

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO**

**DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

**“DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE BLENDS DE  
POLIÉSTER SINTÉTICO BIODEGRADÁVEL COM PROTEÍNA DE  
SOJA E ESTUDO DE BIODEGRADAÇÃO EM SOLO”**

Autora: Eliana Botaro Casado

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Lucia Helena Innocentini Mei (Orientadora)

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  
Maio/2009

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

C261d Casado, Eliana Botaro  
Desenvolvimento e caracterização de blendas de  
poliéster sintético biodegradável com proteína de soja e  
estuda de biodegradação em solo / Eliana Botaro Casado.  
--Campinas, SP: [s.n.], 2009.

Orientador: Lúcia Helena Innocentini Mei .  
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de  
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Poliesteres. 2. Proteínas de soja. 3. Proteínas de  
soja texturizada. 4. Biodegradação. I. Mei, Lúcia  
Helena Innocentini. II. Universidade Estadual de  
Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III.  
Título.

Título em Inglês: Developing and characterization of biodegradable blends on  
synthetic polyester and soy protein

Palavras-chave em Inglês: Polyesters, Soy proteins, Hydrolyzed vegetable  
proteins, Biodegradation

Área de concentração: Ciência e tecnologia de Materiais

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Sandra Gomes de Moraes, Vanessa Petrilli Bavaresco

Data da defesa: 07/05/2009

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Eliana Botaro Casado e aprovada dia 07/05/2009  
pela banca examinadora constituída pelos doutores:



---

Prof<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Lucia Helena Innocentini Mei (Orientadora)



---

Prof<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup> Sandra Gomes de Moraes (Titular)



---

Prof<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Vanessa Petrilli Bavaresco

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

A handwritten signature in blue ink, consisting of a large, stylized initial 'L' followed by 'H. Mei'.

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Lucia Helena Innocentini Mei (Orientadora)

## **AGRADECIMENTOS**

À professora Dr<sup>a</sup>. Lucia Mei pela orientação, dedicação e paciência.

À Basf pelo fornecimento do Ecoflex<sup>®</sup>.

À Katlen e a Maria por me ensinarem a manusear a extrusora.

Ao André pelas dicas que contribuíram para este trabalho.

Ao Matheus Andrade, da Kraton, pela disponibilidade do reômetro de torque.

À Pilar pela realização dos testes de biodegradabilidade.

À Simone Redondo pela ajuda nas realizações dos testes de DSC, TGA e FTIR e ótimas sugestões que contribuíram muito para este trabalho.

Ao Thiago Noveleto e Adriano Ropeli pela elaboração dos testes mecânicos.

À 3M pela disponibilidade das horas para eu elaborar esta dissertação.

A minha mãe, Edna, e minhas irmãs, Adriana e Fabiana, que são minhas eternas amigas e companheiras.

Ao meu marido, Carlos Eduardo, pelo incentivo, apoio e carinho que sempre me dedica.

**ARTIGO A SER SUBMETIDO PARA PUBLICAÇÃO NA REVISTA  
POLYMER TESTING:**

**“DEVELOPING AND CHARACTERIZATION OF BIODEGRADABLE  
BLENDS BASED ON SYNTHETIC POLYESTER AND SOY  
PROTEIN”**

**Autores: E.B. Casado, P.D.S.C. Mariani, Katlen Allganer and L.H. Innocentini-Mei**

## RESUMO

Neste trabalho foram preparadas blendas com proteína de soja (SPI) e poliéster sintético, Ecoflex<sup>®</sup>, com a adição de óleo de soja como plastificante e anidrido maleico como compatibilizante, nas proporções 50/50/10/0; 50/50/10/2 e 75/25/10/1 respectivamente. Para a blenda 75/25/10/1 foram estudados três diferentes tipos de plastificante, isto é, o óleo de soja, o PEG 400 e o óleo de soja epoxidado, além do efeito da adição do compatibilizante anidrido maleico.

Estas blendas foram preparadas na extrusora balão, com rosca simples, e caracterizadas com várias técnicas; tais como, microscopia eletrônica de varredura (MEV) para estudo da morfologia; análise de grupos químicos por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR); tração versus deformação para avaliação das propriedades mecânicas; índice de fluidez, e obtenção dos parâmetros térmicos através das técnicas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimetria (TGA). A técnica de termogravimetria mostrou que a temperatura de processamento das blendas está abaixo da temperatura de degradação dos polímeros.

A blenda composta de Ecoflex<sup>®</sup>, proteína de soja, óleo epoxidado atuando como plastificante e anidrido maleico, como compatibilizante, nas respectivas proporções 75/25/5/1 apresentou propriedades mecânicas similares ao polietileno de baixa densidade (PEBD).

O estudo da biodegradabilidade do material foi feito seguindo-se a norma ASTM D 5988-03 para determinação da biodegradação aeróbica em solo, de materiais plásticos depois da compostagem. A taxa de biodegradação, medida pela conversão de C do material para CO<sub>2</sub>, praticamente dobrou, comprovando que a adição da proteína de soja no Ecoflex<sup>®</sup> se constitui numa excelente alternativa para acelerar a biodegradação de blendas do tipo aqui estudado, utilizando-se um composto também biodegradável.

## **ABSTRACT**

The objective of this work was the developing and characterization of a biodegradable blend, using a synthetic resin, produced by Germany's BASF (Ecoflex<sup>®</sup>) with soybean protein isolated (SPI) in the proportion of 75/25, which gave the best properties of morphology in previous studies. Three different types of plasticizers were tested, i.e soybean oil, PEG 400 and soybean oil epoxy derivative. It was also tested the compatibilizing effect of maleic anhydride in this system. This blend was prepared in a single screw extruder and characterized with various techniques, such as scanning electron microscopy (SEM) to study the morphology; infrared spectroscopy (FTIR) to analyze chemical groups; tensile strain versus elongation for evaluation of mechanical properties; differential scanning calorimetry (DSC) to observe thermal parameters, and thermogravimetry (TGA) to observe the thermal degradation profile.

Despite the blends of Ecoflex<sup>®</sup>/SPI present poor mechanical properties, they showed to be very promising since they were similar to the well known Low Density Polyethylene, which can be modified or loaded with appropriate fillers and other additives to enhance its properties.

Lastly, biodegradation tests in soil were developed to follow the mineralization of the samples during the incubation period. The rate of degradation of Ecoflex<sup>®</sup> in the samples, measured by the percentage of conversion of carbon into carbon dioxide, doubled with the addition of SPI, confirming this component as a good promoter of biodegradation.

Keywords: Ecoflex<sup>®</sup>, Polyester synthetic, Soy protein, Biodegradation.

# ÍNDICE

1 - INTRODUÇÃO .....	1
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 - Definições de Degradabilidade .....	3
2.2 - Alguns Polímeros Ambientalmente Degradáveis .....	4
2.2.1 - Polímeros de amido.....	6
2.2.2 - Polilactatos (PLA).....	12
2.2.3 - Polihidroxialcanoatos (PHA) .....	14
2.2.4 - Poliésteres alifáticos – Aromáticos (PAA).....	16
2.2.5 - Poli (trimetileno tereftalato) (PTT) .....	17
2.2.6 - Poli (butileno tereftalato) (PBT) .....	18
2.2.7 - Poli (butileno succinato) (PBS).....	18
2.3 - Ecoflex® BFX 7011.....	19
2.4 - Policaprolactona.....	21
2.5 - Fundamentos da Soja .....	22
2.5.1 - Formas de Proteína de Soja.....	23
2.6 - Plastificantes .....	26
2.6.1 - Óleo de Soja .....	26
2.6.2 – Óleo de soja epoxidado.....	27
2.6.3 - Polietilenoglicol (PEG 400).....	27
2.7 – Anidrido Maleico.....	28
2.8 - Conceitos de miscibilidade e compatibilidade em polímeros.....	29
2.9 - Blendas biodegradáveis.....	30
2.10 - Biodegradação.....	31
3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	34
3.1 - Materiais.....	34
3.2 - Processamentos das Blendas .....	35
3.3 - Caracterização .....	36
3.3.1 – Calorímetro diferencial de Varredura (DSC).....	36
3.3.2 – Análise termogravimétrica (TGA).....	36
3.3.3 – Caracterização química por Infravermelho (FTIR).....	37
3.3.4 – Medida de índice de Fluidez.....	37
3.3.5 – Caracterização mecânica e morfológica.....	37
3.3.6 – Ensaio para avaliação da biodegradabilidade .....	38
3.3.6.1– Determinação da umidade do solo.....	38
3.3.6.2– Determinação da capacidade de retenção máxima de água (método do funil) .....	39
3.3.6.3– Método da respirometria.....	39
3.3.6.4– Determinação da mineralização.....	40
4 - Resultados e discussão .....	42
4.1 - Estudos de Diferentes tipos de plastificante.....	48
4.2 - Infravermelho .....	52
4.3 - Propriedades mecânicas .....	56
4.4 - Índice de Fluidez .....	57

4.5 - Propriedades Térmicas .....	58
4.5.1 - Calorimetria Diferencial de Varredura – DSC .....	58
4.5.2 - Termogravimetria – TGA .....	60
4.6 - Morfologia.....	64
4.7 - Teste de biodegradabilidade.....	65
5 – CONCLUSÕES .....	68
6 - SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS.....	69
7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS .....	70
8 - APÊNDICE .....	74

## NOMENCLATURA E ABREVIações

Símbolo	Descrição	Unidade
AA	Ácido adípico	**
AS	Ácido succínico	**
ASTM	Sociedade americana de testes e materiais	**
AT	Ácido tereftálico	**
C	Carbono	**
BDO	1,4 butanodiol	**
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono	**
DMT	Dimetil tereftalato	**
DSC	Calorimetria exploratória diferencial	**
Fe	Ferro	**
FTIR	Infra vermelho com transformada de Fourier	**
H <sub>2</sub> O	Água	**
MA	Anidrido maleico	**
MEV	Microscopia Eletrônica de varredura	**
MF	Massa final	g
MFI	Índice de fluxo fundido	**
MDI	Metileno difenil di-isocianato	**
Mg	Magnésio	**
Mo	Massa inicial	g
MpCO <sub>2</sub>	Massa de dióxido de carbono produzido	g
MPR	Matéria prima renovável	**
Ms	Massa seca	g
MSPI	Proteína de soja funcionalizada	**
MtCO <sub>2</sub>	Massa de dióxido de carbono teórico	g
Mu	Massa úmida	g
N	Nitrogênio	**
NMR	Ressonância Magnética Nuclear	**
O <sub>2</sub>	Oxigênio	**
OH	Hidroxilas	**
P	Fósforo	**
PAA	Poliésteres alifáticos	**
PAD	Polímeros Ambientalmente Degradáveis	**
PBAT	Polibutileno adipato tereftalato	**
PBSA	Polibutileno succinato adipato	**
PBT	Polibutileno tereftalato	**
PCL	Poli (ε – caprolactona)	**
PCLMA	Poli (ε – caprolactona) com anidrido maleico	**
PDO	1,3 propanodiol	**
PE	Polietileno	**
PEA	Poliéteraminas	**
PEBD	Polietileno de baixa densidade	**
PEG	Polietileno Glicol	**
PET	Polietileno tereftalato	**
pH	Potencial hidrogeniônico	**
PHAs	Poli-hidroxicanoatos	**

PHB	Poli-hidroxibutirato	**
PHBV	Poli(hidroxibutirato co-valerato)	**
PLA	Polilactatos	**
PTT	Politrimetileno tereftalato	**
PVA	Poli(vinilálcool)	**
RMN	Ressônança Magnética Nuclear	**
T	Temperatura	°C
Tg	Temperatura de transição vítrea	°C
TGA	Análise termogravimétrica	**
Tm	Temperatura de fusão	°C
TPS	Amido termoplástico	**
SPI	Proteína isolada de soja	**
UV	Ultravioleta	**
$\delta$	Deformação	**
$\delta_{as}$	Deformação assimétrica	**
$\delta_s$	Deformação simétrica	**
$\nu$	Estiramento	**
$\nu_{as}$	Estiramento assimétrico	**
$\nu_s$	Estiramento simétrico	**

## ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 2. 1: EMPRESAS PRODUTORAS DE FILMES BIODEGRADÁVEIS A BASE DE AMIDO. ....	11
TABELA 2. 2: PROPRIEDADES FÍSICAS DE VÁRIOS PHAS EM COMPARAÇÃO COM PLÁSTICOS CONVENCIONAIS. .	16
TABELA 2. 3: PRINCIPAIS PRODUTOS E PRODUTORES DE COPOLÍMEROS ALIFÁTICOS-AROMÁTICOS. ....	17
TABELA 2. 4: PROPRIEDADES TÍPICAS DO MATERIAL ECOFLEX <sup>®</sup> F BX 7011 .....	20
TABELA 2. 5: PROPRIEDADES TÍPICAS DO FILME ECOFLEX <sup>®</sup> F BX 7011, COM ESPESURA DE 50 MM. ....	20
TABELA 2. 6: AMINOGRAMA EM 100G DE PROTEÍNA. ....	25
TABELA 2. 7: COMPOSIÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS DO ÓLEO DE SOJA. ....	27
TABELA 2. 8: PROPRIEDADES QUÍMICAS DO PEG 400. ....	28
TABELA 2. 9: PROPRIEDADES DO ANIDRIDO MALEICO. ....	28
TABELA 2. 10: ORGANIZAÇÕES RESPONSÁVEIS PELO DESENVOLVIMENTO DE PADRÕES PARA OS PADS .....	32
TABELA 3. 1: QUANTIDADE EM PARTES DAS FORMULAÇÕES A COM ÓLEO DE SOJA.....	35
TABELA 3. 2: QUANTIDADE EM PARTES DAS FORMULAÇÕES B COM PEG. ....	35
TABELA 3. 3: QUANTIDADE EM PARTES DAS FORMULAÇÕES C.....	36
TABELA 4. 1: CURVA DE TORQUE DO POLÍMERO PURO, ECOFLEX <sup>®</sup> , E DAS BLENDA (FORMULAÇÕES A1, A2 E A3) EM FUNÇÃO DO TEMPO.....	43
TABELA 4. 2: CURVA DE TORQUE DO POLÍMERO PURO, ECOFLEX <sup>®</sup> , E DAS BLENDA, B1, B2 E B3 EM FUNÇÃO DO TEMPO. ....	46
TABELA 4. 3: QUANTIDADE EM PARTES DAS FORMULAÇÕES C COM OS DIFERENTES PLASTIFICANTES. ....	49
TABELA 4. 4: IDENTIFICAÇÃO DAS PRINCIPAIS BANDAS DE ABSORÇÃO DOS ESPECTROS DE INFRAVERMELHO PARA OS MATERIAIS: ECOFLEX <sup>®</sup> , ÓLEO EPOXIDADO, SPI E A FORMULAÇÃO C3.....	54
TABELA 4. 5: RESULTADOS DE TENSÃO DE RUPTURA E ALONGAMENTO PARA O ECOFLEX <sup>®</sup> E PARA A FORMULAÇÃO C3.....	56
TABELA 4. 6: VALORES DE ÍNDICE DE FLUIDEZ DAS FORMULAÇÕES C1, C2, C3 E DO ECOFLEX <sup>®</sup> .....	57
TABELA 4. 7: VALORES DE T <sub>m</sub> E T <sub>g</sub> DO ECOFLEX <sup>®</sup> , E DAS FORMULAÇÕES C1, C2 E C3.....	58
TABELA 6. 1: QUANTIDADE MÁSSICA DAS FORMULAÇÕES A COM ÓLEO DE SOJA. ....	74
TABELA 6. 2: QUANTIDADE MÁSSICA DAS FORMULAÇÕES B COM PEG.....	74
TABELA 6. 3: FRAÇÃO MÁSSICA DAS FORMULAÇÕES C. ....	74

## ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 2. 1: FAMÍLIA DE BIOPOLÍMEROS. ....	5
FIGURA 2. 2: ESTRUTURA QUÍMICA DOS DIFERENTES POLIÉSTERES BIODEGRADÁVEIS. ....	6
FIGURA 2. 3: ESTRUTURA DE AMILASE (A) E AMILOPECTINA (B) COMPONENTES DO AMIDO. ....	7
FIGURA 2. 4: ESTRUTURA MOLECULAR DE POLI(ÁCIDO LÁCTICO) – PLA. ....	12
FIGURA 2. 5: PROCESSO DE PRODUÇÃO DE PLA. ....	14
FIGURA 2. 6: MOLÉCULA DE PHA. ....	15
FIGURA 2. 7: PROCESSO DE PRODUÇÃO DE POLI (TRIMETILENO TEREFALATO) (PTT) A PARTIR DE 1-3 PROPONDIOL (PDO) E ÁCIDO TEREFÁLICO (AT). ....	18
FIGURA 2. 8: ESTRUTURA QUÍMICA DOS MEROS QUE FORMAM AS MACROMOLÉCULAS DO COPOLIÉSTER ECOFLEX <sup>®</sup> . ....	19
FIGURA 2. 9: EXEMPLOS DE APLICAÇÃO DO ECOFLEX <sup>®</sup> . ....	21
FIGURA 2. 10: PROCESSAMENTO DO GRÃO DE SOJA. ....	23
FIGURA 2. 11: ANIDRIDO MALEICO. ....	28
FIGURA 3. 1: FLUXOGRAMA DO PROCESSO UTILIZADO NESTE TRABALHO, COM AS COMPOSIÇÕES ESTUDADAS E AS RESPECTIVAS CARACTERIZAÇÕES. ....	34
FIGURA 4. 1: GRÁFICO DE TORQUE E TEMPERATURA VERSUS TEMPO DO POLÍMERO PURO, ECOFLEX <sup>®</sup> , E DAS FORMULAÇÕES A1, A2 E A3. ....	42
FIGURA 4. 2: REAÇÃO PROPOSTA NA MODIFICAÇÃO DA PROTEÍNA DE SOJA (SPI) COM ANIDRIDO MALEICO (MA) PARA OBTENÇÃO DE PROTEÍNA MODIFICADA (MSPI) [LIU ET AL., 2005]. ....	44
FIGURA 4. 3: MICROSCOPIA ÓPTICA COM 10 VEZES DE AUMENTO; A) POLÍMERO PURO, ECOFLEX <sup>®</sup> . B) FORMULAÇÃO A1. C) FORMULAÇÃO A2. D) FORMULAÇÃO A3. ....	44
FIGURA 4. 4: GRÁFICO DE TORQUE E TEMPERATURA VERSUS TEMPO DO POLÍMERO PURO, ECOFLEX <sup>®</sup> , E FORMULAÇÕES B1, B2 E B3. ....	45
FIGURA 4. 5: SUPOSTAS REAÇÕES QUE OCORREM ENTRE OS COMPONENTES DAS FORMULAÇÕES B, COM ÓLEO POLIETILENOGLICOL (PEG). ....	47
FIGURA 4. 6: MICROSCOPIA ÓPTICA DA SUPERFÍCIE; A) POLÍMERO PURO, ECOFLEX <sup>®</sup> . B) FORMULAÇÃO B1. C) FORMULAÇÃO B2. D) FORMULAÇÃO B3, TODAS COM 10 VEZES DE AUMENTO. ....	48
FIGURA 4. 7: GRÁFICO DE TORQUE E TEMPERATURA VERSUS TEMPO DO POLÍMERO PURO, ECOFLEX <sup>®</sup> , E DAS FORMULAÇÕES C1, C2 E C3. ....	49
FIGURA 4. 8: GRUPAMENTOS FUNCIONAIS; A) GRUPAMENTO HIDROXILA DO PEG, B) GRUPAMENTO EPÓXI DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO. ....	50
FIGURA 4. 9: SUPOSTAS REAÇÕES QUE OCORREM ENTRE OS COMPONENTES DA FORMULAÇÃO C3, COM ÓLEO EPOXIDADO. ....	51
FIGURA 4. 10: MICROSCOPIA ÓPTICA DE FILMES A BASE DE ECOFLEX <sup>®</sup> /SPI; A) FORMULAÇÃO C1 (ÓLEO DE SOJA), B) FORMULAÇÃO C2 (ÓLEO PEG 400), C) FORMULAÇÃO C3 (ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO). ....	51
FIGURA 4. 11: ESPECTROS DE ABSORÇÃO DE INFRAVERMELHO PARA OS MATERIAIS; A) ECOFLEX <sup>®</sup> , B) FORMULAÇÃO C3, C) ÓLEO EPOXIDADO E D) PROTEÍNA DE SOJA. ....	52
FIGURA 4. 12: SUPOSTAS REAÇÕES ENTRE O GRUPAMENTO N-H DA SPI E O GRUPAMENTO CARBONILA DO ECOFLEX <sup>®</sup> E/OU DO GRUPAMENTO EPÓXI DO ÓLEO EPOXIDADO. ....	53
FIGURA 4. 13: CURVA DSC DO ECOFLEX <sup>®</sup> , SPI E DAS FORMULAÇÕES C1, C2 E C3 REFERENTE AO 1º AQUECIMENTO. ....	59
FIGURA 4. 14: CURVA TERMOGRAVIMÉTRICA DO POLÍMERO ECOFLEX <sup>®</sup> . ....	60
FIGURA 4. 15: CURVA TERMOGRAVIMÉTRICA DA PROTEÍNA DE SOJA. ....	61
FIGURA 4. 16: TGA DAS FORMULAÇÕES C1, C2 E C3. ....	62
FIGURA 4. 17: CURVA TERMOGRAVIMÉTRICA DO ECOFLEX <sup>®</sup> , SPI E DAS FORMULAÇÕES C1, C2 E C3. ....	63
FIGURA 4. 18: FOTOS DAS SUPERFÍCIES DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS; A) (FORMULAÇÃO C3) COM AUMENTO DE 100X. B) POLÍMERO PURO COM AUMENTO DE 100X. C) (FORMULAÇÃO C3) COM AUMENTO DE 1000X. D) POLÍMERO PURO COM AUMENTO DE 1000X. ....	64
FIGURA 4. 19: FOTOS DAS SUPERFÍCIES DOS FILMES FRATURADOS A) FORMULAÇÃO C3 COM AUMENTO DE 1000X. B) POLÍMERO PURO COM AUMENTO DE 1000X. C) FORMULAÇÃO C3 COM AUMENTO DE 2000X. D) POLÍMERO PURO COM AUMENTO DE 2000X. ....	64

FIGURA 4. 20: MINERALIZAÇÃO DSO FILMES DE ECOFLEX <sup>®</sup> , ECOFLEX <sup>®</sup> /SPI (FORMULAÇÃO C3) DURANTE 180 DIAS DE INCUBAÇÃO EM SOLO AGRÍCOLA, 28°C.....	66
FIGURA 4. 21: FOTOS DAS SUPERFÍCIES DOS FILMES; A) POLÍMERO PURO, ECOFLEX <sup>®</sup> , COM AUMENTO DE 1000X. B) FORMULAÇÃO C3 COM AUMENTO DE 1000X. C) POLÍMERO PURO, ECOFLEX <sup>®</sup> , COM AUMENTO DE 2000X. D) FORMULAÇÃO C3, COM AUMENTO DE 2000X.....	67
FIGURA 6. 1: CURVA DE DSC DO ECOFLEX <sup>®</sup> A) PRIMEIRO AQUECIMENTO. B) RESFRIAMENTO. C) SEGUNDO AQUECIMENTO. ....	75
FIGURA 6. 2: CURVA DE DSC, REFERENTE AO SEGUNDO AQUECIMENTO, DAS FORMULAÇÕES; A) C1 B) C2 C) C3. ....	76
FIGURA 6. 3: CURVA DE DSC REFERENTE A TEMPERATURA DE DESCONGELAMENTO DOS ÓLEOS A) SOJA B) PEG 400; C) SOJA EPOXIDADO. ....	77
FIGURA 6. 4: CURVA DE DSC, DO SEGUNDO AQUECIMENTO, DA SPI.....	78
FIGURA 6. 5: ESPECTRO DE INFRAVERMELHO, POR TRANSMITÂNCIA, DA PROTEÍNA DE SOJA. ....	78
FIGURA 6. 6: CURVA DE TGA DAS FORMULAÇÕES; A) C1. B) C2. C) C3.....	79

# 1 - INTRODUÇÃO

A urgente necessidade de proteção do meio ambiente, os preços cada vez mais altos dos derivados de petróleo, carvão, urânio, e a escassez dos materiais de fontes não renováveis aumentam a demanda por materiais alternativos, em função do seu potencial na geração de benefícios econômicos, sociais e ambientais.

Os materiais derivados de fontes não renováveis são originários de um processo de reposição natural que envolveu milhares de anos e condições favoráveis, como é o caso do petróleo, enquanto que a reposição artificial, além de impossível, envolve um gasto de energia igual ou superior à quantidade de energia a ser obtida, ou custos proibitivos, como é o caso da energia nuclear.

O descarte do lixo produzido é outra preocupação. O Brasil produz cerca de 240 mil toneladas de lixo por dia, segundo Vilpoux e Averous (2002), número inferior ao produzido nos EUA (9607.000 t/dia), mas bem superior ao de países como a Alemanha (98.500 t/dia) e a Suécia (10.400 t/dia). Deste total, a maior parte vai parar nos lixões a céu aberto, e apenas uma pequena porcentagem é descartada em locais apropriados. Quando não é tratado, constitui-se em sério problema sanitário, pois expõe a comunidade a doenças como diarreia, amebíase, parasitose e contamina o solo, as águas e os lençóis freáticos.

A produção de materiais biodegradáveis oferece uma solução interessante para os materiais plásticos, principalmente aqueles com vida útil muito curta. Estima-se que a produção mundial de termoplásticos seja hoje da ordem de 180.000.000 toneladas/ano; enquanto que, o mercado de biopolímeros, já era da ordem de 60.000 toneladas em 2002, segundo o Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE).

Os bioplásticos presentes no mercado são oriundos principalmente de amido, com 85 a 90% do mercado, conforme Bastioli (2000). Entre os bioplásticos de amido, incluem-se os fabricados com amidos nativos ou pouco modificados, isolados ou em conjunto com moléculas naturais ou sintéticas. Inclui-se também o resultado da polimerização do ácido láctico obtido da fermentação do amido.

Este material pode ser usado na fabricação de embalagens biodegradáveis como substitutos de plásticos de fontes derivadas de petróleo, podendo ser retornado ao meio ambiente da mesma maneira que um polímero natural como amido, celulose ou proteína.

Relatos da literatura comprovam que embalagens feitas de fontes de matérias primas renováveis terminam como adubo após sua decomposição pelos micro-organismos usuais no meio ambiente, minimizando a quantidade de resíduos que necessita tratamento final em aterros ou incineradores. Entretanto, é esperado que quando se decompõe, o material perca as suas propriedades pela quebra das cadeias poliméricas, sem gerar produtos nocivos no meio ambiente. É uma qualidade que a sociedade atual exige de determinados produtos como, por exemplo, de detergentes, de sacos de papel, de embalagens diversas, como os alimentícios, dentre outros.

Pretende-se, deste modo diminuir o impacto das manufaturas do homem sobre o meio ambiente, a exemplo de diversos países que adotaram algumas normas para obrigar certos setores econômicos a fazer o uso de materiais biodegradáveis. Para isso, propôs-se como **objetivo** para este trabalho, o estudo de blendas de Ecoflex<sup>®</sup>, produzida pela Basf, com proteína de soja (SPI) a fim de caracterizar seu perfil de degradação em solo. Como objetivos específicos, podemos citar:

- Estudar as propriedades químicas e mecânicas das blendas;
- Estudar as propriedades térmicas das blendas;
- Estudar o índice de fluidez do material;
- Estudar a biodegradabilidade do material em solo acompanhando o balanço de carbono durante a degradação.
- Aumentar a taxa de biodegradação do Ecoflex<sup>®</sup> com a adição de proteína de soja (SPI).

