest on four cultivars of cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 38, p. 161-170,1999.

SRIROTH, K.; PIYACHOMKWAN, K.; WANLAPATIT S.; OATES, C. G. Cassava Starch Technology: The Thai experience. **Starch/ Stärke,** v. 52, p. 439-449, 2000.

STADING M.; RINDLAV-WESTLING, Å.; GATENHOLM, P. Humidity-induced structural transitions in amylose and amylopectin films. **Carbohydrate Polymers**, v. 45, p. 209-217, 2001.

SWINKELS, J., J., M. Composition and properties of commercial native starches. **Starch/Stärke**, v. 37, p. 1-5, 1985.

TAKAGI, H.; ICHIHARA, Y. Effect of fiber length on mechanical properties of "green" composites using a starch-based resin and short bamboo fibers. **JSME International Journal - Séries A**, v. 47, p. 551-555, 2004.

TESTE**,** F., R. & KARKALAS ,J. The effects of environmental conditions on the structural features and physico-chemical properties of starches. **Starch/Stärke**, v. 53, p. 513-519, 2001.

TESTE, F. R; KARKALAS, J.; Qi, X. Starch-composition, fine structure and architecture. **Journal of Cereal Science**, v. 39, p. 151-161, 2004.

THYGESEN, A.; ODDERSHEDE, J.; LILHOLT, H.; THOMSEN, A. B.; STAHL, K. On the determination of crystallinity and cellulose content in plant fibres. **Cellulose**, v. 12, p. 563-576, 2005.

TUDORACHI N.; CASCAVAl C.N.; RUSU M.; PRUTEANU M. Testing of polyvinyl alcohol and starch mixture as biodegradable polymeric materials. **Polymer Testing,** v. 19, p. 785-799, 2000.

VAN SOEST, J. J. G.; ESSER, P. Influence of amylose-amylopectin ratio on properties of extruded starch plastics sheets. **J. M. S. Pure Applied Chemical**, v. 34., p. 1665-1689, 1997.

VAN SOEST, J. J. G.; HULLEMAN, S. H. D.; WIT, D. de; VLIEGENTHAR, J. F. G. Crystallinity in starch bioplastics. **Industrial Crops and Products**, v. 5, p. 11-22, 1996.

VAN SOEST, J. J. G.; KNOOREN, N. Influence of glycerol and water content on the structure and properties of extruded starch plastic sheets. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 64, p. 1411-1422, 1996.

VAN SOEST J., J., G.; VLIEGENTHART J. F. G. Crystallinity in starch plastics: consequences for material properties. **Trends in Biotechnology**, v.15, p. 208-213, 1997.

VAN SOESTE, J., J., G.; VLIEGENTHART, J. F. G. Crystallinity in starch plastics-consequences for material properties. **Trends in Biotechnology**, v.15, p.208-213, 1997.

VLADEJÃO, R.G.; JANSON, J. A . Propriedades dos amidos e suas aplicações básicas na indústria papeleira. **O Papel,** Agosto, p. 50-61, 1996.

WANG, Y.; CAO, X.; ZHANG, L. Effects of cellulose whiskers on properties of soy protein thermoplastics. **Macromolecular Bioscience**, v. 6, p. 524-531, 2006.

WILLETT, J. L.; SHOGREN, R. L. Processing and properties of extruded starch/polymer foams. **Polymer**, v. 43, p. 5935-5947, 2002.

WOLLERDORFER, M.; BADER H. Influence of natural fibers on the mechanical properties of biodegradable polymers, **Industrial Crops and Products**, v. 8, p. 105-112, 1998.

WONGSUBAN B.; MUHAMMAD K.; GHAZALI Z.; HASHIM K.; HASSAN M.A. The effect of electron beam irradiation on preparation of sago starch/ poly (vinyl alcohol) foams. **Nuclear instruments and methods in physics research B,** v. 211, p. 244-250, 2003.

XIAO C.; YANG M. Controlled preparation of physical cross-linked starch-g-PVA hydrogel. **Carbohydrate Polymers,** v. 64, p. 37-40, 2006.

YANG, J.; YU, J.; MA, X. Preparation of a novel thermoplastic starch (TPS) material using ethylenebisformamide as the plasticizer. **Starch/Stärke**, v. 58, p. 330-337, 2006a.

YANG, J.; YU, J.; MA, X. Study on the properties of ethylenebisformamide and sorbitol plasticized corn starch (ESPTPS). **Carbohydrate Polymers**, v. 66, p. 110-116, 2006b.

YEH, S. H.; WAN, C. C. Codeposition of SiC powders with nickel in a Watts bath. Journal of Applied Electrochemistry, v. 24, p. 993-1000, 1994.

