

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO

CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**“ESTUDO DAS PROPRIEDADES TERMOMECÂNICAS E
MORFOLÓGICAS DE BLENDA BIODEGRADÁVEIS DE POLI
(ϵ -CAPROLACTONA) (PCL) COM AMIDO DE MILHO NATURAL E
MODIFICADO”**

Autor: Engenheiro Químico Newton da Fonseca de Freitas Junior

Orientador: Prof^a. Dr^a. Lúcia Helena Innocentini Mei

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas – São Paulo

Abril /2004

UNIDADE	<u>de</u>
Nº CHAMADA	<u>F/UNICAMP</u>
	<u>F884e</u>
V	EX
TOMBO BC/	<u>61397</u>
PROC.	<u>16-86-05</u>
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	<u>12,00</u>
DATA	<u>04-2-05</u>
Nº CPD	

Bib Id 334710

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

F884e

Freitas Junior, Newton da Fonseca de

Estudo das propriedades termomecânicas e morfológicas de blendas biodegradáveis de poli (ϵ -caprolactona) (PCL) com amido de milho natural e modificado / Newton da Fonseca de Freitas Junior. -- Campinas, SP: [s.n.], 2004.

Orientador: Lúcia Helena Innocentini Mei.

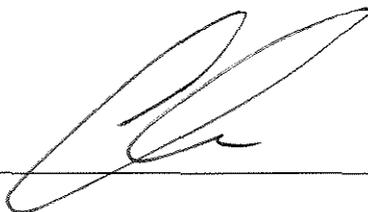
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Polímeros biodegradação. 2. Amido. 3. Blendas.
4. Blendas Propriedades mecânicas. I. Mei, Lúcia Helena Innocentini. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Dissertação de Mestrado defendida por Newton da Fonseca de Freitas Junior e aprovada dia 05 de Abril de 2004 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof^a. Dr^a. Lucia Helena Innocentini Mei



Prof. Dr. Elias Basile Tambourgi



Prof. Dr. Nilson Casimiro Pereira

806005008

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química



Prof^a. Dr^a. Lucia Helena Innocentini Mei

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me permitido concluir mais uma etapa em minha carreira profissional.

À professora Dr^a. Lucia Mei pela orientação, oportunidade única em desenvolver este trabalho na UNICAMP, por toda confiança depositada, pelo incentivo, pela atenção e sobre tudo pela consideração e amizade.

Ao aluno de iniciação científica Lucas Gava, pela grande ajuda para a finalização deste trabalho.

A todos os professores do departamento de tecnologia de polímeros que contribuíram dividindo seu conhecimento comigo.

Ao Instituto de Química-UNICAMP, na pessoa de Prof. Dr. Marco Aurélio de Paoli, por conceder o espaço de seu laboratório para processarmos nosso material.

À estagiária do Bloco G – Instituto de Química, Simone, pela ajuda durante este período.

Aos técnicos e amigos Rodolfo e Adriano por terem me ajudado com na realização de análises, por idéias novas e pelos conhecimentos adquiridos.

A Union Carbide do Brasil, na pessoa de José Wilson, pelo fornecimento da resina de PCL e a Corn products do Brasil pelo suprimento do amido utilizado neste trabalho.

Aos meus amigos e companheiros Helen, Michele, Keli, Adriana, Gilvan, Viktor, Romi, Virginia e Nelisa, obrigado pela amizade, companheirismo e paciência.

A minha amada família, minha mãe Maria, meu pai Newton e minha irmã Simone, que souberam entender minha ausência e sempre estiveram perto nos momentos difíceis mesmo em pensamento.

Ao CNPq pelo apoio financeiro a esta pesquisa.

A todas as pessoas que estiveram envolvidas diretamente ou indiretamente, colaborando para a concretização deste trabalho.

A todos o meu muito obrigado.

Não basta ensinar ao homem uma especialidade,
porque se tornará assim uma
máquina utilizável e não uma personalidade.

É necessário que adquira um sentimento,
um senso prático daquilo que vale a pena ser
compreendido daquilo que é belo e do que é
moralmente correto.

(Albert Einstein)

TRABALHOS PUBLICADOS

1- Innocentini-Mei L.H., Freitas Jr. N.F., Bartoli J.R., Rosa D.S, Processing of Biodegradable Blends of Poly (ϵ -Caprolactone)-(PCL) and Corn Starch and Study of their Morphological and Thermal Properties. The Sixth Italian Conference on Chemical and Process Engineering - Icheap-6, 08 -11 June 2003, Pisa, Italy.

SUMÁRIO

ÍNDICE	IX
NOMENCLATURA E ABREVIACÕES.....	XII
RESUMO.....	XVII
ABSTRACT.....	XVIII
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	19
CAPÍTULO 2 - REVISÃO DA LITERATURA.....	23
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	46
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	56
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES.....	82
CAPÍTULO 6 - SUGESTÕES.....	84
CAPÍTULO 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	85

ÍNDICE

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS..	19
1.1- Introdução.....	19
1.2- Objetivos.....	22
CAPÍTULO 2 - REVISÃO DA LITERATURA.....	23
2.1- Polímeros Biodegradáveis.....	23
2.2- Blendas Poliméricas.....	27
2.2.1 - Miscibilidade e Compatibilidade de Blendas Poliméricas.....	29
2.2.2 - Métodos para caracterizar blendas	32
2.3 - Blendas em estudo.....	33
2.3.1 - Poli(ϵ -caprolactona) (PCL).....	34
2.3.1.1 - Obtenção da Policaprolactona.....	34
2.3.1.2 - Degradação da Policaprolactona	35
2.3.2 - Amido	36
2.3.2.1 - Estrutura do Amido	38
2.3.2.2 - Degradação enzimática do amido.....	39
2.3.2.3 - Utilização do Amido	40
2.3.3 - Blendas de Policaprolactona (PCL) e Amido.....	42

CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	46
3.1 - Materiais.....	46
3.2 - Métodos.....	46
3.2.1 - Preparação das Blendas Poliméricas PCL/AMIDO	46
3.2.1.1 - Gelatinização do Amido	46
3.2.1.2 - Preparação das Blendas.....	48
3.2.2 - Preparação de Corpos de Prova para Ensaio Mecânico.....	49
3.2.3 - Caracterização Térmica, Mecânica e Morfológica dos Polímeros Puros e das Blendas Poliméricas PCL/Amido	50
3.2.3.1 - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	51
3.2.3.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	52
3.2.3.3 - Ensaio Mecânico de Tração.....	53
3.2.3.4 - Espectroscopia no Infravermelho	55
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	56
4.1- Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	56
4.2- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).	65
4.3- Ensaio Mecânico de Tração..	72
4.4-Infravermelho	79

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES.....	82
CAPÍTULO 6 – SUGESTÕES.....	84
CAPÍTULO 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	85

NOMENCLATURA E ABREVIÇÕES

Símbolo	Descrição	Unidade
A_{\min}	Área mínima inicial do corpo de prova	m^2
ABpol	Associação Brasileira de polímeros	**
ABREMPLAST	Associação Brasileira de Recicladores de Materiais Plásticos	**
A_i	Alongamento do corpo-de-prova no ponto i	m
AM	Amido de milho modificado Waxy	**
AN	Amido de milho natural	**
ANT	Amido de milho natural gelatinizado ou termoplástico	**
A_T	Alongamento total do corpo de prova ate ruptura	m
CA	Acetato de celulose	**
CAPA	Policaprolactona - Solvay Caprolactones	**
CEMPRE	Compromisso Empresarial para Reciclagem	**
CH ₄	Metano	**
CN	Nitrato de celulose	**
CO ₂	Dióxido de Carbono	**
D	Diâmetro	cm
DG	Distância inicial entre as garras do equipamento	m
DMA/DMTA	Análise Termomecânica dinâmica	**
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial	**
E	Módulo de elasticidade	MPa
F_i	Força registrada no ponto i, localizado no alto da região linear da curva	**
F_{\max}	Força máxima registrada	N
F_{rup}	Força registrada no ponto de ruptura	N
H ₂ O	Água	**
L	Comprimento	cm
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura	**

MO	Microscopia Ótica	**
O ₂	Oxigênio	**
p/p	Peso por peso	g
PCL	Policaprolactona ou Poli (ϵ -caprolactona)	**
PADs	Polímeros ambientalmente biodegradáveis	**
PHAs	Polihidróxialcanoatos	**
PEAD	Poliétileno de alta densidade	**
PET	Poli (tereftalato de etileno)	**
PP	Polipropileno	**
PS	Poliestireno	**
PVC	Poli (cloreto de vinila)	**
pH	Potencial hidrogeniônico	**
SAXS	Difração de Raios-X de baixo ângulo	**
SANS	Difração de neutrons	**
TPS	Amido de milho termoplástico	**
T _c	Temperatura de cristalização	°C
T _f ou T _m	Temperatura de fusão	°C
T _g	Temperatura de transição vítrea	°C
TAG	Triacetil Glicerina	**
TONE	Policaprolactona Dow Chemical Company	**
w	Fração mássica	%
X _c	Percentagem de cristalinidade	%
ΔH_c	Varição de entalpia de cristalização	J/g
ΔH_f	Varição de entalpia de fusão	J/g
ΔH_{∞}	Varição de entalpia de fusão padrão	J/g
ϵ_r	Alongamento de ruptura	%
σ_{max}	Tensão na força máxima	MPa
σ_{rup}	Tensão de ruptura	MPa

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 01 – Morfologia da mistura de Poliestireno e Polibutadieno	31
Figura 02 – Morfologia lamelar da mistura de PET e PVA	32
Figura 03 - Reação de obtenção da Poli(caprolactona).....	35
Figura 04 - Estruturas dos principais polissacarídeos	37
Figura 05 - Estrutura molecular do amido.....	37
Figura 06 - Estrutura da amilose (a) e amilopectina (b).....	38
Figura 07 - Representação esquemática da reação de hidrólise do amido	40
Figura 08 – Curvas típicas de força de tração versus alongamento de diferentes tipos de materiais poliméricos.	53
Figura 09 – Amostra sendo tracionada.....	54
Figura 10 - Cristalinidade (%X _c) versus Composição da blenda PCL/Amido para o primeiro aquecimento	60
Figura 11 - Cristalinidade (%X _c) versus Composição da blenda PCL/Amido para o segundo aquecimento	61
Figura 12 - Curvas térmicas referentes ao aquecimento da PCL pura e às blendas PCL/AN com (a) 10, (b) 20 e (c) 30 % (%p/p).	63
Figura 13 - Curvas térmicas referentes ao aquecimento da PCL pura e às blendas PCL/AM com (a) 10, (b) 20 e (c) 30 % (%p/p).....	63
Figura 14 - Curvas térmicas referentes à cristalização da PCL pura e às blendas PCL/ANT com (a) 10, (b) 20 e (c) 30 % (%p/p)	65
Figura 15 - Fotomicrografias de MEV da superfície de fratura criogênica com magnitude de 1000X das blendas de PCL/AN com (a) 10% e (b) 30% (% p/p) ...	68
Figura 16 - Fotomicrografias de MEV da superfície de fratura criogênica com magnitude de 1000X das blendas de PCL/AM com (a) 10% e (b) 30% (% p/p)...	69
Figura 17 - Fotomicrografias de MEV da superfície de fratura criogênica com magnitude de 1000X das blendas de PCL/ANT com (a) 10% e (b) 30% (% p/p) .	70

Figura 18 - Fotomicrografias de MEV da superfície de fratura criogênica com magnitude de 400X do amido de milho (a) AN e (b) ANT.....72

Figura 19 - Gráfico Tensão versus Deformação para as formulações da blenda PCL/AN (10%, 20% e 30%).....75

Figura 20- Tensão *versus* Deformação para as formulações da blenda PCL/AN (10%,20% e30%).....76

Figura 21 - Módulo de Elasticidade (MPa) das blendas de PCL/Amido , contendo 10,20 e 30% dos amidos AN, AM e ANT77

Figura 22 - Espectro de Infravermelho do amido de milho natural (AN) e modificado (AM).....80

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 01- Polímeros ambientalmente degradáveis (PADs)	26
Tabela 02 - Propriedades dos componentes do amido.	39
Tabela 03: Condições empregadas na preparação do amido gelatinizado	47
Tabela 04: Condições empregadas na preparação das blendas de PCL/Amido e PCL puro	48
Tabela 05: Condições empregadas na injeção dos corpos de prova das blendas de PCL/Amido e PCL puro	50
Tabela 06: Propriedades térmicas da Policaprolactona pura (PCL)	56
Tabela 07: Propriedades térmicas das amostras contendo amido natural (AN)....	57
Tabela 08: Propriedades térmicas das amostras contendo amido modificado (AM).....	57
Tabela 09: Propriedades térmicas das amostras contendo amido natural gelatinizado (ANT).....	58
Tabela 10: Valores de cristalinidade das amostras contendo amido natural, amido natural gelatinizado, amido modificado e PCL pura.....	59
Tabela 11: Caracterização das propriedades mecânicas das blendas PCL/Amido, contendo amido natural, amido modificado e amido termoplástico.	73
Tabela 12: Bandas do infravermelho comuns para as amostras de amido natural e modificado.....	81

RESUMO

A grande quantidade de plásticos sintéticos que é atualmente descartada no meio ambiente tem feito com que novas alternativas para produção destes materiais sejam desenvolvidas. Várias soluções vêm sendo propostas; uma delas é a busca por materiais potencialmente biodegradáveis, que apresentem as mesmas propriedades e/ou resistência mecânica que os materiais sintéticos. Neste trabalho desenvolveu-se blendas de Amido, um polímero natural, com Policaprolactona (PCL), um polímero sintético biodegradável, que apresenta boas propriedades mecânicas. Para isso, diferentes formulações de PCL e amido natural; amido modificado e amido gelatinizado, presentes nas proporções de 10, 20 e 30% (% em peso), foram processadas em extrusora mono rosca e posteriormente injetadas. Para o estudo do efeito do conteúdo e tipo de amido nas formulações, foram determinadas as propriedades térmicas, morfológicas e mecânicas utilizando as técnicas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e ensaios mecânicos, respectivamente. Foi possível a determinação das temperaturas de transição vítrea (T_g), de fusão (T_f) e de cristalização (T_c); das entalpias de fusão (ΔH_f) e de cristalização (ΔH_c); além da avaliação da morfologia, a qual mostrou separação de fases para todas as formulações estudadas. As propriedades mecânicas como módulo de elasticidade (E), tensão na força máxima (σ_{max}), tensão de ruptura (σ_{rup}) e alongamento de ruptura (ϵ_r), também mostraram dependência do conteúdo de amido presente na formulação, bem como do tipo de amido utilizado. Variáveis de processamento como temperaturas, velocidade e pressão de extrusão e injeção também foram determinadas.

Palavras-chave: Poli(ϵ -caprolactona), Amido, Blendas Biodegradáveis

ABSTRACT

The great amount of synthetic plastics that is discarded at this moment in the environment has been responsible for the new alternatives proposed to minimize this problem. Among several solutions proposed, one of them is the production of biodegradable materials with the same mechanical properties of those synthetic. In the present work, it was developed blends of Starch, a natural polymer, with Poly (ϵ -caprolactone), a synthetic polymer with good mechanical properties. For this, different formulations of Poly (ϵ -caprolactone) - (PCL) and native or modified cornstarch, in the proportions of 10, 20 and 30 (%w), were processed in a single screw extruder and injection moulded. The effect of different amounts of starch in the formulations studied was investigated by following thermal, morphological and mechanical properties, using Differential Scanning Calorimetry (DSC), Scanning Electronic Microscopy (MEV) and tensile tests, respectively. It was possible to determinate the glass transition (T_g), the fusion and the crystallization temperatures of these blends as well as their fusion (ΔH_m) and crystallization (ΔH_c) enthalpy, and their morphology. The mechanical properties like elasticity Modulus (E) or Young's Modulus, maximum tensile strength (σ_{max}) and elongation at break (ϵ_r) showed its dependence with the starch content and type. Processes variables were determined, like extrusion temperature and velocity, also moulding pressure and temperature.

Keywords: Poly(ϵ -caprolactone), Starch, biodegradable blends

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1- Introdução

Esta última década foi importante para a conscientização das pessoas sobre os danos que o uso indiscriminado dos recursos naturais pode causar ao meio ambiente, levando o consumidor a assumir uma atitude mais crítica em relação às suas opções de consumo. Características de produtos, que até há pouco tempo não eram consideradas essenciais no processo de escolha, passaram a representar um fator importante na aquisição destes, favorecendo aqueles “ambientalmente corretos”, isto é, biodegradáveis, não-tóxicos, feitos com matéria-prima reciclada, entre outras (Narayan, 1994).

Os consumidores, frente ao crescimento dos resíduos sólidos, líquidos e gasosos que poluem o meio ambiente, incluindo-se muitos plásticos que demoram até 400 anos para sua degradação, estão buscando produtos alternativos que sejam biodegradáveis. De fato, esta preocupação é coerente, visto que dados estatísticos americanos apontam um despejo anual de aproximadamente 160 milhões de toneladas de resíduos sólidos no meio ambiente. Destes cerca de 11 milhões de toneladas/ano correspondem aos plásticos residuais (Scott, 1999).

O principal mercado consumidor de plástico na forma de grânulos são as indústrias de artefatos plásticos, que utilizam o material na produção de baldes, cabides, garrafas de água sanitária e acessória para automóveis, para citar alguns exemplos.

De acordo com o CEMPRE, (Compromisso Empresarial para Reciclagem, 2003) atualmente são recicladas cerca de 13 mil toneladas de plásticos por mês em toda Grande São Paulo. Os plásticos pós-consumo são responsáveis por 49% do total reciclado pelos 180 recicladores existentes. O Estado do Ceará gera 50,6 mil toneladas anualmente de plástico pós-consumo, das quais 21,3% são recicladas. O percentual está abaixo apenas do índice de reciclagem no

Rio Grande do Sul, 23,6%, porém acima dos 18,6 % registrados no Rio de Janeiro, dos 15,8% na Grande São Paulo e dos 9,4% na Bahia.

Segundo avaliação realizada, as resinas plásticas em 2002 foram destinadas para embalagens (39,73%), construção civil (13,67%), descartáveis (11,55%), componentes técnicos (8,04%), agrícolas (7,67%), utilidades domésticas (4,72%) e outros (14,62%).

A estimativa da ABREMPLAST (Associação Brasileira de Recicladores de Materiais Plásticos, 2003) mostra que 17,5% dos plásticos e filmes consumidos no Brasil retornam à produção como matéria-prima, o que equivale à cerca de 200 mil toneladas por ano. Deste total, 60% provêm de resíduos industriais e 40% do lixo urbano. Leve, resistente e prático, o plástico (PET, PEAD, PVC, PP e PS) é o material que compõe cerca de 77% das embalagens plásticas no Brasil, sendo um consumo estimado de 3,9 milhões de toneladas de plástico por ano.

O peso destes produtos no lixo varia muito conforme a cidade. No Rio de Janeiro, por exemplo, o plástico em geral corresponde à faixa de 5% a 7% do lixo. Em Curitiba a fatia é de 6%. Nos últimos 20 anos, o peso médio das embalagens plásticas em geral diminuiu cerca de 50%, reduzindo o impacto de seu descarte em aterros. Com a produção de plástico mais durável e de melhor qualidade, aumentou o índice de reutilização de embalagens usadas.

