UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO

CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

"ESTUDO DAS PROPRIEDADES TERMOMECÂNICAS E MORFOLÓGICAS DE BLENDAS BIODEGRADÁVEIS DE POLI (ε-CAPROLACTONA) (PCL) COM AMIDO DE MILHO NATURAL E MODIFICADO, PLASTIFICADA COM ALQUIL EPOXI ESTEARATO,COM E SEM PÓ DE FIBRA DE COCO"

Autor: Wanderson Bueno de Almeida

Orientador: Prof[a]. Dr[a].Lucia 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

Agosto /2005

BIBLIOTECA CENTRAL
DESENVOLVIMENTO
COLEÇÃO
UNICAMP

DE BC
AMADA TUNICAMP
AL64e
EX
BC/ 53753
16.P.001.23.06
R$
11.00
04/01/06
Bib ID 374329

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

AL64e

Almeida, Wanderson Bueno de
Estudo das propriedades termomecânicas e morfológicas de blendas biodegradáveis de poli (ε-caprolactona) (PCL) com amido de milho natural e modificado, plastificada com alquil epoxi estearato,com e sem pó de fibra de coco / Wanderson Bueno de Almeida.--Campinas, SP: [s.n.], 2005.

Orientador: Lucia Helena Innocentini Mei
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

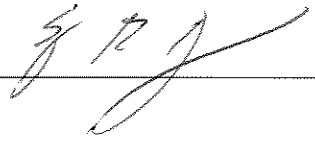
1. Polímeros. 2. Amido. 3. Polímeros – Biodegradação. I. Mei, Lúcia Helena Innocentini. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Titulo em Inglês: Study of the Thermo-mechanical and Morphological Properties of Biodegradable Blends based on Poly(ε-caprolactone) / Corn starch Plasticized with Alquil-epoxy stearate, with and without coconut powder fiber.

Palavras-chave em Inglês: Polymers, Starch, Poly (ε-caprolactona), Alquil, Epoxy stearate, Biodegradable blends
Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais
Titulação: Mestre em Engenharia Química
Banca examinadora: Sergio Persio Ravagnani e Flávia Martellini
Data da defesa: 26/08/2005

Dissertação de Mestrado defendida por Wanderson Bueno de Almeida e aprovada dia 26 de Agosto de 2005 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Profª. Drª. Lucia Helena Innocentini Mei



Prof. Dr. Sergio Persio Ravagnani

Profª. Drª. . Flávia Martellini

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

Profª. Drª. Lucia Helena Innocentini Mei

Agradecimentos

A Deus pela vida e coragem para superar as barreiras.

Aos meus Pais Sebastião e Neusa pela base de educação e incentivo para continuar sempre.

À minha esposa Mari pelo carinho, afeto e compreensão durante todos estes anos. Aos meu filhos Eizo e Naomi pela paciência nos momentos de minha ausência.

À Profa. Dra. Lucia Mei pelo carinho e dedicação durante a orientação deste trabalho.

Aos colaboradores para execução dos trabalhos de laboratório Pablo Bizzarri da Silva e Everton Ferreira Dutra.

Aos Srs. Oscar Marten e Setsuo Sato pela oportunidade de concretizar os estudos de mestrado em meio à rotina de trabalho.

RESUMO ..... **xiv**

ABSTRACT ..... **xv**

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS **1**

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA **6**

CAPITULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS **26**

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO **40**

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES **65**

CAPÍTULO 6 – SUGESTÕES **67**

CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS **68**

RESUMO ..... **xiv**

ABSTRACT ..... **xv**

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS **1**

1.1 Introdução 1

1.2 Objetivos 5

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA **6**

2.1 Blendas Poliméricas 6

2.2 – Polímeros e Blendas biodegradáveis trabalhadas nesta pesquisa 8

2.2.1- Amido 9

2.2.2 Blendas e Compostos com Amido 10

2.2.3 Policaprolactona (PCL) 12

2.2.4 Blendas com Policaprolactona (PCL) 13

2.3 - Evidência da Importância de formulações biodegradáveis 14

- ✓ Patente US 3.852.913 de dezembro de 1974 14
- ✓ Patente US 3.867.324 fevereiro de 1975 16
- ✓ Patente US 5.462.983 de Outubro de 1995 18
- ✓ Patente WO2005026254-A1 2005 20

2.4 – Aplicação e utilização dos Plásticos biodegradáveis 20

2.4.1 – Utilização em embalagens 20

2.4.2 - Usos na área Biomédica 24

CAPITULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS **26**

3.1 – Materiais 26

3.2 – Equipamentos 27

3.3 – Técnicas e métodos 29

3.3.1 – Técnicas de Caracterização 29

3.3.1.1 - Propriedades Mecânicas 29

3.3.1.2 - Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT_IR) 32
3.3.1.3 – Propriedades térmicas : Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) 33
3.3.1.4- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 34
3.3.1.5 – Cromatografia de Permeação em Gel – GPC 34
3.3.1.6 - Espectrometria de raios-X: 36
3.3.2.- Preparação das amostras 37
3.3.2.1 – Blenda PCL/amido adipatado/ plastificante Edenol 3203 37
3.3.2.2 – Blenda PCL / Amido adipatado/plastificante Edenol 3203 com adição de 5 a 10% de fibra de coco natural 37
3.3.2.3 Extrusão – Monorosca 38
3.3.2.4 Preparo de corpo de prova – Ensaio de tração 39
3.3.2.5 Extrusão - Dupla rosca 39
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO 40
4.1- Estudo da compatibilidade das blendas PCL/amido natural ou modificado, baseado na exsudação do plastificante Edenol 3203. 40
4.2 Ensaio Mecânico de Tração 42
4.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) 48
4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 51
4.5 Difração de Raio-X 56
4.6 Análise de GPC (cromatografia de permeação em gel) 59
4.6 Análise de Infravermelho 62
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES 65
CAPÍTULO 6 – SUGESTÕES 67
CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 68

Símbolo	Descrição	Unidade
$A_{mín}$	Área mínima inicial do corpo de prova	m^2
ABpol	Associação Brasileira de polímeros	**
A_i	Alongamento do corpo-de-prova no ponto i	m
AM	Amido de milho modificado -Adipatado	**
AN	Amido de milho natural	**
A_T	Alongamento total do corpo de prova ate ruptura	m
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial	**
E	Módulo de elasticidade	MPa
F_i	Força registrada no ponto i, localizado no alto da região linear da curva	**
$F_{máx}$	Força máxima registrada	N
F_{rup}	Força registrada no ponto de ruptura	N
L	Comprimento	cm
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura	**
p/p	Peso por peso	g
BPS	Plásticos biodegradáveis	**
DS	Grau de substituição do amido	**
OCST	Octanoato de amido	**
DODST	Dodecanoato de amido	**

PCL	Policaprolactona ou Poli (ε-caprolactona)	**
P3HB	Poli(3-hidroxibutirato)	**
P3HV	Poli(3-hidroxivalerato)	**
PDS®	Poli(ρ-dioxanona)	**
PADs	Polímeros ambientalmente biodegradáveis	**
PHAs	Polihidróxialcanoatos	**
PLA	Ácido Polilático	**
HDPE	Polietileno de alta densidade	**
PGA	Ácido Poliglicólico	**
PET	Poli (tereftalato de etileno)	**
PP	Polipropileno	**
PS	Poliestireno	**
PVC	Poli (cloreto de vinila)	**
THF	Tetrahidrofurano	**
pH	Potencial hidrogeniônico	**
TPS	Amido de milho termoplástico	**
Tg	Transição vítrea	°C
Tc	Temperatura de cristalização	°C
Tf ou Tm	Temperatura de fusão	°C
TONE	Policaprolactona Dow Chemical Company	**

w	Fração mássica	%
Xc	Percentagem de cristalinidade	%
ΔH_c	Variação de entalpia de cristalização	J/g
ΔH_f	Variação de entalpia de fusão	J/g
ΔH_∞	Variação 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

Figura 1- Projeção do Consumo Mundial de Termoplásticos em 2004 1

Figura 2 -Estrutura geral do amido(Starch, 2003)..... 9

Figura 3 - Reação de obtenção da Poli(caprolactona)..... 12

Figura 4 - Fotografia de um Microscópio Eletrônico de Varredura..... 34

Figura 5: Esquema simplificado de um GPC. 36

Figura 6.a: Curva Tensão (Mpa) versus % PCL na Blenda 44

Figura 6 b: % elongação versus % PCL na blenda..... 44

Figura 6 c: Módulo elástico versus % PCL na Blenda 44

Figura 7: Termograma do filme de PCL obtido por DSC 48

Figura 8 - Termograma do filme PCL/Amido adipatado/Edenol 3203 % p/p (50:35: 15) obtido por DSC, extrudado em extrusora mono rosca..... 49

Figura 9 –Fotomicrografia de MEV da superfície de fratura criogênica com magnitude de 2000X da Blenda PCL/Amido adipatado/Edenol 3203 % p/p (50:35: 15), (a) processada em extrusora monorosca (b) processada em extrusora dupla rosca..... 52

Figura 10 –Fotomicrografia de MEV da superfície de fratura criogênica com magnitude de 1000X da Blenda PCL/Amido adipatado/Edenol 3203 % p/p (50:35:15),(a) processada em extrusora monorosca (b) processada em extrusora dupla rosca. 53

Figura 11 –Fotomicrografia de MEV da superfície de fratura criogênica com magnitude de 500X da Blenda PCL/amido adipatado/Edenol 3203 % p/p (50:35:15),(a) processada em extrusora monorosca (b) processada em extrusora dupla rosca. 54

Figura 12- Fotomicrografias de MEV da superfície de fratura criogênica com magnitude de 1000X das blendas de PCL/ANT (80% de amido de milho natural termoplástico; 19% de Glicerol e 1% de Triacetina, com: (a) 10% e (b) 30% (% p/p),(Freitas Junior, 2004). 55

Figura 13 -Raio-X do PCL puro 57

Figura 14- Raio- X da Blenda PCL/Amido adipatado/Edenol 3203 % p/p (50:35:15) processada em extrusora monorosca..... 58

Figura 15- Raio-X da Blenda PCL/Amido adipatado/Edenol 3203 % p/p (50:35: 15) processada em extrusora duplarosca..... 59

Figura 16 - Sobreposição dos cromatogramas de GPC da blenda PCL/Amido adipatado/Edenol 3203 % p/p (50:35:15), processada em extrusora mono e dupla rosca 60

Figura 17 - Espectro de Infravermelho do amido de milho natural (AN) e Amido Adipatado (AM)..... 62

Tabela 2 – Destino dos polímeros pós-consumo na Europa (1995) 22

Tabela 3- Propriedades Físicas – Químicas da Policaprolactona (PCL TONE ® P-767) 26

Tabela 4 - Propriedades Físicas – Químicas do Edenol 3203 ® 27

Tabela 5 - Dados da extrusora mono rosca utilizada neste trabalho. 27

Tabela 6 - Dados da extrusora dupla rosca utilizada neste trabalho. 28

Tabela 7 - Condições da extrusora monorosca empregadas no preparo das blendas PCL/Amido modificado/Edenol 3203 38

Tabela 8 - Condições da extrusora dupla-rosca empregada no preparo da blenda PCL/Amido Adipatado/Edenol 3203 (50%/35%/15%) 39

Tabela 9 - avaliação visual e física da compatibilidade das blendas de PCL com amido e plastificante Edenol 3203. 41

Tabela 10 - Caracterização das propriedades mecânicas das blendas de PCL/Amido adipatado e Edenol 3203 43

Tabela 11 - Resultados de ensaio mecânico da Blenda PCL/amido adipatado com plastificante Edenol 3203 %p/p (50/35/15), processada em estrutura mono e dupla rosca. 46

Tabela 12- Resultados de ensaio mecânico da Blenda PCL/amido adipatado/Edenol 3203 %p/p (50/35/15) com adição de 5 a 15% de fibra de coco natural 47

Tabela 13 - Grau de cristalinidade calculado (Xc), calor de fusão detectado (ΔHf) e quantidade de PCL na amostra (W). 50

Tabela 14 - Dados de distribuição de peso molecular e polidispersividade da blenda PCL/Amido adipatado/Edenol 3203 % p/p (50:35: 15), processada em extrusora mono e dupla rosca. 61

Tabela 15: Bandas do infravermelho comuns para as amostras de amido natural e modificado. 62

RESUMO

As propriedades de blendas de PCL(poli-caprolactona) com amido natural e modificado, na presença de plastificante alquil epóxi estearato , de origem vegetal e de fonte renovável, foram estudadas nesta dissertação de mestrado.

A necessidade de se ter composições biodegradáveis, com boas propriedades mecânicas, norteou este estudo onde amidos modificados foram incorporados ao polímero biodegradável (PCL) para agregar um composto de menor custo na formulação final da blenda biodegradável, no sentido de viabilizar sua comercialização.

Foram preparadas blendas contendo de 30% a 50% de PCL, com 50% a 70% de mistura de amido adipatado e plastificante, na proporção (70/30 % em massa). As blendas foram preparadas em misturador tipo " dry blend " e processadas em extrusora mono e dupla-rosca, visando estudar, também, a influência do processamento nas propriedades mecânicas das mesmas.

A mistura que apresentou melhor resultado na caracterização das propriedades mecânicas da blenda PCL / Amido adipatado / Edenol 3203 m/m %(50:35: 15) foi caracterizada com maior detalhamento, através das análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise de Raio-X e cromatografia de permeação em gel (GPC).Em seguida, foi feito um estudo preliminar, visando a continuidade deste trabalho, utilizando-se pó de fibra de coco (5 a 15%) incorporado à blenda PCL / Amido adipatado / Edenol 3203 m/m %(50:35: 15), com o intuito de se obter um material mais resistente mecanicamente, e ao mesmo tempo mais propenso a biodegradação. Os resultados, no entanto, não foram satisfatórios e as blendas feitas com o pó de fibra de coco mostraram propriedades mecânicas bastante inferiores às blendas sem sua incorporação.

ABSTRACT

The mechanical properties of PCL(Polycaprolactone) blend with natural and modified starch (Adipic acid derivative), in the presence of a plasticizer like Alquil Epoxi Stearate, a totally biodegradable product, were studied in this dissertation.

The necessity to develop biodegradable polymeric compositions with good mechanical properties, but with competitive cost, was the objective of this study where modified starch was incorporated to the PCL matrix to turn the final product commercially viable.

Were prepared blends with 30 to 50% of PCL and 50 to 70% of a mix of Adipic acid modified starch and Edenol 3203 (70/30% w/w). These blends were mixed in a Dry blend system and processed in single and double screw extruder, in order to study the influence of processing in the final properties of the products.

The best result, regarding to the mechanical properties, were obtained with the blend PCL/Starch adipic modified/Edenol 3203 w/w %(50:35:15)), which was studied in details by Scanning Electron Microscopy (SEM), Differential \scanning \calorimetry (DSC), X- ray analysis and Gel Permeation Chromatography (GPC).

We also studied the incorporation of coconut powder, obtained from coconut fiber, into the blend PCL/Adipic acid modified starch/Edenol 3203 w/w %(50:35:15) to investigate the possibility to obtain a more resistant material with a higher rate of biodegradation. The results , however, showed blends with poor mechanical properties compared with blends without coconut fiber.