YU, L.; DEAN, K.; LI, L. Polymers blends and composites from renewable resources. **Progress in Polymer Science**, v. 31, p. 576-602, 2006.

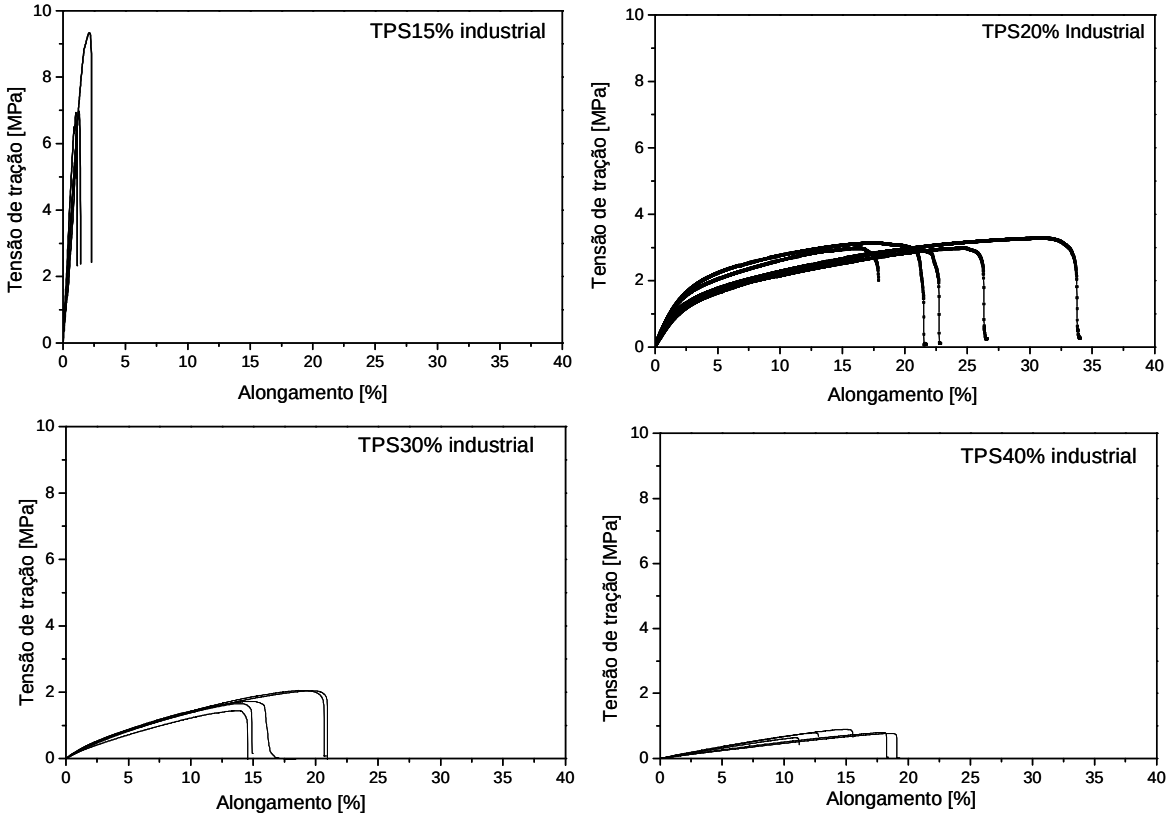
YU, J.; WANG, N.; MA, X. The effects of citric acid on the properties of thermoplastic starch plasticized by glycerol. **Starch/Stärke**, v.57, p. 494-504, 2005.

ZHANG, J-F.; SUN, X. Mechanical and thermal properties of poly (lactic acid)/ starch blends with dioctyl maleate. **Journal of Applied Polymers and Science**, v. 94, p. 1697-1704, 2004.