Ainda há alternativas para o tratamento destes materiais após o consumo, como a **compostagem**, apesar do material não pode ser transformado em composto orgânico, a **incineração** já que o plástico é altamente combustível, com valor de 18.700 BTUs por quilo (por exemplo, o polietileno apresenta poder calorífico superior ao do carvão e próximo ao do óleo combustível), cabe ressaltar que a reciclagem energética ainda não é praticada no Brasil, e o **aterro** onde a degradação do material é difícil e lenta. Uma saída, que ainda não resolve totalmente o problema, tem sido em investir na pesquisa de plásticos

biodegradáveis, que por enquanto são muito mais caros que resinas petroquímicas.

As pesquisas na busca destes materiais estão avançando em ritmo acelerado. A tendência é que, em breve, essas tecnologias estarão à disposição do mercado, na forma de novos polímeros e materiais essencialmente biodegradáveis, ou pela adição de produtos que tornem os plásticos convencionais, e outros materiais, biodegradáveis (Narayan, 2002).

Uma das alternativas bastante exploradas inclui a adição do amido, um polímero natural biodegradável, a Policaprolactona (PCL), um poliéster sintético também biodegradável. Além de aumentar a tendência à degradação da Policaprolactona, o amido é um produto barato devido ter alta disponibilidade no mercado, diminuindo assim o preço final do produto (Funke *et al.*, 1998).

Sacolas, embalagens, talheres, potes para plantas, caixas, bandejas para artigos comestíveis e não comestíveis, são alguns exemplos de materiais feitos a partir da tecnologia termoplástica baseada na utilização do amido para confecção destes (Matzinos *et al.*, 2002).

Entretanto, a falta de compatibilidade do produto final, devido às propriedades hidrofóbicas/hidrofílicas bastante distintas dos dois polímeros, compromete algumas das propriedades desejadas em determinadas áreas, como a de produtos com alto desempenho mecânico. Desta forma, o primeiro passo a ser adotado seria melhorar as propriedades de interface da blenda PCL/amido, introduzindo-se outros componentes em suas formulações ou modificando um dos polímeros para melhorar a adesão entre as fases.

Devido aos vários tipos de amido, pode-se obter produtos com características diferentes, uma vez que todos eles são constituídos de dois componentes básicos: a amilose e a amilopectina, que variam em proporção, dependendo da procedência de cada um; ou seja, batata, arroz, milho e outros. A

variação na proporção destes componentes na cadeia polimérica pode alterar completamente as propriedades do produto final.

As companhias Novamont na Itália e Milleta Biotech Division da Alemanha estão produzindo e vendendo blendas de Amido de milho com Policaprolactona, para aplicações em filmes (sacos e sacolas plásticas). Para isso o amido é primeiramente gelatinizado utilizando água ou hidroxí solventes, e depois misturado (processado) com Policaprolactone (Tone 787) da Union Carbide.

1.2- Objetivos

Como a Poli(ϵ -caprolactona) ainda não é um polímero fabricado no país, o Objetivo Geral deste trabalho é estabelecer as condições de processamento e a obtenção de blendas biodegradáveis de Poli(ϵ -caprolactona) - (PCL) com Amido de milho natural e modificado, para baixar o custo da resina sem perder suas características biodegradáveis, tornando viável a obtenção de produtos plásticos ecologicamente corretos.

O presente trabalho teve como Objetivos Específicos:

- Desenvolver formulações de blendas de Policaprolactona (PCL)/Amido natural, com e sem adição de agente plastificante (Glicerol) e PCL/Amido Modificado sem adição de agente plastificante.
- Estudar a miscibilidade e compatibilidade destas blendas através de caracterizações térmicas, mecânicas e morfológicas.
- Selecionar a melhor formulação, baseado nos resultados obtidos, no que se refere às propriedades mecânicas de tração.

CAPÍTULO 2 - REVISÃO DA LITERATURA

2.1- Polímeros Biodegradáveis

O crescimento da utilização de plásticos na vida diária da população já não é novidade, visto que novas aplicações surgem com frequência em todas as áreas. As pesquisas, até pouco tempo atrás, eram no sentido de dar durabilidade, tornar mais estáveis e melhorar as propriedades mecânicas dos plásticos, independente do seu tempo de vida útil. Assim, como resultado das aplicações de curta duração, surgiu o problema de descarte desses materiais, trazendo sérios problemas para as autoridades municipais das grandes cidades. Alternativas para minorar a questão ou, pelo menos, reduzir a quantidade desses resíduos têm sido propostas e, entre as opções, constam a redução produtiva, reciclagem, incineração e degradabilidade (Heyde, 1998).

Para se ter uma idéia sobre quais circunstâncias, qual a extensão do uso de polímeros biodegradáveis e a biodegradação destes polímeros, é necessário analisar e comparar os impactos no ambiente dos produtos obtidos a partir de materiais convencionais e aqueles que são obtidos a partir de materiais biosintéticos e/ou biodegradáveis (Heyde 1998).

Polímeros ambientalmente degradáveis (PADs) estão sendo estudados como uma das alternativas viáveis para solucionar este problema. Diferentes agentes como luz (fotodegradação); umidade, ar e temperatura (degradação química); vento (degradação física ou mecânica); e macro e/ou microorganismos (biodegradação), decompõem gradualmente os PADs ou qualquer polímero no meio ambiente (Zuchowska, 1999 e Scott, 1999).

A biodegradação ou degradação biológica de polímeros consiste em processos decorrentes do ataque do material por microorganismos vivos, por exemplo, bactérias, fungos, insetos ou outros agentes biológicos, convertendo o material em CO₂, água e outros constituintes (Wilde e Boelens, 1998). O termo,

contudo, é usualmente restrito a degradação causada por microorganismos; um termo mais geral que inclui todos os tipos de ataques por microorganismos é algumas vezes chamado biodeterioração (Chandra e Rustgi, 1998 e Scott, 1999).

Um número de autoridades, no meio científico, tem produzido definições para plásticos biodegradáveis. Algumas destas definições seguem abaixo (Wilde e Boelens, 1998 e Scott, 1999):

↳ **ISO 472:1998** – define PAD como sendo um plástico que sofre uma mudança significativa na sua estrutura química, sobre condições ambientais específicas, resultando em perda de algumas propriedades que podem ser mediadas por testes padrões apropriados a plásticos e aplicados num período de tempo que determina sua classificação. A mudança na estrutura química resulta da ação natural de microorganismos.

↳ **ASTM sub-comite D20.96** – plásticos biodegradáveis são materiais plásticos que sofrem cisão no esqueleto da cadeia principal do polímero através de forças químicas, biológicas e/ou física no ambiente, a taxas que levam a fragmentação ou desintegração do plástico.

↳ **DIN 103.2** - biodegradação de materiais plásticos é um processo que leva a mudanças químicas na estrutura, causadas por atividade biológica. O material plástico é chamado biodegradável se todos seus componentes orgânicos sofrem total biodegradação. Condições ambientais e taxas de biodegradação são determinadas por sistemas de testes padronizados.

As exigências analíticas para estabelecer o grau de biodegradação estão baseadas na química da biodegradação de qualquer uma das condições ambientais de escolha; ou sejam, aeróbica (presença de oxigênio) ou anaeróbica (ausência de oxigênio), representadas pelas equações 1 e 2, respectivamente (Pagga, 1997 e Swift, 1998):

Biodegradação Aeróbica:



Biodegradação Anaeróbica:



O grau de biodegradação pode ser estimado determinando-se a mudança de concentração de polímero; o oxigênio consumido; a liberação de dióxido de carbono (CO₂) e/ou metano (CH₄); a incorporação do polímero na biomassa e o(s) resíduo(s) (Swift, 1998).

De acordo com Chandra e Rusti (1998) e Scott (1999), os polímeros biodegradáveis podem ser divididos em três categorias:

↳ Polímeros Naturais ou Biopolímeros: são produzidos na natureza por todos os organismos vivos e representam fontes renováveis desde que sejam biodegradados no meio ambiente. Os polímeros naturais mais abundantes são os polissacarídeos, tais como a celulose e o amido; outros menos como os poliésteres; proteína da seda e hidrocarbonetos.

↳ Polímeros Naturais Modificados: são polímeros preparados a partir de modificação química ou biológica na estrutura dos polímeros naturais; pode-se citar como exemplo o Poli (acetato de celulose) e derivados de Poli (ácido láctico).

↳ Formulações Biodegradáveis: combinam polímeros biodegradáveis sintéticos com compostos naturais, tais como amido, celulose regenerada ou borrachas naturais.

Os materiais ambientalmente degradáveis ou PADs podem ser produzidos por várias tecnologias a partir de recursos renováveis ou não. Usualmente são termoplásticos e, portanto, podem ser processados por métodos comuns de processamento (extrusão, injeção, etc) de termoplásticos conhecidos. A tabela 01

abaixo mostra uma pesquisa de alguns dos grupos de materiais disponíveis até o presente momento (Schroeter, 1998):

Tabela 01: Polímeros ambientalmente degradáveis (PADs)

PADs baseados em recursos renováveis	PADs baseados nos recursos petroquímicos
Polihidróxialcanoatos (PHAs)	Policaprolactona (PCL)
Amido e blendas contendo amido	Poliesteramidas
Viscose	Poli(álcool vinílico) - (PVAL)
Nitrato celulose (CN)	
Acetato celulose (CA)	
Poli (ácido láctico) (PLA)	
Poli (ácido láctico glicólico)	
Polímeros de caseína	
Outros	

Referência: Schroeter, 1998.

Um importante número de PADs existentes, que são derivados de ambas as fontes naturais e sintéticas, são relativamente caros. O crescimento de conceitos ambientais tem criado uma necessidade urgente para desenvolver novos materiais biodegradáveis, que possuam propriedades comparáveis com os materiais existentes e com custo equivalente. Tais materiais devem ainda se integrar aos outros processos de recuperação do plástico como reciclagem, reutilização freqüente e até mesmo processo de incineração, com baixa taxa residual (Averous *et al.*, 2000).

2.2 – Blendas Poliméricas

As blendas representam hoje em dia cerca de 30% do mercado de polímeros, e são atualmente uns dos setores de maior crescimentos neste tipo de indústria. Taxas de crescimento de mercado de mais de 17% tem sido publicadas nos últimos 30 anos nos Estados Unidos, o que representa um crescimento até cinco vezes maior do que outros setores da indústria. Uma blenda faz parte dos sistemas poliméricos miscíveis ou imiscíveis, e seu desenvolvimento pressupõe a obtenção de produtos macroscopicamente homogêneos com relativa compatibilidade entre seus componentes e a aditividade de propriedades. As características dos componentes individuais, especialmente no que se refere aos aspectos interfaciais, bem como o processo de obtenção da blenda, determinam as propriedades físicas e mecânicas dos produtos finais (Paul e Newman, 1988).

Meio século de experiência mostra que, ao adicionar um polímero a outro, pode-se obter um material com propriedades intermediárias às propriedades de cada um deles. Assim, a estratégia para modificar as propriedades de um polímero consiste em adicionar um polímero modificador, com as propriedades desejadas. Assim, por exemplo, temos os elastômeros de Polibutadieno para melhorar a força de impacto de um polímero muito rígido como o Poliestireno; ou um polímero retardante de chamas como o PVC, para diminuir a flamabilidade de um outro (Felisberti 1998).

O procedimento para a fabricação de uma blenda começa com a escolha dos componentes a serem combinados; estes por sua vez, devem possuir pelo menos uma propriedade desejada para a blenda. O segundo passo é selecionar o melhor modificador possível. A seleção está baseada no princípio de compensação de propriedades. Por exemplo, as desvantagens de um polímero podem ser compensadas pelas propriedades vantajosas do outro polímero. Na terceira, e última fase, o método de fabricação deve ser selecionado, pois o desempenho de uma blenda não depende somente das propriedades e das

composições de seus ingredientes, mas também da sua morfologia. O principal objetivo desta fase é gerar e manter a morfologia da blenda, podendo-se até utilizar um agente compatibilizante para melhorar a miscibilidade dos componentes (Utracki, 1989).

Segundo Coleman (1991) as propriedades de uma blenda são diretamente ligadas à sua morfologia que, por sua vez, é uma função das características reológicas dos componentes que a formam, ou seja:

- ◆ Compatibilidade entre os polímeros que formam a blenda;
- ◆ Condições de processamento;
- ◆ Composição da blenda.

E há basicamente três métodos de obtenção de blendas:

- ◆ por mistura em solução;
- ◆ por mistura mecânica;
- ◆ por síntese de um polímero em presença de outro.

Por razões econômicas, foi escolhida a mistura mecânica para a obtenção das blendas deste trabalho, a qual se constitui no método industrial predominante para produzir blendas poliméricas. Assim, tais blendas são obtidas pela mistura no estado fundido (alta temperatura) ou por amolecimento (alto cisalhamento) de dois ou mais polímeros, usando-se equipamentos convencionais de processamento contínuo: extrusoras do tipo mono e dupla rosca, injetora; batelada: através de misturadores (drais) ou calandras.

Embora na teoria isto seja perfeito, na prática nem sempre é possível obter blendas com as características desejadas, pois os polímeros são constituídos de moléculas de alta massa molar, o que lhes atribui características especiais, como alta viscosidade e pouca miscibilidade. Estas propriedades

dificultam a obtenção de blendas, visto que ocorrerá a separação de fases se as interações secundárias, entre os diferentes polímeros, não forem suficientemente fortes.

Os requisitos para um processo de mistura ideal, segundo Paul (1988) são:

- 1- Uniformidade na mistura,
- 2- Controle flexível uniforme de temperatura, pressão e tempo de residência,
- 3- Capacidade de homogeneização de líquidos com propriedades reológicas diferentes (viscosidade),
- 4- Homogeneização eficiente antes do ponto de degradação,
- 5- Flexibilidade para mudanças dos parâmetros de mistura de maneira controlável.

2.2.1 - Miscibilidade e Compatibilidade de Blendas Poliméricas

Para qualquer sistema multicomponente a propriedade mais importante é a miscibilidade. Isto porque as outras propriedades do sistema dependem do número de fases; de sua morfologia e da adesão entre elas. Estes parâmetros são determinados pelas interações entre macromoléculas dos diferentes componentes. Antes de qualquer consideração, é conveniente definir miscibilidade e compatibilidade.

O termo miscibilidade está diretamente relacionado com a solubilidade. Polímeros miscíveis significa que eles se dissolvem mutuamente em nível molecular. O termo compatibilidade, por sua vez, tem a ver com determinadas propriedades desejadas a um produto. A blenda é dita compatível, quando as

propriedades desejadas são alcançadas, caso contrário tem-se incompatibilidade. Ou seja, sistema incompatível é aquele cujas propriedades desejadas estão bem abaixo dos valores de ambos polímeros em separado. Assim, uma blenda miscível ou imiscível pode ou não ser compatível, dependendo se as propriedades procuradas foram alcançadas ou não (Coleman, 1991).

Um dos principais problemas é a dificuldade em se encontrar sistemas miscíveis. A maior parte das misturas de polímeros não leva a um sistema miscível em nível molecular, gerando assim uma heterogeneidade inevitável. Quando este fenômeno ocorre, o grau de dispersão das fases dentro do sistema passa a ser bastante importante. Num sistema polimérico consistindo de duas ou mais fases, a compatibilidade entre os componentes é um fator fundamental sobre determinadas propriedades físico-mecânicas do produto final, a interface entre o componente em menor quantidade e a matriz ficam prejudicadas, com isso o desempenho do material resultante fica comprometido.

Como já foi dito por Coleman (1991) o processamento tem grande papel na distribuição das fases e nas propriedades das misturas poliméricas imiscíveis. A estabilização da morfologia das fases nas misturas imiscíveis é conseguida pela adição de um compatibilizante, este pode ser ou não uma substância de natureza macromolecular, e possuir afinidade química por ambas as fases da mistura polimérica.

Do ponto de vista de aplicação prática, as misturas poliméricas imiscíveis são as mais importantes. É freqüente tentar-se melhorar a resistência ao impacto de polímeros rígidos que já têm uma série de características convenientes, exceto a fragilidade. Para isso, dispersa-se no polímero rígido um componente macio, borrachoso, cujas partículas atuam como regiões de distribuição de tensões. Isso evita que as fraturas maiores se propaguem, aumentando assim a resistência ao impacto.

Ao analisarmos uma mistura de poliestireno com uma pequena quantidade de polibutadieno com um microscópio eletrônico, pode-se notar a separação de fases entre os dois componentes conferindo imiscibilidade à mistura, conforme mostra a figura 01.

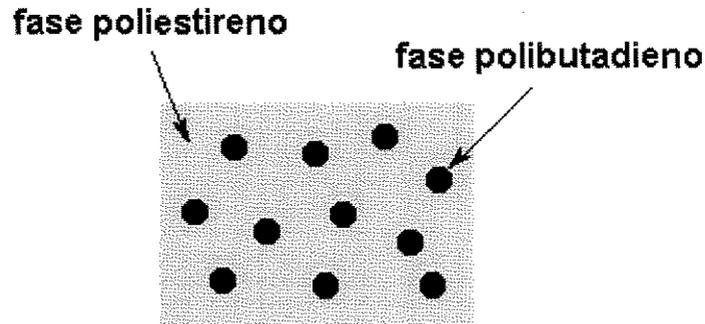


Figura 01 – Morfologia da mistura de Poliestireno e Polibutadieno

Sabe-se que o poliestireno é um material muito quebradiço e rígido, contudo as pequenas partículas (*morfologia esférica*) de polibutadieno dispersas na matriz absorvem energia quando o material está sob stress, mantendo o poliestireno sem rupturas. Esta blenda imiscível tem mais habilidade de dobrar-se do que se romper, isto é, possui uma maior capacidade de absorver energia e é mais dúctil. Blendas imiscíveis de poliestireno e polibutadieno são vendidas comercialmente sob o nome *Poliestireno de Alto Impacto*.

Uma outra blenda imiscível é a mistura do poliéster PET - Poli (tereftalato de etileno) e PVA - Poli (álcool vinílico). Este material, se observarmos no MEV apresenta separação de fases em forma de camadas de folhas chamadas *lamelas*, o que dando origem à *morfologia lamelar*, figura 02. Esta blenda imiscível é utilizada para confeccionar garrafas de bebidas que contenham gás. O PET dá firmeza ao recipiente, enquanto que a camada de PVA mantém o gás da bebida, devido o gás carbônico não conseguir cruzar a camada de PVA.

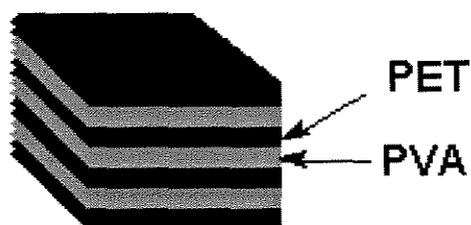


Figura 02 – Morfologia lamelar da mistura de PET e PVA

Estas são blendas imiscíveis, porém compatíveis, pois alcançaram as propriedades desejadas.

