

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

CAMPUS SOROCABA

Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

Dissertação de Mestrado

**Estudo de Composições de Amido Termoplástico: Extrusão
Reativa e Nanocompósitos com Microfibrilas de Celulose**

Autor: Adriane de Medeiros Ferreira

Orientador: Prof. Dr. Antonio José Felix de Carvalho

Setembro de 2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

CAMPUS SOROCABA

Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais - PPGCM

Adriane de Medeiros Ferreira

**Estudo de Composições de Amido Termoplástico: Extrusão
Reativa e Nanocompósitos com Microfibrilas de Celulose**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal de São Carlos, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Área de concentração: Polímeros de Fontes Renováveis

Orientador: Prof. Dr. Antonio José Felix de Carvalho

Co-Orientadora: Dr.^a Alessandra Luzia Da Róz

Sorocaba, setembro de 2011

Ferreira, Adriane de Medeiros

F383e Estudo de composições de amido termoplástico: extrusão reativa e nanocompósitos com microfibrilas de celulose / Adriane de Medeiros Ferreira. -- Sorocaba, 2012
82 f. : il. ; 28 cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, *Campus* Sorocaba, 2012

Orientador: Antonio José Felix de Carvalho

Banca examinadora: Alessandro Gandini, Wang Shu Hui

Bibliografia

1. Materiais termoplásticos. 2. Extrusão. 3. Nanocompósitos. I. Título. II. Sorocaba-Universidade Federal de São Carlos.

CDD 620.192



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CAMPUS DE SOROCABA**

Rodovia João Leme dos Santos, km 110
Bairro Itinga
Telefone: (15) 3229-6000
CEP 18052-780 - Sorocaba - São Paulo – Brasil
<http://www.ppgcm.ufscar.br/> : ppgcm@ufscar.br



ATA GERAL DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE ADRIANE DE MEDEIROS FERREIRA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS, CURSO DE MESTRADO, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS – CAMPUS SOROCABA.

Aos vinte e oito dias do mês de setembro de 2011, às 10:00h na Sala de reuniões 1 da Universidade Federal de São Carlos, *campus* Sorocaba, reuni-se a Comissão Examinadora composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. Antonio José Felix de Carvalho, da Universidade de São Paulo /*campus* São Carlos, Prof. Dr. Alessandro Gandini, da Universidade de São Paulo/*campus* São Carlos, Prof^a. Dr^a. Wang Shu Hui, da Universidade de São Paulo/*campus* São Paulo, sob a presidência do primeiro, para a Defesa de Dissertação de **ADRIANE DE MEDEIROS FERREIRA**, intitulada: “**Estudo de Composições de Amido Termoplástico: Extrusão Reativa e Nanocompósitos com Microfibrilas de Celulose**”, de acordo com o regulamento do Programa, tendo o(a) candidato(a) recebido o conceito final: Aprovado. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.



Prof. Dr. ANTONIO JOSÉ FELIX DE CARVALHO



Prof. Dr. ALESSANDRO GANDINI



Prof^a. Dr^a. WANG SHU HUI

A Deus,

De onde recebo toda a força, coragem e divindade.

Aos meus pais,

Osmir e Maria,

Por toda a compreensão e apoio em todos os momentos da minha vida.

Aos meus irmãos,

Gustavo e Gabrielle

E a todos os Amigos,

Por estarem sempre presentes.

Em especial ao Willy Andrade Gomes,

Pela compreensão, amizade, respeito, incentivo e por me auxiliar em todos os momentos da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Antonio José Felix de Carvalho, pela oportunidade, paciência, estímulo, incentivo e ensinamentos.

À Dra. Alessandra Luzia Da Róz, minha co-orientadora, pelo incentivo e disposição, me ajudando nos mínimos detalhes até a elaboração desta dissertação.

Ao Prof. Dr. Antônio Riul Júnior, coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal de São Carlos, *campus* Sorocaba, por estar sempre disponível para ouvir e resolver problemas.

Aos professores Dr. Vagner Botaro, Dr. Fábio Minoru Yamaji e Dra. Priscila Veiga-Santos por sempre contribuírem para a realização deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, pela bolsa de mestrado concedida e pelo financiamento do projeto.

Às agências financiadoras, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES e à Fundação de Ampara à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP, pela ajuda financeira decorrente na pesquisa

Ao Laboratório Nacional da Luz Cincrotron (LNLS), pela disponibilidade dos equipamentos TEM-FEG e AFM e por todos os treinamentos recebidos.

Ao Departamento de Engenharia dos Materiais (SMM) da Escola de Engenharia de São Carlos e ao Grupo de Polímeros “Bernhard Gross” do Instituto de Física de São Carlos, ambos da Universidade de São Paulo, São Carlos, pela utilização de sua infra-estrutura, e, em especial, à Dra. Débora Terezia Balogh pela ajuda no laboratório e pela ajuda na utilização dos equipamentos.

Aos técnicos de laboratório da UFSCar Sorocaba: Mônica, Lúcio, Juliana e Iris, pela disposição de materiais e equipamentos, bem como na ajuda para desenvolver experimentos.

Aos amigos de laboratório Walbert, Tamires, Patrícia, Aline, Tâmera, Vinicius, Kelly Franciele, Natália, Cléber, Achilles e Lucíola, pelo companheirismo, incentivo e convivência.

“Nada na vida é pra ser temido, é apenas para ser entendido. Agora é hora de compreender mais de modo que possamos temer menos.”

Marie Curie

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	i
LISTA DE ABREVIACÕES	v
LISTA DE SÍMBOLOS	vii
RESUMO	ix
ABSTRACT	xi
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Amido	2
1.2 Amido Termoplástico	5
1.2.1. <i>Propriedades do Amido Termoplástico</i>	6
1.2.2. <i>Cristalinidade do TPS</i>	6
1.2.3. <i>Propriedades Mecânicas do TPS</i>	8
1.3 Processamento e modificação do amido termoplástico por Extrusão Reativa (REX)	9
1.4 Despolimerização do amido com ácidos orgânicos	10
1.5 Modificação do TPS com diisocianatos e poli(isocianatos) bloqueados	12
1.6 A polpa de celulose como material de reforço	15
1.6.1 <i>Microfibrilas (nanofibrilas) de Celulose como material de reforço para o amido termoplástico</i>	17
2. OBJETIVOS	21
3. MATERIAIS E MÉTODOS	23
3.1 Materiais:	23
3.2 Métodos:	23
3.3 Caracterização dos materiais	27
3.3.1 <i>Espectroscopia na Região do Infravermelho</i>	27
3.3.2 <i>Absorção de Água</i>	27
3.3.3 <i>Ensaio Mecânico</i>	28
3.3.4 <i>Difração de Raios X</i>	28
3.3.5 <i>Análise Dinâmico – Mecânica</i>	29
3.3.6 <i>Ensaio de Cromatografia Líquida de Exclusão por Tamanho de Alta Eficiência</i>	30
3.3.7 <i>Microscopia de Força Atômica</i>	30
3.3.8 <i>Microscopia de Transmissão e Varredura</i>	30

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	33
4.1 Preparação dos TPSs	33
4.2 Caracterização do material	35
4.4.1. <i>Espectroscopia na Região do Infravermelho</i>	35
4.4.2. <i>Difração por Raios X</i>	40
4.4.3. <i>Absorção de água</i>	43
4.4.4. <i>Análise Mecânica</i>	45
4.4.5. <i>Análise Dinâmico Mecânica – DMA</i>	51
4.4.6. <i>Ensaio de Cromatografia Líquida de Exclusão por Tamanho de Alta Eficiência</i>	54
4.3 Preparação dos nanocompósitos	57
4.4 Caracterização do material	59
4.4.1. <i>Microscopia de Força Atômica</i>	59
4.4.2. <i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	61
4.4.3. <i>Difração por Raios X</i>	63
4.4.4. <i>Absorção de água</i>	64
4.4.5. <i>Análises Mecânicas</i>	66
5. CONCLUSÃO	69
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73
APENDICE I	81

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: CARACTERÍSTICAS DE AMIDOS PROVENIENTES DE DIFERENTES FONTES. -----	3
TABELA 2: COMPOSIÇÕES DO TPS CONTENDO 30% DE GLICEROL PROCESSADAS NA PRESENÇA DE ÁCIDO CÍTRICO E ISOCIANATOS.-----	24
TABELA 3: PROPORÇÕES DE POLPA (BASE SECA) UTILIZADA EM RELAÇÃO AO AMIDO E GLICEROL.-----	26
TABELA 4: BANDAS CARACTERÍSTICAS DOS ESPECTROS DO FTIR PARA AS DIVERSAS AMOSTRAS DE TPS E SUAS ATRIBUIÇÕES. -----	40
TABELA 5: ÍNDICE DE CRISTALINIDADE DOS TIPOS B, V E VH PARA OS TPS COM ISOCIANATOS NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DO ÁCIDO CÍTRICO. -----	42
TABELA 6: ABSORÇÃO DE ÁGUA DAS AMOSTRAS EM AMBIENTES DE UMIDADES RELATIVAS CONTROLADAS DE 43, 53 E 75%.-----	45
TABELA 7: PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS DIFERENTES MATERIAIS. -----	48
TABELA 8: RESULTADOS DE PICO DE TAN DELTA OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS COM PORCENTAGENS VARIADAS DE MDI E TMP-TDI-FENOL COM E SEM ÁCIDO CÍTRICO. -----	54
TABELA 9: INFORMAÇÕES SOBRE O PROCESSO DE PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS E VALORES DE MN, MW E POLIDISPERSÃO PARA AS AMOSTRAS DE TPS PROCESSADAS COM ÁCIDO CÍTRICO E ISOCIANATOS. -----	55
TABELA 10: ÍNDICE DE CRISTALINIDADE DOS TIPOS B, V, B, VH E VA PARA O TPS E OS NANOCOMPÓSITOS. -----	64
TABELA 11: ABSORÇÃO DE ÁGUA NO EQUILÍBRIO DOS NANOCOMPÓSITOS NOS DIFERENTES AMBIENTES DE UMIDADES RELATIVAS. -----	65
TABELA 12: DADOS DE MÓDULO DE ELASTICIDADE, RESISTÊNCIA À TRAÇÃO E ALONGAMENTO DOS NANOCOMPÓSITOS. -----	67

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: ESTRUTURA DA (A) AMILOSE E (B) AMILOPECTINA-----	2
FIGURA 2: (A) ESTRUTURA DA AMILOPECTINA. (B) ESTRUTURA DA AMILOPECTINA FORMANDO AS REGIÕES AMORFAS E CRISTALINAS NO GRÂNULO DE AMIDO. (C) MODELO DA ESTRUTURA INTERNA DO GRÂNULO DE AMIDO COM A VISUALIZAÇÃO DOS ANÉIS DE CRESCIMENTO E CENTRO OU HILUM-----	3
FIGURA 3: DIFRAÇÕES DE RAIOS X DO MILHO (TIPO A), BATATA (TIPO B) E DA MANDIOCA (TIPO C)-----	4
FIGURA 4: DIFERENTES COMPORTAMENTOS DAS CURVAS TENSÃO-DEFORMAÇÃO PARA DIFERENTES FONTES DE AMIDO-----	8
FIGURA 5: CURVAS DO HPSEC OBTIDAS PARA AMOSTRAS DE TPS PROCESSADAS NA PRESENÇA DE 0 A 3% DE ÁCIDO ASCÓRBICO.-----	11
FIGURA 6: REAÇÃO DO GRUPO ISOCIANATO COM O GRUPO HIDROXILA DO AMIDO FORMANDO GRUPOS URETANA.-----	12
FIGURA 7: SÍTIOS ATIVOS DO GRUPO ISOCIANATO.-----	12
FIGURA 8: REAÇÕES DO ISOCIANATO COM ÁGUA E AMINA PRIMARIA-----	13
FIGURA 9: ESTRUTURA MOLECULAR DO 4,4'-DIFENIL METANO DIISOCIANATO - MDI.-----	13
FIGURA 10: ESTRUTURA MOLECULAR DO POLI(ISOCIANATO) TDI-TMP-FENOL-----	14
FIGURA 11: ESTRUTURA QUÍMICA DA CELULOSE.-----	16
FIGURA 12: ESQUEMA DA INDIVIDUALIZAÇÃO DAS MICROFIBRILAS DE CELULOSE POR TRATAMENTO QUÍMICO E ULTRASSOM DE ELEVADA INTENSIDADE.-----	18
FIGURA 13: EXTRUSORA DE ROSCA SIMPLES.-----	25
FIGURA 14: ESQUEMA DA ROSCA UTILIZADA NA EXTRUSÃO DOS MATERIAIS.-----	25
FIGURA 15: PRENSA HIDRÁULICA.-----	25
FIGURA 16: DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO AMIDO, ONDE ESTÁ DEMONSTRADO HC E HA, EMPREGADOS PARA A DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE CRISTALINIDADE.-----	29
FIGURA 17: MATERIAL EXTRUDADO CARACTERÍSTICO.-----	34
FIGURA 18: MATERIAL PRENSADO.-----	35
FIGURA 19: (A) ESPECTRO DO MDI PURO (B) ESPECTRO DO TMP-TDI-FENOL PURO.-----	35
FIGURA 20: ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DO TPS-G30 PROCESSADO COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE MDI NA AUSÊNCIA DE ÁCIDO CÍTRICO, SENDO : A) 0,0; B) 0,5; C) 1,0; D) 2,5; E) 5,0 E F) 10,0% DE MDI.-----	37
FIGURA 21: ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DO TPS-G30 PROCESSADO COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE MDI NA PRESENÇA DE ÁCIDO CÍTRICO, SENDO: A) 0,0 SEM ÁCIDO CÍTRICO; B) 0,0 COM ÁCIDO CÍTRICO; C) 0,5; D) 1,0; E) 2,5, F) 5,0 E G)10,0% DE MDI NA PRESENÇA DO ÁCIDO CÍTRICO.-----	37
FIGURA 22: ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DO A) POLI(ISOCIANATO) TMP-TDI-FENOL PURO E DO TPS-G30 PROCESSADO COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE TMP-TDI-FENOL NA AUSÊNCIA DE ÁCIDO CÍTRICO: B) 0,0; C) 0,5; D) 1,0; E) 2,5; F) 5,0 E G) 10,0 % DE TMP-TDI-FENOL.-----	38
FIGURA 23: ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DO A) POLI(ISOCIANATO) TMP-TDI-FENOL PURO, DO TPS-G30 MODIFICADO PELA ADIÇÃO DE 1,5 % DE ÁCIDO CÍTRICO E DOS TPSS MODIFICADOS COM TMP-TDI-FENOL EM DIVERSAS CONCENTRAÇÕES : B) 0,0 SEM ÁCIDO CÍTRICO, C)0,0 COM ÁCIDO CÍTRICO, D) 0,5; E) 1,0; F) 2,5; G) 5,0 E H)10,0% DE TMP-TDI-FENOL NA PRESENÇA DE ÁCIDO CÍTRICO.-----	39

FIGURA 24: DIFRATOGRAMAS OBTIDOS POR RAIOS X DO TPS COM MDI: (A) AMOSTRAS SEM ÁCIDO CÍTRICO E (B) AMOSTRAS COM ÁCIDO CÍTRICO.	41
FIGURA 25: DIFRATOGRAMAS OBTIDOS POR RAIOS X DO TPS COM TMP-TDI-FENOL: (A) AMOSTRAS SEM ÁCIDO CÍTRICO E (B) AMOSTRAS COM ÁCIDO CÍTRICO.	42
FIGURA 26: CURVAS DE ABSORÇÃO DE ÁGUA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE CONDICIONAMENTO PARA DIFERENTES MATERIAIS EM AMBIENTE DE UMIDADE RELATIVA DE 53%.	44
FIGURA 27: CURVA TENSÃO VS DEFORMAÇÃO PARA AS AMOSTRAS COM QUANTIDADES DIVERSAS DE MDI: (A) NA AUSÊNCIA DO ÁCIDO CÍTRICO COM: A) 0,0; B) 0,5; C) 1,0; D) 2,5; E) 5,0 E F) 10,0% E (B) A) TPS; B) TPS COM ÁCIDO CÍTRICO; MDI NA PRESENÇA DE ÁCIDO CÍTRICO COM: C) 0,5; D) 1,0; E) 2,5, F) 5,0 E G) 10,0%.	46
FIGURA 28: (A): CURVA TENSÃO VS DEFORMAÇÃO PARA AS AMOSTRAS COM QUANTIDADES DIVERSAS DE TMP-TDI –FENOL: (A) NA AUSÊNCIA DE ÁCIDO CÍTRICO COM: A) 0,0; B) 0,5; C) 1,0; D) 2,5; E) 5,0 E F) 10,0% E (B) NA PRESENÇA DE ÁCIDO CÍTRICO COM: A) 0,0; B) TPS COM ÁCIDO CÍTRICO; C) 0,5; D) 1,0%; E) 2,5; F) 5,0 E G) 10,0%.	47
FIGURA 29: RELAÇÃO DOS COMPORTAMENTOS DE (A) RESISTÊNCIA MECÂNICA, (B) MÓDULO DE ELASTICIDADE E (C) ALONGAMENTO NA RUPTURA, EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE MDI E TMP-TDI-FENOL, NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DE ÁCIDO CÍTRICO.	50
FIGURA 30: A) CURVAS DO MÓDULO DE ARMAZENAMENTO VERSUS TEMPERATURA PARA OS TPS MODIFICADOS COM O MDI, (A) NA AUSÊNCIA DE ÁCIDO CÍTRICO E (B) NA PRESENÇA DE ÁCIDO CÍTRICO.	51
FIGURA 31: A) CURVAS DE MÓDULO DE ARMAZENAMENTO VERSUS TEMPERATURA PARA OS TPS MODIFICADOS COM O TMP-TDI-FENOL (A) NA AUSÊNCIA DE ÁCIDO CÍTRICO E (B) NA PRESENÇA DE ÁCIDO CÍTRICO.	52
FIGURA 32: CURVAS $TAN \Delta$ VERSUS TEMPERATURA PARA AS AMOSTRAS COM CONCENTRAÇÕES VARIADAS DE MDI COM (A) E SEM (B) ÁCIDO CÍTRICO.	52
FIGURA 33: CURVAS $TAN \Delta$ VERSUS TEMPERATURA PARA AS AMOSTRAS COM CONCENTRAÇÕES VARIADAS DE TMP-TDI-FENOL COM (A) E SEM (B) ÁCIDO CÍTRICO.	53
FIGURA 34: DISPERSÃO DA POLPA DE CELULOSE NAS DIFERENTES ETAPAS PARA A PREPARAÇÃO DAS MICROFIBRILAS, VERIFICADAS APÓS DISPERSÃO EM ÁGUA E REPOUSO POR 15 MIN.	57
FIGURA 35: EFEITO TINDAL PARA AS AMOSTRAS: (A) PREPARADA ATÉ A ETAPA 3 E (B) PREPARADA ATÉ A ETAPA 4.	58
FIGURA 36: AMOSTRA EXTRUDADA DE NANOCOMPÓSITO DE TPS COM MICROFIBRILAS DE CELULOSE.	59
FIGURA 37: AMOSTRA DE NANOCOMPÓSITO APÓS Prensagem.	59
FIGURA 38: IMAGENS DE MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM) DAS MICROFIBRILAS DE CELULOSE EM DUAS AMPLIAÇÕES, 10 X 10 μ M (A) E 5 X 5 μ M (B).	60
FIGURA 39: ESTUDO DOS DIÂMETROS DAS MICROFIBRILAS NAS IMAGENS DE AFM.	60
FIGURA 40: MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MEV-FEG DAS MICROFIBRILAS DE CELULOSE COM MAGNIFICAÇÕES DE 25000 X (A) E 50000 X (B).	61
FIGURA 41: MICROGRAFIAS POR MEV-FEG DA SUPERFÍCIE DE FRATURA FRÁGIL DOS NANOCOMPÓSITOS COM DIFERENTES AUMENTOS, (A) 1300X (B E C) 400X E (D) 4300X.	62
FIGURA 42: DIFRATOGRAMAS OBTIDOS POR RAIOS X DO TPS COM CONCENTRAÇÃO DE 3,0; 5,0 E 10,0% DE POLPA DE CELULOSE.	63
FIGURA 43: CURVAS DE ABSORÇÃO DE ÁGUA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE CONDICIONAMENTO PARA DIFERENTES MATERIAIS EM AMBIENTE DE UMIDADE RELATIVA DE (A) 43, (B) 53 E (C) 75%.	65
FIGURA 44: CURVA TENSÃO VS DEFORMAÇÃO PARA OS NANOCOMPÓSITOS COM A) 0,0; B) 3,0 ; C) 5,0 E D) 10,0% DE MICROFIBRILAS.	66

LISTA DE ABREVIACÕES

- AA – Água Absorvida
- AFM – Microscopia de Força Atômica
- DHI – Hexanodiisocianato
- DIH – Dietileno Triamina 1,6 – Diisocianatohexano
- DMA – Análise Dinâmico-Mecânica
- FTIR – Espectroscopia na Região do Infravermelho
- HPSEC - Cromatografia Líquida de Exclusão de Tamanho de Alta Eficiência
- IPDI – Diisocianato de Isoforona
- MDI – 4,4-Difenil metano diisocianato
- Mn – Massa Molar Média Numérica
- Mw – Massa Molar Média em Massa
- Mw/Mn – Polidispersividade
- OPOPTD – Poli-óxido de propileno tolueno diisocianato
- PCL – Policaprolactona
- PE – Polietileno
- PEBD – Polietileno de Baixa Densidade
- PHB – Poli – β – (hidroxibutirato)
- PLA – Poli(ácido lático)
- PVC – Cloreto de Polivinila
- REX – Extrusão Reativa
- TDI – Tolueno Diisocianato
- MEV-FEG – Microscopia Eletrônica de Varredura
- TMP-TDI-Fenol – Trimetilol Propano/4,4-Tolueno Diisocianato/Fenol (3:3:1)
- TPS – Amido Termoplástico (“*Thermoplastic Starch*”)
- UR – Umidade Relativa

LISTA DE SÍMBOLOS

H_a = intensidade da parte amorfa

H_c = intensidade da parte cristalina

I_{cr} = Índice de Cristalinidade

m = massa

M_0 = massa inicial

m_s = massa seca

M_t = massa no tempo t

t = tempo

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

M_∞ = massa no equilíbrio

T_g = temperatura de transição vítrea

RESUMO

No presente trabalho foi estudado um novo processo de modificação química do amido termoplástico via extrusão reativa (REX) e o processo de obtenção de nanocompósitos de amido termoplástico reforçados com microfibrilas de celulose. O processo de modificação do amido por extrusão reativa foi baseado na despolimerização do amido via hidrólise com ácido cítrico seguida da repolimerização do material formado empregando-se um diisocianato e um poli(isocianato), respectivamente 4,4-diaminodifenil metano e o produto de condensação do trimetilol propano/4,4-tolueno diisocianato/fenol – 1:3:3. As reações de despolimerização e de repolimerização foram realizadas em uma única etapa, empregando-se uma extrusora de rosca simples de 16 mm L/D 40, dotada de dispositivo de mistura por dispersão do tipo abacaxi. Dessa forma, por meio do controle da extensão da despolimerização e da repolimerização, obteve-se materiais com características diferentes e ajustáveis em função tanto da despolimerização como da polimerização. Os nanocompósitos foram preparados com amido termoplástico não modificado quimicamente, acrescidos com microfibrilas obtidas por tratamento básico da polpa de eucalipto, seguido de moagem criogênica. Os materiais obtidos foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), difração de raios X, análise dinâmico-mecânica (DMA), cromatografia líquida de exclusão de tamanho de alta eficiência (HPSEC), microscopia de força atômica (AFM), microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG), absorção de água e ensaios mecânicos. A utilização da extrusora de rosca simples para a modificação química do amido termoplástico mostrou-se eficiente, pois promoveu a reação dos isocianatos, na presença ou ausência de ácido cítrico. O processo, também reduziu a cristalinidade do TPS, o que pode contribuir para aumentar a sua estabilidade após o processamento. A resistência à tração, módulo de elasticidade e alongamento das amostras de TPS com o diisocianato, na presença ou ausência de ácido cítrico, e poli(isocianato) bloqueado na ausência de ácido cítrico, aumentaram em comparação ao TPS. Todos os materiais modificados quimicamente apresentaram redução na absorção de água após a modificação química. Observou-se um aumento na massa molar das amostras com quantidades menores de incorporação do diisocianato e poli(isocianato) sem ácido cítrico, resultado da formação de grupos uretana no material. As propriedades mecânicas dos nanocompósitos sofreram um significativo aumento na resistência e módulo de elasticidade se comparada ao TPS original. A adição de microfibrilas ocasionou um aumento da resistência mecânica dos nanocompósitos.

ABSTRACT

In this work we investigate a new process for the chemical modification of thermoplastic starch via reactive extrusion (REX) and a process for the preparation of bionanocomposites of thermoplastic starch reinforced with cellulose microfibrils. The modification of starch by reactive extrusion was based on the depolymerization of starch via hydrolysis with citric acid followed by its polymerization using a diisocyanate and a polyisocyanate, respectively 4,4-diaminodiphenyl methane and the condensation product of trimetilol propane / 4,4-toluene diisocyanate / phenol (1:3:3 molar proportions). Depolymerization reactions and polymerization were performed in a single step in a single screw extruder with a 16 mm, L / D 40 equipped with a pineapple dispersive mixing section. By controlling the extent of depolymerization and polymerization, we have obtained materials with different characteristics, adjustable depending on both the polymerization and depolymerization reactions. The nanocomposites were prepared with non modified thermoplastic starch reinforced with cellulose microfibrils obtained by alkaline treatment of eucalyptus pulp, followed by cryogenic grinding. The materials were characterized by infrared spectroscopy (FT), X-ray diffraction, dynamic mechanical analysis (DMA), liquid chromatography size exclusion high-efficiency (HPSEC), atomic force microscopy (AFM) microscopy, transmission and scanning (MTV-EGF), water absorption and mechanical tests. The use of single-screw extruder for the chemical modification of thermoplastic starch proved to be efficient because it promoted the reaction of diisocyanates in the presence or absence of citric acid. The process was also effective in decreasing the crystallinity of the TPS, which can increase its stability after processing. The tensile strength, modulus and elongation of TPS samples with the diisocyanate in the presence or absence of citric acid, and blocked polyisocyanate in the absence of citric acid increased after chemical modification by REX. For all chemically modified materials it was observed a decrease in the water absorption compared to the TPS. There was an increase in molar mass of the samples with smaller amounts of diisocyanate and polyisocyanate without citric acid, as a result of the formation of urethane groups in the material. The mechanical properties of nanocomposites underwent a significant increase in strength and elastic modulus when compared to the pristine TPS. The microfibrils addition causes an increase in the mechanical properties of the nanocomposites.