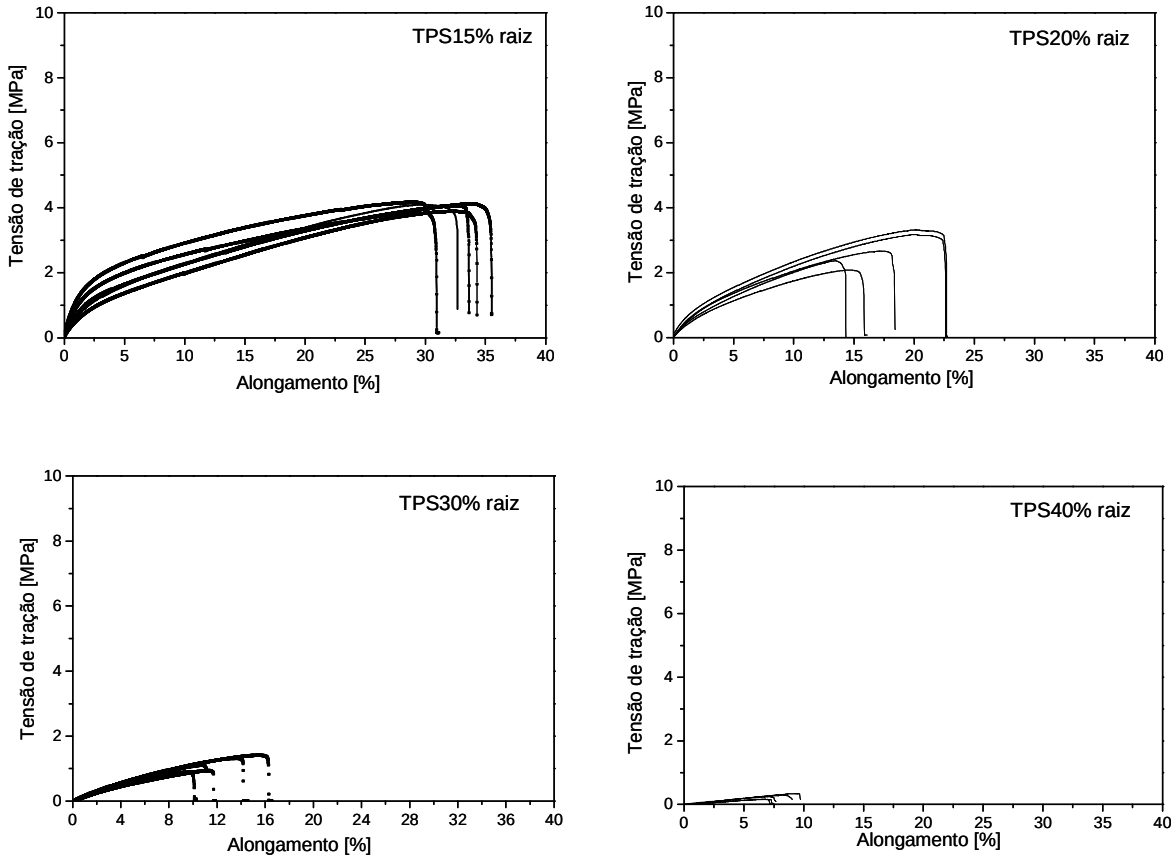
ZHANG, X.; BURGAR, I.; LOURBAKOS.E.; BEH,H. The mechanical property and phase structures of wheat proteíns/poly vinyl alcohol blends studied by high-resolution solid-stare NMR. **Polymer,** v. 45, p. 3305-3312, 2004.

ZHAI M.; YOSHII F.; KUME T.; HASHIM K. Syntheses of PVA/starch grafted hydrogels by irradiation. **Carbohydrate Polymers,** v. 50, p. 295-303, 2002