2.2.2 - Métodos para caracterizar blendas

As propriedades de blendas dependem primeiramente se o material é miscível ou não. No caso de ser imiscível, suas propriedades dependerão não somente das propriedades de cada componente, mas também da morfologia e da adesão entre fases. Já para blendas miscíveis, as propriedades podem ser aditivas. Assim a caracterização e a compreensão das propriedades de blendas só serão possíveis se o comportamento de fases for bem entendido (Felisberti 1998).

Os métodos utilizados para caracterizar as blendas devem refletir as propriedades de cada componente. Um dos critérios mais fáceis para caracterizar a miscibilidade de uma blenda é a medida de turbidez ou a transparência da mistura. Outros métodos para caracterização de blendas incluem a microscopia ótica (MO) e eletrônica de varredura (MEV); difração de raio-X de baixo ângulo (SAXS) e difração de nêutrons (SANS); os métodos de análise térmica, como DSC, DTA e DMA/DMTA são bastante úteis, pois fornecem informações complementares sobre a miscibilidade (Utracki, 1989).

Por análises térmicas podemos determinar, além de outras variáveis importantes, a entalpia de fusão e de cristalização; o ponto de fusão e de cristalização; o ponto de degradação, e a temperatura de transição vítrea (T_g), onde as cadeias possuem energia suficiente para apresentar movimentos

vibracionais e rotacionais (Silva, 2001).

O número e a posição das Tgs fornecem informações valiosas sobre a natureza de uma blenda polimérica. Por exemplo, uma blenda miscível homogênea deve apresentar somente uma Tg, enquanto uma blenda de duas fases deve apresentar duas transições vítreas, uma para cada fase. Quando os componentes puros da blenda polimérica possuem Tgs relativamente próximas, pode ocorrer a superposição das curvas no termograma, fazendo com que a análise térmica da blenda apresente uma única Tg, ainda que os componentes sejam completamente imiscíveis. Por fim, deve-se ter em mente que a cristalização de um dos polímeros durante a medida de Tg pode interferir na análise (Silva, 2001).

No caso de blendas imiscíveis bifásicas, esperam-se valores de Tg praticamente iguais aos dos polímeros individuais; enquanto que para uma blenda parcialmente miscível, esperam-se valores de Tg entre as Tgs dos polímeros individuais devido à mistura molecular parcial entre os componentes (Silva, 2001).

Na avaliação da compatibilidade de blendas, outras propriedades devem ser consideradas. Por exemplo, se a propriedade visada é a resistência mecânica da blenda, então deverão ser realizados ensaios mecânicos que permitam a avaliação da mesma (Utracki, 1989).

2.3 - Blendas em estudo

As blendas em estudo neste trabalho são constituídas pelos polímeros de poli(ϵ -caprolactona) (PCL) com amido de milho natural; amido natural gelatinizado e amido modificado, sendo todos os componentes no estado sólido. As propriedades e características de cada componente utilizado nas blendas preparadas, bem como as possíveis misturas destes, já estudadas, e a biodegradação serão discutidas a seguir.

2.3.1 - Poli(ϵ -caprolactona) (PCL)

A Poli(ϵ -caprolactona) ou Policaprolactona (PCL) é um polímero termoplástico biodegradável, derivado da síntese química do óleo cru. Embora não seja produzida a partir de materiais naturais renováveis, como o amido, é completamente biodegradável e é um polímero que possui uma inumerável aplicação. O polímero é comercialmente conhecido como TONE (The Dow Chemical Company) ou CAPA® (Solvay Caprolactones).

Este tipo de polímero é compatível com uma ampla variedade de técnicas de processamento de termoplásticos; possui propriedades elétricas e termogravimétricas desejáveis; estabilidade à luz e, diferente da maioria de outros polímeros comerciais, oferece a propriedade de ser totalmente biodegradável durante a compostagem (Dow, 2003).

A policaprolactona apresenta como características especiais: baixa ordem de toxicidade; baixo ponto de fusão (50-60°C); baixa viscosidade que a torna boa auxiliar de processamento de polímeros (auxilia na extrusão e moldagem), além da grande miscibilidade ou compatibilidade mecânica com muitos tipos de polímeros. Também possui boas propriedades mecânicas, e é um dos polímeros biodegradáveis comerciais mais hidrofóbicos (Dow, 2003).

2.3.1.1 - Obtenção da Policaprolactona

O processo de obtenção da policaprolactona consiste na polimerização por abertura do anel, oriundo do monômero de ϵ -caprolactona, resultando como produto um poliéster alifático. Esta polimerização requer o uso de um iniciador alcoólico em combinação com ácido de Lewis, que é o catalisador da reação, como mostra a figura 03 abaixo (Jones *et al.*, 2002):

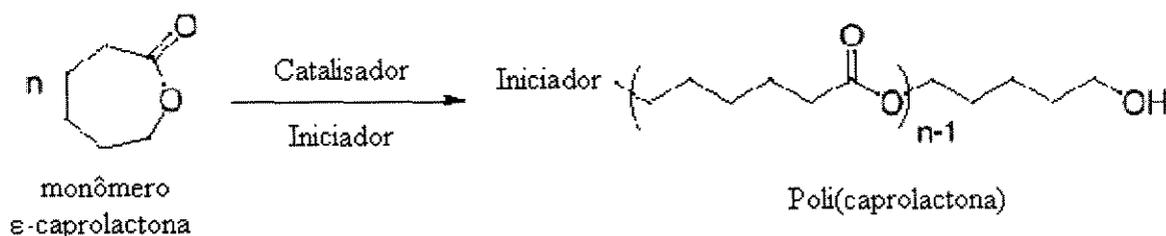


Figura 03 - Reação de obtenção da Poli(caprolactona)

A abertura do anel do monômero é relativamente fácil e se dá por compostos que possuam átomos ativos de hidrogênio, como os álcoois; alguns exemplos podem ser citados como o etanol, o propanol e o etileno glicol entre outros.

2.3.1.2 - Degradação da Policaprolactona

Poli(ε-caprolactona) (PCL) é um poliéster alifático biodegradável em vários meios, tais como: águas de rios e lagoas; solo de cultivo e sedimento de tratamento de efluentes. Trabalhos realizados mostram que a massa molar e a cristalinidade são fatores dominantes que afetam a biodegradabilidade da PCL. De acordo com Eldsäter *et al.* (2000), durante a compostagem e degradação em sistemas anaeróbicos, a temperatura tem uma importante influência na degradação. A compostagem a altas temperaturas produz mais CO₂ do que quando ocorre a baixas temperaturas. Uma extensa população de macro e microorganismos existentes podem degradar a PCL, sendo os mais abundantes as bactérias e fungos.

A degradação abiótica da PCL tem sido estudada em diferentes pHs e temperaturas. O pH básico e a alta temperatura favorecem a degradação em meios aquosos (Eldsäter *et al.*, 2000).

A policaprolactona e outros poliésteres alifáticos podem ser degradados por hidrólise enzimática e/ou química. Ao contrário de outros poliésteres, a massa molar da PCL diminui rapidamente durante a biodegradação. Esta diminuição é também acompanhada por um alargamento na distribuição na massa molar e por

aparecimento de picos de baixa massa molar (Eldsäter *et al.*, 2000). Também foi verificado, por Armani e Liu (2000), que o material tem uma taxa de biodegradação menor quando comparada a de alguns outros polímeros biodegradáveis (naturais ou sintéticos).

Em meios de compostagem, PCL sofre assimilação por microorganismos. A taxa com que o polímero irá biodegradar é uma função de muitos fatores; tais como a área superficial; a temperatura; a umidade; a acidez e o nível de oxigênio. Esta assimilação é utilizada como fonte de energia para crescimento dos microorganismos, resultando na produção de CO₂, água e biomassa, em ambiente aeróbico (Dow, 2002 e Armani *et al.*, 2000).

2.3.2 - Amido

O amido é um polímero natural encontrado geralmente em plantas, constituindo-se na maior reserva de carboidratos dos vegetais superiores. Os principais grupos utilizados para sua produção incluem principalmente grãos, tais como milho e arroz; e também leguminosas, dentre as quais a batata e a mandioca. Em todas estas plantas, o amido é produzido em forma de grânulos, que variam em tamanho e em composição, de planta para planta (Chandra e Rusti, 1998).

A cadeia principal do amido é formada por ligações α -1,4 glucosídicas entre as unidades de glucose; porém a celulose, que constitui a parede celular, também é formada pelas mesmas unidades repetitivas, mas arranjadas de acordo com a ligação β -1,4 (Chandra e Rusti, 1998 e Starch, 2003).

As figuras 04 e 05 abaixo mostram a estrutura dos monômeros dos principais polissacarídeos (Chandra e Rustgi, 1998) e a estrutura molecular do amido (Starch, 2003).

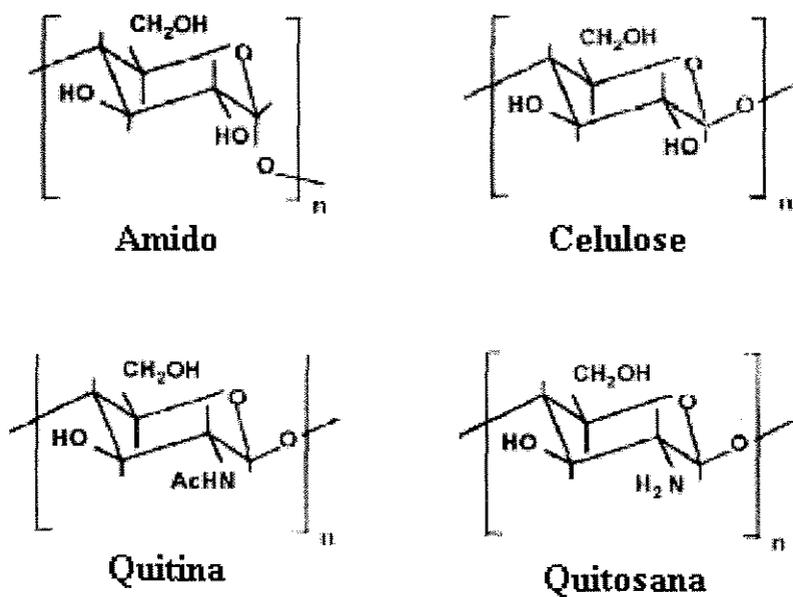


Figura 04 - Estruturas dos principais polissacarídeos

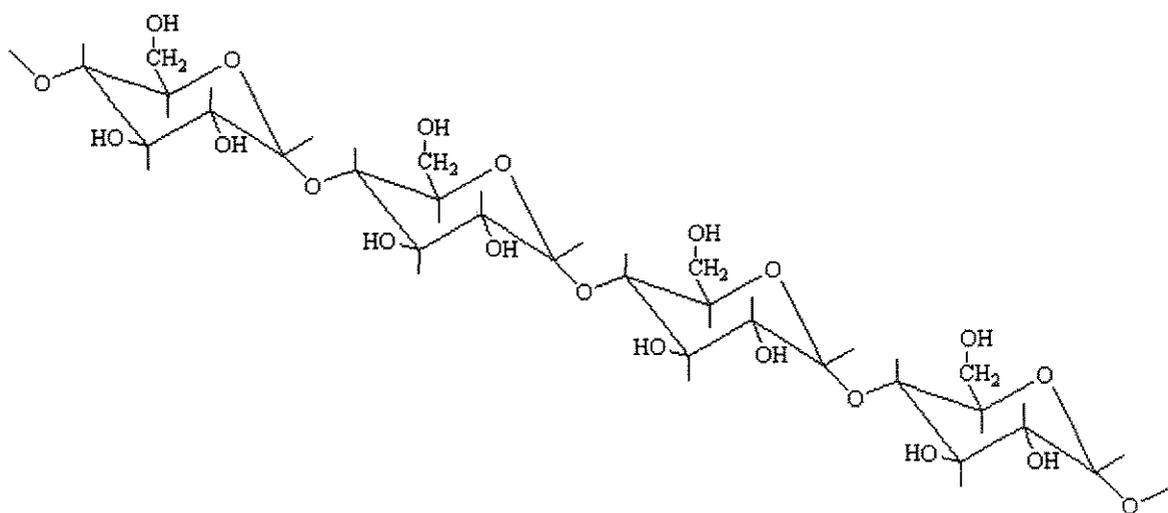


Figura 05 - Estrutura molecular do amido

2.3.2.1 - Estrutura do Amido

Em geral, o amido é encontrado em forma de grânulos, com diâmetro variando entre 2 a 50 μm e é composto por volta de 25% de amilose (polímero linear) e os outros 75% por amilopectina (polímero ramificado), responsável por conferir a viscosidade ao amido (Ramkumar *et al.* 1996).

Como mostra a figura 6b, a amilopectina possui uma estrutura ramificada devido às ligações glicosídicas α -1,6 que interligam cadeias de α -1,4 de glicose à cadeia principal. Por outro lado, a amilose (figura 6a) apresenta uma estrutura predominantemente linear, contendo mais que 99% de ligações α -1,4 glicosídicas, com massa molar média de aproximadamente 500.000 g/mol e alta tendência à cristalização (Ramkumar *et al.* 1996).

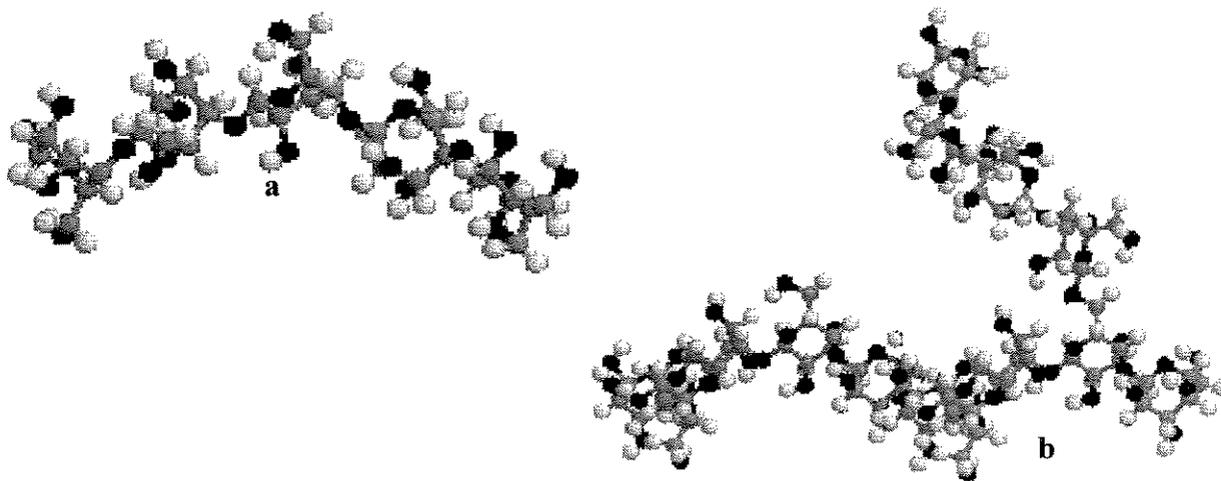


Figura 06 - Estrutura da amilose (a) e amilopectina (b)

Esta diferença na estrutura dos dois componentes leva a comportamentos opostos, como pode ser evidenciado na tabela 02 (Whistler, 1984).

Tabela 02: Propriedades dos componentes do amido.

Propriedade	Amilose	Amilopectina
Estrutura geral	Essencialmente linear	Altamente ramificada
Comprimento médio cadeias	10^2 - 10^3	20-30
Grau de Polimerização	10^2 - 10^3	10^4 - 10^5
Coloração ao Iodeto	Azul profundo	Púrpura
Solução	Retrogradação	Estável

2.3.2.2 - Degradação enzimática do amido (Whistler, 1984)

A importância em se conhecer a degradação enzimática do amido está no fato que, ao ser descartado no meio ambiente, seus produtos sofrerão degradação num tempo bem menor que o necessário para a degradação dos polímeros sintéticos. Para que essa degradação ocorra, é indispensável à presença de determinadas enzimas catalíticas no ambiente dos aterros. Em geral, estas enzimas são produzidas por vegetais ou por determinados microorganismos presentes no solo, os quais se alimentam dos produtos de degradação do amido. Devido à importância de se entender como isso ocorre, far-se-á uma breve descrição sobre as principais degradações enzimáticas do amido.

É fato conhecido que as ligações glucosídicas α -1,4 do amido sofrem hidrólise aleatória, causando uma pequena degradação nos grânulos. Como consequência, o amido é transformado rapidamente em oligossacarídeos (cadeias menores), com consequente diminuição da viscosidade e turbidez quando em solução. A segunda etapa do processo consiste em uma lenta degradação dos oligossacarídeos em maltose; α -dextrinas com grau de polimerização em torno de 5-10; e pequenas quantidades de glicose e maltotriose. A extensão da degradação depende da natureza da α -amilase e, sobretudo, de sua

concentração.

Uma outra enzima, a β -amilase ou amilase maltogênica, catalisa a hidrólise de ligações alternadas na molécula de amilose, em etapas, pois a ação enzimática é diminuída pela presença de outros tipos de ligações, tais como as intermoleculares. Na amilopectina, somente as cadeias exteriores são degradadas, tendo como produtos finais a maltose e a β -dextrina, a qual corresponde ao interior do polissacarídeo.

A representação esquemática da hidrólise do amido pode ser vista na Figura 07.

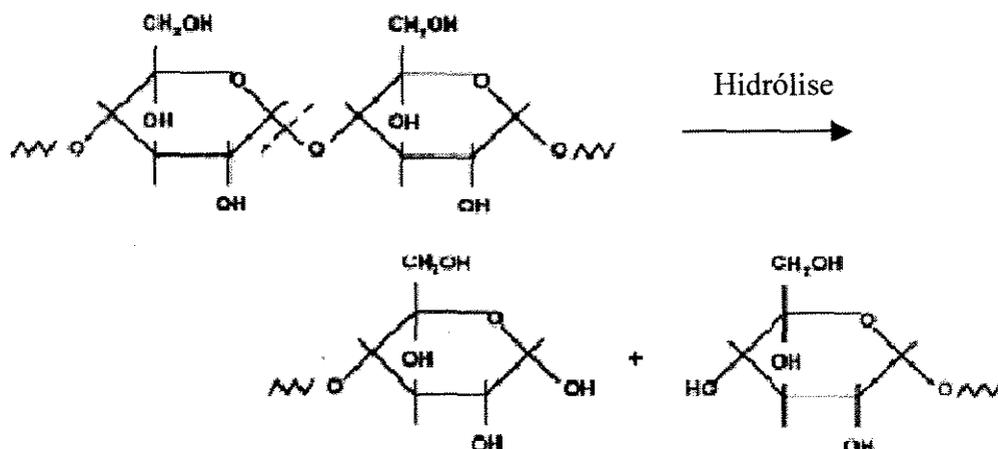


Figura 07 - Representação esquemática da reação de hidrólise do amido

2.3.2.3 - Utilização do Amido

O amido tem sido amplamente utilizado como um material bruto na produção de filmes poliméricos devido ao aumento de preços e decréscimo da disponibilidade de resinas convencionais usadas para esse fim. Filmes de amido possuem baixa permeabilidade e são, deste modo, materiais muito atraentes para embalagens de alimentos. O amido também é utilizado para filmes de

recobrimento de agricultura (“mulchs”) por causa de sua degradação, quando colocado em contato com os microorganismos do solo (Chandra e Rusti, 1998).