## 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 - Definições de Degradabilidade

O termo biodegradabilidade tem sido usado muito ultimamente, porém, é importante determinar e controlar o tempo de vida dos polímeros para poder prever o que acontecerá e quando. Se um material é biodegradável espera-se que seu produto decomposto não seja tóxico, mas isto nem sempre é verdade, principalmente no caso dos polímeros.

Segundo Casarin (2004), no campo de biomateriais o termo biodegradação pressupõe degradação por hidrólise. Por outro lado, para plásticos ambientalmente biodegradáveis, o termo biodegradação significa fragmentação, perda de propriedades mecânicas e mineralização pela ação de organismos vivos.

As definições gerais têm que cobrir todas as situações possíveis. Assim, segundo consulta no Wikipédia, a biodegradabilidade é a característica de algumas substâncias químicas poderem ser usadas como substratos por micro-organismos, que as empregam para produzir energia por respiração celular e criar outras substâncias como aminoácidos, novos tecidos e novos organismos.

Alguns pesquisadores definem a biodegradação como sendo a diferença que ocorre na degradação em um ambiente biótico e em um ambiente abiótico. Após muitas discussões sobre a terminologia foram propostos dois conjuntos de definições padronizadas, uma geral e a outra mais específica, de acordo com Casarin (2004), como seguem.

**Plásticos degradáveis:** Materiais plásticos que se desintegram sob condições ambientais em um período razoável e demonstrável de tempo, sofrendo quebra nas cadeias, por ação de substância química, biológica e/ou forças físicas do ambiente, a uma taxa que seja razoavelmente acelerada em relação a um controle, levando à sua fragmentação ou desintegração.

**Plásticos biodegradáveis:** Materiais plásticos que se desintegram sob condições ambientais, em um período razoável e demonstrável de tempo, onde o mecanismo principal é governado pela ação de micro-organismo como bactérias, fungos de fermento e algas.

**Plásticos Fotodegradáveis:** Materiais plásticos que se desintegram sob condições

ambientais, em um período razoável e demonstrável de tempo, onde o mecanismo principal é pela ação de luz solar.

Os principais mecanismos de degradação de um polímero são: degradação por macro-organismos; fotodegradação; degradação química; degradação abiótica; degradação por hidrólise; degradação por oxidação e a degradação microbiológica (Casarin, 2004).

## 2.2 - Alguns Polímeros Ambientalmente Degradáveis

Os **biopolímeros** são materiais poliméricos classificados estruturalmente como polissacarídeos, poliésteres ou poliamidas. A matéria-prima principal para sua manufatura é uma fonte de carbono renovável, geralmente um carboidrato derivado de plantios comerciais de larga escala como cana-de-açúcar, milho, batata, trigo e beterraba; ou um óleo vegetal extraído de soja, girassol, palma ou outra planta oleaginosa, segundo Pradella (2006).

Guilbert (2000) define 3 tipos de materiais biodegradáveis:

- 1 Polímeros agrícolas usados sozinho ou em mistura com polímeros sintéticos biodegradáveis;
- 2 Polímeros microbianos, formados a partir da fermentação de produtos agrícolas usados como substrato. Averous (2002) identifica nesta classe os Polihidroxialcanoatos, com sigla PHA e o seu representante mais conhecido, o PHBV (Polihidroxibutirato co-valerato).
- 3 Monómeros ou oligômeros, polimerizados por processos químicos convencionais e obtidos a partir do produto da fermentação de matérias primas agrícolas usadas como substrato. O material mais conhecido desta categoria é o PLA.

A esses, Averous (2002) adiciona uma quarta classe:

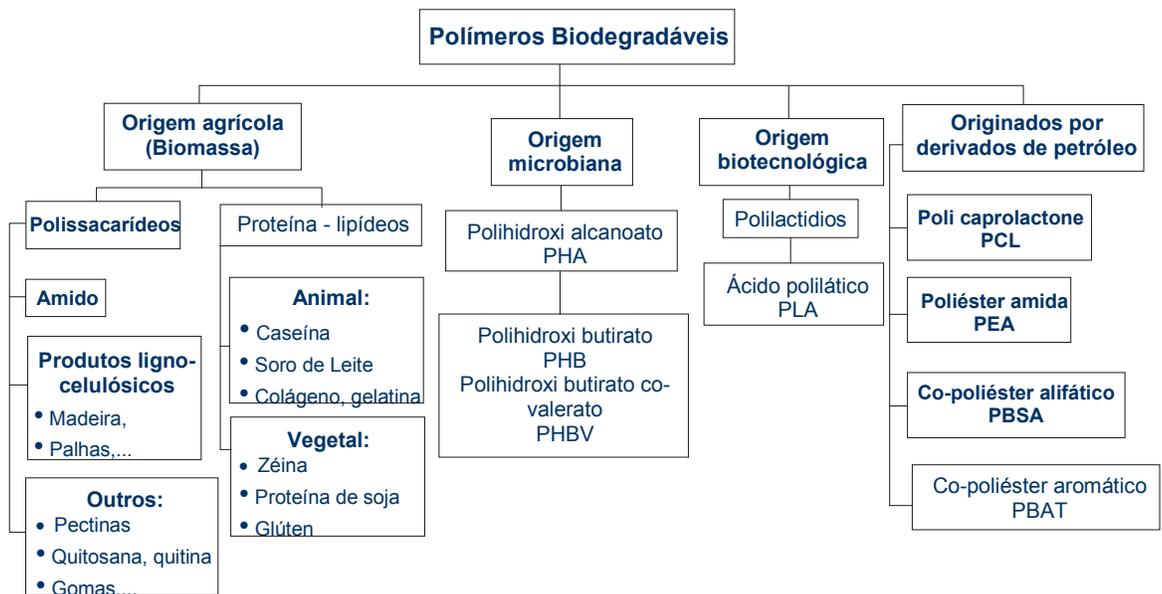
Derivados por síntese, obtidos da indústria petroquímica por via sintética clássica. Esta última via é representada por numerosos polímeros e subgrupos:

- 1 As policaprolactonas: PCL;

- 2 As poliéteraminas: PEA;
- 3 O copoliéster alifático ou Poli(butileno succinato adipato) ou PBSA;
- 4 Os copoliéster alifáticos co-tereftalatos, como o Poli(butileno adipato tereftalato) ou PBAT.

O PCL e o PLA são os polímeros que dominam o mercado, com exceção dos derivados de amido (Averous, 2002).

A Figura 2. 1 apresenta as diferentes famílias de biopolímeros, com suas matérias primas.



Fonte: Adaptado de Averous (2002) e Weber (2000).

Figura 2. 1: Família de biopolímeros.

A Figura 2.2 indica as fórmulas químicas dos principais polímeros biodegradáveis.

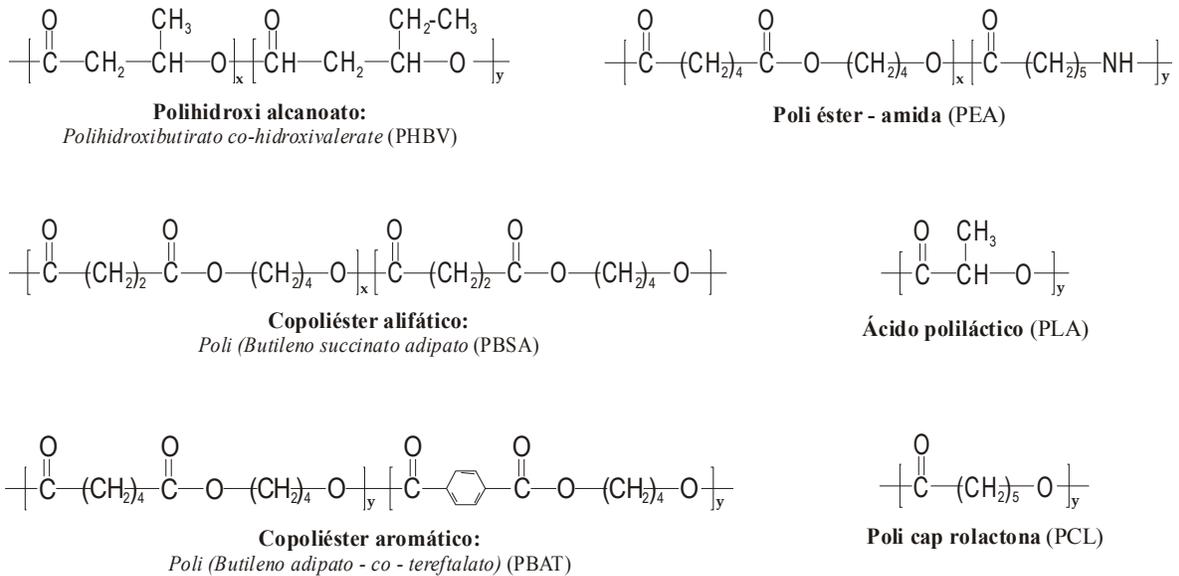


Figura 2. 2: Estrutura química dos diferentes poliésteres biodegradáveis.

Segundo Talamoni (2003), dentre os polímeros com alta massa molar, os que se mostram mais suscetíveis a biodegradação são exatamente os poliésteres alifáticos, pela presença de grupos ésteres hidrolisáveis. Porém, não é qualquer poliéster alifático que sofre biodegradação; os mais suscetíveis e fáceis de serem degradados são os obtidos a partir de monômeros diácidos com um número de carbonos na cadeia variando de 6 a 10. Os diácidos com um número maior de carbonos, apesar de resultarem em polímeros com massa molar maior, e conseqüentemente, com melhores propriedades mecânicas, não são tão facilmente biodegradados. O mesmo ocorre com os monômeros diácidos com um número de carbonos menor que 6, com o agravante de ser mais difícil de se obter polímeros com massa molar adequada (acima de 100.000 g/mol) para que se tenha boas propriedades mecânicas (Talamoni, 2003).

### 2.2.1 - Polímeros de amido

Amido é um polissacarídeo de reserva de plantas superiores e compreende duas frações: amilose que é uma cadeia linear e insolúvel em água, composta de unidades de glicose ligadas por ligações  $\alpha$ , 1-4 glicosídicas, e amilopectina, composta também de unidades de glicose mas contendo um alto nível de ligações cruzadas 1-6, entre um grupo hidroxila de uma cadeia de glicose e o carbono 6 da glicose de outra cadeia (Figura 2. 3).

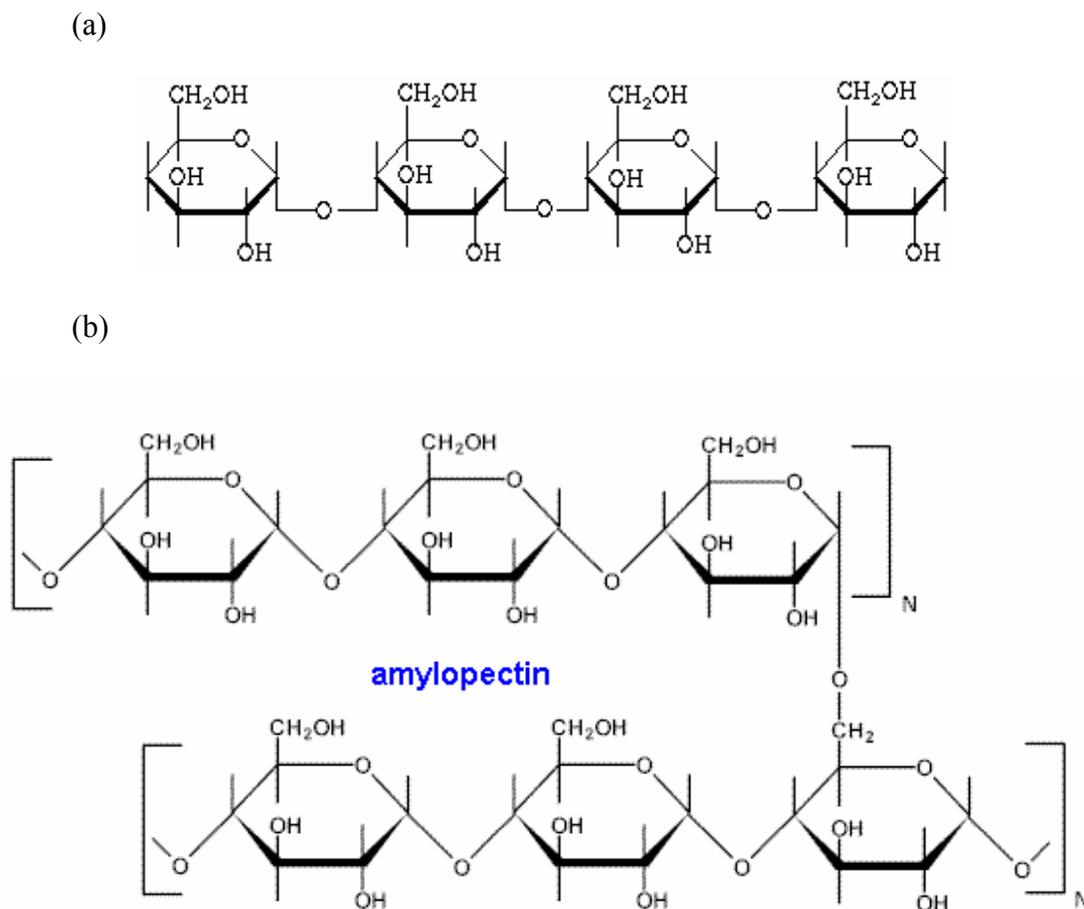


Figura 2. 3: Estrutura de amilase (a) e amilopectina (b) componentes do amido.

O amido se localiza nas células de plantas e é armazenado em formas de grânulos. Esses grânulos do amido nativo possuem propriedades hidrofílicas, mas seu processamento é prejudicado, pois sua temperatura de fusão é acima de sua temperatura de degradação.

Segundo Weber (2000), as embalagens feitas a partir de amido continuarão a se desenvolver com o apoio de seus nichos de mercado tradicionais, não alimentares. Numa próxima fase, depois de resolvidos os problemas de resistência à umidade e de custo, os biopolímeros de amido deverão penetrar no mercado alimentar.

A noção de termoplástico de amido (TPS ou Thermoplastic Starch) é relativamente recente e é hoje uma das principais rotas de pesquisa para a produção de materiais biodegradáveis, segundo Curvelo et al. (2001). O amido não é um verdadeiro termoplástico, mas na presença de um plastificante (água, glicerina, sorbitol, etc.), altas temperaturas (90 – 180 °C) e cisalhamento, ele flui, permitindo seu uso em equipamentos

de injeção, extrusão e sopro, como para os plásticos sintéticos. A temperatura e o cisalhamento impostos à massa produzem uma desestruturação das cadeias do amido, com um rearranjo intermolecular que dá origem a um material termoplástico denominado amido desestruturado ou gelatinizado.

Para se obter um amido termoplástico é necessário que este perca sua estrutura granular semicristalina e adquira comportamento similar ao de um termoplástico fundido, obtido por extrusão mono ou bi-rosca, através da introdução de energia mecânica e térmica, Lourdin et al. (1999).

A água adicionada à formulação tem duas funções: a de plastificante e de agente desestruturante do grânulo nativo, com rompimento das ligações hidrogênicas entre as cadeias. No entanto, é necessária a introdução de um plastificante adicional além da água, tal como um poliol que permitirá a obtenção de uma fase fundida em temperatura inferior à da degradação do amido. Este material pode em seguida ser transformado por termoformação ou moldagem por injeção, Averous (2001 e 2002).

A baixa resistência à água e as variações nas propriedades mecânicas, sob umidade, prejudicam o uso do amido nos biopolímeros. Os derivados deste produto possuem uma alta permeabilidade a umidade e degradam de forma rápida para muitos tipos de aplicações. Modificações para remediar esses problemas encarecem o produto final, limitando as soluções (Lawter e Fisher, 2000). Para Averous et al. (2001A), além de sensibilidade a umidade, os biopolímeros de amido apresentam propriedades mecânicas que se alteram com o tempo, diminuindo a força de resistência ao impacto; e, no caso dos produtos termoformados, as pequenas espessuras dos produtos obtidos limitam o uso dos derivados de amido. Assim, torna-se necessário à introdução de grande quantidade de plastificante, ou desestruturantes (glicerol, uréia, etc) com propriedades hidrofílicas, para conseguir plastificar o amido. Segundo Lourdin et al. (1999), essa quantidade varia de 20 a 40% de plastificante em relação ao peso do amido, sendo que o teor de plastificante utilizado apresenta relação direta com as propriedades mecânicas e a transição vítrea do material. Para melhorar a impermeabilização dos produtos biodegradáveis de amido, Averous (2000) sugere incorporar polímeros biodegradáveis, renováveis ou sintéticos, tais como poliésteres termoplásticos como o policaprolactona (PCL). Esses polímeros podem ser misturados ao amido ou aplicados em filmes multicamadas.

O amido desestruturado tem sido também blendado com outros polímeros advindos de petróleo, como álcool polivinílico, poli-caprolactona, acetato de celulose, dentre outros descritos na literatura.

A incorporação de fibras celulósicas no TPS pode melhorar as propriedades mecânicas, a permeabilidade a gás e a resistência à água, pois a celulose é menos hidrófila que o amido. No entanto, a incorporação de fibras é limitada em função das dificuldades de dispersão, como comentado por Dufresne et. all (1997). Segundo esses autores, a presença de pectina aumenta a coesão das fibras como material, aumentando as forças de tensão, principalmente com pouca umidade. Entretanto, com o aumento da umidade relativa, a pectina que é mais hidrofílica absorve mais água e amolece, prejudicando as propriedades mecânicas do material.

Amido também tem sido misturado a outros bioplásticos como poli-3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato, polilactatos e polibutileno succinato. Revisões da literatura destes sistemas multifásicos baseados no amido desestruturado estão disponíveis na literatura, como mostram Baltieri, (2005) e Almeida, (2005).

Para melhoramento de suas propriedades, amidos também têm sido modificados por métodos químicos, no sentido de se substituir parte dos grupos -OH das cadeias de amilose e amilopectina por grupos éter ou éster, produzindo os amidos modificados.

Os filmes a base de amido existentes no mercado são compostos principalmente de amido blendado com poliésteres termoplásticos, tais como o PCL, para formar produtos biodegradáveis e compostáveis (Bastioli 2000), para uso em sacos para reciclagem de lixo orgânico (compostagem), embalagem, higiene e agricultura. Filmes desses materiais têm mostrado propriedades similares ao PEBD e podem ser utilizados em substituição a esse.

Segundo Bastioli (2000), sacos de compras foram introduzidos no mercado em 1999 e passaram a ser usados em muitos supermercados na escandinávia e no litoral mediterrâneo. Foram introduzidos onde a coleta de lixo orgânico já existia e onde os sacos foram aceitos como sacos biodegradáveis compostáveis.

Ainda, de acordo com Bastioli (2000), tem-se:

- 1 Embalagens de produtos de consumo, cujo principal mercado é o de papel de seda, mas existem também mercados para embalagens

de revistas e filmes com bolhas, principalmente para produtos eletrônicos;

- 2 Embalagens alimentares, em que sacos são usados para a coleta seletiva de lixo orgânico, que será em seguida tratado para a produção de composto. Esses sacos já são utilizados por milhões de europeus.

De acordo com Thouzeau (2001), outros setores podem também ser explorados como:

- 1 Higiene – cosméticos em que os polímeros biodegradáveis estão presentes nas fraldas, em cotonetes e mesmo em palitos de dentes;
- 2 Artigos funerários, onde os plásticos biodegradáveis podem ser usados para envolver os mortos, em conformidade aos regulamentos de uso dos materiais biodegradáveis.

Na Tabela 2. 1 encontram-se as principais empresas produtoras de filmes biodegradáveis à base de amido.

Tabela 2. 1: Empresas produtoras de filmes biodegradáveis a base de amido.

Marcas e empresas	Atividades	Situação patente	Capacidade instalada (t/ano)	Aplicações
Biotec (Melitta) (Alemanha)	Mistura de amido biodegradável e PCL. Mercados, entre outros, para materiais de acondicionamento e sacos de coleta de lixo	Aquisição Patentes Fluntera	Planta Piloto (=1000)  Fechou em 2002	Sacos de compostagem desde 1995.
Basf (Alemanha)	Elaboração de copoliésteres sintéticos biodegradáveis com misturas a base de amido, destinados entre outros, a produção de filmes flexíveis.			
Bayer/Wolf Walsrode (Alemanha)	Fase de pré-comercialização. Amido copoliéster sintético, biodegradável destinado a produção de filmes flexíveis, entre outros.			
Mater-Bi (Novamont) (Itália)	Atividade comercial. Produção de amido composto de PCL e/ou álcool polivinílico. Uso também de acetato de celulose.		4000	Sacos compostagem, papéis laminados, papéis embalagem, algodões cosméticos
Novon (Ecostar)	TPS	Comprada da Warner Lambert em 1995	3000  Fechou em 2002	
Chisso (Japão)	Novon – limitado no Japão	Licença Warner Lambert		Sacos compostagem com tecnologia antiga

Fonte: Demicheli (2001) ; Bastioli (1998)

Pedroso et al. (2004) caracterizou as propriedades mecânica, térmica e morfológica de blendas de PEBD reciclado/amido de milho e PEBD virgem/amido de milho.

Blenda de PEBD reciclado com amido de milho contendo 30, 40 e 50% em peso de amido foram preparadas por extrusão. O mesmo foi feito com PEBD virgem. A adição de amido no PEBD reduziu o índice de fluxo de fundido (MFI), a tensão de ruptura e o alongamento, porém o modulo de Young aumentou. O módulo de Young esta associado com a rigidez do material. A diminuição do MFI e das propriedades de tensão foram mais

evidentes com 40 e 50% de amido na blenda. A morfologia mostrou que a interação interfacial foi fraca para as blendas contendo PEBD reciclado e virgem. Blendas preparadas com PEBD reciclada mostrou o mesmo comportamento daquelas preparadas com PEBD virgem, indicando que o amido foi o principal fator que influenciou na blenda.

Almeida (2005), em sua dissertação de mestrado onde dedicou-se ao estudo de compósitos de polietileno virgem com amido, observou a fraca interação entre as cadeias da matriz polietileno de baixa densidade e o amido, o qual foi parcialmente desestruturado. Foi verificada a necessidade de trabalhar com o amido modificado para melhorar a miscibilidade das fases.

### 2.2.2 - Polilactatos (PLA)

Polilactatos (Figura 2. 4) são poliésteres alifáticos obtidos por polimerização do ácido láctico que pode ser encontrado na forma de dois isômeros ópticos: o L- e o Dácido láctico.

Quando produzido pela via petroquímica esse ácido se constitui numa mistura opticamente inativa (50/50) das formas D e L. Diferentemente, o ácido obtido por via biotecnológica é opticamente ativo e conforme a linhagem microbiana utilizada, pode se obter, especificamente isômero D ou L, resultando em propriedades diferenciadas importantes quando polimerizado.

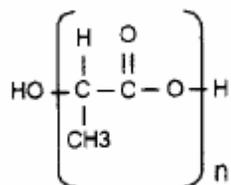


Figura 2. 4: Estrutura molecular de Poli(ácido láctico) – PLA

Uma grande variedade de matérias-primas pode ser empregada na produção do ácido láctico por via biotecnológica, como a glicose do grupo das hexoses, além de um grande número de compostos que podem ser facilmente convertidos a hexoses como açúcares, melão, caldo de açúcar de beterraba, soro de leite e amido de arroz, trigo e batata. A utilização de hidrolisados lignocelulósicos também é colocada como alternativa, mas ainda necessitando de estudos para sua viabilidade (Pradella, 2006).

A produção de polilactato pode ser representada como mostra a Figura 2. 5 em que a primeira etapa consiste na produção do ácido láctico a partir de uma fonte de carbono.

Inicialmente o amido é extraído da biomassa e convertido a açúcar por hidrólise enzimática ou ácida, e o caldo açucarado é fermentado por bactérias. O ácido láctico é produzido a partir de piruvato, sob condições de limitação de oxigênio, com conversões tipicamente superiores a 95% para carboidratos como substrato. A fermentação pode ser conduzida em batelada ou em processo contínuo; e o ácido, na maior parte das vezes, necessita ser separado do caldo fermentado. O processo de purificação mais comum envolve neutralização seguida de filtração, concentração e acidificação.

A produção por via química, a partir de matérias-primas petroquímicas como etileno e acetileno, também pode ser realizada. Deste modo resulta numa mistura racêmica com propriedades amorfas e aplicação possível como adesivos biodegradáveis.

Nos últimos anos, a rota microbiológica tem sido a preponderante, dado o aumento de demanda do mercado por produtos sustentáveis.

Duas rotas são descritas para converter ácido láctico num polímero de alto peso molecular (Figura 2. 5). Uma delas é a rota indireta via lactato, resultando no polilactato; e a outra direta via polimerização por condensação, resultando em poli (ácido láctico), sendo ambos os produtos denominados como PLA.

PLA possui propriedades comparáveis aos termoplásticos sintéticos; seu peso molecular varia de 100.000 a 300.000, sendo esse intervalo de variação semelhante ao do PET (170.000 a 350.000). Ele apresenta-se desde amorfo até semi-cristalino/altamente cristalino, com temperaturas de fusão variando entre 130 e 180 °C. Suas propriedades básicas se situam entre as do poliestireno cristal e do PET. Possui resistência a graxas e óleos, é adequado para embalagens de produtos secos de curto tempo de prateleira, mas não é adequado para embalagem de fermentados e outros líquidos dado sua baixa barreira ao O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>. O PLA é altamente resistente ao ataque de microrganismos no solo ou esgoto em condições ambientes, necessitando aquecimento a temperaturas superiores a 58°C para reduzir seu peso molecular e ser biodegradado.

Atualmente, a principal aplicação do PLA produzido é na área de embalagens, cerca de 70%, sendo o restante no setor de fibras e têxtil, agricultura, eletrônicos, aparelhos e utensílios domésticos.

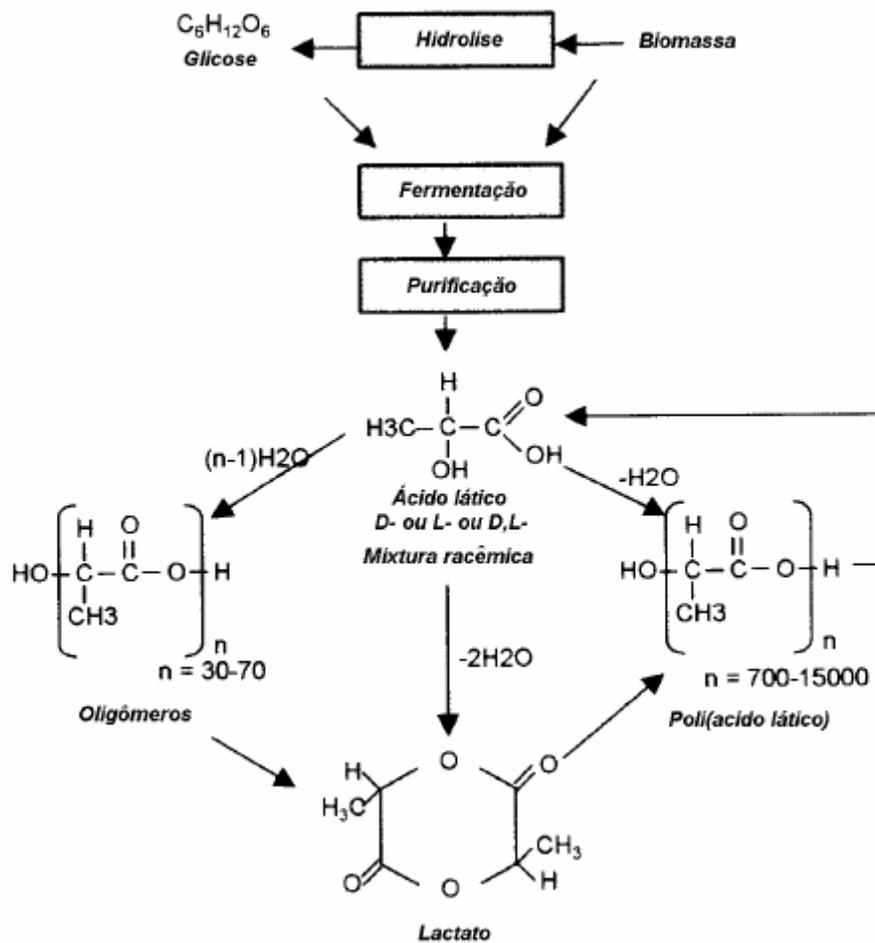


Figura 2. 5: Processo de produção de PLA.