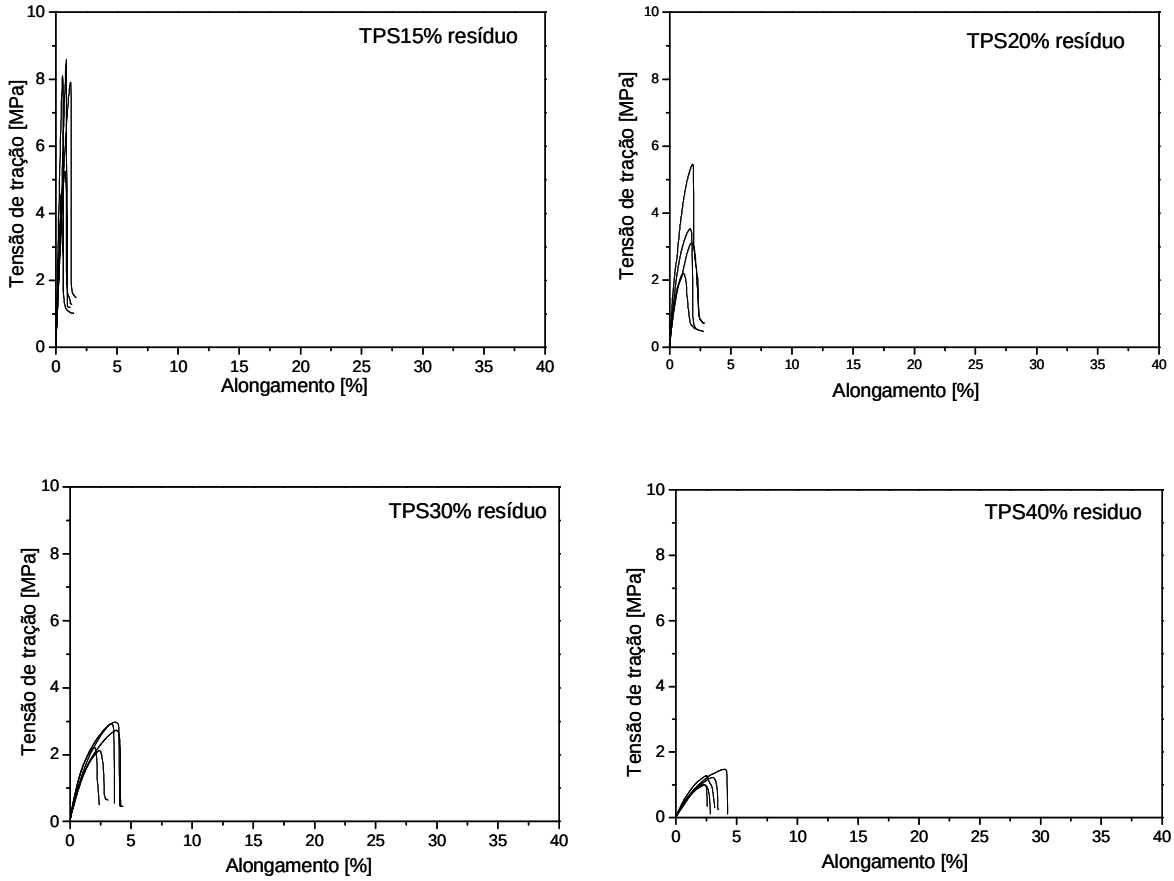
Anexo I – Curvas de Tensão de tração x Alongamento dos TPS



AI.1 – Curvas de tensão de tração x alongamento para os TPS industrial.

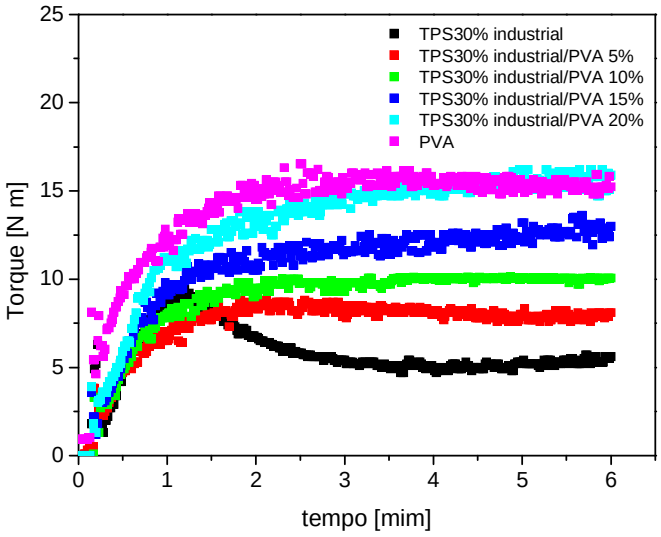


AI.2 – Curvas de tensão de tração x alongamento para os TPS raiz.

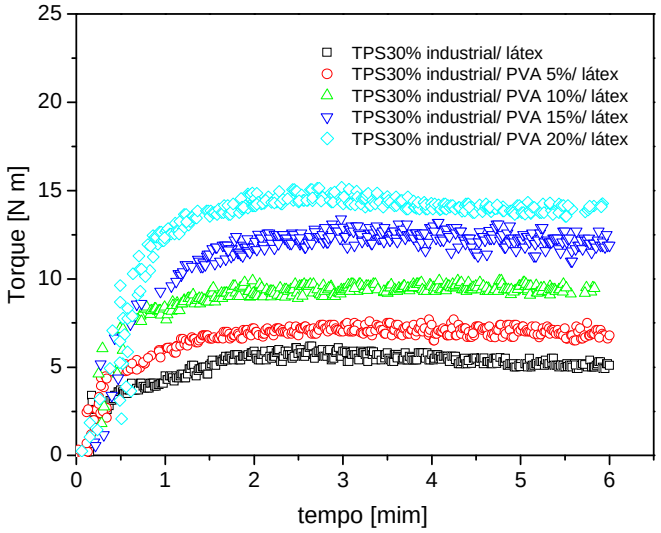


AI.3 – Curvas de tensão de tração x alongamento para os TPS resíduo.