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 Introdução

O contato do homem com material polimérico é bastante antigo , através de vários produtos encontrados na natureza: resina do pinheiro ,asfalto, betume , o âmbar, a cera de abelha. São materiais que na natureza já se encontram prontos e quando analisados estão na família dos polímeros. O verdadeiro crescimento do mundo dos polímeros começou acontecer junto com a grande onda de industrialização que o mundo conheceu a partir de meados do século XIX.

Traduzindo para a realidade dos tempos atuais vemos um enorme consumo dos chamados plásticos de massa que atualmente se dividem, pelo tamanho de mercado, em 5 grandes grupos em ordem decrescente de volume: os polietilenos, o polipropileno, o PVC, o PET e o Poliestireno.

Em 2003 o consumo mundial de termoplásticos projetado para 2004 situava-se em 183 milhões de toneladas, com a seguinte estimativa de acordo com o tipo de polímero (Ferraroli ,2003).

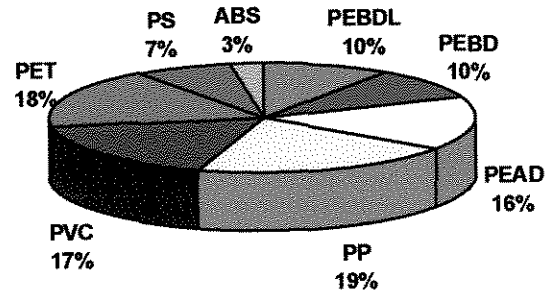


Figura 1- Projeção do Consumo Mundial de Termoplásticos em 2004

A taxa de crescimento dos materiais termoplásticos hoje no mundo ainda é bastante elevada, se comparada com muitos outros materiais como o aço e o próprio alumínio, e também com o crescimento da economia mundial, que em média se situa na faixa de 2% a 2,5%.

A situação do Brasil sobre o consumo per capta de plásticos por tipo de polímero, em relação à América do Norte e Europa , pode ser visualizada na Tabela 1.

Tabela 1: Consumo de plásticos em 10^6 t Brasil, Europa e América do Norte.

Polímero	América Norte	Europa	Brasil
PED/PEBDL	8,0	7,0	0,9
PEAD	7,0	4,5	0,7
PP	7,0	6,3	0,8
PVC	6,5	5,6	0,7
Poliestireno	3,0	2,9	0,3
PET	3,3	2,9	0,4
ABS/SAN	1,4	0,7	0,05
PMMA	2,7	0,3	Ns
Acetais	0,3	0,3	0,003
Policarbonatos	1,0	0,3	0,01
Poliamidas	0,6	1,0	0,03
Acrílicos	1,0	0,4	Ns
Outros	1,0	0,8	2,0
Total	43	33	5,9
Total (kg/Hab)	155	104	34

Ns- Dados não disponíveis (Ferraroli ,2003)

Como se pode avaliar pela tabela 1, o Brasil tem grande potencial de crescimento do consumo de plásticos devido ao baixo consumo per capta em relação a outros países desenvolvidos. Estes polímeros, usados principalmente para a fabricação de embalagens, são praticamente inertes na presença de microorganismos, o que lhes confere um longo período de vida sem sofrer biodegradação. Este assunto tem sido a preocupação dos ambientalistas que buscam fixar a idéia de desenvolvimento sustentável para as gerações futuras.

A ciência está buscando alternativas para os polímeros convencionais que poluem o ambiente, sendo umas delas a produção de "polímeros biodegradáveis".

Dentre os primeiros plásticos "biodegradáveis" que surgiram estão as blendas de amido com poliolefinas, não biodegradáveis, que na prática eram apenas parcialmente biodegradáveis. Estas blendas não são compatíveis com o gerenciamento de resíduos como a compostagem.

Quando plásticos biodegradáveis são obtidos de fontes renováveis, como a principal matéria prima, estes podem se tornar parte de um sólido mecanismo ecológico.

A biodegradação de materiais naturais gera produtos que são inseridos no ciclo de vida natural sem afetar o ambiente; além de água e dióxido de carbono. Este último pode ser fixado ou neutralizado, evitando o aumento de gases indesejáveis na atmosfera, tal como o monóxido de carbono.

O amido é uma matéria prima de origem natural, renovável e biodegradável, usada em muitas aplicações na área industrial, principalmente a alimentícia. O seu uso na confecção de artefatos plásticos tem sido bastante estudados devido seu baixo custo e características de biodegradabilidade.

Os Polihidroxialcanoatos (PHAs), sintetizados bioquimicamente por fermentação, são outra fonte de polímeros naturais. Dentre eles, o Polihidroxibutirato (PHB), e seu copolímero Poli (hidroxibutirato-co-hidróxivalerato) (PHBV) são produzidos comercialmente pela Monsanto (Biopol®)(Amass et al. , 1985).

O copolímero de PHBV foi produzido inicialmente pela ICI em 1983 e foi originalmente usado como substituto biodegradável das poliolefinas em containers plásticos, filtros e garrafas(Amass et al. , 1985).

Em 1990 a Wella AG iniciou na Alemanha a fabricação de garrafas por sopro, usando Biopol® para embalagens de Shampoo (Amass et al. , 1985).

Poliesters sintéticos biodegradáveis, como o Ácido Polilático (PLA), o Ácido Poliglicólico (PGA) e seus copolímeros, tem sido usados na área biomédica desde 1970(Amass et al. , 1985).

O grande impedimento ao uso dos Polímeros biodegradáveis é a diferença de preços destes, comparando-se com as Poliolefinas. O preço do Biopol®,corrente do Reino Unido (UK) , é de aproximadamente £8000 por tonelada; enquanto que em preços correntes para as mercadorias (commodities) são £500 por tonelada de PVC e PP, e £600 por tonelada de HDPE e PS alto impacto (Amass et al. , 1985).

1.2 Objetivos

Deste modo, nossa contribuição visa à obtenção de materiais biodegradáveis, com custo accessível ao consumidor. Assim, nosso objetivo principal neste trabalho foi o estudo das propriedades de blendas de PCL com amido modificado e plastificante biodegradável alquil epóxi estearato (Edenol 3203), com a finalidade de se obter um material 100% biodegradável, com propriedades mecânicas que permitam seu uso em aplicações industriais e com custo mais baixo do que o PCL puro.

A inovação deste trabalho esta concentrado no uso de um plastificante à base de um éster graxo de cadeia longa (C16-C18) contendo anel epóxido , sendo totalmente biodegradável e proveniente de fonte natural e renovável .

Estudou-se ,também, a influência do processamento das blendas em extrusora mono rosca e dupla rosca nas propriedades finais.

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Blendas Poliméricas

As blendas respondem hoje em dia por aproximadamente 30% do mercado de polímeros, e a indústria que responde a este segmento está atualmente em franca expansão. Taxas de crescimento de mercado acima de 17% tem sido relatadas nos últimos 30 anos nos Estados Unidos, representando um crescimento até cinco vezes maior do que outros setores industriais.

O desenvolvimento de blendas poliméricas, miscíveis ou imiscíveis, pressupõe a obtenção de produtos macroscopicamente homogêneos, com relativa compatibilidade entre seus componentes, e com somatória de propriedades. As características dos componentes individuais, especialmente no que se refere aos aspectos interfaciais; bem como o processo de obtenção da blenda determina as propriedades físicas e mecânicas dos produtos finais (Paul e Newman, 1988).

A experiência mostra que, ao adicionar-se um polímero a outro, pode-se obter um material com propriedades intermediárias às propriedades de cada um deles. Portanto, a estratégia para modificar as propriedades de um determinado polímero está em adicionar um outro polímero que irá modificar o primeiro, resultando num material com as propriedades desejadas. Esta foi a estratégia utilizada no desenvolvimento de blendas com melhores propriedades de impacto, como por exemplo, as de Poliestireno/Polibutadieno, onde a propriedade de baixa resistência ao impacto do PS foi melhorada. Outro exemplo é a adição de um polímero retardante de chamas como o PVC, para diminuir a flamabilidade de um outro(Felisberti , 1998).

O procedimento para a obtenção de uma determinada 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).

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.

Neste trabalho escolheu-se a mistura mecânica para a obtenção das blendas, já que se constitui no método industrial predominante para produzir blendas poliméricas(Coleman et al., 1991) .

Embora seja esperado que a mistura dos componentes ocorra, na prática nem sempre é possível obter blendas com as características desejadas, pois deve-se ter em mente que os polímeros são constituídos de moléculas de alta massa molar; possuem alta viscosidade e muitas vezes pouca miscibilidade, o que acarretará a separação de fases. Entretanto, se as interações secundárias entre os diferentes polímeros forem suficientemente fortes, isso pode ser evitado.

Os requisitos para um processo de mistura ideal 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(Paul e Newman, 1988)

2.2 – Polímeros e Blendas biodegradáveis trabalhadas nesta pesquisa

Dado o grande número de blendas hoje existentes e bem exploradas, deter-se-á aos comentários sobre blendas onde um dos componentes, no mínimo, é constituído por um polímero, natural ou sintético, biodegradável. Sendo objetivo deste trabalho a obtenção de blendas 100% biodegradáveis, como já comentado, escolheu-se pesquisar blendas constituídas por poli(ε-caprolactona) – PCL e Amido, dando continuidade a estudos anteriores feito pelo grupo.(Freitas , 2004).

Seguem abaixo algumas considerações sobre cada tipo de polímero utilizado nas blendas desenvolvidas neste trabalho.

2.2.1- Amido

O amido é um homopolímero natural, existente em abundância no planeta e também no Brasil, oriundo de diversas fontes renováveis; como arroz, milho e mandioca, entre outras. Ele apresenta unidades glucopiranose mas consiste de dois tipos α de polímero(Starch, 2003):

- α – (1,4) amilose , essencialmente linear e
- α – (1,4) e α – (1,6) amilopectina, altamente ramificada

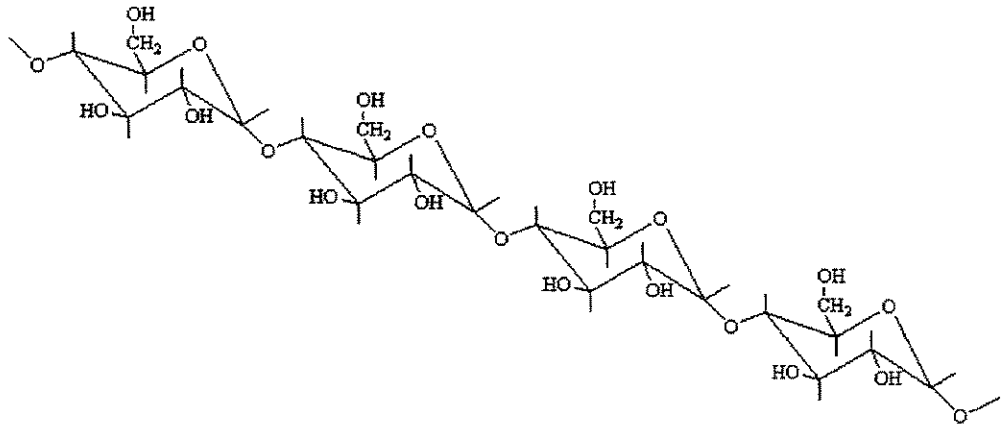


Figura 2 -Estrutura geral do amido(Starch, 2003).

O histórico botânico e genético do amido afeta a ramificação e o comprimento da cadeia; bem como sua estrutura química e as propriedades funcionais. A água é freqüentemente utilizada como plastificante para o amido, e sua porcentagem na mistura tem grande efeito nas propriedades físicas e na utilização do mesmo. Recentemente, outros plastificantes, como álcoois de baixo peso molecular, tem sido usados para a produção de amidos termoplásticos (TPS).

Existem três formas de se utilizar amidos como material biodegradável:

- Amidos com alto teor de amilose tem sido usados diretamente como plástico biodegradável e podem ser obtidos na forma de filmes resistentes.

- Pequenos grânulos de amido podem ser usados como carga para filmes de polietileno (6-15%), na sua estrutura original.

- Misturas com alto teor de amido (40% - 60%) usado na forma desestruturada (cadeia aberta pela destruição do grão).

- O processamento do amido pode envolver diferentes procedimentos como aquecimento, pré gelatinização e modificação química (para produzir derivados de amido mais hidrófobos). Neste caso obtém-se as blendas (Freitas, 2004).

2.2.2 Blendas e Compostos com Amido

Pesquisas recentes com blendas usando amido, como um dos componentes, e outros polímeros de fontes renováveis, ou não, tem surgido na literatura.

Recentemente, foi apresentada uma dissertação de Mestrado no DTP/FEQ/UNICAMP, a qual investigou as propriedades de blendas de polietileno de baixa densidade (PEBD) e Amido de milho, natural e modificado. Neste

trabalho foi possível verificar, dentre outras coisas, a falta de interação entre a interface PEBD (hidrofóbico) e Amido (hidrofílico), prejudicando as propriedades finais dos compostos obtidos (Almeida, 2001).

Um outro exemplo disso envolve as propriedades de blendas de octanoato de amido (OCST) com diferentes graus de substituição (DS = 1.8 e 2.7) e dodecanoato de amido (DODST), com DS=2.7 , e LDPE estudadas por Bikiaris et al (1998). Os grupos ésteres do amido grafitizado atuaram como plastificantes internos, cujo efeito foi função do numero e tamanho da cadeia. A blenda Amido (DODST / DS = 2.7) / LDPE mostrou melhor estabilidade térmica e maior elongação; porém, apresentou menor tensão e absorção de água comparada com blendas de OCST/LDPE.

A produção de termoplásticos com amido nativo plastificado pelo fornecimento de energia mecânica e calorífica, principalmente com glicóis que diminuem a temperatura de transição vítrea do amido e a fusão da mistura, tem sido explorada. Atualmente, a plastificação do amido é conduzida por extrusão.

O tipo do amido nativo; o teor de umidade; a pressão; a temperatura; o tipo e a quantidade de plastificantes, são fatores significantes no processo de conversão. Amidos termoplásticos (TPS), com diferentes propriedades, podem ser preparados alterando-se um destes fatores. Apesar do amido poder ser usado como para a preparação de blendas com outros polímeros sintéticos, a dispersão mais fina do amido plastificado na matrix polimérica é mais desejada(Matzinos et al. 2002).

2.2.3 Policaprolactona (PCL)

A policaprolactona é um homopolímero da classe ε-caprolactona que é totalmente biodegradável, apresenta baixo ponto de fusão, boa miscibilidade com uma grande variedade de polímeros, pigmentos e cargas. Ela também apresenta compatibilidade mecânica com outros polímeros e é atóxica.

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, Fig. 3. Esta polimerização requer o uso de um iniciador alcoólico em combinação com ácido de Lewis, que é o catalisador da reação (Jones *et al.*, 2002).

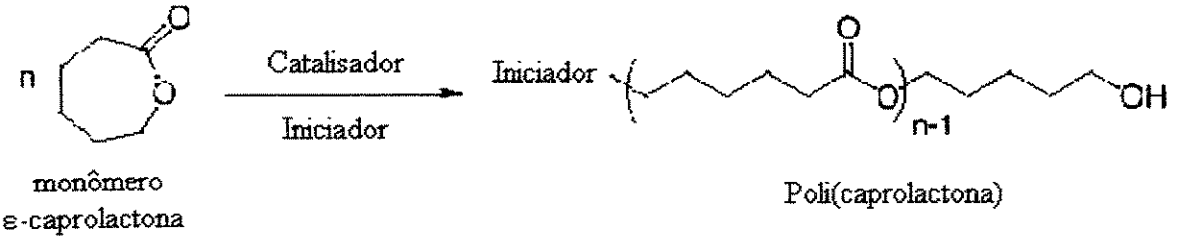


Figura 3 - Reação de obtenção da Poli(caprolactona)

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.