1. Introdução

Materiais poliméricos tiveram e continuam tendo uma grande repercussão na economia mundial nas últimas cinco décadas, substituindo materiais como o papel, a madeira e o alumínio, graças a suas propriedades como baixa densidade, resistência e fácil processamento, sendo um dos materiais mais produzidos e consumidos em todo o mundo. A sua importância é tão grande que a Era em que vivemos é considerada a Era do Plástico.

Com o consequente aumento do consumo de materiais poliméricos de origem petroquímica, cresceu também a quantidade de resíduos não biodegradáveis dispersos no meio ambiente; e, estudos para o desenvolvimento de materiais com propriedades semelhantes aos materiais poliméricos, aliado ao caráter biodegradável, têm aumentado muito nos últimos anos.

A utilização da biomassa vegetal como o amido e a celulose, empregadas para o desenvolvimento de polímeros biodegradáveis vem sendo muito estudada, pois seu emprego se apresenta promissor na substituição de alguns materiais derivados do petróleo, principalmente no setor de embalagens. Um material proveniente destes estudos e que já é utilizado pela indústria é o amido termoplástico (TPS – *Thermoplastic Starch*), que é obtido pela sua modificação física por meio da ação de calor, pressão e cisalhamento na presença de agentes plastificantes.

O amido pode ser obtido a partir de várias plantas sendo o milho, o trigo, o arroz, a batata e a mandioca as principais fontes comerciais deste carboidrato. Essas culturas são encontradas em abundância em várias partes do mundo; a produção mundial de amido de milho, por exemplo, chegou a 900 milhões de toneladas métricas em 2008 (FAO 2011). O Brasil ocupa o terceiro lugar na produção de amido de milho, com produção estimada em 59 milhões de toneladas em 2008, somente superado pelos EUA e China com produção de 307 e 166 milhões de toneladas, respectivamente (FAO 2011).

Por ser um dos maiores produtores de amido do mundo, o Brasil possui grande potencial para o estudo e o desenvolvimento do TPS, podendo tornar-se auto-suficiente na produção de polímeros derivados do amido.

1.1 Amido

O amido é um polissacarídeo constituído por dois componentes principais: a amilose e a amilopectina. A amilose é uma molécula essencialmente linear, composta de unidades de α -1,4-D-glicopiranosose e massa molar variando entre 10^5 e 10^6 g/mol. A amilopectina se distingue da amilose por cerca de 4 a 5% das suas unidades de glicopiranosose apresentarem também ligações α -1-6 com outras unidades de glicopiranosose, resultando num polímero ramificado. A sua massa molar é de aproximadamente 10^8 g/mol e a média dos comprimentos das cadeias ramificadas entre 20 e 30 unidades de glicopiranosose (Gallant et al. 1997). As estruturas da amilose e amilopectina são apresentadas na Figura 1.

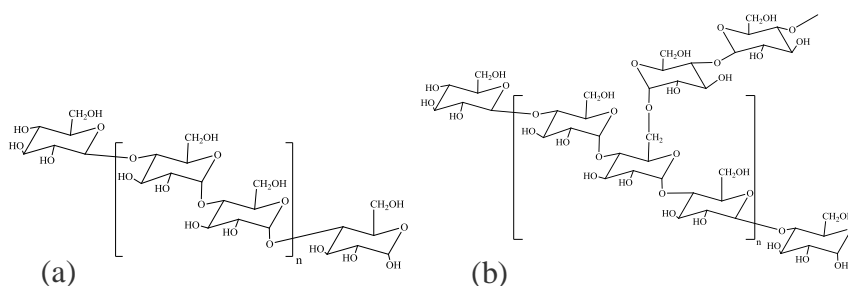



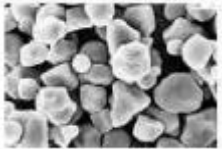
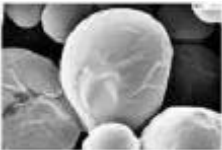
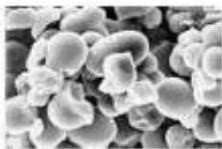
Figura 1: Estrutura da (a) amilose e (b) amilopectina

O grânulo de amido apresenta forma e dimensões que dependem da espécie botânica de onde foi extraído (Gidley e Bociak 1985). Além disso, as proporções entre amilose e amilopectina também variam, bem como a estrutura cristalina e a presença de componentes minoritários como lipídios e outros compostos. A Tabela 1 apresenta os principais tipos de amido com a forma e tamanho de grânulo.

O grânulo do amido é encontrado naturalmente como um material semicristalino; possui índice de cristalinidade variando entre 20 a 45% (Zobel 1988). Esses grânulos se assemelham a esferulitos contendo partes amorfas e cristalinas (Borch et al. 1972). A cristalinidade do amido é atribuída a amilopectina, enquanto a amilose é a responsável pela parte amorfa deste material (Van Soest e Vliegenthart 1997). Estudos mostram que a amilopectina apresenta-se disposta em um arranjo constituído por um esqueleto de cadeias ramificadas ao qual estão ligados aglomerados de cadeias lineares, como esquematizado na Figura 2 (a) (Van Soest e Vliegenthart 1997; Coultate 1996). Na Figura 2 (b) pode ser

observada a disposição das regiões amorfas e cristalinas, enquanto que na Figura 2 (c) é apresentado um modelo de esferulitos dos grânulos.

Tabela 1: Características de amidos provenientes de diferentes fontes (Vandejão e Jason 1996; Róz et al. 2006).

Fonte	Micrografias	Diâmetro (μm)	Forma do Grânulo
Arroz		3-8	Poligonal, angular
Milho		5-26	Circular, poligonal
Batata		15-100	Circular, oval
Mandioca		5-30	Circular, poligonal

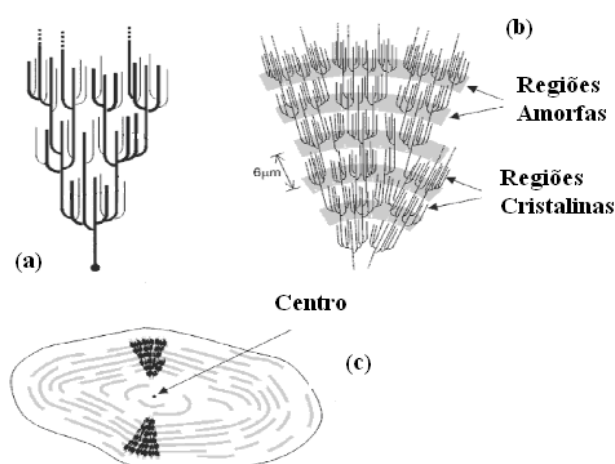


Figura 2: (a) Estrutura da amilopectina. (b) Estrutura da amilopectina formando as regiões amorfas e cristalinas no grânulo de amido. (c) Modelo da estrutura interna do grânulo de amido com a visualização dos anéis de crescimento e centro ou hilum. Adaptado de Casagrande e Picolli (2009).

A estrutura cristalina do amido depende da fonte de sua origem, sendo que os diferentes tipos de amido são designados como sendo dos padrões de cristalinidade A, B e C, os quais geram padrões de difração que são apresentados na Figura 3. Na estrutura do tipo A, a densidade de empacotamento é maior, pois a estrutura formada por uma dupla hélice é compacta, com espaço reduzido em seu centro; esse tipo de cristalinidade é encontrado principalmente em amido de cereais. Na cristalinidade do tipo B, o espaçamento entre o arranjo hexagonal da dupla hélice é maior se comparado ao do tipo A, e em seu centro encontra-se uma coluna de moléculas de água: essa cristalinidade é característica dos amidos de tubérculos. Já a cristalinidade do tipo C apresenta-se numa estrutura intermediária entre a cristalinidade dos tipos A e B, e são amidos predominantes de raízes e sementes (Imberty et al. 1991; Van Soest e Vliegenthart 1997).

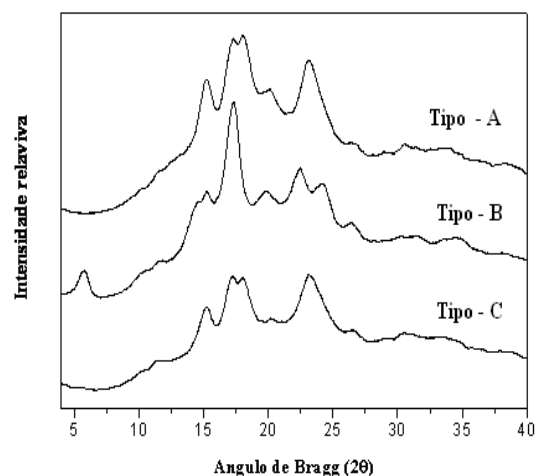


Figura 3: Difrações de raios X do milho (Tipo A), batata (Tipo B) e da mandioca (Tipo C) (Carvalho 2008).

Quando o amido é colocado na presença de água e aquecido, o grânulo absorve uma grande quantidade de água, perdendo assim sua organização estrutural pela fusão de seus cristalitos. Esse processo é irreversível e é denominado gelatinização (Poutanen e Forssell 1996; Willet et al. 1994; Doane et al. 1992; Kruger e Lacourse 1990; Kerr 1950). Neste processo podem ser observadas as seguintes etapas: após o intumescimento, o volume do grânulo aumenta em tamanho, podendo ficar 100 vezes maior que seu volume original dependendo da origem do amido (Kruger e Lacourse 1990), com a energia fornecida por

aquecimento, as ligações de hidrogênio que ocorrem entre as cadeias da amilopectina são quebradas, fazendo com que a cristalinidade seja perdida, resultando no inchamento do grânulo, propiciando que sua parte amorfa seja solvatada. Com o rompimento do grânulo, a maioria das cadeias de amilose e de amilopectina são lixiviadas, podendo tornar-se solúveis em água com uma temperatura aproximada de 130 °C. (Doane et al. 1992; Whistler e Daniel 1982).

1.2 Amido Termoplástico

O emprego de amido como material polimérico iniciou-se, somente, nas últimas décadas do século XX com Woff e colaboradores (1951) preparando filmes de amilose empregando glicerina como agente plastificante. Já no início nas décadas de 1960 e 1970, Otey e Westhoff (1979) empregaram o amido como carga para o cloreto de polivinilo (PVC), enquanto Griffin (1977 e 1978) utilizou-o como carga em polietileno de baixa densidade (PEBD) com a finalidade de mudar a textura e a aparência do material, empregando a extrusão a sopro para a obtenção de filmes.

Otey e Westhoff (1979) utilizaram amido gelatinizado com poli (ácido etileno-co-acrílico), com concentrações de amido de aproximadamente 40%, e polietileno (PE) com a finalidade de desenvolver um material biodegradável. Em estudos mais aprofundados, Otey e Westhoff utilizaram plastificantes como sorbitol e glicerol, obtendo um material com características biodegradáveis ainda melhores que o amido com o PE.

Cunningham e colaboradores (1998) estudaram o emprego de blendas de amido com etilenoglicol, polietilenoglicol e propilenoglicol. Posteriormente foi estudada a conversão do amido em material termoplástico por extrusão ou por solubilização para a formação de filmes (Rindlav 1997). Já na década de 1990, um material processado diretamente por extrusão, onde o amido sofre fusão, foi descrito como um novo material chamado de amido termoplástico, do inglês thermoplastic starch (TPS) (Kokini et al. 1992). A partir desta data, o TPS foi apresentado como um material em si e não somente como carga (Roper e Koch 1990).

O TPS apresenta como principais vantagens o fato de ser proveniente de recurso renovável, ser barato comparado aos outros polímeros sintéticos termoplásticos e ser biodegradável. A matéria-prima para a produção de amido é encontrada em grandes quantidades em várias partes do mundo. A produção do amido termoplástico pode ser

realizada nos mesmos equipamentos empregados para o processamento dos polímeros sintéticos (extrusão, por exemplo), apresenta propriedades diversas dependendo da fonte botânica e da quantidade ou tipo de plastificante utilizado para a sua produção.

Apesar do TPS possuir vantagens, a sua baixa resistência mecânica, alta absorção de água e baixa compatibilidade com os polímeros sintéticos convencionais precisam ser melhorados para aumentar suas possibilidades de aplicação, seja como um material isolado, como matriz em compósitos termoplásticos ou em conjunto com os polímeros termoplásticos formando blendas.

Conseqüentemente, estudos que visem modificar as propriedades do TPS são de grande importância acadêmica e tecnológica. Alguns exemplos podem ser relatados como a combinação do TPS com outros polímeros como o poli(etileno glicol), poliestireno, poli(ácido láctico) entre outros (Chang et al. 2009; Wang et al. 2008) ou com fibras naturais formando compósitos (Averous e Boquillon 2004; Curvelo et al. 2001). Outro meio de melhorar algumas propriedades do TPS é por sua modificação química, tanto se empregando ácidos orgânicos, aplicados para promover a esterificação do amido (Xiaofei et al. 2009; Carvalho et al. 2005), quanto isocianatos, para formar grupos uretana nas cadeias do TPS (Rogulska et al. 2006); ampliando, assim, a utilização do TPS.

1.2.1. Propriedades do Amido Termoplástico

O amido termoplástico é formado durante a desestruturação do grânulo do amido, com a perda da estrutura cristalina do grânulo que ocorre devido à ação de um agente plastificante capaz de separá-las, por meio da destruição das ligações hidrogênio entre essas cadeias (Averous 2004). Quando o amido é submetido a uma força cisalhante, na presença de um plastificante, que normalmente são compostos hidroxilados, como o glicerol, sorbitol ou até mesmo a água, em temperaturas altas, o amido é fundido formando o amido termoplástico (Hulleman et al. 1998).

1.2.2. Cristalinidade do TPS

Após o processo de desestruturação do amido, com a conseqüente perda de cristalinidade do grânulo, ocorre a formação de novas estruturas cristalinas, que podem ser observadas por meio de difração de raios X. Ainda na extrusora ou logo após a extrusão, são

verificadas estruturas do tipo V ou E que são complexos de amido com glicerol, lipídeos ou outros compostos presentes (Van Soest et al. 1990). Esse processo de cristalização é rápido e pode ser verificado no TPS logo após seu processamento. Nestas estruturas, que sobrevivem principalmente nos complexos do tipo V, ocorre formação de uma simples hélice que envolve uma segunda molécula, em geral uma molécula apolar como a cauda dos ácidos graxos (Galliard e Bowler 1987). Esse processo envolve a amilopectina ou frações lineares de baixa massa molar oriundas da quebra das cadeias de amilopectina. Em seguida, um segundo processo de cristalização ocorre à temperatura ambiente. Esse processo é mais lento e depende da umidade ao qual o material fica exposto e da quantidade de plastificante presente. Nesse processo a amilopectina é o componente principal envolvido com a formação do padrão de cristalinidade do tipo B. Mesmo amidos do tipo A, como o amido de milho, cristalizam no padrão B. Esse processo de recristalização ocorre em algumas semanas e provoca, em geral, a fragilização do amido, efeito que é indesejável (Van Soest et al. 1996). Nesse caso cadeias laterais alinhadas (Cadeias A) da amilopectina forma duplas hélices e se empacotam para formar uma lamela compacta cristalina doando origem ao padrão B de cristalinidade do amido termoplástico (Figura 2b), (Van Soest e Vliegenthart 1997). Elas apresentam cristalização tanto maior quanto maior for a quantidade de água presente, e tendem a um máximo com o tempo de condicionamento. Esse processo de cristalização ocorre com materiais com transição vítrea (T_g) inferior a temperatura de estocagem, quanto há maior mobilidade das cadeias (Hulleman et al. 1999).

Estudos mostram que os teores de amilose e amilopectina encontrados no material também afetam a cristalinidade do TPS. Na ausência ou na presença de quantidades muito pequenas de amilose, a cristalinidade devido à formação de complexos de simples hélice não pode ser observada (Van Soest e Vliegenthart 1997).

O método convencional para investigar as mudanças de cristalinidade dos materiais a base de amido é a difração de raios X. Os fatores como as mudanças na massa molecular, o comportamento microestrutural, diferenças na morfologia, propriedades térmicas e os parâmetros de processamento como a temperatura, pressão e composição do termoplástico, conteúdo de plastificante e fonte botânica do amido interferem na cristalinidade do material e são citados por diferentes autores em vários estudos utilizando esta técnica (Buléon et al. 1998; Cairns et al. 1997; van Soest et al. 1996; Rindlav et al. 1997; van Soest e Vliegenthart 1997).

1.2.3. Propriedades Mecânicas do TPS

Diferentes comportamentos podem ser observados na curva tensão-deformação no ensaio de tração para diferentes fontes de amido (Hulleman et al. 1998), como exemplificados na Figura 4. As curvas tensão versus deformação apresentadas são de amidos extrudados com glicerol em uma proporção de 100:30 em massa. Nesta figura pode-se observar que o material com amido de batata apresenta maior ductilidade comparada aos outros materiais e que o material com amido de trigo é o material com maior tenacidade. Para o amido de batata a resistência à tração chega a 30 – 35 MPa, enquanto que para os outros amidos a resistência chega a 20 -25 MPa. O módulo de elasticidade para os amidos de batata, milho e trigo são 80 – 120 MPa, 20 – 25 MPa e 20 – 12 MPa, respectivamente.

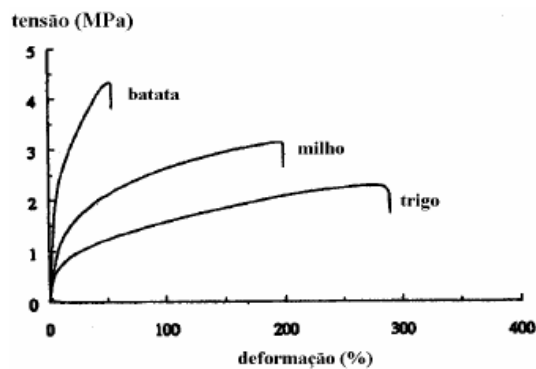


Figura 4: Diferentes comportamentos das curvas tensão-deformação para diferentes fontes de amido (Hulleman et al. 1998).

De um modo geral, para um dado tipo de amido, o comportamento mecânico depende fundamentalmente da quantidade de plastificante e da água presentes na amostra. Avérous (2004) descreve uma correlação da proporção amido/glicerol e as propriedades mecânicas do TPS. Nesse estudo o autor observou que o material apresenta maior módulo de elasticidade e resistência à tração quando possui uma porcentagem de 14% de glicerol, chegando a uma resistência de 21,4 MPa e um módulo de 1144,0 MPa; porém, seu alongamento é de 3%. Com o aumento do glicerol para 35%, observa-se uma diminuição do módulo de elasticidade para 45,0 MPa e também da resistência à tração para 3,3 MPa, já o alongamento aumenta para 98%. Outro estudo realizado por Liu e colaboradores (2001)

também chega aos mesmos resultados, mostrando que com o aumento de glicerol presente no material, há um aumento na ductilidade e uma diminuição no módulo de elasticidade e resistência à tração.

1.3 Processamento e modificação do amido termoplástico por Extrusão Reativa (REX)

A técnica mais empregada para o processamento do amido para a produção do TPS é a extrusão, tanto em extrusora de rosca simples como em extrusora de rosca dupla (Moad 2011; Lai e Kokini 1991). O processo de extrusão é utilizado para o amido desde a década de 1970, mais a modificação química do amido por REX para fins comerciais se deu apenas mais recentemente, e revisões sobre esse assunto foram explanadas por Kalambur e Rizvi (2005), Xie e colaboradores (2006) entre outros autores.

A modificação química durante o processamento do material fundido tem muitas vantagens, entre elas o fato de ser um processo contínuo, não necessitar de solventes e de permitir a produção do material já no seu estado final de aplicação.

A extrusão reativa tem sido utilizada tanto para produzir blendas (Yua et al. 2006) como para a modificação química do amido.

Alguns exemplos da utilização do processo de extrusão reativa para a compatibilização de amido com outros polímeros são as blendas de TPS e ácido polilático (PLA) (Jun 2000; Wang et al. 2002), de poli- β -(hidroxibutirato) (PHB) com amido modificado com polipropileno glicol (Innocentini-Mei et al. 2003), de amido reticulado com policaprolactona (PCL) na presença de nanoargilas (Kalambur e Rizvi 2005), entre outras.

A modificação química por extrusão reativa inclui sua esterificação, quando reagido com ácido cítrico (Aburto et al. 1999), anidridos, anidrido acético (Shogren 1996; Shogren 2003; Chi et al. 2008) com catalisadores ácidos e básicos. Vários estudos mostram a utilização de diisocianatos como o 4,4 – difenil metano diisocianato (MDI) (Wang et al. 2001; Wang et al. 2002; Ohkita e Lee 2004), tolueno diisocianato TDI ou hexanodiisocianato (DHI) (Jun 2000) para a modificação do amido apresentando propriedades muito interessantes e favoráveis para o material utilizando a extrusão reativa.

As vantagens da utilização do processo de extrusão para esse trabalho são permitir o aproveitamento da natureza macromolecular do amido e, dependendo da extensão da modificação, manter a sua característica de biodegradabilidade. Se tratando da extrusão do amido, é possível obter um material com boa homogeneidade, com quantidades maiores de amido (60-80 wt%), podendo chegar a temperaturas mais elevadas (70-140 °C) (Moad 2011).

1.4 Despolimerização do amido com ácidos orgânicos

A cisão molecular das cadeias de amilose e de amilpectina pode ocorrer normalmente em função do processamento do material, sendo fatores importantes a temperatura, o teor de glicerol e a presença de outros materiais como fibras (Carvalho et al. 2003). No estudo apresentado por Carvalho e colaboradores (2003) ficou demonstrado que as cadeias de maior massa molar, e, portanto, prioritariamente a amilpectina, são mais susceptíveis à cisão molecular. A redução da massa molar da amilpectina parece ser uma estratégia interessante no sentido de produzir materiais com menor viscosidade e melhores propriedades de fluxo, uma vez que a massa molar da amilpectina é extremamente elevada (108 g/mol).

A redução de massa molar ou despolimerização pode ser obtida por meio do processamento do amido termoplástico na presença de ácidos orgânicos, como ficou demonstrado por Carvalho e colaboradores (2005). Os autores demonstraram que o ácido ascórbico e o ácido cítrico, adicionados em teores entre 0,5 a 3% ao amido, durante o processo de desestruturação provocam a redução da massa molar de forma significativa. Como as frações maiores sofrem maior redução de massa molar, a polidispersão das amostras também diminui, indo de 10 para o material não modificado para valores próximos a 3 para os materiais que sofreram maior modificação. A Figura 5 apresenta as curvas de ensaios de Cromatografia Líquida de Exclusão por Tamanho de Alta Eficiência (HPSEC) obtidas para amostras de TPS processadas na presença de 0 a 3% de ácido ascórbico.

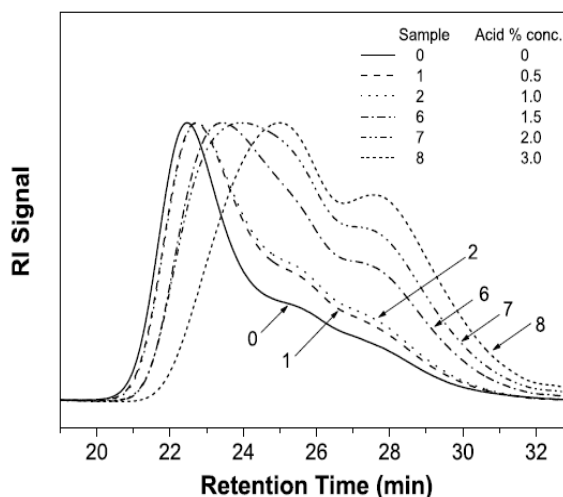


Figura 5: Curvas do HPSEC obtidas para amostras de TPS processadas na presença de 0 a 3% de ácido ascórbico (Carvalho et al. 2005).

Para se ter uma idéia da modificação provocada pela presença do ácido ascórbico no TPS, a amostra com 3% de ácido ascórbico apresentou uma redução de sua Massa Molar Média Numérica (Mn) e da Massa Molar Média em Massa (Mw) de $1,41 \times 10^5$ e $1,64 \times 10^6$ para $0,46$ e $0,25 \times 10^6$ g/mol, respectivamente (Carvalho et al. 2003). A partir deste estudo anteriormente citado, vários outros trabalhos foram publicados demonstrando a modificação das cadeias moleculares do amido por esterificação por meio de ácidos orgânicos fracos durante processamento do amido termoplástico, por extrusão ou por meio de misturadores fechados (Shi et al., 2007; Wang et al., 2009; Rostelato, 2011).

Um destes estudos foi realizado por Shi e colaboradores (2007), onde utilizou porcentagens de 10 a 40% de ácido cítrico reagidos com o TPS por meio de um misturador em alta temperatura (130 °C). O grau de substituição mostra um aumento na unidade de anidroglicosés com o aumento na concentração de ácido cítrico. Também foram analisadas as viscosidades intrínsecas de cada material e a partir de 20% da concentração do ácido cítrico, uma grande diminuição da massa molar pode ser observada.

O ácido cítrico também foi utilizado como aditivo na formação de uma blenda do TPS com um polietileno de baixa densidade linear. Apresentando uma melhor plasticização e dispersão do polipropileno no material (Wang et al. 2007). A modificação do amido e a redução de sua massa molar com adição de ácido cítrico nas porcentagens de 1,0 e 1,5%

também foram estudadas para a produção de blendas com TPS / PE (polietileno). Neste estudo notou-se uma melhor distribuição da fase dispersa de TPS na blenda quando o mesmo se encontrava modificado, melhorando propriedades como a absorção de água e as propriedades mecânicas do material (Rostelato, 2011).