Anexo II – Curvas de Torque x tempo

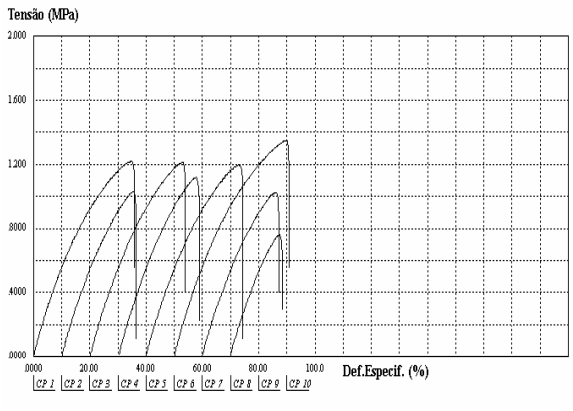


AII.1 - Curvas de torque em função do tempo para as blendas TPS30% industrial/PVA.

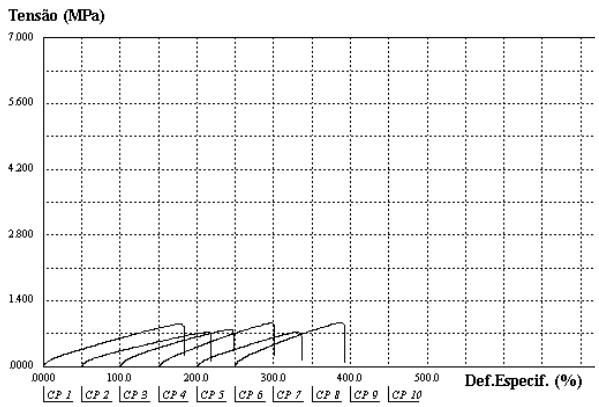


AII.2 - Curvas de torque em função do tempo de mistura para as blendas TPS30% industrial PVA/ látex.

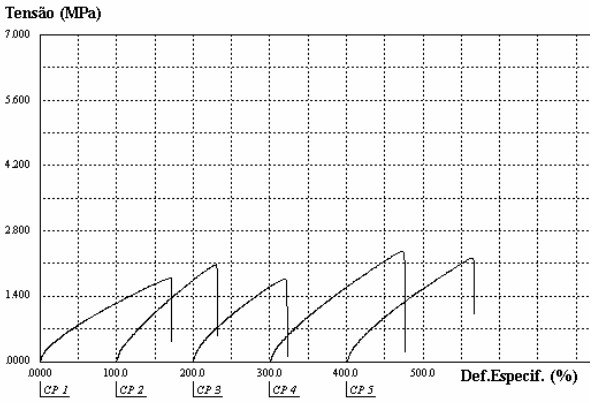
Anexo III – Curvas de Tensão de tração x Alongamento para blendas TPS/PVA e TPS/PVA/látex



