

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CAMPUS SOROCABA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

VINÍCIUS ATILIO ROSTELATO DE MIRANDA

**BLENDAS DE POLIETILENO E AMIDO TERMOPLÁSTICO  
MODIFICADO**

Sorocaba

2011







UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CAMPUS SOROCABA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

VINÍCIUS ATILIO ROSTELATO DE MIRANDA

**BLENDAS DE POLIETILENO E AMIDO TERMOPLÁSTICO  
MODIFICADO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós  
Graduação em Ciência dos Materiais da  
Universidade Federal de São Carlos como parte  
dos requisitos para obtenção do Título de Mestre  
em Ciência dos Materiais

Orientador: Prof. Dr. Antonio José Felix de Carvalho

Sorocaba

2011

M672b Miranda, Vinicius Atílio Rostelato de  
Blendas de polietileno e amido termoplástico modificado / Vinicius Atílio Rostelato de  
Miranda. -- Sorocaba, 2011.  
64 f. : il. ; 28 cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, *Campus* Sorocaba, 2011.

Orientador: Prof. Dr. Antonio José Felix de Carvalho.

Bibliografia

1. Blendas. 2. Polímeros biodegradáveis. 3. Materiais termoplásticos. 4. Polietileno. 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](mailto:ppgcm@ufscar.br)



Pós-Graduação UFSCar  
multiplicando conhecimento

**ATA GERAL DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE VINÍCIUS ATÍLIO ROSTELATO DE MIRANDA DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS, CURSO DE MESTRADO, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS – CAMPUS SOROCABA.**

Aos seis dias do mês de abril de 2011, às 10:00h na Sala de Reuniões do Prédio da Gestão Administrativa (GAD) 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 – USP, *campus* São Carlos, Prof. Dr. Vagner Roberto Botaro, da Universidade Federal de São Carlos, *campus* Sorocaba, Prof. Dr. Antonio Aprigio da Silva Curvelo, da Universidade de São Paulo – USP, *campus* São Carlos, sob a presidência do primeiro, para a Defesa de Dissertação de Mestrado do discente **VINÍCIUS ATÍLIO ROSTELATO DE MIRANDA**, intitulada: **“Blendas de Polietileno e Amido Termoplástico modificado”**, 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. VAGNER ROBERTO BOTARO

  
Prof. Dr. ANTONIO APRIGIO DA SILVA CURVELO





Aos meus pais, Sandra e Ezequiel, pelo amor e o carinho, meus irmãos Gustavo e Andressa pelo apoio e compreensão, à minha família, principalmente Cláudio e Maria Elisa que nunca me deixaram desistir e que sempre me serviram de referência, à minha amada Hellen e a todos os meus amigos, em especial à Keli, que me apoiou muito neste caminho.



*In memoriam*

*Sonia Maria Ribeiro*



## AGRADECIMENTOS

- ❖ Ao Prof. Dr. Antonio José Felix de Carvalho pelos ensinamentos, motivação, oportunidade, além da amizade e compreensão pelos quais sou extremamente grato e principalmente pelo apoio sem o qual não teria me encorajado a realizar esta pesquisa.
- ❖ À FAPESP pelo financiamento concedido ao projeto de pesquisa.
- ❖ À Dra. Débora Terezia Balogh pelas discussões e pela possibilidade de uso do FTIR.
- ❖ Ao Prof. Antonio Aprigio da Silva Curvelo e a Márcia Dib Zambon do Instituto de Química de São Carlos, pela realização dos ensaios de Cromatografia Líquida de Exclusão por Tamanho de Alta Eficiência (HPSEC).
- ❖ Ao Sr. João Lúcio de Barros pelo apoio e na realização dos ensaios mecânicos.
- ❖ À Dra. Alessandra Luzia da Roz, e a Sra. Adriane de Medeiros Ferreira pelo auxílio na realização dos ensaios de absorção de umidade e Ensaios mecânicos.
- ❖ A Sra. Keli Maria Ribeiro pelas noites de pesquisas e estudos, além das críticas e sugestões bem-vindas.
- ❖ A todos os que de alguma forma contribuíram para a realização desta Dissertação.