### 2.2.3 - Polihidroxicanoatos (PHA)

Polihidroxicanoatos (PHAs) são poliésteres biocompatíveis e completamente biodegradáveis em ambientes microbiologicamente ativos, podendo ser bio-sintetizados por bactérias a partir de diversas fontes de carbono, renováveis ou não-renováveis, ou por plantas geneticamente modificadas.

O termo PHA é, portanto, aplicado a uma variada família de poliésteres representada pelo esquema da Figura 2. 6 (Pradella, 2006).

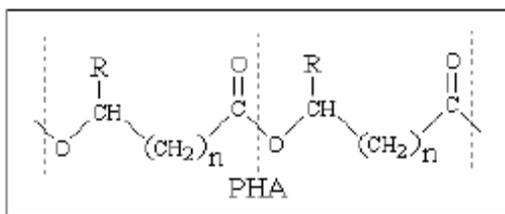


Figura 2. 6: Molécula de PHA

Do ponto de vista industrial, atualmente as bactérias são o sistema de escolha e, as fontes de carbono renováveis as preferidas.

A biossíntese de PHA por bactérias ocorre em biorreatores quando há excesso de fonte de carbono e a limitação de pelo menos um nutriente necessário à multiplicação das células (N, P, Mg, Fe, etc.). Desde modo, o polímero é acumulado dentro das células bacterianas em forma de grânulos, atingindo até cerca de 90% de sua massa em base seca. O material é em seguida extraído a quente por solventes, filtrado para remoção dos restos celulares, precipitado, liberado do solvente e seco. Posteriormente, é convenientemente formulado para vários tipos de aplicações. Uma rota alternativa é a extração do polímero através do uso de enzimas. Neste caso, a biomassa produzida é tratada com enzimas hidrolíticas para remoção da porção não PHA da célula. Com isso, os grânulos do polímero são liberados por precipitação e secos (Pradella, 2006).

As propriedades físicas dos PHAs permitem que sejam utilizados como substitutos dos plásticos convencionais de origem petroquímica, na sua grande maioria de aplicações como peças feitas por termoformagem e injeção em moldes, filmes extrudados, fios, entre outros. Além disso, por ser biocompatível, encontram-se, na área médica, aplicações como fios de sutura, moldes para engenharia de tecidos e matriz para liberação controlada de fármacos. As propriedades físicas de PHA, bem como suas aplicações, dependem em grande medida de sua composição monomérica e do tamanho da cadeia (Pradella, 2006).

Por outro lado, a composição de PHA e sua massa molar, dependem da natureza química da matéria-prima oferecida como fonte de carbono; das condições ambientais de operação do biorreator, e do tipo da bactéria empregada. Desta maneira, as características do polímero podem ser racionalmente moduladas no biorreator de produção.

Os PHAs possuem propriedades físicas que se assemelham aos polímeros convencionais, sendo potenciais substitutos destes em diversas aplicações (Tabela 2. 2).

Tabela 2. 2: Propriedades físicas de vários PHAs em comparação com plásticos convencionais.

Material	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>g</sub> (°C)	Tensão de cisalhamento (MPa)	Elongamento na ruptura (%)
PHB	177	4	43	5
P(HB-co-10% HV)	150	-	25	20
P(HB-co-20% HV)	135	-	20	100
P(HB-co-17% HHx)	127	-1	21	400
P(HB-co-17% HHx)	120	-2	20	850
Polipropileno	170	-	34	400
Poliestireno	110	-	50	-

HB: 3-hidroxi butirato; HV: 3-hidroxi valerato; HHx: 3-hidroxi hexanoato.

Do ponto de vista comercial, os polímeros da família dos PHA mais estudados até o presente momento são os seguintes:

- homopolímero poli(3-hidroxi butirato) (**PHB**), composto de unidades monoméricas de 4 carbonos; R = -CH<sub>3</sub> e n=1;
- copolímero de poli(3-hidroxi butirato) e 3-hidroxi valerato (**PHB/HV**), compostos de unidades monoméricas e 4 carbonos (R = -CH<sub>3</sub>) e 5 carbonos (R = CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub> -) e n = 1;
- copolímero de poli(3-hidroxi butirato) e 3-hidroxi hexanoato (**PHB/HHx**), compostos de unidades monoméricas e 4 carbonos (R = CH<sub>3</sub> -) e 6 carbonos (R = CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> -) e n = 1.

Atualmente, a Mitsubishi no Japão produz PHB a partir de metanol, com o nome de Biogreen®. No Brasil, a PHB Industrial produz e comercializa este material a partir de sacarose extraída de cana-de-açúcar com o nome de Biocycle® (Pradella, 2006).

#### 2.2.4 - Poliésteres alifáticos – Aromáticos (PAA)

Este grupo de produtos caracteriza-se pelo fato dos monômeros serem produzidos atualmente via síntese química, a partir de matérias - primas petrolíferas, embora exista um grande esforço da utilização de técnicas de DNA recombinante e de Engenharia Bioquímica para produzi-los a partir de matérias primas renováveis.

Em todos os casos, o material é produzido a partir de um diol copolimerizado com um ou mais ácidos di-carboxílicos (Pradella, 2006).

Tabela 2. 3: Principais produtos e produtores de copolímeros alifáticos-aromáticos.

Empresa	Marca	Tipo	Monômeros potencialmente MPR	Monômeros petroquímicos
DuPont	Sorona®	Poli(trimetil tereftalato)	PTT PDO	AT e DMT
Shell	Corterra®	Poli(trimetil tereftalato)	PTT PDO	AT e DMT
Vários	Vários	Poli(butileno tereftalato)	PBT BDO	AT
Showa	Bionolle 1000®	Poli(butileno succinato)	PBS BDO e AS	
Showa	Bionolle 3000®	Poli(butileno succinato adipato)	PBSA BDO, AS e AA	
DuPont	Biomax®	Poli(butileno succinato tereftalato)	PBST BDO, AS	AT
Eastar	EastarBio®	Poli(butileno succinato tereftalato)	PBST BDO, AS	AT
BASF	Ecoflex®	Poli(butileno adipato tereftalato)	PBAT BDO, AS	AT

MPR: matéria prima renovável

AT: ácido tereftálico

AA: ácido adípico

PDO: 1,3 propanodiol-

DO: 1,4 butanodiol

### 2.2.5 - Poli (trimetileno tereftalato) (PTT)

PTT é produzido pela DuPont via polimerização de 1-3 propanodiol (PDO) com ácido tereftálico (AT), ou dimetil tereftalato (DMT), sob o nome comercial de Sorona®. O diálcool PDO é produzido por via fermentativa, a partir de glicose proveniente do amido de milho. AT ou DMT, entretanto, são produzidos via síntese química de intermediários petroquímicos. Glicose é convertida a glicerol e, a seguir, a 1-3 propanodiol por E. coli geneticamente modificada. O produto é separado, purificado e levado à planta de polimerização. Esta ocorre em processo contínuo, e é similar à produção de polietileno tereftalato, (PET), podendo ser usada as próprias unidades industriais de PET já instaladas para produção de PTT. A polimerização é realizada com excesso de PDO e remoção de água proveniente da esterificação com AT (ou metanol da reação de transesterificação no caso de se usar DMT). O crescimento da cadeia ocorre com a retirada de PDO em excesso e a água remanescente. Um esquema do processo de produção está mostrado na Figura 2. 7 (Pradella, 2006).

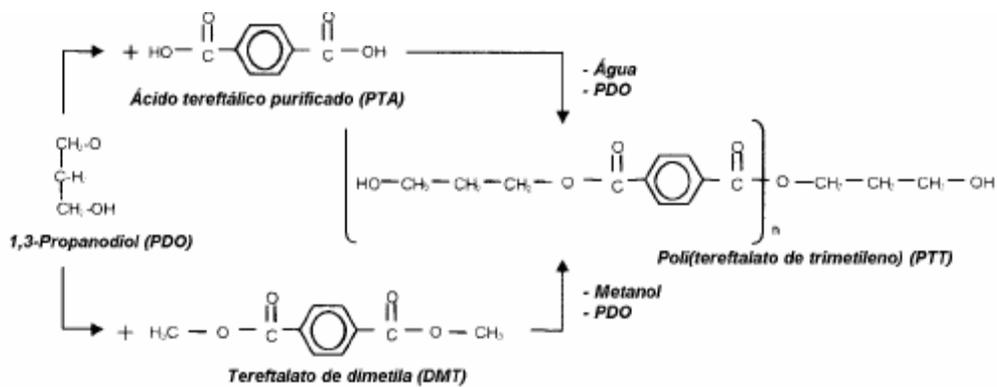


Figura 2. 7: Processo de produção de Poli (trimetileno tereftalato) (PTT) a partir de 1-3 propandiol (PDO) e ácido tereftálico (AT).

Este polímero tem potencial de substituição de aplicações que utilizam Nylon (fibras para confecções e carpetes) e PET (principalmente frascos e garrafas), embora a DuPont esteja focando o primeiro mercado.

### 2.2.6 - Poli (butileno tereftalato) (PBT)

PBT é um copoliéster linear, sintetizado pela reação de transesterificação e policondensação do diálcool 1-4 butanodiol (BDO) e de dimetiltereftalato (DMT), embora também possa ser utilizado AT ao invés de DMT.

O esquema de reação é semelhante ao apresentado para PTT (Figura 2. 7), somente com a substituição de PDO por BDO.

Seu potencial de substituição por polímeros convencionais é parecido com o do PTT (Nylon e PET) e suas aplicações correspondentes. Por seu alto custo, quase o dobro do PET, o PBT pode se utilizado em ligas com outros polímeros convencionais; por exemplo, policarbonato, para aplicações como plástico de engenharia nas áreas automobilística e eletrônica (Pradella, 2006).

### 2.2.7 - Poli (butileno succinato) (PBS)

PBS é um poliéster linear alifático produzido pela esterificação de BDO com ácido succínico (AS). AS é produzido atualmente pela hidrogenação catalítica de ácido maléico. O AS é um intermediário químico chave porque a partir dele é possível a produção do próprio BDO, assim como outras substâncias químicas; tais como tetrahidrofurano, gama-butirolactona e ácido adípico. Este último usado na produção de Nylon e do próprio

polímero da BASF, o Ecoflex<sup>®</sup>, também utilizado neste trabalho (Pradella, 2006).

### 2.3 - Ecoflex<sup>®</sup> BFX 7011

Ecoflex<sup>®</sup>, o plástico biodegradável da BASF, é uma alternativa aos plásticos convencionais. Durante a sua decomposição, o Ecoflex<sup>®</sup> comporta-se como um composto orgânico normal. Os micro-organismos presentes no solo e, particularmente em adubos, precisam somente de algumas poucas semanas ou meses para degradar completamente este copoliéster sem deixar resíduos.

A Figura 2. 8 mostra a representação química do copoliéster Ecoflex<sup>®</sup>, sendo que o M corresponde aos componentes modulares, que funcionam como extensores de cadeias.

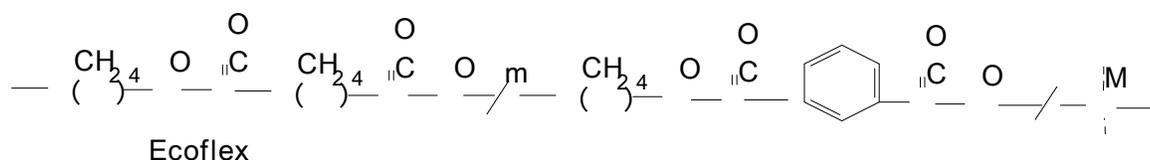


Figura 2. 8: Estrutura química dos meros que formam as macromoléculas do copoliéster Ecoflex<sup>®</sup>.

O Ecoflex<sup>®</sup> é um copoliéster alifático aromático, baseado nos monômeros 1,4-butanodiol, ácido adipico e tereftalático; suas propriedades físicas e químicas se encontram na Tabela 2. 4 e Tabela 2. 5, segundo a especificação do produto fornecida pela Basf.

Tabela 2. 4: Propriedades típicas do material Ecoflex<sup>®</sup> F BX 7011

<b>Propriedade</b>	<b>Unidade</b>	<b>Método de Teste</b>	<b>Valor</b>
Densidade Mássica	g/cm <sup>3</sup>	ISO 1183	1,25 – 1,27
Índice de Fluidez – 190°C, 2,16Kg	g/10 min	ISO 1133	2,7 – 4,9
Volume Fundido – MVR 190°C, 2,16 Kg	ml/10min	ISO 1133	2,5 – 4,5
Ponto Fusão	°C	DSC	110 – 120
Ponto Amolecimento Vicat	°C	ISO 306	80
Dureza Shore D	----	ISO	32

Tabela 2. 5: Propriedades típicas do filme Ecoflex<sup>®</sup> F BX 7011, com espessura de 50 µm.

<b>Propriedade</b>	<b>Unidade</b>	<b>Teste Padrão</b>	<b>Valor</b>
Transparência	%	ASTM D 1003	82
Tensão Ruptura	N/mm <sup>2</sup>	ISO 527	35/44
Alongamento	%	ISO 527	560/710
Taxa de Permeação ao Oxigênio	Cm <sup>3</sup> /(m <sup>2</sup> * d * bar)	DIN 53380	1400
Taxa de Permeação ao Vapor de água	g/(m <sup>2</sup> * d)	DIN 53122	170

Quando combinado com outros materiais degradáveis de fontes renováveis, o Ecoflex<sup>®</sup> é altamente indicado para embalagens alimentícias. Alimentos cultivados organicamente e produtos premium – incluindo também itens congelados – podem ser fornecidos ao consumidor em embalagens completamente biodegradáveis. A Figura 2. 9 mostra alguns exemplos de aplicação do Ecoflex<sup>®</sup>, retiradas do site da Basf.

Uma cobertura de Ecoflex<sup>®</sup> fornece a resistência ideal à embalagem de amido espumado, reduzindo a sua susceptibilidade a quebra e aumentando a sua resistência à gordura, umidade e variação de temperatura. Os fatores chaves do Ecoflex<sup>®</sup> são a sua resistência à umidade e quebra. Ecoflex<sup>®</sup> tem as qualidades certas para embalagem de alimento: mantém seu frescor, gosto e aroma. Caixas de hambúrguer, bandejas de salgadinhos, embalagem para carne ou fruta, caixas para fast-food – o Ecoflex<sup>®</sup> aumenta o desempenho das bandejas de amido em todas essas aplicações, ao mesmo tempo em que atende às legislações que regulam o contato de embalagens com alimento.

O Ecoflex<sup>®</sup> foi desenvolvido especialmente para a aplicação em filmes flexíveis. Os filmes de Ecoflex<sup>®</sup> são totalmente biodegradáveis e, assim, abrem um Novo horizonte para o descarte de embalagens.

As propriedades dos filmes de Ecoflex<sup>®</sup>, sejam eles monocamadas ou compostos com papel, são muito similares aos de polietileno (PEBD). Essa é uma das maiores vantagens para os produtores, pois os filmes de Ecoflex<sup>®</sup> podem ser fabricados e impressos em equipamentos tradicionais para PE – não exigindo investimentos em novas máquinas. Como o polietileno, o Ecoflex<sup>®</sup> é resistente à água e ao rasgo, flexível, pode ser impresso e soldado. Além disso, o Ecoflex<sup>®</sup> tem uma imensa versatilidade no processamento: pode ser fabricado como filme tipo blow, cast e coextrusão.

Ecoflex<sup>®</sup> – um plástico que criou enormes oportunidades para os produtos feitos a partir de fontes renováveis: as suas propriedades garantem alta resistência à umidade e gordura. Por tudo isso, Ecoflex<sup>®</sup> é imensamente valioso nas bandejas para milho, alface ou morangos e em aplicações como embalagem para fast-food e cobertura de copos de papel. E o meio ambiente agradece: embalagens compostas de Ecoflex<sup>®</sup> e amido ou papel podem ser descartadas como adubo.



Figura 2. 9: Exemplos de aplicação do Ecoflex<sup>®</sup>.

Referência: Site da Basf

## 2.4 - Policaprolactona

A policaprolactona (PCL) é um poliéster alifático, degradável em meio ambiente como rios, águas de lago, efluentes de esgoto, solo e composto.

As propriedades das blendas poliméricas dependem muito da morfologia resultante da interação entre os seus componentes. Assim a seleção dos componentes das blendas se constitui numa tarefa de extrema importância para se obter um produto de qualidade.

Blenda de PCL com polímeros naturais, como as proteínas, celuloses e carboidratos, têm sido particularmente interessantes. Elas consistem em duas fases distintas, cuja interface é ligada fracamente com interação pobres devido a característica

apolar do PCL e polar dos polímeros naturais e muitas proteínas, o que resulta em baixas propriedades físicas. Um terceiro componente (compatibilizante) geralmente é adicionado para aumentar a compatibilidade de uma blenda imiscível, melhorando a adesão interfacial da mesma e, portanto, suas propriedades mecânicas. Bhattacharya et al. (1997) usaram PCL e anidrido maleico como compatibilizante (PCLMA), e observaram que uma pequena quantidade de PCLMA melhorou as propriedades mecânicas da blenda de proteína de soja/PCL e de trigo de glúten/PCL foi por este motivo que usamos anidrido maleico nas formulações deste trabalho.

Matzinos et al. (2002) reportaram que o PCL é um material plástico com alta flexibilidade. O alongamento e a tensão de ruptura de filmes de PCL tem valores maiores que 1100% e 33 MPa, respectivamente. Estes valores são muito altos quando comparados com o alongamento de 500 – 725% e tensão de ruptura de 9,7 – 17,2 MPa, de um material similar, mas não biodegradável, como o polietileno de baixa densidade. Entretanto, como o PCL possui um baixo ponto de fusão (aproximadamente 65°C), torna-se difícil processá-lo pelas técnicas convencionais para materiais termoplásticos. Porém, tais dificuldades de processamento podem ser melhoradas com blendas de PCL e tipos de carboidratos; tais como: amido, trigo, soja e sagu, reduzindo custos e aumentando a biodegradabilidade dos materiais obtidos.

## **2.5 - Fundamentos da Soja**

A proteína de soja isolada (SPI) é uma macromolécula formada por um conjunto de aminoácidos, sendo a glicina o principal componente.

A soja é uma planta leguminosa que está na cadeia alimentar há 5.000 anos e tem sido parte essencial da dieta asiática há muito tempo. Somente no século XIX a soja foi introduzida no Ocidente. Atualmente, muitas formas desses mesmos produtos estão sendo modernizadas para agradar aos consumidores preocupados com a saúde (Site da Nutrisoy).

Os grãos de soja consistem de 30% de carboidrato (do qual 15% são fibras), 18% de óleo (85% não saturado), 14% de umidade e 38% de proteína. É a única leguminosa que contém os nove aminoácidos essenciais na proporção correta para a saúde humana. A proteína de soja é, portanto, classificada como uma proteína completa e de alta qualidade. Seus benefícios nutricionais incluem o fato de serem boas fontes de fósforo, potássio, vitaminas B, zinco, ferro e a vitamina antioxidante E.

A Figura 2. 10 abaixo descreve o processamento dos grãos de soja

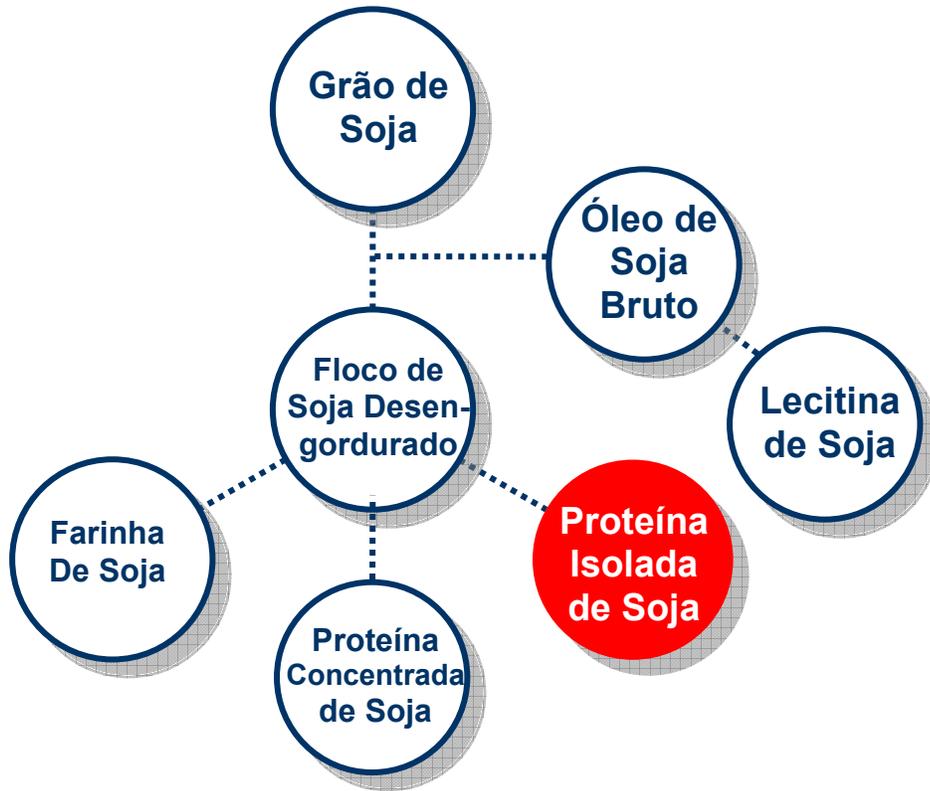


Figura 2. 10: Processamento do grão de soja.

Durante o processamento dos grãos de soja, primeiro eles são limpos, depois condicionados, descascados e transformados em flocos. O passo seguinte é remover o óleo de soja dos flocos. Estes são então secos, criando-se os “flocos de soja desengordurados”. O material desengordurado é a base para as três categorias principais de produtos de proteína de soja: farinhas, proteínas concentradas e proteínas isoladas de soja.

### 2.5.1 - Formas de Proteína de Soja

Os três principais produtos de soja são apresentados abaixo (Site da Nutrisoy):

- 1 *Farinha de soja*: produzida a partir da moagem de flocos de soja descascada e desengordurada. A farinha de soja possui aproximadamente 50% de proteína em peso seco.
- 2 *Proteína Concentrada de Soja*: produzida a partir da soja

descascada e desengordurada através da remoção parcial dos carboidratos. A proteína de soja concentrada mantém a maior parte das fibras originalmente presentes nos grãos de soja e devem conter pelo menos 65% de proteína em peso seco.

- 3 *Proteína Isolada de Soja*: produzida a partir dos flocos de soja, através de um processo que utiliza extração aquosa e aquecimento mínimo. Este produto é praticamente livre de carboidratos e de gordura, tendo 90% de proteína em peso seco.

Dos três componentes citados acima, a proteína de soja (SPI) foi escolhida para as pesquisas deste trabalho. Isto se deve ao fato do Brasil ser um dos maiores produtores de proteína de soja. De acordo com a FAO (Ph (Post harvest) Action News, 2001, FAO), cerca de 160 milhões de toneladas de grão de soja foi produzida em 2000. O líder de produção foi os EUA com 49%, América Latina e Caribe produziram 34%, Ásia 14% e África menos que 1% (Bastioli, 2000).

A tabela 2.6 mostra o aminograma em 100g de proteína.

Tabela 2. 6: Aminograma em 100g de proteína.

<b>AMINOGRAMA</b>	<b>Em 100g da proteína</b>
ALANINA	4,2g
ARGININA	8,0g
ACIDO ÁSPARTICO	12,1g
ACIDO GLUTÂMICO	20,4g
CISTEÍNA	1,4g
GLICINA	4,2g
HISTIDINA	2,7g
ISOLEUCINA	4,3g
LEUCINA	7,8g
LISINA	6,5g
METIONINA	1,4g
FENILALANINA	5,4g
PROLINA	5,3g
SERINA	5,7g
TREONINA	3,6g
TIROSINA	4,1g
TRIPTOFANO	1,0g
VALINA	4,5g

\* Fonte: Nutrisoy

Segundo Nanda et al. (2007) a proteína de soja consiste principalmente de aminoácidos (ácido aspártico e ácido glutâmico), e seus correspondentes de amidas (asparagina e glutamina); de aminoácidos não polares (alanina, valina e leucina); de aminoácido básico (lisina e arginina); de aminoácido polar (glicina) e de aproximadamente 1% de cistina.

A utilização da proteína de soja em formulações poliméricas biodegradáveis e resinas têm como objetivo a solução, ao menos parcial, dos problemas ambientais.

A proteína de soja tem sido considerada recentemente uma alternativa ecológica ao polímero oriundo do petróleo na manufatura de adesivos, plásticos etc. Utilizando estas

proteínas de fonte renovável como resina biodegradável, ajudará aliviar os problemas ambientais e adicionar valor nos produtos agrícolas. Plásticos feitos de proteína de soja têm alta resistência e bom desempenho de degradabilidade; no entanto, a fragilidade e a resistência à água desses plásticos ainda não foram resolvidas, apesar de muitos esforços dos pesquisadores (Aveiros, 2002).

## **2.6 - Plastificantes**

### **2.6.1 - Óleo de Soja**

Segundo Neto et al. (2000), os óleos vegetais são produtos naturais constituídos por uma mistura de ésteres derivados do glicerol (triacilgliceróis ou triglicerídios), cujos ácidos graxos contêm cadeias de 8 a 24 átomos de carbono, com diferentes graus de insaturação. Conforme a espécie de oleaginosa, variações na composição química do óleo vegetal são expressas por variações na relação molar entre os diferentes ácidos graxos presentes na estrutura. Portanto, a análise da composição de ácidos graxos constitui o primeiro procedimento para a avaliação preliminar da qualidade do óleo bruto e/ou de seus produtos de transformação, e isto pode ser obtido através de vários métodos analíticos; tais como: a cromatografia líquida de alta eficiência, a cromatografia em fase gasosa e a espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio.

O Estado do Paraná é o maior produtor de soja do Brasil, sendo responsável por 23% da produção nacional de acordo com a projeção de 7,14 mil toneladas para a safra 98/99. Dada esta disponibilidade, o processamento de alimentos no nível industrial é geralmente realizado com óleo de soja e, em menor extensão, com gordura vegetal hidrogenada e outros tipos de óleos vegetais. O óleo de soja comercial tem uma composição média centrada em cinco ácidos graxos principais: palmítico (15:0), esteárico (18:0), oléico (18:1), linoléico (18:2) e linolênico (18:3), conforme mostra a Tabela 2. 7. Estes ácidos graxos, cuja proporção relativa é mantida constante após a reação de transesterificação, compõem mais de 95% do teor de ácidos graxos do óleo, sendo tal característica relativamente constante para a grande maioria dos óleos comerciais disponíveis no mercado.

Tabela 2. 7: Composição de ácidos graxos do óleo de soja.