Os grãos de amido apresentam propriedade hidrofílica e forte associação intermolecular por pontes de hidrogênio devido aos grupos hidroxilas presentes na superfície do grão. Esta forte associação entre as cadeias e a cristalização resulta em propriedades de processamento térmico inadequadas, visto que a temperatura de fusão (T_f) é maior que a temperatura de decomposição (Narayan, 2001).

Pesquisas com amido incluem a modificação química de sua molécula e seu comportamento sob agitação e alta temperatura; além de sua resistência termomecânica. Embora o amido seja um polímero, sua estabilidade sob condições de esforço não é muito alta. A temperaturas maiores que 150°C, as ligações glucosídicas começam a quebrar. Em baixas temperaturas, um fenômeno conhecido como retrogradação é observado. Esta é uma reorganização das ligações de hidrogênio e um realinhamento das cadeias moleculares durante o resfriamento. Deste modo, ainda que o amido possa ser disperso em água quente e moldado como filmes, o fenômeno acima descrito causa fragilidade no filme (Narayan, 2001).

De acordo com Sebio (2003) o comportamento mecânico de um material termoplástico processado a base de amido está relacionado com a presença de um agente gelatinizante (água, glicerol e/ou TAG) que desempenha também o papel de plastificante, pois esta permite abaixar a temperatura de transição vítrea e a temperatura do ponto de fusão, e trabalhar abaixo das temperaturas de decomposição do material. Isso o torna transformável por injeção e moldagem no processo de extrusão.

A molécula do amido possui dois grupos funcionais importantes, o grupo -OH que é susceptível a reações de substituição, e as ligações C-O-C que são sujeitas à ruptura de cadeia. O grupo OH da glicose tem caráter nucleofílico,

através de reações com esse grupo, modificações de várias propriedades podem ser obtidas. Ligação cruzada e ponte do tipo –OH mudam a estrutura da cadeia, aumentam a viscosidade, reduzem a retenção de água e aumentam a resistência ao cisalhamento. Como exemplo, pode-se citar o amido acetilado que é consideravelmente mais hidrofóbico quando comparado ao amido natural.

2.3.3 - Blendas de Policaprolactona (PCL) e Amido

Segundo Koenig e Huang (1995) um dos principais polímeros sintéticos pesquisados para o desenvolvimento de novos materiais biodegradáveis está a Policaprolactona (PCL), um poliéster compatível com muitos tipos de polímeros, apresentando boas propriedades mecânicas, aliadas à alta taxa de degradação. Dentre os polímeros naturais biodegradáveis, o amido se destaca por seu baixo custo; sua grande disponibilidade no mercado e ao grande número de fontes renováveis, tais como: milho, arroz, batata e etc.

A adição do amido em uma formulação pode ser feita de dois modos: amido como carga em seu estado natural, na forma de grânulos; ou na forma desestruturada apropriada para preparação de blendas.

De acordo com Matzinos *et al.* (2002), o amido tem sido utilizado como um aditivo para os plásticos, principalmente como carga, para tornar os filmes impermeáveis à água; bem como um agente potencializador da degradação de polímeros sintéticos, tal como as poliolefinas. Inúmeros estudos relatam principalmente sua resistência ao cisalhamento à quente e sobre a modificação de sua estrutura para melhorar sua capacidade de adesão superficial com as poliolefinas, uma vez que estas são hidrofóbicas.

Koenig e Huang (1995) estudaram as propriedades termomecânica e estrutural de blendas formadas pela Policaprolactona (PCL), com massa molar de 40.000 e 80.000 g/mol, com amido de milho de alto teor de amilose (70%) e amido de milho modificado (acetilado). As propriedades térmicas foram avaliadas

utilizando as técnicas de DSC e DMA. A análise de microscopia ótica mostrou que o pequeno tamanho dos grãos de amido e a boa dispersão dos grãos na matriz de PCL foram às razões para que as blendas apresentassem boas propriedades mecânicas, quando comparadas a outras blendas.

Funke *et al.* (1998), estudaram o processamento e caracterização de produtos biodegradáveis contendo amido de milho com diferentes conteúdos de amilose na cadeia polimérica. Estes foram processados com plastificantes naturais (água e glicerol) e fibras comerciais, por extrusão convencional e injeção. As condições do processo e a qualidade do produto final variaram de acordo com o tipo de amido e o aditivo utilizado. As influências das razões amilose/amilopectina e a distribuição da massa molar foram investigadas a fim de se observar os efeitos estruturais na qualidade do produto. Foi verificado que processamentos termomecânicos do amido causam significativa despolimerização, especialmente da fração de amilopectina, enquanto que a fração de amilase permanece estável.

Hulleman *et al.* (1998), relacionaram a percentagem de glicerol incorporado em diferentes tipos de amido (milho, batata e trigo) com as propriedades mecânicas do produto final. As propriedades destes materiais se mostraram fortemente dependentes do conteúdo de glicerol na mistura, e a variação deste levou a grandes mudanças na força e tensão de ruptura. Este efeito pôde ser explicado pela dependência da mobilidade do polissacarídeo no glicerol.

Mani e Bhattacharya (1998) estudaram as propriedades térmicas, morfológicas e a razão amilopectina/amilose no amido de milho, e sua influência nas propriedades das blendas. De acordo com os resultados obtidos, o aumento da amilopectina, cuja estrutura é altamente ramificada, eleva a energia necessária para o processamento, aumentando o torque para o processamento das amostras, também foi verificado que o aumento da amilopectina proporciona um aumento em T_g .

Avella *et al.* (2000) prepararam e caracterizaram blendas compatíveis de policaprolactona e amido de milho com alto teor amilose. As blendas foram preparadas pela adição de um agente compatibilizante adequado, constituído por PCL de baixa massa molar modificado com anidrido piromelítico. Análises térmicas, mecânicas e morfológicas foram realizadas a fim de mostrar a melhor performance destas blendas, quando comparadas a outras obtidas mecanicamente sem o uso do compatibilizante. A biodegradabilidade destes materiais, por teste simulado de compostagem, também foi estudada para avaliar a influência da presença do agente compatibilizante no processo de biodegradação.

Odusanya *et al.* (2000), utilizaram amido de sagu, o qual foi incorporado na matriz de policaprolactona, na forma de amido de sagu natural; sagu pré-seco; grãos de amido de sagu termoplástico (TPS[®]). Diferentes composições e condições de processamento apresentaram separação de fases. Conclui-se que a alongação na ruptura diminuiu linearmente com a fração de amido, para compostos contendo amido natural; enquanto que para os grãos de amido pré-seco e termoplástico não foi observada dependência linear. Exceto para compostos contendo amido natural, a tensão diminuiu linearmente com o volume de amido. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrou baixa adesão interfacial entre o amido de sagu e a matriz polimérica.

Averous *et al.* (2000 e 2001) determinaram as propriedades de blendas termoplásticas formadas por amido e policaprolactona. Diferentes composições de amido termoplástico de trigo (TPS) e policaprolactona (PCL) foram obtidas pelos processos de extrusão e injeção. Propriedades mecânicas (tensão e impacto); propriedades térmicas e termomecânicas (DSC e DMTA), e hidrofobicidade (medida do ângulo de contato), foram determinadas para a caracterização dos sistemas. Foram analisadas blendas com diferentes conteúdos de glicerol (plastificante), amido e PCL. Conclui-se que a adição de PCL a uma matriz de TPS permite superar a fragilidade do TPS puro.

Narayan (2002), observou que a modificação de grupos OH do amido, por esterificação química para formar amido esterificado com grau de substituição apropriado (1,5 a 3,0 ds), concede termoplasticidade e resistência à absorção de água. Amido não modificado não mostra transições, exceto na temperatura de degradação (260°C). Plastificantes, como glicerol, são completamente miscíveis com o amido esterificado e podem ser utilizados para melhorar a sua processabilidade. A importância de se estudar tais sistemas se traduz na Even Corn Ind., indústria localizada na cidade de Michigan (USA), a qual está comercializando plástico biodegradável baseado em amido modificado, e blendas destes, com poliésteres alifáticos (PCL).

Segundo Matzinos *et al.* (2002), é de grande importância que a estrutura do amido seja convenientemente modificada antes de processá-lo. Isto é necessário devido à degradação do amido começar a ocorrer a temperaturas próximas à de fusão, o que dificulta o processamento por vias convencionais, como extrusão e injeção. Durante este processo de modificação, a heterogeneidade da estrutura do amido natural é quase toda eliminada, transformando-o num material essencialmente homogêneo e apropriado para processos termoplásticos. A produção deste amido termoplástico (TPS) envolve o uso de agentes plastificantes, principalmente glicóis, que diminuem a temperatura de transição vítrea do amido e temperatura de fusão da mistura. Atualmente é utilizado o processo de extrusão para a plastificação ou gelatinização do amido.

CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - Materiais

Os materiais utilizados na preparação das blendas poliméricas foram:

1- Policaprolactona (PCL) P-787 - doado pela Union Carbide do Brasil.

2- Amido de Milho AMIDEX ® 3001 (AN) - amido de milho natural em pó.

3- Amido de Milho Modificado SNOW-FLAKE ® 064051 (AM-Waxy) - amido de milho acetilado em pó com baixo/médio grau de modificação, obtido a partir do amido de milho Waxy (alto teor de amilopectina).

Ambos os amidos foram doados pela Corn Products do Brasil.

3.2 - Métodos

3.2.1 - Preparação das Blendas Poliméricas PCL/AMIDO

3.2.1.1 - Gelatinização do Amido

O objetivo desta etapa foi quebrar a cristalinidade da estrutura do amido através da utilização de agentes plastificantes, calor e cisalhamento.

Junto com o glicerol, que é freqüentemente utilizado como agente plastificante do amido, utilizou-se a triacetina (TAG). De acordo com a ficha técnica do produto, o TAG é um agente que além de apresentar um ótimo poder de dissolução para substâncias orgânicas, confere aos polissacarídeos como o amido e a celulose alto efeito plastificante e estabilidade a luz.

O amido de milho termoplástico (ANT) foi preparado a partir do amido de milho natural (AN) por mistura mecânica em extrusora mono rosca. Como agentes plastificantes foram utilizados a Glicerina e o Triacetil Glicerina (TAG), seguindo a formulação 80% AN + 19% Glicerol + 1% TAG. A definição da composição da

mistura foi determinada em testes preliminares, baseando-se nas condições de extrusão determinadas por Matzinos *et al.* (2002), que foram adequadas as existentes para o processamento e produtividade das amostras.

De acordo com as condições disponíveis de processamento, o valor máximo determinado para a adição dos agentes plastificantes foi de 20%. Observou-se que para concentrações mais altas destes agentes produzia-se um material com viscosidade muito baixa, de maneira que o material “patinava” na rosca da extrusora impedindo seu processamento. Já para concentrações mais baixas o material extrusado apresentava-se duro e quebradiço dificultando seu processamento.

A tabela 03 abaixo mostra o perfil de temperatura utilizado para o preparo do amido gelatinizado.

Tabela 03: Condições empregadas na preparação do amido gelatinizado

Temperaturas (°C) / RPM = 100	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5
Programada	70	100	100	100	95
Real	70	100	100	100	90

Não se obteve sucesso na utilização do amido modificado (AM) para produção do amido termoplástico, visto a grande viscosidade apresentada pela mistura para qualquer composição testada. Esta alta viscosidade impedia o giro da rosca dentro do limite máximo de frequência do equipamento, impedindo assim o processamento do material. Cabe ressaltar que o polímero atua como lubrificante para o giro da rosca.

Funke *et al.* (1998), também observaram que a utilização do amido com alto teor de amilopectina, como o AM, resulta numa mistura com alta viscosidade, requerendo assim uma maior energia para o seu processamento.

3.2.1.2 - Preparação das Blendas

Os polímeros foram pesados em separado e depois misturados. As proporções das blendas PCL/Amido (AN, AM e ANT) a serem estudadas foram 90/10, 80/20 e 70/30 respectivamente.

As composições de PCL/Amido foram misturadas mecanicamente antes de serem extrusadas, para isso utilizou-se um misturador cilíndrico (DRAIS), a fim de se obter uma mistura o mais homogênea possível.

Para a extrusão das misturas utilizou-se uma extrusora mono-rosca Wortex Máquinas e Equipamentos LTDA (Diâmetro da rosca = 30mm e razão L/D = 32) do Instituto de Química – IQ/UNICAMP.

O ajuste das condições de processamento da extrusora (temperatura e rotação da rosca) foi estipulado através das condições observadas na literatura, para materiais contendo amido e policaprolactona.

A tabela 04 abaixo apresenta as condições empregadas, durante a extrusão, na preparação das blendas PCL/Amido (AN, AM e ANT) para todas as proporções e composições estudadas, e para a extrusão da Policaprolactona pura:

Tabela 04: Condições empregadas na preparação das blendas de PCL/Amido e PCL puro

Composição	RPM	Temperaturas(°C)	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona5
PCL, PCL/AN e PCL/AM	60	Programada	100	110	120	120	125
		Real	100	110	120	120	123
PCL/ANT	85	Programada	115	120	125	130	135
		Real	110	120	125	130	134

Observou-se que para as amostras contendo o amido termoplástico (ANT), pode-se utilizar velocidade e temperaturas de zonas de extrusão maiores quando comparadas às composições contendo os outros dois tipos de amido. Este fato também observado por vários outros autores, reafirma que a desestruturação pode facilitar o processamento de materiais contendo amido.

3.2.2 - Preparação de Corpos de Prova para Ensaio Mecânico

Os corpos de prova para o ensaio de tração foram obtidos por injeção, utilizando uma injetora modelo Arburg Allrouder 221k/250-75, localizada no Instituto de Química da UNICAMP.

A moldagem por injeção é uma das técnicas mais empregadas para fabricar artefatos termoplásticos. O material é forçado a altas temperaturas, acima de sua fusão, e pressões a fluir dentro, preencher e assumir a forma das cavidades do molde.

As condições de processo, que são mostradas na tabela 05, foram fixadas com base em Mani *et al.* (2001) e Matzinos *et al.* (2002), sendo ajustadas de acordo com as variáveis na operação da injetora. Houve grande dificuldade para a obtenção dos corpos de prova pelo processo de injeção, visto que os parâmetros encontrados na literatura para tal procedimento não correspondiam ao esperado, ou seja, obtinha-se corpos de prova não uniformes, com rebarbas ou com alto tempo de resfriamento no molde.

O tempo de molde fechado para realizar o resfriamento da peça termoplástica moldada é o maior tempo em todo o ciclo da moldagem de injeção, e, portanto, muito significativo na produtividade da máquina injetora. Após preenchimento e compressão do polímero fundido no molde inicia-se a etapa de recalque, injetando uma quantidade adicional de polímero no molde. A pressão e o tempo de recalque são importantes para a exatidão dimensional das peças

moldadas, compensando ou corrigindo a contração do polímero durante o seu resfriamento no interior do molde.

A tabela 05 a seguir mostra as condições reais para a operação da máquina de injeção, controladas para assegurar um produto satisfatório.

Tabela 05: Condições empregadas na injeção dos corpos de prova das blendas de PCL/Amido e PCL puro

Temperaturas (°C)	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona5
Programada	110	115	120	130	140
Real	110	115	120	129	138

- ⇒ Velocidade e Volume de injeção: 10 cm/s e 16cm³
- ⇒ Pressão de injeção: 1500bar
- ⇒ Pressão e Tempo de recalque: 1000bar e 20seg
- ⇒ Temperatura do molde: 25°C
- ⇒ Tempo de resfriamento: 40seg

Para amostras contendo amido termoplástico (ANT), o volume de dosagem, pressão e tempo de recalque foram de 9,4 cm³, 940 bar e 20seg respectivamente.

3.2.3 - Caracterização Térmica, Mecânica e Morfológica dos Polímeros Puros e das Blendas Poliméricas PCL/Amido

Foram caracterizadas amostras do PCL puro e das blendas de PCL/AN, PCL/AM e PCL/ANT nas proporções estudadas, através das técnicas:

↳ Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) 2920

↳ Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

↳ Ensaio de Tração

As diferentes amostras de amido, foram caracterizados pela técnica de infravermelho.

3.2.3.1- Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é a principal técnica de análise térmica utilizada para a caracterização de polímero. Quando as substâncias são aquecidas, várias transformações físicas ou químicas, envolvendo absorção (processo endotérmico) ou evolução de calor (processo exotérmico) podem ocorrer, na técnica é medida a quantidade de calor envolvida na transformação, além das correspondentes temperaturas de transição (Felisberti, 1998).

A partir do termograma, resposta da análise de DSC, pode-se notar o processo de transição de fase, determinando T_g , T_f , T_c e energias envolvidas no processo (entalpia de fusão ΔH_f e entalpia de cristalização ΔH_c).

Amostras dos polímeros processados pesando em torno de $10,0 \pm 0,1$ mg foram colocadas em cápsulas de alumínio hermeticamente fechadas. Para cada amostra foram obtidos termogramas do 1º aquecimento, resfriamento e 2º aquecimento, empregando-se as seguintes condições:

↳ Primeiro ciclo de aquecimento ocorreu a uma taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{minuto}$ entre as temperaturas - 100 a 200°C para eliminar o histórico térmico do material;

↳ Ciclo de resfriamento de 200°C até -100°C a uma mesma taxa de $20^\circ\text{C}/\text{minuto}$.

↳ Segundo ciclo de aquecimento a uma taxa de 20°C/minuto até uma temperatura de 200°C.

A taxa de 20°C/minuto tanto para o aquecimento quanto para o resfriamento foi determinada experimentalmente. Para isso realizou ensaios em algumas amostras a diferentes taxas, 10, 15 e 20°C/minuto observando as transições apresentadas pelas amostras no termograma.

3.2.3.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica analítica utilizada para se examinar a superfície de materiais sólidos, em aumentos de 10x a 200.000x.. A imagem obtida por MEV possui uma grande profundidade de foco, que dá uma ótima impressão espacial da superfície da amostra (Matzinos *et al.*, 2002).