## RESUMO

O desenvolvimento de materiais derivados de fontes renováveis ou biodegradáveis tem atraído a atenção do meio acadêmico e industrial devido tanto a necessidade crescente de substituição de materiais sintéticos pelos derivados de fontes renováveis, como também pela necessidade de materiais biodegradáveis. O interesse pela utilização de blendas de amido termoplástico (TPS) e polietileno ganhou relevância a partir da última década em função de uma nova visão onde aumentar o conteúdo de materiais de fontes renováveis é requerido e também em função dos avanços técnicos obtidos com o amido termoplástico. Nesse trabalho foram estudadas blendas de polietileno de baixa densidade (PEBD) e amido termoplástico (1:1, m/m). Na primeira etapa, foi preparado o amido termoplástico por meio do processamento de amido de milho e glicerol, na proporção amido/glicerol de 70/30 m/m e modificado na presença de 0; 0,5; 1,5; 2,0; 2,5 e 3,0 em massa de ácido cítrico em uma extrusora de rosca simples,  $L/D = 40$ . Em uma segunda etapa foi produzida a blenda de amido termoplástico modificado e polietileno na proporção (TPS/PE) de 1:1 em massa, empregando a mesma extrusora. Foi investigado o efeito da modificação do amido na morfologia e na sua compatibilidade com o polietileno. Os materiais obtidos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), ensaios mecânicos, análise dinâmico-mecânica (DTMA), cromatografia líquida de alto desempenho de exclusão por tamanho (HPSEC), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), difração de raios-X e absorção de umidade. A modificação do amido provoca a redução de sua massa molar e, conseqüentemente, da viscosidade do fundido. Observou-se que com a modificação do amido há uma melhor distribuição da fase dispersa de amido termoplástico na blenda. Essa melhora foi observada principalmente para o amido modificado pela adição de 1,0 e 1,5 % de ácido cítrico. As blendas apresentaram diminuição da absorção de umidade e propriedades mecânicas melhores com relação às blendas obtidas com amido termoplástico não modificado.



## ABSTRACT

The development of materials derived from renewable or biodegradable resources has attracted attention from academic and industrial sectors due to the growing need for replacement of synthetic materials derived from renewable sources and also due to the need for biodegradable materials. The interest in the use of blends of thermoplastic starch (TPS) and polyethylene has also gained attention in the last decade due to a new concept in which the increase in the content of materials from renewable sources is required and due to recent advances in the thermoplastic starch technology. In this work we studied blends of low density polyethylene (LDPE)/thermoplastic starch (1:1, w / w). In a first step the thermoplastic starch was prepared by processing corn starch and glycerol in the ratio starch/glycerol 70/30 w/w, modified in the presence of 0; 0.5, 1.5, 2.0, 2.5 and 3.0 wt% of citric acid in a single screw extruder, L/D = 40. In a second step the blends of thermoplastic starch and polyethylene (1:1, w/w) were produced using the same extruders. We investigated the effect of starch modification on the morphology and compatibility of polyethylene and TPS. The materials were characterized by scanning electron microscopy (SEM), tensile-stress mechanical testing, dynamic-mechanical thermal analysis (DTMA), high-performance size exclusion chromatography (HPSEC), infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction and water absorption experiments. The modification of starch causes a decrease in its molecular weight and hence the melt viscosity. It was observed that the TPS modification causes a better distribution of the dispersed phase of thermoplastic starch in the blend. This improvement was mainly observed for starch modified by adding 1.0% and 1.5% citric acid. The blends have lower moisture absorption and better mechanical properties with respect to the blends produced with unmodified thermoplastic starch.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Monômeros de $\alpha$ -D-glicose. ....	4
Figura 2: Estrutura química da amilose. ....	5
Figura 3: Estrutura da amilopectina. ....	5
Figura 4: Modelo estrutural proposto para a amilopectina. Adaptado de CARVALHO, 2002. ....	6
Figura 5: Estrutura genérica do polietileno (não foram representadas as ramificações). ....	9
Figura 6: Estrutura química do ácido cítrico. ....	14
Figura 7: Perfil da rosca utilizada na preparação tanto do amido termoplástico como das blendas PEBD/TPS. ....	20
Figura 8: Extrusora empregada no processamento do amido termoplástico e suas blendas. ....	21
Figura 9: Aspecto dos peletes das blendas de polietileno e amido termoplástico. ....	31
Figura 10: Superfície de fratura frágil obtida em nitrogênio líquido das amostras de amido termoplástico (a) não modificada e modificada pelo processamento com ácido cítrico nas proporções de (b) 0,5; (c) 1,0; (d) 2,0; (e) 2,5 e (f) 3,0 % em massa com relação à massa total amido + glicerol. ....	32
Figura 11: Imagens de MEV das superfícies de fratura frágil das blendas TPS-PEBD obtidas em nitrogênio líquido não tratado, com aumento de 1000X. Amostras das blendas obtidas com amido modificado com adição de concentrações crescentes de ácido cítrico, com as com as concentrações: (a) 0; (b) 0,5; (c) 1,0; (d) 2,0; (e) 2,5 e (f) 3,0 % em massa com relação a matriz amido + glicerol. ....	34
Figura 12: Imagens de MEV das superfícies de fratura frágil das blendas TPS-PEBD obtidas em nitrogênio líquido extraídas com água em ebulição com aumento de 1000X. Amostras obtidas com amido modificado por adição de concentrações crescentes de ácido cítrico, com as concentrações: (a) 0; (b) 0,5; (c) 1,0; (d) 2,0; (e) 2,5 e (f) 3,0 % em massa com relação a matriz amido + glicerol. ....	36
Figura 13: Curvas de Tensão versus Deformação dos TPS Modificados. ....	37
Figura 14: Curvas de tensão deformação das blendas e do PEBD. ....	38
Figura 15: Curvas de tensão deformação das blendas com 2,0%, 2,5% e 3,0% de ácido cítrico. ....	39
Figura 16: Curvas do módulo armazenamento em função da temperatura para o amido termoplástico 70/30, e suas composições com ácido cítrico com concentrações de 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 e 3,0 %. ....	41
Figura 17: Curvas do módulo viscoso em função da temperatura para o amido termoplástico 70/30, e suas composições com ácido cítrico com concentrações de 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 e 3,0 %. ....	41
Figura 18: Curvas de tangente de perdas ( $\tan \delta$ contra a temperatura a 1 Hz o amido termoplástico 70/30, e suas composições com ácido cítrico com concentrações de 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 e 3,0 %. ....	42
Figura 19: Curvas do módulo armazenamento em função da temperatura para o amido termoplástico 70/30, para as blendas PEBD/TPS e para o PEBD. ....	44
Figura 20: Curvas do módulo viscoso em função da temperatura para o amido termoplástico 70/30, para as blendas PEBD/TPS e para o PEBD. ....	45