**Tabela 1.** Composição de ácidos graxos do óleo de soja.

Nº. de carbonos	Ácidos graxos	Concentração (%)
C12:0	láurico	0,1 (máx.)
C14:0	mirístico	0,2 (máx.)
C16:0	palmitico	9,9 - 12,2
C16:1 (9)	palmitoléico	traços-0,2
C18:0	esteárico	3 - 5,4
C18:1 (9)	oléico	17,7 - 26
C18:2 (9,12)	linoléico	49,7 - 56,9
C18:3 (9,12,15)	linolênico	5,5 - 9,5
C20:0	araquídico	0,2 - 0,5
C20:1 (5)	gadoléico	0,1 - 0,3
C22:0	behênico	0,3 - 0,7
C22:1	erúcico	0,3 (máx.)
C24:0	lignocérico	0,4 (máx.)

Referência: Neto P. R.C et al. (2000).

### 2.6.2 – Óleo de soja epoxidado

O óleo epoxidado que se utilizou neste trabalho, foi o EDENOL<sup>®</sup> D 81 B, com teor de epoxi de 6%, é solúvel em todos os hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos como: benzeno, tolueno, xilol, benzina e petróleo; em cetona; hidrocarbonetos clorados; ésteres, como: acetato de etila, acetato de butila em ésteres ftálicos; ácidos adípico: ácido fosfórico; ácidos graxos etc.(Especificação do fornecedor, Cognis).

O EDENOL<sup>®</sup> D 81 B tem um efeito estabilizante que fixa ácidos em compostos neutros e, por conseqüência, pode estabilizar substâncias que formam ácidos sobre influência do calor e radiação ultravioleta, evitando o desenvolvimento autocatalítico. Melhora a resistência ao calor, luz e intempéries, retardando o envelhecimento, em uma grande quantidade de plásticos, resinas.

O efeito estabilizante do EDENOL<sup>®</sup> D 81 B é uma aplicação de sua capacidade de reação, que não esta limitada a reações com ácidos. É possível se efetuar reações conhecidas pela química das combinações epóxi. Pode-se produzir massas de resinas sintéticas endurecidas, como, por exemplo, reações com ácidos polivalentes, anidridos e aminas, como foi observado neste trabalho (Especificação do EDENOL<sup>®</sup> D 81 B).

### 2.6.3 - Polietilenoglicol (PEG 400)

O polietilenoglicol é o polímero formado a partir do etileno glicol.



Polioxietileno glicol é um líquido incolor e inodoro a temperatura ambiente,

miscível em água e na maioria dos solventes orgânicos, exceto em hidrocarbonetos alifáticos. Solidifica-se como cera mole abaixo de 5°C.

Tabela 2. 8: Propriedades químicas do PEG 400.

	Aparência 25°C	Peso Molecular Médio	Índice Acidez mg KOH/g	Teor Cinzas %	pH	Índice hidroxila mg KOH/g	Água (%)
PEG 400	Liq. Límpido	380 - 420	0,5	0,1	4,5 – 7,5	267-295	1,0

## 2.7 – Anidrido Maleico

O Anidrido maléico (anidrido *cis*-butenediólico, anidrido toxílico, dihidro-2,5-dioxofurano) é um composto orgânico com a fórmula abaixo:

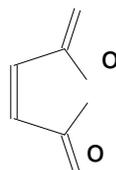


Figura 2. 11: Anidrido maleico

No seu estado puro é um sólido incolor ou branco com um odor acre. As propriedades do anidrido maleico estão na Tabela 2.9, segundo a Wikipédia.

Tabela 2. 9: Propriedades do anidrido maleico.

<b>Propriedades do anidrido maleico</b>	
Fórmula molecular	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Massa molar	98.06 g/mol
Aparência	cristais brancos
Densidade	1.314g/cm <sup>3</sup>
Ponto de fusão	53 °C (226K)
Ponto de ebulição	202 °C (475K)

## 2.8 - Conceitos de miscibilidade e compatibilidade em polímeros

Segundo Campos (2008), apenas a mistura entre dois polímeros não garante a formação de uma blenda polimérica com as propriedades desejadas. Uma das características importantes a ser considerada em uma blenda é a miscibilidade ou grau de interação entre seus componentes, que corresponde ao nível de mistura molecular entre os dois polímeros ou fases constituintes do sistema. A miscibilidade, ou o grau de interação entre as possíveis fases presentes no sistema, determina direta ou indiretamente o comportamento do novo material desenvolvido.

As blendas são miscíveis quando os segmentos moleculares dos componentes poliméricos se misturam intimamente sem que haja qualquer segregação entre as moléculas; ou seja, são homogêneas em escala molecular formando uma única fase bem definida. No caso de blendas completamente imiscíveis há a formação de mais de uma fase, onde nenhuma molécula de uma fase se encontra intimamente ligada à fase vizinha, (Campos, 2008).

Segundo a termodinâmica clássica, existem dois critérios que preferencialmente devem ocorrer simultaneamente para uma mistura ser considerada termodinamicamente miscível. O primeiro está relacionado com a variação da energia livre de Gibbs de mistura ( $\Delta G_m$ ), a qual deve ser menor que zero. Tal variação da energia livre de Gibbs é função das variações de entalpia ( $\Delta H_m$ ) e de entropia ( $\Delta S_m$ ) de mistura, como mostra a Equação, sendo que esta condição permite que a miscibilidade completa entre os componentes ocorra.

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m < 0 \quad (2.2)$$

O segundo critério é dado pela segunda derivada da variação de energia livre de mistura, em relação à fração volumétrica  $\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \Phi^2}$  de um dos componentes ( $\phi_i$ ) que deve ser positiva, como apresentado na equação 2.3. Este critério garante a estabilidade da mistura miscível para a composição estudada, ou seja, para que o estado miscível seja estável termodinamicamente:

$$\left( \frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \Phi^2} \right) > 0 \quad (2.3)$$

Algumas técnicas são utilizadas para estudar a miscibilidade de blendas. Exemplos destas técnicas são as análises térmicas (DSC, DMTA) para determinação de temperaturas de transição, e os métodos espectroscópicos, para a identificação de interações específicas que ocorrem entre os grupos funcionais dos polímeros utilizados na preparação das blendas. No caso da técnica de DSC, a miscibilidade entre dois polímeros no estado amorfo pode ser detectada pela presença de apenas uma transição vítrea ( $T_g$ ) situada entre as  $T_g$ 's dos componentes da mistura, enquanto que a imiscibilidade caracteriza-se pela presença de duas  $T_g$ 's distintas, uma para cada componente. Para o caso de misturas parcialmente miscíveis, estas apresentam valores de  $T_g$  intermediários entre as temperaturas de cada homopolímero, representando uma pequena interação entre os componentes da blenda (Campos, 2008).

## **2.9 - Blendas biodegradáveis**

Ishiaku et al. (2001) estudaram as propriedades mecânicas, morfológicas e biodegradáveis de compostos de poli ( $\epsilon$ -caprolactona/ carboidrato de sagu granulado seco) e poli ( $\epsilon$ -caprolactona /sagu termoplástico não seco - TPSS). O polissacarídeo termoplástico foi extrudado em uma extrusora de dupla rosca, enquanto que o compósito foi misturado em um Haake. Foram estudadas as propriedades de tensão dos materiais e utilizado um espectrômetro UV - visível para monitorar a liberação de polissacarídeo como consequência de sua hidrólise por alfa-glucoamilase. A perda de peso dos compósitos e a liberação de ácido do PCL também foram monitorados na biodegradação. Os compósitos de polissacarídeo sagu/PCL indicaram que a tensão de ruptura e o alongamento diminuem com o aumento da concentração de polissacarídeo (sagu). O PCL/sagu granulado mostrou tensão de ruptura maior que o PCL/sagu termoplástico; isto foi atribuído à plastificação e desestruturação do sagu. A estrutura granular do sagu termoplástico foi destruído em função do amolecimento causado pela plastificação com água e glicerol.

John et al. (1997) estudaram blenda de glúten de trigo misturadas com policaprolactona (PCL) modificada, o conteúdo de glúten foi fixado em 65% e 75% em peso. O PCL foi modificado com 2,5%, em peso de anidrido maleico de modo a incorporar um grupo funcional para interagir com o grupo funcional da proteína. Os resultados indicaram que uma pequena quantidade de PCL modificado com anidrido aumenta as propriedades físicas da blenda, se comparadas com a mistura simples de glúten de trigo e

PCL puro. Também foi verificado que os parâmetros de processamento (pressão, torque e energia) das blendas foram significativamente aumentados com o PCL modificado com anidrido. Similarmente, as propriedades também são asseguradas pela adição de PCL modificado. As propriedades das blendas contendo 65% a 75% de glúten são comparáveis com as de PCL puro, embora a porcentagem de alongamento seja drasticamente reduzida. A viscosidade da blenda que contém PCL modificado foi significativamente maior que as blendas que contém misturas simples. Este estudo também mostrou que 100% das blendas reutilizadas apresentaram as mesmas propriedades que a blendas virgens, indicando a possibilidade de reuso destes materiais.

Zhong et al. (2001) fizeram um estudo muito interessante com blendas de proteína de soja contendo 10, 20, 30, 40 e 50% de policaprolactona (SPI/PCL), sem ou com adição de 0,5, 1, 2 e 5% de metileno-difenil- diisocianato (MDI), preparadas usando uma intensa mistura à 160°C por 10 minutos, sendo posteriormente moldadas para os devidos testes. Os autores notaram que MDI reage com SPI e PCL e age como compatibilizante da blenda SPI/PCL.

As propriedades térmicas e morfológicas da blenda mudam com o aumento do PCL e concentração de MDI. Incorporação de PCL diminui o módulo de Young e tensão de ruptura da blenda, enquanto aumenta o alongamento e melhora a rigidez e resistência a água dos plásticos de SPI. Por fim, foi verificado que a resistência das blendas à água melhorou significativamente pela adição do MDI na blenda. Esse resultado é bastante interessante, pois um dos problemas de se trabalhar com formulações biodegradáveis é o teor de umidade que elas apresentam, o que pode acelerar sua biodegradação antes do tempo desejado.

## **2.10 - Biodegradação**

A **Biodegradação** envolve a quebra de ligações poliméricas associadas a ação de enzimas, organismos vivos, e/ou a secreção de seus produtos. O processo é enormemente afetado pelas quantidades e tipos de micro-organismos disponíveis e suas atividades microbianas, as quais são sensíveis à temperatura, umidade, pH, razão C/N, e a quantidade de oxigênio disponível. O processo pode ocorrer fora das células (exobiodegradação) ou dentro delas (endobiodegradação), ou eventualmente através de uma combinação destes dois mecanismos (Hemjindas et. al., 2007).

O estabelecimento de padrões no campo dos PADs (Polímeros Ambientalmente Degradáveis) é relativamente novo. O primeiro teste prático padrão para biodegradabilidade e compostabilidade de produtos plásticos foi estabelecido pela Sociedade Americana de Testes e Materiais (American Society for Testing and Materials - ASTM) em 1999, embora antes dela (1992-1997) vários padrões práticos para testes de biodegradação de compostos orgânicos em meio aquoso tinham sido ensaiados pela Organização Internacional de Padronização (the International Organization for Standardization- ISO). Algumas Instituições, de nível nacional e internacional, estão profundamente envolvidas no processo de desenvolvimento e/ou adoção destes padrões para PADs como mostrado na Tabela 2.9.

Tabela 2. 10: Organizações responsáveis pelo desenvolvimento de padrões para os PADs

<b>Organização e Comitê Técnico</b>	<b>País</b>	<b>Numero de Padrões</b>	<b>Natureza da adoção</b>
Sociedade Americana para Testes e Materiais ASTM D20.96 ( <a href="http://www.iso.org">http://www.iso.org</a> )	EUA	26	Voluntária
Organização Internacional para Padronização. ISO TC61/SC5 ISO TC61/SC6 ( <a href="http://www.astm.org">http://www.astm.org</a> )	Internacional	23 5	Voluntária
Comitê Europeu para Padronização CEN TC261 ( <a href="http://www.cenorm.be">http://www.cenorm.be</a> )	União Europeia	8	Legislativa*

\*Deve ser convertida em Norma Nacional pelos países da comunidade europeia.

Eldsaeter et al. (1999), descreveram a biodegradação de regiões amorfas e cristalinas dos filmes de policaprolactona. A erosão da superfície do filme de PCL, em tratamentos anaeróbios e na presença de *Aspergillus fumigatus* foi comparada com hidrólise química (23 e 50°C). Amostras biodegradáveis mostraram ranhuras arranjadas em paralelo, e as amostras expostas ao meio ambiente abiótico não mostraram mudança na superfície. Diferenças na micro-flora juntamente com a morfologia inicial da amostra resultaram em diferentes mecanismos de erosão. A degradação preferencial, nas partes amorfas, produziu frações de baixa massa molar com comprimentos correspondendo a 1, 2 ou várias vezes a espessura de lamela de cristal.

Gattin et al. (2001) descreveram sobre a biodegradação de um filme polimérico co-extrudado de amido /ácido láctico em diferentes situações. O filme co-extrudado foi

produzido com uma camada de poli(ácido lático) plastificado com poli(etileno glicol) (A) e outra camada de amido misturado com glicerol (B), formando um filme sanduíche do tipo A/B/A. Este arranjo diminuiu a sensibilidade do amido à água e melhorou as propriedades mecânicas do filme. Eles também estudaram vários métodos baseados na respirometria, para estudar a biodegradabilidade do filme co-extrudado, ou seja, em meio líquido (ASTM D-5209-92), meio de compostagem (ASTM D-5338-92). Foi observada a seguinte classificação do grau médio de degradação: líquido > compostagem > sólido inerte.

A porcentagem de mineralização - ou o conteúdo de carbono do polímero convertido pelo micro-organismo para biomassa, água, dióxido de carbono (aeróbio) ou CH<sub>4</sub> (anaeróbio) - mínima requerida para um material ser considerado biodegradável (60%) foi verificada para os filmes estudados, os quais tiveram mineralização acima de 60% (Gattin et al., 2001).

A denitrificação microbiana de águas residuais usando policaprolactone (PCL) biodegradável foi mostrada por Y. Honda, Z. Osawa et al. (2002). O nitrogênio em água residual pode ser efetivamente removido por PCL, ou seja, mais que 70% do total de nitrogênio foram removidos após média de 10 semanas. A degradação do PCL é linear com o tempo e a perda de peso foi de 44% depois de 10 semanas. A espessura da placa de PCL diminuiu, mas manteve a forma original. O filme microbiano foi formado na superfície da placa e saturado a 1mm. Medidas de peso molecular, infravermelho e UV confirmaram a biodegradação do PCL ocorrida na superfície.

### 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

O fluxograma do processo utilizado para as composições estudadas e as respectivas caracterizações:

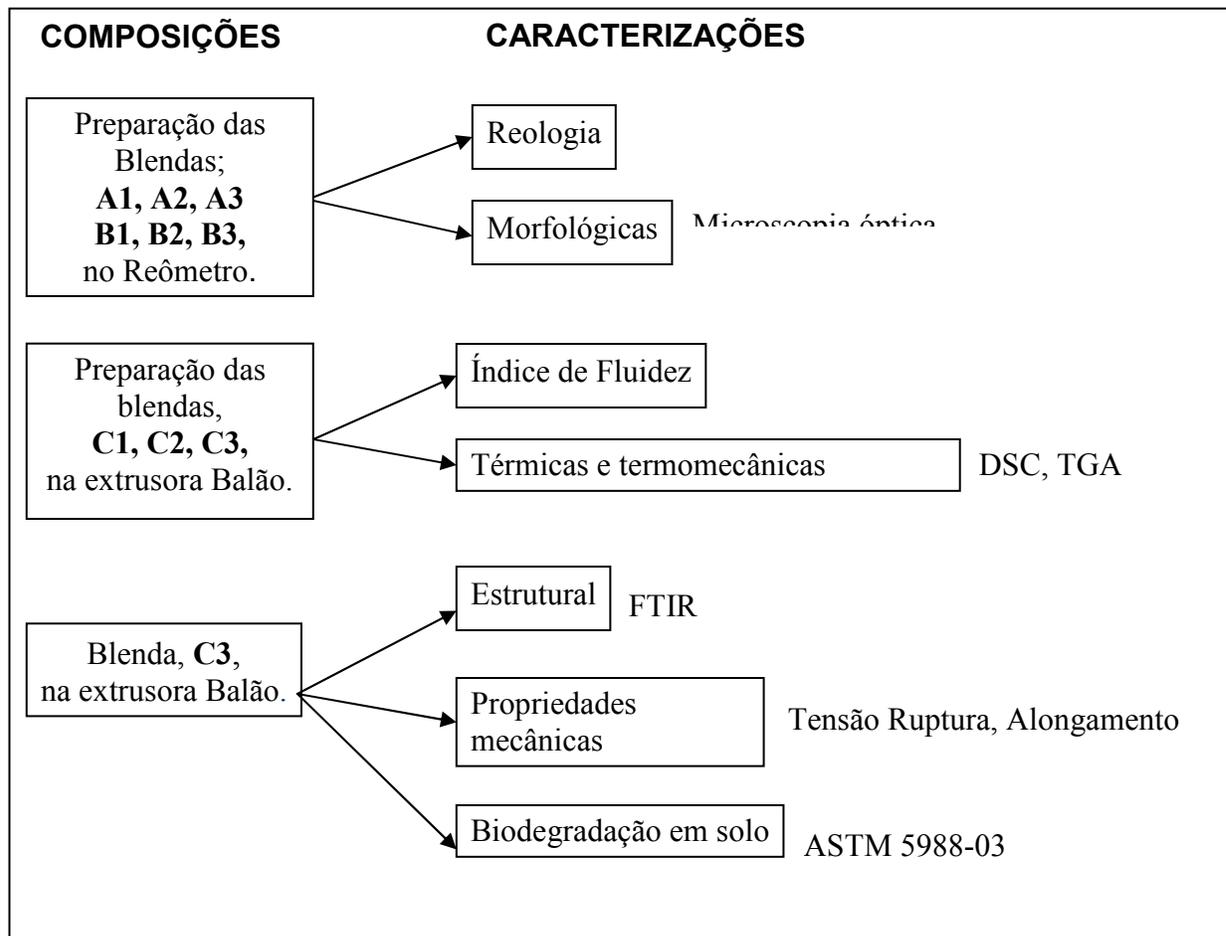


Figura 3. 1: Fluxograma do processo utilizado neste trabalho, com as composições estudadas e as respectivas caracterizações.

#### 3.1 - Materiais

Ecoflex<sup>®</sup> F BX 7011, poliéster biodegradável para filme compostável, foi doado pela Basf. Esta resina compreende um copoliéster alifático-aromático, baseado nos monômeros 1,4 – butanodiol, ácido adípico e ácido tereftálico.

Ecoflex<sup>®</sup> F BX 7011 tem propriedades similares ao polietileno de baixa densidade, porque possui alto peso molecular e uma longa cadeia ramificada.

A proteína de soja isolada (SPI) foi fornecida pela Nutrisoy, onde a soja é produzida com soja não Transgênica, apresentando 92g de proteína em 100g do produto,

isenta de gorduras e carboidratos, rica em Isoflavonas.

O óleo de soja epoxidado usado neste projeto foi doado pela Cognis.

Já o PEG 400 foi doado pela 3M do Brasil.

O Anidrido maléico (anidrido *cis*-butenedióico, anidrido toxílico, dihidro-2,5-dioxofurano) foi comprado da Basf.

### 3.2 - Processamentos das Blendas

Misturas de Ecoflex<sup>®</sup>/SPI na proporção de 1/1 e 3/1 respectivamente, com adição de 0%, 1% e 2% de anidrido maleico, foram misturados no reômetro da marca Haake, tipo Rheomix 600, com rotor Roller Blades, nas condições de processo de 50 rpm e temperaturas  $T_1 = 115^\circ\text{C}$ ,  $T_2 = 115^\circ\text{C}$  e  $T_3 = 140^\circ\text{C}$  durante 10 minutos.

O volume da cuba do Haake tem  $69\text{cm}^3$  e foi preenchida com 75% do volume da cuba.

Foram feitos ensaios preliminares de formulações de plásticos variando a quantidade de polímero, proteína de soja isolada (SPI) e anidrido maleico, conforme mostra a tabela abaixo:

Tabela 3. 1: Quantidade em partes das formulações A com óleo de soja.

Experiências	Ecoflex <sup>®</sup>	SPI	Óleo Soja	Anidrido Maleico %
A1	50	50	10	2
A2	50	50	10	0
A3	75	25	10	1

Em função dos resultados obtidos com as formulações A, colocou-se PEG 400, com grupo funcional OH, para melhorar a interação entre os componentes da blenda. As experiências com PEG 400 foram feitas nas mesmas proporções e condições de processo das formulações A.

Tabela 3. 2: Quantidade em partes das formulações B com PEG.

Experiências	Ecoflex <sup>®</sup>	SPI	PEG 400	Anidrido Maleico %
B1	50	50	10	2
B2	50	50	10	0
B3	75	25	10	1

Foram feitos mais uma batelada de experiências reduzindo a quantidade de óleo pela metade e focando na formulação 03, apenas variando os tipos de plastificantes, conforme mostra a Tabela 3.3.

Tabela 3. 3: Quantidade em partes das formulações C.

Experiências	Ecoflex <sup>®</sup>	SPI	Óleo de Soja	PEG 400	Óleo Soja epoxidado	Anidrido Maleico %
C1	75	25	5	---	---	1
C2	75	25	---	5	---	1
C3	75	25	---	---	5	1

As amostras foram prensadas na prensa hidrostática da marca PrenMar, com 150kgf/cm<sup>2</sup>, a temperatura de 120°C por 2 minutos e resfriamento controlado antes de remove-las do molde para realização dos ensaios de caracterização térmica, mecânica, morfológicas e de biodegradabilidade.

A formulação C3 foi aglutinada por 3 minutos com rotação de 1800 rpm e esta mistura foi fundida na Drais e depois prensada na prensa Mecanoplast, modelo Allen Bradley a 120°C durante 2 minutos com pressão de 150Kgf/cm<sup>2</sup> e extrudado na extrusora balão, marca AX Plástico. As zonas de temperatura foram Z<sub>1</sub>=125°C, Z<sub>2</sub>=135°C e Z<sub>3</sub>=150°C com rotação de 25 rpm.

### 3.3 - Caracterização

#### 3.3.1 – Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC)

As propriedades térmicas dos polímeros puros, SPI e Ecoflex<sup>®</sup>, e das formulações C1, C2 e C3 foram medidas com calorímetro diferencial de varredura (DSC) modelo Q100 da TA Instruments. Todas as medidas foram conduzidas sobre atmosfera de nitrogênio. Todas as amostras foram aquecidas de -100°C até 200°C, e depois resfriadas e aquecidas novamente de -100°C até 200°C a 10°C/min. Todos os dados reportados foram obtidos do primeiro aquecimento.

#### 3.3.2 – Análise termogravimétrica (TGA)

O comportamento térmico dos materiais puros, SPI e Ecoflex<sup>®</sup>, e das formulações C1, C2 e C3, foram analisados em uma termobalança TGA 500 da TA Instruments, entre

25 e 1000 °C, a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min, sob fluxo constante de nitrogênio.

### **3.3.3 – Caracterização química por Infravermelho (FTIR)**

A caracterização estrutural dos materiais; SPI, Ecoflex<sup>®</sup>, óleo epoxidado e da formulação C3 foram efetuadas através do FTIR, utilizando um espectrômetro Thermo Nicolet, modelo Nexus 470. As amostras foram analisadas de 4000 a 600 cm<sup>-1</sup>, com resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e acumulação de 120-184 varreduras.

### **3.3.4 – Medida de índice de Fluidez**

A medida do índice de fluidez do Ecoflex<sup>®</sup> e das formulações C1, C2 e C3 foram efetuadas no aparelho DSM nas condições sugeridas para o polietileno segundo a norma ASTM D-1238, com o seguinte procedimento: preenchimento do polímero ou da blenda no barril do Plastômero de Extrusão à 190°C; após esse preenchimento, coloca-se a haste e o peso normalizado, sendo que ambos fornecem a massa total de 2160g, aguarda-se o escoamento do material até que a haste atinja a região recomendada para os cortes; em seguida, utiliza-se o tempo de 5 segundos para efetuar os cortes. Os resultados de cada medida foi obtido da média de 6 cortes.

### **3.3.5 – Caracterização mecânica e morfológica**

Propriedades mecânicas do filme de Ecoflex<sup>®</sup> e da formulação C3 foram medidas usando a Kratos de acordo com ASTM D-638. As amostras foram pré-condicionadas a 21°C - 27 °C e 45 - 60% de umidade relativa, por 24 horas, e testadas na velocidade de 300mm/min.

A superfície do filme de Ecoflex<sup>®</sup> e das formulações A1, A2, A3, B1, B2 e B3 foram observadas usando um Microscópio óptico, modelo Motic MLC-150C, do laboratório da 3M do Brasil Ltda.

A superfície e a fratura do filme de Ecoflex<sup>®</sup> e da formulação C3 foram observadas usando um Microscópio eletrônica de varredura (MEV), modelo LEO 440i com voltagem de 15 kV e corrente de 120mA, do laboratório de uso comum (LUC) da FEQ/UNICAMP.

As amostras foram cobertas com finas camadas de ouro de 92 A antes da

observação.

### **3.3.6 – Ensaios para avaliação da biodegradabilidade**

Para determinar a biodegradabilidade do plástico estudado neste trabalho foi seguido o Método de teste padrão (ASTM D 5988-03) Determinação da biodegradação aeróbica em solo de materiais plásticos ou resíduos de materiais plásticos depois da compostagem. Este procedimento tem sido desenvolvido para permitir a determinação da taxa e grau de biodegradabilidade aeróbica de materiais plásticos sintéticos (incluindo aditivos na formulação que sejam biodegradáveis) em contato com o solo e compostos maduro, sob condições de laboratório.

Este método é designado para taxa de biodegradabilidade de materiais plásticos em relação ao padrão em meio ambiente aeróbico. Este teste também é indicado para ser aplicado em todos os materiais plásticos que não são inibidores de bactéria e fungo presente no solo e no composto. Em seu estudo de biodegradação da blenda de policaprolactona e amido modificado em meios sólidos e líquidos, Mariani (2005) usou esta mesma metodologia.

Este teste mede a quantidade de dióxido de carbono envolvido pelos micro-organismos como função do tempo, e assegurando o grau de biodegradabilidade.

A produção de CO<sub>2</sub> medida para o material, expressada como fração da medida ou conteúdo de carbono calculado, é reportada em relação ao tempo, o qual o grau de biodegradabilidade é assegurado.

#### **3.3.6.1– Determinação da umidade do solo**

Para o ensaio de respirometria foi utilizado um solo agrícola, coletado em Mogi das Cruzes-SP.

O solo foi seco por 72 horas, a temperatura ambiente (23°C), e peneirado a 2,0 mm. A determinação da umidade do solo foi feita com 5g de solo úmido, colocado em estufa a 105°C, por 24 horas. A umidade foi calculada pela diferença da massa da amostra úmida e amostra seca:

$$\text{Umidade (\%)} = (M_u - M_s) / M_s \times 100 \quad (3.1)$$

Sendo:

Mu = massa de solo úmido;

Ms = massa de solo seco.

### **3.3.6.2– Determinação da capacidade de retenção máxima de água (método do funil)**

A capacidade de retenção máxima de água (CR) representa a umidade do solo na qual a drenagem interna praticamente cessa.