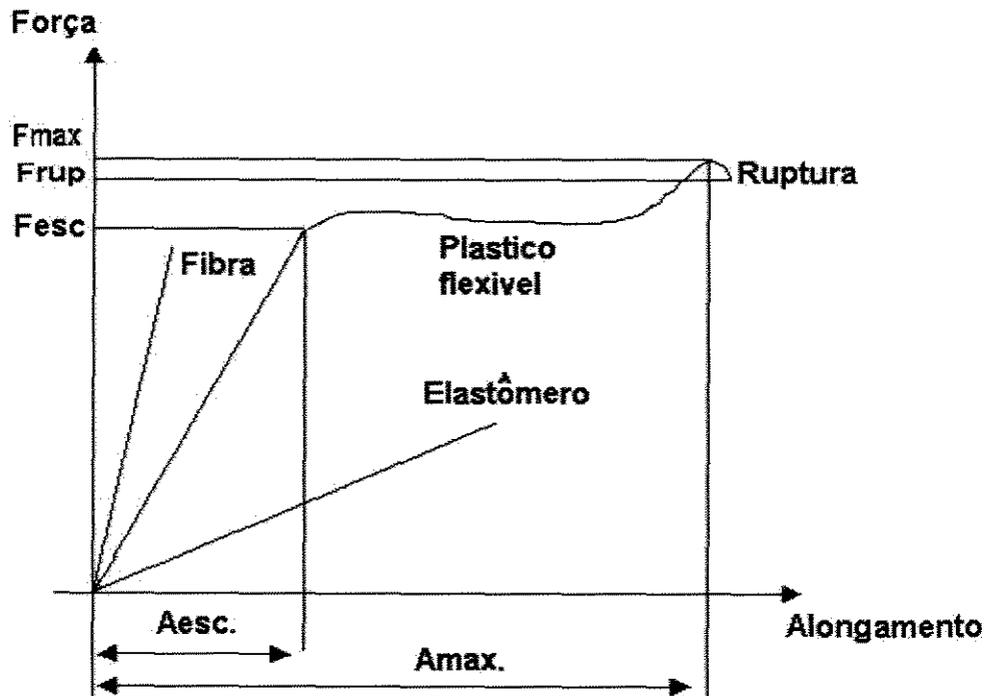
O microscópio de varredura eletrônica é composto basicamente por canhão de elétrons; lentes eletromagnéticas; câmara da amostra; e um sistema eletrônico para revelar as imagens. O princípio de funcionamento consiste em numa câmara de vácuo, um feixe de elétrons focalizado de pequeno diâmetro é varrido sobre a superfície de uma amostra. A interação dos elétrons com a amostra resulta na emissão de vários tipos diferentes de sinais que podem fornecer informações sobre a amostra.

Para obtenção das micrografias de superfície das amostras por MEV, o amido gelatinizado, as blendas PCL/Amido, foram fraturadas através do congelamento com Nitrogênio líquido, foram presas com uma fita de carbono de modo que a superfície fraturada ficasse visível. Em seguida revestidas com uma camada de ouro, por 250 segundos, em um metalizador Blakers SCD-050. Para a obtenção das imagens a voltagem do feixe eletrônico utilizado foi de 5 kv e as amplitudes de 500 e 1000 vezes.

3.2.3.3 - Ensaio Mecânico de Tração

As propriedades de tração são básicas para materiais plásticos, estão relacionadas com a resistência de um material polimérico em se deformar, alongar ou mesmo romper quando submetido a uma força de tração. Estas propriedades indicam, por exemplo, a capacidade de deformação, alongamento e ruptura do material quando submetido aos processos de impressão ou manuseio. É avaliada pela carga aplicada ao material por unidade de área, no momento da ruptura.

A figura 08 apresenta curvas características de relação força de tração *versus* deformação de materiais poliméricos.



Fonte: ODIAN, (1991)

F_{máx.} = Força máxima
 F_{rup.} = Força ruptura
 F_{esc.} = Força escoamento

A_{esc.} = Alongamento no ponto de escoamento
 A_{máx.} = Alongamento na força máxima

Figura 08 – Curvas típicas de força de tração versus alongamento de diferentes tipos de materiais poliméricos.

Os ensaios de tração foram realizados em uma máquina de ensaio universal EMIC-2000 com carga de 5000N. Realizou-se o ensaio sempre em 10 corpos de prova de cada formulação, segundo estipulado pela Norma ASTM D 638 – Tração - Tipo I, sob seguintes condições:

- ◆ Célula de Carga: 5000N
- ◆ Velocidade do ensaio: 500mm/min
- ◆ Temperatura do Ensaio: $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$
- ◆ Umidade relativa: $50\% \pm 5\%$

Foram determinados através da análise os alongamentos máximos (%), Módulos de Young ou Elasticidade, tração na ruptura e tensão na força máxima. Os resultados dos testes de tensão foram analisados utilizando ANOVA/MANOVA para o teste de Tukey.

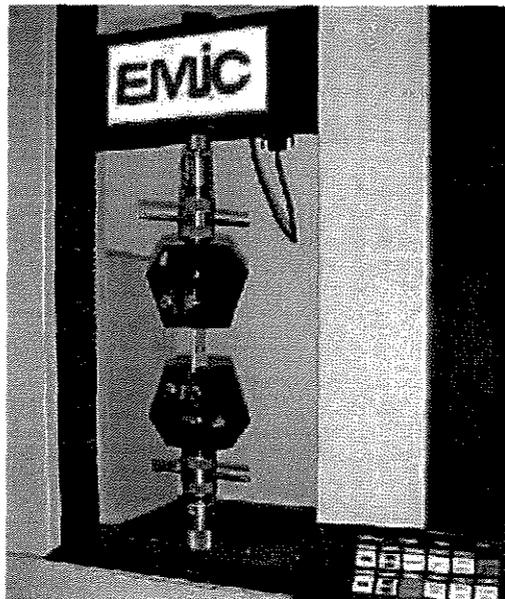


Figura 09 – Amostra sendo tracionada

3.2.3.4 – Espectroscopia no Infravermelho

A espectroscopia no infravermelho é considerada uma das mais importantes técnicas experimentais para caracterização de polímeros, em termos de identificação e/ou determinação de características estruturais dos polímeros. Entre as vantagens da espectroscopia no infravermelho pode ser citada a possibilidade de obtenção de um grande número de dados extraídos com rapidez, possibilitando a análise qualitativa da amostra (Agnelli, 1997).

Os espectros, das amostras de amido (AN e AM), na região do infravermelho foram obtidos em espectrofotômetro FT - IR da Perkin Elmer, modelo Spectrum 2000, sendo que os materiais foram analisados utilizando pastilha de KBr.

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção estarão sendo apresentados os resultados e as discussões das análises térmicas, mecânicas e morfológicas dos polímeros puros e das blendas poliméricas nas proporções estudadas.

4.1- Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Os resultados das análises térmicas por DSC, das amostras do polímero puro (PCL) e das blendas PCL/AN, PCL/AM e PCL/ANT (10, 20 e 30% de amido) processadas em extrusora mono-rosca, estão apresentados nas tabelas 06 a 09. Para a confirmação dos resultados obtidos, foram realizadas réplicas.

De acordo com o método realizou-se um aquecimento preliminar afim de eliminar o histórico térmico da amostra (1º aquecimento), seguido de um resfriamento e um 2º aquecimento.

Para cada uma das análises realizadas foram determinadas, para o primeiro e segundo aquecimentos, a temperatura de fusão - T_f (°C), a entalpia de fusão - ΔH_f (J/g). A temperatura de transição vítrea - T_g (°C), foi detectada somente no segundo aquecimento onde sua visualização foi mais clara. A temperatura de cristalização - T_c (°C) e a entalpia de cristalização - ΔH_c (J/g) foram obtidas durante o resfriamento.

Os resultados são mostrados nas tabelas 06, 07, 08 e 09 logo abaixo.

Tabela 06: Propriedades térmicas da Policaprolactona pura (PCL)

Amostra	Aquec.	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_g (°C)
100% PCL	1	62,4	65,2	28,5	- 53,7	ND
	2	59,2	42,3	ND	ND	-63,3

ND – Não determinado

Como T_c e ΔH_c são determinados no ciclo de resfriamento da amostra, não se pode determinar estes valores para o segundo aquecimento visto que não houve um segundo resfriamento.

Tabela 07: Propriedades térmicas das amostras contendo amido natural (AN)

Amido (% p/p)	Aquec.	Tf (°C)	ΔH_f (J/g)	Tc(°C)	ΔH_c (J/g)	Tg (°C)
10% AN ^a	1	63,4	72,2	29,2	- 50,5	ND
	2	59,8	39,1	ND	ND	- 64,2
20% AN	1	62,9	59,2	27,7	- 47,2	ND
	2	58,0	38,4	ND	ND	- 65,0
30% AN	1	61,9	49,0	28,1	- 42,7	ND
	2	57,2	33,3	ND	ND	- 63,3

^a AN = Amido de milho natural (Amidex ® 3001)

Tabela 08: Propriedades térmicas das amostras contendo amido modificado (AM)

Amido (% p/p)	Aquec.	Tf (°C)	ΔH_f (J/g)	Tc(°C)	ΔH_c (J/g)	Tg (°C)
10% AM ^b	1	62,8	59,1	30,4	- 46,9	ND
	2	58,3	38,1	ND	ND	- 64,5
20% AM	1	63,4	52,5	29,3	- 44,9	ND
	2	58,4	35,3	ND	ND	- 62,8
30% AM	1	62,0	47,5	29,1	- 41,4	ND
	2	56,8	32,2	ND	ND	- 64,4

^bAM = Amido de milho modificado (Snow-flake ® 064051)

Tabela 09: Propriedades térmicas das amostras contendo amido natural gelatinizado (ANT)

Amido (% p/p)	Aquec.	Tf (°C)	ΔH_f (J/g)	Tc(°C)	ΔH_c (J/g)	Tg (°C)
10% ANT ^c	1	61,8	73,4	27,6	- 50,9	ND
	2	57,8	39,7	ND	ND	- 64,2
20% ANT	1	61,3	61,3	25,5	- 45,6	ND
	2	57,0	37,0	ND	ND	- 64,0
30% ANT	1	61,0	53,6	25,2	- 42,7	ND
	2	55,8	37,2	ND	ND	- 64,6

^c ANT = Amido de milho natural gelatinizado

A partir dos resultados obtidos durante os ensaios de DSC pôde-se calcular a cristalinidade das amostras (X_c), tanto para o primeiro como para o segundo aquecimento, sendo este cálculo baseado na equação 3. Dois autores, Koenig *et al.* (1995) e Avella *et al.* (2000), definem esta equação do grau de cristalinidade (X_c), como sendo a razão:

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{W_{PCL} \times \Delta H_{\infty}} \quad (3)$$

onde ΔH_f é a entalpia de fusão da amostra obtido pela análise de DSC enquanto que ΔH_{∞} refere-se a entalpia padrão de fusão da PCL ($\Delta H_{\infty} = 136$ J/g), ajustada para a quantidade do polímero (PCL) presente na mistura (W_{PCL}).

A tabela 10 mostra os valores de cristalinidade das amostras calculados a partir da equação 3 citada acima.

Tabela 10: Valores de cristalinidade das amostras contendo amido natural, amido natural gelatinizado, amido modificado e PCL pura

Amostra	%amido	1º aquecimento				2º aquecimento			
		0	10	20	30	0	10	20	30
PCL	48,0	---	---	---	---	31,1	---	---	---
AN	---	58,9	54,4	51,5	---	31,9	35,3	35,0	---
AM	---	48,3	48,3	49,9	---	31,2	32,4	33,8	---
ANT	---	59,9	56,3	56,3	---	32,4	34,0	39,1	---

De acordo com Bueche (1962) o grau de cristalização de um polímero depende da taxa de resfriamento a partir de seu estado fundido, bem como a configuração de sua cadeia polimérica. Durante a cristalização, as cadeias poliméricas devem assumir uma configuração ordenada, para isso ocorrer deve-se ter um tempo mínimo necessário de resfriamento no qual as moléculas possam mover-se e alinhar-se.

Observou-se num primeiro momento que o grau de cristalização das amostras no primeiro aquecimento foi maior quando comparado com o segundo aquecimento. A maioria dos autores trabalha somente com os primeiros dados, visto que estes simulam perfeitamente as condições em que as amostras se encontram.

Sabe-se que os dados referentes ao primeiro aquecimento são obtidos a partir de amostragens realizadas após o processo de injeção. A baixa e irregular velocidade de resfriamento utilizada durante este processo, pode ter conferido as amostras uma cristalinidade maior, visto que a temperatura final da amostra é igual à temperatura do molde da injetora (25°C). Esta temperatura está acima da Tg média encontrada para as amostras, em torno de -64°C, o que possibilita a mobilidade da cadeia polimérica, permitindo assim que as amostras atingissem a máxima cristalinidade possível.

Já para o segundo aquecimento, as amostras foram resfriadas anteriormente com uma velocidade mais rápida, contínua e uniforme de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$, atingindo uma temperatura final de -100°C . Os valores mais baixos de cristalinidade encontrados, quando comparados ao 1º aquecimento, podem ser explicados pelo resfriamento rápido forçado a temperaturas abaixo da T_g (-64°C). Nesta temperatura ocorre o impedimento da mobilidade da cadeia polimérica evitando assim a possível cristalização total das moléculas. Apesar deste resfriamento ser rápido e a temperatura final muito baixa, a pouca cristalização existente é dependente do conteúdo de amido na amostra. Este fato pode explicar o crescimento da cristalinidade com o aumento do conteúdo do amido na amostra para o segundo aquecimento.

As figuras 10 e 11 representam graficamente os resultados obtidos para a cristalinidade, durante o primeiro e segundo aquecimentos respectivamente.

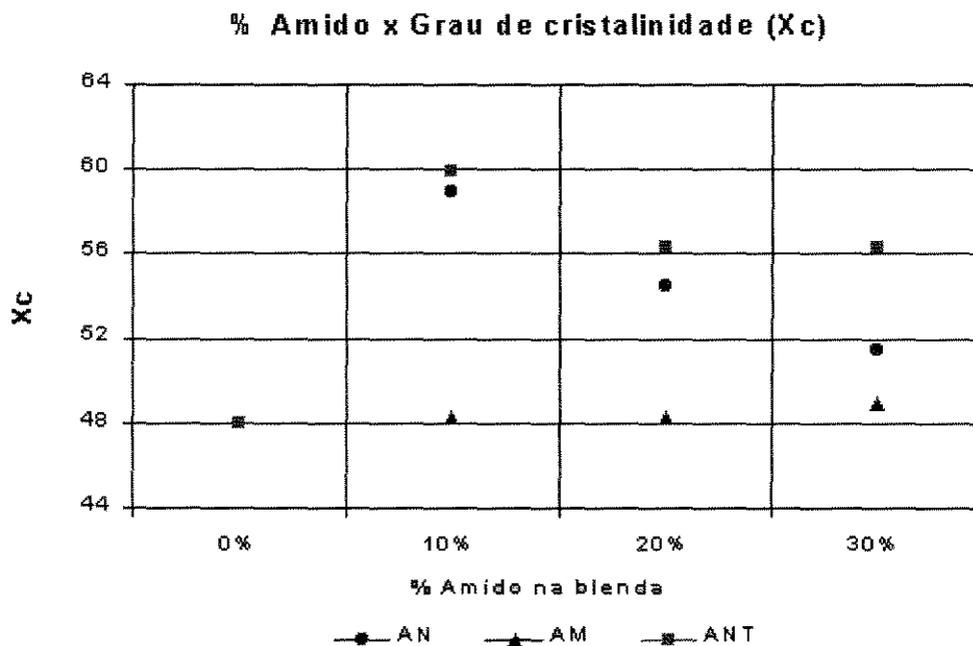


Figura 10 - Cristalinidade ($\%X_c$) versus Composição da blenda PCL/Amido para o primeiro aquecimento

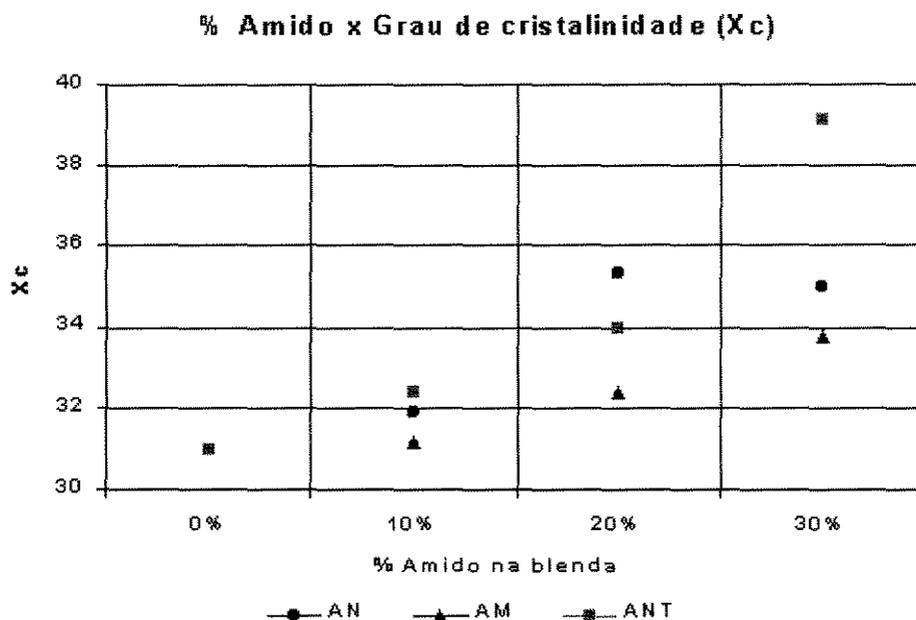


Figura 11 - Cristalinidade (%Xc) *versus* Composição da blenda PCL/Amido para o segundo aquecimento

Observando-se a figura 10 (1^o aquecimento), nota-se que as blendas contendo os amidos AN e ANT, mostraram um aumento no grau de cristalinidade de 48% (PCL puro) para em torno de 60% com a adição de 10% destes amidos, seguido de uma diminuição para a adição de 20 e 30% do amido AN. Segundo Avella *et al.* (1999), encontram-se valores em torno de 50% de cristalinidade para a PCL pura e suas blendas com amido de milho.

Para o amido AM a cristalinidade manteve-se praticamente constante e próxima a do PCL, em torno de 48%, com a adição de 10 e 20% de amido na mistura, apresentando um ligeiro aumento quando na amostra foi adicionada uma quantidade de 30% de amido (49,9%). A menor cristalinidade nestas amostras quando comparada aos outros dois tipos de amido, pôde ser explicada pela

presença de cadeias ramificadas (amilopectina) na estrutura do amido modificado (AM), visto que o mesmo é um amido de milho modificado a partir do amido denominado Waxy, o qual possui na sua estrutura molecular cerca de 98% de amilopectina, mais amorfa que a fase cristalina da amilose. Esta configuração da cadeia molecular deste tipo de amido dificulta a cristalização do polímero.

Também se nota na figura 10 que a presença de uma maior quantidade de amido na blenda diminui o grau de cristalinidade da blenda, de acordo com Matzinos *et al.* (2002), durante o processo de extrusão e/ou injeção, quando o grão de amido de milho está sendo progressivamente aquecido e sofrendo cisalhamento, a fusão dos grãos destrói a sua estrutura organizada e cristalina, convertendo o amido granular a um material disperso, essencialmente amorfo e homogêneo.

Foi observada uma pequena diminuição na temperatura de transição vítrea (T_g) de $-63,3^\circ\text{C}$ (PCL puro) para em media de -64°C (blendas). Resultados similares foram observados por Avella *et al.* (2000), que explicou o fenômeno pela própria diminuição da cristalinidade das amostras, a qual aumentaria o volume livre (regiões amorfas) possibilitando uma maior movimentação molecular.