1.5 Modificação do TPS com diisocianatos e poli(isocianatos) bloqueados

Os polissacarídeos (amido, celulose, etc.) possuem grandes quantidades de grupos hidroxilas em suas cadeias moleculares, o que lhes confere características hidrofílicas e permite a formação de ligações químicas envolvendo o grupo hidroxila. A utilização de compostos com grupos isocianato (-NCO) para a modificação química desses polissacarídeos é de grande interesse, uma vez que esses grupos reagem facilmente com os grupos hidroxilas de álcool para formar uretanas. A reação do isocianato com os grupos hidroxila leva a formação de ligações uretana (Nicholson 1994; Wang et al. 2002) como é mostrado na Figura 6.

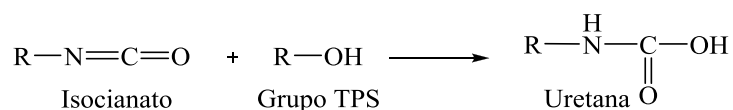


Figura 6: Reação do grupo isocianato com o grupo hidroxila do amido formando grupos uretana.

A estrutura do isocianato é polarizada, tendo o átomo de carbono caráter eletrofílico e apresentando-se suscetível ao ataque de nucleófilos (Allinger et al. 1978). Na Figura 7 pode-se observar a estrutura polarizada do isocianato.

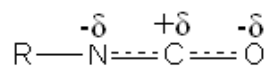


Figura 7: Sítios ativos do grupo isocianato (Allinger et al. 1978).

Devido a sua elevada reatividade com os grupos hidroxilas, os isocianatos também reagem muito facilmente com a água, formando ácido carbâmico, que é instável e sofre descarboxilação, decompondo-se espontaneamente em dióxido de carbono e em uma amina

primária (Figura 8) (Allinger et al. 1978). O isocianato pode também reagir com a amina formando uma uréia substituída. As principais reações envolvendo isocianatos são apresentadas na Figura 8.

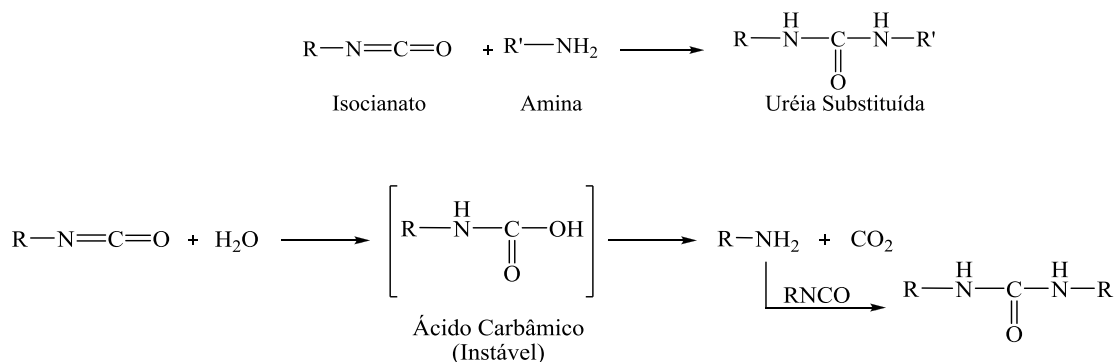


Figura 8: Reações do isocianato com água e amina primária (Allinger et al. 1978).

Um estudo realizado por Roz (2009), utilizou o poli-óxido de propileno tolueno diisocianato (OPOPTD) e o diisocianato de isoforona (IPDI) com amido de milho, formado por meio do processo de *cross-linked*. O material formado apresentou-se mais hidrofóbico, menos cristalino e a mesma estabilidade térmica que o amido de milho. Pode ser observada a formação de um material entrecruzado, pois apresentou um elevado ganho de massa com a adição dos diisocianatos.

A utilização de isocianatos para propiciar a compatibilização de blendas é muito efetiva. Um estudo realizado por Jun (2000) compatibilizou PLA e amido por extrusão e utilizou isocianatos como o tolueno diisocianato, diisocianato, IPDI, diisocianato de 4,4'-d ciclo-hexil-metileno (HMDI), 4,4'-difeníl metano diisocianato (MDI), mostrando que quantidades pequenas de isocianato (1%) melhoram a compatibilidade entre os polímeros, melhorando as propriedades mecânicas da blenda. Na Figura 9 pode ser observada a estrutura molecular do MDI.

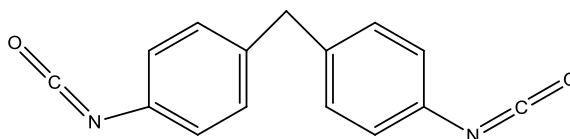


Figura 9: Estrutura molecular do 4,4'-difeníl metano diisocianato - MDI.

Em função da grande facilidade de reação entre os isocianatos e a água, uma estratégia empregada comumente na indústria é o uso de isocianatos bloqueados, onde um reagente volátil hidroxilado é utilizado para formar uma ligação uretana com o grupo isocianato a ser protegido (bloqueado). Como a ligação uretana é reversível em função da temperatura, é possível remover o grupo de bloqueio e provocar em seguida a reação de formação de uretana final. Normalmente esse desbloqueio é realizado quando o isocianato atinge certa temperatura. Os grupos uretana quando aquecidos podem reverter nos seus compostos originais, -OH e -NCO. A temperatura de reversão da reação depende do grupo utilizado. O fenol é comumente utilizado para essa finalidade uma vez que a sua reação com isocianatos podem ser revertidas em temperaturas relativamente baixas, da ordem de 140 °C (Wicks 1981).

Um estudo que mostra o bloqueio de um isocianato foi apresentado por Chin Ping e colaboradores (1988), onde um poli(isocianato) é formado pela reação de tolueno diisocianato com um composto hidroxilado e então reagido como um agente de bloqueio, no caso o fenol. A estrutura molecular de um composto onde foi empregado o trimetilol propano como composto hidroxilado é apresentada na Figura 10.

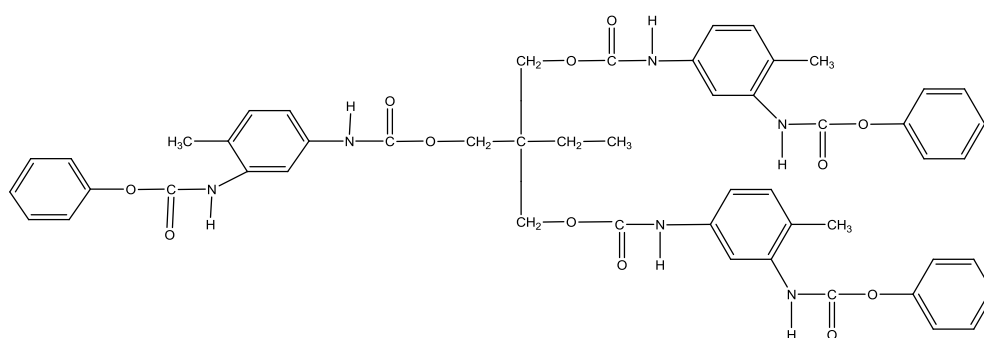


Figura 10: Estrutura molecular do poli(isocianato) TDI-TMP-fenol.

Outro estudo apresentado por Carvalho e colaboradores (2005), utilizou TMP-TDI-Fenol para a modificação química da superfície do TPS com o objetivo de diminuir a sensibilidade do material à umidade. O MDI bloqueado por grupos fenol foi também utilizado

para a formação de compósitos com poliestireno e fibras de celulose, o MDI foi desbloqueado depois de atingir uma temperatura de 170 – 180 °C e obteve-se um material com maiores resistência à tração e alongamento devido à formação de grupos uretana neste compósito (Girnonès et al. 2007).

Até onde se tem informações, o uso de isocianatos bloqueados para a modificação do TPS é inédita. Pretendemos nesse trabalho estudar a melhor maneira de conduzir a reação dos isocianatos, que deverá ocorrer somente após a completa plasticização do amido.

1.6 A polpa de celulose como material de reforço

Um material que tem sido bastante estudado como agente de reforço para compósitos poliméricos é a polpa celulósica. Este material tem grande disponibilidade comercial e, comparado a outros agentes de reforço como a fibra de vidro apresenta custo relativamente baixo.

As polpas de celulose mais comuns no mercado são as polpas de Eucalipto e Pinus. A primeira apresenta fibras com comprimento da ordem de 1 a 2 mm e diâmetro médio de 15 – 25 μm e são denominadas de polpas de fibras curtas, e a segunda apresenta fibras com comprimento da ordem de 1 a 4 mm e são denominadas polpa de fibras longas (Fengel 1989; Foelkel 2009). No Brasil predominam as polpas de fibra curta.

Diversos processos podem ser utilizados para a obtenção de polpa celulósica - inclusive aquelas empregadas como agente de reforço em compósitos biodegradáveis - entre eles destaca-se o processo Kraft e sulfato, utilizando como agentes ativos o hidróxido de sódio e o sulfeto de sódio, respectivamente.

A polpa da celulose é constituída de fibras vegetais, que por sua vez é composta principalmente de celulose, polioses e ligninas cujos teores variam de acordo com sua fonte produtora. Por apresentar estrutura fibrilar e devido ao grande número de ligações de hidrogênio intermoleculares, a celulose é insolúvel na maioria dos solventes e apresenta alta resistência mecânica (Sjöström 1993). A estrutura da celulose é semelhante à estrutura do amido, porém no amido as ligações entre as unidades β -D-glicopirranose são α enquanto na celulose são β . A estrutura da celulose é apresentada na Figura 11.

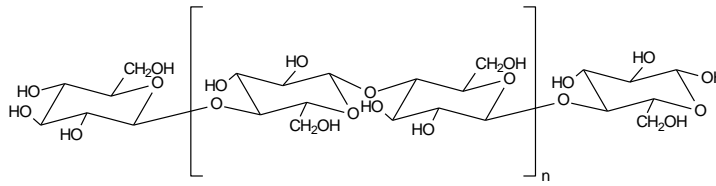


Figura 11: Estrutura química da celulose.

Estudos realizados por Carvalho e colaboradores (2002) e Curvelo e colaboradores (2001) utilizando polpa Kraft branqueada e polpa termodinâmica úmidas, como agente de reforço para o TPS, mostrou que a em determinadas condições de processamento a dispersão da fibra de celulose na matriz ocorre de forma satisfatória, resultando em materiais com maior resistência mecânica e diminuição da capacidade de absorção de água.

A utilização da polpa de celulose como agente de reforço em matrizes poliméricas em geral oferece grande dificuldade de dispersão das fibras. Embora a polpa celulósica apresente elevada afinidade com a matriz de TPS, em função da similaridade química desses materiais a tendência de aglomeração é grande. No caso do TPS, é possível adicionar as polpa ou microfibrilas úmidas facilitando a dispersão do reforço. Havendo boa dispersão do reforço celulósico, as propriedades do material podem ser significativamente melhoradas (Samir et al. 2005).

Em um estudo realizado por Wollerdorfer e Bader (1998) que investigaram os compósitos TPS-fibras celulósicas, foram observadas melhoras tanto para reforços de fibras naturais curtas como longas. Nesse estudo foi empregado TPS e outros polímeros sintéticos bem como suas blendas. Quando as fibras são adicionadas em polímeros sintéticos como o poliéster, os resultados em relação às propriedades mecânicas não são satisfatórios. Foi demonstrada uma melhora de quatro vezes na resistência do TPS de trigo reforçados com fibras de celulose.

Assim como os trabalhos citados acima, diversos outros trabalhos propondo o uso de fibras naturais em matrizes poliméricas foram descritos. As fibras utilizadas são diversas como a de madeira (Carvalho et al. 2000; Carvalho et al. 2002; Abe et al. 2007; Averous e Boquillon 2004), algodão (Morais et al. 2010; Orts et al. 2005), sisal (Morán 2008), entre muitas outras fibras de fontes renováveis.

Mais recentemente materiais nanométricos derivados da parede celular das fibras vegetais, tais como nanocristais de celulose (whiskers) e nanofibras ou microfibrilas de celulose tem sido utilizados (Denchev e Dencheva 2008; Dufresne et al. 1997; Dufresne e Vignon 1998). Esses materiais permitem melhorar as propriedades dos materiais compósitos com pequenas adições e mantem propriedades ópticas como a transparência à luz. A limitação para o uso desses materiais também está relacionada com a sua tendência à aglomeração, em especial as microfibrilas e com a reduzida disponibilidade desses materiais que são obtidos somente em escala de laboratório, sendo fortemente desejável o desenvolvimento de novos métodos de preparação.

1.6.1 Microfibrilas (nanofibrilas) de Celulose como material de reforço para o amido termoplástico

As microfibrilas de celulose são extraídas da parede celular da fibra celulósica e seu diâmetro, de um modo geral, é de aproximadamente 2 a 20nm com comprimento de alguns micrômetros dependendo da espécie de planta da qual foi extraída (Chen et al. 2011). As microfibrilas de celulose são unidas entre si para formar a parede celular da fibra vegetal por interação hidrogênio e, por isso, sua separação é muito difícil (Dufresne et al. 1997; Dufresne e Vignon 1998). A utilização das microfibrilas de celulose tem sido muito estudada recentemente, devido ao fato de ser um material oriundo de fonte renovável e devido as suas excepcionais propriedades mecânicas como a elevada área específica e o baixo coeficiente de expansão térmica (Chen et al. 2011).

Para a individualização das microfibrilas vários processos têm sido adotados, como a moagem criogênica e o processamento em homogeneizador de elevada energia e cisalhamento. A moagem criogênica consiste no congelamento das fibras de celulose com nitrogênio líquido seguida por moagem. Os cristais de gelo que se formam nos interstícios entre fibras e microfibrilas provocam o deslocamento das microfibrilas e sua separação da parede celular (Dufresne et al. 1997). Contudo, de um modo geral os processos de desfibrilação empregam equipamento de moagem e homogeneizadores como, por exemplo, o Monton Gaulin, onde as fibras são colocadas sob grandes forças cisalhantes provocando seu desfibrilamento (Dufresne e Vignon 1998; Örts et al. 2005).

Chen e colaboradores (2011) utilizaram ultrassom de alta intensidade combinados com pré-tratamentos químicos para individualizar microfibrilas de celulose provenientes da madeira, cujo esquema de preparação está apresentado na Figura 12. Com esse processo os autores obtiveram microfibrilas de 5 a 20 nm de diâmetro com muito boa dispersão.

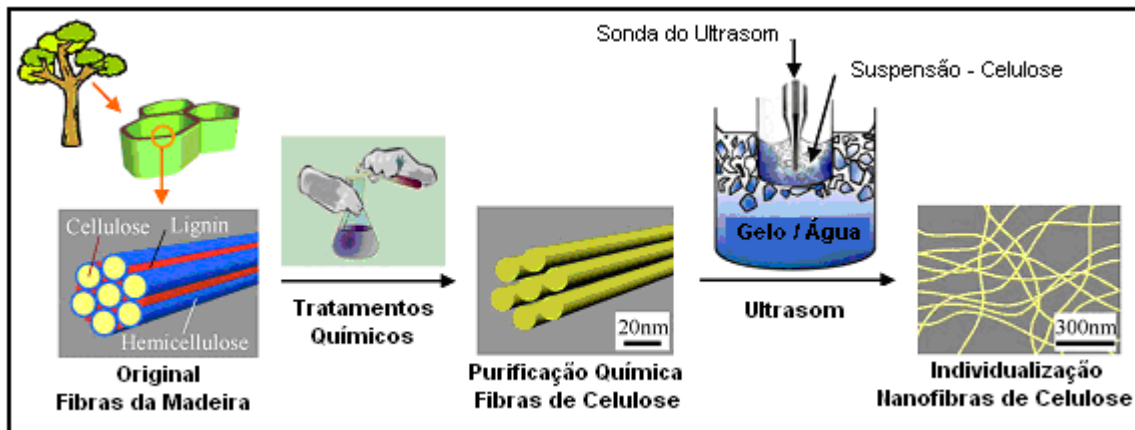


Figura 12: Esquema da individualização das microfibrilas de celulose por tratamento químico e ultrassom de elevada intensidade. Extraído e adaptados de Chen et al. (2011).

Nanocompósitos preparados a partir de amido termoplástico são materiais muito promissores já que podem modificar propriedades mecânicas, térmicas e dimensionais do TPS sem alterar significativamente as características reológicas deste material; além disso, estes nanocompósitos requerem quantidades muito menores de reforço para a obtenção de resultados equivalentes aos dos compósitos convencionais, podendo ainda ser aplicado em processos em que materiais compósitos não são aplicáveis, como por exemplo, a extrusão a sopro. Outro ponto importante que devemos considerar é o baixo custo deste novo nanocompósito devido ao baixo custo das matérias-primas envolvidas no processo.

A obtenção dos nanocompósitos pode ser realizada por evaporação de dispersões de amido gelatinizado na presença de reforço (Dufresne et al. 1997; Dufresne e Vignon 1998) e via extrusão (Orts et al. 2005). Estas duas técnicas apresentadas mostraram uma significativa melhora nas propriedades mecânicas e de absorção de água do nanocompósito de TPS se comparado ao TPS convencional, resultado que é muito interessante para este presente trabalho já que tem como foco principal a melhora destas duas propriedades.

Uma das maiores dificuldades ainda reside na preparação de nanocompósitos empregando métodos de fusão como extrusão, por exemplo, situação na qual a água não é desejável e onde ocorre frequentemente aglomeração das fibras.

2. Objetivos

O objetivo geral desta dissertação é estudar a modificação química do amido por extrusão reativa, empregando ácido cítrico e isocianatos e produzir e caracterizar nanocompósitos de TPS reforçados com microfibrilas de celulose.

Os objetivos específicos são:

1- Estudar o processo de despolimerização e repolimerização controlada do amido via extrusão reativa por meio de hidrólise ácida empregando-se ácido cítrico para a despolimerização e os compostos de isocianatos para a repolimerização.

2- Estudar o processo de obtenção de microfibrilas de celulose para produzir nanocompósitos com matriz de amido termoplástico e estudar o processo de incorporação destas microfibrilas na matriz de TPS.

3. Materiais e Métodos

3.1 Materiais:

Foram utilizados o amido de milho regular (Unilever S.A.), com aproximadamente 28 % de amilose e 11 % de umidade e polpa Kraft branqueada de eucalipto fornecida pela Suzano Papel e Celulose S.A, unidade Bahia. Os demais reagentes foram o glicerol (Hexis), o ácido cítrico (Vetec Química LTDA), o 4,4 difenil metano diisocianato (MDI) (Bayer), e o produto da reação do trimetilol propano com o tolueno diisocianato 2,4/2,6 (80/20) e fenol nas proporções 1:3:3 (TMP-TDI-Fenol) fornecido pela Bayer S.A. sob o nome comercial de Desmodur AP Stabil. Todos os materiais foram utilizados como fornecidos sem purificação adicional.

3.2 Métodos:

Preparação dos materiais:

Amido Termoplástico (TPS): Os componentes das misturas (Tabela 2) foram misturados manualmente em sacos de polietileno e peneiradas em peneira com abertura de aproximadamente 1 mm. O cálculo para a quantidades de plastificante na matriz foi de 30% em massa com relação ao amido (base seca) e a proporção de ácido cítrico foi determinada com relação a matriz (amido + glicerol) sendo mantida em 1,5%, determinada por meio de experimentos preliminares. Os códigos das amostras, juntamente com suas composições, estão relacionados na Tabela 2.

Para o processamento dos materiais foi empregada uma extrusora de rosca simples AX Plásticos com rosca de 16 mm, L/D 40, com zona de mistura dispersiva do tipo abacaxi. As condições de processamento foram: i) temperaturas das zonas de aquecimentos zona 1: 110 °C, zona 2: 130 °C, zona 3: 130 °C e zona 4 (matriz com um furo de 3 mm): 110 °C, ii) velocidade da rosca foi de 31 rpm e iii) o torque da rosca não ultrapassou 28 Nm. Na Figura 13 é apresentada uma foto do equipamento e na Figura 14 é apresentado o desenho da rosca utilizada.

Tabela 2: Composições do TPS contendo 30% de glicerol processadas na presença de ácido cítrico e isocianatos (MDI e TDI-TMP-Fenol-3:1:3).

Código das amostras	Composição com relação a matriz amido/glicerol		
	Ácido cítrico(%)	TMP-TDI-Fenol(%)	MDI (%)
TPS-G30	-	-	-
TPS-G30AC1,5	1,5	0	-
TPS-G30AC0TDI0,5	-	0,5	-
TPS-G30AC0TDI1,0	-	1,0	-
TPS-G30AC0TDI2,5	-	2,5	-
TPS-G30AC0TDI5,0	-	5,0	-
TPS-G30AC0TDI10,0	-	10,0	-
TPS-G30AC1,5TDI0,5	1,5	0,5	-
TPS-G30AC1,5TDI1,0	1,5	1,0	-
TPS-G30AC1,5TDI2,5	1,5	2,5	-
TPS-G30AC1,5TDI5,0	1,5	5,0	-
TPS-G30AC1,5TDI10,0	1,5	10,0	-
TPS-G30AC0MDI0,5	-	-	0,5
TPS-G30AC0MDI1,0	-	-	1,0
TPS-G30AC0MDI2,5	-	-	2,5
TPS-G30AC0MDI5,0	-	-	5,0
TPS-G30AC0TMD10,0	-	-	10,0
TPS-G30AC1,5MDI0,5	1,5	-	0,5
TPS-G30AC1,5MDI1,0	1,5	-	1,0
TPS-G30AC1,5MDI2,5	1,5	-	2,5
TPS-G30AC1,5MDI5,0	1,5	-	5,0
TPS-G30AC1,5MDI10,0	1,5	-	10,0

* Como matriz consideram-se apenas os componentes amido e glicerol (base seca)



Figura 13: Extrusora de rosca simples.

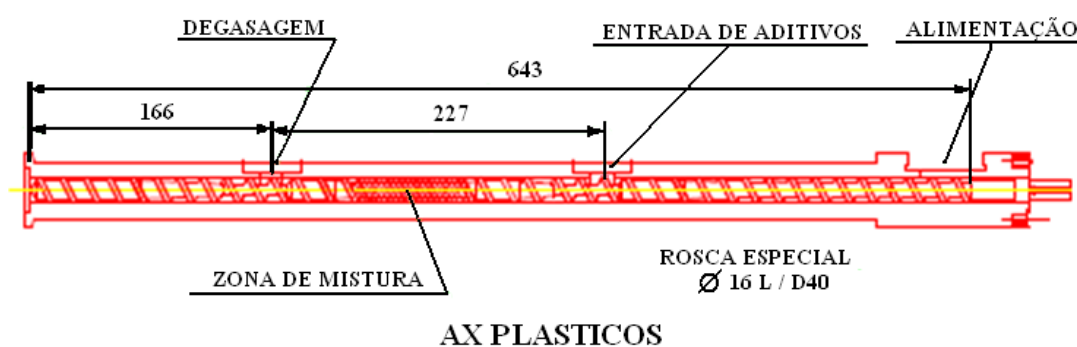


Figura 14: Esquema da rosca utilizada na extrusão dos materiais.

Os materiais processados, na forma de macarrão ou grãos (3 x 3 mm), foram prensados em uma prensa hidráulica marca Marconi (Figura 15) à 150 °C em molde com dimensões de 20 x 20 x 2 mm.

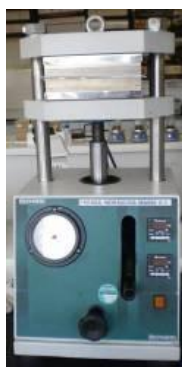


Figura 15: Prensa hidráulica.

Preparação do nanocompósito de TPS:

Microfibra de celulose: 140g de polpa de celulose de eucalipto do tipo Kraft foram secas e posteriormente moídas empregando-se um liquidificador convencional por 5 min. A polpa em pó foi, então, lavada com uma solução aquosa de KOH a 2%, em temperaturas entre 80 e 90 °C por 2 h, sob agitação magnética vigorosa. Logo em seguida a polpa foi separada do restante da solução por filtração empregando-se um funil de Buchner e não tecido TNT liso de gramatura de 45 mm, sob pressão reduzida. A polpa foi, então, lavada com água destilada em abundância para retirada total da solução de KOH até pH neutro, determinado por meio de fitas indicadoras de pH.

Esta polpa de celulose pré-tratada foi pesada e dispersa em água em abundância e, então, colocada em um homogenizador de elevado cisalhamento do tipo Turrax 200 sob rotação de 20000 rpm por 50 s.. Em seguida, a suspensão foi sonicada em um ultrassom da marca Hielscher modelo UP 400 com potência de 400W e frequência de operação de 22.500 a 24kHz por 10 min.

Nanocompósito: O amido foi adicionado às fibras de celulose quando estas ainda se encontravam em meio aquoso para se obter um material com a maior homogeneidade possível. O material foi colocado em estufa de circulação forçada de ar a temperatura de 60 °C por 48 horas, e, posteriormente, seco em estufa sob pressão reduzida a 80 °C por 48 horas até a obtenção de um material que apresentasse umidade próxima a 11%. Após a secagem, adicionou-se o glicerol nas proporções apresentadas na Tabela 3. O material preparado apresentou-se em forma de pó, muito semelhante ao amido natural.

Tabela 3: Proporções de polpa (base seca) utilizada em relação ao amido e glicerol.

Fibra (%)	Composição com relação à matriz amido/glicerol-70/30		
	Amido preso bruto (g)	Glicerol (g)	Celulose (g)
3	98,30*	37,50	3,86
5	98,30*	37,50	6,58
10	98,30*	37,50	13,88

* Correspondente a 87,50 g de amido seco.

Para o processamento dos materiais foi utilizado o mesmo equipamento empregado para preparar os materiais com isocianatos. Os parâmetros foram assim definidos: i)

temperaturas: zona 1: 110 °C, zona 2: 120 °C, zona 3: 120 °C e zona 4: 105 - 110 °C, ii) a velocidade da rosca foi de 30 rpm e iii) com torque da ordem de 28 Nm.