A determinação da CR foi feita em um funil contendo papel filtro quantitativo na parte superior, com 30g de solo úmido, e adicionado 30 mL de água deionizada. Após o escoamento total da água, cerca de 4 horas, dez gramas de solo úmido foram pesados e colocados em estufa 105°C, por 24 horas. O cálculo da porcentagem de retenção máxima foi feito segundo as equações abaixo:

$$QC_{100} = (0,6 \times CR) - U\% \quad (3.2)$$

Onde:

CR(%) = Capacidade de retenção máxima de água;

Mu = massa de solo úmido;

Ms = massa de solo seco;

QC<sub>100</sub> = Quantidade de água necessária para corrigir 100g de solo;

U (%) = Umidade original do solo.

A norma ASTM D 5988 – 03, utilizada no teste de biodegradação aeróbica de plástico no solo requer que a umidade do mesmo seja corrigida para 60% da CR, mantendo suas características originais, e padronizando para a mesma umidade todas as amostras.

### **3.3.6.3– Método da respirometria**

Porções de 100g de solo foram pesadas e incubadas em frascos de vidro com tampas vedantes. Os filmes foram pesados, esterilizados e enterrados nas porções de solo. Para cada filme foram feitas três repetições. Três frascos, contendo apenas os solos, foram utilizados como branco e três frascos contendo o solo e celulose nitrocristalina, como controle positivo.

A cada frasco foram adicionados 16,0 mL de água deionizada, para que a umidade estivesse a 60% da capacidade de retenção.

Adicionaram-se 20,0 mL de hidróxido de sódio 0,5N em béqueres de 50mL, os quais foram colocados dentro dos frascos com os solos e os respectivos filmes. Após incubação a 28°C, por período de três dias, os frascos foram abertos e o dióxido de carbono, capturado pela solução de NaOH 0,5N, foi precipitado com 1,0 mL de solução saturada de Cloreto de Bário. Esta solução foi posteriormente titulada com HCl 0,5 N, usando-se 1 gota de fenolftaleína como indicador.

Após sete dias de incubação, um béquer de 50 mL, contendo água destilada, foi colocado em cada frasco com a finalidade de manter a umidade.

A leitura da quantidade de dióxido de carbono liberada foi realizada de três em três dias, durante 180 dias.

### **3.3.6.4– Determinação da mineralização**

#### **Quantidade de C por peso de amostra**

Os filmes de Ecoflex<sup>®</sup>, de Ecoflex<sup>®</sup>/SPI foram submetidos à análises elementar, Perkin Elmer – Series II 2400, para determinação da quantidade de carbono presente (mg/100mg de amostra). Essa análise foi realizada pela FEQ (Faculdade de Engenharia Química da Unicamp).

#### **Cálculo da quantidade de dióxido de carbono teórico produzido:**



Considerando a equação 3.3, nota-se pela estequiometria que,12g C produzem 44g CO<sub>2</sub>, assim:

$$Mt CO_2 \text{ (mg)} = (44 \times Y)/12 \quad (3.4)$$

Sendo:

Mt CO<sub>2</sub> = Massa de dióxido de carbono teórico

Y = Quantidade de carbono (mg) da amostra.

**Cálculo da quantidade, em peso, de dióxido de carbono real produzido, através da seguinte equação:**

$$M_{pCO_2} \text{ (mg)} = (V_{cn} - V_{am}) \times 22 \times 0,5 \quad (3.5)$$

Onde:

$M_{pCO_2}$  = Massa de dióxido de carbono produzido (mg);

$V_{cn}$  = Volume de HCl 0,5 N utilizado na titulação do frasco controle negativo;

$V_{am}$  = Volume de HCl 0,5 N utilizado na titulação do frasco contendo amostra;

22 = Equivalente grama do  $CO_2$

0,5 = Normalidade do HCl

**Cálculo da quantidade de carbono transformado em  $CO_2$  (em % mineralização):**

$$\text{Mineralização (\%)} = (M_{pCO_2}/M_{tCO_2}) \times 100 \quad (3.6)$$

Onde:

$M_{pCO_2}$  = Massa de dióxido de carbono produzido (mg);

$M_{tCO_2}$  = Massa de dióxido de carbono teórico (mg).

## 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho foram preparadas blendas de Ecoflex®/SPI com óleo de soja, utilizado como plastificante, e anidrido maleico como compatibilizante, em várias proporções. No caso da blenda Ecoflex®/SPI/plastificante/anidrido maleico na proporção 75/25/10/1 respectivamente, foi testado como plastificante, além do óleo de soja, o PEG 400 e óleo de soja epoxidado. Para analisar as propriedades físicas dos filmes obtidos, foram feitos os testes de tensão de ruptura, alongamento, índice de fluidez. A estrutura molecular do material foi caracterizada por FTIR e as propriedades térmicas e morfológicas foram estudadas utilizando-se técnicas como DSC, TGA e MEV dos filmes. O estudo de biodegradabilidade do material foi feito seguindo a norma ASTM D 5988-03.

Os processamentos das misturas de Ecoflex®/SPI na proporção de 1/1 e 3/1 respectivamente, conforme mostra a Tabela 3.1 e Tabela 3.2, em reômetro de torque foram investigadas para verificar a ocorrência de reações químicas entre os componentes que pudessem modificar a viscosidade do sistema. O acompanhamento do torque e da temperatura durante o processamento revelou a ocorrência de possíveis reações entre os componentes da mistura devido ao aumento do torque e conseqüentemente da viscosidade das misturas.

A figura 4.1 mostra o gráfico de torque e temperatura versus tempo do polímero puro, Ecoflex®, e das formulações A1, A2 e A3, que estão descritas na Tabela 3.1.

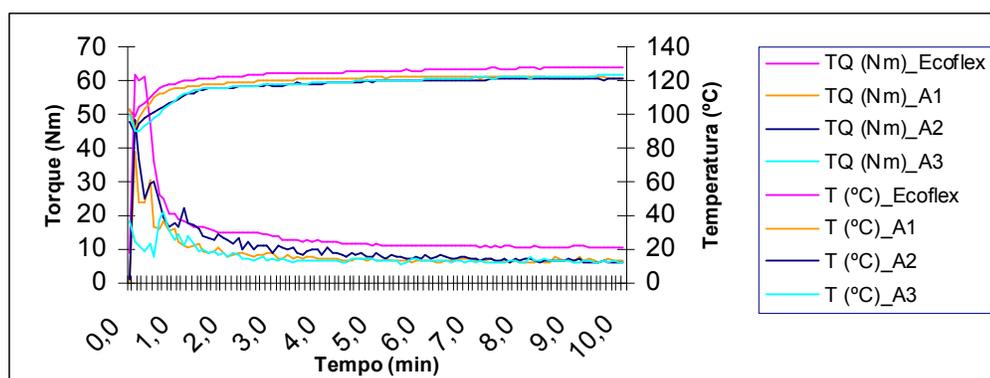


Figura 4. 1: Gráfico de torque e temperatura versus tempo do polímero puro, Ecoflex®, e das formulações A1, A2 e A3.

A Figura 4. 1 mostra que a viscosidade das formulações A1, A2 e A3 se estabilizam em valores menores de torque quando comparado com o polímero o Ecoflex®,

dentro da escala de tempo deste experimento, conforme mostra a Tabela 4. 1.

Tabela 4. 1: Curva de torque do polímero puro, Ecoflex<sup>®</sup>, e das blendas (formulações A1, A2 e A3) em função do tempo.

Tempo (min)	Torque (Nm)			
	Ecoflex <sup>®</sup>	A1	A2	A3
2	14,69	8,00	12,77	8,00
4	12,46	7,00	10,69	6,69
6	11,23	6,54	8,15	6,84
8	10,77	6,08	6,92	5,92
10	10,61	6,46	5,92	6,15

Para um mesmo tempo, os valores de torque das misturas são menores que o do polímero puro sugerindo que não houve reação entre os componentes da mistura.

A formulação A2, sem anidrido maleico foi a que forneceu os maiores valores de torque, para um mesmo tempo, quando comparada com as demais blendas; porém, a viscosidade se estabilizou no mesmo patamar das formulações A1 e A3.

Estudo feito por Liu et al. (2005), os quais modificaram a proteína de soja (SPI) com anidrido maleico (MA) para formar a proteína funcionalizada (MPSI) e torná-la quimicamente mais compatível com o sistema estudado por eles, mostraram que o MA foi inserido na SPI via ligações de amida e de éster. Eles mostraram que a reação entre MA e grupamento amino da SPI foi mais rápido que a formação de ligações de éster, ou seja, a reação entre MA e grupos hidroxil da SPI. Estas reações foram identificadas através da técnica de ressonância magnética nuclear (NMR) comparando os espectros de SPI modificada em meio alcalino, SPI modificada com anidrido maleico, ácido N-malilaminocaproic, amido modificado com MA e amido.

A Figura 4. 2 mostra as reações propostas na modificação da SPI com MA, segundo Liu et al. (2005).

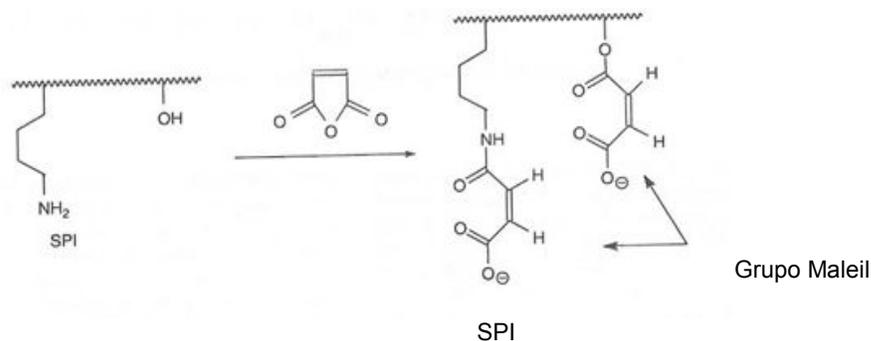
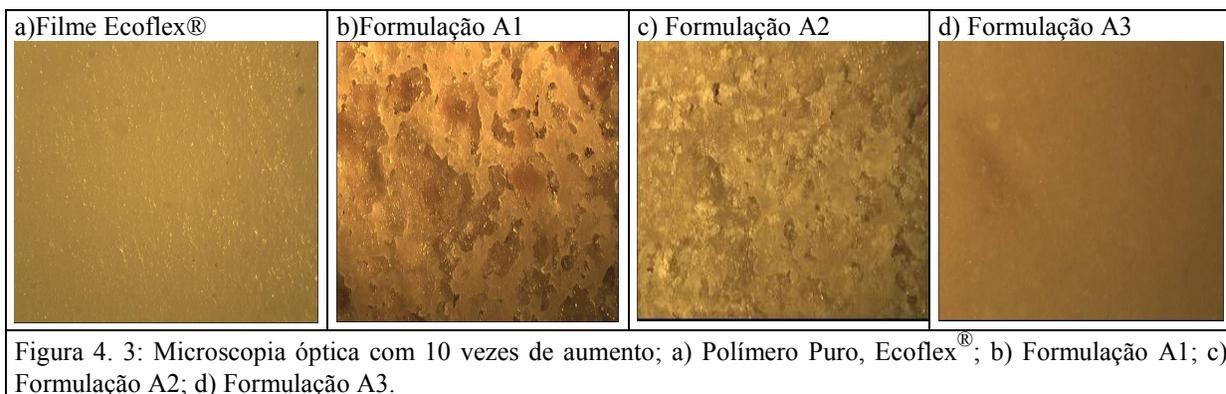


Figura 4. 2: Reação proposta na modificação da proteína de soja (SPI) com anidrido maleico (MA) para obtenção de proteína modificada (MSPI) [Liu et al., 2005].

Ainda, Liu et al. (2005) observaram que 5% em peso de MA em relação a massa de SPI, foi suficiente para reagir com a maioria dos grupos amino da SPI. Depois que os grupos amino foram consumidos, o excesso de MA reagiu com grupos hidroxil da SPI. Neste trabalho não foi observado comportamento diferente de torque em relação ao tempo nas formulações A1 e A2 que se diferem apenas pela presença de MA na formulação A1. Algumas colocações foram feitas para explicar a ausência de reação da SPI com o MA, como a baixa concentração de MA e a competição entre a SPI e o poliéster pelo MA.

A formulação que apresentou uma morfologia mais homogênea da superfície foi a A3, conforme mostraram as fotografias da Figura 4. 3, obtidas por MO (microscopia óptica), para os filmes de Ecoflex<sup>®</sup> e das formulações A1, A2 e A3.



As formulações A1 e A2 não ficaram homogêneas, como se nota pela separação das fases entre Ecoflex<sup>®</sup> e os grânulos de SPI que não se incorporam na formulação. Por sua vez, a formulação A3 mostrou uma melhor compatibilidade entre Ecoflex<sup>®</sup> e SPI, pois não se observou formação de grânulos, ou seja, obteve-se um filme bem homogêneo, similar ao Ecoflex<sup>®</sup>. Isto se deve ao fato de a formulação A3 ter maior quantidade de

Ecoflex<sup>®</sup> na blenda.

Os processamentos das misturas, em reômetro de torque, de Ecoflex<sup>®</sup>/SPI na proporção de 1/1 e 3/1 respectivamente, foram repetidos, porém foi trocado o plastificante óleo de soja pelo PEG 400. Isso foi feito para se introduzir grupamentos funcionais OH que poderiam, em princípio, auxiliar na reação entre os componentes da mistura, conforme mostra Tabela 3. 2.

A Figura 4. 4 mostra o gráfico de torque versus tempo do polímero puro, Ecoflex<sup>®</sup>, e das formulações B1, B2 e B3, as quais continham plastificante PEG 400 no lugar de óleo de soja.

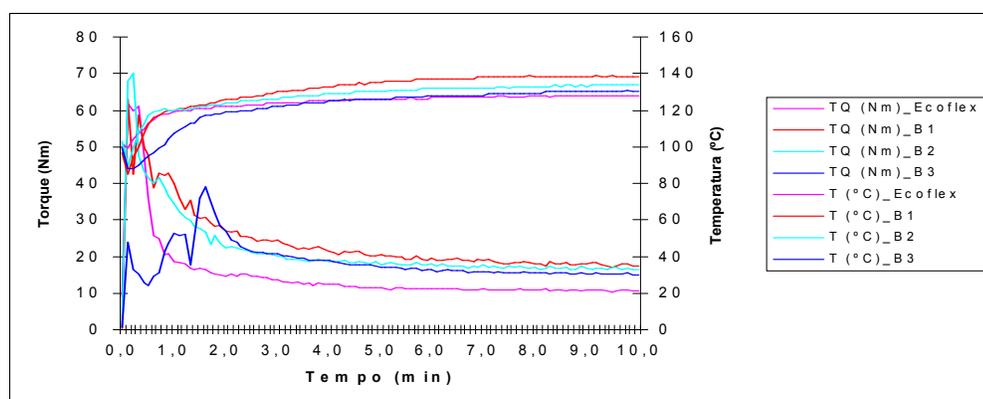


Figura 4. 4: Gráfico de torque e temperatura versus tempo do polímero puro, Ecoflex<sup>®</sup>, e formulações B1, B2 e B3.

A Figura 4. 4 e a Tabela 4. 2 mostram que as viscosidades das formulações B1, B2 e B3 se estabilizam em valores maiores de torque, quando comparadas com o polímero puro, ao contrário do observado para as formulações A, dentro da escala de tempo deste experimento.

Tabela 4. 2: Curva de torque do polímero puro, Ecoflex<sup>®</sup>, e das blendas, B1, B2 e B3 em função do tempo.

Tempo (min)	Torque (Nm)			
	Polímero Puro	B1	B2	B3
2	14,69	26,90	22,44	26,90
4	12,46	21,36	18,75	18,90
6	11,23	19,60	17,83	16,30
8	10,77	18,06	17,06	15,44
10	10,61	17,37	16,52	14,91

Os dados de reometria de torque sugerem reatividades entre os grupamentos hidroxilas do PEG com os grupamentos amino da proteína de soja e/ou com o grupamento carbonila, proveniente do Ecoflex<sup>®</sup> ou do anidrido maleico. No caso das formulações com óleo de soja, a viscosidade foi menor, sugerindo ausência de reatividade entre este óleo e as demais substâncias da blenda. Uma das possíveis reações que deve ter ocorrido entre o PEG e os demais componentes das blendas B (SPI, Ecoflex<sup>®</sup> ou MA) são ilustradas na Figura 4. 5.

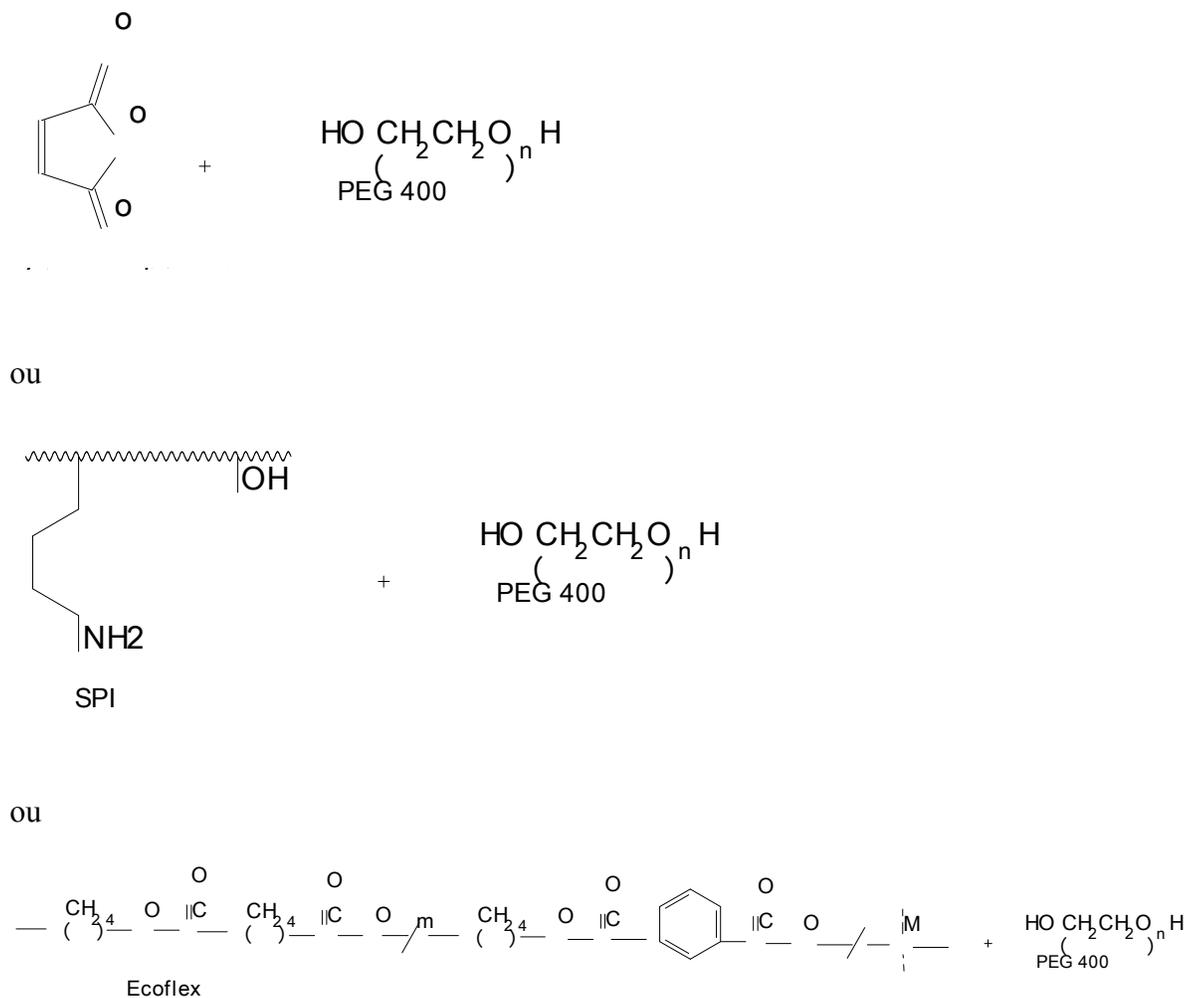
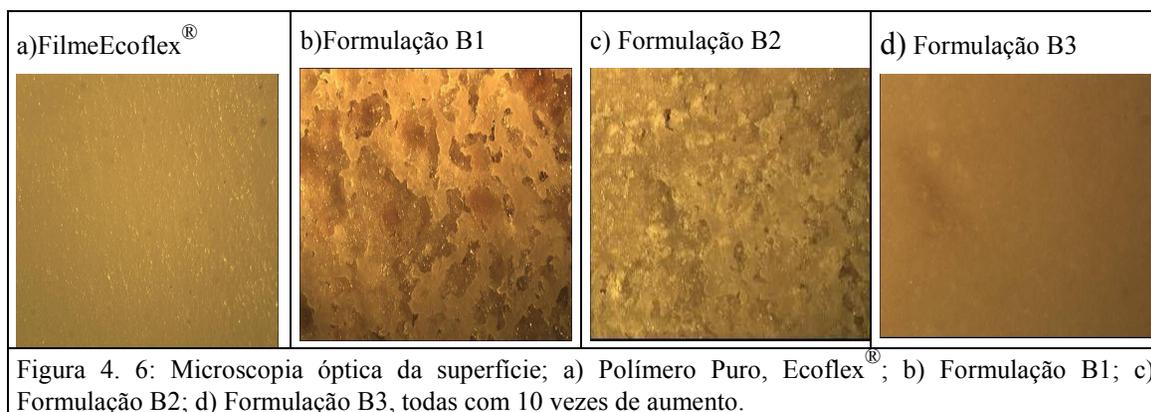


Figura 4. 5: Supostas reações que ocorrem entre os componentes das formulações B, com óleo polietilenoglicol (PEG).

A Figura 4. 6 mostra as micrografias ópticas dos filmes; Ecoflex<sup>®</sup>, e das formulações B1, B2 e B3, registradas para análise morfológica das blendas e do polímero puro.



Aparentemente, pela análise de superfície, as formulações B1 e B2 não ficaram homogêneas, notando-se a separação do Ecoflex<sup>®</sup> e SPI que não se incorporaram na matriz polimérica por apresentarem maior quantidade de SPI na composição em relação à formulação B3.

Choi et. al. (2004) também observaram, através da técnica de MEV, que o aumento do conteúdo de proteína de soja na blenda de PCL/SPI aumenta a formação de aglomerados com a ocorrência da queda da coalescência.

A formulação B3 mostra maior uniformidade do filme, motivo pelo qual foi escolhida para ser feito um estudo mais abrangente. Tal resultado confirma o observado na formulação A3, com óleo de soja, onde a formulação com menor quantidade de proteína de soja não apresentou formação de aglomerados.

#### 4.1 - Estudos de diferentes tipos de plastificante

Como foi observada a migração para a superfície dos filmes, de ambos óleos utilizados (soja e o PEG), decidiu-se diminuir a quantidade destes componentes pela metade, visando também a economia de matéria-prima.

Para um estudo mais abrangente do comportamento do plastificante nas composições foi adicionado ao estudo o óleo de soja epoxidado, pois acreditava-se que o grupamento funcional epóxi fosse eficiente para promover reações entre os componentes da mistura.

A Tabela 4. 3 mostra as formulações C1, C2 e C3, as quais diferem apenas nos tipos de plastificantes, ou seja, óleo de soja, PEG 400 e óleo de soja epoxidado.

Tabela 4. 3: Quantidade em partes das formulações C com os diferentes plastificantes.

Composições	Ecoflex®	SPI	Óleo de Soja	PEG 400	Óleo Soja epoxidado	Anidrido Maleico %
C1	75	25	5	---	---	1
C2	75	25	---	5	---	1
C3	75	25	---	---	5	1

A Figura 4. 7 mostra os gráficos de torque versus tempo, obtidos para as formulações da tabela 4.3.

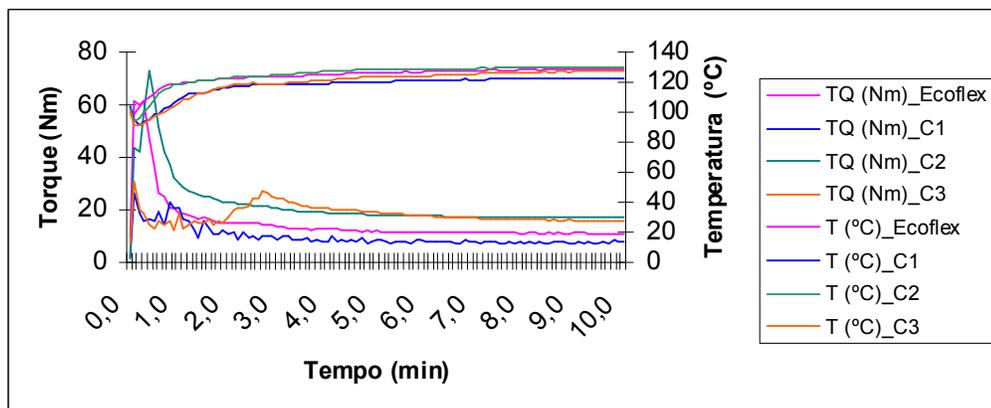


Figura 4. 7: Gráfico de torque e temperatura versus tempo do polímero puro, Ecoflex®, e das formulações C1, C2 e C3.

Como a única diferença entre as formulações C1, C2 e C3 é o tipo óleo pode-se sugerir que os grupamentos funcionais do PEG e do óleo de soja epoxidado, mostrados na Figura 4.8, apresentam uma reatividade com os grupamentos hidroxila e amina da proteína de soja, com o grupamento carbonila do anidrido maleico ou a carbonila do éster do Ecoflex® comprovada pelo aumento de torque das formulações C2 e C3 observado na Figura 4. 7. A formulação com o óleo de soja (C1) apresentou menor viscosidade, mostrando que não há reatividade entre este óleo e as demais substâncias da blenda.

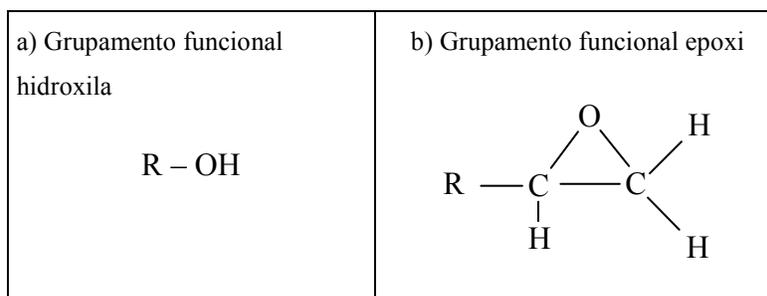


Figura 4. 8: Grupamentos funcionais; a) Grupamento hidroxila do PEG, b) Grupamento epóxi do óleo de soja epoxidado.

As supostas reações dos componentes da formulação C2, que contém PEG 400, foram descritas na Figura 4. 5, enquanto que para a composição C3, que contém óleo de soja epoxidado, as possíveis reações estão na Figura 4. 9.