Pelo fato de possuir baixo ponto de fusão, o PCL tem sido usado na área ortopédica onde oferece excelente conformação no estado fundido e alta rigidez no estado sólido. Esta combinação de propriedades faz com que este material seja aplicado na imobilização de áreas do corpo humano ou animal.

2.2.4 Blendas com Policaprolactona (PCL)

Dois artigos muito interessantes resumem muito bem as pesquisas que estão sendo feitas com blendas de Policaprolactona.

Mani e Bhattacharya (1998) estudaram as propriedades de blendas de amido e poliésteres alifáticos biodegradáveis, tais como a Poli-caprolactona, o Polibutileno succinato e o copolímero de butanodiol adipato tereftalato. Para melhorar a compatibilidade entre o amido e os poliésteres sintéticos, foi incorporado à matriz de poliéster um compatibilizante contendo um anidrido funcional. As blendas foram fundidas e processadas em extrusora dupla rosca. A concentração de amido na blenda variou de 10% a 70% em peso, e a porcentagem de amilopectina dos amidos variou de 30% a 99%.

A adição de pequenas quantidades do compatibilizante aumentou significativamente a resistência das blendas em comparação às blendas incompatibilizadas. Para as blendas compatibilizadas, a resistência à tração não variou em função da quantidade de amido da mesma, quando comparado com o poliéster original, enquanto que para as blendas incompatibilizadas houve diminuição na resistência à tração com o aumento do teor de amido. Cada blenda mostrou duas temperaturas de transição vítrea; uma correspondendo ao poliéster e a outra ao amido. Para blendas compatibilizadas, a temperatura de transição vítrea do amido na blenda é menor do que a observada nas blendas incompatibilizadas. Para todas as blendas de poliésteres, aquelas contendo 70% de amido, contendo 99% de amilopectina, mostrou a menor cristalinidade, a qual aumentou com a diminuição do nível de amilopectina no amido.

A compatibilização através da formação de copolímeros enxertados *in situ,* nas blendas poliméricas, tem se tornado muito importante e uma alternativa atrativa para substituir o método de adição de copolímeros em bloco ou enxertados separadamente (Mani e Bhattacharya,1998).

Em 2002, outros pesquisadores processaram blendas de Policaprolactona e amido, por extrusão convencional, e obtiveram filmes moldados por injeção e por sopro. Eles usaram a técnica de difração de raio X para investigar a desestruturação do amido, ocorrida na extrusão. O efeito do teor de amido na blenda foi analisado por DSC, propriedades mecânicas e microscopia eletrônica de varredura. Uma fase mais dispersa de amido foi obtida nos produtos feitos por injeção, em comparação aos filmes, provavelmente pelo maior cisalhamento que o material foi submetido neste caso. A incorporação de amido na policaprolactona resulta na diminuição de resistência e elongação, enquanto que o módulo aumenta. A temperatura de fusão da policaprolactona teve somente uma ligeira diminuição (Matzinos et al., 2002).

2.3 - Evidência da Importância de formulações biodegradáveis

Devido a grande importância dos materiais biodegradáveis nos dias atuais, escolheu-se três Patentes para reforçarem esta importância e a aplicação deles, as quais serão apresentadas resumidamente a seguir.

- ✓ **Patente US 3.852.913 de dezembro de 1974**

Esta patente, da Union Carbide , foi criada por Robert A. Clending, James E. Potts e Walter D. Niegisch. Ela relata a fabricação de recipientes feitos com termoplásticos biodegradáveis, à base de polímeros de oxialcanos, como o exemplo da policaprolactona.

Esta invenção relata novos usos de recipientes usados para transplantar plantas.

Na indústria de sementes e viveiros, é prática dos horticultores plantar sementes condicionadas em pequenos recipientes feitos de metal ou cerâmica, de modo que o crescimento inicial possa ser cuidadosamente controlado, sob condições desejáveis. Durante este crescimento, o sistema de raízes da planta se desenvolve e começa a se estabelecer no solo ou no material do recipiente.

BIBLIOTECA CENTRAL
DESENVOLVIMENTO
COLEÇÃO
UNICAMP

A maior desvantagem dos recipientes convencionais é que a planta deve ser totalmente removida dos mesmos quando está para ser transplantada para o solo, ou para um recipiente maior. Como as raízes se desenvolveram no solo, ou no outro material onde seu foi iniciado, elas estarão firmemente fixadas e entrelaçadas, tornando sua remoção difícil e , muitas vezes, levando ao descarte e prejuízo.

Na regeneração de floresta, é pratica dos silvicultores empregar, na maioria dos casos, o sistema de plantação com raízes expostas. É estimado que acima de um bilhão de sementes de árvores com raízes expostas sejam plantadas anualmente na América do Norte, cuja desvantagem do método é a rápida deterioração destas raízes.

Os silvicultores passaram então a experimentar um método de plantação onde o recipiente contendo a planta era diretamente colocado no solo. Nesta patente, novas formas e tipos de recipientes e equipamentos para crescimento e cultivo de sementes foram inventados. Os recipientes de plástico, utilizados nestes trabalhos, não eram biodegradáveis; portanto, não eram consumidos pela ação de microrganismos, como fungos ou bactérias. Este fato representa não somente um problema ecológico; como também interfere no sistema de raízes, danificando e impedindo o crescimento da semente.

Os objetivos desta invenção foram: prover um recipiente biodegradável fabricado de polímero termoplástico à base de oxialcanoato, com capacidade de manter a forma e a resistência durante o crescimento da planta; com boa capacidade de transplante; com resistência mecânica, suficiente para conter o meio no qual a semente é plantada; com valor agregado e vantagens ecológicas sobre outros artigos feitos anteriormente.

Os recipientes desta invenção podem ser feitos de diversas maneiras como termoformagem, moldagem por compressão, moldagem por injeção e extrusão. A integridade e resistência mecânica deles são suficientes para manter seu formato durante o crescimento inicial da planta, ou até que a mesma seja

transplantada. Eles ainda possuem uma nova combinação de retenção das propriedades mecânicas, em ambientes úmidos, com a vantagem adicional da biodegradação posterior. Em contraste, outros recipientes biodegradáveis como papel, perdem sua resistência em ambientes úmidos.

A composição ótima na fabricação de recipientes irá depender da consideração de fatores como a escolha do tipo de polímero oxialcano; a presença e o tipo de outros plásticos e/ou cargas; o grau de biodegradabilidade desejada; a geometria do recipiente, como dimensão, formato e concepção; bem como os aspectos econômicos das matérias primas.

A biodegradabilidade é manifestada quando se usa no mínimo 10% do peso do recipiente na forma de unidades oxialcanoíla, especialmente oxicaproíla. Por exemplo, o recipiente pode ser fabricado de material termoplástico oxicapróico, com ou sem a inclusão de outros materiais como cargas, plastificantes, corantes, dentre outros.

Quando se usa blendas contendo termoplásticos oxialcanos, o equipamento mais indicado para a mistura do material inclui misturador tipo Bamburi, extrusoras e calandras. O tempo para uma boa mistura não é estreitamente crítico sendo necessário o tempo suficiente para se obter uma blenda uniforme. Se desejável , aquecimento suficiente pode ser aplicado na mistura da blenda para fundir o polímero termoplástico oxialcano ou outros polímeros.

- ✓ **Patente US 3.867.324 fevereiro de 1975**

Nesta patente os autores Robert A. Clendining, James E. Potts, Stephen W. Cornel, descrevem uma nova blenda polimérica, usada para obter produtos a base de plásticos, que após seu uso podem ser descartados. Os elementos da vizinhança ambiental, incluindo microorganismos e luz solar, promovem a degradação do material descartado. A novidade desta invenção compreende blendas biodegradáveis de poli (epsilon-Caprolactona) ou poli (etileno adipato), e também um polímero ambientalmente degradável de etileno.

As blendas relatadas nesta invenção servem para a produção de filmes, recipientes de transplante de plantas, recipientes descartáveis, caixas marítimas e material de embalagens.

Um dos aspectos desta invenção é a novidade de blenda compreendendo um polímero biodegradável e polímero etileno, ambientalmente degradável, usada na fabricação de produtos opaca a transparentes, para consumo industrial e doméstico.

Os polímeros de etileno ambientalmente degradáveis, usados nesta invenção, compreendem uma mistura de sais metálicos de transição, polivalentes, e as poliolefinas. Uma importante observação feita neste trabalho é que a combinação de um aditivo orgânico auto-oxidativo, e um metal de transição, adicionado na poliolefina, resultam em um polímero ambientalmente degradável. As poliolefinas degradáveis podem conter outros aditivos como carga; agente deslizante; pigmentos; agentes antiestáticos; antibloqueadores; antiembassantes e outros materiais.

Os metais de transição polivalentes, objetos desta invenção, podem ser um sal inorgânico ou orgânico, de um metal de transição polivalente. Incluem-se nesta lista de sais metálicos o cloreto de ferro; cloreto de zinco; cloreto de mercúrio; sulfato de cobre; cloreto de cobalto; sulfato de níquel; sulfato de ferro; brometo de ferro; acetato de cobalto; octanoato de cobalto; naftalenato de cobalto; octanoato de ferro; estearato de chumbo; octanoato de chumbo; permanganato de potássio, e outros. A combinação de dois ou mais sais metálicos também pode ser feita, e tem sido demonstrado que tais combinações promovem maior degradação do que um único sal metálico. Esta combinação é particularmente notada com mistura de sais de ferro e cobalto.

Polímeros degradáveis olefínicos podem incluir aditivos orgânicos, susceptíveis à auto-oxidação, os quais podem ser um polímero ou um composto orgânico, de baixo peso molecular, que possui, no mínimo, uma ligação hidrogênio

ligada a um carbono.

É importante lembrar que o Polipropileno, que possui átomos de hidrogênio ligados a um carbono terciário, é mais prontamente oxidado do que, por exemplo, o polietileno; assim, ele pode ser usado como aditivo polimérico susceptível à auto-oxidação. Outros tipos de ligações hidrogênio-carbono, susceptíveis a auto-oxidação, são as encontradas em grupos alílicos; benzílicos; alífaticos terciários; aldeídos; alfa hidroxicarbonil ou alfa-halohidroxicarbonil.

Entre os polímeros susceptíveis a auto-oxidação, podemos incluir os polímeros alfa-olefínicos, que são normalmente sólidos à temperatura ambiente. Incluem-se nesta categoria o polipropileno; polibuteno-1; polipenteno-1, polihexeno-1; poliocteno-1; polioctadeceno-1, entre outros. Outros aditivos susceptíveis a auto-oxidação são os homopolímeros de óxido de etileno; homopolímeros de óxido de propileno, assim como seus copolímeros correspondentes.

O aditivo orgânico preferido é o polipropileno, atático ou isotático, cristalino ou amorfo.

Antioxidantes foram usados para controlar a degradação dos polímeros olefínicos, especialmente quando se desejava obter um artefato com período de vida longo.

- ✓ **Patente US 5.462.983 de Outubro de 1995**

O trabalho realizado pela presente patente (US 5462983 de outubro de 1995) fornece um método para obtenção de blendas miscíveis contendo amidos modificados, de alto peso molecular e com grau de substituição controlado; e poliésteres biodegradáveis. Opcionalmente um plastificante biodegradável e/ou uma carga mineral compatível pode ser usado. Os plastificantes selecionados incluem uma variedade de ésteres miscíveis com amido modificado e o poliéster. A composição com aditivos, preferencialmente talco e cargas inorgânicas similares, promovem à composição uma melhoria nas propriedades de resistência e módulo elástico. Estes produtos são prontamente processáveis; resistentes à

água, e possuem boas propriedades mecânicas. O mais importante neste trabalho é que os polímeros são totalmente biodegradáveis e, após seu uso, podem ser compostados.

O amido modificado usado nesta invenção pode ser proveniente de vários tipos de amido, como o de milho, o qual contem por volta de 75% de amilopectina (polímero de alto peso molecular ramificado) e 25% de amilose (polímero de baixo peso molecular e linear); como também amido híbrido de milho contendo 50% de amilose ou ainda outros tipos de amido, como o de batata, de arroz, de trigo e outros.

Exemplos de poliésteres biodegradáveis usados nesta patente foram Policaprolactona-(PCL); Poli (vinilacetato-co-vinilalcool)-(PVAc-VA); Poli(ácido lático) -(PLA); Poli(ácido glicólico) ou Poliglicolato -(PGA) e copoliésteres, incluindo várias combinações de estereoisômeros de origem bacteriana e sintética de Polihidroxibutirato -(PHB); de poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) –(PHBV) e outros Polihidroxialcanoatos (PHAs) e poliésteres alifáticos biodegradáveis.

Pode ser feita a adição de plastificante às composições para conseguir uma melhor processabilidade e flexibilidade dos materiais. Exemplos destes plastificantes são: ésteres ftálicos; tais como: o dimetil, dibutil, dipropil, dihexil, diheptil, dentre outros.

Cargas inorgânicas e orgânicas podem ser adicionadas para estender a faixa das propriedades de artigos moldáveis.

Incluem-se aqui o Talco (Silicato de Magnésio); o dióxido de titânio; o carbonato de cálcio; as argilas; as terras diatomáceas; os silicatos; o nitreto de boro; a mica; o vidro; o quartzo e as cerâmicas; além das cargas orgânicas biodegradáveis como fibras de madeira e outras.

Utilizando-se um mínimo de plastificante nas blendas de ésteres de amido e poliésteres biodegradáveis, as temperaturas de processamento das mesmas

podem ser reduzidas, o que é particularmente importante quando se usa PHB ou PHB/V que tem altos pontos de fusão; porém, eles degradam com temperaturas

altas de processo. O crítico a ser considerado na introdução do plastificante é a compatibilidade destes com os componentes da blenda.

- ✓ **Patente WO2005026254-A1 2005**

Esta patente relata a produção de um material termoplástico biodegradável contendo polímero estirênico e amido. O amido consiste de uma mistura de amido de arroz e amido de milho contendo uma fração de PCL.

A invenção teve como objetivo a produção de caixas , potes , container e artigos para embalagem, sendo a principal vantagem da invenção as boas propriedades mecânicas do material termoplástico além do baixo custo do material.

Um exemplo do material descrito nesta patente é um material termoplástico composto de 40% de amido de milho, 10% de amido de arroz, 40% de Polipropileno copolimerizado com etileno e 25 de agente hidrofílico a base de polisiloxano.

2.4 – Aplicação e utilização dos Plásticos biodegradáveis

Em 1998 Amass et al., fizeram uma revisão sobre as aplicações e utlizações dos plásticos biodegradáveis, que são, sumariamente, descritos abaixo.

2.4.1 – Utilização em embalagens

A indústria de embalagens é uma das que tem sido revolucionada pelos polímeros de base petroquímica, como Polietileno(PE), Polipropileno(PP), Poliestireno(PS), Polietileno tereftalato (PET) e Cloreto de Polivinila(PVC).

A necessidade de confrontar o problema da reciclagem, de material de embalagem de todos os tipos, é reconhecida pelos governos. A Legislação de

gerenciamento de resíduos, da comunidade européia, é o primeiro sinal de atenção para a unificação de um caminho para a solução do problema, por todos os membros dos estados. As seguintes diretrizes foram tomadas na comunidade européia:

1- Até 30/06/2001, entre 50% e 65% do resíduo (em peso) de embalagens serão recuperadas.