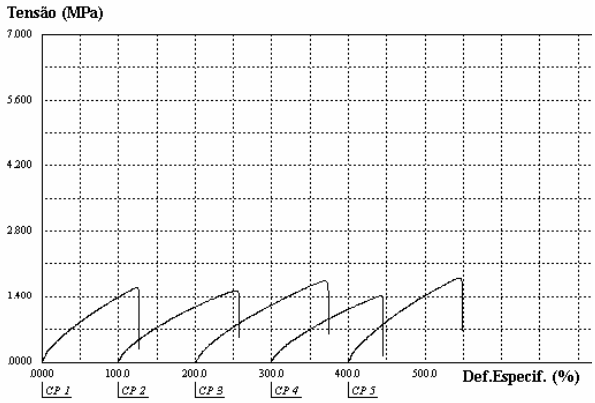
TPS30% industrial



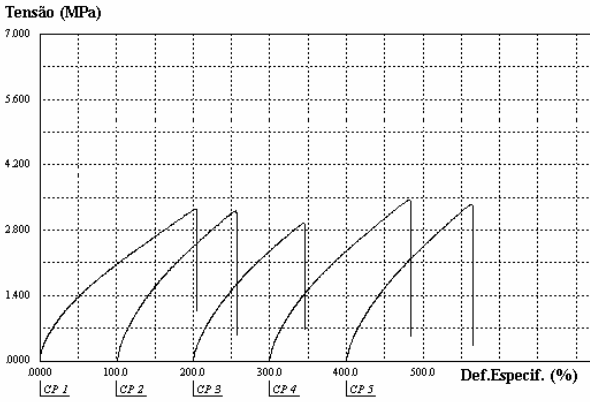
TPS30% industrial/ látex



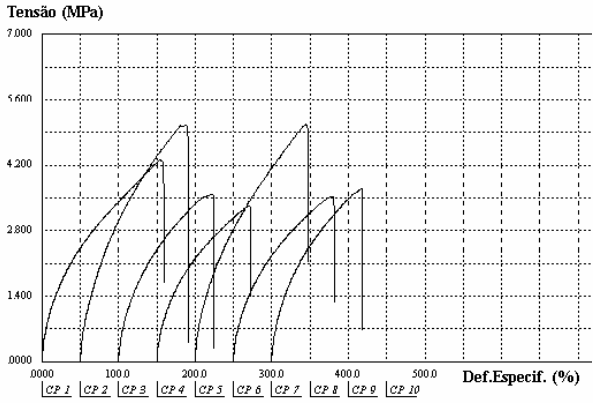
TPS30% industrial/PVA 5%



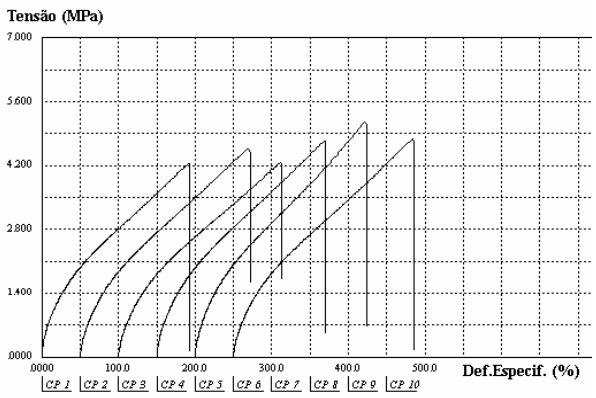
TPS30% industrial/PVA 5%/látex



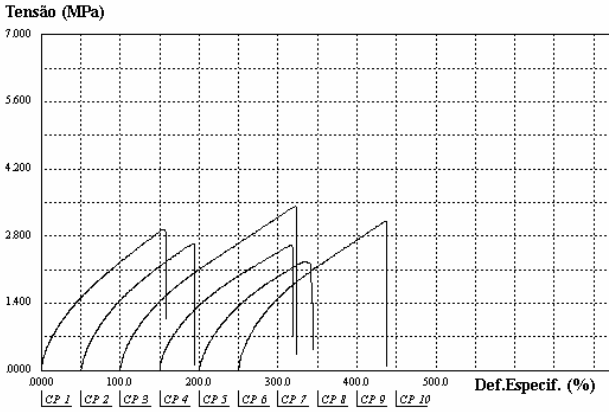
TPS30% industrial/PVA 10%



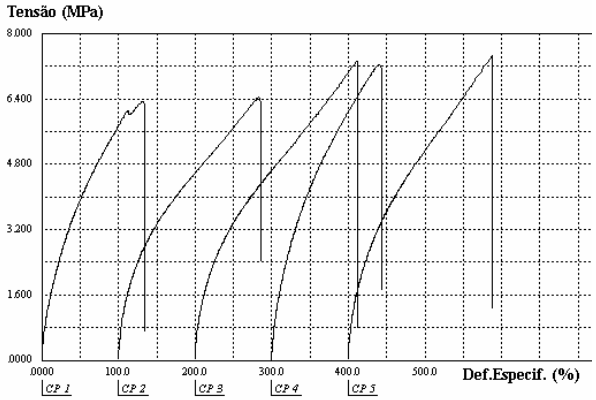
TPS30% industrial/PVA 10%/látex



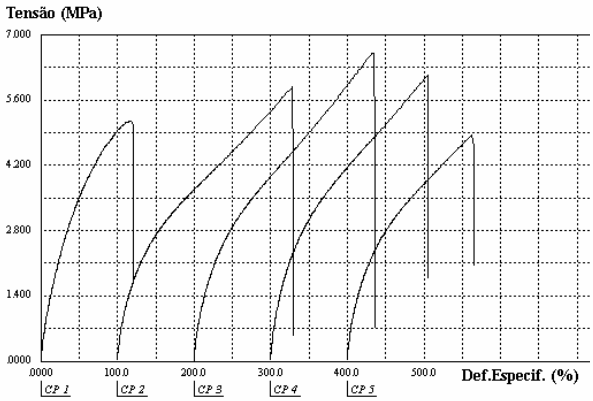
TPS30% industrial/PVA 15%