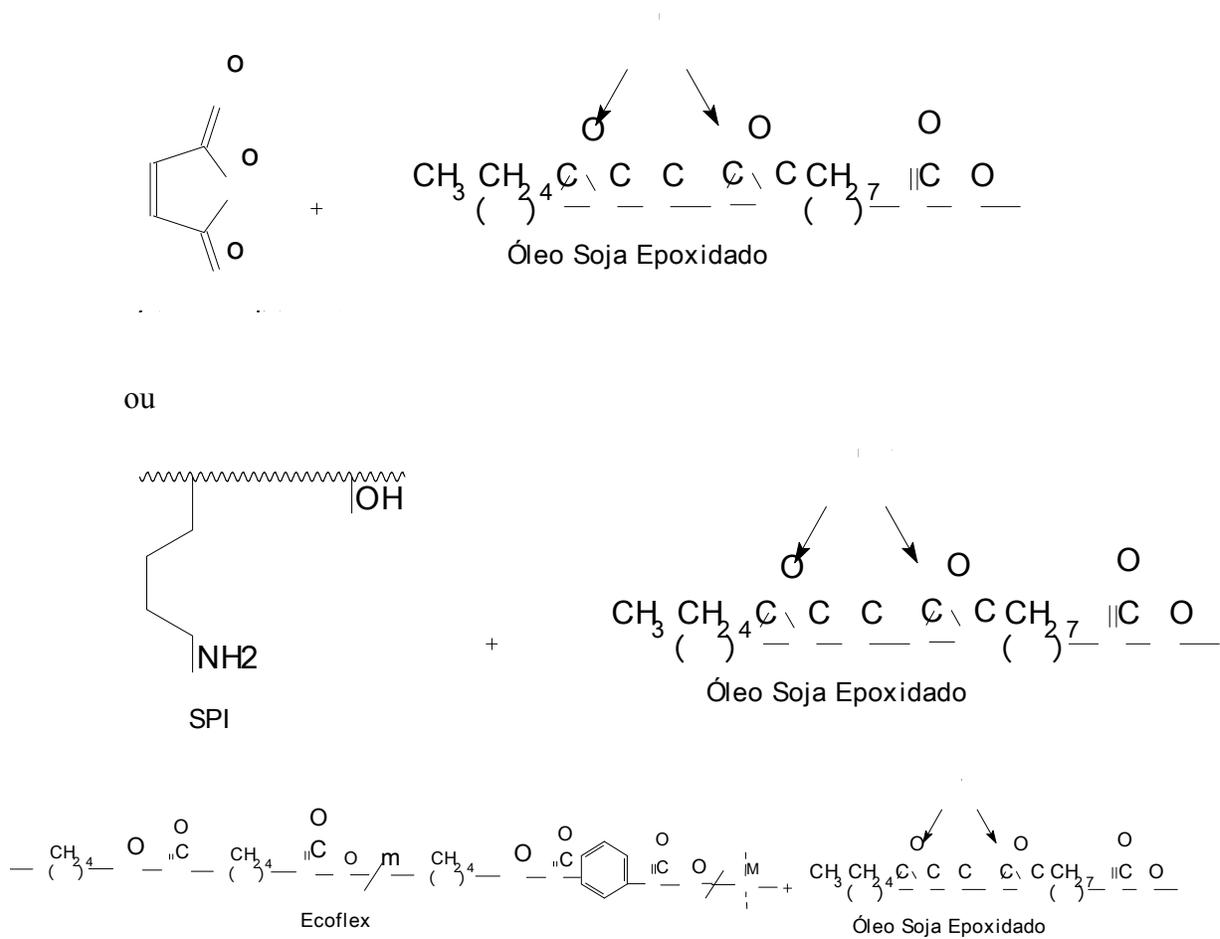
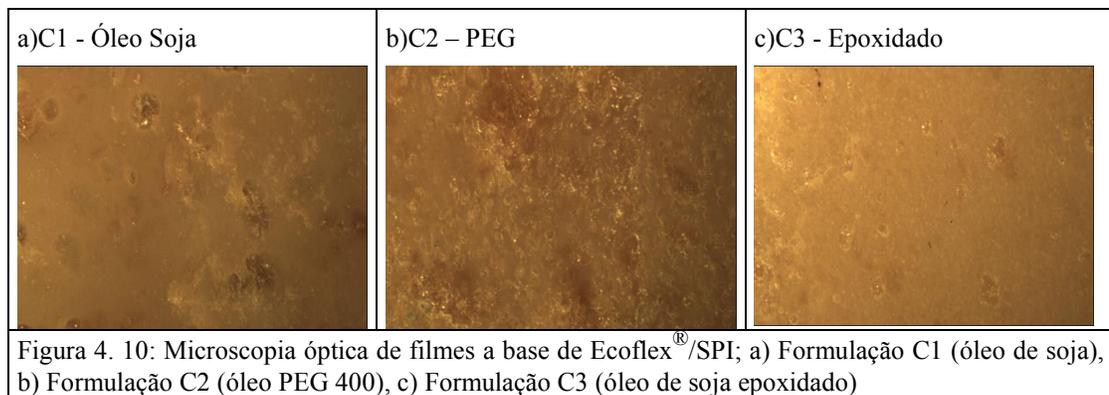


Figura 4. 9: Supostas reações que ocorrem entre os componentes da formulação C3, com óleo epoxidado.

Foram feitas micrografias no microscópio óptico para se observar a homogeneidade de filmes de Ecoflex<sup>®</sup>/SPI, conforme mostra a Figura 4. 10.



Devido a melhor morfologia da superfície da formulação C3, com óleo epoxidado,

esta foi escolhida para ser extrudada para obtenção de filme.

## 4.2 - Infravermelho

Foram registrados os espectros de FTIR dos materiais puros e do filme biodegradável, formulação C3, conforme mostra a

Figura 4. 11, com a intenção de verificar se houve alteração na estrutura molecular da blenda em relação aos componentes puros:

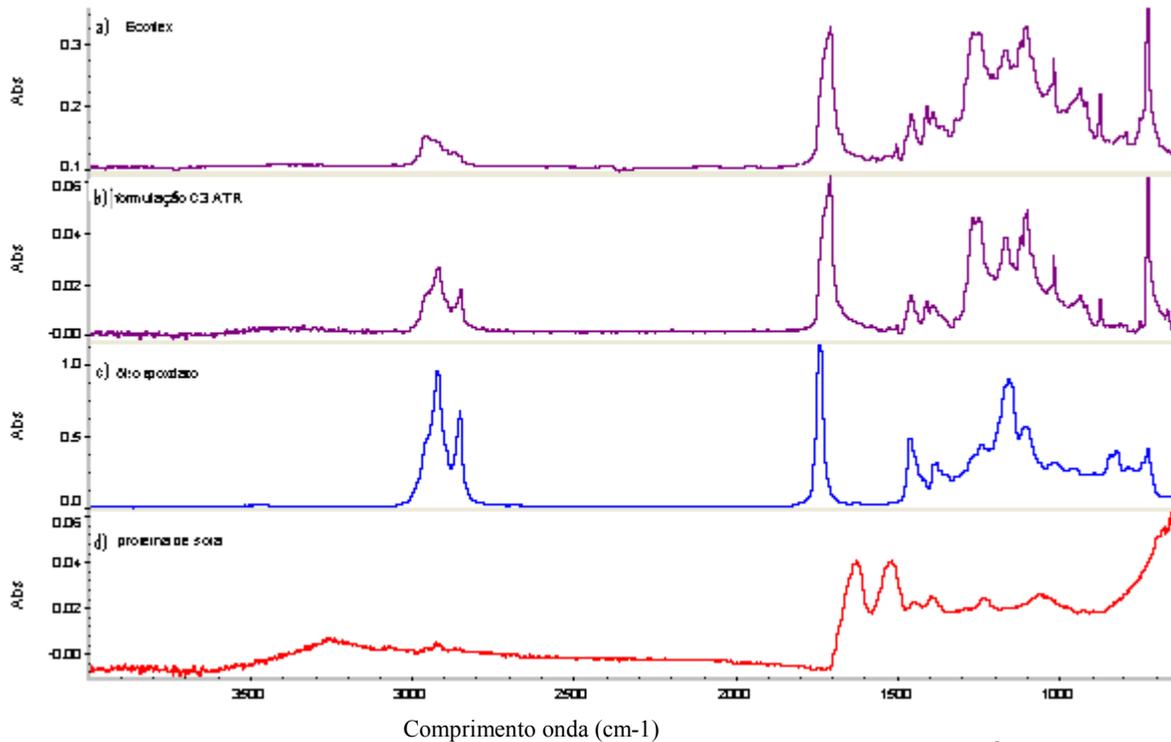


Figura 4. 11: Espectros de absorção de infravermelho para os materiais; a) Ecoflex<sup>®</sup>, b) Formulação C3, c) Óleo epoxidado e d) Proteína de soja.

Para a proteína de soja pode-se observar a presença da banda  $\nu$  N-H e  $\delta$  N-H na região de  $\sim 3262$ ,  $\sim 1630$  e  $1524$  cm<sup>-1</sup>. Porém estas bandas praticamente somem no espectro da formulação C3, o que é um forte indício de que os grupamentos N-H da proteína reagiram com o grupamento carbonila do Ecoflex<sup>®</sup> e/ou com o grupamento epoxi do óleo epoxidado, conforme ilustrado na

Figura 4. 11 e no esquema de reação abaixo.

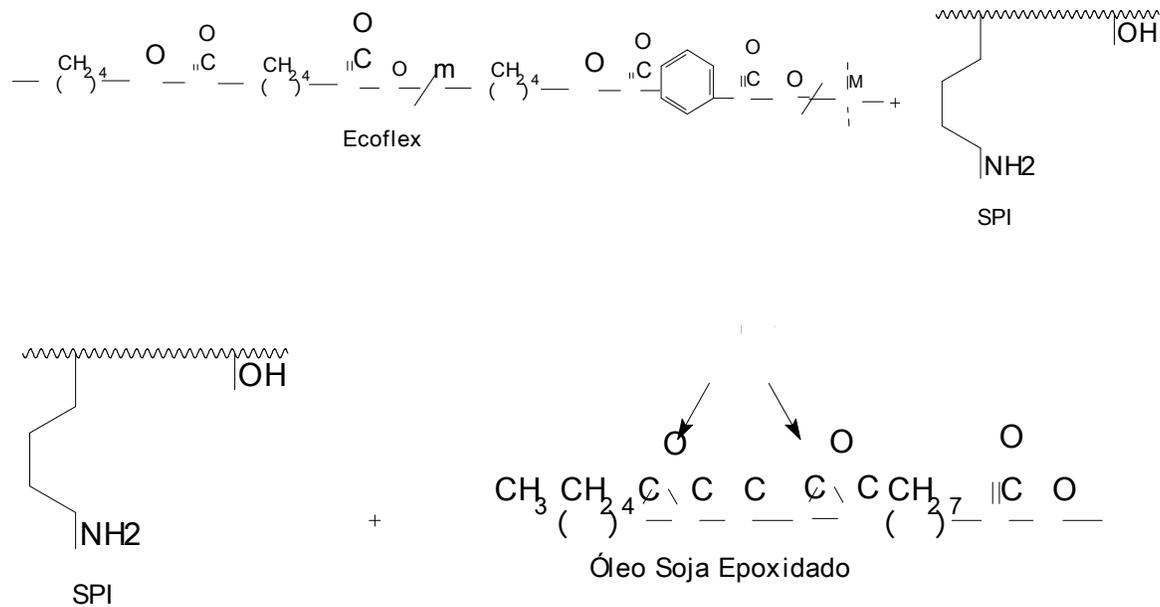


Figura 4. 12: Supostas reações entre o grupamento N-H da SPI e o grupamento carbonila do Ecoflex<sup>®</sup> e/ou do grupamento epóxi do óleo epoxidado.

As atribuições dos principais bandas de absorção observadas nos espectros de infravermelho dos materiais puros e do filme (formulação C3) encontram-se na Tabela 4. 4.

Tabela 4. 4: Identificação das principais bandas de absorção dos espectros de infravermelho para os materiais: Ecoflex<sup>®</sup>, óleo epoxidado, SPI e a formulação C3.

Ecoflex <sup>®</sup>	Formulação C3 (ATR)	Óleo epoxidado	Proteína de soja	Atribuição <sup>ref</sup>
			3262	v N-H
2954	2961	---		v <sub>as</sub> C-H (CH <sub>3</sub> )
	2919	2923	2931	v <sub>as</sub> C-H (CH <sub>2</sub> )
	--			v <sub>s</sub> C-H (CH <sub>3</sub> )
	2847	2851	2851	v <sub>s</sub> C-H (CH <sub>2</sub> )
1703	1710	1741		v C=O
--	--	--	1630	δ N-H
--	--	--	1524	δ N-H
1455	1458	1459	1452	δ C-H
1414; 1383	1414; 1380	1383	1402	δ C-H
1265;1250	1265;1250			v <sub>as</sub> C-O-C (éster)
		1250		v <sub>s</sub> anel epóxi
1163	1163	1150		v <sub>s</sub> C-O-C (éter; éster)
	1098		1064	v <sub>s</sub> C-O-C (éster)
1102	1106	1106		C-O
1018	1014	--		C-O
938	935	--		δ benzeno
874	874	--		δ benzeno
--	--	828		v <sub>as</sub> anel epóxi
720	722	725		δ CH <sub>2</sub>

Referência: Nakanishi K. (1925), “Infrared absorption spectroscopy”

Kijchavengkul et al. (2007) mediram o conteúdo de gel de um poliéster aromático (butileno adipato – co- tereftalato) usando FTIR e DSC. Segundo eles, as bandas de absorção no infravermelho próximas de 3000 cm<sup>-1</sup> representam estiramento da ligação C-H nas porções alifáticas e aromáticas; em cerca de 1710 cm<sup>-1</sup> representam grupamentos carbonila (C=O) da ligação ester; a banda em 1267 cm<sup>-1</sup> representa C-O na ligação ester;

enquanto que a banda  $720\text{ cm}^{-1}$  representa quatro ou mais grupos de metilenos adjacentes ( $-\text{CH}_2-$ ). Picos de deformação dos benzenos substituídos são localizados entre  $700$  e  $900\text{ cm}^{-1}$ .

Nanda et al. (2007) estudaram a degradação térmica de plástico biodegradável de proteína de soja isolada modificada com uréia. Segundo os autores, a proteína de soja possui grupos reativos como  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OH}$  e  $-\text{SH}$  os quais são suscetíveis a reações de reticulação (crosslinking). Os mesmos autores também mostraram o espectro de FTIR onde foram observadas as bandas de absorção relativas ao estiramento  $\text{C}=\text{O}$  em  $1625\text{ cm}^{-1}$  (amina), deformação  $\text{N}-\text{H}$  em  $1520\text{ cm}^{-1}$  (amina) e deformação  $\text{C}-\text{H}$  em  $1446\text{ cm}^{-1}$ . A banda de absorção em  $1230\text{ cm}^{-1}$  foi atribuída ao estiramento  $\text{C}-\text{N}$  e deformação  $\text{N}-\text{H}$ , enquanto que banda observada em  $3271\text{ cm}^{-1}$  foi atribuída aos grupos de ligação  $\text{O}-\text{H}$  e  $\text{N}-\text{H}$ . Os grupamentos  $\text{O}-\text{H}$  e  $\text{N}-\text{H}$  na SPI e o  $\text{O}-\text{H}$  na água absorvida são certamente capazes de formar ligações de hidrogênio inter e intramoleculares, com o  $\text{C}=\text{O}$  do aminoácido na estrutura da proteína. O estiramento  $\text{C}-\text{H}$  dos grupamentos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  da estrutura saturada foram também observados em torno de  $2926\text{ cm}^{-1}$  por Nanda et al. (2007).

Esta diferença entre o espectro do termoplástico, Ecoflex<sup>®</sup>, com o do filme pode ser explicado pela reação dos grupamentos funcionais da proteína de soja com os grupamentos do óleo epoxidado, como mostrado na Figura 4.12.

O grupo funcional epóxi, do óleo epoxidado, pode reagir com o aminoácido da proteína de soja causando o aparecimento das bandas no espectro, na região de  $3000$  a  $3500\text{ cm}^{-1}$ .

A ordem decrescente de reatividade da funcionalidade epóxi com outros grupos funcionais co-reativos são, segundo Orr et al. (2001):



### 4.3 - Propriedades mecânicas

Foram feitos testes de tensão de ruptura e alongamento do filme com o polímero puro, Ecoflex<sup>®</sup>, e com filmes da formulação C3, a qual mostrou morfologia homogênea, sugerindo a possível compatibilidade de seus componentes.

A Tabela 4. 5 mostra os resultados da média de 10 testes, onde calculou-se a tensão de ruptura e alongamento para o filme com Ecoflex<sup>®</sup> e para a formulação C3, considerando a espessura dos filmes de 0,11mm.

Tabela 4. 5: Resultados de tensão de ruptura e alongamento para o Ecoflex<sup>®</sup> e para a formulação C3.

Amostras	Tensão Ruptura (MPa)	Alongamento (%)
Filme – Ecoflex <sup>®</sup>	36 ± 4	778 ± 45
Filme – Formulação C3	13 ± 1,4	576 ± 35
PEBD	9,7 – 17,2	500 - 725

Como pode ser observado, a presença da SPI diminuiu a tensão de ruptura do filme, porém o mesmo apresentou um valor de 13 MPa, que pode ser considerado muito elevado se comparado com o polietileno de baixa densidade (PEBD), que tem valores de alongamento de 500 – 725% e tensão de ruptura de 9,7 – 17,2 MPa (Matzinos et al. 2002).

Matzinos et al. (2002) também observaram a queda das propriedades mecânicas do filme feito com blenda de PCL e amido comparado com o filme de PCL puro. O alongamento e a tensão de ruptura de filmes de PCL puro forneceram valores maiores que 1100% e 33 MPa, respectivamente. Estes valores são muito altos quando comparados com o polietileno de baixa densidade, que tem valores de alongamento de 500 – 725% e tensão de ruptura de 9,7 – 17,2 MPa. Eles observaram que a tensão de ruptura e o alongamento diminuíram com o aumento da quantidade de amido na blenda com PCL. A diminuição significativa das propriedades mecânicas da blenda com 50% em peso do conteúdo de amido está, segundo eles, aparentemente associada com o aumento do tamanho de partícula da blenda devido à coalescência.

A queda das propriedades mecânicas com a adição de SPI pode ser explicada pela falta de adesão entre o Ecoflex<sup>®</sup> com a SPI observada na morfologia do filme devido a

pobreza de interação interfacial, de acordo com o MEV da figura 4.19. Vale ressaltar que a proteína de soja tem aminoácidos que podem reagir com os grupos epóxi do óleo de soja epoxidado, conforme foi observado no gráfico de reometria e no FTIR, mas essa interação não é grande o suficiente para garantir boas propriedades mecânicas ao material. Entretanto, o material em estudo pode ser futuramente melhorado em suas propriedades mecânicas se aditivado com compostos reforçantes.

Segundo Choi et. al (2004) a adição de proteína de soja em policaprolactona (PCL) diminuiu a tensão de ruptura linearmente. Os autores acreditam que essa diminuição esta associada a interferência da interação intermolecular do PCL pela SPI.

#### 4.4 - Índice de Fluidez

A Tabela 4. 6 mostra os resultados de testes do índice de fluidez das amostras C1, C2 e C3, o qual foi realizado para se observar a processabilidade do material.

Tabela 4. 6: Valores de índice de fluidez das formulações C1, C2, C3 e do Ecoflex<sup>®</sup>.

Amostras	Índice de Fluidez (g/10min)
Formulação C1	11,08 ± 0,3
Formulação C2	10,46 ± 0,1
Formulação C3	12,57 ± 0,2
Ecoflex <sup>®</sup>	2,7 – 4,9

O índice de fluidez das formulações C1, C2 e C3 aumentaram em relação ao polímero Ecoflex<sup>®</sup>, facilitando o escoamento. Acredita-se que este aumento de fluidez das blendas é devido a presença dos óleos nas formulações, os quais atuam como lubrificantes, além de plastificantes ou pela perda da estrutura terciária da SPI, apesar do TGA, Figura 4.15, mostrar que a proteína não degrada na temperatura do teste.

Segundo Sperling (1932), a função do plastificante é promover flexibilidade, diminuindo a viscosidade do material fundido, a Tg e o módulo.

## 4.5 - Propriedades Térmicas

### 4.5.1 - Calorimetria Diferencial de Varredura – DSC

Para a análise dos parâmetros térmicos das matérias-primas e das blendas foi feito DSC dos mesmos. Para obtenção dos valores de Tg das composições foi considerado o primeiro aquecimento, pois a SPI degrada com a temperatura e só é possível observar transição no primeiro aquecimento.

A Tabela 4. 7 mostra um resumo dos valores de Tg, Tm, referentes ao primeiro aquecimento, do Ecoflex<sup>®</sup>, da SPI e das formulações C1, C2 e C3.

Tabela 4. 7: Valores de Tm e Tg do Ecoflex<sup>®</sup>, e das formulações C1, C2 e C3.

<b>Composição</b>	<b>Tm (°C)</b>	<b>Tg (°C)</b>
Ecoflex <sup>®</sup>	123	-27 / +50
SPI	115	+60
Formulação C1	123	-29 / +45
Formulação C2	123	-31 / +44
Formulação C3	116	-35 / +47

Nas formulações C1, C2 e C3 observa-se a existência de duas Tg, que são intermediárias entre a SPI e do Ecoflex<sup>®</sup>, conforme mostra a figura 4.13.

Os resultados da Tabela 4. 7 sugerem que os plastificantes usados nas blendas facilitam a mobilidade das cadeias causando a diminuição no valor da Tg. Segundo Sperling (1932), a função do plastificante é promover flexibilidade, diminuindo a viscosidade do material fundido, a Tg e o módulo.

A Figura 4.13 mostra as curvas do DSC, do Ecoflex<sup>®</sup> puro e das formulações C1, C2 e C3 referentes ao primeiro aquecimento.

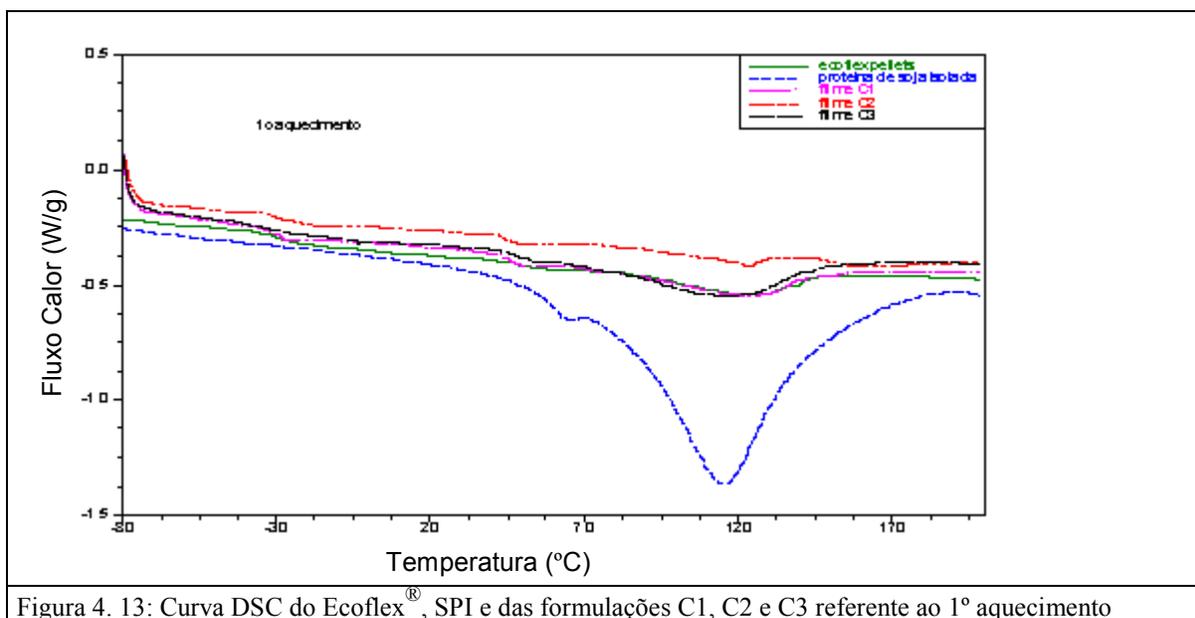


Figura 4. 13: Curva DSC do Ecoflex<sup>®</sup>, SPI e das formulações C1, C2 e C3 referente ao 1º aquecimento

As curvas térmicas das formulações mostram claramente que os valores de Tg são ligeiramente inferiores em relação aos componentes puros, Ecoflex<sup>®</sup> e da SPI.

Zhang et al (2000), investigaram a extrusão de folhas de soja e os efeitos dos plastificantes como água, glicerol e metil glucosídeo sobre as propriedades mecânicas e dinâmicas de plástico de proteína de soja. Segundo os autores, a Tg das folhas citada, com uma faixa de umidade da SPI entre 26 a 2,8% e 30 partes de glicerol, variam de aproximadamente -7 a 50°C. De acordo com as curvas de TGA obtidas, figura 4.15, a quantidade de umidade da SPI usada neste trabalho esta em torno de 8% e o valor da sua Tg foi de 60°C.

Zhang et al (2000), também afirmaram que a Tg da proteína de soja diminui com o aumento da concentração de glicerol. Os autores explicam que o plastificante glicerol reduz as interações entre as moléculas de proteína e aumenta a flexibilidade, a elasticidade e processabilidade dos plásticos de proteína de soja. Relembrando, neste trabalho foram usados como plastificantes o óleo de soja, o PEG e o óleo epoxidado, sendo também observado a diminuição das Tg em relação aos polímeros puros.

Segundo a literatura, há polímeros que apresentam miscibilidade parcial entre si. Quando isso acontece, suas blendas apresentam transições vítreas mais próximas entre si, quando comparadas ao polímero puro. Assim, quanto maior a miscibilidade dos componentes, maior será a aproximação de suas Tgs. No caso deste trabalho, não se pode

estimar algum grau de miscibilidade entre os componentes das blendas, uma vez que as Tgs obtidas aqui por DSC não deixam isso evidente. Entretanto, por análise de DMA seria possível verificar através da segunda derivada das curvas obtidas, alguma possível aproximação deste parâmetro. É esperado que a aproximação entre as Tgs dos polímeros seja tão maior quanto mais favoráveis forem as interações entre os componentes.

A suposição de miscibilidade entre os componentes das blendas aqui estudadas esta sendo feita com base nos dados de FTIR e reometria de torque, já comentados anteriormente. Para nosso caso, o DSC não foi efetivo para evidenciar a presença e o grau de miscibilidade das blendas, porém forneceu dados térmicos importantes.

#### 4.5.2 - Termogravimetria – TGA

Na Figura 4.14 e Figura 4.15 encontram-se as curvas termogravimétricas obtidas para os materiais puros.

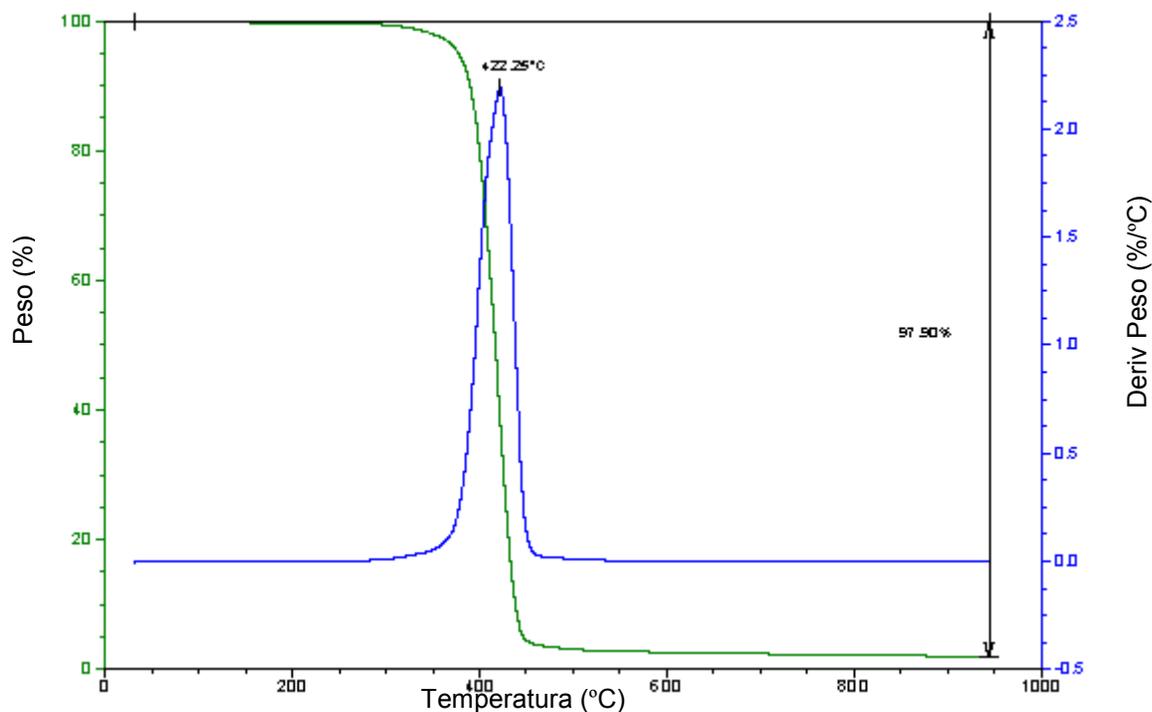


Figura 4. 14: Curva termogravimétrica do polímero Ecoflex<sup>®</sup>.