3.3 Caracterização dos materiais

3.3.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos empregando-se um espectrofotômetro Nicolet IR-200, empregando-se o modo de Refletância Total Atenuada (ATR). Foi utilizado um cristal de seleneto de zinco. Foram realizadas 32 varreduras entre 4000 e 400 cm^{-1} . Para a realização das análises foram empregados filmes do material obtidos por prensagem. Com o objetivo de remover resíduos dos isocianatos empregados, os materiais preparados com MDI e TMP-TDI-Fenol foram lavados por 1 hora utilizando sistema soxhlet, com uma solução 1:1 volume:volume de xilol e acetato de etila a 80 °C. Esse procedimento pode remover também o glicerol e parcialmente o ácido cítrico.

3.3.2 Absorção de Água

Os ensaios de absorção de água foram realizados em ambientes com umidade relativa controlada, obtidos por meio do uso de soluções saturadas de sais conforme a norma ASTM E 104. Foram empregadas as seguintes condições de condicionamento: 43, 53 e 75% de umidade relativa, utilizando soluções saturadas de Carbonato de Potássio (K_2CO_3), Nitrato de Magnésio ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e Cloreto de Sódio (NaCl), respectivamente, todas condicionadas a 25 °C. Para cada ambiente de condicionamento foi utilizado um recipiente hermético contendo a respectiva solução salina saturada em seu interior. Com o intuito de padronizar as formas dos corpos-de-prova, as placas do material prensado com 2mm de espessura foram cortadas em formato circular com a ajuda de um vazador com 11mm de diâmetro. Antes de serem colocadas nos ambientes com umidade controlada, as amostras foram secas em estufa sob pressão reduzida a 65 °C por 24 horas. Em intervalos de tempo determinados, as amostras foram pesadas em uma balança analítica e prosseguiu-se com esse procedimento até que as amostras atingissem o equilíbrio. Os experimentos foram realizados em triplicata.

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

$$AA\% = \frac{M_t - M_0}{M_0} \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

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

3.3.3 Ensaio Mecânico

Os corpos-de-prova para os ensaios mecânicos foram cortados empregando-se uma faca com formato do tipo M-II conforme norma ASTM D 683M, a partir de placas do material com espessura de 2mm obtidas por prensagem a quente. Antes de serem ensaiadas, as amostras foram condicionadas em ambiente com umidade relativa de 53% (solução saturada de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) com temperatura de 23-26 °C por 15 dias ou até atingirem massa constante.

As dimensões dos corpos-de-prova foram determinadas utilizando-se um paquímetro. Os corpos-de-prova foram ensaiados em uma máquina universal de ensaio da marca EMIC, modelo DL-10000, com célula de carga de 5kg e uma velocidade de 50min/min. A resistência à tração máxima, módulo de elasticidade e alongamento na ruptura foram determinadas a partir das curvas tensão *versus* deformação das amostras analisadas .

3.3.4 Difração de Raios X

As análises de raios X foram realizadas utilizando-se um difratômetro universal de raios X Rigaku. Os difratogramas foram obtidos com velocidade de varredura 28°/min., com intervalo de varredura entre 3 a 40°.

O índice de cristalinidade para os diferentes tipos de cristalitos foi determinado empregando-se o método utilizado por Hulleman et al. (1999), através da equação 2.

$$I_{cr} = \frac{H_c}{(H_c + H_a)} \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

Icr é o índice de cristalinidade;

Hc e Ha são obtidos através da diferença das intensidades da parte cristalina e amorfa, respectivamente, como mostrado na Figura 16.

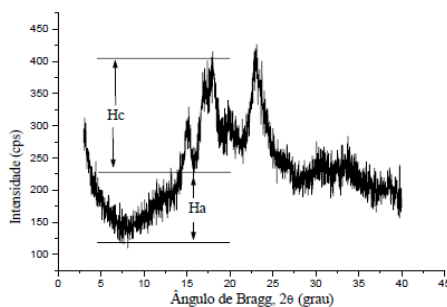


Figura 16: Difratograma de raios X do amido, onde está demonstrado Hc e Ha, empregados para a determinação do índice de cristalinidade.

3.3.5 Análise Dinâmico – Mecânica (DMA)

As Análises Dinâmico-Mecânicas foram realizadas em um equipamento Netzsch modelo DMTA 242 C, equipado com controlador TASC 414/3A e sistema de resfriamento por suprimento de nitrogênio líquido CC 200.

As condições para o ensaio foram determinadas de modo que as medidas ocorressem na região viscoelástica linear do material. A deformação máxima aplicada ao material foi em torno de 0,025% da deformação máxima suportada pelo material. As análises foram realizadas com intervalos de temperatura de -150°C a 200°C, com rampa de aquecimento de 5 °C por min. Os corpos-de-prova foram cortados nas dimensões de 35 x 5 x 2 mm, a partir de placas recém moldadas.

3.3.6 Ensaio de Cromatografia Líquida de Exclusão por Tamanho de Alta Eficiência (HPSEC)

As análises foram realizadas em um cromatógrafo líquido HPSEC Shimadzu modelo SCL-10 A, equipado com bomba modelo LC-10AD, detector de índice de refração diferencial modelo RID-6A, sistema de termostatização das colunas modelo CTO-10 A, sistema de processamento de dados Chromatopac modelo C-R7AE e injetor de amostras de 20 μ L – Rheodyne modelo 7125. Os dados foram tratados pelo software para CLASS-LC10 Shimadzu. Foram utilizadas colunas Ultrahydrogel, sendo uma pré-coluna UltrahydrogelTM seguida de mais três colunas em série UltrahydrogelTM Linear, todas da marca Waters. As colunas UltrahydrogelTM Linear de dimensões 7,8 mm e 300 mm, são preenchidas com gel de metacrilato entrecruzado. O limite de exclusão da coluna UltrahydrogelTM Linear (PEO) é de 500 – 5.000.000 g/mol. O eluente utilizado foi uma solução 0,1N de NaNO₃ com pH ajustado para 11,5 pela adição de solução 1 N de NaOH. O fluxo foi mantido em 0,8 mL/min, com pressão de 23/24 Kgf/cm² e temperatura de 35 °C. O loop da bomba é de 20 μ L. A curva de calibração foi obtida com os padrões de Pullulan (polimaltotriose), da American Polymer, com as seguintes massas molares 1.600.000, 380.000, 200.000, 107.000, 23.700, 12.200, 5.800, 738, Celobiose (342), 180 e Etilenoglicol (62) g/mol.

3.3.7 Microscopia de Força Atômica (AFM)

Foi utilizado um microscópio de força atômica (AFM) da marca Digital/Veeco, modelo Nanoscope IIIa, com pontas comerciais de silício e nitreto de silício para AFM. Sua resolução é da ordem de 3 Å. Para serem realizadas as imagens, o material em meio aquoso (uma gota) foi depositado sobre mica recentemente clivada e posteriormente seco em chapa aquecedora.

3.3.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV – FEG)

Foram utilizados os microscópios de Transmissão e Varredura por Transmissão com Canhão de Elétrons com Emissão por Efeito de Campo (MEV-FEG) da marca Thermo Scientific, modelo JEM 2100F URP e o Microscópio de Transmissão e Varredura da marca Philips, modelo XL30-FEG. Para serem realizadas as imagens, o material em meio aquoso (uma gota) foi depositado sobre mica recentemente clivada, posteriormente seco em chapa

aquecedora e coladas no porta-amostra do equipamento. As amostras sólidas foram congeladas em nitrogênio líquido, fraturadas e coladas no porta-amostra do equipamento de modo que a parte fraturada sofresse a incidência do feixe de elétrons.

4. Resultados e Discussões

Parte I – Modificação química do TPS por Extrusão Reativa utilizando isocianato e poli(isocianato) bloqueado

4.1 Preparação dos TPSs

Inicialmente foram realizados diversos experimentos preliminares com o objetivo de determinar as condições ideais de processamento. A condição inicialmente proposta para o processamento dos materiais foi:

- Temperatura: zonas I, II, III e IV com 85, 105, 110 e 105 °C, respectivamente;
- Velocidade da rosca de 30 rpm (torque resultante de 28 Nm¹)

Entretanto, esses parâmetros de processamento não foram satisfatórios para todos os materiais propostos com a ocorrência frequente de fratura do extrudado que se apresentava com superfície escamada com coloração esbranquiçada. A viscosidade era aparentemente elevada e havia evidências de que boa parte do amido não havia sido desestruturado, apresentando-se na forma de grânulos.

Em seguida, levando-se em consideração que o desbloqueio do TMP-TDI-Fenol só ocorre à temperaturas superiores a 120 °C, o que garante a reação dos grupos isocianatos do TMP-TDI-Fenol com as hidroxilas do TPS, uma nova condição foi estabelecida. As condições descritas a baixo foram utilizadas para o processamento de todos os materiais para se ter uma melhor comparação entre eles durante o decorrer do estudo.

- Temperatura: zonas I, II, III e IV com 90, 117, 117 e 115 °C, respectivamente;
- Velocidade da rosca 30 rpm (torque resultante de 28 Nm)¹.

Embora a temperatura das zonas de aquecimento sejam inferiores aos 120 °C necessários ao desbloqueio do TMP-TDI-Fenol, a maior parte da energia fornecida pelas

¹ Torque é apenas um indicativo não sendo aferido e, portanto, serve como referência para diversas extrusões realizadas no mesmo sistema

forças de cisalhamento, durante o processamento, se adicionou à programação da temperatura, garantindo a temperatura mínima necessária. O material resultante apresentou baixa viscosidade, cor amarelada (contrário ao aspecto transparente e incolor do TPS) e boa resistência, evidenciando a plasticização do amido na presença de TMP-TDI-Fenol e MDI.

Contudo, empregando-se essas mesmas temperaturas para o processamento de composições que continham ácido cítrico, o material apresentou novamente viscosidade elevada evidenciando que o amido não havia sido desestruturado.

Novos experimentos mostraram, então, que era necessário processar os materiais na presença de ácido cítrico com temperaturas mais elevadas. As condições foram assim definidas: i) temperatura: zona 1: 110 °C, zona 2: 140 °C, zona 3: 140 °C e zona 4: 120 °C, ii) velocidade da rosca de 31 rpm e iii) torque da rosca de aproximadamente 28 Nm. Todos os materiais obtidos apresentaram baixa viscosidade, aspecto variando de opaco ou translúcido com tonalidade levemente amarelada.

Na Figura 17 é apresentada uma imagem da amostra TPS-G30AC0TDI5,0 logo após sua extrusão; esse foi o aspecto típico apresentado para a maioria dos materiais modificados, exceto para o material TPS-G30AC1,5, que apresentou maior viscosidade e cor amarelo escura.



Figura 17: Material extrudado característico.

Com a prensagem do material extrudado, obteve-se um material em forma de placas, como pode ser observado na Figura 18. As placas apresentaram-se homogêneas, coloração amarelo claro e apresentando um pouco de transparência, o que demonstra que é possível empregar a extrusão reativa para o desenvolvimento do TPS modificado.

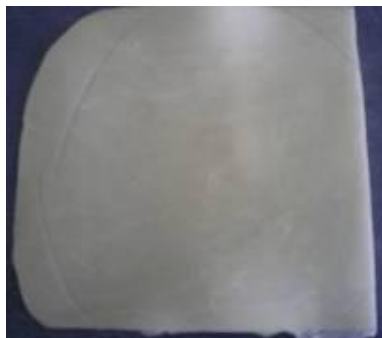


Figura 18: Material prensado.

4.2 Caracterização do material

4.4.1. Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

Os espectros de FTIR do poli(isocianato) TMP-TDI-Fenol e do isocianato MDI são apresentados na Figura 19 (a e b). No espectro do MDI, pode ser notado o pico em 2250 cm^{-1} referente ao estiramento do grupo -NCO (Gironès et al. 2007). Para o poli(isocianato) TMP-TDI-Fenol pode ser observado a banda de uretana, em 1715 cm^{-1} , uma vez que os grupos -NCO reativos estão bloqueados com fenol e, portanto, na forma de uretana. Somente após ser desbloqueado, o que ocorre em temperaturas superiores a 120 °C (Yang, Lee 1988), é que os grupos -NCO livres poderão reagir com grupos hidroxila de alcoóis alifático do amido para formar ligações uretana.

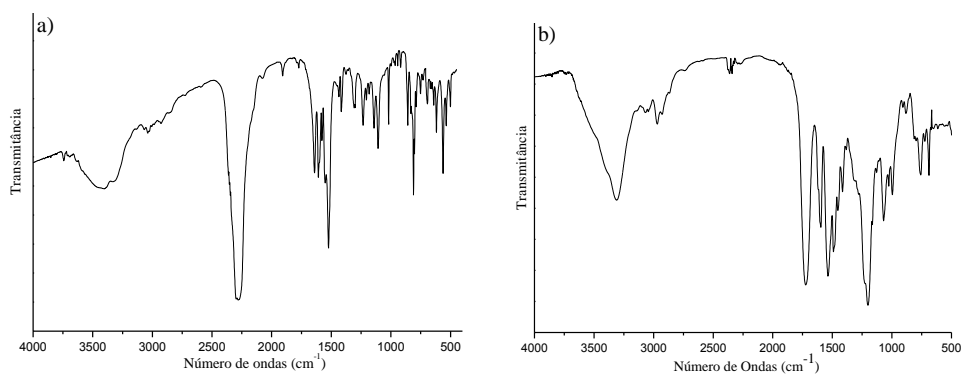


Figura 19: (a) Espectro do MDI puro (b) Espectro do TMP-TDI-Fenol puro.

Os espectros dos materiais processados na presença de MDI, sem a adição do ácido cítrico, podem ser observados na Figura 20. É possível notar que o pico de isocianato livre –NCO (2250 cm^{-1}) não ocorre em nenhuma das amostras processadas na presença de MDI, evidenciando que todo o isocianato reagiu. As absorções características da carbonila dos carbamatos (uretanos) ocorrem em $1739\text{--}40\text{ cm}^{-1}$. Nos carbamatos N-monosubstituídos (denominadas uretanos), o estiramento do grupo NH absorve na região de $3340\text{--}3250\text{ cm}^{-1}$ e o grupo CNH absorve na região 1640 cm^{-1} (Colthup et al. 1964). O pico entre 3340 e 3250 cm^{-1} não é observado com facilidade nos materiais estudados, uma vez que ocorre na mesma região do grupo –OH presente em abundância tanto devido ao amido quanto ao glicerol usado como plastificante. Já o pico entre 1740 e 1680 cm^{-1} , referente aos grupos carbonila da uretana, ocorre de forma muito discreta nos materiais TPS-G30AC0MDI5,0 e TPS-G30AC0MDI10,0 (indicados na Figura 20). A banda apresentada em 1650 cm^{-1} é atribuída à água absorvida nas amostras (Colom et al. 2003; Gironès et al. 2007), porém esta banda fica mais evidente com o aumento das concentrações do MDI podendo ser relacionada também a formação de uréia (Gironès et al. 2007), decorrente da reação do MDI com amina formada pela reação de isocianato com água (Figura 8). A absorção observada em 1367 cm^{-1} , cuja intensidade é proporcional à absorção da carbonila da uretana de 1739 cm^{-1} , está relacionada com a poliuretana aromática formada. As absorções correspondentes ao grupo NH, na região de 1540 cm^{-1} , podem ser observadas principalmente nas amostras TPS-G30AC0MDI5,0 e TPS-G30AC0MDI10,0, banda de difícil observação nas amostras com teores menores de MDI, em função da baixa concentração do diisocianato nas amostras.

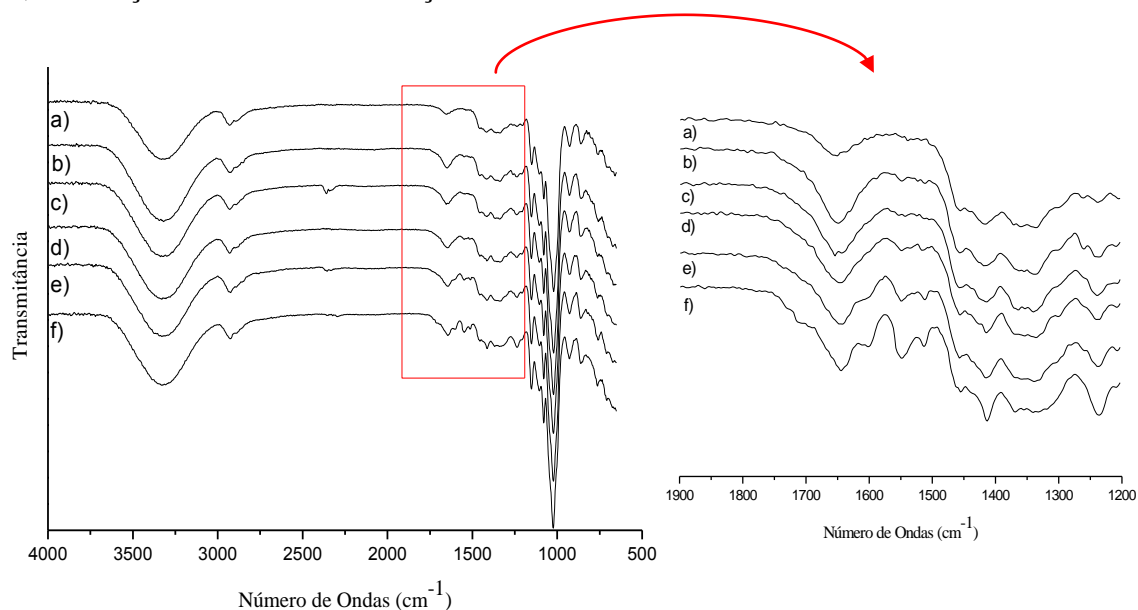


Figura 20: Espectros na região do infravermelho do TPS-G30 processado com diferentes concentrações de MDI na ausência de ácido cítrico, sendo : a) 0,0; b) 0,5; c) 1,0; d) 2,5; e) 5,0 e f) 10,0% de MDI.

Os espectros das amostras de TPS processadas na presença de MDI e ácido cítrico podem ser observados na Figura 21. Os espectros evidenciam a formação dos grupos uretana com pico da carbonila em 1738 cm^{-1} . Nota-se a formação do grupo uretana nas amostras a partir da concentração de 1% de MDI, mostrando que ocorreu efetivamente a reação entre os grupos -NCO do isocianato e as hidroxilas do TPS e ou glicerol. O desaparecimento do grupo -NCO em 2250 cm^{-1} também comprava essa reação.

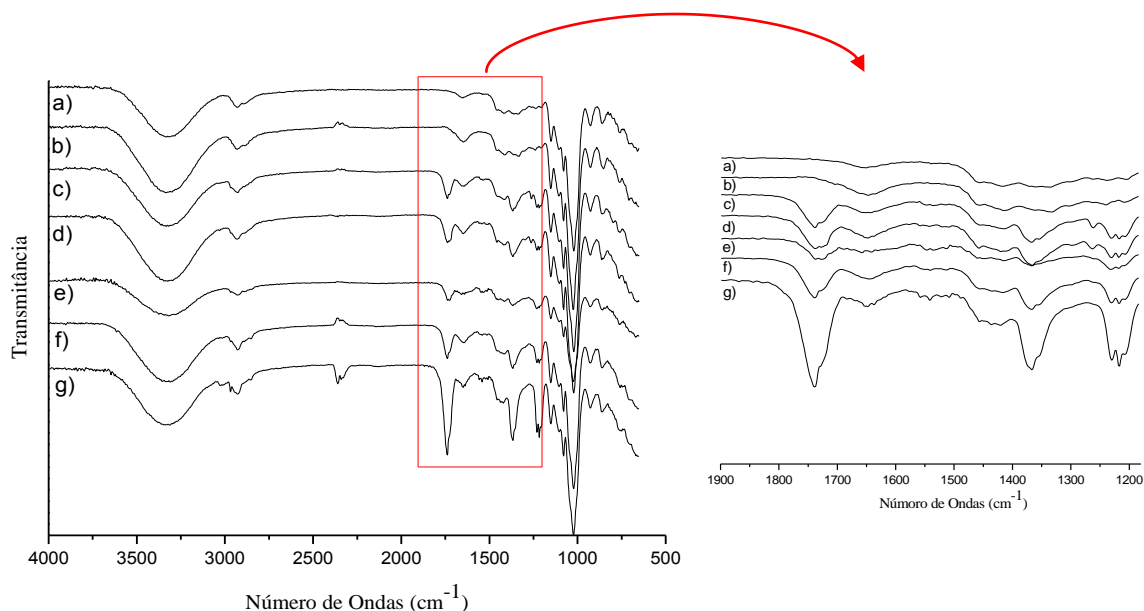


Figura 21: Espectros na região do infravermelho do TPS-G30 processado com diferentes concentrações de MDI na presença de ácido cítrico, sendo: a) 0,0 sem ácido cítrico; b) 0,0 com ácido cítrico; c) 0,5; d) 1,0; e) 2,5, f) 5,0 e g) 10,0% de MDI na presença do ácido cítrico.

O pico em 1650 cm^{-1} , que foi atribuído a formação de uréia, também ocorre nas amostras de processada na presença de ácido cítrico, aumentando com o aumento do teor de MDI nas composições. A comparação dos espectros no infravermelho das composições preparadas na ausência de ácido cítrico e na sua presença revela um fato não esperado e muito interessante. O ácido parece ajudar na reação entre o isocianato e os grupos hidroxilas para

formar uretana. Em princípio, duas possibilidades foram examinadas: i) a redução da massa molar do amido com conseqüente redução da viscosidade do TPS poderiam acelerar a reação, e ii) um possível efeito catalítico do ácido cítrico sobre a reação de formação de uretana. Contudo, em geral, compostos ácidos são inibidores e não catalisadores para a reação de formação de uretanas a partir de isocianatos e alcoóis. O pico em torno de 2340 cm^{-1} é devido ao CO_2 que em alguns espectros não foi convenientemente eliminado.

Os espectros das amostras de TPS processadas com o poli(isocianato) TMP-TDI-Fenol na ausência de ácido cítrico são apresentados na Figura 22. As absorções correspondentes ao grupo carbonila da uretana, em 1725 cm^{-1} , e dos grupos $-\text{NH}$ da uretana, em 1540 cm^{-1} , podem ser observadas para concentrações igual ou superior a 1% do poli(isocianato). Estas absorções podem ser uma indicação da formação de uretana, contudo, nesse caso, como se trata de um poli(isocianato), as bandas podem ser do reagente original não reagido; porém, é possível observar um deslocamento dos picos de uretana quando comparado ao TMP-TDI-Fenol original (Figura 22), que poderiam ser uma evidência da troca do fenol pelo amido ou glicerol. Outro fato que corrobora com a efetividade da reação é o fato da absorção relacionada ao isocianato livre, que ocorre em 2250 cm^{-1} , estar ausente, mostrando que o material eventualmente gerado devido ao desbloqueio reagiu totalmente.

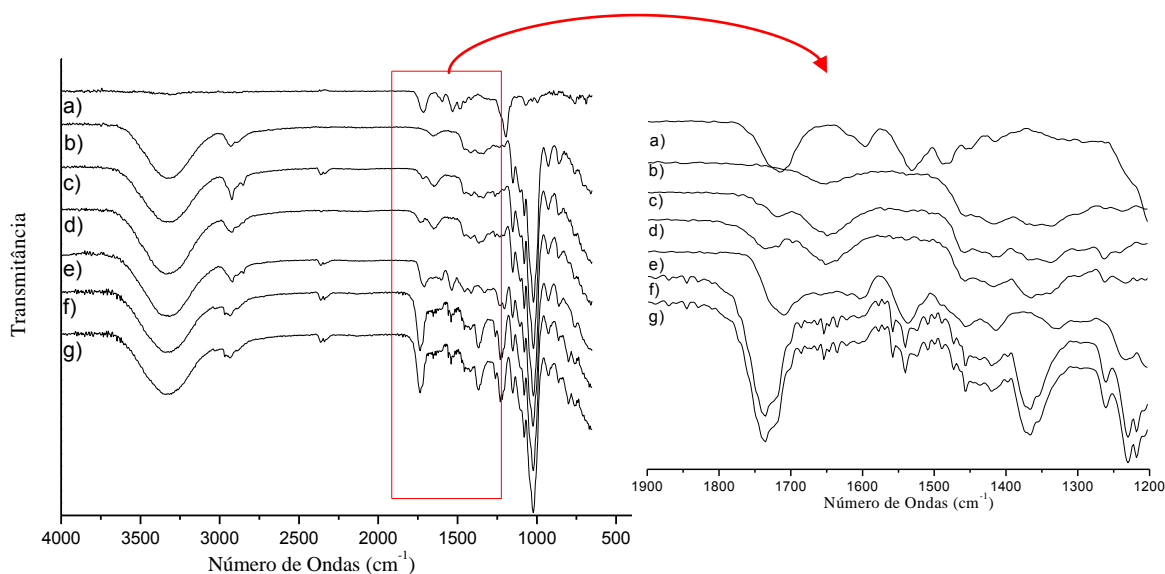


Figura 22: Espectros na região do infravermelho do a) poli(isocianato) TMP-TDI-Fenol puro. TPS-G30 processado com diferentes concentrações de TMP-TDI-Fenol na ausência de ácido cítrico sendo: b) 0,0; c) 0,5; d) 1,0; e) 2,5; f) 5,0 e g) 10,0 % de TMP-TDI-Fenol.