2- Dentro desta diretriz geral e com o mesmo prazo limite, entre 25% e 45% do resíduo de material de embalagem deverá ser reciclada.

3- Dentro dos dois itens acima, um mínimo de 15% de cada material deve ser reciclado.

No Reino Unido, muitas diretrizes com relação aos resíduos de embalagem foram colocadas para cada ano (1998 até 2001), sendo que as metas para 2001 fixavam 50% de reaproveitamento. Isso significa que no mínimo metade do total deveria ser reciclada, e até 16% de cada material, por exemplo, plástico, deveria ser reciclado.

É estimado que 200.000 tons de resíduo de material plástico pós-consumo foram recuperados em 1997, por incineração ou por reciclagem. Como o consumo de plástico de embalagem no Reino Unido é de aproximadamente 2×10^6 tons/ano , isto representa somente 10% de recuperação.

O exame da recuperação de plásticos de 1995 é o mais recente trabalho disponível no consumo de plásticos e recuperação da Europa ocidental. Ele foi produzido pela Associação de produtores de plásticos da Europa.

As três principais estratégias disponíveis para o gerenciamento de resíduos de plásticos são: a incineração, a reciclagem e o aterro.

A tabela 2 abaixo resume os dados obtidos em 1995 (Plastics Recovery in Perspective, APME Information Leaflet, Brussels,1997):

Tabela 2 – Destino dos polímeros pós-consumo na Europa (1995)

Destino dos Polímeros	**Quantidade (10^3t)**	**%**
Aterro	11354	70,7
Incineração sem recuperação	517	3,2
Resíduo exportado da Europa Ocidental para recuperação	166	1,0
Recuperação de energia	2698	16,8
Reciclagem por realimentação	99	0,6
Reciclagem mecânica	1222	7,6
Total	16056	100

O uso de plásticos biodegradáveis tem sido minoritário na estratégia de gerenciamento de resíduos; porém, o desenvolvimento de polímeros foto-e biodegradáveis tem chamado a atenção para uso na área médica, alimentícia e de embalagem agrícola.

A incineração tem a vantagem de aproveitar o alto valor calórico dos plásticos, mas suas plantas têm que ser modificadas para atingir uma combustão eficiente dos polímeros, e a regulagem da emissão de gases para garantir que não se desprendam gases tóxicos. A recuperação energética através da incineração é parte essencial do esquema de gerenciamento de resíduos.

Reciclagem pelas próprias empresas que utilizam as embalagens plásticas, e interceptação do resíduo pelo supermercado, é uma estratégia que terá que ser estendida para ir ao encontro da nova regulamentação Britânica para

embalagens.

Produtores de polímeros tem sua própria organização de reciclagem, como por exemplo, a Petcore (Organização Européia de reciclagem de containers de PET).

Os dois maiores desafios para a reciclagem de plásticos são; a separação, e a identificação do vasto número de itens plásticos; além da produção de materiais recicláveis, que tem que apresentar um desempenho com reprodutibilidade e serem economicamente viáveis. Uma pequena deterioração no desempenho das características de um polímero específico somente se torna significante após 5 a 8 ciclos, mas este ciclo fechado não ocorre. Deste modo, PET e PVC reciclados são usados como fibras para isolantes térmicos; e PS, PP e PE são reusados para uma grande variedade de acessórios de escritório, tubos e embalagens de refugo.

A legislação impede o uso de material reciclado em polímeros com contato direto com alimentos; e plásticos com alta especificação técnica não podem ser feitos de reciclados.

Em 1970, foram iniciados trabalhos nos Estados Unidos e outros países para produção de plásticos fotodegradáveis e biodegradáveis, para a indústria de embalagem. Os requerimentos foram os seguintes:

1- Material não tóxico, com produtos de degradação não tóxicos, que não afetem as água de drenagem de aterros.

2- Polímeros com propriedades mecânicas requeridas para cada uso específico.

3- Viáveis economicamente.

4- Controle de degradação via modificação do polímero.

5- Processável.

A fonte destes materiais foi de dois principais tipos: material natural,

conhecido como biodegradável, e polímeros sintéticos. Amido e celulose são os dois materiais naturais que tem sido extensamente investigados para uso em embalagens, e que tem a vantagem de virem de fontes renováveis. A processabilidade do amido tem sido o maior problema, a qual tem mobilizado muitos pesquisadores no mundo todo; enquanto que a celulose tem sido significantemente modificada para aumentar sua biodegradabilidade e otimizar suas propriedades mecânicas.

2.4.2 - Usos na área Biomédica

Os polímeros mais amplamente pesquisados na área biomédica são os Poli(α-ésteres); como por exemplo, o Poli(ácido lático) (PLA) e o Poli(ácido glicólico) (PGA), e os Polihidroxialcanoatos; Poli(3-hidroxibutirato) (P3HB) e o Poli(3-hidroxivalerato) (P3HV), além de seus copolímeros. Estes têm se mostrado não tóxicos e biocompatíveis; assim como seus produtos de degradação, os quais ocorrem naturalmente no corpo humano. Eles possuem uma vasta gama de aplicações na área farmacêutica e biomédica, baseado nas suas características e suas propriedades físico-químicas.

O maior uso de polímeros biodegradáveis está na área de embalagens especiais. Por possuírem compatibilidade toxicológica e citocompatibilidade *in vivo,* e serem biodegradáveis, são muito bem vindos como embalagens para produtos farmacêuticos; drogas e bandagens de ferimento, dentre outras.

Os PGA, PLA e PGLAs tem sido usados desde 1960 como suturas sintéticas absorvíveis, porque eles podem ser produzidos como fios resistentes que se degradam rapidamente. As suturas mais amplamente utilizadas são Dexon® , um material multifilamento de PGA; Vicryl ®, um copolímero com PLLA (8%)-co-PGA(92%); e o PDS®, poli(p-dioxanona).

O uso de implantes, para a fixação de fraturas e junções, tem sido estudado em contraste com o uso de pinos metálicos. Por volta de 40 diferentes polímeros e copolímeros biodegradáveis são atualmente utilizados como

alternativas para implantes metálicos.

O PHBV tem propriedades piezoelétricas similar ao osso natural. Simulações elétricas podem ser usadas para reparos e fortalecimento de ossos e existe um uso potencial para compósitos reforçados de PHB.

A utilização destes materiais como injeção controlada de medicamentos é uma das mais versáteis e promissoras aplicações destes polímeros, não somente na área médica, mas também na área veterinária e agroquímica.

Ingredientes ativos, desde pesticidas até contraceptivos, podem ser administrados por liberação controlada por biodegradação da matriz.

A administração de drogas controladas tem sido a principal aplicação dos copolímeros (D, L)PLGA e os melhores resultados, para drogas de peso molecular reduzido, foram obtidos usando copolímeros de PLGA com 20-50mol% de GA e peso molecular de aproximadamente 25000.

Policaprolactonas como PCL e PVL estão sendo usadas para administração de drogas, sendo a maior ênfase para blenda de PCL com PLLA e PGA, ou a produção de copolímeros em bloco, para controle da injeção da droga e biodegradação.

Com base no que foi apresentado sobre legislações ambientais e aplicações de polímeros biodegradáveis e suas blendas, dedicou-se neste trabalho ao desenvolvimento de blendas de PCL e Amido, com o intuito de se conhecer este sistema e suas propriedades, bem como contribuir para a obtenção de formulações supostamente 100% biodegradáveis e com amplo potencial de aplicação, principalmente na área de embalagem.

CAPITULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – Materiais

Os amidos utilizados neste trabalho, acetilado e adipatado, foram cedidos pela Corn Products do Brasil; a Policaprolactona – PCL, de marca registrada TONE®, foi cedida pela Union Carbide; o plastificante alquil epóxi estearato à base de óleo de soja e biodegradável, de marca registrada EDENOL 3203®, foi cedido pela Cognis do Brasil Ltda, e a Fibra de coco natural, cedida pela Agrofor Com. e Ind. Ltda.

Nas Tabelas 3 e 4 seguem os dados das propriedades físico-químicas da policaprolactona (PCL) e do plastificante biodegradável Edenol, respectivamente.

Tabela 3- Propriedades Físicas – Químicas da Policaprolactona (PCL TONE ® P-767)

Propriedades	**Norma ASTM**	**Resultado**
Índice de fluidez 80°C,44psi, g/10min	D 1238-73	1,9
Densidade 23°C g/cm^3		1,15
Temperatura de fusão °C		60
Teste de impacto(Izod)(J/m)	D 256-73A	82
Resistência ao Impacto (kJ/m^2)	D1822	58
Dureza Shore	D 2240-75	55D

-Boletim técnico – TONE ® P-767- Union Carbide

Tabela 4 - Propriedades Físicas – Químicas do Edenol 3203 ®

Propriedades	Valores
Índice de Refração a 25 °C	1,482 – 1,486
Densidade a 25 °C (g/cm^3)	0,980 – 0,986
Ponto de ebulição (°C)	370
Ponto de fulgor (°C)	216
Ponto de ignição (°C)	240

-Boletim técnico- Edenol 3203®- Cognis Brasil Ltda

3.2 – Equipamentos

Os equipamentos utilizados para o processamento das blendas neste trabalho, estão listados nas tabelas 5 e 6 que seguem.

Tabela 5 - Dados da extrusora mono rosca utilizada neste trabalho.

Extrusora Monorosca*: Haake

(Cognis do Brasil Ltda)

Diâmetro de rosca = 60 mm
Relação L/D = 25:1
Zonas de aquecimento = 4

Tabela 6 - Dados da extrusora dupla rosca utilizada neste trabalho.

Extrusora Dupla Rosca*: British Polymer (Departamento de Engenharia de Materiais- Universidade Federal de São Carlos)

Diâmetro de rosca = 18mm

Relação L/D = 25:1

Zonas de aquecimento = 5

Outros equipamentos, mencionados abaixo, também foram utilizados no desenvolvimento deste trabalho:

- **Misturador de pós** – Mecanoplast, Modelo ML 3, com aquecimento a vapor e controlador de rotação.

- **Prensa Hidráulica com aquecimento** – Ranalli – Pressão de trabalho 200Kg

- **Máquina de Ensaio Universal** – EMIC DL 2000

- **Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)** - LEO 440i (LUC - Laboratório de uso comum da FEQ/Unicamp). As amostras foram revestidas com camada de liga de ouro-paládio, por 180 segundos, em um metalizador POLARON SC 7620 Sputter Coater, para se tornarem condutivas.

- **Espectroscopia na região do infravermelho,** com transformada de Fourier- FTIR da Perkin Elmer, Modelo Spectrum 2000 .

- **Calorímetro Exploratório Diferencial (DSC):** DSC 2920 – Modulated DSC –TA Instruments, do DTP/UNICAMP, com porta amostras de alumínio e atmosfera inerte foi utilizado em nossos estudos.

- **Cromatógrafo de permeação em gel** – GPC PL-GPC-210 da Polymer Labs.

- **Difratômetro de Raio X :** Phillips TW 1730/10 (Laboratório de Difração de Raio X do IF/UNICAMP).

3.3 – Técnicas e métodos

3.3.1 – Técnicas de Caracterização

3.3.1.1 - Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas, dentre todas as propriedades de materiais plásticos, são freqüentemente as mais importantes porque praticamente todas condições de serviço, e a maioria de aplicações de materiais plásticos, envolvem algum grau de carga ou solicitação mecânica.

A seleção de um material, para uma variedade de aplicações, freqüentemente é baseada em propriedades mecânicas tais como; força elástica, módulo, alongamento e força de impacto.

Em geral, os testes de avaliação de propriedades mecânicas mais utilizados são os de resistência à tração e ao impacto, adotados como um teste de controle de qualidade.

O teste de resistência à tração (ASTM D-638), é utilizado para obter informações sobre a resistência de materiais quando submetidos a uma força de tração uniaxial crescente, enquanto são realizadas medidas simultâneas da

deformação do corpo de prova. A resistência à tração é avaliada pela carga aplicada ao material, por unidade de área. Através do ensaio de resistência à tração podem ser ainda obtidos valores do módulo elástico do material (ou Módulo de Young), deformação relativa e tensão na ruptura.

Os ensaios mecânicos de tração *versus* deformação foram realizados em máquina universal de ensaios, segundo a norma ASTM D-638, com uma distância entre garras (l_0) igual a 100 mm e com uma velocidade de 500mm\min. Utilizou-se célula de carga de 1000 N; num ambiente de umidade relativa de 50% ± cinco%, e temperatura de 20°C ± 2°C. Foram utilizados um mínimo de 5 corpos de prova para cada teste.

Propriedades mecânicas; como módulo de elasticidade (E), tensão máxima e % de elongação foram determinadas através das curvas de caracterização de tensão versus deformação. De acordo com Odian (1991), esta 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, equação 3.1, sendo expressa em MPa ou N/m^2.

$$\text{Resistência Máxima à Tração (Mpa)} = F_{máx} / A_{min.} \qquad \text{(EQ.3.1)}$$

onde $F_{máx}$ = força máxima registrada no ensaio

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

Alongamento de ruptura ou % elongação (ε_r) representa o aumento percentual do comprimento, ou a relação percentual, entre o alongamento do corpo de prova e seu comprimento inicial (equação 3.2).

$$\text{Alongamento na Ruptura (\%)} = A_T / DG \times 100 \qquad \text{(EQ. 3.2)}$$

onde : A_T = alongamento total do corpo de prova até a ruptura (m)

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

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, 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 mesmo. O módulo de elasticidade também é expresso em MPa.

A expressão matemática que define o módulo de elasticidade pode ser escrita da seguinte forma, equação 3:

$$\text{Módulo de Elasticidade (MPa)} = Fi / A \times DG / Aj \qquad \text{(EQ 3.3)}$$

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

A= área média inicial do corpo de prova ($m2^{)}$

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

3.3.1.2 - Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT_IR)

A radiação na região do infravermelho constitui parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das micro-ondas.

A porção de maior interesse para a química orgânica, incluindo-se aí grande parte dos polímeros, compreende a região entre 4000 e 666 cm^{-1} (2,5 a 15,0 μm). Sua importância está na identificação de Compostos Orgânicos, através de seus grupos químicos característicos, incluindo-se a maioria dos polímeros, e também alguns compostos inorgânicos. Através desta técnica, obtêm-se informações sobre a estrutura molecular das amostras e podem-se realizar análises, tanto qualitativas quanto quantitativas. Neste último caso, utiliza-se a Lei de Lambert-Beer (eq. 3.4):

$$A = \varepsilon l c \qquad \text{(EQ. 3.4)}$$

onde l... caminho ótico (cm).

ε...absortividade molar (l/g. cm)

c...concentração (g/l)

A...Absorbância

Por sua vez, pode-se expressar a absorbância em termos de intensidade de luz incidente (Io) e de luz transmitida como se segue;

$$\log I_o / I = A \qquad \text{(EQ. 3.5)}$$

O Infravermelho é muito útil, dentre outras coisas, para se acompanhar a possível degradação de polímeros, através do surgimento ou intensificação da banda de carbonila.

As amostras deste trabalho foram analisadas em fase sólida, em pastilha de KBr, na faixa de comprimento de onda de 4000 – 500cm^{-1} , num FTIR da Perkin Elmer, Modelo Spectrum 2000.

3.3.1.3 – Propriedades térmicas : 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 prática mede-se a quantidade de calor envolvida na transformação, além das correspondentes temperaturas de transição (Felisberti, 1998).