Como mostra a Figura 4.14, o polímero Ecoflex<sup>®</sup> é termicamente estável até a temperatura de aproximadamente 300°C. O início do processo de degradação térmica inicia-se logo após 300°C e termina em torno 450°C com a decomposição de 97,5% do peso do polímero.

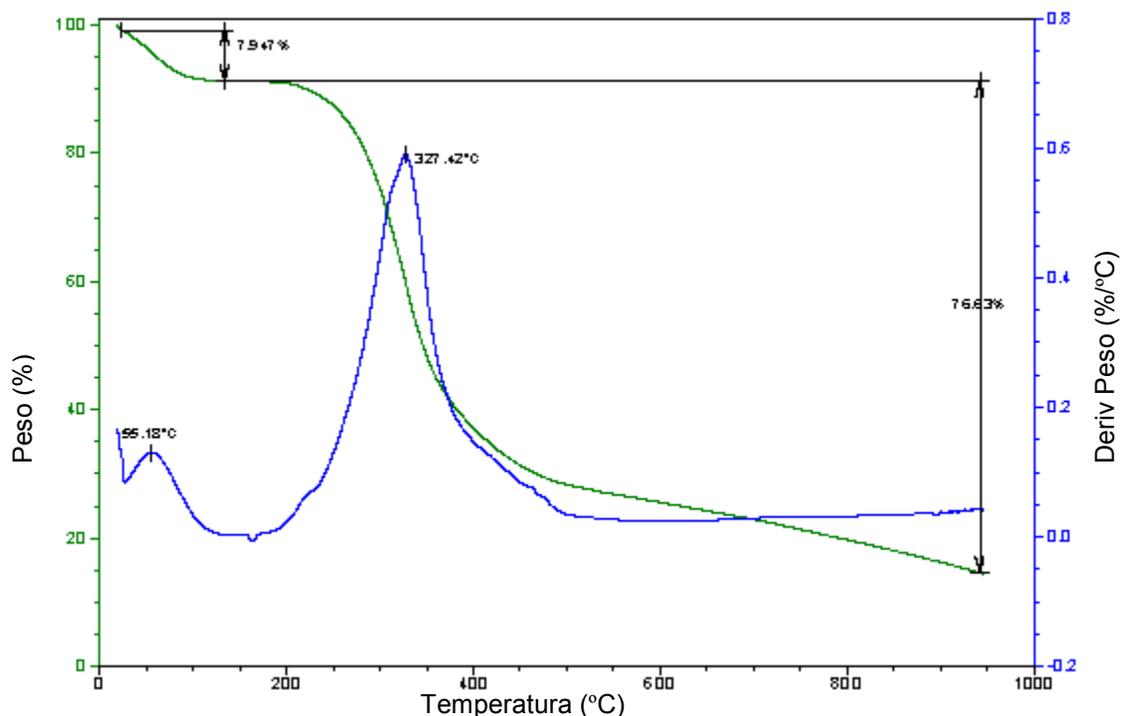


Figura 4. 15: Curva termogravimétrica da proteína de soja.

Na figura 4.15 pode-se observar que em torno de 55 °C ocorre a perda de uma das substâncias que compõe a proteína de soja e o início da degradação da proteína em torno de 200 °C. A maior variação mássica ocorre em torno de 327 °C ocorre a maior variação mássica, degradando termicamente 76,63% da proteína de soja.

Nanda et al. (2007) analisaram a degradação térmica do filme biodegradável de SPI modificada com uréia e seus resultados foram similares ao observados neste trabalho. Eles notaram uma primeira perda de peso próximo de 110°C, atribuída a eliminação de água absorvida pela proteína. A segunda perda de massa que eles detectaram foi atribuída à queima de 60% de resíduos de fenilalanina e 80% de resíduo de tirosina, enquanto que a terceira quebra ocorre entre 250 – 360°C e foi atribuída ao rompimento das ligações S-S, O-N e O-O presentes na cadeia protéica. A quarta quebra entre 360 – 800°C correspondeu a completa decomposição da molécula da proteína formando vários gases como: CO, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S e outros gases

A Figura 4.16 mostra o TGA das formulações C1, C2 e C3.

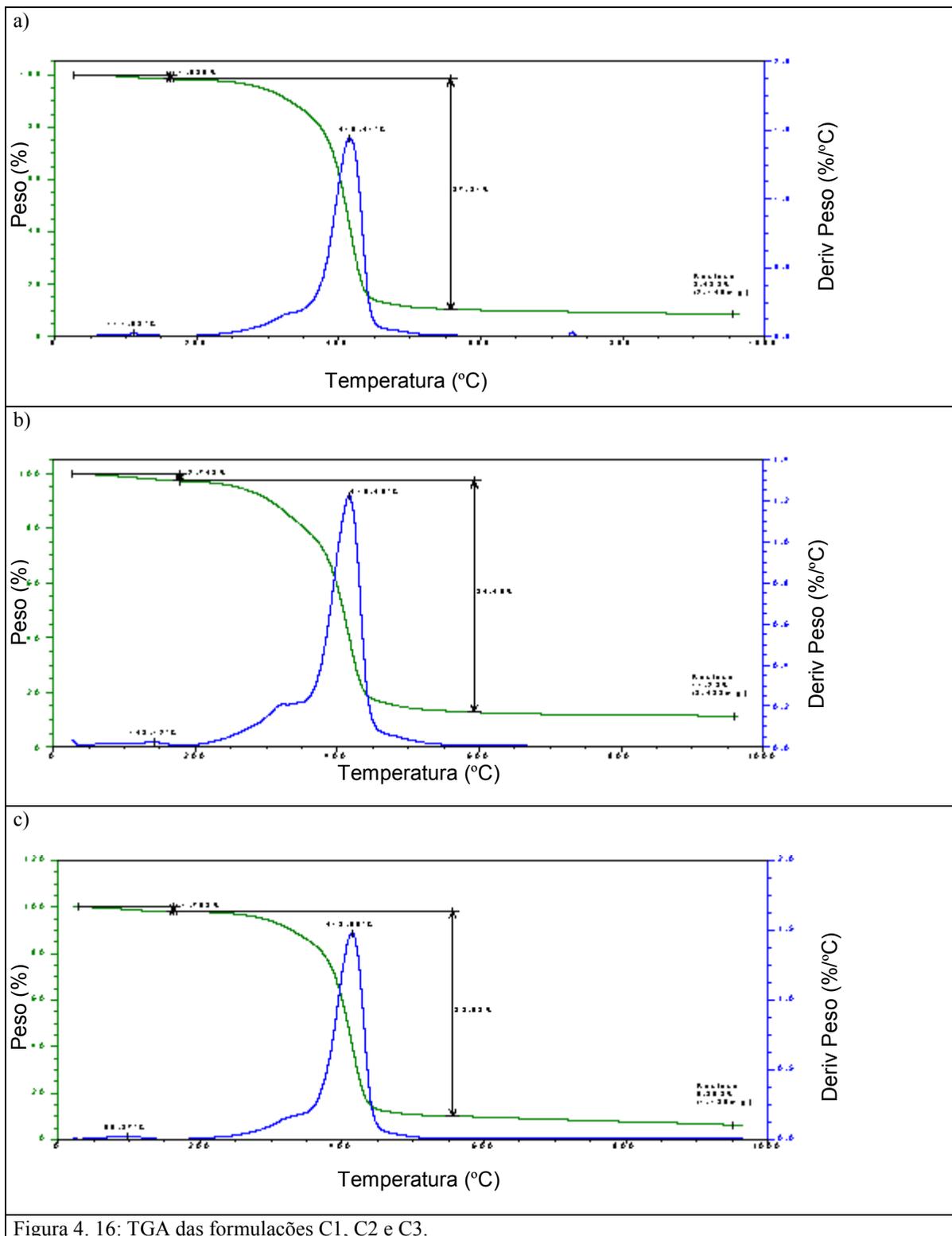


Figura 4. 16: TGA das formulações C1, C2 e C3.

Observa-se na Figura 4.16 que as porcentagens de 1,6 a 2,7% das formulações C1, C2 e C3, próxima de 100°C, são provavelmente referentes a perda de água anteriormente observada no TGA da SPI. Lembrando, as formulações tem 24% de SPI, então como temos

8% desses voláteis na SPI, temos uma porcentagem média de 2% de voláteis nas formulações. A temperatura subiu de 55°C para valores próximos ou acima de 100°C devido a maior dificuldade desses voláteis saírem da blenda.

A Figura 4.17 mostra a sobreposição do TGA do filme com o Ecoflex<sup>®</sup>, SPI e das formulações C1, C2 e C3.

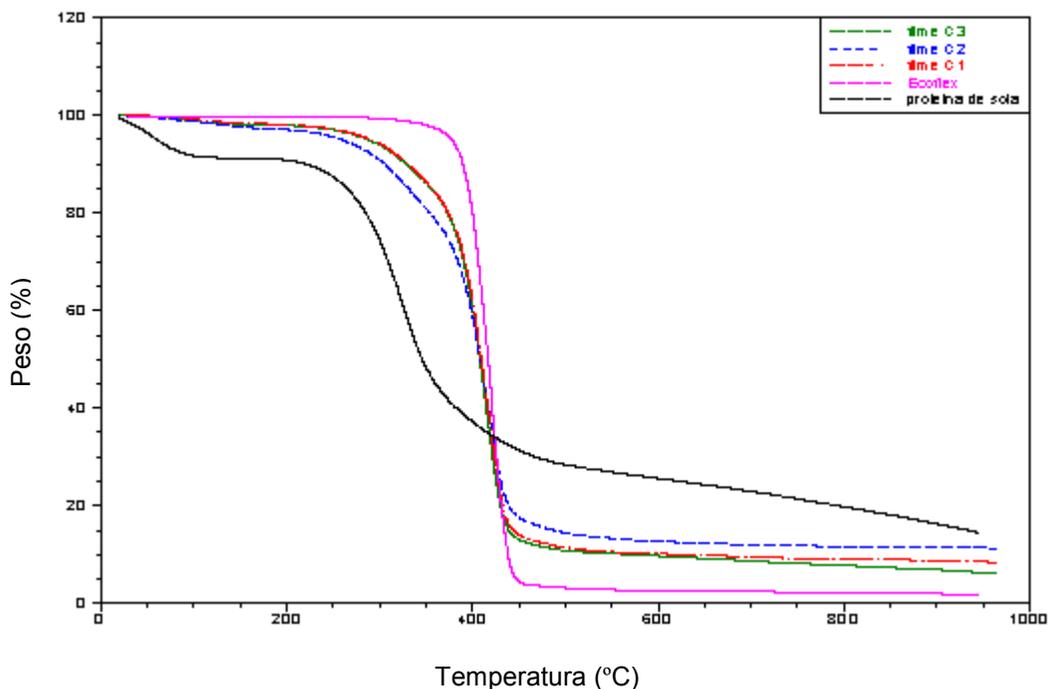


Figura 4. 17: Curva termogravimétrica do Ecoflex<sup>®</sup>, SPI e das formulações C1, C2 e C3.

As formulações C1, C2 e C3 têm temperaturas de degradação inferiores ao polímero puro, Ecoflex<sup>®</sup>, indicando que a adição de proteína de soja e de plastificantes acelera o processo de degradação térmica do filme, porém não foi observado degradação das matérias primas durante o processamento onde a temperatura máxima foi de 150°C, não inviabilizando processo. Esta técnica é, sem dúvida, muito útil para se conhecer o perfil térmico de um material antes de iniciar a fase de processamento do mesmo. Com estes resultados podemos conhecer o limite de temperatura em que nossas formulações podem ser preparadas sem sofrer degradação térmica. Ainda na figura 4.17, observa-se que os resíduos gerados pela proteína de soja são bem elevados em relação ao Ecoflex<sup>®</sup> puro e são os que mais respondem pelo resíduo gerado pelas formulações estudadas. Segundo consta no catálogo do fornecedor da SPI, esta tem em torno de 1,2% de minerais em sua composição.

## 4.6 - Morfologia

Com o objetivo de estudar a morfologia dos materiais trabalhados, utilizou-se a microscopia eletrônica de varredura (MEV). Obteve-se imagens das superfícies dos filmes feitos com polímero puro, Ecoflex<sup>®</sup>, e com a blenda Ecoflex<sup>®</sup>/SPI (formulação C3), conforme mostrado na Figura 4.18 e Figura 4.19.

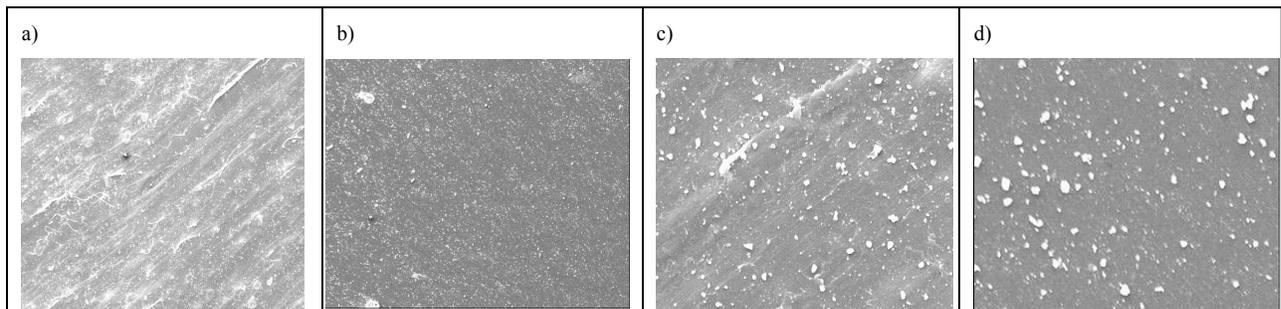


Figura 4. 18: Fotos das superfícies dos filmes biodegradáveis; a) (formulação C3) com aumento de 100x. b) polímero puro com aumento de 100x. c) (formulação C3) com aumento de 1000x. d) polímero puro com aumento de 1000x.

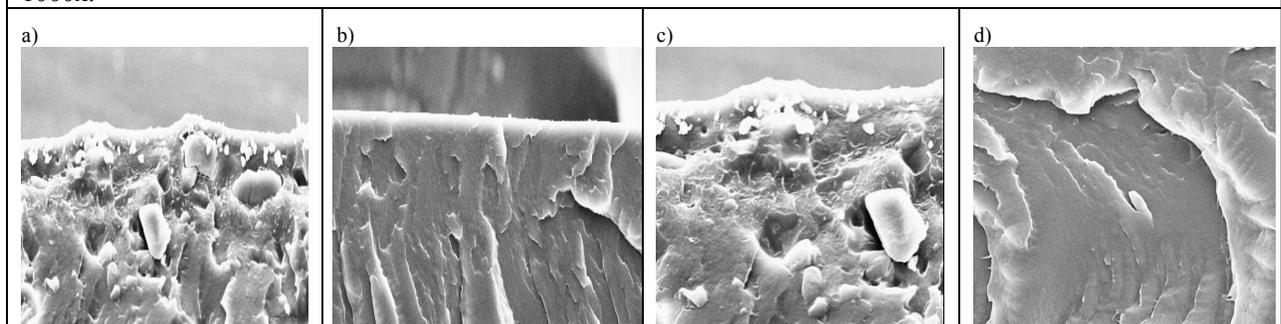


Figura 4. 19: Fotos das superfícies dos filmes fraturados a) Formulação C3 com aumento de 1000x. b) Polímero puro com aumento de 1000x. c) Formulação C3 com aumento de 2000x. d) Polímero puro com aumento de 2000x.

Apesar das partículas de SPI estarem distribuídas uniformemente na matriz do polímero, como podemos observar na Figura 4.19, não houve uma boa adesão entre a proteína de soja e a matriz polimérica, como esperado. Nota-se a presença de alguns aglomerados de proteína que se destacam da matriz durante a fratura, o que é muito comum entre superfícies pouco aderentes. Este fato é atribuído às diferentes polaridades entre a matriz e a proteína de soja, a qual é constituída de vários amino-ácidos com diferentes graus de polaridade. Este comportamento influencia fortemente as propriedades mecânicas do material sendo o responsável pela queda da tensão de ruptura e na deformação observadas neste trabalho.

Segundo Matzinos et al. (2002), o tipo de morfologia que forma após o processamento, não depende apenas da natureza do polímero mas também das condições de

processo, como perfil de temperatura, tipo de fluxo, velocidade de resfriamento etc. Pelo que se observou da Figura 4.18 e Figura 4.19, apesar de uma baixa adesão interfacial entre o polímero e a proteína, houve uma boa homogeneização da mistura.

#### **4.7 - Teste de biodegradabilidade**

Biodegradação de plásticos em unidades de compostagem é um fenômeno importante porque isto afetará a decomposição de outros materiais embalados em plásticos e resultando em qualidade e aparência de material compostado.

Para um polímero biodegradável ser utilizado para uma certa aplicação, ele deve degradar no meio em que terá o seu destino final, após descarte, por isto usamos o método de teste para determinação da biodegradação aeróbica em solo de materiais plásticos ou resíduos de materiais plásticos depois da compostagem (ASTM D 5988-03).

A taxa de biodegradação do material em teste é a conversão da porcentagem de carbono da amostra em dióxido de carbono, conforme mostra a Figura 4.20. Esta porcentagem de biodegradabilidade não inclui a quantidade de carbono da substância teste convertida em biomassa celular que não seja metabolizado em dióxido de carbono durante o curso do teste.

A desintegração do material teste compacto é visualmente determinada no final do teste.

A Figura 4.20 representa a mineralização média dos filmes durante 180 dias de incubação no solo.

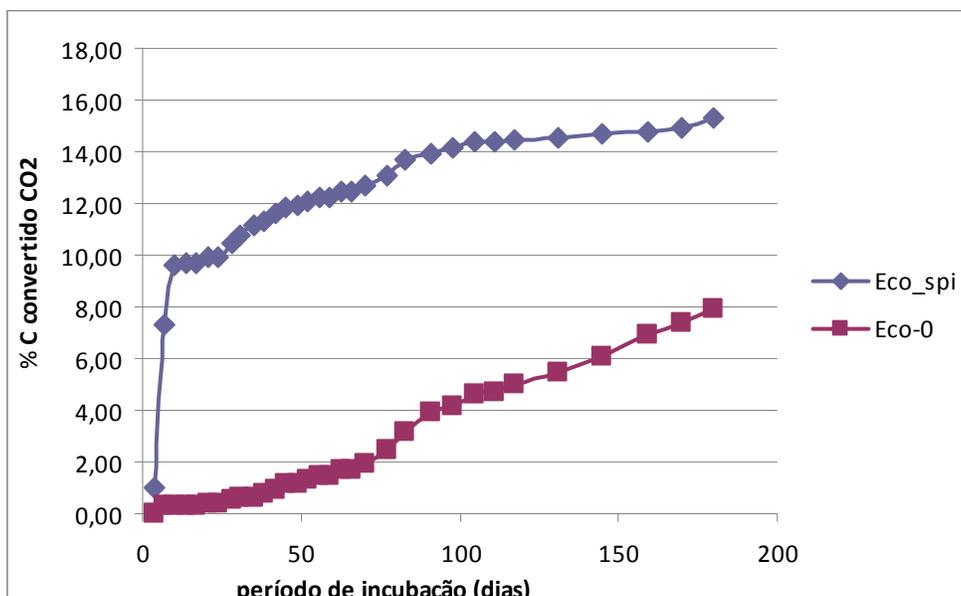


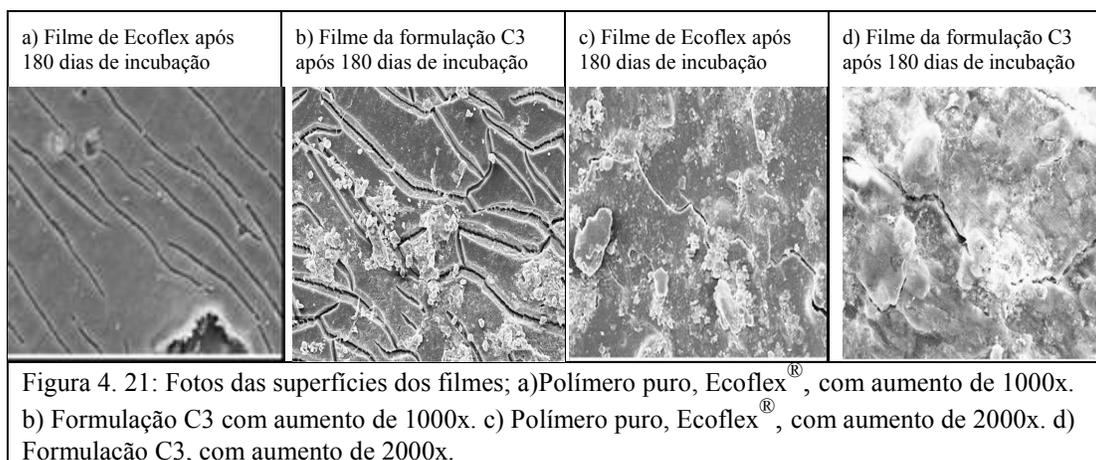
Figura 4. 20: Mineralização dos filmes de Ecoflex<sup>®</sup>, Ecoflex<sup>®</sup>/SPI (Formulação C3) durante 180 dias de incubação em solo agrícola, 28°C.

De acordo com a Figura 4. 20, o filme de Ecoflex<sup>®</sup>/SPI possui taxa de mineralização maior que o filme com o Ecoflex<sup>®</sup> puro, indicando o aumento da velocidade de biodegradação do Ecoflex<sup>®</sup>, incentivada pela incorporação intencional da SPI, que é um produto natural.

Os filmes de Ecoflex<sup>®</sup> e Ecoflex<sup>®</sup>/SPI atingiram cerca de 8,0% e 16%, respectivamente, da conversão de C em CO<sub>2</sub> em 180 dias. O filme Ecoflex<sup>®</sup>/SPI apresentou taxa de mineralização maior que o filme de Ecoflex<sup>®</sup> puro, o que pode ser explicado pela atração de micro-organismo pela SPI, o que acelerou o processo de biodegradação do material como um todo.

A norma usada neste trabalho (ASTM D 5988-03) para determinar a biodegradação aeróbica em solo dos materiais plásticos não prevê um tempo ideal e nem uma taxa de conversão de C em CO<sub>2</sub>.

Após os 180 dias de incubação dos filmes, foram feitas fotomicrografias dos mesmos por MEV, conforme mostra a Figura 4.21.



A Figura 4.21 mostra que a morfologia do filme feito com a formulação C3, a qual apresenta um estado de biodegradação mais avançado em comparação com o Ecoflex<sup>®</sup> puro, como esperado, comprovando a maior mineralização observada para C3 na figura 4.20, acompanhada durante 180 dias de incubação em solo agrícola, 28°C.

Witt et al. (2000) estudaram o comportamento da degradação biológica do copoliéster alifático-aromático, Ecoflex<sup>®</sup>, analisando o grau de degradação e os intermediários formados durante este processo. O agente termofílico individual *Thermomonospora fusca*, isolado do composto utilizado, foi adaptado nos experimentos de degradação num meio sintético definido a 55°C. Depois de 22 dias de degradação mais que 99,9% do polímero tinha despolimerizado. Nos testes de toxicologia com *Daphnia magna* e *Photobacterium phosphoreum* nenhum efeito toxicológico foi observado, tanto para monômeros intermediários e nem para oligômeros intermediários.

Segundo Witt et al. (2000), o Ecoflex<sup>®</sup> é certificado de acordo com o standard Alemão DIN V 54900 (1998<sup>a,b,c</sup>) o qual considera a biodegradabilidade e compostabilidade deste material.

## 5 – CONCLUSÕES

Neste trabalho concluiu-se que dentre as composições estudadas, a melhor composição da blenda foi 75/25 partes de Ecoflex<sup>®</sup>/SPI respectivamente.

Os dados de reometria de torque sugerem reatividades entre os grupamentos epoxi e grupamento carbonila do óleo epoxidado com os grupamentos amino da proteína de soja e/ou com o grupamento carbonila do ester, proveniente do Ecoflex<sup>®</sup> ou do anidrido maleico. O mesmo foi observado com o grupamento hidroxilas do PEG com os demais componentes da blenda. O FTIR também mostrou um forte indício de que os grupamentos N-H da proteína reagiram com o grupamento carbonila do Ecoflex<sup>®</sup> ou anidrido e/ou com o grupamento epoxi do óleo epoxidado.

O índice de fluidez das blendas aumentou em relação ao polímero Ecoflex<sup>®</sup>, facilitando o escoamento.

A blenda composta de Ecoflex<sup>®</sup>, proteína de soja, óleo epoxidado atuando como plastificante e anidrido maleico, como compatibilizante, nas respectivas proporções 75/25/5/1 apresentou propriedades mecânicas similares ao PEBD.

O TGA mostrou que a adição de proteína de soja e de plastificantes acelera o processo de degradação térmica do filme, porém não foi observado degradação das matérias primas durante o processamento onde a temperatura máxima foi de 150°C, não inviabilizando processo.

A taxa de biodegradação do material dobrou ao adicionar proteína de soja.

## **6 - SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS**

Para o próximo trabalho sugere-se entender melhor a função do anidrido maleico na composição, variando a sua concentração na formulação.

Aprofundar no estudo de plastificante para certificar o impacto do mesmo nas propriedades térmicas e mecânicas do material.

Investigar a miscibilidade das blendas através do DMTA.

O material em estudo pode ser futuramente melhorado em suas propriedades mecânicas se aditivado com compostos reforçantes.

Fazer um RMN em 1D e 2D para verificar se realmente está ocorrendo reações entre os componentes.

Fazer um estudo de permeabilidade do filme.

Avaliar a biodegradação da blenda em outros meios, para certificar-la como biodegradável em qualquer substrato.

Fazer um estudo da toxicidade, após a biodegradação do material.