Os espectros das amostras de TPS processadas na presença de TMP-TDI-Fenol e ácido cítrico são apresentados na Figura 23. A absorção do grupo carbonila, em 1725 cm^{-1} , pode ser observada para as amostras com concentração igual ou superior a 1% do poli(isocianato), porém, para o espectro da amostra TPS-G30AC1,5TDI10,0, o pico se desdobrou em 1751 e 1695 cm^{-1} . Comparando-o ao espectro do TMP-TDI-Fenol não reagido nota-se que o pico de uretana, em 1751 cm^{-1} , pode ser decorrente do pico de uretana que não sofreu desbloqueio, e que a banda em 1605 cm^{-1} é referente à uretana formada pela reação do poli(isocianato) com o TPS. Esse desdobramento do pico pode ser um indicativo de que o poli(isocianato) não foi totalmente desbloqueado, resultando em uretanas alifáticas e aromáticas (fenol remanescente). Os grupos -CNH da uretana, em 1540 cm^{-1} , podem ser observados nas amostras cuja concentração é igual ou superior a 0,5% de poli(isocianato), ficando bem evidente nas amostras TPS-G30AC1,5TDI5,0 e TPS-G30AC1,5TDI10,0, confirmando a reação dos poli(isocianatos) com o TPS. A diferenciação entre a uretana formada e a não reagida pode ser justificada pela ligação com grupo aromático não desbloqueado (fenol) e devido à ligação com grupo alifático (amido e/ou glicerol ou ainda ácido cítrico) na uretana formada. Na Tabela 4 podem ser observadas as atribuições das bandas de todos os materiais.

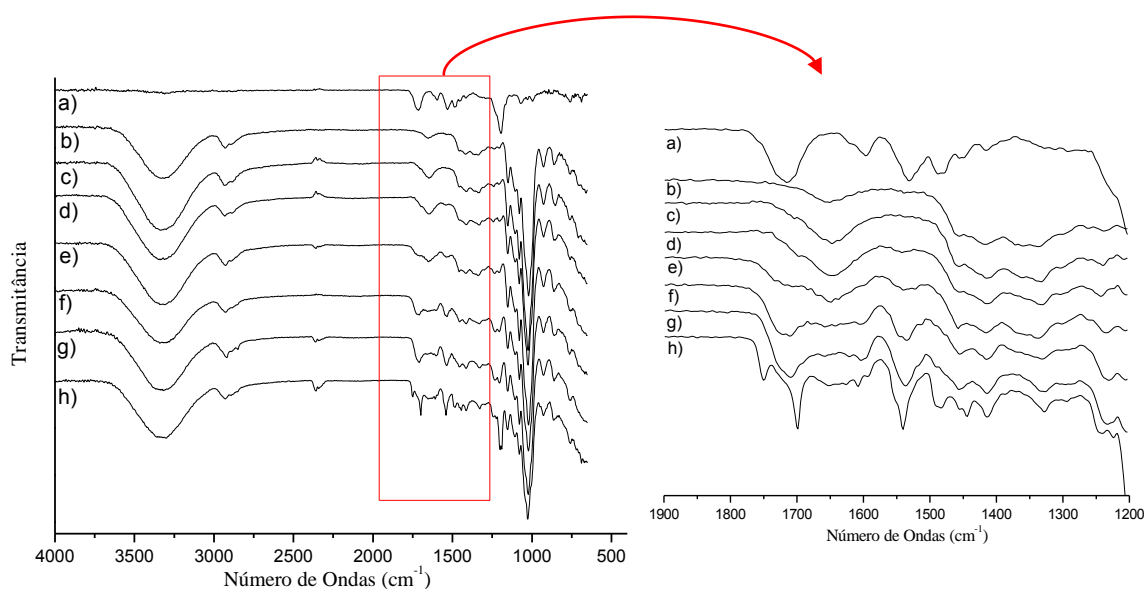


Figura 23: Espectros na região do infravermelho do a) poli(isocianato) TMP-TDI-Fenol puro. TPS-G30 modificado pela adição de 1,5 % de ácido cítrico e dos TPSs modificados com TMP-TDI-Fenol em diversas concentrações: b) 0,0 sem ácido cítrico, c) 0,0 com ácido cítrico, d) 0,5; e) 1,0; f) 2,5; g) 5,0 e h) 10,0% de TMP-TDI-Fenol na presença de ácido cítrico.

Tabela 4: Bandas características dos espectros do FTIR para as diversas amostras de TPS e suas atribuições (Colthup et al. 1964; Colom et al. 2003; Gironès et al. 2007).

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
3500 - 3100	OH (deformação axial)/ NH
2980 - 2840	C-H (deformação axial)
1730 - 1745	C=O (vibração): Uretana: RO(CO)NHR'
1660 – 1640	Absorção de H ₂ O
1650 – 1640	C=O (estiramento)
1535 -1550	-HN (estiramento)
1365	Poliuretanas aromáticas
1230 – 1250	C – H (estiramento)
1219	R-NH ₂

Os espectros mostram que todos os isocianatos reagiram com o TPS. Esse resultado demonstra que o MDI apresenta melhor reatividade para formar uretana quando está na presença do ácido cítrico e o TMP-TDI-Fenol tem melhor reatividade com o TPS formando uretana na ausência do ácido cítrico. A efetiva reação entre os isocianatos e o TPS pode ser confirmada com outros resultados que serão apresentados.

4.4.2. *Difração por Raios X*

Os ensaios de difração de raios X foram utilizados com o objetivo de verificar possíveis alterações na cristalinidade do amido termoplástico após a modificação química via extrusão reativa.

Os difratogramas de raios X das amostras modificadas com MDI e TMP-TDI-Fenol estão apresentados nas Figuras 24 e 25, respectivamente.

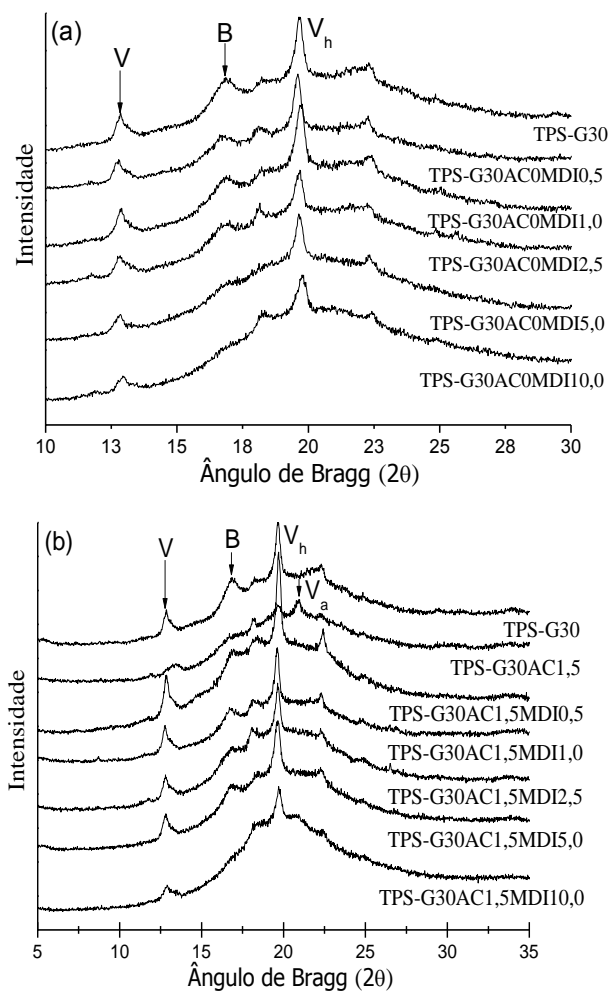
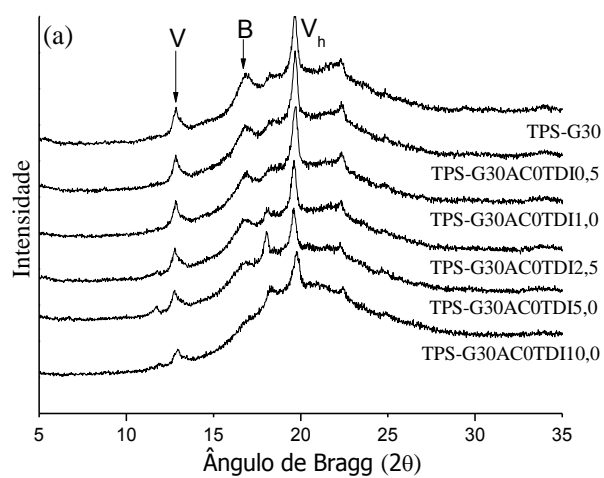


Figura 24: Difratoogramas obtidos por raios X do TPS com MDI: (a) amostras sem ácido cítrico e (b) amostras com ácido cítrico.



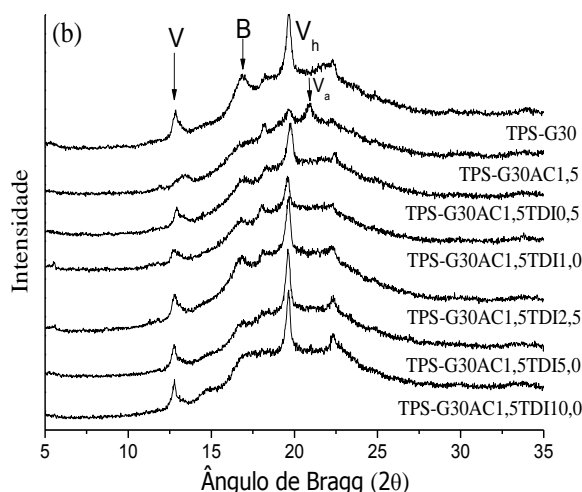


Figura 25: Difratogramas obtidos por raios X do TPS com TMP-TDI-Fenol: (a) amostras sem ácido cítrico e (b) amostras com ácido cítrico.

A partir dos difratogramas de raio X, é possível identificar o surgimento de cristalinidade do tipo V atribuída à cristalização da amilose em simples hélices com o glicerol e lipídeos (Van Soest e Essers 1997) e do tipo B. A cristalinidade do tipo V corresponde a estruturas cristalinas que podem ser divididas em dois sub-grupos: tipo Va (anidra) e Vh (hidratada) com picos mais significativos em 2θ igual a $13,2^\circ$ e $19,4^\circ$, respectivamente. Nota-se que o índice de cristalização (Icr) da amilose, representada pelo tipo V, nas amostras com isocianatos diminuíram (Tabela 5); somente para os materiais com o poli(isocianato) TMP-TDI-Fenol e ácido cítrico é que se percebe um aumento nesta cristalinidade, porém essas variações não apresentam grande diferença se comparado com o TPS. Essa característica nos mostra que a cristalinidade do tipo V é pouco afetada pela adição dos isocianatos.

Outro tipo de estrutura cristalina observada nas amostras é a do tipo B, que é o principal padrão de cristalinidade do amido e atribuída à cristalização das cadeias laterais da amilopectina, e que ocorre em 2θ máximo de $16,8^\circ$ (Hulleman et al., 1999; Van Soest e Essers 1997). Pode-se perceber que o índice de cristalinidade diminuiu em todas as amostras, fato muito importante, pois, a diminuição da cristalinidade das cadeias da amilopectina comprova a modificação estrutural do amido.

Tabela 5: Índice de cristalinidade dos tipos B, V e Vh para os TPS com isocianatos na presença e ausência do ácido cítrico.

Amostras	Icr			Amostras	Icr		
	B	V	Vh		B	V	Vh
<i>TPS-G30</i>	0,15	0,48	0,73	<i>TPS-G30AC1,5</i>	0,05	0,20	0,47
<i>TPS-G30AC0MDI0,5</i>	0,15	0,49	0,76	<i>TPS-G30AC1,5MDI0,5</i>	0,06	0,49	0,82
<i>TPS-G30AC0MDI1,0</i>	0,15	0,41	0,84	<i>TPS-G30AC1,5MDI1,0</i>	0,14	0,48	0,82
<i>TPS-G30AC0MDI2,5</i>	0,14	0,38	0,76	<i>TPS-G30AC1,5MDI2,5</i>	0,04	0,41	0,72
<i>TPS-G30AC0MDI5,0</i>	0,05	0,35	0,78	<i>TPS-G30AC1,5MDI5,0</i>	0,10	0,39	0,77
<i>TPS-G30AC0MDI10,0</i>	0,00	0,49	0,76	<i>TPS-G30AC1,5MDI10,0</i>	0,00	0,30	0,71
<i>TPS-G30AC0TDI0,5</i>	0,17	0,46	0,79	<i>TPS-G30AC1,5TDI0,5</i>	0,41	0,38	0,61
<i>TPS-G30AC0TDI1,0</i>	0,15	0,48	0,80	<i>TPS-G30AC1,5TDI1,0</i>	0,44	0,35	0,69
<i>TPS-G30AC0TDI2,5</i>	0,11	0,43	0,74	<i>TPS-G30AC1,5TDI2,5</i>	0,43	0,42	0,72
<i>TPS-G30AC0TDI5,0</i>	0,05	0,37	0,77	<i>TPS-G30AC1,5TDI5,0</i>	0,16	0,50	0,83
<i>TPS-G30AC0TDI10,0</i>	0,00	0,31	0,71	<i>TPS-G30AC1,5TDI10,0</i>	0,00	0,50	0,86

Apesar da cristalização do complexo V, que está relacionada a amilose em simples hélices, não ser muito afetada, a cristalização do tipo B, que está relacionada a amilopectina, diminui com a modificação do amido após reação com ácido cítrico e isocianatos. Esse resultado positivo demonstra que as macromoléculas de amilopectina foram possivelmente fragmentadas, perdendo a capacidade de cristalização, o que pode conferir maior estabilidade ao TPS modificado, evitando o envelhecimento por recristalização lenta, que ocorre frequentemente com esse tipo de material.

4.4.3. Absorção de água

Os dados de absorção no equilíbrio, foram obtidos a partir de curvas de absorção de água em função do tempo (Anexo I). A medida foi tomada quando a amostra atingiu patamar de massa constante em função do tempo. Foram realizadas medias com ambiente condicionado a 25 °C, nas seguintes condições de umidade relativa: 43, 53 e 75%. Os resultados de absorção de água no equilíbrio são apresentados na Tabela 6. As curvas de absorção de água em função do tempo obtidas para os materiais com MDI e TMP-TDI-fenol,

na presença e ausência de ácido cítrico, em ambiente com 53% UR, é apresentada na Figura 26. As demais são apresentadas na seção de anexos.

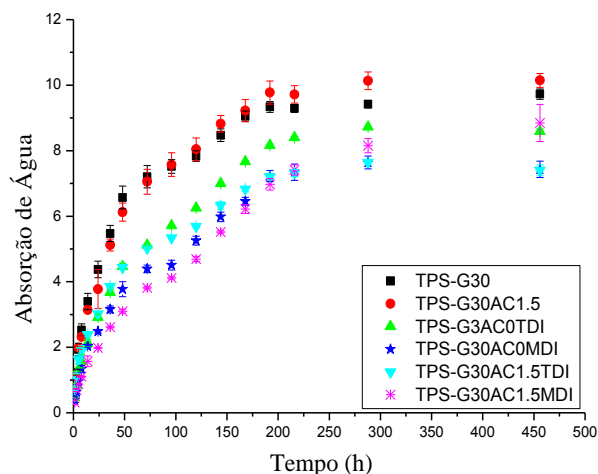


Figura 26: Curvas de absorção de água em função do tempo de condicionamento para diferentes materiais em ambiente de umidade relativa de 53%.

Após aproximadamente 250 horas a absorção de água se aproxima do equilíbrio que pode ser considerado pleno entre 15 e 19 dias. Observa-se, também, que para as amostras com porcentagens maiores de isocianato, a absorção de água no equilíbrio diminui. Esse comportamento é observado em todos os ambientes de umidade relativa aos quais os materiais foram expostos (Tabela 6). Somente o material TPS-G30AC1,5 absorveu quantidades maiores de água comparado ao TPS.

Os materiais modificados com os isocianatos possuem quantidades menores de grupos hidroxilas livres, tornando-se menos hidrofílicos, o que pode explicar a diminuição da absorção de água do material. Esse resultado também indica que houve sucesso na modificação química do TPS com os isocianatos, por meio da formação de uretana. Comparado com os materiais na ausência dos isocianatos, principalmente o material com ácido cítrico, nota-se uma absorção de água maior, pois, esses materiais possuem quantidades maiores de hidroxilas devido ao acréscimo de ácido cítrico.

Tabela 6: Absorção de água das amostras em ambientes de umidades relativas controladas de 43, 53 e 75%.

Amostras	Ab. Água no equilíbrio (UR) %			Amostras	Ab. Água no equilíbrio (UR) %		
	43	53	75		43	53	75
<i>TPS-G30</i>	7,2	9,4	22,0	<i>TPS-G30AC1,5</i>	7,2	10,1	20,9
<i>TPS-G30AC0MDI0,5</i>	6,0	8,8	20,5	<i>TPS-G30AC1,5MDI0,5</i>	6,0	7,2	18,9
<i>TPS-G30AC0MDI1,0</i>	6,7	8,5	20,9	<i>TPS-G30AC1,5MDI1,0</i>	6,2	7,9	19,9
<i>TPS-G30AC0MDI2,5</i>	7,0	9,0	21,6	<i>TPS-G30AC1,5MDI2,5</i>	6,2	8,5	19,6
<i>TPS-G30AC0MDI5,0</i>	5,3	7,6	19,6	<i>TPS-G30AC1,5MDI5,0</i>	5,3	8,4	18,7
<i>TPS-G30AC0MDI10,0</i>	4,9	7,2	19,2	<i>TPS-G30AC1,5MDI10,0</i>	5,3	8,1	18,1
<i>TPS-G30AC0TDI0,5</i>	7,0	8,9	22,3	<i>TPS-G30AC1,5TDI0,5</i>	6,3	10,1	21,0
<i>TPS-G30AC0TDI1,0</i>	5,6	7,8	21,3	<i>TPS-G30AC1,5TDI1,0</i>	6,0	9,7	21,5
<i>TPS-G30AC0TDI2,5</i>	5,4	8,6	21,2	<i>TPS-G30AC1,5TDI2,5</i>	5,5	9,5	21,8
<i>TPS-G30AC0TDI5,0</i>	5,2	9,1	20,5	<i>TPS-G30AC1,5TDI5,0</i>	5,3	9,2	20,6
<i>TPS-G30AC0TDI10,0</i>	4,8	8,7	19,4	<i>TPS-G30AC1,5TDI10,0</i>	4,6	7,6	18,8

Observa-se a diminuição da absorção de água dos materiais processados com os isocianatos, mostrando que houve uma modificação das cadeias do amido, diminuindo os grupos hidroxilas presentes com a formação de grupos uretana, o que comprova a reação entre estes componentes.

4.4.4. Análise Mecânica

Os resultados do ensaio de tração e as curvas de tensão vs deformação são apresentados nas Figuras 27 a) e b) para os materiais com MDI na presença e ausência de ácido cítrico e nas Figuras 28 a) e b) para os materiais com TMP-TDI-Fenol na presença e ausência do ácido cítrico.

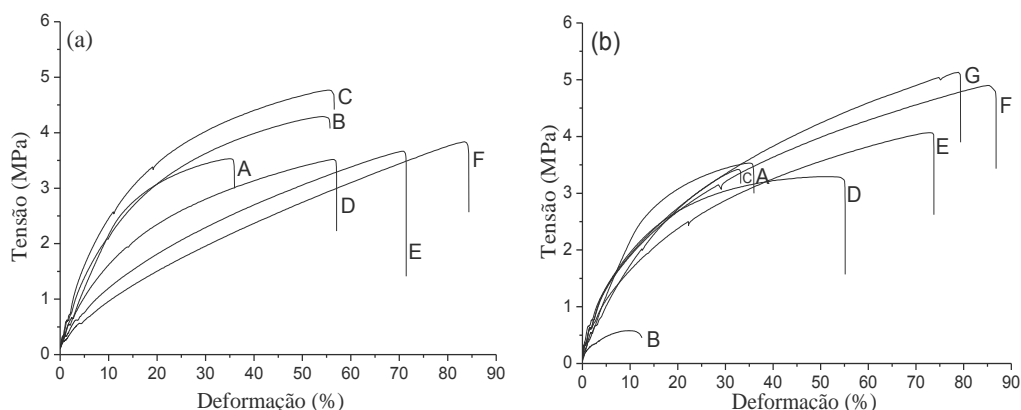


Figura 27: Curva tensão vs deformação para as amostras com quantidades diversas de MDI: (a) na ausência do ácido cítrico com: A) 0,0; B) 0,5; C) 1,0; D) 2,5; E) 5,0 e F) 10,0% e (b) A) TPS; B) TPS com ácido cítrico; MDI na presença de ácido cítrico com: C) 0,5; D) 1,0; E) 2,5, F) 5,0 e G) 10,0%.

As amostras TPS-G30AC0MDI0,5 e TPS-G30AC0TDI1,0 apresentaram um aumento na resistência à tração de 37% em relação ao TPS não modificado (TPS-G30), sem que o módulo fosse modificado. Para essas duas composições, foi observado um aumento do alongamento à ruptura de 35 para 55% (aproximadamente 60%). Com concentrações maiores de MDI, nas amostras TPS-G30AC1,5MDI2,5, TPS-G30AC1,5MDI5,0 e TPS-G30AC1,5MDI10,0, observou-se uma diminuição do módulo de elasticidade e praticamente nenhum efeito sobre a resistência à tração. Por outro lado, um aumento significativo do alongamento na ruptura de mais de 100% para as amostras TPS-G30AC1,5MDI5,0 e TPS-G30AC1,5MDI10,0 pode ser observado. Esses resultados demonstram claramente que o MDI modificou de modo significativo o amido termoplástico.

Para os TPSs modificados com MDI e ácido cítrico, observou-se um pequeno aumento no módulo de elasticidade e um aumento significativo na resistência à tração (superiores a 45%) dos materiais processados com teores superiores a 2,5% de MDI. O alongamento na ruptura também aumentou, atingindo valores da ordem de 90%. Esses resultados demonstram que a despolimerização com o ácido cítrico, seguido da polimerização com MDI, permite aumentar significativamente a resistência à tração e o alongamento à ruptura, sem alterar o módulo de elasticidade dos materiais.

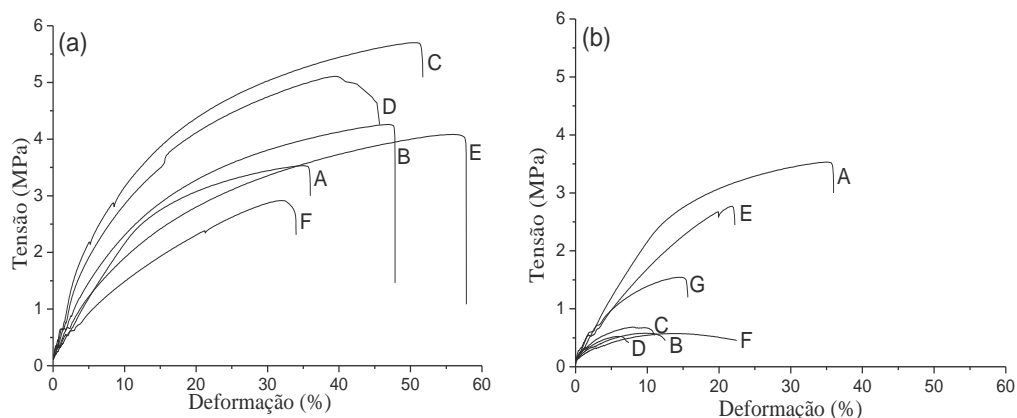


Figura 28: (a): Curva tensão vs deformação para as amostras com quantidades diversas de TMP-TDI –Fenol: (a) na ausência de ácido cítrico com: A) 0,0; B) 0,5; C) 1,0; D) 2,5; E) 5,0 e F) 10,0% e (b) na presença de ácido cítrico com: A) 0,0; B) TPS com ácido cítrico; C) 0,5; D) 1,0%; E) 2,5; F) 5,0 e G) 10,0%.

Para as amostras TPS-G30AC0TDI0,5 e TPS-G30AC0TDI2,5 percebeu-se um aumento de 3% na resistência à tração e um valor de módulo de elasticidade muito próximo ao do TPS não modificado. Pode-se observar um aumento do alongamento à ruptura, chegando a 50%. Para os materiais TPS-G30AC0TDI2,5, TPS-G30AC0TDI5,0 e TPS-G30AC0TDI10,0 a resistência à tração não ultrapassa 5,2 MPa, o módulo apresenta-se similar ao do TPS e o alongamento à ruptura aumentou significativamente comparado ao TPS, chegando a 56% para o material TPS-G30AC0TDI5,0. Esses resultados, assim como os obtidos para o material modificado com MDI, mostram a modificação do TPS na presença dos isocianatos.

Já para o TPS na presença do TMP-TDI-Fenol e ácido cítrico, observou-se que a resistência à tração diminuiu chegando a 3,6 MPa para o material TPS-G30AC1,5TDI2,5. O módulo apresentou pequena queda, chegando a 47,3 MPa e o alongamento à ruptura não variou se comparado ao resultado do TPS. Para todas as outras concentrações, os valores de resistência à tração, módulo de elasticidade e alongamento à ruptura são menores se comparados ao material TPS-G30AC1,5TDI2,5. Apesar de apresentar resultados inferiores aos materiais processados com MDI na presença e ausência do ácido cítrico e do TMP-TDI-Fenol sem ácido cítrico, pode-se dizer que o TMP-TDI-Fenol na presença do ácido cítrico apresenta melhor reatividade. A menor eficiência do poli(isocianato) está provavelmente relacionada a etapa adicional de desbloqueio.

Os resultados de módulo secante 1% (módulo), tensão na ruptura e alongamento máximo que o corpo-de-prova suportou estão apresentados na Tabela 7. Esses resultados foram calculados a partir da média dos dados de uma série de sete corpos-de-prova para cada amostra.

Tabela 7: Propriedades mecânicas dos diferentes materiais.