A partir da curva térmica obtida no DSC, pode-se notar o processo de transição de fase, determinando Tg, Tf, Tc e as energias envolvidas no processo (entalpia de fusão ΔHf e entalpia de cristalização ΔHc).

A calorimetria exploratória diferencial foi utilizada para o registro dos parâmetros térmicos dos sistemas estudados, como ponto de fusão (Tm); temperatura de cristalização (Tc) e entalpia de fusão (ΔHf). O grau de cristalinidade (Xc) foi avaliado usando ΔHf of PCL 100% cristalino (ΔHf_{100} = 65,2 J/g) e ΔHf obtido [$Xc = \Delta Hf/\Delta Hf_{100} \times 100$].

Amostras dos polímeros processados, pesando em torno de 10,0±0,1mg foram colocadas em cápsulas de alumínio hermeticamente fechadas.

As análises foram feitas utilizando-se uma taxa de aquecimento de 20°C/minuto, entre as temperaturas - 80 a 200°C.

3.3.1.4- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Esta é uma técnica analítica muito usada para se examinar a morfologia da superfície de materiais sólidos, incluindo as superfícies de fratura, em aumentos de 10x a 200.000x. A imagem obtida por esta técnica possui uma grande profundidade de foco, resultando numa ótima impressão espacial da superfície das amostras (Matzinos *et al.*, 2002). Em poucas palavras, o princípio de funcionamento do MEV se baseia na emissão de um feixe de elétrons que varre a superfície da amostra. Os elétrons secundários produzidos por espalhamento são coletados num tubo de raios catódicos e enviados para o detector e transformados em imagem.

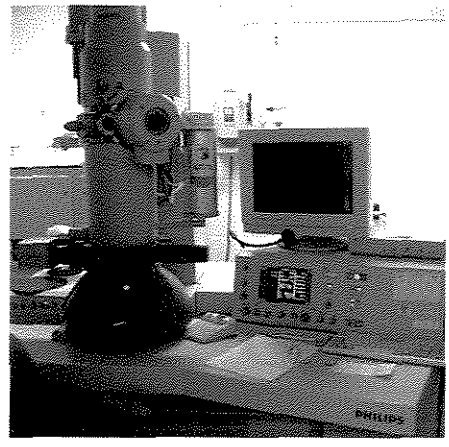


Figura 4 - Fotografia de um Microscópio Eletrônico de Varredura.

3.3.1.5 – Cromatografia de Permeação em Gel – GPC

GPC é uma técnica de separação de tamanho molecular, que usa o princípio de exclusão por tamanho de molécula, onde se pode obter os valores de peso molecular numérico médio (Mn), ponderal médio (Mw) e distribuição de

peso molecular, dentre outros. Seu princípio baseia-se no arraste de um polímero diluído em um solvente, através de uma coluna recheada de partículas de gel poroso. As moléculas de tamanho maior ficam menos tempo retidas na coluna e, por sua vez, as de menor peso molecular tem um tempo maior de retenção na mesma. Em geral, usa-se um detector de índice de refração para registrar a curva de distribuição de massa molar. Um esquema simples do equipamento está ilustrado na Figura 5.

A polidispersividade, outra variável importante, é a razão entre o peso molecular ponderal médio e o peso molecular numérico. Quanto maior for a diferença entre essas medidas, maior será a polidispersividade, e a curva cromatográfica terá uma abertura maior, significando que o polímero possui uma distribuição de peso molecular ampla. Sua importância é fundamental para ajustes de processos de fabricação de polímeros, onde a polidispersividade deve obedecer a uma faixa de variação tolerável. É também de suma importância no controle de qualidade de polímeros de alta performance, onde se requer faixas de peso molecular específicas para se atingir certas propriedades físicas. Normalmente, um polímero muito polidisperso possui baixas propriedades mecânicas.

As amostras foram analisadas nas seguintes condições cromatográficas:

- Fase móvel: THF (tetrahidrofurano)
- Vazão: 1,00 ml/min
- Detecção: detector RI (índice de refração)
- Colunas: 2 colunas PL-Gel (Polymer Labs) com partículas de 10 um, dimensões
- 300 x 7,5 mm. Ambas as colunas com partículas de tamanho de poros mistos (MIXED-B).

- temperatura: 30°C
- Amostra: solubilizada em THF, na concentração de 0,40%, filtrada em Milex de PTFE
- padrões: poliestireno (concentração de 0,10%, em THF).

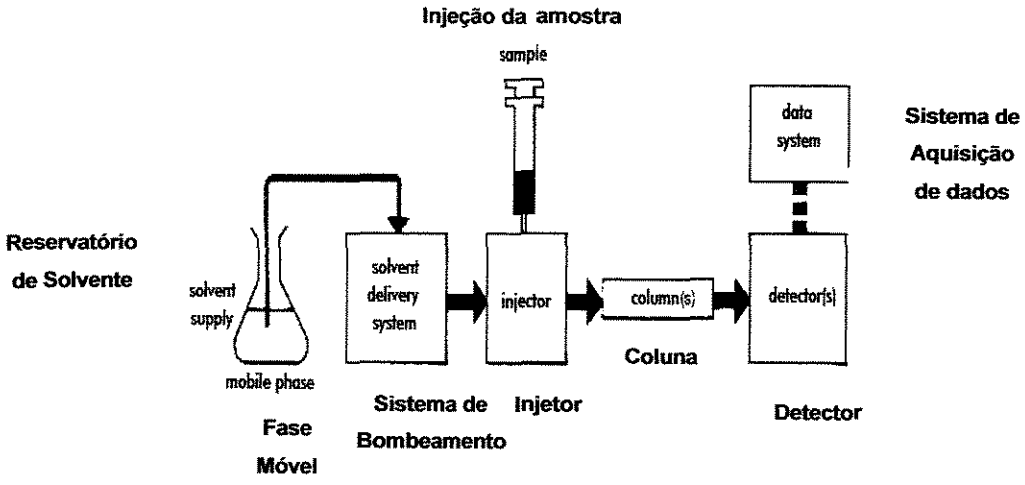


Figura 5: Esquema simplificado de um GPC.

3.3.1.6 - Espectrometria de raios-X:

É uma técnica largamente usada para caracterização de materiais, a qual fornece informação relativa aos estados cristalino e amorfo dos mesmos.

Raio-X compreende uma radiação eletromagnética penetrante e invisível ao olho humano, com comprimento de onda menor que o da luz visível. Os raios X, fótons de alta energia de comprimento de onda curto (0,5 a 2,5 Å), são produzidos quando se bombardeia um alvo, como um metal, com elétrons em alta velocidade.

Essa capacidade de penetração permite que os raios X sejam utilizados para fazer imagens do interior do corpo humano ou de estruturas internas de objetos, seja na indústria, na Medicina ou na pesquisa científica.

Quando um feixe de raios-X tem um simples comprimento de onda, da mesma ordem que o espaçamento interplanar no material que ele incide, ocorrerá espalhamento em todas as direções. Alguns elétrons serão, então, espalhados devido à interação dos raios-X com a matéria. Somente difrações cujo ângulo θ satisfaz a Lei de Bragg, equação 3.6, serão detectadas.

$$\text{sen}\,\theta = \lambda / 2\, d_{hkl} \qquad \text{(EQ.3.6)}$$

onde θ = ângulo de incidência do raio

d_{hkl} = distância interplanar entre os planos dos átomos.

3.3.2.- Preparação das amostras

3.3.2.1 – Blenda PCL/amido adipatado/ plastificante Edenol 3203

O amido adipatado foi colocado no misturador e aquecido a 100°C, por 10 minutos, sob agitação (200rpm). O Plastificante (Edenol 3203) foi em seguida adicionado lentamente e então, a agitação foi aumentada para 400 rpm e mantida por 5 minutos.

Resfriou-se a mistura à 30°C, sob agitação (400 rpm). Adicionou-se o PCL lentamente, sob agitação, e manteve-se agitando até perfeita homogeneização.

3.3.2.2 – Blenda PCL / Amido adipatado/plastificante Edenol 3203 com adição de 5 a 10% de fibra de coco natural

Procedeu-se da mesma maneira anteriormente adotada, sendo que neste caso da adição do pó de coco ocorreu junto com o Edenol 3203.

A seguir, resfriou-se a mistura a 30°C, sob agitação (400 rpm). Adicionou-se o PCL lentamente sob agitação, e manteve-se agitando até perfeita homogeneização.

3.3.2.3 Extrusão – Monorosca

As misturas foram processadas numa extrusora monorosca, com 4 zonas de aquecimento, obedecendo ao seguinte perfil de temperatura e velocidade de rotação da rosca, como mostrado na Tabela 7. Este perfil foi desenvolvido para se obter a blenda saindo da extrusora, na forma de fita, totalmente homogênea e de forma constante.

Tabela 7 - Condições da extrusora monorosca empregadas no preparo das blendas PCL/Amido modificado/Edenol 3203

Zona -	**Temperatura (°C)**
1	90
2	80
3	70
4	60
Velocidade rosca : 20rpm	

3.3.2.4 Preparo de corpo de prova – Ensaio de tração

O material extrudado foi prensado na temperatura de 80°C, à 200Kgf/cm^2, em prensa hidráulica. A seguir, foram obtidas placas de 3mm de espessura, com as quais foram estampados os corpos de prova na forma de gravata para ensaio de tração, conforme *ASTM D-638.*

3.3.2.5 Extrusão - Dupla rosca

A partir dos resultados obtidos com as blendas na extrusão mono rosca, escolheu-se a blenda que mostrou o melhor resultado nas propriedades mecânicas; isto é, a blenda PCL/ Amido Adipatado /Edenol 3203 (50%/35%/15%) e feito o processamento desta numa extrusora dupla rosca, com 5 zonas de aquecimento, obedecendo aos perfis de temperatura, de velocidade de rotação da rosca (Vr) e de Torque (%), apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Condições da extrusora dupla-rosca empregada no preparo da blenda PCL/Amido Adipatado/Edenol 3203 (50%/35%/15%).

Zona - **Temperatura (°C)**	
1	82
2	70
3	65
4	59
5	62
Velocidade rosca : 140rpm	
Temperatura Massa: 72°C	
% Torque: 60	

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho foi estudada a blenda biodegradável de PCL/Amido processada em extrusora mono e dupla-rosca, com objetivo de verificarmos a influência do processamento nas propriedades termo-mecânicas. Foi utilizado um plastificante biodegradável Edenol 3203 e estudada sua influência na compatibilização de amido natural, amido acetilado e amido adipatado com o polímero biodegradável PCL, com o intuito de agregar a maior quantidade possível de amido ou amido modificado na blenda com PCL, mantendo boas propriedades mecânicas, para se obter um composto polimérico com custo mais baixo tornando-o atrativo para uso industrial.

Posteriormente, a partir da blenda que apresentou o melhor resultado, estudou-se a incorporação de fibra de coco à mesma, com objetivo de melhoria de propriedades mecânicas, além do uso de material de reforço de origem vegetal com custo baixo.

4.1- Estudo da compatibilidade das blendas PCL/amido natural ou modificado, baseado na exsudação do plastificante Edenol 3203.

Preparamos as misturas de PCL com Amido e Edenol 3203, variando o percentual de PCL em relação a uma mistura fixa de 70% de Amido e 30% de Edenol 3203 para avaliamos a compatibilidade desta mistura em diferentes porcentagens de PCL (30%, 40% e 50%), objetivando o uso de menor quantidade de PCL possível na blenda, observando a exsudação ou não do Plastificante Edenol 3203.

Este teste de exsudação consiste na verificação visual e física da presença do plastificante na superfície da blenda, após processamento na extrusora.

Tabela 9 - avaliação visual e física da compatibilidade das blendas de PCL com amido e plastificante Edenol 3203.

Blendas	Exsudação
PCL/AmidoNatural/Edenol3203 %p/p(50/35/15)	ocorreu
PCL/AmidoNatural/Edenol3203 %p/p(40/42/18)	ocorreu
PCL/Amido Natural/Edenol 3203% P/P(30/49/21)	ocorreu
PCL/Amido Acetilado/Edenol 3203% P/P(50/35/15)	ocorreu
PCL/Amido Acetilado/Edenol 3203% P/P(40/42/18)	ocorreu
PCL/Amido Acetilado/Edenol 3203% P/P(30/49/21)	ocorreu
PCL/Amido Adipatado/Edenol 3203% P/P(50/35/15)	Não ocorreu
PCL/Amido Adipatado/Edenol 3203% P/P(40/42/18)	Não ocorreu

Como podemos verificar pelos dados da tabela 9 somente com o uso do amido adipatado é que não ocorreu exsudação. A exsudação é um fenômeno físico que ocorre devido à incompatibilidade do plastificante com um dado polímero. O Edenol 3203 é um éster graxo de cadeia carbônica C18 contendo anel epóxido em sua estrutura. Devido á sua natureza química apresenta maior compatibilidade com o amido adipatado em função da presença do ácido ádipico na cadeia do amido cuja polaridade se assemelha mais ao Edenol 3203 do que o amido acetilado ou o amido natural.

Baseado no fato de que a exsudação de Edenol 3203 não ocorreu nos casos das blendas de PCL com amido adipatado, devido às explicações dadas acima, decidiu-se continuar o trabalho de investigação com as mesmas, visto que a fixação do plastificante é de suma importância para que o material conserve suas propriedades.

4.2 Ensaio Mecânico de Tração

Os ensaios mecânicos de tração das blendas de PCL/Amido adipatado e Edenol 3203 encontram-se na tabela 10 abaixo. Foi fixado a concentração do amido em relação ao plastificante em 70% de amido para 30% de plastificante em peso, variando-se a concentração do PCL de 30 à 50% em peso na blenda.