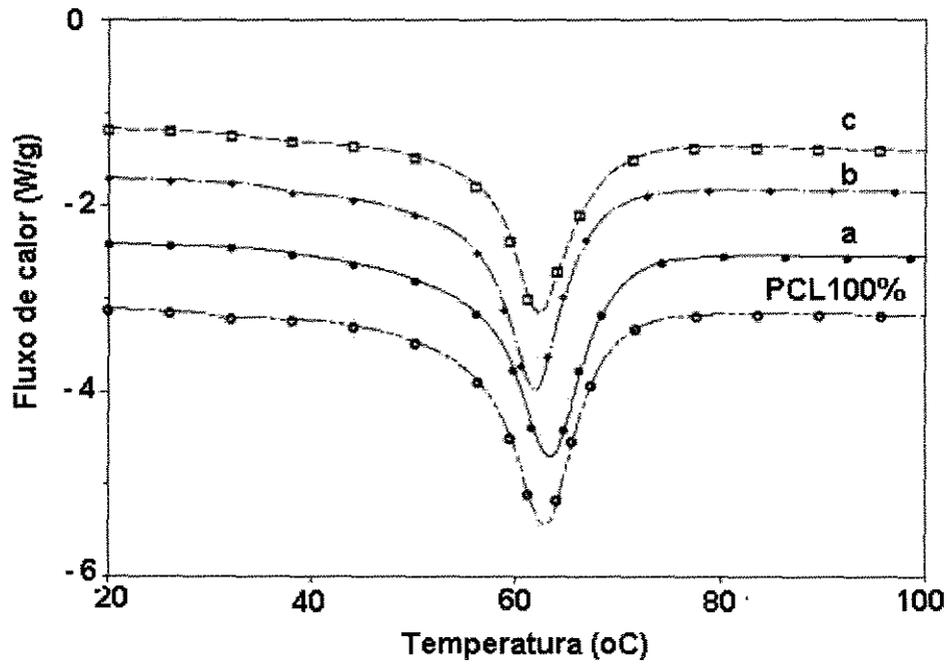


Figura 12 - Curvas térmicas referentes ao aquecimento da PCL pura e às blendas PCL/AN com (a) 10, (b) 20 e (c) 30 % (%p/p).

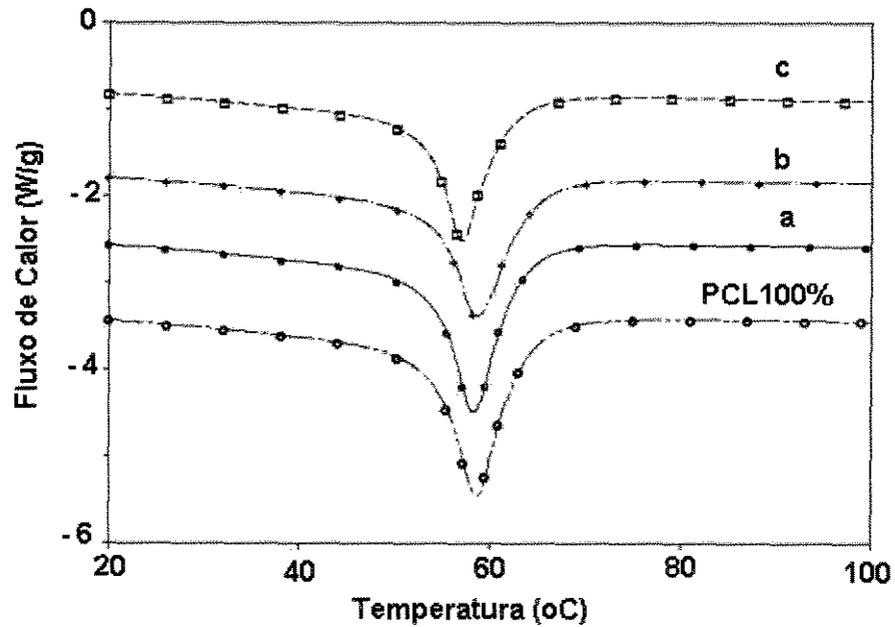


Figura 13 - Curvas térmicas referentes ao aquecimento da PCL pura e às blendas PCL/AM com (a) 10, (b) 20 e (c) 30 % (%p/p)

Algumas das curvas de DSC obtidas para PCL pura e as blendas PCL/Amido (AN e AM) estão exemplificadas nas figuras 12 e 13. Para todos as composições, picos endotérmicos (fusão) foram observados, nos quais as diferenças nos valores de entalpia de fusão e T_g mostraram depender do conteúdo de policaprolactona na amostra.

As temperaturas de fusão decrescem em pequena extensão com a adição de ambos os tipos de amido; o valor de $59,2^{\circ}\text{C}$ obtido para PCL pura diminui a $57,2^{\circ}\text{C}$ e $56,8^{\circ}\text{C}$ quando a blenda contém 30% (%p/p) de amido natural e modificado, respectivamente. De acordo com Matzinos *et al.* (2002), a pequena diminuição na temperatura de fusão indica que a separação de fases, geralmente encontrada em polímeros imiscíveis ocorreu. Isto poderá ser bem visto nas micrografias apresentadas na análise de MEV.

A figura 14 mostra as curvas de cristalização obtidas durante o resfriamento das amostras contendo amido ANT; nota-se que a curva referente à composição PCL/ANT (70/30) se aproxima do formato da curva da PCL pura com $T_c = 28,5^{\circ}\text{C}$; porém, a temperatura de cristalização apresenta um valor mais baixo ($T_c = 25,2^{\circ}\text{C}$). De acordo com Park *et al.* (2000) a gelatinização do amido destrói as pontes de hidrogênio e diminui sua cristalinidade, prevenido a reformação destas ligações entre suas cadeias poliméricas. Pode-se observar também uma tendência a diminuição da temperatura do PCL para $27,6^{\circ}\text{C}$ e $25,5^{\circ}\text{C}$ à medida que foi adicionado, respectivamente, 10 e 20% de amido ANT.

Observando os resultados para o primeiro aquecimento, nota-se que as temperaturas de fusão para as amostras contendo ANT diminuíram quando comparadas às temperaturas de fusão das outras amostras, contendo os outros dois tipos de amido, devido à desestruturação promovida pelos agentes gelatinizantes. Esta temperatura também apresentou uma tendência de queda com o aumento da concentração de amido ANT na blenda, fato que facilitou seu processamento durante a extrusão.

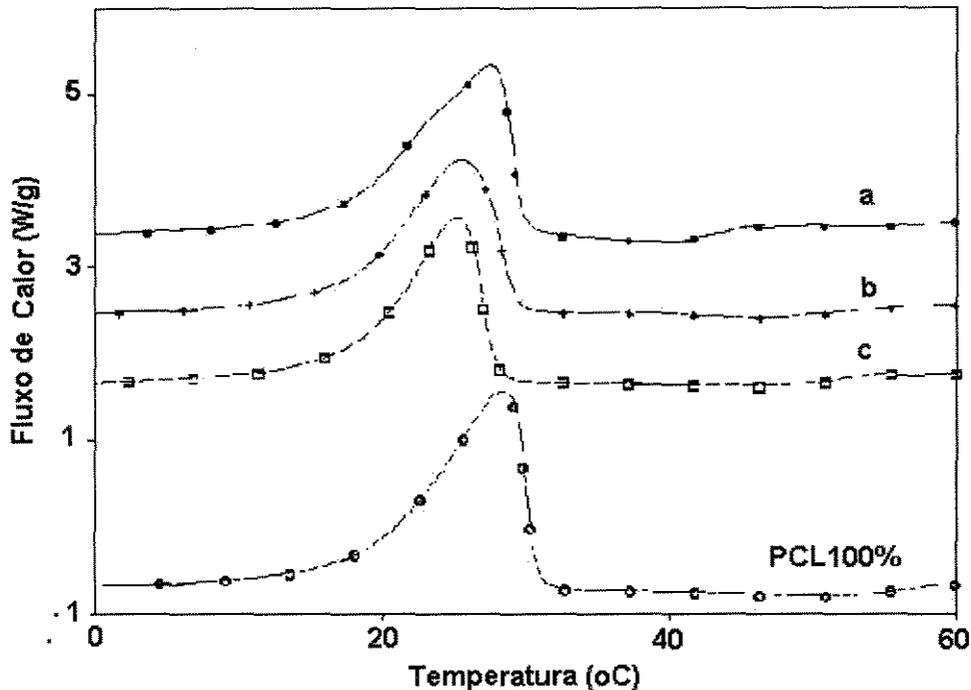


Figura 14 - Curvas térmicas referentes à cristalização da PCL pura e às blendas PCL/ANT com (a) 10, (b) 20 e (c) 30 % (%p/p)

4.2- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Segundo Matzinos *et al.* (2002), na pesquisa com blendas poliméricas é essencial o estudo da morfologia do produto final, já que a maioria de suas propriedades, especialmente as propriedades mecânicas, depende desta. A morfologia de uma blenda é controlada por parâmetros como a natureza do polímero (energia interfacial e razão de viscosidade); a composição da blenda; tempo de cisalhamento, bem como as condições de processamento.

Durante o processamento, os componentes poliméricos das blendas estudadas formaram um sistema multifásico na mistura, com vários tipos de morfologia na forma de gotas, fibras e lamelas, sendo mais comum à forma de

gota. Na maioria dos casos, o componente em maior quantidade (PCL) na blenda formou a fase contínua, enquanto que o componente em menor quantidade (amido) formou a fase dispersa.

As figuras 15, 16 e 17 mostram as superfícies de fratura das blends PCL/Amido, preparadas com amido puro (AN); modificado (AM) e gelatinizado (ANT), respectivamente. Pode-se notar um arranjo granular do amido AN e AM na matriz de policaprolactona (PCL). De acordo com Mani e Bhattacharya (2001), quando o amido de milho é misturado com um polímero sintético, como a PCL por meio de um processo de extrusão, a mistura resultante é composta pelo polímero fundido, amido desestruturado e/ou fundido, parcialmente fundido ou em forma de grãos.

As propriedades destas blends dependem de sua morfologia (estrutura de fases) e da adesão interfacial entre a fase dispersa (amido) e o polímero sintético (PCL). A extensão com que a fusão, degradação ou desestruturação ocorre durante o processamento termomecânico depende da composição da mistura, temperatura de fusão, velocidade de extrusão, tipo de extrusão mono ou dupla rosca bem como sua a configuração da rosca.

Para as condições empregadas durante o processamento das amostras deste trabalho, não se obteve a completa fusão dos grãos de amido (AN e AM), as micrografias mostraram uma fase desestruturada e dispersa de amido na matriz PCL.

Segundo Averous (2001), o amido no seu estado natural existe em forma granular e o tamanho de seu formato depende de sua origem. O amido de milho natural consiste em grãos, geralmente esféricos ou elípticos, com tamanho variando entre 5 a 25 μm .

Os tamanhos dos grãos de amido nas blendas estudados foram estimados, durante a obtenção das micrografias, numa faixa de 10 a 20 μ m. Este resultado também pode ser verificado em outros estudos de blendas de amido milho com polímeros sintéticos, e indica que alguma porção do amido misturado com o termoplástico mantém sua forma granular, apesar da temperatura e do cisalhamento durante o processamento das amostras.

Pôde-se notar visivelmente diferenças entre as amostras sem (Fig. 14 e 15) e com (Fig.16) a presença de glicerol e TAG. De acordo com Felisberti (1998), dependendo, do tipo de material utilizado, presença de agentes gelatinizantes, das condições de aquecimento e da temperatura máxima atingida durante o processamento, o mecanismo de separação de fases pode ser diferente: contínuo ou descontínuo. A separação de fases através destes dois mecanismos origina materiais com diferentes morfologias, em uma delas uma fase descontínua está dispersa em uma fase contínua e outra na qual existem duas fases contínuas.

Observando as fotomicrografias nota-se que para as amostras contendo o amido ANT, o mecanismo de separação origina duas fases contínuas e para os outros dois tipos (AN e AM) uma fase descontínua (amido) está dispersa em uma fase contínua (PCL).

As amostras contendo 20% de amido em sua composição apresentaram o mesmo comportamento no que se refere à separação de fases. Entretanto uma maior quantidade de material (amido) disperso foi observado para estas amostras quando comparada às contendo 10%, e menor quando comparadas aquelas contendo 30% de amido AN e AM.

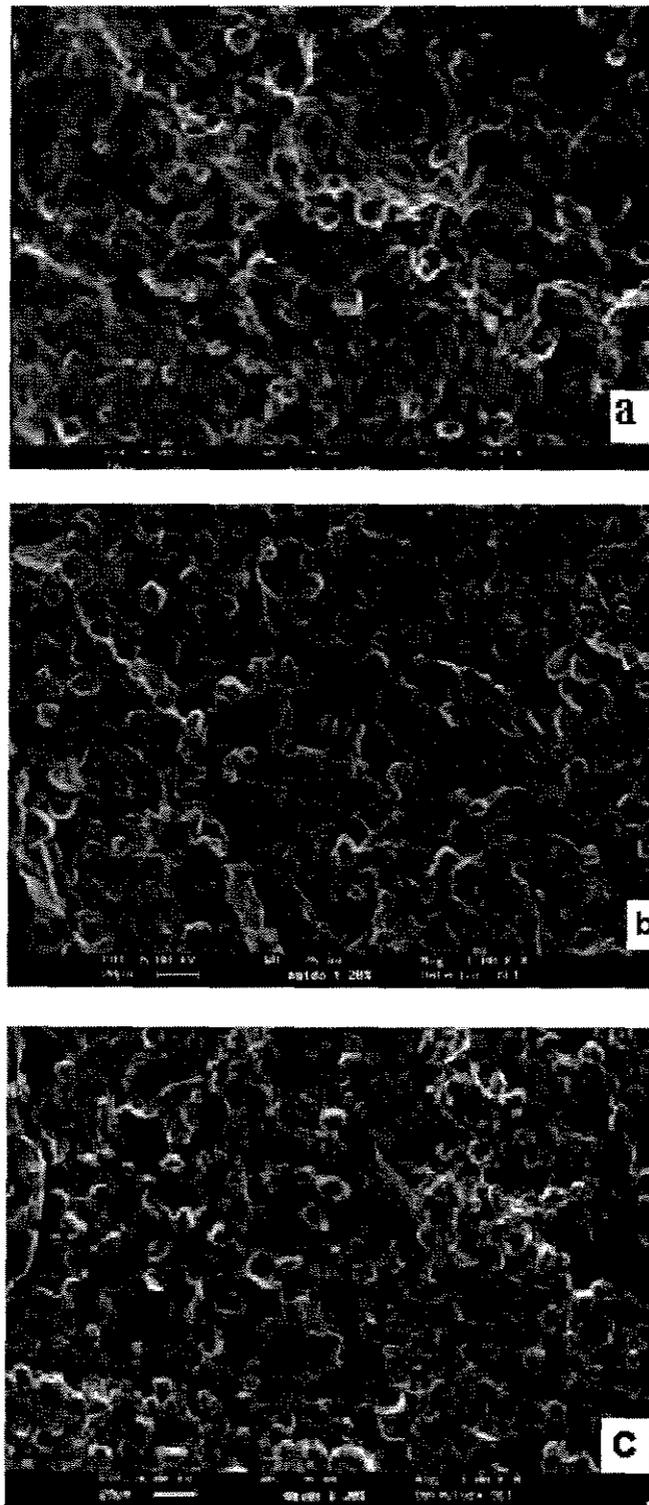


Figura 15 - Fotomicrografias de MEV da superfície de fratura criogênica com magnitude de 1000X das blendas de PCL/AN com (a)10%, (b)20% e (c)30% (p/p)

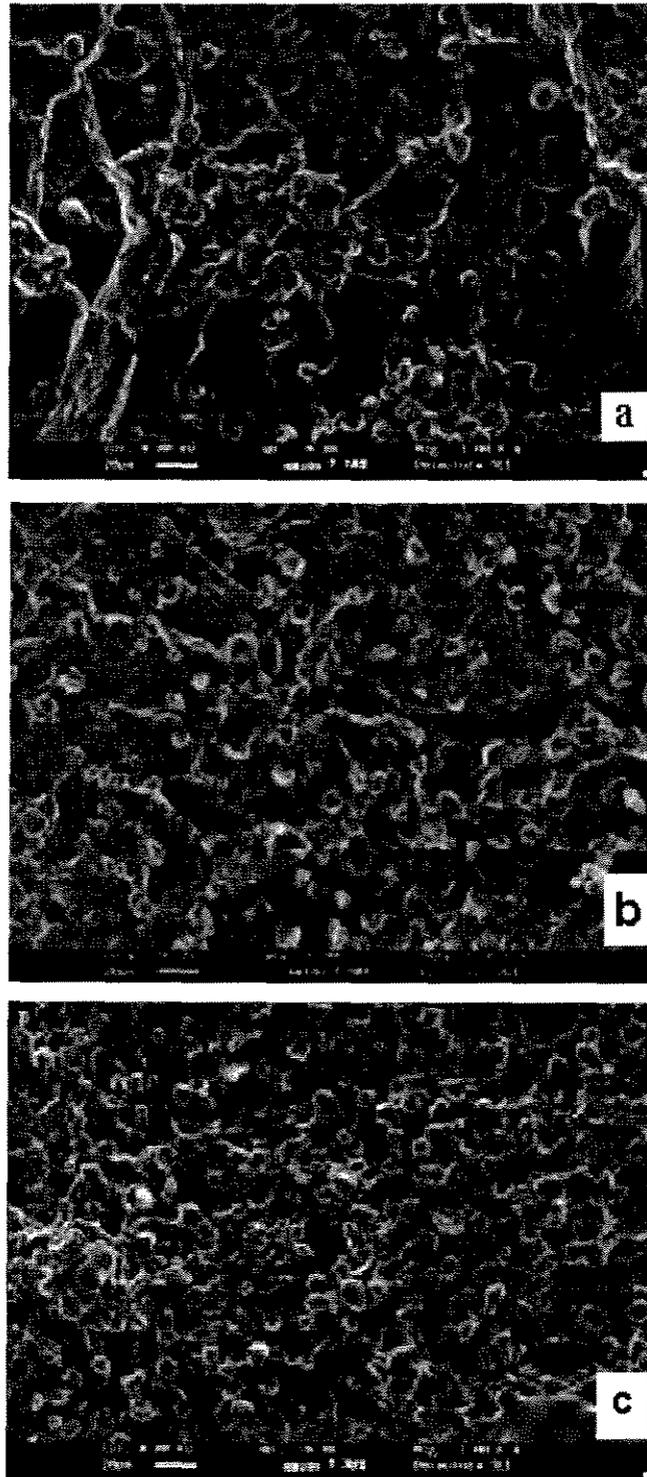


Figura 16 - Fotomicrografias de MEV da superfície de fratura criogênica com magnitude de 1000X das blendas de PCL/AM com (a)10%, (b)20% e (c)30% (p/p)