Amostras	Módulo de Elasticidade (MPa)	Resistência à Tração (MPa)	Alongamento (%)
<i>TPS-G30</i>	$45,2 \pm 7,8$	$3,5 \pm 0,2$	$35,1 \pm 6,0$
<i>TPS-G30AC1,5</i>	$6,6 \pm 1,0$	$0,6 \pm 0,0$	$10,2 \pm 0,6$
<i>TPS-G30AC0MDI0,5</i>	$44,9 \pm 6,7$	$4,3 \pm 0,1$	$54,1 \pm 7,9$
<i>TPS-G30AC0MDI1,0</i>	$44,1 \pm 4,6$	$4,8 \pm 0,1$	$55,6 \pm 6,2$
<i>TPS-G30AC0MDI2,5</i>	$36,2 \pm 2,8$	$3,5 \pm 0,1$	$56,1 \pm 3,4$
<i>TPS-G30AC0MDI5,0</i>	$29,1 \pm 2,1$	$3,7 \pm 0,6$	$70,1 \pm 15,4$
<i>TPS-G30AC0TMD10,0</i>	$17,6 \pm 1,4$	$3,8 \pm 0,4$	$83,4 \pm 8,1$
<i>TPS-G30AC1,5MDI0,5</i>	$26,7 \pm 9,8$	$3,4 \pm 0,1$	$32,6 \pm 2,0$
<i>TPS-G30AC1,5MDI1,0</i>	$41,7 \pm 10,3$	$3,3 \pm 0,3$	$52,5 \pm 7,5$
<i>TPS-G30AC1,5MDI2,5</i>	$34,3 \pm 4,0$	$4,1 \pm 0,5$	$72,6 \pm 14,2$
<i>TPS-G30AC1,5MDI5,0</i>	$33,9 \pm 2,5$	$4,9 \pm 0,1$	$85,4 \pm 5,7$
<i>TPS-G30AC1,5MDI10,0</i>	$43,3 \pm 16,1$	$5,1 \pm 0,1$	$78,9 \pm 3,4$
<i>TPS-G30AC0TDI0,5</i>	$48,6 \pm 7,5$	$4,3 \pm 0,7$	$46,9 \pm 11,8$
<i>TPS-G30AC0TDI1,0</i>	$57,4 \pm 11,5$	$5,7 \pm 0,1$	$50,1 \pm 4,8$
<i>TPS-G30AC0TDI2,5</i>	$44,6 \pm 12,9$	$5,2 \pm 0,4$	$44,0 \pm 7,9$
<i>TPS-G30AC0TDI5,0</i>	$39,4 \pm 2,7$	$4,1 \pm 0,0$	$56,0 \pm 4,4$
<i>TPS-G30AC0TDI10,0</i>	$36,7 \pm 9,2$	$2,9 \pm 0,3$	$31,7 \pm 5,2$
<i>TPS-G30AC1,5TDI0,5</i>	$26,9 \pm 16,0$	$1,1 \pm 0,2$	$15,7 \pm 3,4$
<i>TPS-G30AC1,5TDI1,0</i>	$38,6 \pm 7,4$	$3,6 \pm 0,2$	$37,5 \pm 3,7$
<i>TPS-G30AC1,5TDI2,5</i>	$47,3 \pm 23,7$	$3,6 \pm 0,1$	$35,8 \pm 4,7$
<i>TPS-G30AC1,5TDI5,0</i>	$31,7 \pm 4,0$	$3,1 \pm 0,7$	$34,3 \pm 7,8$
<i>TPS-G30AC1,5TDI10,0</i>	$21,9 \pm 2,5$	$1,0 \pm 0,2$	$12,9 \pm 2,2$

Uma relação entre as concentrações dos materiais e a resistência à tração, alongamento na ruptura e módulo de elasticidade foram elaborados para propiciar um melhor entendimento dos comportamentos dos diferentes materiais.

Na Figura 29 (a) pode-se notar o aumento da resistência à tração do material TPS-G30AC0MDI1,0 e TPS-G30AC0TDI1,0 e a queda desta curva para concentrações maiores dos isocianatos. A presença dos isocianatos de um modo geral é positiva, já que em todas as concentrações a resistência à tração é maior ou igual que a resistência do TPS.

Já na presença de ácido cítrico, as curvas apresentam comportamentos distintos. Com o TMP-TDI-Fenol, a resistência à tração é muito baixa e em nenhuma concentração esta supera ao TPS. Para o MDI, porém, ocorre um aumento gradativo da resistência do material na medida em que se aumenta a concentração do isocianato e, somente o material TPS-G30AC1,5MDI0,5 apresenta resistência menor que o TPS. Comparado-se o material TPS-G30AC1,5 com os materiais na presença de isocianatos, um aumento significativo na resistência à tração é observado. Esse resultado demonstra claramente que ocorre despolimerização do amido na presença de ácido cítrico e repolimerização quando os isocianatos estão presentes.

Com relação aos dados de módulo de elasticidade apresentados na figura 29 (b) nota-se que nas concentrações de 2,5 e 5,0% todos os materiais apresentam similaridade entre si, tendo o material TPS-G30AC0TDI1,0 apresentado um aumento significativo no módulo e o material TPS-G30AC1,5MDI0,5 um decréscimo nesta propriedade mecânica. Para as concentrações de 10% de isocianatos, os materiais apresentam valores similares ao TPS, exceto o material TPS-G30AC1,5TDI10,0 que apresenta baixo módulo de elasticidade.

Já com relação ao alongamento na ruptura (Figura) 29 (c), pode-se perceber que de um modo geral a modificação química provoca um aumento considerável no alongamento, em especial na ausência de ácido cítrico.

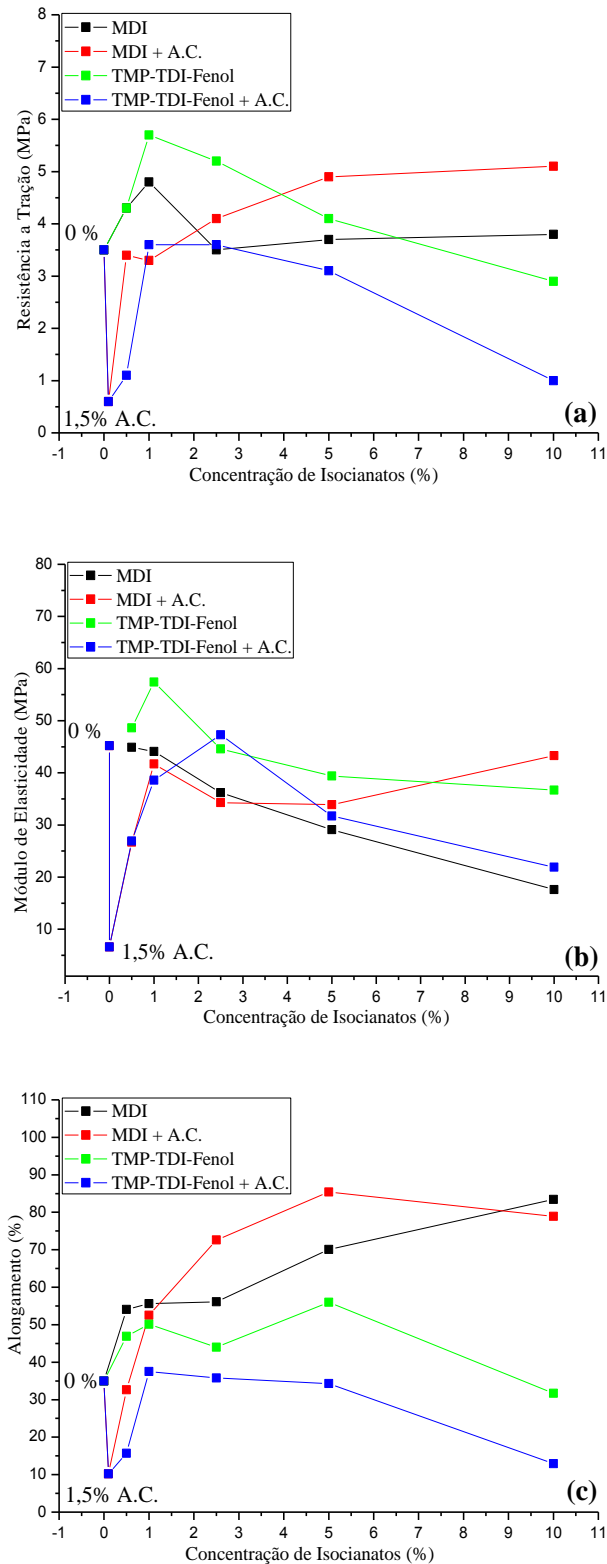


Figura 29: Relação dos comportamentos de (a) resistência mecânica, (b) módulo de elasticidade e (c) alongamento na ruptura, em função da concentração de MDI e TMP-TDI-Fenol, na ausência e presença de ácido cítrico.

De um modo geral, pode-se notar um aumento na resistência à tração e principalmente, no alongamento à ruptura dos materiais processados com os isocianatos, fato esse que comprova a repolimerização do TPS. Para o poli(isocianato) TMP-TDI-Fenol o efeito do ácido cítrico provavelmente se sobrepôs à repolimerização do TPS, fazendo com que as propriedades mecânicas deste material não fossem melhoradas.

4.4.5. *Análise Dinâmico Mecânica (DMA)*

As análises foram realizadas com o objetivo de se determinar o comportamento viscoelástico dos materiais em função da temperatura, em especial a temperatura de transição vítrea (T_g) em função das modificações químicas realizadas.

As curvas de DMA do módulo de armazenamento (E') em função da temperatura das amostras de amido termoplástico modificado com MDI e TMP-TDI-Fenol são apresentadas nas Figuras 30 e 31, respectivamente.

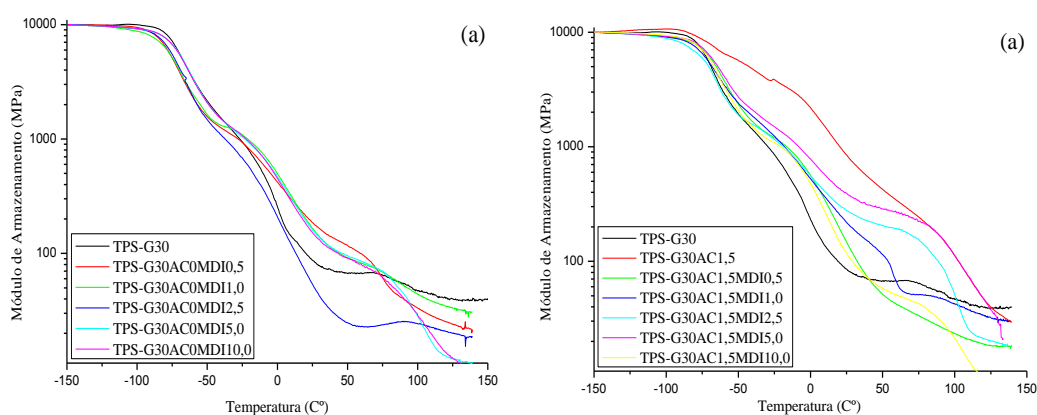


Figura 30: a) Curvas do módulo de armazenamento versus temperatura para os TPS modificados com o MDI, (a) na ausência de ácido cítrico e (b) na presença de ácido cítrico.

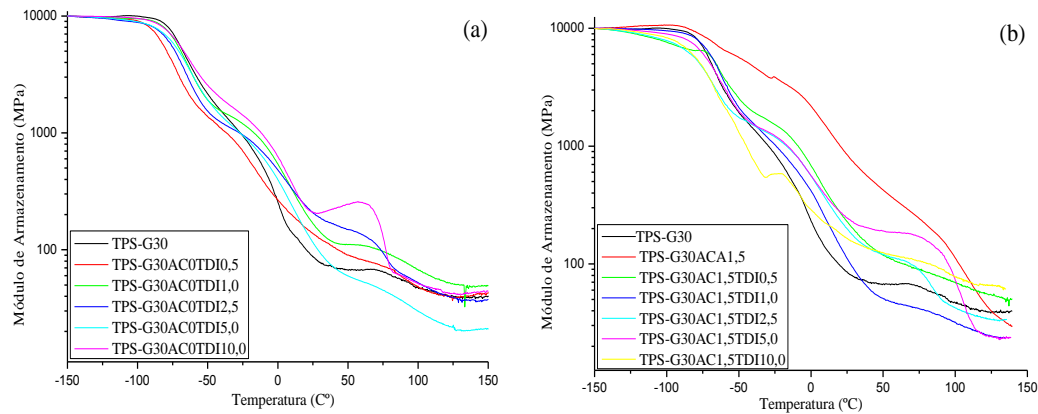


Figura 31: a) Curvas de módulo de armazenamento versus temperatura para os TPS modificados com o TMP-TDI-Fenol (a) na ausência de ácido cítrico e (b) na presença de ácido cítrico.

Observando-se as Figuras 30 e 31 pode-se perceber que ocorrem decaimentos significativos da curva do módulo de armazenamento em função da temperatura, sendo possível notar pelo menos duas inflexões. A temperatura mais baixa, ao redor de $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, ocorre um inflexão que é normalmente relacionada com a fase rica em glicerol do TPS (Lourdin et. al. 1997; Shogren et al. 1992). Em temperaturas superiores, entre $0\text{ e }60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ocorre uma segunda inflexão que está relacionada com a temperatura de transição vítrea do amido.

As curvas de DMA da tangente de perdas ($\tan \delta$) em função da temperatura das amostras de amido termoplástico modificado com MDI e TMP-TDI-Fenol são apresentadas nas Figuras 32 e 33, respectivamente.

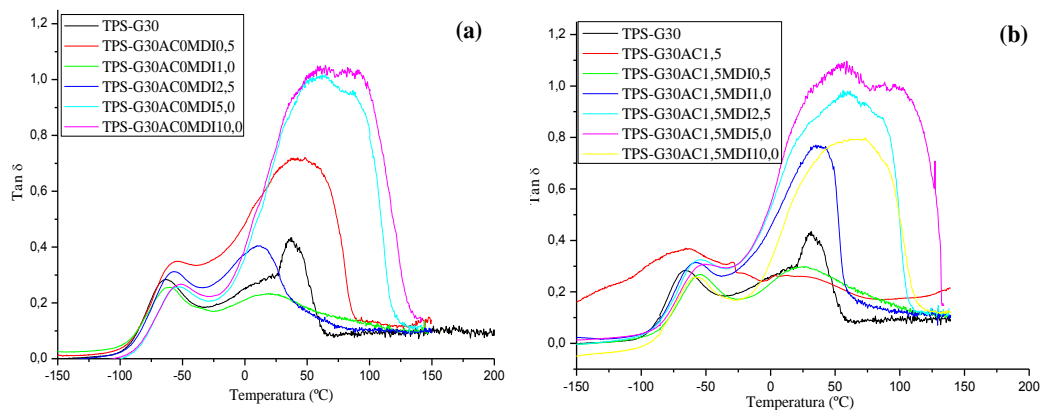


Figura 32: Curvas Tan δ versus temperatura para as amostras com concentrações variadas de MDI com (a) e sem (b) ácido cítrico.

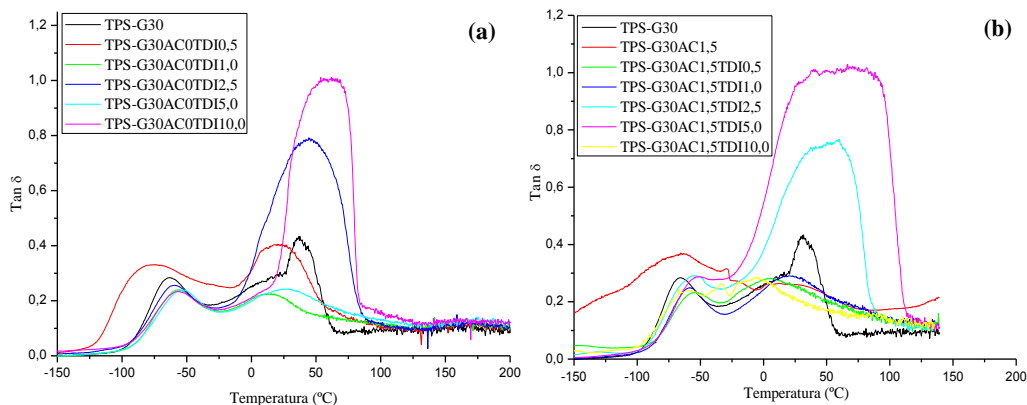


Figura 33: Curvas $\text{Tan } \delta$ versus temperatura para as amostras com concentrações variadas de TMP-TDI-Fenol com (a) e sem (b) ácido cítrico.

Pode-se observar duas transições principais em todas as curvas, um pico de $\text{Tan } \delta$ menor relacionada com a fase rica em glicerol e o pico de maior intensidade em temperaturas superiores relacionado com a transição vítrea do TPS.

A Tabela 8 apresenta os valores de transições vítreas de todos os TPSs modificados tomados a partir do pico de $\text{Tan } \delta$ mais intenso, verificado nas Figuras 32 e 33. Também são relacionadas as temperaturas da fase rica em glicerol tomada a partir do pico menos intenso de $\text{tan } \delta$ em temperaturas mais baixas, da ordem de -50 C. Com o aumento das concentrações de isocianatos ocorre um deslocamento do pico de $\text{Tan } \delta$ relacionado com a T_g do material, para temperaturas mais alta, nas amostras processadas com MDI e ácido cítrico. Nas demais o comportamento não é regular. Esse resultado evidencia o fato de que a presença do ácido cítrico é importante para a reação de polimerização com MDI e TMP-TDI-Fenol.

Tabela 8: Resultados de pico de Tan δ obtidos para as amostras com porcentagens variadas de MDI e TMP-TDI-Fenol com e sem ácido cítrico.

Amostras	Tan δ (°C)		Amostras	Tan δ (°C)	
	T _{β} (fase glycerol)	T _{α} (T _g TPS)		T _{β} (fase glycerol)	T _{α} (T _g TPS)
<i>TPS-G30</i>	-59	21	<i>TPS-AC1,5</i>	-65	27
<i>TPS-G30AC0MDI0,5</i>	-55	41	<i>TPS-G30AC1,5MDI0,5</i>	-55	29
<i>TPS-G30AC0MDI1,0</i>	-62	19	<i>TPS-G30AC1,5MDI1,0</i>	-54	40
<i>TPS-G30AC0MDI2,5</i>	-58	10	<i>TPS-G30AC1,5MDI2,5</i>	-53	65
<i>TPS-G30AC0MDI5,0</i>	-55	63	<i>TPS-G30AC1,5MDI5,0</i>	-52	62
<i>TPS-G30AC0MDI10,0</i>	-54	68	<i>TPS-G30AC1,5MDI10,0</i>	-55	66
<i>TPS-G30AC0TDI0,5</i>	-79	20	<i>TPS-G30AC1,5TDI0,5</i>	-53	46
<i>TPS-G30AC0TDI1,0</i>	-58	13	<i>TPS-G30AC1,5TDI1,0</i>	-54	42
<i>TPS-G30AC0TDI2,5</i>	-60	43	<i>TPS-G30AC1,5TDI2,5</i>	-54	54
<i>TPS-G30AC0TDI5,0</i>	-57	26	<i>TPS-G30AC1,5TDI5,0</i>	-50	69
<i>TPS-G30AC0TDI10,0</i>	-58	60	<i>TPS-G30AC1,5TDI10,0</i>	-55	58

A elevação da T_g dos materiais processados com isocianatos na presença de ácido cítrico está de acordo com resultados dos ensaios mecânicos, com um aumento no módulo de elasticidade para essas amostras. Esse resultado pode ser devido ao aumento da massa molar do TPS nessas amostras, crescente com o aumento do teor de isocianatos.

4.4.6. Ensaio de Cromatografia Líquida de Exclusão por Tamanho de Alta Eficiência (HPSEC)

A análise dos TPSs empregando-se o ensaio por cromatografia líquida foi realizada para determinar se os isocianatos, na presença ou ausência de ácido cítrico, provocaram alterações na massa molar dos materiais se comparado ao TPS.

Os resultados dos ensaios de HPSEC das amostras processadas com MDI e TMP-TDI-Fenol estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9: Informações sobre o processo de preparação das amostras e valores de Mn, Mw e polidispersão para as amostras de TPS processadas com ácido cítrico e isocianatos.

Identificação da amostra	Processamento da amostra *	Mn	Mw	Mw/Mn
<i>TPS-G30</i>	S, D, P	120.000	1,08 X 10 ⁶	8,98
<i>TPS-G30AC1,5</i>	S, F, T	109.778	1,02 x 10 ⁶	9,26
<i>TPS-G30AC0MDI1,0</i>	P, F	137.079	959.700	7,00
<i>TPS-G30AC0MDI2,5</i>	P, F	105.202	742.900	7,06
<i>TPS-G30AC0MDI5,0</i>	P, F	93.957	603.550	6,42
<i>TPS-G30AC0MDI10,0</i>	P, F	68.850	426.350	6,19
<i>TPS-G30AC1,5MDI1,0</i>	P, F	74.770	572.850	7,66
<i>TPS-G30AC1,5MDI2,5</i>	P, F	121.606	924.700	7,60
<i>TPS-G30AC1,5MDI5,0</i>	P, F	114.074	853.300	7,48
<i>TPS-G30AC1,5MDI10,0</i>	P, F	84.471	521.600	6,17
<i>TPS-G30AC0TDI1,0</i>	P, D	127.211	1,04 x 10 ⁶	8,15
<i>TPS-G30AC0TDI2,5</i>	P, D	131.324	1,01 x 10 ⁶	7,72
<i>TPS-G30AC0TDI5,0</i>	P, D	118.819	997.950	8,40
<i>TPS-G30AC0TDI10,0</i>	P,F	114.250	710.000	6,21
<i>TPS-G30AC1,5TDI1,0</i>	S, F	11.642/ 11.676	20.250/ 20.300	1,74/ 1,74
<i>TPS-G30AC1,5TDI2,5</i>	P, F	32.866	270.750	8,24
<i>TPS-G30AC1,5TDI5,0</i>	P, F	23.699	69.250	2,92
<i>TPS-G30AC1,5TDI10,0</i>	P, F	21.750	62.500	2,87

* Com relação à solubilização: P: parcialmente solúvel; S: solúvel

* Com relação à filtração: F: facilidade de filtração; D: difícil filtração, T: Filtração total.

Uma primeira observação importante que pode ser feita é o fato de que, de um modo geral, os materiais processados na presença de isocianatos, sejam eles modificados pelo ácido cítrico ou não, formaram soluções turvas com parte do material insolúvel. Para realizar os ensaios de HPSEC essas soluções tiveram de ser centrifugadas para então serem filtradas. Portanto, o resultado da análise se refere apenas a parte solúvel da amostra.

As amostras de TPS não modificadas processadas com MDI apresentam massa molar média numérica e ponderal decrescente com o aumento do teor de MDI, demonstrando que a massa molar da fração solúvel diminui. Essa diminuição tanto pode ser decorrente do fato que as frações de massa molar maior não se solubilizaram, como também devido ao fato de que o

novo material formado apresenta novas características em termos de interação polímero-solvente. É possível que as macromoléculas desse material apresentem proporcionalmente um menor volume hidrodinâmico se comparado às macromoléculas não modificadas. É importante mencionar que enquanto a massa molar parece diminuir com o aumento do teor de MDI, ocorre um aumento das propriedades mecânicas. Já o comportamento dos TPSs modificados tanto pelo ácido cítrico como pelo MDI é menos previsível. A massa molar aumenta até 2,5% de MDI para então diminuir. Provavelmente, como esses resultados são somente do sobrenadante dos materiais, as cadeias repolimerizadas, que ajudam no aumento da resistência do material, ficaram retidas no filtro, sendo este resultado consequência de moléculas menores.

Os resultados das análises de HPSEC das amostras processadas com TMP-TDI-Fenol são mais complexos. As amostras processadas com TPS na ausência de ácido cítrico apresentaram-se similares ao observado para aquelas com MDI. Contudo, no caso das amostras modificadas pelo ácido cítrico, os valores de massa molar são extremamente baixos o que é resultado da quebra das cadeias. Pode-se dizer que no caso do TMP-TDI-Fenol com ácido cítrico, o processo de repolimerização não superou a despolimerização do TPS causada pelo ácido cítrico.

De um modo geral, a despolimerização e repolimerização do TPS foram efetivas, pois um aumento da massa molar média numérica e ponderal pode ser observado nas amostras com quantidades pequenas de isocianatos. Para as amostras com quantidades maiores de isocianatos, deve-se levar em consideração que não houve a análise da amostra como um todo, pois parte da amostra ficou retida no processo de filtração.

Parte II – Preparação dos Nanocompósitos de TPS com Microfibrilas de Celulose

4.3 Preparação dos nanocompósitos

Microfibrilas de Celulose:

As microfibrilas de celulose, utilizadas para a preparação dos nanocompósitos, foram obtidas empregando-se um processo de separação, composto das seguintes etapas: i) dispersão da celulose em meio aquoso; ii) tratamento da celulose com KOH 2% por 2 horas a 80-90°C, iii) congelamento com nitrogênio líquido seguido de moagem, iv) homogeneização em Ultra-Turrax por 50 segundos em 20000 rpm e v) dispersão em ultrassom de alta potência por 10 min, (400 W, frequência de 80kHz).

As características visuais da suspensão de polpa celulósica, após dispersão em água e repouso por 15 min verificada após cada etapa do processo podem ser observadas na Figura 34. É possível notar um aumento da estabilidade da dispersão, em função do processo sequencial de tratamento. As diferenças de estabilidade em função do processamento entre as etapas *i* e *v* constituem evidência da formação de microfibrilas de celulose.

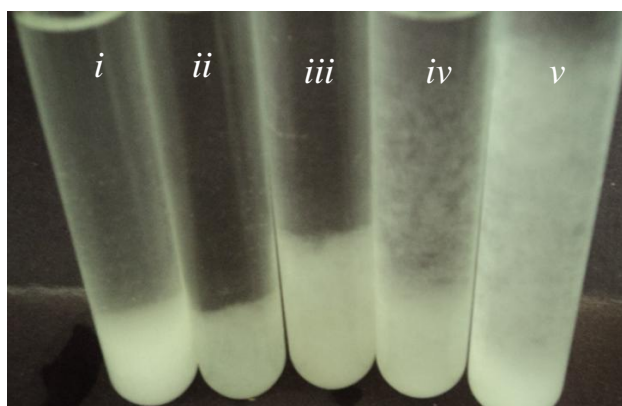


Figura 34: Dispersão da polpa de celulose nas diferentes etapas para a preparação das microfibrilas, verificadas após dispersão em água e repouso por 15 min.

Uma pré avaliação, para se verificar a obtenção das microfibrilas e/ou identificar a dispersão das fibras de celulose, foi realizada com um método baseado no Efeito Tyndall

(Gentry, 1997), onde um feixe de luz laser atravessa o substrato em uma porção livre de polpa e se observa a dispersão da luz, como está apresentado na Figura 35. A intensidade de dispersão é proporcional a concentração de microfibrilas no meio, o que pode ser verificado comparando-se a Figura 35 (a) e 35 (b), sendo (a) correspondente ao primeiro estágio e (b) ao último estágio.