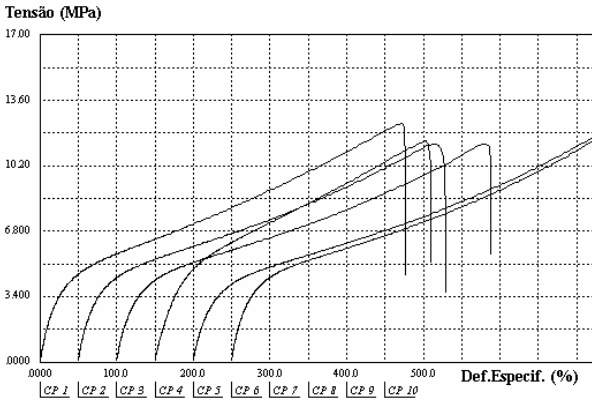
TPS30% industrial/PVA 15%/látex



TPS30% industrial/PVA 20%



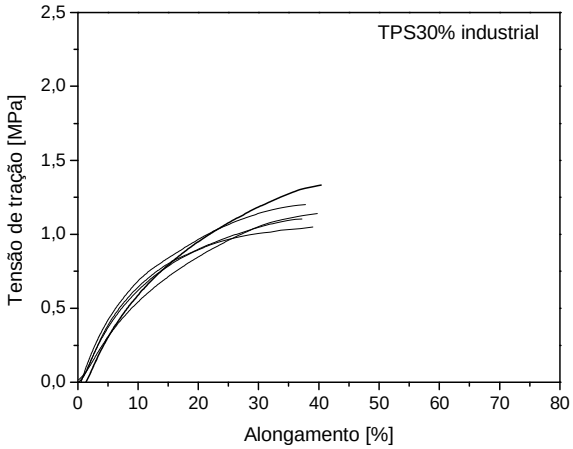
TPS30% industrial/PVA 20%/látex

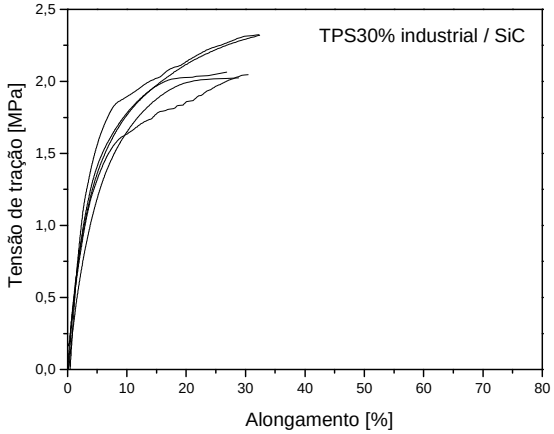


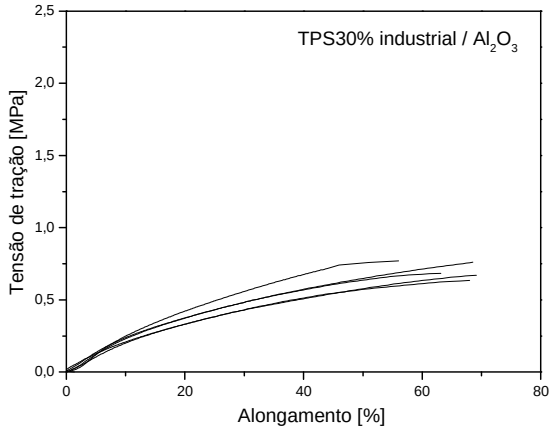
PVA plasticizado

AIII.1 – Curvas de tensão de tração x alongamento para as blendas de TPS/PVA e TPS/PVA/látex

Anexo IV – Curvas de Tensão de tração x Alongamento para os compósitos TPS/Al_2O_3 e TPS/SiC