Tabela 10 - Caracterização das propriedades mecânicas das blendas de PCL/Amido adipatado e Edenol 3203

Materiais	Tensão máxima (MPa)	% Elongação	Módulo Elástico (Mpa)
PCL-puro	15,7 ± 0,7	370	315 ± 0,4
PCl/Amido Adipatado/Edenol 3203 %p/p(50/35/15)	7,5 ± 1,2	219	112,7 ± 1,2
PCl/Amido Adipatado/Edenol 3203 %p/p(40/42/18)	3,9 ± 0,4	58,9	50,1 ± 0,2
PCl/Amido Adipatado/Edenol 3203 %p/p(30/49/21)	2,8 ± 0,5	51,6	43,8 ± 0,4

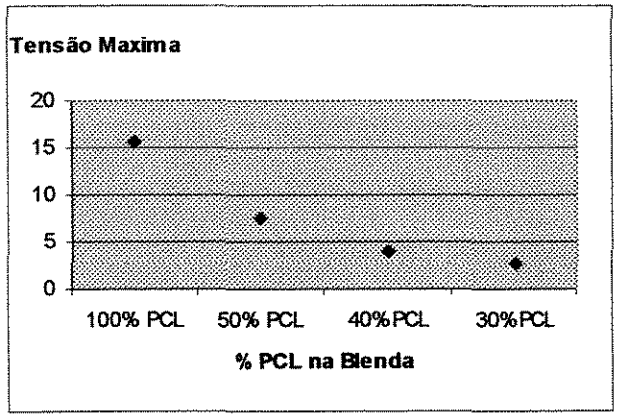


Figura 6.a: Curva Tensão (Mpa) versus % PCL na Blenda

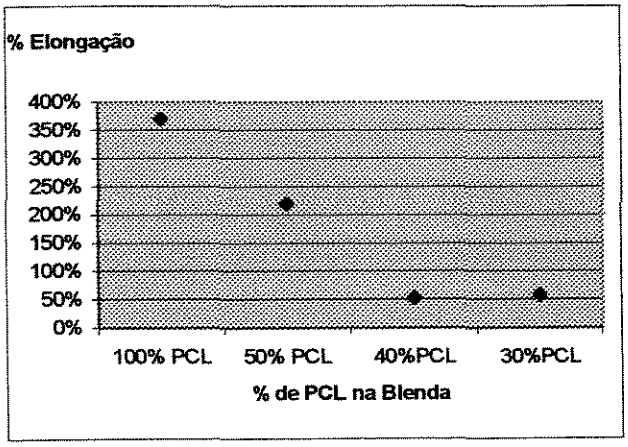


Figura 6 b: % elongação versus % PCL na blenda

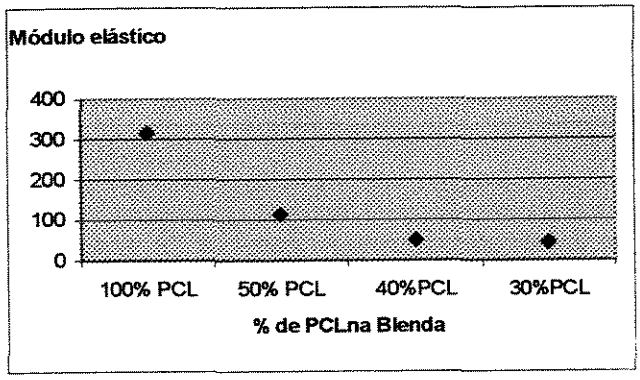


Figura 6 c: Módulo elástico versus % PCL na Blenda

Como pode-se observar nas figuras 6 a – 6 c , a Tensão máxima, a % de elongação e o módulo elástico apresentam uma queda bastante acentuada a medida que a % de PCL diminui na blenda . Isto se deve ao fato de não termos o amido adipatado 100% na forma de um termoplástico fazendo com que, à medida que aumentamos a quantidade do mesmo na blenda, temos uma perda das propriedades mecânicas comparadas com o PCL puro Apesar desta queda acentuada podemos considerar que a blenda com 50% de PCL manteve valores razoáveis de tensão, % de elongação e módulo elástico, mas com queda muito drástica a partir de 40% de PCL. Entretanto, para a aplicação que se pretende destinar tal material, ou seja, para a confecção de materiais de uso agrícola (potes, estacas, etc.), essa queda nas propriedades não é um fator determinante.

A escolha de 50% de PCL como base inicial para o estudo das blendas esta relacionada com a busca de um produto final com baixo custo, utilizando-se a menor quantidade possível do polímero PCL que é o componente mais caro da blenda, por ser uma resina importada.

Com a finalidade de verificar a influência do processamento da blenda nas propriedades mecânicas, escolheu-se a blenda PCL/amido adipatado/Edenol 3203 %p/p (50/35/15) , que foi a que produziu o melhor resultado anteriormente, e submeteu-se a mesma à extrusão em extrusora dupla rosca.

O material assim processado, foi analisado nas mesmas condições da blenda processada em extrusora monorosca; na tabela abaixo podemos verificar os resultados obtidos:

Tabela 11 - Resultados de ensaio mecânico da Blenda PCL/amido adipatado com plastificante Edenol 3203 %p/p (50/35/15), processada em estrutura mono e dupla rosca.

Blenda PCL/amido adipatado/Edenol 3203 %p/p(50/35/15)	Tensão máxima (Mpa)	% Elongação	Módulo Elástico (Mpa)
Extrusora Monorosca	7,5 ± 1,2	219	112,7 ± 1,2
Extrusora Dupla rosca	7,5 ± 1,3	Superior a 400	120 ± 0,1

Como podemos ver pela tabela 11, não houve diferença expressiva nos valores de tensão máxima, porém houve um ligeiro aumento no módulo de elasticidade e um aumento bem significativo na % de elongação da blenda quando processada na extrusora dupla rosca. Este fato deve-se, sem dúvida, à melhor homogeneidade da mistura obtida na extrusora dupla rosca, o que pode ter boas consequências práticas para a utilização da blenda para produzir determinados artefatos, como por exemplo, por processo de sopro ou na produção de filmes flexíveis.

Com a finalidade de estudarmos o efeito da adição de fibra de coco (5, 10 e 15 %) à blenda PCL/amido adipatado/Edenol 3203 %p/p (50/35/15), nas propriedades mecânicas da mesma, fizemos o ensaio mecânico das espécies, segundo a norma Norma ASTM D-638, cujos resultados estão reunidos na Tabela 12 que se segue:

Tabela 12- Resultados de ensaio mecânico da Blenda PCL/amido adipatado/Edenol 3203 %p/p (50/35/15) com adição de 5 a 15% de fibra de coco natural.

Materiais	Tensão máxima(MPa)	% Elongação	Módulo Elástico (Mpa)
PCL/Amido Adipatado/Edenol 3203 %p/p(50/35/15)	7,5 ± 1,2	219	112,7 ± 1,2
PCL/Amido Adipatado/Edenol 3203 %p/p(50/35/15)+ 5% fibra de coco	2,8 ± 1,2	3,9	222,2 ± 1,4
PCL/AmidoAdipatado/Edenol 3203 %p/p(50/35/15))+ 10% fibra de coco	9,2 ± 1,25	9,8	239,8 ± 1,2
PCL/Amido Adipatado/Edenol 3203 %p/p(50/35/15)+15% fibra de coco	4,7 ± 1,1	5,6	162± 1,2

Como se pode notar pela tabela 12, a adição de fibra de coco à blenda PCL/Amido adipatado/Edenol 3203 % p/p (50:35: 15) reduziu drasticamente a % de elongação, conferindo ao material uma perda de elasticidade.

Por sua vez, houve um aumento considerável na rigidez do material, como pode ser observado pelo aumento do módulo elástico. Com a perda da elasticidade do material temos uma diminuição das possibilidades de processamento do mesmo, como, por exemplo, para moldagem por sopro e para produção de filmes, ficando restrito a processamentos onde a elasticidade não é muito exigida como a moldagem por injeção. Além disto o aumento da rigidez do produto deixa o artefato final mais quebradiço restringindo suas aplicações.

4.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises térmicas pela técnica de calorimetria exploratória diferencial foram feitas para o PCL puro e para a blenda em estudo. Os resultados obtidos se encontram nas Figuras 7 e 8, respectivamente:

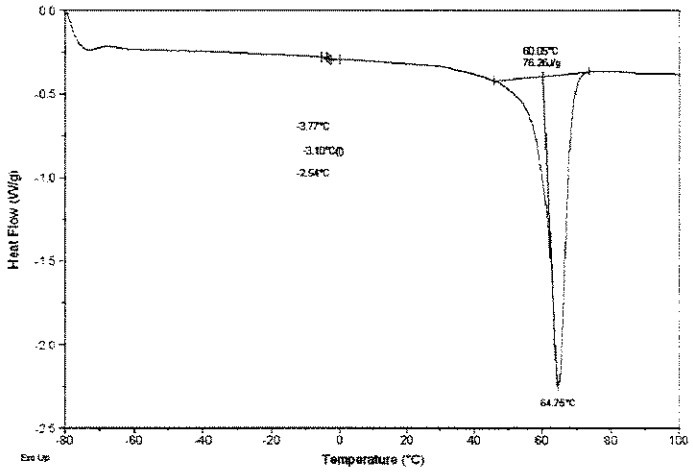


Figura 7: Termograma do filme de PCL obtido por DSC

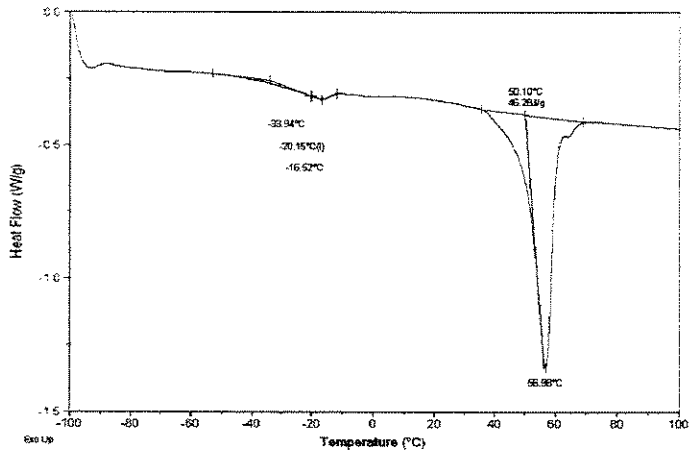


Figura 8 - Termograma do filme PCL/Amido adipatado/Edenol 3203 % p/p (50:35: 15) obtido por DSC, extrudado em extrusora mono rosca.

A temperatura de fusão da blenda, isto é 56,98°C, ficou menor do que a do PCL puro 64,75°C. De acordo com Matzinos et al. (2002), a pequena diminuição na temperatura de fusão indica que a separação de fases que normalmente ocorre com polímeros imiscíveis, também ocorreu aqui na blenda em questão, desde que estamos trabalhando com polímeros de diferentes polaridade. Em outras palavras, o amido é um polímero polar e o PCL é um poliéster apolar, o que interfere diretamente na miscibilidades fases.

A Tabela 13, que segue no texto abaixo, mostra os valores de cristalinidade das amostras de PCL e PCL/Amido adipatado/Edenol 3203 % p/p (50:35:15) calculados a partir da equação 1 ,descrita por Turi, (1981):

$$Xc = \frac{\Delta Hf}{\Delta H\infty} \text{ x } 100\% \qquad \text{Equação 4.1}$$

Xc = cristalinidade da amostra;

$\Delta Hf_{amostra}$ = Variação da entalpia de fusão da amostra (J/g) obtida pela análise de DSC;

$\Delta Hf_{100\%c}$ = Variação da entalpia padrão de fusão do polímero (PCL) 100% cristalino, cujo valor de 136 J/g é descrito por Avella *et al.*(2002);

Tabela 13 - Grau de cristalinidade calculado (Xc), calor de fusão detectado (ΔHf) e quantidade de PCL na amostra (W).

Amostra	ΔHf (J/g)	Xc (%)
PCL	76,3	56,1
PCL/Amidoadipatado/Edenol 3203 %p/p(50:35:15) (Extrudado Monorosca)	46,3	34,0
PCL/Amidoadipatado/Edenol 3203 %p/p(50:35:15) (Extrudado Dupla rosca)	38,1	28,0

Como observado pela tabela 13 houve um diminuição no grau de cristalinidade de 56% (PCL puro) para 34,0% (PCL/Amido adipatado/Edenol 3203 % p/p (50:35:15)) extrudado em extrusora monorosca e 28,0% em extrusora dupla rosca. Segundo Matzinos et al.(2002), durante o processo de extrusão, o cisalhamento aplicado ao grão de amido destrói a sua estrutura organizada e cristalina convertendo o amido granular a um material disperso e amorfo.Este fenômeno é confirmado também quando vemos a diminuição , ainda maior, da cristalinidade da blenda processada em extrusora dupla rosca onde a melhor homogeinização do composto melhora a fusão do amido destruindo ainda maisua

BIBLIOTECA CENTRAL
DESENVOLVIMENTO
COLEÇÃO
UNICAMP

estrutura organizada, com conseqüente redução do valor da porcentagem de cristalinidade da blenda.

4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Em pesquisas com blendas poliméricas é essencial o estudo da morfologia do produto final, já que a maioria de suas propriedades, especialmente as propriedades mecânicas, dependem 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; bem como as condições de processamento.

O fenômeno de coalescência da fase dispersa também tem que ser levado em consideração. Na verdade, a morfologia final é um balanço entre os fenômenos de deformação e desintegração de um lado, e coalescência no outro.

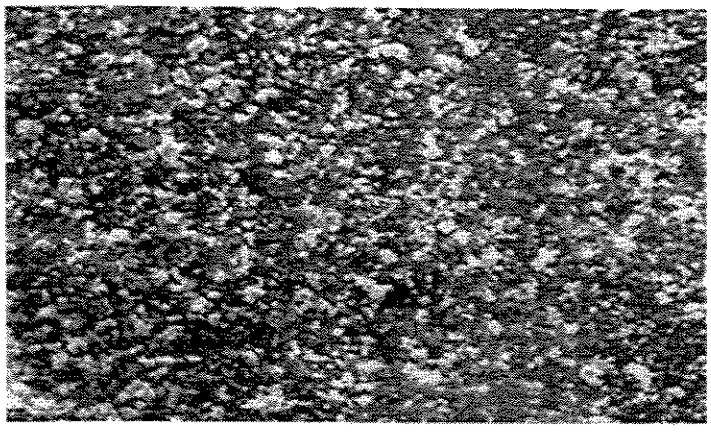
Fez-se o estudo da morfologia da blenda PCL/Amido adipatado/Edenol 3203 % p/p (50:35:15), processada em extrusora monorosca e duplarosca, através da microscopia eletrônica de varredura (MEV).

As figuras 9 – 11 mostram as superfícies de fratura da blenda PCL/Amido adipatado/Edenol 3203 % p/p (50:35:15), em magnitude de 2000X, 1000X e 500X , respectivamente.

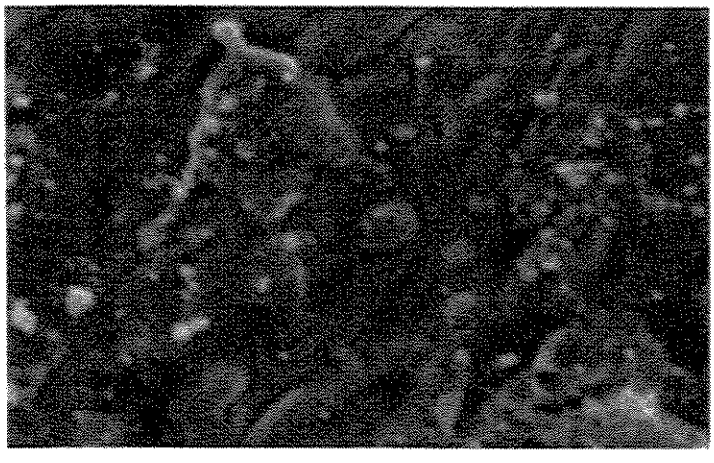
Podemos observar nas figuras 8-10 que o processamento empregado na blenda, tanto em extrusora monorosca como dupla rosca, não provocou a completa fusão dos grãos de amido adipatado, observado pela presença de uma fase desestruturada e dispersa do amido adipatado na matriz do PCL.

Por outro lado, a blenda processada em extrusora dupla rosca apresentou uma fase contínua maior do que a blenda processada por extrusora monorosca, que apresentou uma maior quantidade de cavidades e espaços vazios, mostrando uma pobre adesão interfacial entre a matriz e os grãos de

amido. A melhor adesão interfacial entre os componentes da blenda processada em extrusora dupla rosca pode ser explicado pela melhor homogeneização do amido adipatado e o plastificante Edenol 3203 com a matriz polimérica do PCL.