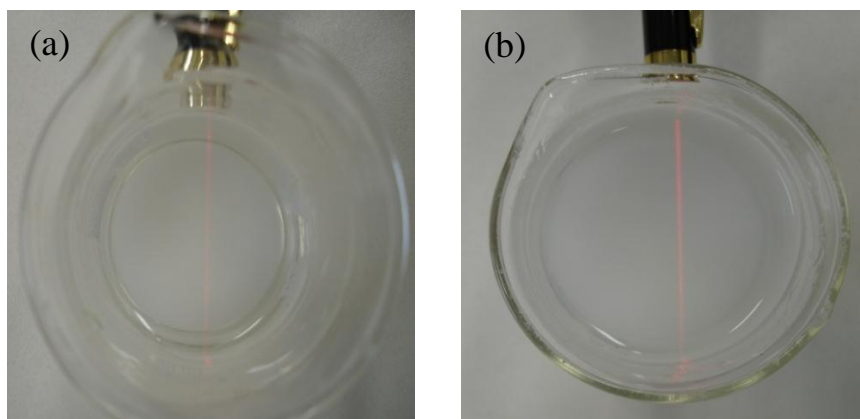


Figura 35: Efeito Tindal para as amostras: (a) preparada até a etapa 3 e (b) preparada até a etapa 4.

As microfibrilas de celulose preparadas foram analisadas por microscopia de força atômica (AFM) e microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG), como será apresentado nos tópicos 4.4.1 e 4.4.2.

Nanocompósitos

Com o objetivo de obter nanocompósitos com boa dispersão das microfibrilas, foi produzida uma suspensão de microfibrilas e amido em água que foi seca em estufa com circulação forçada para secagem. As amostras foram secas até que a quantidade de umidade presente no material fosse de aproximadamente 11%. A mistura obtida foi extrudada. O glicerol foi adicionado imediatamente antes de extrusão. O material extrudado apresentou baixa viscosidade, resistente e com coloração amarelo claro. Esse material recém extrudado e prensado pode ser visto na Figura 36 e 37, respectivamente. Percebe-se que a dispersão das microfibrilas na matriz TPS é eficiente, com presença de poucos aglomerados de polpa na matriz, mostrando a eficácia do processo utilizado para sua incorporação na matriz.



Figura 36: Amostra extrudada de nanocompósito de TPS com microfibrilas de celulose.

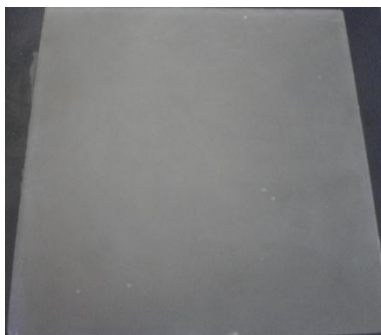


Figura 37: Amostra de nanocompósito após prensagem.

4.4 Caracterização do material

4.4.1. Microscopia de Força Atômica (AFM)

A Microscopia de Força Atômica foi empregada com o objetivo de caracterizar as microfibrilas preparadas. Na Figura 38 são apresentadas as imagens de AFM com ampliação de $10 \times 10 \mu\text{m}$ e $5 \times 5 \mu\text{m}$ de amostras de microfibrilas depositadas sobre mica recém clivada.

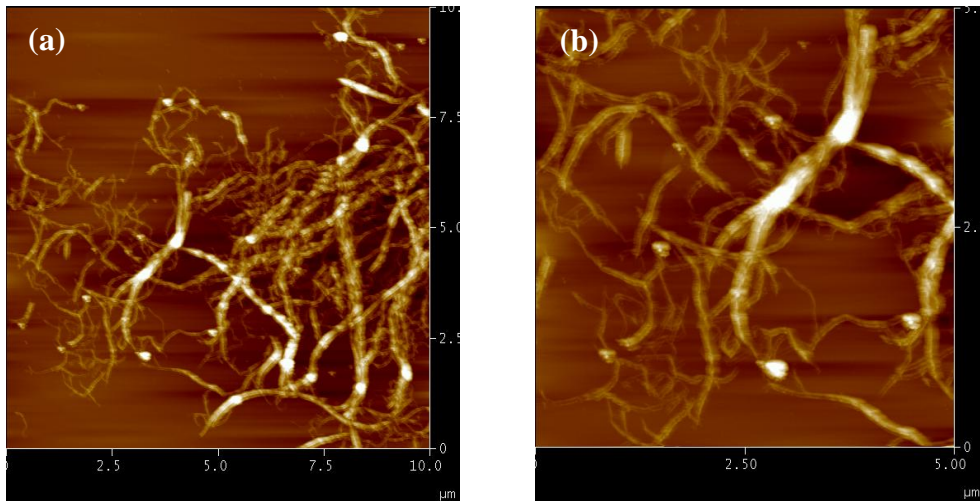


Figura 38: Imagens de microscopia de força atômica (AFM) das microfibrilas de celulose em duas ampliações, 10 x 10 μm (a) e 5 x 5 μm (b).

A Figura 39 apresenta o perfil de uma amostra com microfibrilas de celulose preparadas onde é possível observar que o diâmetro varia de 78 até 235 nm, mostrando uma certa dispersão no tamanho das microfibrilas obtidas.

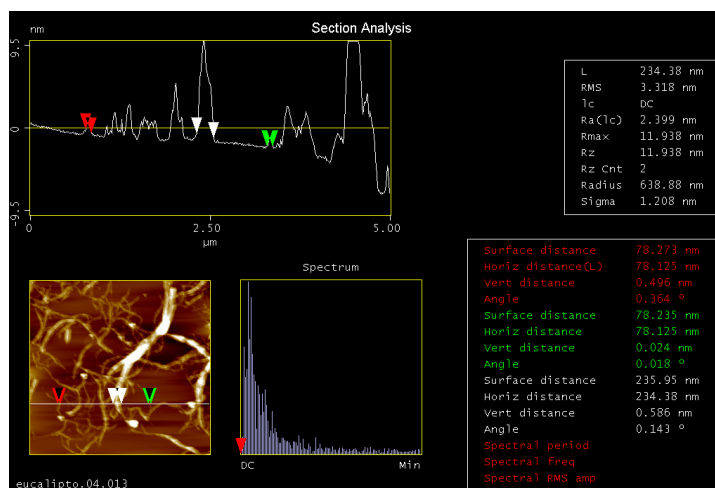


Figura 39: Estudo dos diâmetros das microfibrilas nas imagens de AFM.

Percebe-se a presença das microfibrilas de celulose nas análises de AFM realizadas, comprovando que o método utilizado foi eficiente para a produção das microfibrilas. É

possível observar também fibras de celulose que não foram desfibriladas durante o processamento.

4.4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG)

A microscopia eletrônica de varredura foi empregada com o objetivo de caracterizar as microfibrilas de celulose com relação a sua dimensão e morfologia e para caracterizar os nanocompósitos de amido termoplástico e microfibrilas de celulose. As micrografias mostrando as microfibrilas de celulose e nanocompósitos do TPS estão apresentadas nas Figuras 40 e 41, respectivamente.

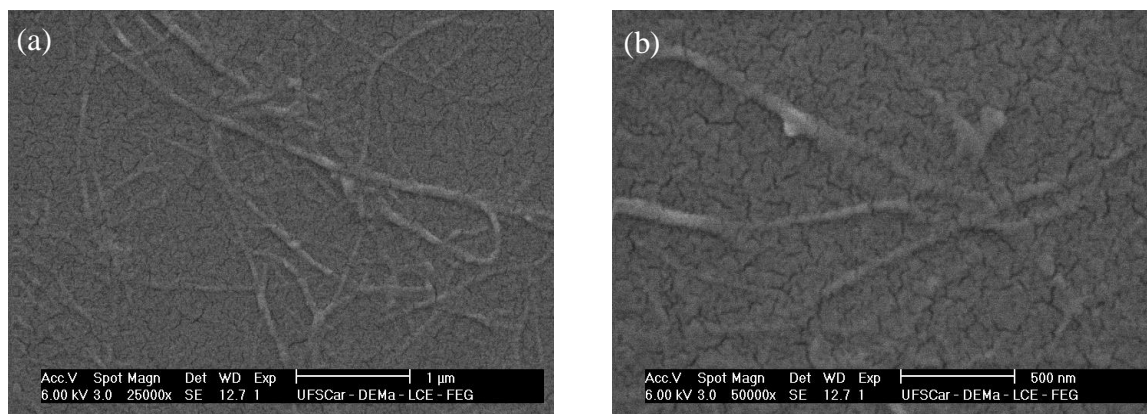


Figura 40: Micrografias obtidas por MEV-FEG das microfibrilas de celulose com ampliações de 25000 x (a) e 50000 x (b).

A presença de microfibrilas na micrografia da Figura 40 mostra o sucesso na obtenção das microfibrilas de celulose que foram preparadas pelo processo envolvendo lavagem, congelamento, desfibrilação e ultrassom. A micrografia também evidencia a boa dispersão das microfibrilas obtidas. As dimensões aproximadas determinadas por MEV das microfibrilas foi de aproximadamente 53 nm de diâmetro e 1,5 µm de comprimento, o que está em acordo com os resultados obtidos por AFM. Apesar de a literatura relatar diâmetro médio da microfibrila entre 5 e 20 nm (Fengel 1989; Foelkel 2009). Apesar do resultado distinto do obtido, deve-se levar em consideração que estas diferenças podem estar relacionadas com as condições de crescimento e localização das plantas da qual foram obtidas

a polpa celulósica, podendo, assim, pelas dimensões, ser considerada eficiente a preparação das microfibrilas.

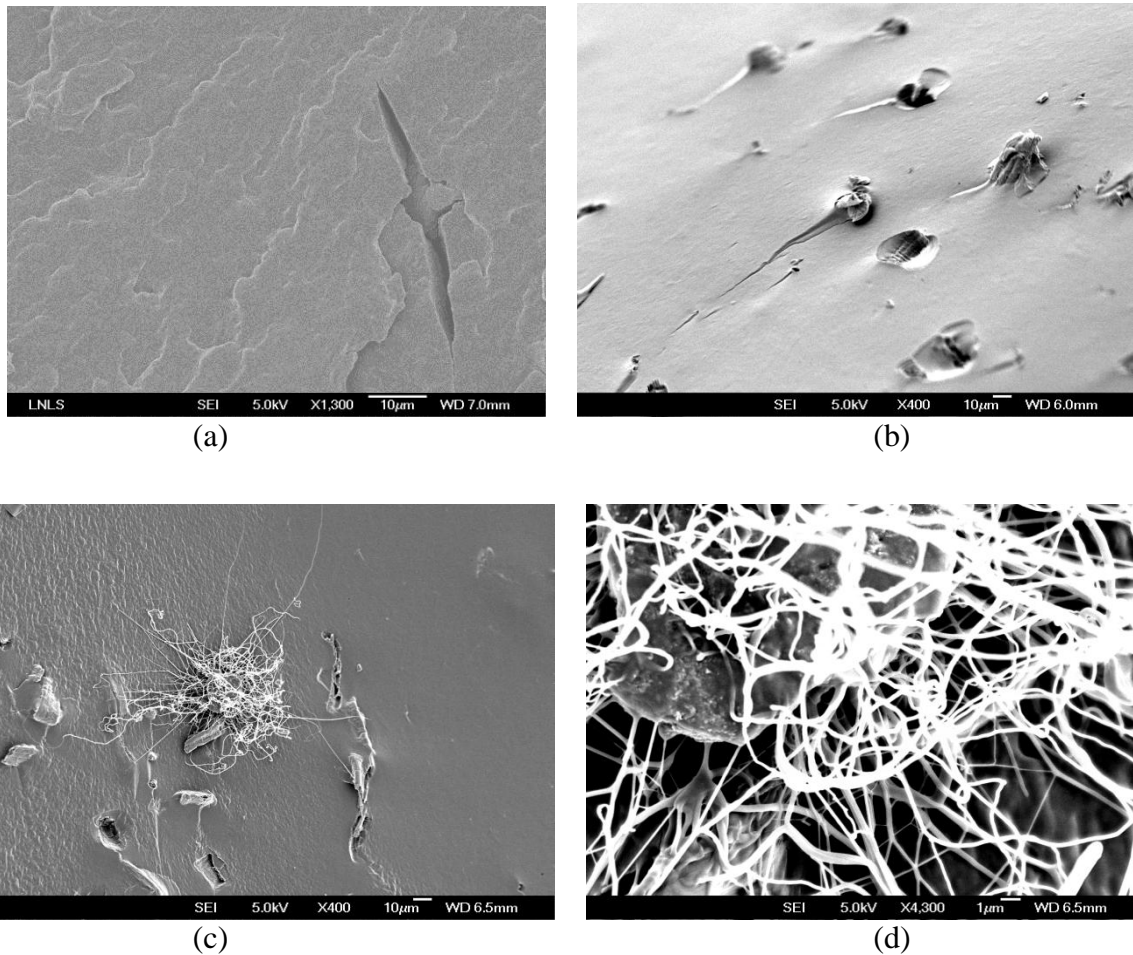


Figura 41: Micrografias por MEV-FEG da superfície de fratura frágil dos nanocompósitos com diferentes aumentos, (a) 1300X (b e C) 400X e (d) 4300X.

Nas Figuras 41 (c) e (d) é possível observar microfibrilas desprendidas da matriz de TPS, provavelmente durante o processo de fratura a frio. Nas imagens apresentadas observa-se que: i) existem fibras como agente de reforço, que apresentam boa aderência à matriz, ii) as microfibrilas são encontradas também como a gente de reforço, porém aparentemente destacadas da matriz.

4.4.3. Difração por Raios X

As amostras preparadas com as diferentes concentrações de polpas de celulose foram analisadas utilizando-se a técnica de difração por raios X com o objetivo de verificar um possível efeito devido a presença das microfibrilas.

Na Figura 43 podem ser observadas as curvas obtidas por raios X para os materiais com as diferentes concentrações de polpa de celulose.

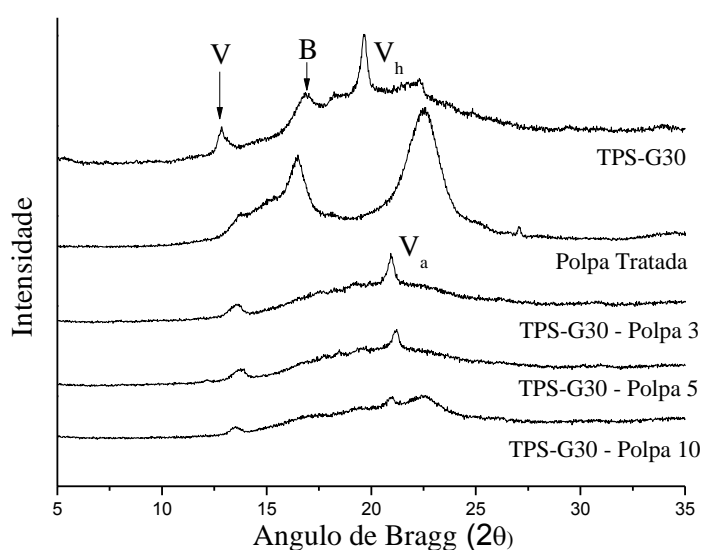


Figura 42: Difractogramas obtidos por raios X do TPS com concentração de 3,0; 5,0 e 10,0% de polpa de celulose.

De um modo geral, os picos de difração característicos do amido termoplástico (V, V_a, V_h e B) sofreram diminuição drástica com a adição do reforço de microfibrilas. Esse resultado é inesperado, uma vez que em compósitos de amido termoplástico reforçados com polpa celulósica, pouco efeito se verifica sobre os picos de difração característico do amido (Carvalho 2002).

Na Tabela 10 são apresentados os valores de índice de cristalinidade determinados para os materiais analisados.

Tabela 10: Índice de cristalinidade dos tipos B, V, B, V_h e V_a para o TPS e os nanocompósitos.

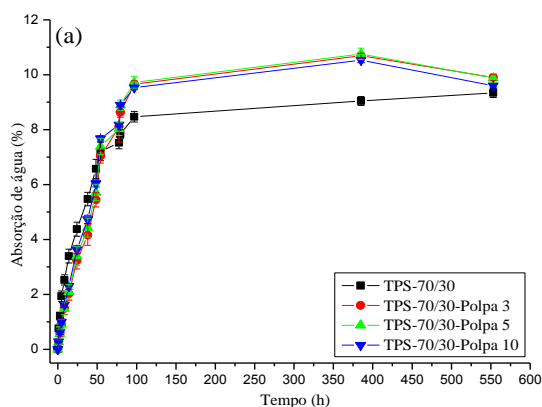
Amostras	I _{cr}			
	V	B	V _h	V _a
TPS-G30	0,68	0,48	0,73	-
Polpa Tratada	-	0,58	-	0,79
TPS-G30 – Polpa 3	0,72	-	-	0,44
TPS-G30 – Polpa 5	0,75	-	-	0,36
TPS-G30 – Polpa 10	0,72	-	-	0,22

A redução da cristalinidade parece muito mais efetiva para o padrão de cristalinidade B que está relacionado com a amilopectina do TPS, fato contrário ao encontrado na literatura.

4.4.4. Absorção de água

Os dados dos ensaios de absorção de água em função do tempo dos materiais submetidos em ambientes de umidade relativa de 43, 53 e 75% são apresentados nas Figuras 32 (a), (b) e (c), respectivamente.

O equilíbrio ocorreu em aproximadamente 100 horas e as curvas de absorção em função do tempo assumem um comportamento assintótico como ocorre com o TPS não reforçado (Van Soest e Borger 1997).



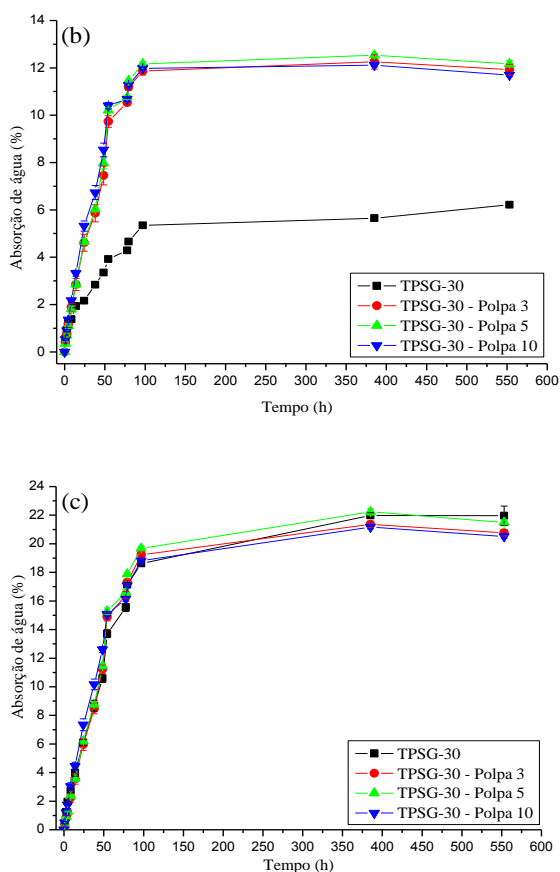


Figura 43: Curvas de absorção de água em função do tempo de condicionamento para diferentes materiais em ambiente de umidade relativa de (a) 43, (b) 53 e (c) 75%.

No caso das amostras condicionadas em ambiente de 53% de umidade relativa ocorreu um aumento de absorção de água. Os dados são apresentados na Tabela 11. De um modo geral a absorção de água das amostras foi pouco afetada pela presença das microfibrilas, possivelmente devido a baixa concentração de fibras utilizadas.

Tabela 11: Absorção de água no equilíbrio dos nanocompósitos nos diferentes ambientes de umidades relativas.

Amostras	Absorção de água no equilíbrio em diferentes ambientes de umidade relativa (%)		
	43	53	75
<i>TPS-G30</i>	7,2	9,0	22,0
<i>TPS-G30 – Polpa 3</i>	10,7	12,3	21,4
<i>TPS-G30 – Polpa 5</i>	10,8	12,5	22,3
<i>TPS-G30 – Polpa 10</i>	10,5	12,1	21,2

4.4.5. Análises Mecânicas

As curvas dos ensaios de tensão vs deformação dos nanocompósitos são apresentados na Figura 20 e os resultados de módulo de elasticidade (Secante 1%), tensão na ruptura e alongamento máximo que o corpo-de-prova suportou estão apresentados na Tabela 12. Esses resultados foram calculados a partir da média dos dados de uma série de sete corpos-de-prova para cada amostra.

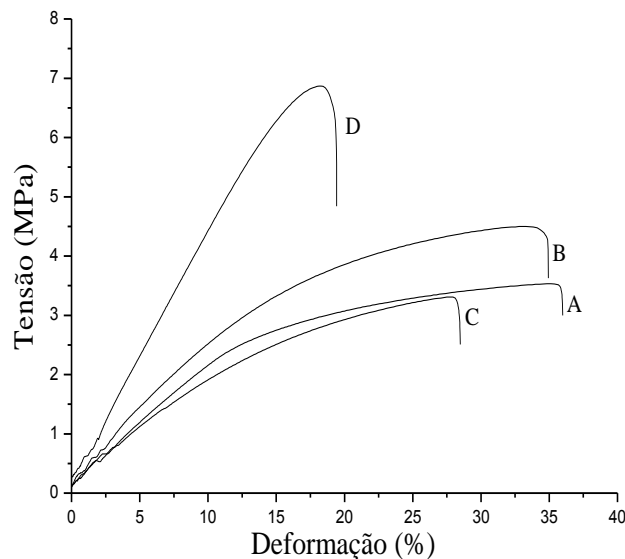


Figura 44: Curva tensão vs deformação para os nanocompósitos com A) 0,0; B) 3,0 ; C) 5,0 e D) 10,0% de microfibrilas.

Pode-se observar um aumento da resistência à tração dos nanocompósitos em comparação ao TPS, apresentando um aumento de 28,5% e 71,4% para os materiais TPS-G30 – Polpa 3 e TPS-G30 – Polpa 10, respectivamente. Esse resultado nos mostra que as microfibrilas foram efetivas quando destinadas a reforçar o TPS. O módulo não apresenta grande variação se comparado ao TPS e o alongamento do material diminuiu com o aumento das porcentagens das microfibrilas. Para o nanocompósito TPS-G30 – Polpa 5, a resistência à tração apresenta-se muito próxima a do TPS e apesar do módulo e do alongamento diminuírem, apresenta resultados similares ao do padrão TPS. O que não deve ser descartado é que o reforço não é formado de 100% de microfibrilas, uma porcentagem do reforço encontrado é de fibras, como observados nas micrografias das Figuras 38, 39 e 40. O módulo dos nanocompósitos apresenta resultados semelhantes ao TPS, enquanto que no alongamento se observa um decréscimo desses valores.

Tabela 12: Dados de módulo de elasticidade, resistência à tração e alongamento dos nanocompósitos.

Amostras	Módulo de Elasticidade (MPa)	Resistência à Tração (MPa)	Alongamento (%)
<i>TPS-G30</i>	$45,2 \pm 7,8$	$3,5 \pm 0,2$	$35,1 \pm 6,0$
<i>TPS-G30 – Polpa 3</i>	$46,7 \pm 8,8$	$4,5 \pm 0,1$	$28,5 \pm 2,4$
<i>TPS-G30 – Polpa 5</i>	$35,7 \pm 3,4$	$3,4 \pm 0,3$	$24,2 \pm 3,8$
<i>TPS-G30 – Polpa 10</i>	$44,4 \pm 12,6$	$6,1 \pm 1,0$	$15,2 \pm 5,9$

A adição das microfibrilas de celulose promoveu um aumento significativo na resistência à tração dos nanocompósitos

5. Conclusão

O estudo da modificação química por extrusão reativa, empregando-se ácido cítrico e isocianatos realizados simultaneamente ao processo de desestruturação do amido se mostrou viável e extremamente promissor para o desenvolvimento de novos materiais.

A análise dos diferentes amidos termoplásticos mostrou que:

A reação entre o TPS e os isocianatos efetivamente ocorreu, como evidenciado pela análise de FTIR.

Os TPSs modificados com ácido cítrico e isocianatos apresentaram menores índices de cristalinidade do tipo B, fenômeno este decorrente, possivelmente, da fragmentação das cadeias de amilopectina propiciada pela incorporação dos isocianatos, enquanto que a cristalização da amilose permaneceu praticamente inalterada.

As diferentes amostras, quando submetidas aos diversos ambientes de umidade relativa, apresentaram ganho de massa crescente em função do tempo, em um comportamento assintótico.

Foi observada uma diminuição da quantidade de água absorvida com o aumento da quantidade de isocianatos empregados, possivelmente pela redução da quantidade dos grupos hidroxilas pela utilização dos mesmos para a formação de grupos uretana. Verificou-se que o TPS processado com ácido cítrico apresentou um aumento na quantidade de água absorvida devido ao aumento da quantidade de grupos hidroxila disponíveis na matriz.

Os valores de resistência à tração e alongamento na ruptura das amostras com isocianato na ausência do ácido cítrico aumentaram em relação ao TPS. Na presença do ácido cítrico existem dois resultados distintos: i) com o MDI, nota-se um aumento da resistência e alongamento do material e ii) com TMP-TDI-Fenol uma diminuição da resistência e alongamento foi verificado. O aumento dessas propriedades evidencia que os isocianatos reagiram com o TPS resultando no intercruzamento das cadeias. Para as amostras preparadas com TMP-TDI-Fenol, a ação de despolimerização do ácido cítrico se sobrepõe à ação de repolimerização do poli(isocianato).

Ocorreu um aumento da temperatura de transição vítrea dos TPS modificados com isocianatos, o que pode estar relacionado com o entrecruzamento das cadeias do amido.