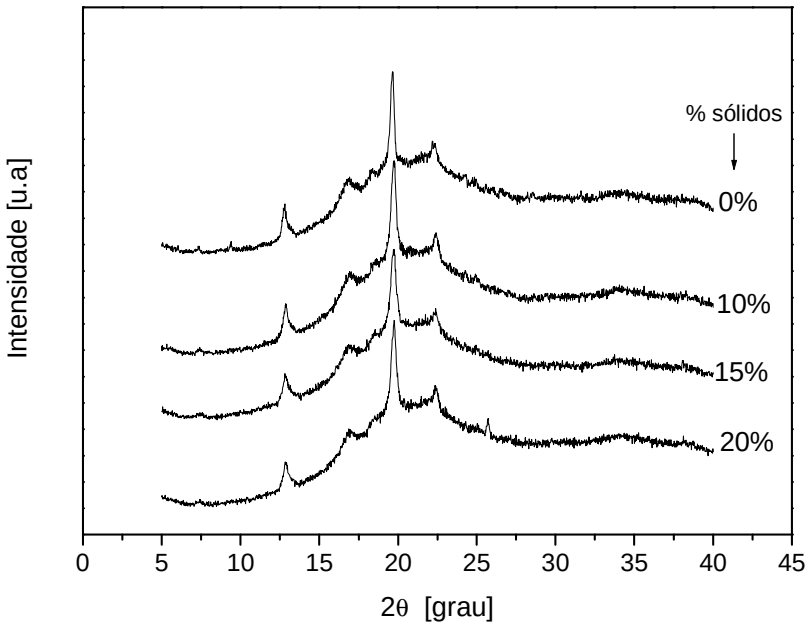






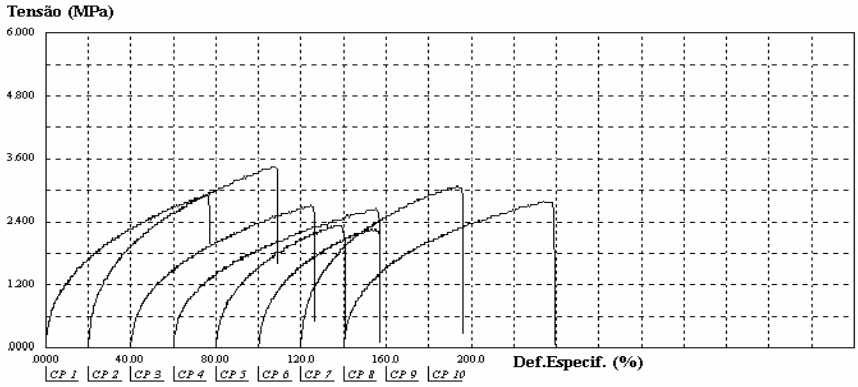
AIV.1 – Curvas de tensão de tração x alongamento para os compósitos TPS/SiC e TPS/Al_2O_3.

Anexo V – Difratogramas de r-x dos nanocompósitos

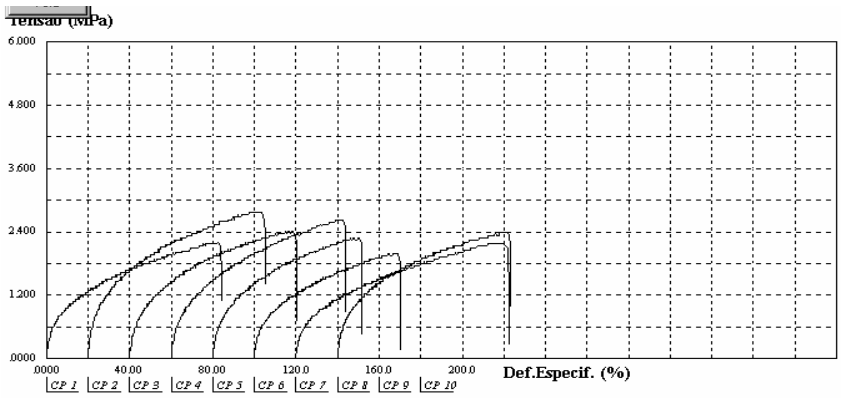


AV.1 – Difratogramas de r-x dos nanocompósitos

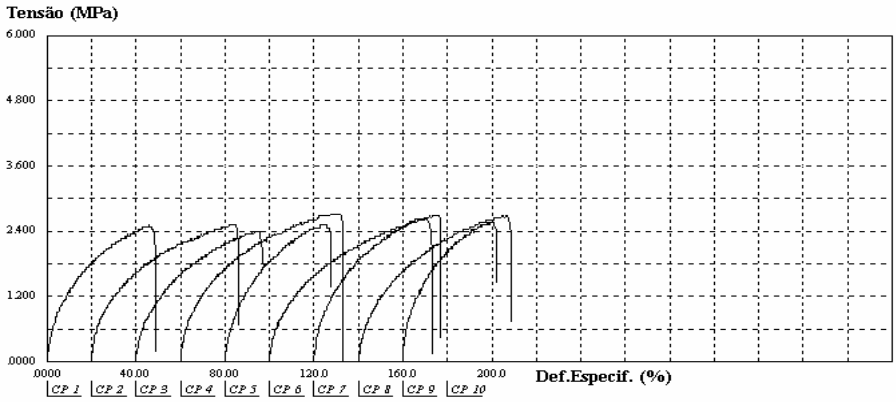
Anexo VI – Curvas de Tensão de tração x Alongamento para os nanocompósitos TPS/“whiskers”



AV.1 – Curvas de tensão de tração x alongamento paraTPS30% industrial/ sólidos 10%.



AV.2 – Curvas de tensão de tração x alongamento paraTPS30% industrial/ sólidos 15%.



AV.3 – Curvas de tensão de tração x alongamento paraTPS30% industrial/ sólidos 20%.