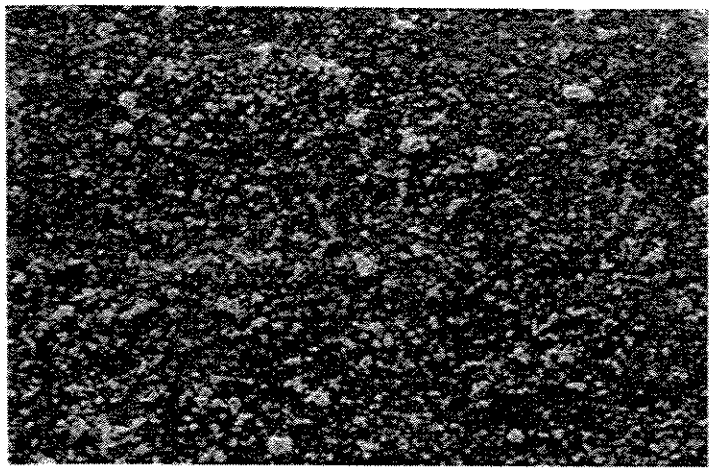


(a)

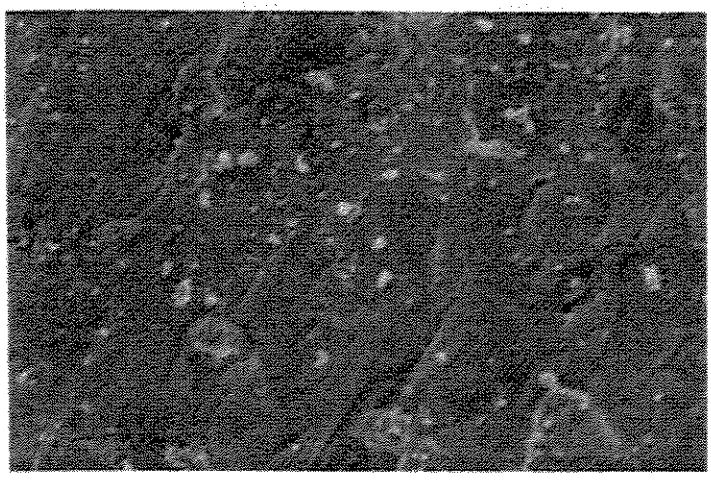


(b)

Figura 9 –Fotomicrografia de MEV da superfície de fratura criogênica com magnitude de 2000X da Blenda PCL/Amido adipatado/Edenol 3203 % p/p (50:35: 15), (a) processada em extrusora monorosca (b) processada em extrusora dupla rosca.

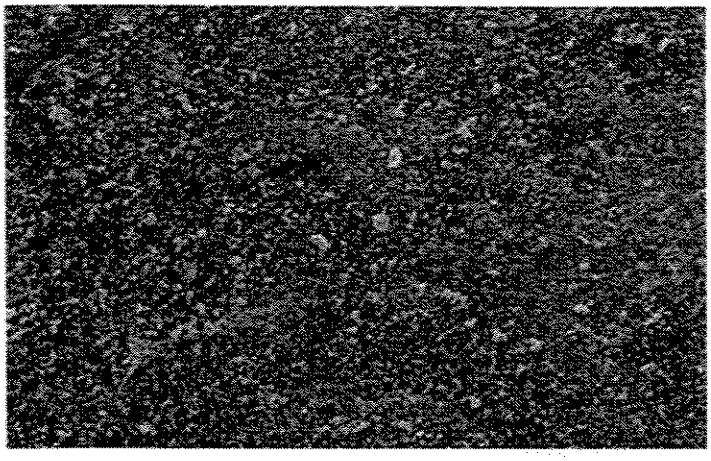


(a)

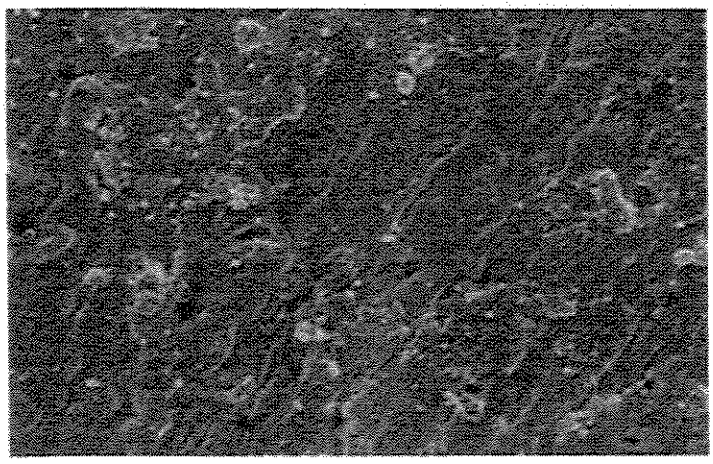


(b)

Figura 10 –Fotomicrografia de MEV da superfície de fratura criogênica com magnitude de 1000X da Blenda PCL/Amido adipatado/Edenol 3203 % p/p (50:35:15),(a) processada em extrusora monorosca (b) processada em extrusora dupla rosca.



(a)



(b)

Figura 11 –Fotomicrografia de MEV da superfície de fratura criogênica com magnitude de 500X da Blenda PCL/amido adipatado/Edenol 3203 % p/p (50:35:15),(a) processada em extrusora monorosca (b) processada em extrusora dupla rosca.

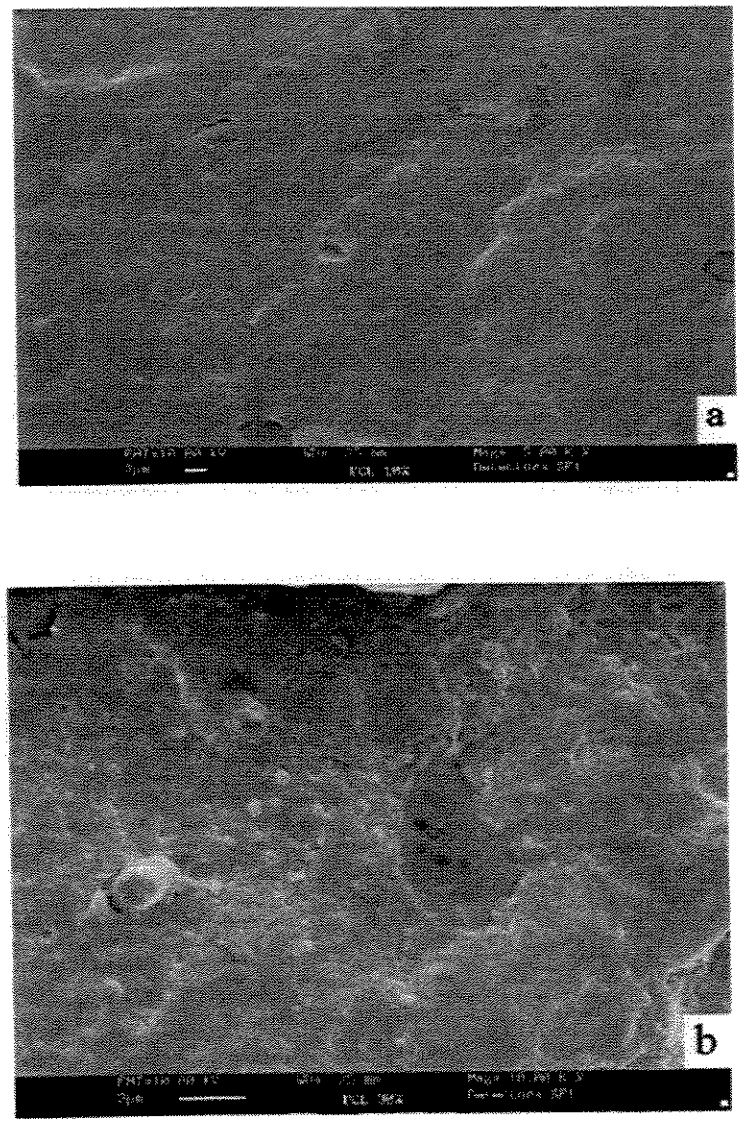


Figura 12- Fotomicrografias de MEV da superfície de fratura criogênica com magnitude de 1000X das blendas de PCL/ANT (80% de amido de milho natural termoplástico; 19% de Glicerol e 1% de Triacetina, com: (a) 10% e (b) 30% (% p/p),(Freitas Junior, 2004).

Comparando-se o MEV da blenda PCL/Amido adipatado/Edenol 3203 % p/p (50:35:15) (11 .b) com os MEV da figura 12, notamos uma maior quantidade de grãos de amido adipatado dispersa na matriz do PCL, do que nas blendas de PCL/ANT, onde o amido esta na forma de termoplástico . Por outro lado temos que , no caso da blenda PCL/Amido adipatado/Edenol 3203 % p/p (50:35:15) a quantidade de PCL na blenda é menor que os dois casos da figura 11 (70 e 90% de PCL) . Com base neste fato , e comparando os MEV da figura 10.b e 11(a e b) podemos dizer que as diferenças não são muito acentuadas na adesão interfacial dos grãos de amido e a fase do PCL

4.5 Difração de Raio-X

As figuras 12 a 14 mostram a análise de Raio-X da blenda PCL/Amido adipatado/Edenol 3203 % p/p (50:35:15) processada em extrusora mono e dupla rosca , bem como do PCL puro .

Pudemos observar a diminuição da intensidade dos picos em 21° e 23° devido à diminuição da % do PCL presente na blenda (50%). Observamos também que a blenda processada em extrusora dupla rosca apresentou valores de intensidade dos picos em 21° e 23° ainda menores do que a blenda processada em extrusora monorosca. Este fato mostra uma diminuição da cristalinidade da blenda causada pela maior dispersão do plastificante na matrix polimérica, quando processada por extrusora dupla rosca, fato também observado pela análise térmica de DSC onde o valor de cristalinidade para a blenda processada em extrusora dupla rosca foi menor do que a blenda processada em extrusora monorosca.

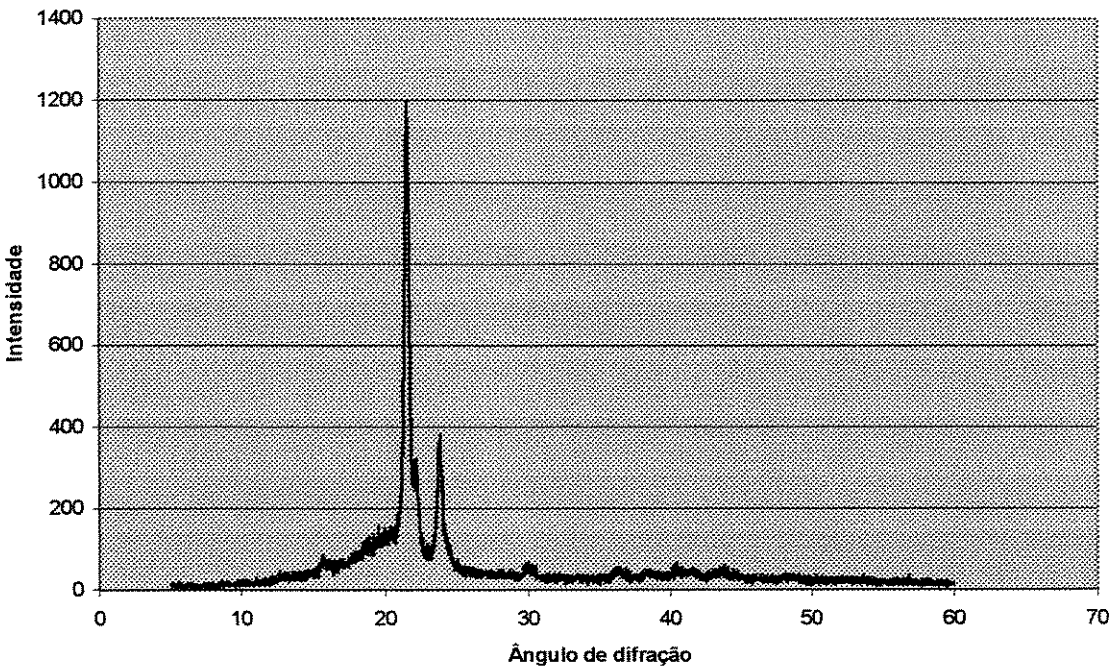


Figura 13 -Raio-X do PCL puro

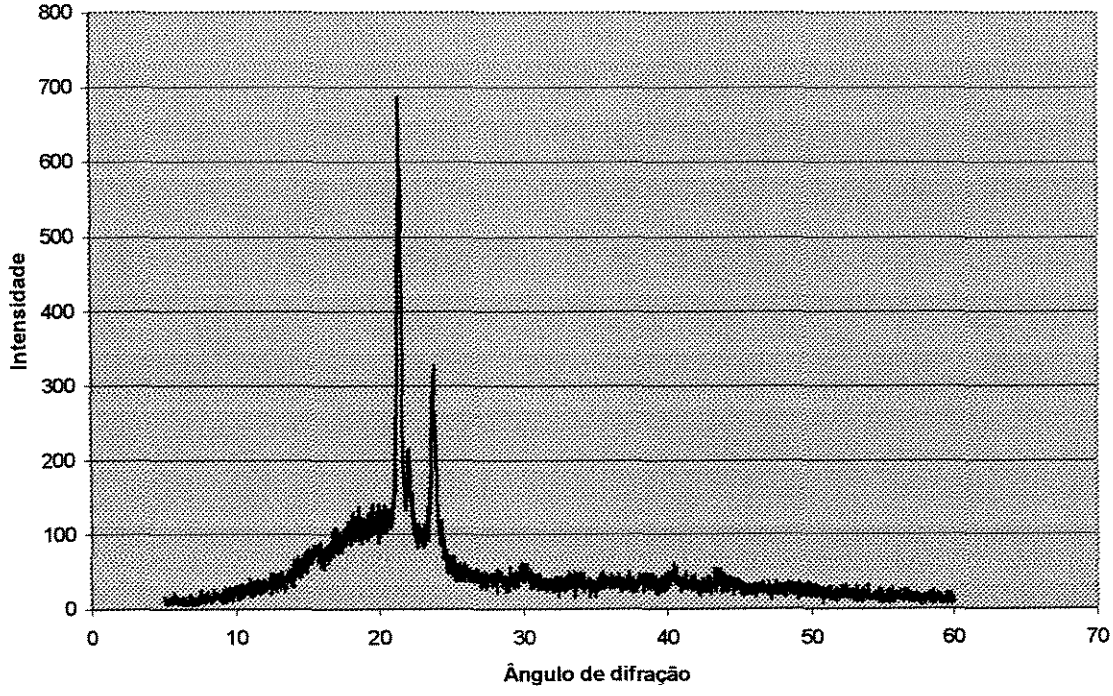


Figura 14- Raio- X da Blenda PCL/Amido adipatado/Edenol 3203 % p/p (50:35:15) processada em extrusora monorosca.