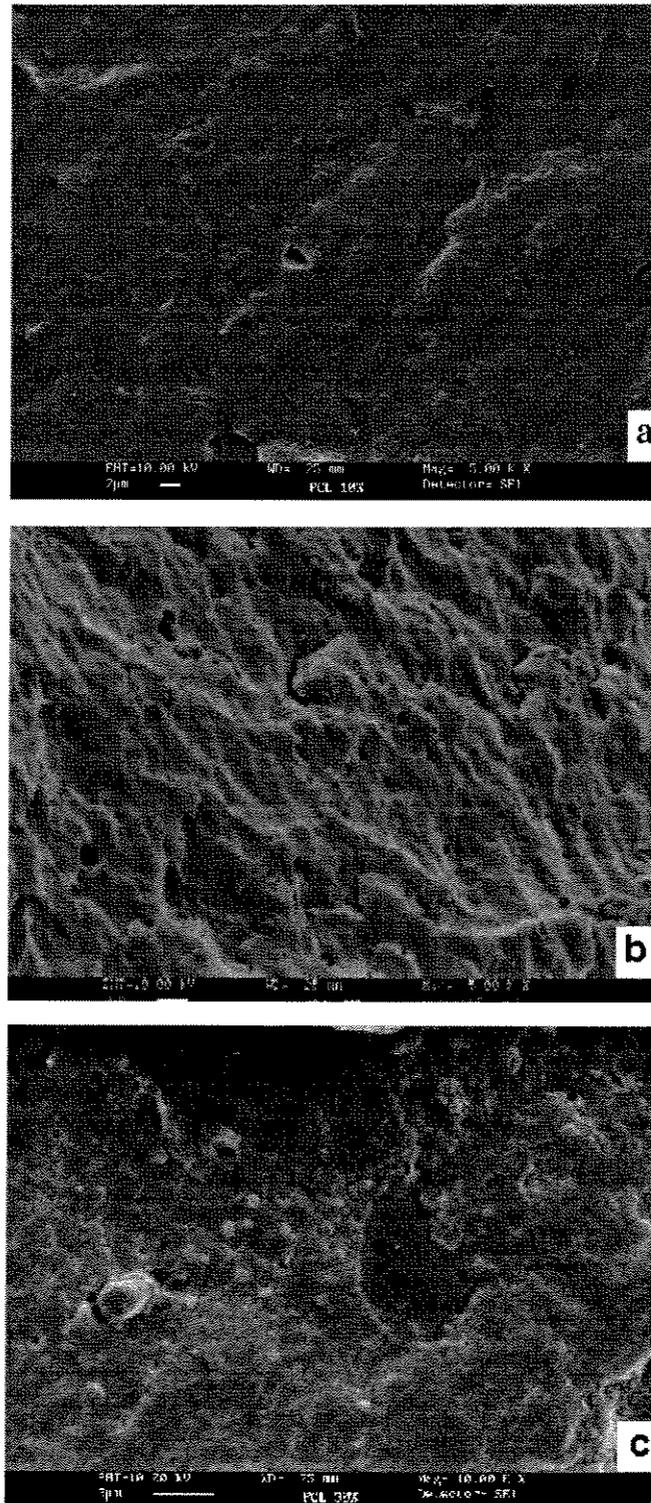


Figura 17 - Fotomicrografias de MEV da superfície de fratura criogênica com magnitude de 1000X das blendas de PCL/ANT com (a)10%, (b)20%e(c)30% (p/p)

De fato, no primeiro caso (fig. 15 e 16), a presença de cavidades e espaços vazios mostram uma pobre adesão interfacial entre a matriz e os grãos de amido, tanto para o amido AN como para o AM, não apresentando diferenças significativas entre a sua morfologia. Por sua vez, no caso da PCL/ANT, a presença dos agentes gelatinizantes no amido confere a superfície fraturada um aspecto contínuo, não apresentando espaços vazios ou cavidades na superfície como foi observado nas amostras contendo AN e AM; isto ocorre devido à melhora da adesão interfacial entre os componentes e a desestruturação do amido promovido pelo processamento do mesmo com o glicerol e o TAG. Tais resultados estão de acordo com os obtidos por Avella *et al.* (1999).

A presença de TAG também promoveu uma melhor interação molecular entre os grãos de amido gelatinizados, conferindo à blenda PCL/ANT maior homogeneidade, como mostrou a figura 17 anterior.

A introdução de glicerol e TAG no amido de milho, como veremos a seguir, levou a uma diminuição do módulo de elasticidade e a um aumento do alongamento de ruptura. De acordo com Averous (2000), uma das principais funções do agente gelatinizante é melhorar a alongação a ruptura e a resistência mecânica.

A figura 18 abaixo mostra as micrografias ópticas do amido de milho natural (AN) e gelatinizado (ANT). Para o AN, figura 18a, foram observados grãos em forma de esfera com diâmetro aproximado de $10\mu\text{m}$. Já no caso do amido gelatinizado contendo 19% de glicerol mais 1% de TAG, figura 18b, as partículas do amido não se encontram na forma regular de grão, mas forma irregular e desestruturada quando comparada a partículas do amido puro.

A adição do amido na forma granular, não gelatinizado, confere um aumento do módulo de elasticidade e uma diminuição do alongamento de ruptura, acompanhada da diminuição da tensão na força máxima como será mostrado.

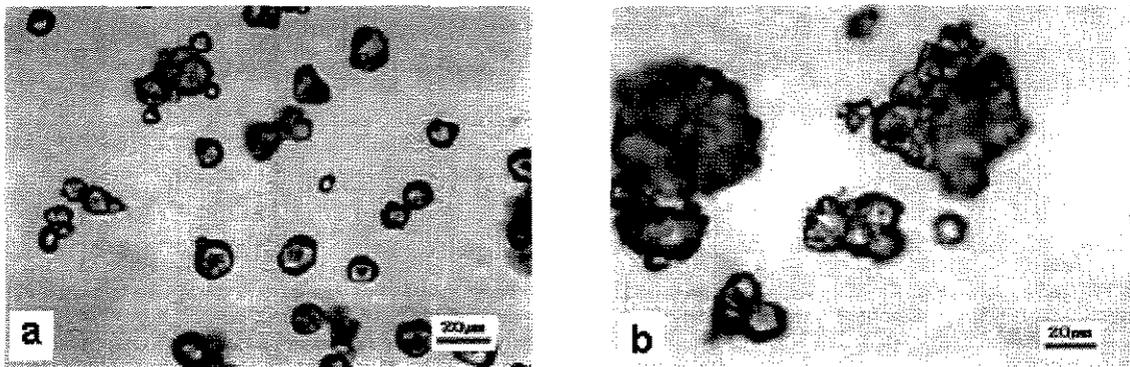


Figura 18 - Fotomicrografias de MEV da superfície de fratura criogênica com magnitude de 400X do amido de milho (a) AN e (b) ANT

4.3- Ensaio Mecânico de Tração

Os resultados dos Ensaios Mecânicos de Tração, dos corpos de prova das amostras de PCL e das blendas PCL/Amido de milho encontram-se na tabela 11 abaixo.

Os valores representados indicados por ND não puderam ser determinados, devido à limitação do equipamento utilizado no teste, visto que o mesmo possui uma deformação máxima de trabalho igual a 800%, o que significa que as amostras alongariam mais que este valor. Conseqüentemente a tensão de ruptura também ficou comprometida, visto que a mesma é determinada no momento de ruptura da amostra.

A velocidade de ensaio de 500 mm/min foi estipulada baseando-se em dados apresentados na literatura pesquisada e segundo a Norma ASTM D 638, a qual indica diferentes velocidades de ensaio de tração de acordo com o comportamento apresentado pelo material.

Tabela 11: Caracterização das propriedades mecânicas das blendas PCL/Amido, contendo amido natural, amido modificado e amido termoplástico.

PCL/Amido (%p/p)	Tensão na força máxima (MPa)	Alongamento de ruptura (%)	Módulo de elasticidade (MPa)	Tensão de ruptura (MPa)
PCL 100%	22,5 ± 0,3	ND	171,2 ± 2,7	ND
90/10% AN	21,6 ± 0,2	ND	184,3 ± 3,8	ND
80/20% AN	18,7 ± 0,1	ND	202,7 ± 3,0	ND
70/30% AN	13,7 ± 1,2	654,3 ± 41,0	249,8 ± 6,7	13,62 ± 1,2
90/10% AM	21,0 ± 0,2	ND	195,2 ± 2,1	ND
80/20% AM	19,2 ± 0,3	ND	209,9 ± 4,8	ND
70/30% AM	13,1 ± 1,0	633,5 ± 50,6	239,6 ± 4,7	13,06 ± 1,0
90/10% ANT	16,5 ± 2,3	716,3 ± 2,8	182,6 ± 1,7	13,59 ± 0,1
80/20% ANT	14,7 ± 1,3	731,1 ± 2,1	160,5 ± 2,5	12,58 ± 0,1
70/30% ANT	17,0 ± 1,8	ND	149,3 ± 2,2	ND

ND – não determinados

Propriedades mecânicas como módulo de elasticidade (E), tensão na força máxima (σ_{max}), tensão de ruptura (σ_{rup}) e alongamento de ruptura (ϵ_r) foram determinados através das curvas de caracterização tensão *versus* deformação. De acordo como Odian (1991), estas propriedades podem ser definidas como:

Tensão na força máxima ou resistência máxima à tração (σ_{max}) é a resistência máxima oferecida pelo material quando submetido à tração. Pode ser definida matematicamente como sendo a relação entre a força medida pela área transversal inicial do corpo-de-prova. É expressa em MPa ou N/m².

$$\text{Resistência Máxima à Tração (MPa)} = \frac{F_{\max}}{A_{\min}}$$

onde : F_{\max} = força máxima registrada (N) (4)

A_{\min} = área mínima inicial do corpo de prova (m^2)

Tensão de ruptura ou resistência à tração na ruptura (σ_{rup}) é a resistência oferecida pelo material no ponto de ruptura. É expressa em MPa ou N/m^2 .

$$\text{Resistência à Tração na Ruptura} = \frac{F_{rup}}{A_{\min}} \quad (5)$$

onde : F_{rup} = força registrada no ponto de ruptura (N)

Alongamento de ruptura (ε_r) representa o aumento percentual do comprimento ou a relação percentual entre o alongamento do corpo-de-prova e seu comprimento inicial.

$$\text{Alongamento na Ruptura (\%)} = \frac{A_r}{DG} \times 100$$

onde : A_r = alongamento total do corpo - de - prova até ruptura (m) (6)

DG = distancia inicial entre as garras do equipamento (m)

A figura 19 mostra estas curvas de tensão versus deformação para a blenda de PCL/AN, com conteúdo de amido 10, 20 e 30%. Também se pode observar as propriedades definidas acima.

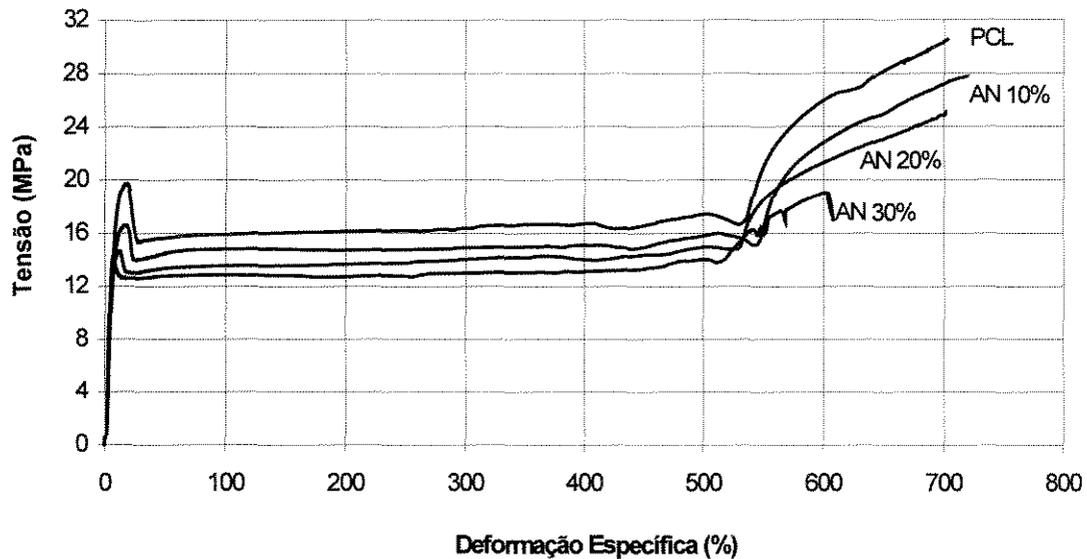


Figura 19 - Gráfico Tensão versus Deformação para as formulações da blenda PCL/AN (10%, 20% e 30%).

Observando as curvas do gráfico pode-se dizer que um aumento na quantidade de amido AN na blenda causa uma diminuição na tensão na força máxima e um aumento pronunciado no módulo de elasticidade.

Na figura 20, tem-se a curva tensão *versus* deformação, para o mesmo sistema apresentado na figura 19, no intervalo de tempo onde podemos mostrar com detalhe a diferença (aumento) do módulo de elasticidade com o aumento do conteúdo de amido AN na mistura.

O *módulo de elasticidade* ou *módulo de Young*, segundo Odian (1991), é medido pela razão entre a tensão de tração e a deformação dentro do limite elástico em que a deformação é totalmente reversível e proporcional à tensão, ou seja, na região linear da curva tensão versus deformação, como mostra a figura 20, em que a resposta do corpo de prova ao alongamento é crescente e proporcional à deformação imposta (conhecida como elástica).

Em termos práticos, o módulo de elasticidade é um indicador da rigidez do material, sendo que quanto maior o módulo, mais rígido é o material. O módulo de elasticidade também é expresso em MPa.

A expressão matemática que define o módulo de elasticidade pode ser escrita da seguinte forma:

$$\text{Módulo de Elasticidade (MPa)} = \frac{F_i}{A} \times \frac{DG}{A_i} \quad (7)$$

onde : F_i = força registrada no ponto i , localizado no alto da região linear da curva

A = área média inicial do corpo - de - prova (m^2)

A_i = alongamento do corpo - de - prova no ponto i (m)

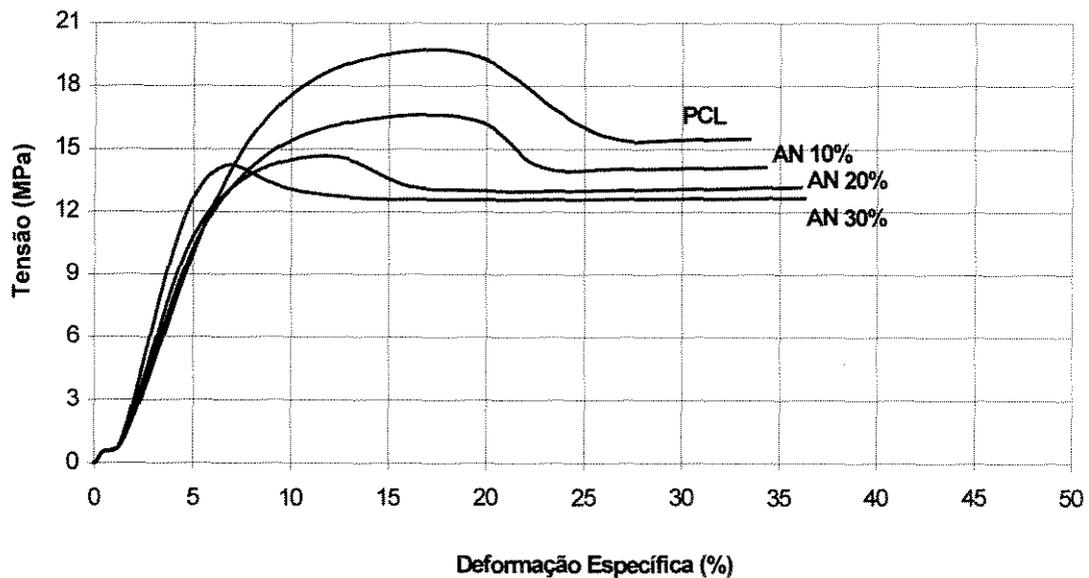


Figura 20- Tensão *versus* Deformação para as formulações da blenda PCL/AN (10%,20% e30%)

Realizou-se o teste estatístico de Tukey, o qual é baseado na diferença das médias para verificar a existência de diferença significativa entre as condições estudadas. Em um primeiro momento, analisou-se a influência do conteúdo de amido presente na blenda para cada tipo de amido; num segundo, identificou-se o comportamento quanto ao tipo de amido para um mesmo conteúdo. De acordo com os resultados obtidos, há diferença significativa para os resultados de módulo de elasticidade, tanto para a quantidade (%) e tipo de amido de milho utilizado.

A figura 21 mostra, a influência do tipo e % de amido presente na amostra, no módulo de elasticidade.

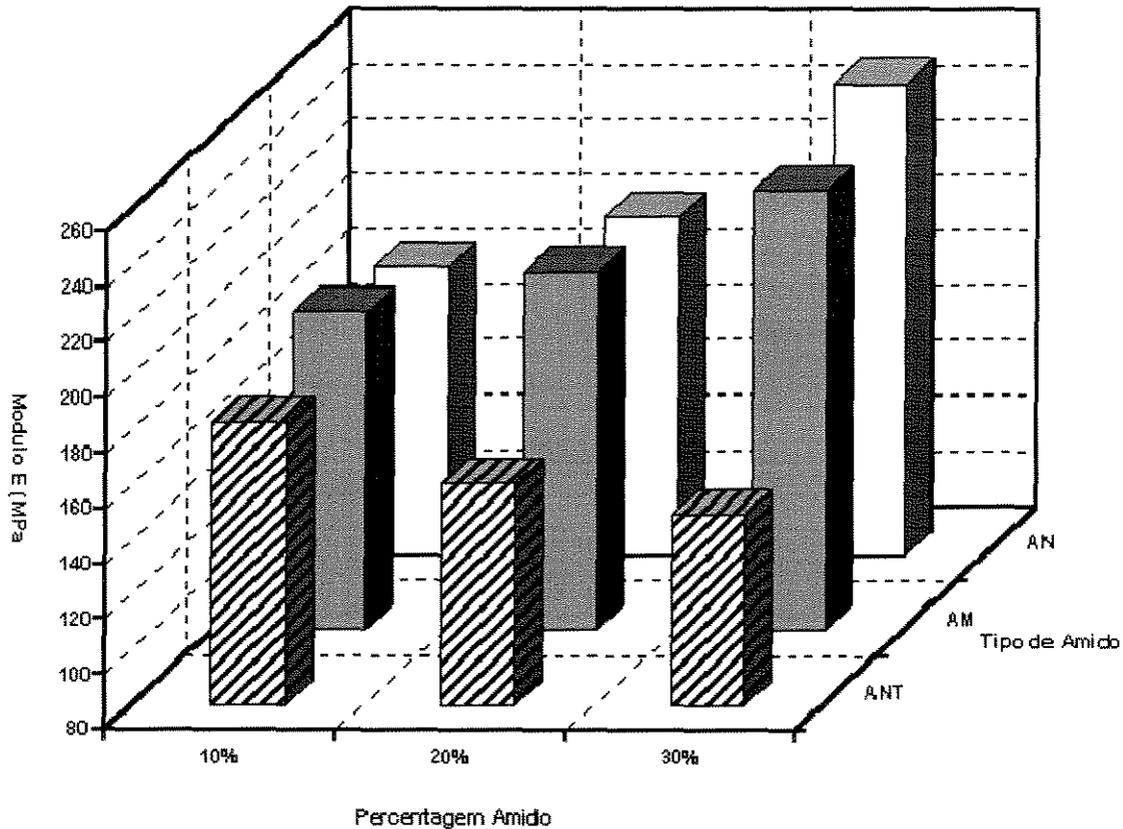


Figura 21 - Módulo de Elasticidade (MPa) das blendas de PCL/Amido, contendo 10,20 e 30% dos amidos AN, AM e ANT

A partir dos dados obtidos, como foi mostrado também por Avella *et al.* (2000), é possível dizer que o PCL é um polímero dúctil, capaz de sofrer grandes deformações e possui um valor médio de módulo de elasticidade, o que impede sua utilização para qualquer aplicação onde uma grande rigidez seja requerida. Deste modo, a presença da fase do amido nestas blendas pode aumentar este módulo, como mostram os resultados.