Figura 21: Curvas de tangente de perdas ( $\tan \delta$ ) contra a temperatura a 1 Hz para as blendas PEBD/TPS. ....	45
Figura 22: Cromatograma de HPSEC das amostras de amido modificado com a adoção de ácido cítrico, nas seguintes proporções; (—); 0,5 (—); 1,0 (- - -); 1,5 (- - -); 2,0 (.....); 2,5 (.....) e 3,0 (-.-.-) %.....	48
Figura 23: Cromatograma de HPSEC da fase solúvel das amostras de blendas PEBD/amido modificado com a adoção de ácido cítrico, nas seguintes proporções; 0; 1,5 e 3,0%. ....	49
Figura 24: Espectros de FTIR apresentados em absorvância normalizada para as amostras extrudadas de amido termoplástico com teores variáveis de ácido cítrico. Na inserção são apresentadas em detalhes as regiões entre $1800\text{ cm}^{-1}$ e $1500\text{ cm}^{-1}$ e entre $1300\text{ cm}^{-1}$ a $1100\text{ cm}^{-1}$ .....	51
Figura 25: Espectros de FTIR do PEBD, TPSAC0 e TPSAC0/PE. ....	52
Figura 26: Espectros de FTIR da região entre $1000$ e $1500\text{ cm}^{-1}$ , das blendas TPS/PEBD. De cima para baixo em ordem crescente de concentração de ácido cítrico, 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 e 3,0%, com respeito a massa total amido + glicerol (mistura amido/glicerol 70/30).....	53
Figura 27: Difractogramas de raios-X das blendas PEBD/TPS 50/50 cujo TPS foi modificado pela adição de ácido cítrico. De baixo para cima, a primeira curva é do amido termoplástico 70/30 não modificado e as demais curvas são das blendas com TPS modificado respectivamente com 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 e 3,0% de AC em massa.....	55
Figura 28: Absorção de umidade das composições de amido termoplástico modificado com ácido cítrico e das blendas TPS/PEBD em função do tempo quando condicionadas em ambiente com 53% de umidade relativa. ....	56