## 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL – ASTM D 5988-03, American Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation in Soil of Plastic Materials or Residual Plastic Materials After Composting”.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL – ASTM D 638, American Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics.
- AVEROUS, L.: FRINGANT, C.: MORO, L. Starch – based biodegradable materials suitable for Thermoforming Packaging, *Starch/Starke, Weinheim*, v.53, n.8.p.368 – 371, 2001a.
- AVEROUS, L.: FRINGANT, C.: MORO, L. Plasticized starch – cellulose interactions in polysaccharide composites. *Polymer, Pomacze*, v.42, n.15, p.6571 – 6578, 2001b.
- ALMEIDA, WANDERSON BUENO, Dissertação de Mestrado: “Estudo das propriedades termomecânicas e morfológicas de blendas biodegradáveis de Poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) com amido de milho nativo e modificado, plastificada com alquil epóxi estearato , com e sem fibra de coco”, FEQ/UNICAMP, 2005.
- BALTIERI, RODRIGO CIRILLO, Tese de Doutorado “Estudo de Blendas de Poli(3-hidróxibutirato) (PHB) e Amidos Modificados”, defendida na FEQ/UNICAMP em Novembro, 2005.
- BASTOLI C. (2005), *Handbook of Biodegradable Polymers*, Edited by C Bastioli, Novamont SpA, Italy, ISBN: 1-85957-389-4.SP.
- CAMPOS, P. B., “Análise de transreações ocorridas durante a obtenção de blendas poliméricas constituídas de poliésteres termoplásticos.” Tese de Doutorado. Universidade Federal de São Carlos, SP, 2008.
- CANEVAROLO JR., S. V., *Técnicas de Caracterização de Polímeros*, Ed. Artliber Ltda., p.229. (2004).
- CASARIN, S. A., “Desenvolvimento e caracterização de blendas e de compostos empregando polímeros biodegradáveis”, UFSCar – SP, 2004.

- CHANDRA, R., Rustgi R., *Biodegradable Polymers, Progress in Polymer Science*, Elmsford (1998) v. 23, p. 1273-1335.
- CHOI, W. Y., LEE, C. M., PARK, H. J., “Development of biodegradable hot melt adhesive based on poly-E-caprolactone and soy protein isolate for food packaging system” (2004).
- ELDSAˆTER C., ERLANDSSON, B., RENSTAD, R., ALBERTSSON\*, A.-C., KARLSSON S., “The biodegradation of amorphous and crystalline regions in film-Poly (e-caprolactone)”, 1999.
- EMO CHIELLINI AND ROBERTO SOLARO (editors), *Macromolecular Symposia, Vol. 197*, Wiley-VCH, (2003) pp. 1–466 (ISBN 3-527-30701-x).
- GATTIN, R., COPINET \* A., BERTRAND, C., COUTURIER Y., “Biodegradation study of a starch and poly(lactic acid) co-extruded material in liquid, composting and inert mineral media” 2001.
- HEMJINDA S., KRZAN A., CHIELLINI E. AND MIERTUS S.; tradução de texto sobre Materiais Poliméricos e Plásticos Ambientalmente Degradáveis, por \*Lucia Helena Innocentini Mei, Universidade Estadual de Campinas, FEQ-UNICAMP, 2007.
- HONDA Y., OSAWA\* Z., “Microbial denitrification of wastewater using biodegradable polycaprolactone” 2002.
- ISHIAKU\*, U.S., PANG, K.W., LEE, W.S., ISHAK, Z. A. M., “Mechanical properties and enzymic degradation of thermoplastic and granular sago starch filled poly(e-caprolactone)” 2001.
- JOHN J., TANG J., BHATTACHARYA M., “Processing of biodegradable blends of wheat gluten and modified polycaprolactone” *Polymer* (1998) Vol. 39, n 13, pp 2883 - 2895.
- KIJCHAVENGKUL T., AURAS R., RUBINO M., “Measuring gel content of aromatic polyesters using FTIR spectrophotometry and DSC”, *Polymer Testing* 27 (2008) 55 – 60.
- LIU Y, LI K., Development and characterization of adhesives from soy protein for bonding wood. *International Journal of adhesion & Adhesion*, 2005,

International Journal of Adhesion & Adhesives.

- MARIANI, P. D. S. C., “Estudo da biodegradação da blenda de poli (E-caprolactona) e amido modificado em meios sólidos e líquidos”, Tese de Mestrado, Unicamp – SP, 2005.
- MATZINOS P, TSERKI V, KONTOYIANNIS A, PANAYIOTOU C,. Processing and characterization of starch/polycaprolactone products. *Polymer Degradation and Stability* 77 (2002) 17-24.
- NAKANISHI, K., SOLOMON P. H., “Infrared absorption spectroscopy”, Chapter 2, *Tables of characteristic frequencies*”, p 10 – 56, 1925.
- NANDA P. K., NAYAK P. L., RAO K. K., “Thermal Degradation Analysis of Biodegradable Plastics from Urea-Modified Soy Protein Isolate”, 2007.
- NETO P. R. C., “Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras”, *Quím. Nova*, vl 23 n°4, 2000.
- NUTRISOY disponível <http://www.nutrisoy.com.br/htmls/proteina-isolada.htm>
- ORR, C. A., MACOSKO, C. W., *POLYMER*, VOL. 42, 2001.
- PRADELLA, J. G. C., “Biopolímeros e Intermediários Químicos”, Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, Relatório técnico n° 84 396-205,2006.
- SILVA, ENNIO P, “Fontes renováveis de energia para o desenvolvimento sustentável”, 2004.
- SPERLING L.H., “Introduction to physical polymer science”, 1932, Fourth edition Lehigh University Bethlehem, Pennsylvania.
- TALAMONI, J. R., “Síntese, caracterização e biodegradação de um poliéster – uretano”, Tese de Mestrado, Unicamp, 2003.
- VILPOUXL O., AVEROUS L., *Plásticos a base de amido*, Capítulo 18, p. 499 – 529.
- WITT U., EINIG T., YAMAMOTO M., KLEEBERG I., DECKWER W. D., MULLER R. J., “Biodegradation of aliphatic – aromatic copolyesters: evaluation of the final biodegradability and ecotoxicological impact of

degradation intermediates”, Chemosphere 44 (2001) 289 – 299.

ZHANG J., MUNGARA P., JANE J., “Mechanical and thermal properties of extruded soy protein sheets”, Polymer 42 (2001) 2569 - 2578.

ZHONG, Z., SUN X. S., “Properties of soy protein isolate/polycaprolactone blends compatibilized by methylene diphenil diisocyanate”, Polymer (2001) 6961 - 6969.

## 8 - APÊNDICE

A Tabela 6. 1 mostra os mesmos dados da Tabela 3.1, porém em fração mássica.

Tabela 6. 1: Quantidade mássica das formulações A com óleo de soja.

Experiências	Ecoflex <sup>®</sup> (g)	SPI (g)	Óleo Soja (g)	Anidrido Maleico (g)	Peso Total (g)
A1	29,0	29,0	5,8	1,275	65
A2	29,5	29,5	5,9	0,000	65
A3	43,9	14,6	5,9	0,644	65

A Tabela 6. 2 mostra os mesmos dados da Tabela 3.2, porém em fração mássica.

Tabela 6. 2: Quantidade mássica das formulações B com PEG.

Experiências	Ecoflex <sup>®</sup> (g)	SPI (g)	PEG 400 (g)	Anidrido Maleico (g)	Peso Total (g)
B1	29,0	29,0	5,8	1,275	65
B2	29,5	29,5	5,9	0,000	65
B3	43,9	14,6	5,9	0,644	65

A Tabela 6. 3 mostra os mesmos dados da Tabela 3.3, porém em fração mássica.

Tabela 6. 3: Fração mássica das formulações C.

Experiências	Ecoflex <sup>®</sup> (g)	SPI (g)	Óleo de Soja (g)	PEG 400 (g)	Óleo Soja Hepoxidado (g)	Anidrido Maleico (g)	Peso Total (g)
C1	46,0	15,3	3,1	0,0	0,0	0,6	65
C2	46,0	15,3	0,0	3,1	0,0	0,6	65
C3	46,0	15,3	0,0	0,0	3,1	0,6	65

A Figura 6. 1 mostra a curva do DSC do Ecoflex<sup>®</sup>, referentes ao primeiro aquecimento, resfriamento e segundo aquecimento.

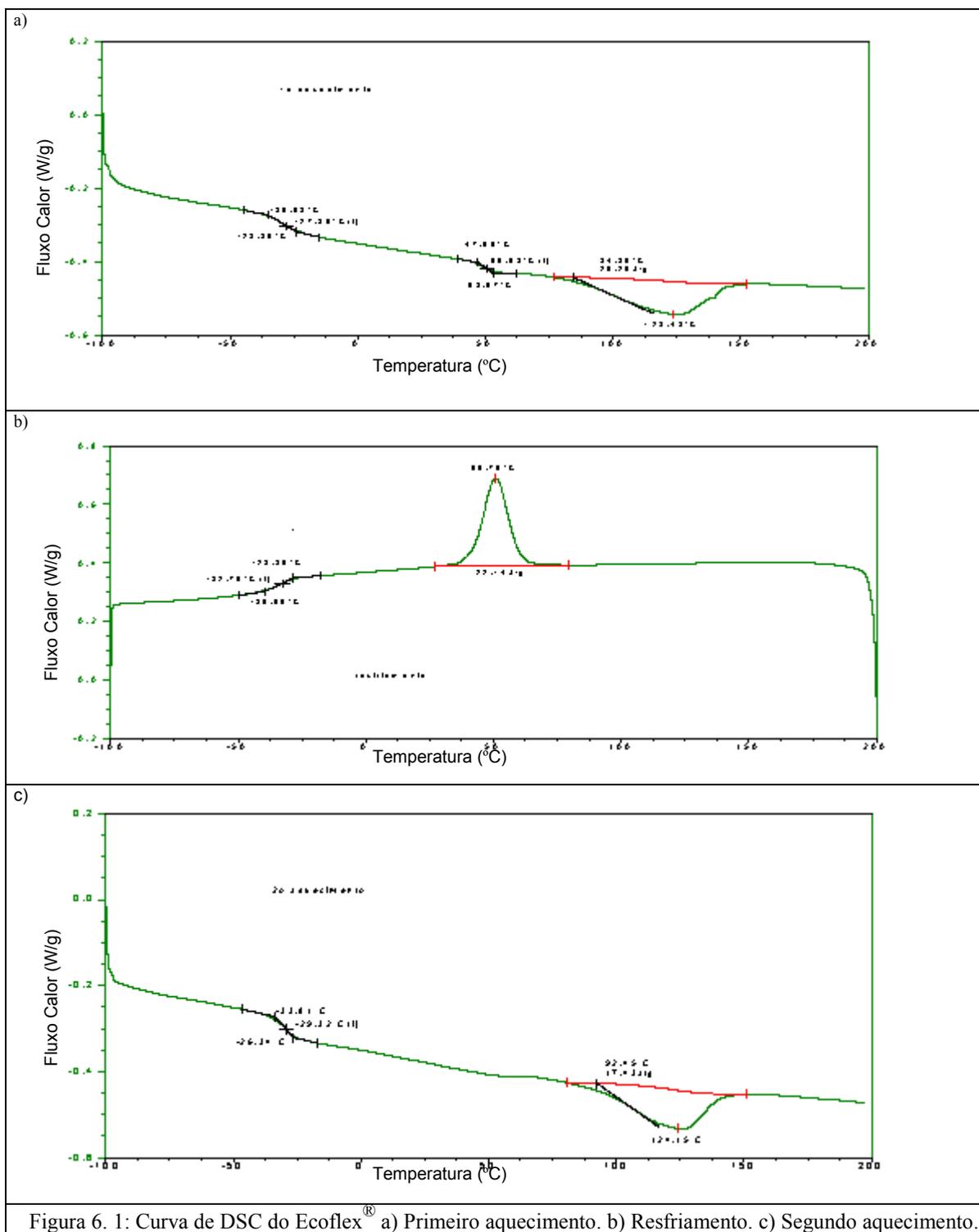


Figura 6. 1: Curva de DSC do Ecoflex<sup>®</sup> a) Primeiro aquecimento. b) Resfriamento. c) Segundo aquecimento.

A Figura 6. 2 mostra a curva do DSC, referentes ao segundo aquecimento, das formulações C1, C2 e C3.

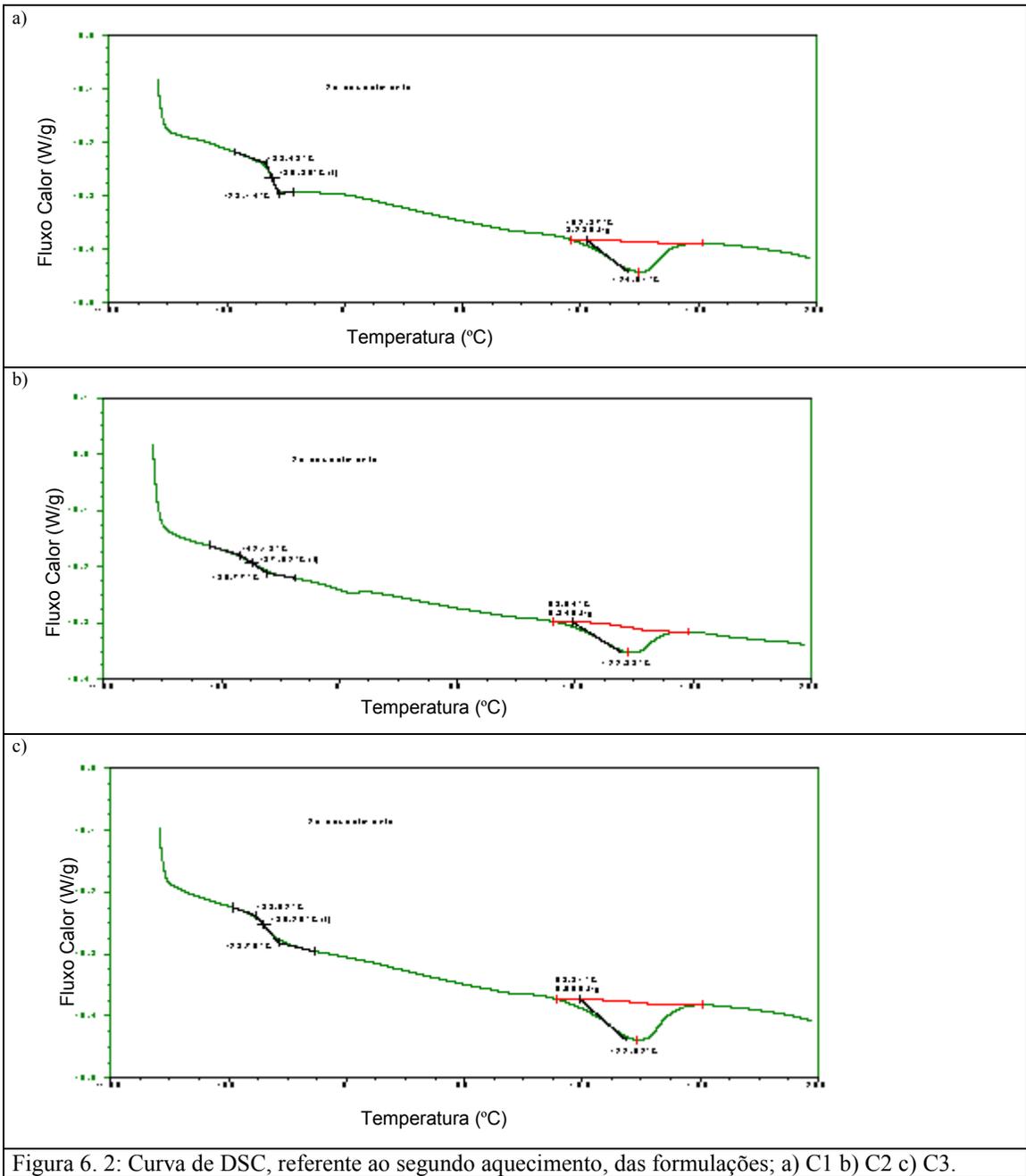
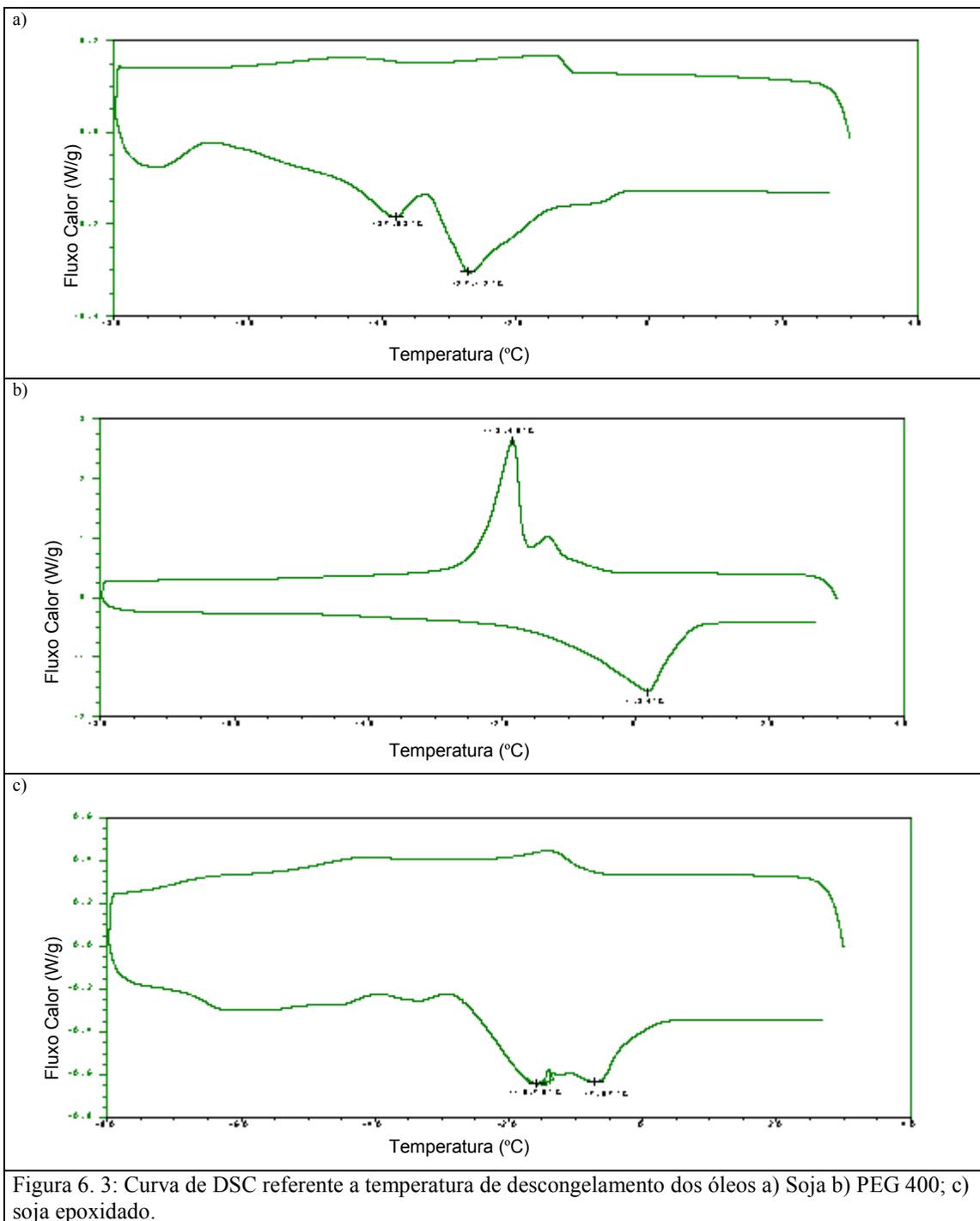


Figura 6. 2: Curva de DSC, referente ao segundo aquecimento, das formulações; a) C1 b) C2 c) C3.



Não foi observada nenhuma transição no segundo aquecimento da SPI, conforme mostra a Figura 6. 4.

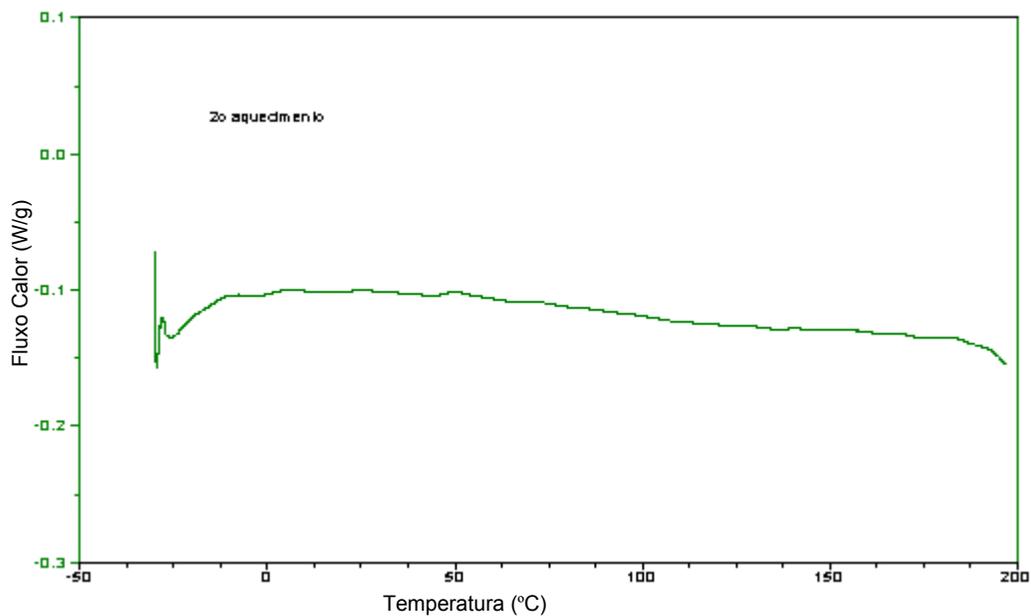


Figura 6. 4: Curva de DSC, do segundo aquecimento, da SPI.

A Figura 6. 5 é o FTIR por transmitância da SPI.

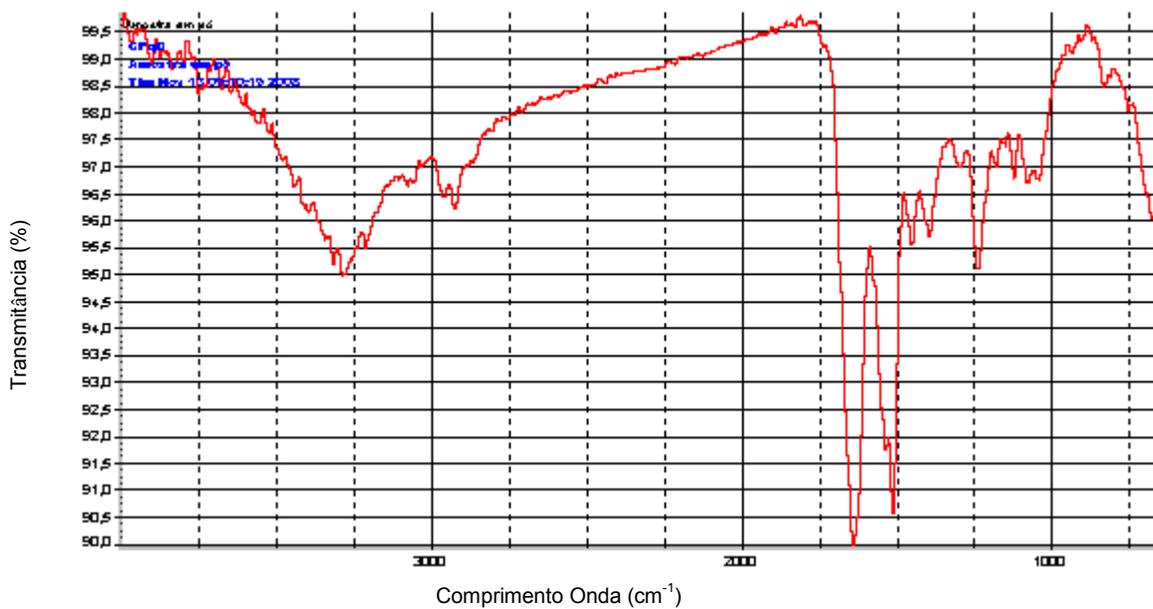


Figura 6. 5: Espectro de infravermelho, por transmitância, da proteína de soja.

A Figura 6. 5 mostra as mesmas bandas observadas no infravermelho por ATR, da SPI, na Figura 4. 11.

A Figura 6. 6 mostra a curva do TGA das formulações C1, C2 e C3.

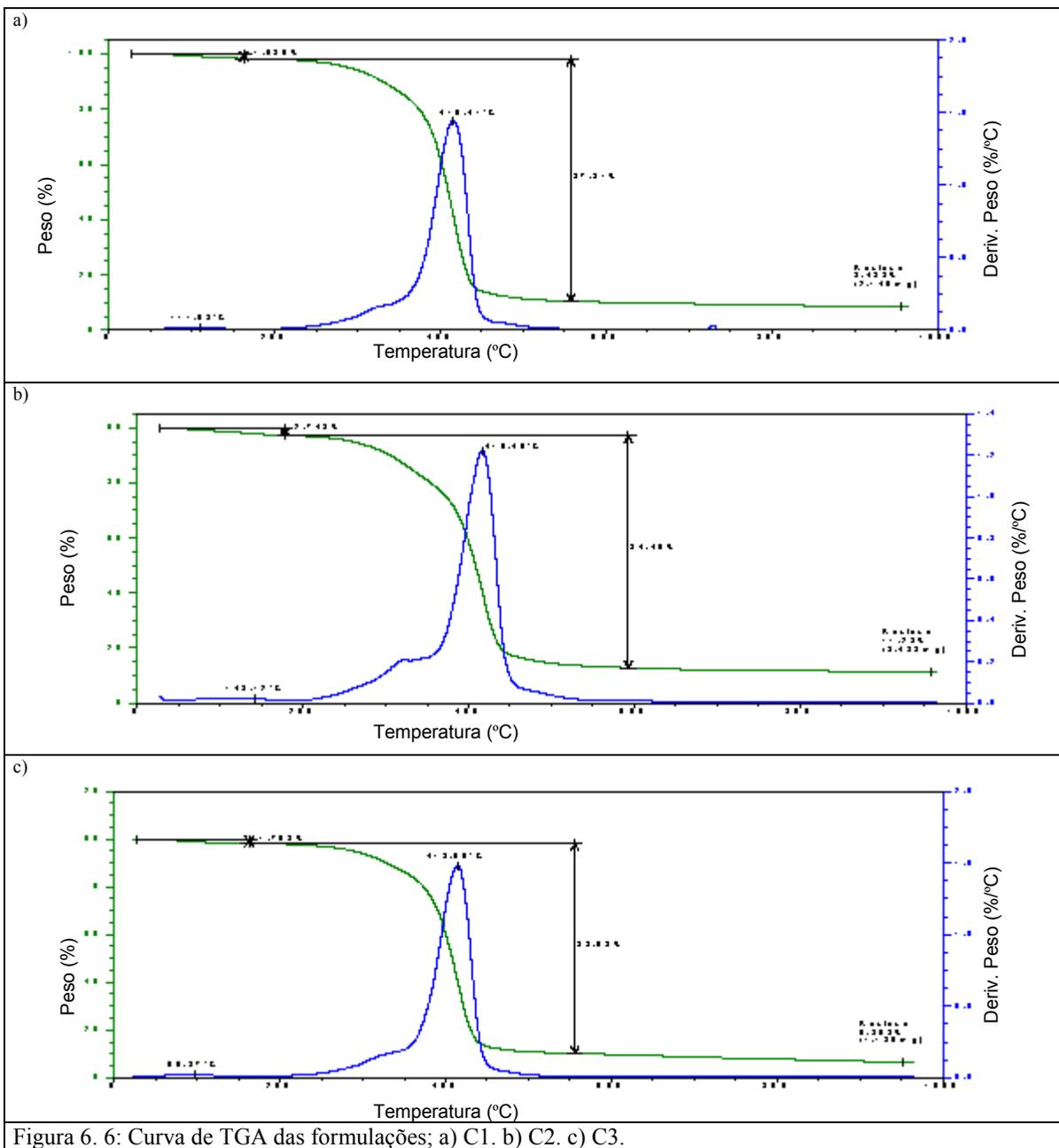


Figura 6. 6: Curva de TGA das formulações; a) C1. b) C2. c) C3.