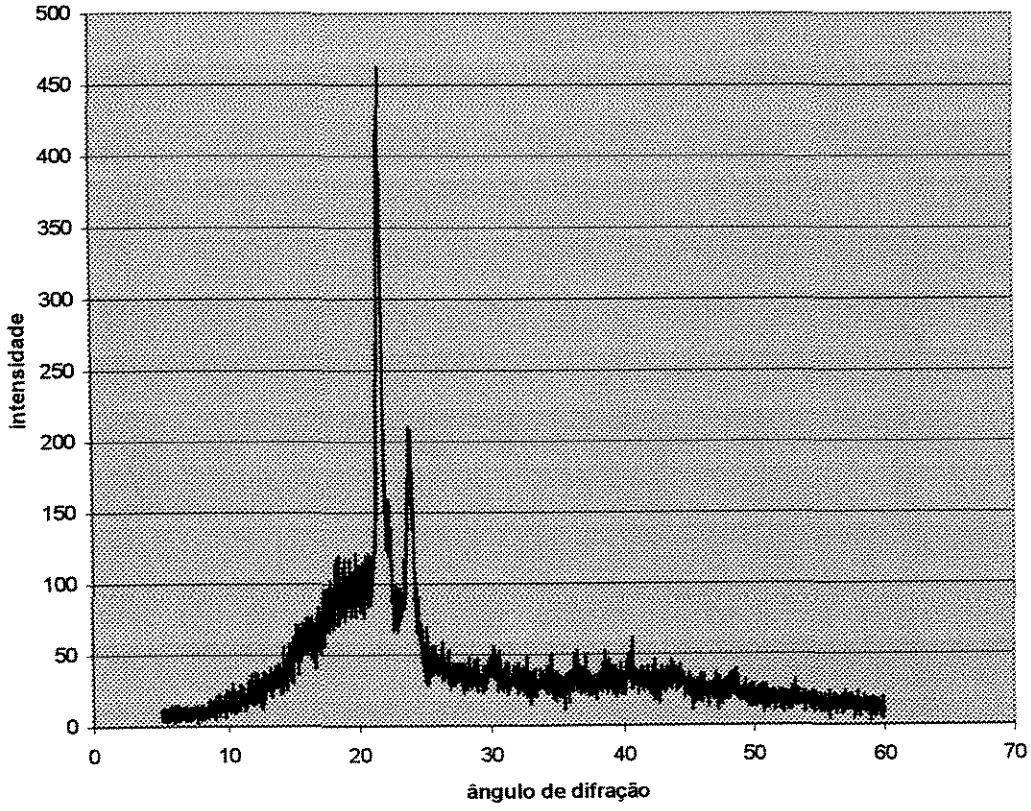


Figura 15- Raio-X da Blenda PCL/Amido adipatado/Edenol 3203 % p/p (50:35: 15) processada em extrusora duplarosca.

4.6 Análise de GPC (cromatografia de permeação em gel)

Foram feitas análises de cromatografia de permeação em gel da blenda PCL/Amido adipatado / Edenol 3203 % p/p (50:35: 15) processada em extrusora mono e dupla rosca, com intuito de verificar se o processamento estaria modificando a distribuição de peso molecular do PCL, refletindo em diferentes propriedades mecânicas entre as blendas processadas em extrusora mono e

dupla rosca. Como pode ser visto na Figura 15, praticamente não houve diferença na distribuição de massa molecular entre as blendas processadas em diferentes níveis de cisalhamento, vide Tabela 14, como era esperado ocorrer. Com base nesse resultado, e na sensibilidade do método, pode-se dizer que o PCL não degradou na blenda quando extrudada com um nível maior de cisalhamento imposto pela extrusora dupla rosca.

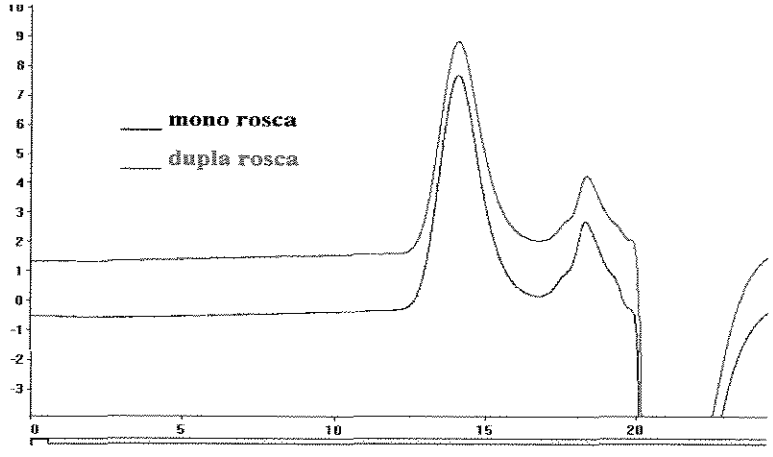


Figura 16 - Sobreposição dos cromatogramas de GPC da blenda PCL/Amido adipatado/Edenol 3203 % p/p (50:35:15), processada em extrusora mono e dupla rosca .

Tabela 14 - Dados de distribuição de peso molecular e polidispersividade da blenda PCL/Amido adipatado/Edenol 3203 % p/p (50:35: 15), processada em extrusora mono e dupla rosca.

Amostras	Mn	Mw	Polidispersividade
PCL*	50363	96806	1.922
Blenda- mono-rosca	74780	148471	1.985
Blenda- dupla-rosca	73548	146331	1.990

* (Freitas Jr., 2004).

4.6 Análise de Infravermelho

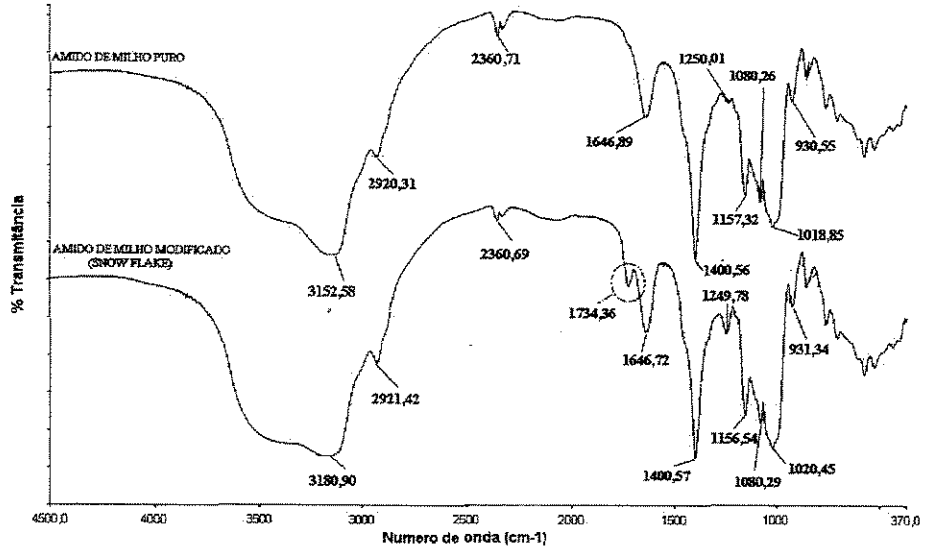


Figura 17 - Espectro de Infravermelho do amido de milho natural (AN) e Amido Adipatado (AM).

Tabela 15: Bandas do infravermelho comuns para as amostras de amido natural e modificado.

Freqüência (cm^{-1})	Banda de absorção
1734	estiramento (ν) C=O
1462	deformaçao (δ) do CH_2
1445 - 1325	deformaçao (δ) do C-H
1243-1205	deformaçao (δ) do O-H
960 - 1190	estiramento (ν) C-O

Da comparação dos espectros da figura 16 verificamos que a única diferença que existe entre eles está na banda de absorção (1734 cm-1) característica do grupo carbonila C=O , observado no espectro do amido adipatado, onde um grupo adipico foi introduzido na estrutura do mesmo. Verificamos, porém, que não se trata de uma banda muita intensa, comparando-se com as outra bandas características do amido. Isto se deve ao baixo grau de modificação do amido modificado, mostrando o baixo teor de esterificação ocorrida nos grupos OH de suas unidades.

Estas informações de estrutura química da modificação feita no amido natural, produzindo-se ésteres de amido (acetilado e adipatado), foram fundamentais para se entender o tipo de comportamento físico–químico ocorrido entre o plastificante Edenol 3203, que é um éster de cadeia com 18 carbonos (C18), e os amidos modificados estudados aqui neste trabalho. Ficou comprovado que o plastificante Edenol 3203 teve uma melhor performance de compatibilidade com o amido adipatado, pelo fato de ambos apresentarem a mesma função química éster. Importante observar que, em comparação com o amido acetilado (2 carbonos na cadeia modificada), o amido adipatado apresenta estrutura mais próxima (6 carbonos na cadeia modificada) da estrutura do plastificante Edenol 3203.

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES

Neste trabalho pudemos estudar a compatibilidade do plastificante Edenol 3203 com Amido natural e modificado ,em blendas com PCL com e sem fibra de coco pulverizada , através das propriedades térmicas, morfológicas e mecânicas de suas blendas, onde as seguintes conclusões podem ser tiradas:

1- Foi possível a preparação das blendas PCL/Amido/Edenol 3203 através de um processo simples de mistura seguida de extrusão mono e dupla rosca.

2- O plastificante Edenol 3203 (um éster epoxidado de cadeia Carbônica C18, de origem vegetal) mostrou boa compatibilidade com amido adipatado, em função de sua natureza apolar, o que o coloca como uma opção bastante viável em blendas com este tipo de amido, sendo uma alternativa aos plastificantes polares amplamente usados na plastificação de amido e amido modificado.

3- Conseguimos preparar blendas estáveis com até 30% de PCL na sua composição, mas a blenda que apresentou melhores propriedades mecânicas foi aquela com 50% de PCL em sua composição.

4- O processamento da blenda em extrusora dupla rosca mostrou uma melhor performance na homogeinização dos componentes da mesma traduzindo melhores propriedades mecânicas observadas também na melhor adesão interfacial do amido no PCL comprovada pelas fotomicrografias de MEV.

5- 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.

6- Foi comprovado que é possível agregar fibra de coco na forma de pó a blenda PCL/amido adipatado/Edenol 3203 que, apesar de apresentarem baixa elasticidade quando comparadas com a blenda sem a fibra de coco

podem ser usadas em aplicações onde à elasticidade não seja uma propriedade requerida.

7-Houve bastante coerência nos resultados obtidos nas diferentes técnicas analíticas, onde todas elas (DSC, ensaio mecânico e MEV) mostraram a influência do processamento (extrusão por extrusora mono ou dupla rosca) na qualidade da blenda.

8- Não houve modificação na distribuição de peso molecular das blendas processadas em extrusora mono ou dupla rosca, o que nos confirma o fato da melhor homogeinização dos componentes da blenda pela extrusora dupla rosca ser o único responsável pela melhora nas propriedades mecânicas e morfológicas da blenda.

CAPÍTULO 6 – SUGESTÕES

A possibilidade de utilizar um plastificante com características químicas diferentes daqueles comumente utilizados para plastificação de amido, abre um leque de oportunidades na área de blendas de polímeros biodegradáveis. Dando continuidade ao trabalho desta tese seguem abaixo sugestões de aprimoramento dos estudos aqui realizados

1-Desenvolver alternativas de plastificante através de síntese de compostos químicos similares ao Edenol 3203 com diferentes comprimentos de cadeia carbônica ou outras modificações químicas que melhorem a compatibilização do plastificante com amido.

2- Estudar reações químicas dos grupos epóxi de Edenol 3203 com os grupos OH do amido visando obter diferentes graus de plastificação do amido com melhora nas propriedades mecânicas da blenda final.

3- Estudar as possibilidades de aplicação da blenda PCL/Amido adipatado/Edenol 3203 nas áreas agrícolas e de brinquedos injetados .

4-Realizar o estudo de biodegradação da blenda obtida neste trabalho, a fim de avaliar o comportamento em diferentes meios de degradação, como aterros sanitários, estação de tratamento de efluentes e lodo ativado.

CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Almeida, G. S. G., Tese de Mestrado: "Estudo e Desenvolvimento de Compósitos Parcialmente Degradáveis de Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) com Amido" Depto. Tecnologia de Polímeros/Faculdade Engª. Química, UNICAMP, Abril (2001).

- Avella, M.; Errico, M. E.; Rimedio, R.; Sadocco, P. Preparation of biodegradable polyesters/high-amylose-starch composites by reactive blending and their characterization. JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, v. 83, p. 1432-1442, 2002.

- Amass, W.; Amass, A.; Tighe, B., "A review of Biodegradable Polymers: Uses, Current Developments in the Synthesis and Characterization of Biodegradable Polyesters, Blends of Biodegradable Polymers and Recent Advances in Biodegradation Studies", Polymer International 47 , 89-144, 1998.

- Arvanitoyannis, I.; Biliaderis, C.; Ogawa, H.; Kawasaki, N., "Biodegradable films made from low-density polyethylene(LDPE), rice starch and potato starch for food packaging applications: Part 1". Carbohydrate Polymer 36 ,89-104,1998.

- Bloembergen, S.; Narayan, R., "Biodegradable Moldable products and films comprising blends of starch esters and polyesters". Patent US 5,462,983 (1995).

- Clendinning, R.; Potts, J.; Niegisch, W., "Shaped Biodegradable Containers from Biodegradable Thermoplastic Oxyalkanoyl Polymers". Patent US 3,852,913 (1974).

- Clendinning, R.; Potts, J. ; Cornell, S., "Environmentally degradable blend of oxyalkanoyl polymer and an environmentally degradable ethylene polymer". Patent US 3867324 (1975).

- COLEMAN, M.M.; GRAF, J.F. and PAINTER, P. Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends, Technomic, 1991.

- Bikiaris, D.; Pavlidou, E., Prinos, J., Aburto, J., Alric, I., Borredon; E.; Panayiotou, C.; "Biodegradation of octanoated starch and its blends with LDPE". Polymer Degradation and Stability 60,437-447, 1998.

- Felisberti, M. I.; "Caracterização de blendas poliméricas através de análise térmica e termomecânica". Associação Brasileira de Polímeros - ABPol, p. 1-77, 1998.

- Ferraroli, F., "Os plásticos de engenharia no contexto do mercado de termoplásticos: um desafio para vencer. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol 13 , no 1,E6-E8, 2003.

- Freitas Jr., Newton da Fonseca, Tese de Mestrado "Estudo das Propriedades Termomecânicas e Morfológicas de Blendas Biodegradáveis de Poli(ε-caprolactona) (PCL) com Amido de Milho Natural e Modificado", Depto. Tecnologia de Polímeros/Faculdade Eng^{a}. Química, UNICAMP, Abril(2004).

- Fochesato A , Biodegradable thermoplastic material for producing, e.g. pots, boxes, and containers, includes starch comprising mixture of rice starch and corn starch, and poly(epsilon-caprolactone) . Patent WO2005026254-A1

- Funke, U.; Bergthaller, W.; Lindhauer, M. G., "Processing and characterization of biodegradable products based on starch", Polymer Degradation and Stability 59 ,293-296, 1998.

- Jones, T.; Kange, R.; Moller, M.; Trollssas, 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, 3p, 2002.

- Mani, R.; Bhattacharya, M.; "Properties of injection moulded starch/synthetic polymer blends – III". Effect of amylopectin to amylose ratio in starch. European Polymer Journal 34, No. 10,1467-1475, 1998.

- Paul, D.R., and Newman, Eds. Polymers Blends, vols. I e II: Academic Press, New York,1988

- Ramaswamy, M. ; Bhattacharya, M., "Properties of injection moulded blends of starch and modified biodegradable polyesters". European Polymer Journal 37,515-526, 2001.

- STARCH,2003.Disponível em http://www.psrc.usm.edu/macrog/starch.htm . Acessado em 10 Jul. 2003.

- Matzinos P.; Tserki V. ;Kontoyiannis A.; Panayiotou C. Processing and characterization of starch/polycaprolactone products . Polymer Degradation and Stability 77, 17-24, 2002

- ODIAN, G. Principles of Polymerization. New York: 3ed, 1991.

- TONE POLYMERS: PRODUCTS, PERFORMANCE and APPLICATIONS,2002. The Dow Chemical Company ,2003, p.1-16.

- TURI, E. A. Thermal characterization of polymeric materials, Florida: Academic Press, 972 p,1981.

- UTRACKI, L.A., "Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology", New York: Hanser Publishers, p 1-124,1989.