A massa molar média numérica dos materiais processados com o MDI na ausência do ácido cítrico e processados com o TMP-TDI-Fenol diminuiu com o aumento das porcentagens do isocianato, confirmando que houve polimerização das cadeias do TPS quando os isocianatos foram adicionados. Com a presença do ácido cítrico, os materiais processados com MDI tiveram aumento da massa molar média numérica até a porcentagem de 2,5% do isocianato para então diminuir. Para os materiais processados com TMP-TDI-Fenol a massa molar apresenta-se muito baixa. Esses resultados demonstram que o ácido cítrico despolimeriza o amido, porém o MDI consegue repolimerizá-lo com maior eficiência.

Todas as análises comprovaram que com a presença de ácido cítrico no TPS produz um material com características diversas ao original, o que corrobora para a ocorrência de despolimerização do amido. Ao passo que a incorporação dos isocianatos corrobora com a repolimerização das cadeias e seu entrecruzamento.

A utilização das microfibrilas de celulose no reforço da matriz TPS, empregando-se extrusão, evidenciou que a produção de nanocompósitos foi eficiente.

A análise da preparação dos nanocompósitos mostrou que:

A produção das microfibrilas de celulose foi efetiva utilizando-se os métodos de purificação, moagem criogênica e ultrasonificação, podendo-se notar a presença das macrofibras de celulose que não se dissociaram totalmente. O diâmetro médio das microfibrilas de celulose produzidas foi de 78 nm.

A fratura frágil dos nanocompósitos mostrou que sua superfície apresentou-se heterogêneas, revelando a boa dispersão das fibras na matriz TPS. Nestes materiais foi identificada a presença das microfibrilas de celulose e também das fibras.

A cristalização dos nanocompósitos foi significativamente inferior a observada na matriz de TPS.

Percebeu-se um aumento da quantidade de água absorvida pelo nanocompósito com o aumento da quantidade de microfibrilas de celulose empregadas para a sua confecção,

porém não muito distante do TPS, provavelmente pela baixa quantidade de microfibrilas presentes.

A resistência à tração dos nanocompósitos aumento com o aumento da porcentagem das microfibrilas incorporadas à matriz em comparação ao TPS. O alongamento na ruptura apresentou uma queda com o aumento do reforço e o módulo não apresentou diferença significativa se comparado ao TPS. Esses resultados demonstram que a incorporação das microfibrilas como agente de reforço foi eficiente na melhoria das propriedades mecânicas do TPS.

As análises realizadas demonstram a obtenção das microfibrilas de celulose e sua eficiente incorporação à matriz TPS, sendo o método empregado bem sucedido na produção de nanocompósitos com melhores propriedades mecânicas e de absorção de água.

REFERÊNCIAS

- ABE, K.; IWAMOTO, S.; YANO, H. Obtaining cellulose nanofibers with a uniform width of 15nm from wood. *Biomacromolecules*, Sweden, v. 8, p. 3276–3278, 2007.
- ABURTO, J. et al. Synthesis, characterization, and biodegradability of fatty-acid esters of amylose and starch. *Journal of Applied Polymer Science*, Malden, v. 74, p. 1440–1451, 1999.
- ALLINGER, N. L. et al. *Química Orgânica*. Trad. de Ricardo Bicca de Alencastro. 2. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1978. p. 961.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *D638M/89*: standard test method tensile properties of plastics (metric). Philadelphia, 1997. 1 CD-ROM.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *E104*: practice for maintaining constant relative humidity by means of aqueous solutions. Philadelphia, 1985. 1 CD-ROM.
- AVÉROUS, L. Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: a review. *Journal of Macromolecular Science*, Philadelphia, v. C44, p. 231-274, 2004.
- AVEROUS L.; BOQUILLON, N. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. *Carbohydrate Polymers*, Worcester, v. 56, p. 111–122, 2004.
- BORCH, J.; SARKO, A.; MARCHESSAULT, R. H. Light scattering analysis of starch granules. *Journal Colloid Interface Science*, Chicago, v. 41, p. 574-587, 1972.
- BULÉON, A. et al. Details of the crystalline ultrastructure of C-Starch granules revealed by synchrotron microfocus mapping. *Macromolecules*, Minneapolis, v. 31, p. 6605-6610, 1998.
- CAIRNS, P. et al. Determination of the polymorphic composition of smooth pea starch. *Carbohydrate Polymers*, Worcester, v. 32, p. 275-282, 1997.
- CARVALHO, A. J. F. *Compósitos de amido e fibras de celulose*: preparação, caracterização e estudo do efeito dos teores de plastificante e reforço. 2002. 142 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.
- CARVALHO, A. J. F. Starch: major sources, properties and applications as thermoplastic materials. In: BELGACEM, M.; GANDINI, A. (Ed.). *Monomers, polymers and composites from renewable resources*. Amsterdam: Elsevier, 2008. v. 1, cap. 15, p. 321-342.
- CARVALHO, A. J. F.; CURVELO, A. A. S.; AGNELLI, J. A. M. Wood pulp reinforced thermoplastic starch composites. *International Journal Polymeric Materials*, Glen Allen, v. 51, n. 7, p. 1-16, 2000.

CARVALHO, A. J. F.; CURVELO, A. A. S.; AGNELLI, J. A. M. Wood pulp reinforced thermoplastic starch composites. *International Journal Polymeric Materials*, Glen Allen, v. 51, p. 647-660, 2002.

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

CARVALHO, A. J. F.; CURVELO, A. A. S. *Processo de preparação de composto termoplástico biodegradável de amido com reforço de fibras celulósicas e compósitos assim obtidos*. PI 0205056-0, 13 nov. 2002.

CARVALHO, A. J. F. et al. Size exclusion chromatography characterization of thermoplastic starch composites 1. Influence of elasticized and fiber content. *Polymer Degradation and Stability*, Chichester Building, v. 79, p.133-138, 2003.

CARVALHO, A. J. F. et al. Thermoplastic starch modification during melting processing: Hydrolysis catalyzed by carboxylic acids. *Carbohydrate Polymers*, Worcester, v. 62, p. 387-390 2005.

CASAGRANDE, C. D.; PICOLLI, L. S. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. *Ciência Rural*, Santa Maria, v. 39, p. 945-954, 2009.

CHANG-H. K.; DONG-W. K.; KUK Y. C. The influence of PEG molecular weight on the structural changes of corn starch in a starch/PEG blend. *Polymer Bulletin*, Mainz, v. 63, p. 91–99, 2009.

CHEN, W. et al. Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments. *Carbohydrate Polymers*, Worcester, v. 83, p. 1804–1811, 2011.

CHI, H. et al. Effect of acetylation on the properties of corn starch. *Food Chemistry*, Reading, v. 106, p. 923-928, 2008.

COLOM, X. et al. Effects of different treatments on the interface of HDPE / lignocellulosic fiber composites. *Composites Science and Technology*, Newark, v. 63, p. 161-169, 2003.

COULTATE, T. P. *Food: the chemistry of its components*. 3rd ed. London: Royal Society of Chemistry Paperbacks, 1996. p. 30-53.

COLTHUP, N. B.; DALY, L. H.; WIBERLEY, S. E. *Introduction to infrared and raman spectroscopy*. New York: Academic Press New York, 1964.

CUNNINGHAM, R. L. et al. Glycols in polyurethane foam formulations with a starch-oil composite. *Journal Applied the Polymer Science*, Malden, v. 69, n. 5, p. 957-964, 1998.

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

DENCHEV, Z. Z.; DENCHEVA, N. V. Transforming polymer blends into composites: a pathway towards nanostructured materials. *Polymer International*, Malden, v. 57, p. 11–22 2008.

DOANE, W. M.; SWASON, C.; FANTA, G. Emerging polymeric materials based on starch. In: ROWELL, R. M.; SCHIETZ, T. P.; NARAYAN, R. *Emerging technologies for materials and chemicals from biomass*. Washington: American Chemical Society, 1992. p. 469. (ACS Symposium Series, 476).

DUFRESNE A.; CAVAILLÉ, J. Y.; VIGNON, M. R. Mechanical behavior of sheets prepared from sugar beet cellulose microfibrils. *Journal of Applied Polymer Science*, Malden, v. 64, p. 1185–1194, 1997.

DUFRESNE, A.; VIGNON, M. R. Improvement of starch film performances using cellulose microfibrils. *Macromolecules*, Minneapolis, v. 31, p. 2693-2696, 1998.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. 2007. *FAOSTAT*: Statistical database Agriculture. Roma, 2007. (Data da coleta, junho de 2011).

FENGEL, D.; WEGENER, Gerd. Wood: *Chemistry, ultrastructure, reactions*. New York: Walter de Gruyter, 1989. p. 613.

FOELKEL, C. *Propriedades papeleiras das árvores, madeiras e fibras celulósicas dos eucaliptos*. 2009. (Eucalyptus Online Book e Newsletter). Disponível em: < http://www.eucalyptus.com.br/eucaliptos/PT14_PropPapeleiras.pdf >. Acesso em: 20 fev. 2011.

GALLANT, D. J.; BOUCHET, B.; BALDWIN, P. M. Microscopy of starch: Evidence of a new level of granule organization. *Carbohydrate Polymer*, Worcester, v. 32, p.177-191, 1997.

GALLIARD, T.; BOWLER, P. Morphology and composition of starch. In: GALLIARD, T. *Critical reports on applied chemistry*. Britain: John Wiley & Sons, 1987. cap. 3. (Starch: Properties and Potentials, v. 13).

GENTRY, J. W. The legacy of John Tyndall in aerosol science. *Journal Aerosol Science*, Seoul, v. 28, n. 8, p. 1365-1372, 1997.

GIDLEY, M. J., BOCIEK, S. M. Molecular organization in starches: A ¹³C CP/MAS NMR study. *Journal of the American Chemical Society*, Salt Lake City, v. 107, p. 7040-7044, 1985.

GIRONÈS, J. et al. Blocked isocyanates as coupling agents for cellulose-based composites. *Carbohydrate Polymers*, Worcester, v. 68, p. 537-543, 2007.

GRIFFIN G. J. L. *Synthetic/resin based compositions*. Int. C12C08L/00. US 4,125,495, 14 Nov. 1978.

GRIFFIN G. J. L. *Synthetic resin sheet material*. Int. C12C08J3/20. US 4,021,388, 3 May 1997.

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

HULLEMAN, S. H. D. et al. Origins of B-type crystallinity in glycerol plasticized, compression-molded potato starches. *Carbohydrate Polymers*, Worcester, v. 39, p. 351-360, 1999.

IMBERTY, A. et al. Recent advances in knowledge of starch structure. *Starch*, Weinheim, v. 43, p. 375-384, 1991.

INNOCENTINI-MEI, L. H.; BARTOLI, J. R.; BALTIERI, R. C. Mechanical and thermal properties of poly(3-hydroxybutyrate) blends with starch and starch derivatives. *Macromolecular*, Minneapolis, v.197, p. 77-87, 2003.

JUN, C. L. Reactive blending of biodegradable polymers: PLA and starch. *Jornal Polymer Environment*, New York, v. 8, p. 33-37, 2000.

KALAMBUR, S.; RIZVI, S. S. H. Biodegradable and Functionally Superior Starch-Polyester Nanocomposites form Reactive Extrusion. *Journal of Applied Polymer Science*, Malden, v. 96, p. 1072-1082, 2005.

KERR, R. W. *Chemistry and industry of starch*. 2nd ed. New York: Academic Press Inc., 1950. p. 718.

KOKINI, J. L.; LAI, L.; CHEDID, L. L. Effects of starch structure on starch rheological properties. *Food Technology*, Chicago, p. 125, 1992.

KRUGER, L.; LACOUSE, N. Starch based adhesives. In: SKEIST, I. *Handbook of adhesives*. 3rd ed. New York: Reinhold V. N., 1990. v. 8. p. 153.

LAIT, L. S.; KOKINI, J. L. Physicochemical changes and rheological properties of starch during extrusion (a review). *Biotechnology*, New York, v. 7, p. 251-206, 1991.

LIU, Z. Q.; YI, X. S.; FENG, Y. Effects of glicerynin and glicerol monostearate on performance of thermoplastic starch. *Journal of Material Science*, Shenyang, v. 36, p. 1809-1815, 2001.

MOAD, G. Chemical modification of starch by reactive extrusion. *Progress in Polymer Science*, Pittsburgh, v. 36, p. 218-237, 2011.

MORAIS, T. E. et al. Cellulose nanofibers from white and naturally colored cotton fibers. *Cellulose*, Blacksburg, v. 17, p. 595-606, 2010.

MORÁN, J. et al. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. *Cellulose*, Blacksburg, v. 15, p. 149-159, 2008.

NILCHOLSON, J. W. *The chemistry of polymers*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1994. p. 174.

- OHKITA, T.; LEE, S. H. Effect of aliphatic isocyanates (HDI and LDI) as coupling agents on the properties of eco-composites from biodegradable polymers and corn starch. *Journal Adhesion Science Technology*, New York, v. 18, p. 905-924, 2004.
- ORTS, W. J. et al. Application of cellulose microfibrils in polymer nanocomposites. *Journal of Polymers and the Environment*, New York, v. 13, p. 301-306, 2005.
- OTEY, F. H.; WESTHOFF, R. P. *Biodegradable film compositions prepared from starch and copolymers of ethylene and acrylic acid*. Int. Cl2C08L3/20. US 4,133,784, 9 Jan. 1979.
- POUTANEN, K.; FORSSELL, P. Modification of starch properties with plasticizers. *Trends in Polymer Science*, v. 4, p. 128-132, 1996.
- RIDLAV, A.; HULLEMAN, S. H. D.; GATENHOLM, P. Formation of starch films with varying crystallinity. *Carbohydrate Polymers*, Worcester, v. 34, p. 25-30, 1997.
- ROGULSKA, M. et al. Studies on thermoplastic polyurethanes based on new diphenylethane-derivative diols. I. Synthesis and characterization of nonsegmented polyurethanes from HDI and MDI. *European Polymer Journal*, Pessac, v. 42 p. 1786-1797, 2006.
- ROPER, H.; KOCH, H. The role of starch in biodegradable thermoplastic materials. *Starch*, Weinheim, v. 42, p. 123-130, 1990.
- ROSTELATO, V. A. M. *Blendas de polietileno e amido termoplástico modificado*. 2001. 78 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Centro de Ciências e Tecnologias para a Sustentabilidade, Universidade Federal de São Carlos Sorocaba, 2011.
- RÓZ, A. L. et al. The effect of plasticizers on thermoplastic starch compositions obtained by melt processing. *Carbohydrate Polymers*, Worcester, v. 63, p. 417-424, 2006.
- RÓZ, A. L.; CURVELO, A. A. S.; GANDINI, A. Preparation and characterization of cross-linked starch polyurethanes. *Carbohydrate Polymers*, Worcester, v. 77, p. 526-529, 2009.
- SAMIR, A. S. A.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. *Biomacromolecules*, Sweden, v. 6, p. 612-626, 2005.
- SHI, R. et al. Characterization of citric acid/glycerol co-plasticized thermoplastic starch prepared by melt blending. *Carbohydrate Polymers*, Worcester, v. 69, p. 748-755, 2007.
- SHOGREN, R. L. Preparation, thermal properties, and extrusion of highamylose starch acetates. *Carbohydrate Polymers*, Worcester, v. 29, p. 57-62, 1996.
- SHOGREN, R. L. Rapid preparation of starch esters by high temperature / pressure reaction. *Carbohydrate Polymers*, Worcester, v. 52, p. 319-326, 2003.
- SJÖSTRÖM, E. The structure of wood. In: SJÖSTRÖM, E. (Ed.) *Wood chemistry: fundamentals and applications*. San Diego: Academic Press, 1993. cap. 1, p. 1-18.

VALDEJÃO, R. G.; JANSON, J. A. Propriedades dos amidos e suas aplicações básicas na indústria papeleira. *O papel*, São Paulo, p. 50-61, 1996.

VAN SOEST, J. J. G.; BORGER, D. B. Structure and properties of compression-molded thermoplastic starch materials from normal and high-amylose maize starches. *Journal of Applied Polymer Science*, Malden, v. 64, p. 631-644, 1997.

VAN SOEST, J. J. C. et al. Crystallinity in starch bioplastics. *Industrial Crops and Products*, St Martin d'Heres, v. 5, p. 11-22, 1996.

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

VAN SOEST J. J. G. et al. The influence of starch molecular mass on the properties of extruded thermoplastic starch. *Polymer*, British Columbia, v. 37, p. 3543-3552, 1996.

VAN SOEST J. J. G. et al. Crystallinity in starch bioplastics. *Industrial Crops and Products*, St Martin d'Heres, v. 5, p. 11-22, 1990.

WANG, H.; SUN, X.; SEIB, P. Effects of starch moisture on properties of wheat starch/poly (lactic acid) blend containing methylenediphenyl diisocyanate. *Jornal Polymer Environment*, New York, v. 10, p. 133-138, 2002.

WANG, H.; SUN, X.; SEIB, P. Strengthening blends of poly(lactic acid) and starch with methylenediphenyl diisocyanate. *Journal Applied Polymer Science*, Malden, v. 82, p. 1761-1776, 2001.

WANG, N. et al. Influence of formamide and water on the properties of thermoplastic starch/poly(lactic acid) blends. *Carbohydrate Polymers*, Worcester, v. 71, p. 109-118, 2008.

WANG, N. et al. The influence of citric acid on the properties of thermoplastic starch/linear low-density polyethylene blends. *Carbohydrate Polymers*, Worcester, v. 67, p. 446-453, 2007.

WANG, N. et al. Effect of citric acid and processing on the performance of thermoplasticstarch/montmorillonite nanocompósitos. *Carbohydrate Polymers*, Worcester, v. 76, p. 68-73, 2009.

WHISTLER, R. L.; DANIEL, J. R. Starch. In: KIRK, R. E. *Encyclopedia of chemical technology*. New York: John Wiley, 1982. v. 21, p. 492-507.

WICKS, Z. W. New Developments in the field of blocked isocyanates. *Progress in Organic Coatings*, Belgium, v. 9, p. 3-28, 1981.

WILLET, J. L.; JASBERG B. K.; SWANSON, C. L. Melt rheology of thermoplastic starch. In: FISHMAN, M. L.; FRIEDMAN, R. B.; HUANG, S. J. *Polymers from agricultural co products*. Washington: American Chemical Society, 1994. p. 51-68.

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

WOLFF, I. A.; OLDS, D. W.; HELBERT, G. E. The acylation of Corn Starch, Amylose and Amylopectin. *Journal of the American Chemical Society*, Salt Lake City, v. 13, p. 346-349, 1951.

XIAOFEI, M. et al. Properties of biodegradable citric acid-modified granular starch/thermoplastic pea starch composites. *Carbohydrate Polymers*, Worcester, v. 75, p. 1-8 2009.

XIE, F. et al. Starch modification using reactive extrusion starch. *Starch-Stärke*, Glasgow, v. 58, p. 131–139, 2006.

YANG, C. P.; LEE, L. T. Infrared spectra study on the heat curing reaction of glycerin-terminated urethane prepolymers. *Journal Applied Polymer Science*, Malden, v. 35, p. 449-464, 1988.

YUA, L.; Deana, K.; Lib, L. Polymer blends and composites from renewable resources. *Progress in Polymer Science*, Pittsburgh, v. 31, p. 576–602, 2006.

ZOBEL, H. F. Molecules to granules: a comprehensive starch review. *Starch-Stärke*, Glasgow, v. 40, p. 44-50, 1988.

APENDICE I

Absorção de água

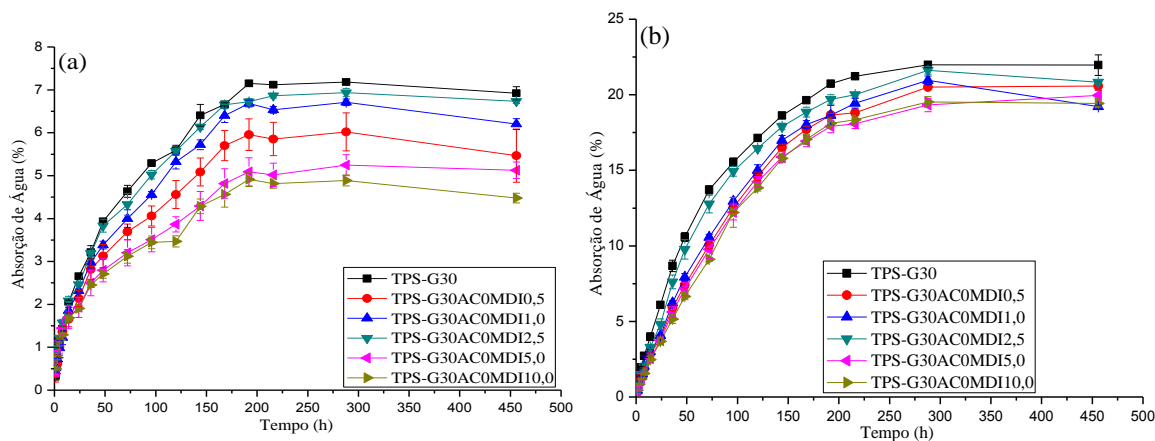


Figura 1: Curvas de absorção de água em função do tempo de condicionamento para os materiais com concentrações variadas de MDI, em ambientes de umidades relativas de (a) 43% e (b) 75%.

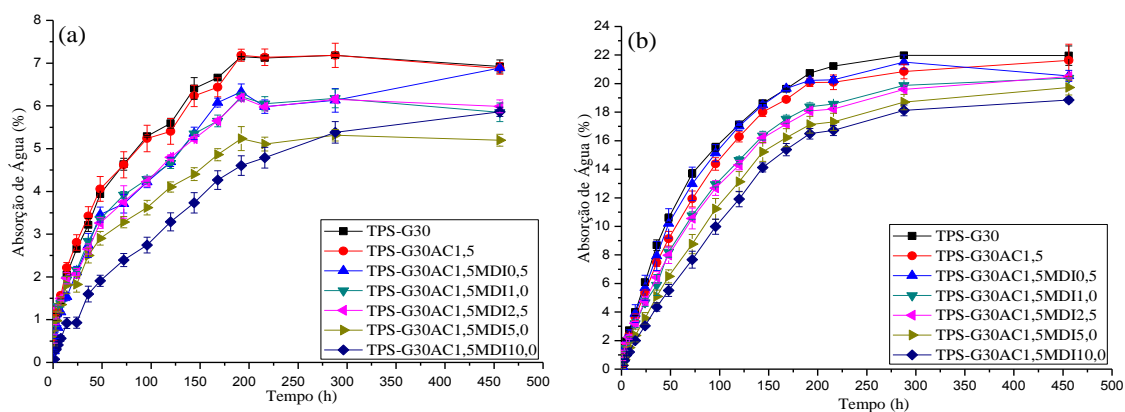


Figura 2: Curvas de absorção de água em função do tempo de condicionamento para os materiais com concentrações variadas de MDI com ácido cítrico em ambientes de umidade relativa de (a) 43% e (b) 75%.

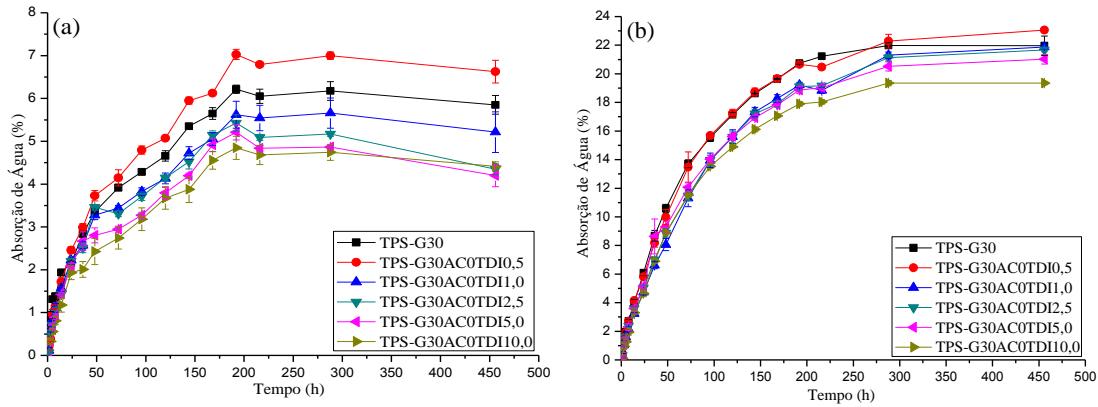


Figura 3: Curvas de absorção de água em função do tempo de condicionamento para os materiais com concentrações variadas de TMP-TDI-Fenol em umidades relativas de: (a) 43% e (b) 75%.

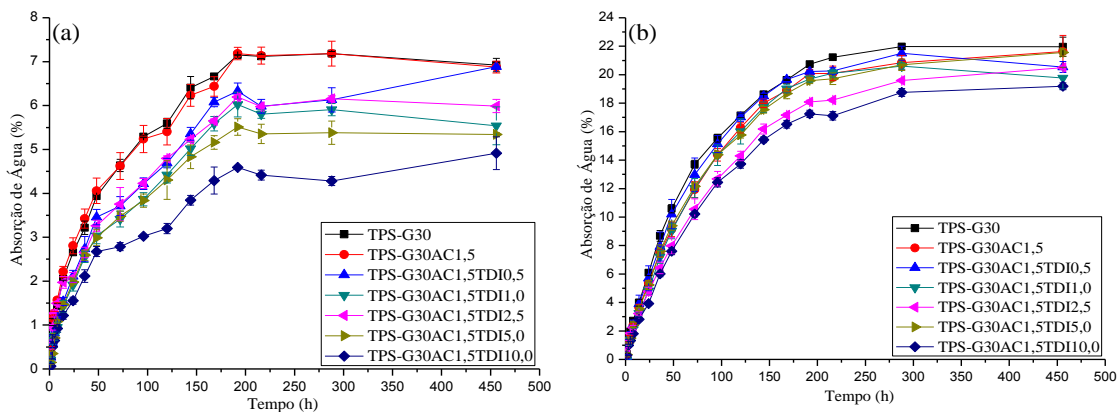


Figura 4: Curvas de absorção de água em função do tempo de condicionamento para os materiais com concentrações variadas de TMP-TDI-Fenol com ácido cítrico em umidade relativa de: (a) 43% e (b) 75%.