Foi observado que a adição do amido de milho, tanto na forma natural (AN) quanto modificada (AM), aumenta o módulo de Young da PCL em até 1,5 vez (171,2 MPa para PCL pura, contra 249,8 e 239,6 MPa para a blenda PCL/AN e PCL/AM 30% respectivamente), tendo como conseqüência uma redução em todas as outras propriedades mecânicas.

Um decréscimo no alongamento de ruptura (ϵ_r) pode ser observado com o aumento da adição de amido, para ambos os tipos (AN e AM); isto se torna bastante evidente para as amostras contendo 30% de amido, onde a deformação encontrou-se em torno de 600%.

Os resultados podem ser correlacionados com as morfologias obtidas pela microscopia eletrônica de varredura, onde as micrografias mostraram uma pobre adesão interfacial entre as duas fases, principalmente na região de elasticidade da matriz (baixa deformação). Isso leva a menor capacidade das cadeias de PCL fluírem, resultando em uma maior rigidez do material.

Também pode ser facilmente observado que as amostras contendo baixo conteúdo de amido (10%) mantêm o comportamento dúctil da PCL; enquanto que para formulações contendo maior conteúdo de amido (30%), as amostras assumem um comportamento de material rígido. Estes últimos resultados estão relacionados aos valores de alongação na ruptura.

Para as amostras contendo o amido termoplástico (ANT), os valores das propriedades mecânicas tendem a se igualar às propriedades da PCL, como mostram os valores da tabela 11. O alongamento na ruptura aumenta, de acordo com o aumento do conteúdo de ANT na amostra, fazendo com que o módulo de elasticidade diminua de 182,6 MPa para 149,3 MPa, junto com a tensão de ruptura.

De acordo com Averous *et al.* (2000), muitos trabalhos nos quais foram utilizados amidos termoplásticos, estes parâmetros mostraram comportamento similar, onde o módulo de elasticidade e a tensão diminuem com o aumento do conteúdo de amido termoplástico, conseqüentemente de glicerol, na blenda.

Segundo Matzinos *et al.* (2002) isto pode ser explicado pelo bom contato e mistura física, já que as cadeias do amido estão mais abertas, entre a matriz e o amido gelatinizado, o que também pôde ser observado nas fotomicrografias.

4.4- Infravermelho

Os amidos utilizados para a confecção das blendas foram caracterizados por infravermelho, utilizando-se pastilha de KBr. Os espectros para os amidos de milho natural (AN) e amido modificado (AM) são apresentados na figura 22. Os resultados foram analisados através do aparecimento e desaparecimento das bandas características.

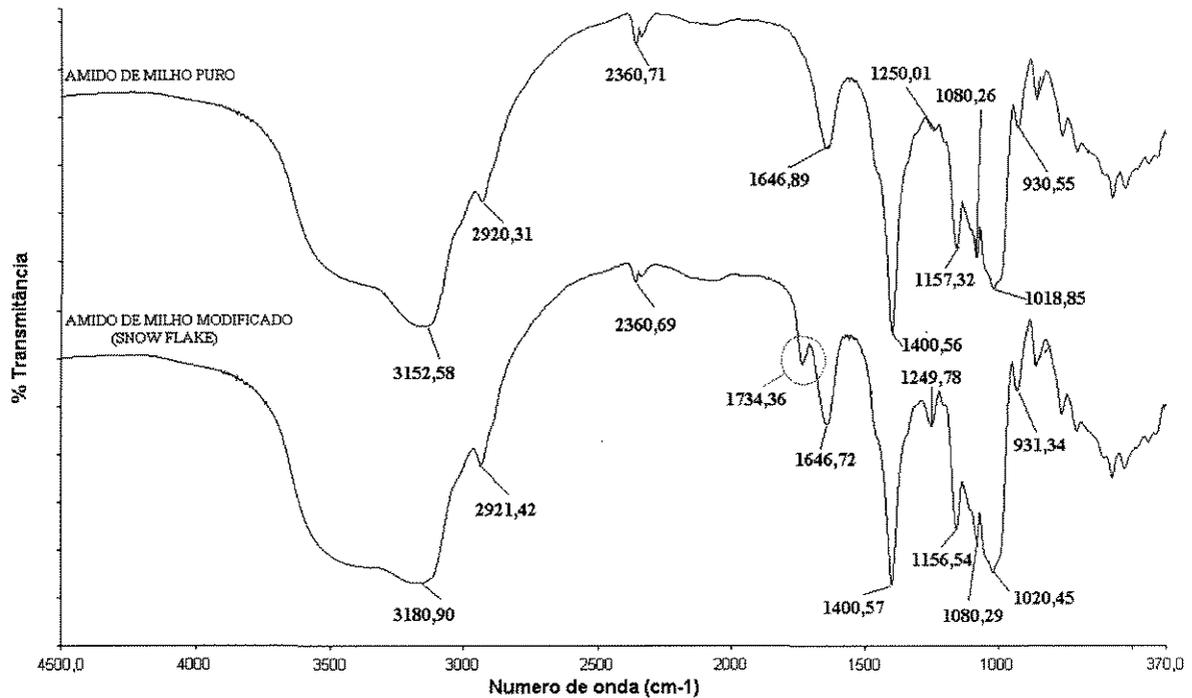


Figura 22 - Espectro de Infravermelho do amido de milho natural (AN) e modificado (AM)

Observando os espectros de ambos os amidos, pode-se dizer que houve o aparecimento de uma banda em 1734cm^{-1} . Este valor é característico da absorção do grupo carbonila -C=O do ácido acético. Segundo o fabricante do produto (Corn Products do Brasil), no amido de milho modificado Waxy ocorre à substituição dos grupos OH pela reação com o ácido acético, com um baixo grau de modificação, resultando em um material mais hidrofóbico. A análise sensorial também indicou a presença do produto no amido.

A tabela 12 mostra algumas das bandas características para as amostras analisadas:

Tabela 12: Bandas do infravermelho comuns para as amostras de amido natural e modificado

Frequência (cm ⁻¹)	Banda de absorção
1462	CH ₂
1445 - 1325	C-H
1243-1205	O-H
960 - 1190	C-O

Em um outro trabalho desenvolvido por Park *et al.* (2000), os resultados da análise de infravermelho mostraram que a gelatinização do amido de milho natural, em presença de glicerol, evita a reestruturação das pontes de hidrogênio presentes na molécula durante o processo de secagem. Devido ao glicerol ainda permanecer entre as cadeias poliméricas do amido, sua presença pode ser notada pelo alargamento das bandas de C-O e O-H quando comparadas a estas mesmas bandas no amido natural.

Park *et al.* (2000) também mostraram que o espectro de infravermelho do amido contendo glicerol é similar ao do amido natural, sendo que os picos de bandas de absorção aparecem quase sempre na mesma frequência ou localização. Então não se pode obter informação da contribuição da extensão da presença do glicerol através da técnica de infravermelho.

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES

Neste trabalho a imiscibilidade e compatibilidade da Policaprolactona e do Amido de Milho Natural, Modificado e Gelatinizado, através do estudo de suas propriedades térmicas, morfológicas e mecânicas de suas blendas, puderam ser demonstradas.

1- Foi possível a preparação das blendas PCL/Amido através de mistura mecânica, determinando variáveis de processo de extrusão e injeção.

2- O processo de pré-mistura na Drais foi importante para uma boa homogeneização dos componentes, já que somente o trabalho na extrusora mono-roscas, não promoveu uma boa mistura.

3- Torna-se difícil a determinação da miscibilidade através da detecção da Tg do material por DSC, visto que as variações dos valores encontradas são muito próximas ao do polímero puro.

4- Os componentes de formação das blendas são termodinamicamente imiscíveis e formam fases distintas (observadas no MEV). A temperatura de fusão da PCL foi ligeiramente diminuída pela adição de amido.

5- Foram encontrados dois tipos de mecanismo de separação de fases para as blendas estudadas; uma descontínua para os amidos de milho natural e modificado, e outra contínua para o amido ANT, quando dispersos na matriz de policaprolactona.

6- Todos os materiais, mesmo com alto conteúdo de amido (AN e AM), foram caracterizados por uma dispersão fina e uniforme do amido na matriz de PCL, implicando que alguma compatibilidade deveria existir entre os dois componentes.

7- A adição de glicerol e TAG no amido natural, para a obtenção do TPS (ANT) ou amido termoplástico, melhora a compatibilidade entre os materiais, visto que as micrografias apresentaram separação de fase contínua.

8- A análise de MEV é de suma importância para a complementação da análise dos resultados obtidos por DSC e ensaios mecânicos, visto que o uso destas técnicas isoladamente pouco se pode concluir.

9- A adição de amido de milho, natural e modificado, causa uma diminuição no alongamento e promove um aumento no módulo de elasticidade, deixando a blenda mais rígida; enquanto que, a adição de amido gelatinizado promove uma diminuição no módulo de elasticidade, tornando a blenda mais dúctil.

10- Foi possível comprovar pela análise de infravermelho a modificação química realizada em um dos amidos utilizados.

11- A escolha da melhor formulação está baseada no tipo de aplicação que se destina o material. Se for exigido que o material apresente bom desempenho no se refere à rigidez, o mais apropriado é utilizar a formulação contendo amido natural (30%), visto que, segundo estudos realizados, a adição de amido também diminui o tempo de degradação do material.

CAPÍTULO 6 - SUGESTÕES

Foi visto neste trabalho um estudo preliminar da potencialidade da utilização de amido de milho natural, gelatinizado e modificado para a obtenção de blendas poliméricas com a Policaprolactona, colocando-se como uma das alternativas para a substituição de polímeros convencionais por materiais que fossem mais compatíveis com a filosofia de preservação ambiental. Para a continuação deste trabalho neste capítulo serão sugeridas algumas modificações que possivelmente poderão aprimorar o estudo realizado.

1- Realizar o estudo de biodegradação das blendas obtidas neste trabalho, a fim de avaliar o comportamento em diferentes meios de degradação, como aterros sanitários, estação de tratamento de efluentes e lodo ativado.

2- Realizar o monitoramento da distribuição da massa molecular média das amostras ao longo do período de degradação via análise de cromatografia de permeação em gel (GPC).

3- Estudar a utilização de outros componentes gelatinizantes no amido, a fim de aumentar a compatibilidade do sistema, podendo assim aumentar a quantidade de amido a ser incorporado.

4- Para uma caracterização mais detalhada das amostras sugere-se a análise de raios-X para a determinação da cristalinidade.

5- A utilização de outras fontes de amido além do amido de milho.

6- Realizar estudos reológicos de maneira a determinar o comportamento das amostras durante o processamento.

CAPÍTULO 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGNELLI, J.A.M. Caracterização de polímeros por espectroscopia no infravermelho. Associação Brasileira de Polímeros - ABPol, 1997, p. 1-60.
- AVELLA, M.; ERRICO, M. E.; LAURIENZO, P.; MARTUSCELLI, E.; RAIMO, M.; RIMEDIO, R. Preparation and characterization of compatibilised polycaprolactone/starch composites. *Polymer*, v.41, p.3875-3881, 2000.
- AVEROUS, L.; MORO, L.; DOLE, P.; FRINGANT, C. Properties of thermoplastic blends: starch – polycaprolactone. *Polymer*, v.41, p.4157-4167, 2000.
- AVEROUS, L. and FRINGANT, C. Association Between Plasticized Starch and Polyesters: Processing and Performances of Injected Biodegradable Systems. *Polymer Engineering and Science*, v.41, n.05, p.727-734, May 2001.
- ARMANI, D. K. and LIU, C. Microfabrication technology for polycaprolactone, a biodegradable polymer. *J. Micromech. Microeng.*, v.10, p.80-84, 2000.
- BUECHE, F. *Physical Properties of Polymers*. Ohio: Interscience Publishers, 1962. Cap. 13: Crystallinity, p.295-320.
- CHANDRA, R. and RUSTGI R. Biodegradable Polymers. *Progress in Polymer Science*, v.23, p.1273-1335, 1998.
- COLEMAN, M.M.; GRAF, J.F. and PAINTER, P. *Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends*, Technomic, 1991.
- ELDSÄTER, C.; ERLANDSSON, B.; RENSTAD, R.; ALBERTSSON, A.C.; KARLSSON, S. The biodegradation of amorphous and crystalline regions in film-blown poly (ϵ -caprolactone). *Polymer*, v.41, p.1297-1304, 2000.

- FELISBERTI, M. I. Caracterização de blendas poliméricas através de análise térmica e termomecânica, 1998. Associação Brasileira de Polímeros - ABPol, 1998, p. 1-77.
- FUNKE, U.; BERGTHALLER, W.; LINDHAUER, M. G. Processing and characterization of biodegradable products based on starch. *Polymer Degradation and Stability*, v.59, p.293-296, 1998.
- HEYDE, M. Ecological considerations on the use and production of biosynthetic and synthetic biodegradable polymers. *Polymer Degradation and Stability*, v.59, p.3-6, 1998.
- HULLEMAN, S. H. D.; JANSSEN, F. H. P.; FEIL, H. The role of water during plasticization of native starches. *Polymer*, v.39, n.10, p.2043-2048, 1998.
- JONES, T.; KÄNGE, R.; MOLLER, M.; TROLLSÄS, M.; HAWKER, C.; HEDRICK, J.L. Optimization of Living Ring-Opening Polymerization of ϵ -Caprolactone. IBM Almaden Research Center, San Jose, CA and Center for Polymer Interfaces and Macromolecular Assemblies (CPIMA), J.W. Labadie, Argonaut Technologies, San Carlos, CA, 2002. 3p
- KOENIG, M.F. and HUANG, S. J. Biodegradable blends and composites of polycaprolactone and starch derivatives. *Polymer*, v.36, n.09, p.1877-1882, 1995.
- MANI, R. and BHATTACHARYA, M. Properties of injection blends and modified biodegradable polyesters. *European Polymer Journal*, v.37, p.515-526, 2001.
- MANI, R. and BHATTACHARYA, M. Properties of injection moulded starch/synthetic polymer blends – III. Effect of amylopectin to amylose ratio in starch. *European Polymer Journal*, v.34, n.10, p.1467-1475, 1998.
- MANI, R. and BHATTACHARYA, M. Properties of injection moulded starch/synthetic polymer blends – IV. Thermal and morphological properties. *European Polymer Journal*, v.34, n.10, p.1477-1487, 1998.

- MANO, E.B. Polímeros como materiais de engenharia, São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 1991. 198p
- MATZINOS, P.; TSERKI, V.; KONTOYIANNIS, A.; PANAYIOTOU, C. Processing and characterization of starch/polycaprolactone products. *Polymer Degradation and Stability*, v.77 p.17-24, 2002.
- NARAYAN, R. Impact of Governmental Policies, Regulations, and Standards Activities on an Emerging Biodegradable Plastics Industry. *Biodegradable Plastics and Polymers*, p.261-272, 1994.
- NARAYAN, R.; PISKIN, E.; YAVAZ, H. Starch based Polymeric Materials. *Turkish Plastics Foundation Journal*, p.136-139, August 2002.
- ODIAN, G. Principles of Polymerization. New York: 3ed, 1991.
- ODUSANYA, O. S.; ISHIAKU, U. S.; AZEMI, B. M. N. On Mechanical Properties of Sago Starch/Poly (ϵ -caprolactone) Composites. *Polymer Engineering and Science*, v.40, n.06, p.1298-1305, June 2000.
- PAGGA, U. Testing Biodegradability with Standardized Methods. *Chemosphere*, v.35, n.12, p.2953-2972, 1997.
- PARK, J.W.; SOON, S.I. Biodegradable Polymer Blends of Poly (L-lactic acid) and Gelatinized Starch. *Polymer Engineering and Science*, v.40, n.12, p.2539-2550, December 2000.
- PAUL, D.R., and Newman, Eds. *Polymers Blends*, vols. I e II; Academic Press, New York, 1988.
- RAMKUMAR, D.; VAIDYA, U. R.; BHATTACHARYA, M.; HAKKARAINEM, M.; ALBERTSSON, A.C.; KARLSSON, S. – Properties of injection moulded starch/synthetic polymer blends – I. Effect of processing parameters on physical properties. *European Polymer Journal*, v.32, n.8, p.999-1010, 1996.

- SCHROETER, J. Creating the framework for a widespread use of biodegradable polymers (standardization, labeling, legislation, biowaste management). *Polymer Degradation and Stability*, v.59, p.377-381, 1998.
- SCOTT, G. *Polymers and the Environment*, Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1999. 132p
- SEBIO, LEONARD. Desenvolvimento de plástico biodegradável a base de amido de milho e gelatina pelo processo de extrusão: Avaliação das propriedades mecânicas, térmicas e de barreira. Campinas: Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2003. 182 p. Tese (Doutorado)
- SILVA, CRISTIANE EVELISE RIBEIRO. Estudo de blendas potencialmente biodegradáveis de poli (3-hidroxi-butirato) (PHB) e polietileno de baixa densidade (PEBD). Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2001. 96 p. Tese (Mestrado)
- STARCH, 2003. Disponível em <http://www.psrc.usm.edu/macrog/starch.htm> . Acessado em 10 Jul. 2003.
- SWIFT, G. Requirements for biodegradable water-soluble polymers. *Polymer Degradation and Stability*, v.59, p.19-24, 1998.
- TONE POLYMERS: PRODUCTS, PERFORMANCE and APPLICATIONS, 2002. The Dow Chemical Company, 2003, p.1-16.
- UTRACKI, L.A. *Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology*, New York: Hanser Publishers, p 1-124,1989.
- WILDE, B. and BOELEN, J. Prerequisites for biodegradable plastic materials for acceptance in real-life composting plants and technical aspects. *Polymer Degradation and Stability*, v.59, p. 7-12, 1998.

- WHISTLER, R.L.; BEMILLER, J.N.; PASCHALL, E.F. Starch: Chemistry and Technology, 2nd edition London: Harcourt Brace Jovanovich Publishers, 1984. 718p
- ZUCHOWSKA, D.; HLAVATA, D.; STELLER, R.; ADAMIAK, W.; MEISSNER, W. Physical structure of polyolefin-starch blends after ageing. *Polymer Degradation and Stability*, v.64, p.339-346, 1999.