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Tabela de tamanhos e formatos dos amidos mais comuns adaptado de GUINESI et. al., 2006. ....	4
Tabela 2: Temperatura de gelatinização de diversas fontes de amido [JAROWENKO, 1977].	7
Tabela 3: Composições de amido termoplástico preparadas. ....	19
Tabela 4: Códigos adotados para as composições de TPS, e respectivas condições de processamento. ....	27
Tabela 5: Composição das misturas de amido termoplástico modificado e de suas blendas TPS/polietileno. ....	29
Tabela 6: Condições de processamento do TPS e de suas blendas com PEBD. ....	30
Tabela 7: Resultados de módulo, tensão de ruptura e alongamento das amostras de TPS .....	40
Tabela 8: Valores de inflexão de $E'$ (tangente entre a região de comportamento vítreo e a da região da transição vítrea) e $\tan \delta$ e $T_g$ . ....	43
Tabela 9: Valores de inflexão em $E'$ , $\tan \delta$ e $T_g$ das blendas TPS/PEBD determinados por DTMA. ....	46
Tabela 10: Característica das amostras preparadas para os ensaios de cromatografia. ....	47
Tabela 11: Valores das massas molares e da polidispersão do TPS-AC no intervalo de 20 a 32,60 minutos. ....	48
Tabela 12: Valores de massa molar e polidispersão para as blendas TPS:PE no intervalo de 20 a 32,6 minutos. ....	50

## LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1: Variação da energia livre de Gibbs. ....	10
Equação 2: Segunda derivada da energia livre em função da fração volumétrica do componente 1 da blenda. ....	11



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC	Ácido Cítrico
ATR	Refletância total atenuada
DP	Grau de polimerização
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
DTMA	Análise térmica dinâmico-mecânica
EAA	Poli(etileno-co-ácido acrílico)
EVA	Poli(etileno-co-vinil-acetato)
EVOH	Poli(etileno-co-vinil álcool)
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier
HPSEC	Cromatografia líquida de alto desempenho de exclusão por tamanho
MA	Anidrido Maleico
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MPS	Metil-metacrilato butadieno estireno
OCST	Octanoato de amido
OH	Hidroxila
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PEGMA	Poli(etileno-co-metacrilato de glicidila)
PE-g-MA	Poli(etileno-g-anidrido maleico)
PELBD	Polietileno linear de baixa densidade
PLA	Poli(ácido láctico)
REX	Extrusão reativa
RPM	Rotações por minuto
TPS	Amido termoplástico
TPS-AC	Amido termoplástico modificado com ácido cítrico



## LISTA DE SÍMBOLOS

$2\theta$	Ângulo de Bragg
$\Delta G$	Varição molar da energia livre de mistura
$\Delta H$	Varição molar da entalpia de mistura
$\Delta S$	Varição molar da entropia de mistura
$E'$	Módulo de armazenamento
$E''$	Módulo de perdas
$\phi$	Fração volumétrica do componente
$\tan \delta$	Tangente de perdas
$T_g$	Temperatura de transição vítrea
$V_a$	Complexo em hélice de amilose na forma anidra



## SUMÁRIO

RESUMO .....	xi
ABSTRACT .....	xiii
LISTA DE FIGURAS .....	xv
LISTA DE TABELAS .....	xvii
LISTA DE EQUAÇÕES .....	xvii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS .....	xix
LISTA DE SÍMBOLOS .....	xxi
CAPÍTULO 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	1
INTRODUÇÃO .....	1
OS PLÁSTICOS BIODEGRADÁVEIS.....	3
AMIDO.....	3
O AMIDO TERMOPLÁSTICO .....	7
POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE.....	9
BLENDS POLIMÉRICAS .....	10
BLENDS DE PEBD E TPS MODIFICADO.....	11
AMIDO TERMOPLÁSTICO MODIFICADO POR EXTRUSÃO REATIVA.....	13
CAPITULO 2: OBJETIVO .....	17
CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS.....	19
MATERIAIS.....	19
PREPARAÇÃO DO AMIDO TERMOPLÁSTICO.....	19
PROCESSAMENTO DO AMIDO TERMOPLÁSTICO E MODIFICAÇÃO COM ÁCIDO CÍTRICO .....	20
PREPARAÇÃO E PROCESSAMENTO DAS BLENDS TPS-PEBD .....	21
PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA.....	21
CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS PREPARADOS .....	22
<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i> .....	22
<i>Ensaio Mecânico</i> .....	22
<i>Análise termodinâmico-mecânica (DTMA)</i> .....	23
<i>Cromatografia Líquida de Exclusão por Tamanho de Alta Eficiência (HPSEC)</i> .....	23
<i>Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)</i> .....	23
<i>Difração de raios-X</i> .....	24
<i>Absorção de umidade</i> .....	24

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	27
PREPARAÇÃO DO AMIDO TERMOPLÁSTICO MODIFICADO.....	27
PREPARAÇÃO DAS BLENDA TPS:PEBD (1:1) m/m.....	29
CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS .....	32
<i>Morfologia do amido termoplástico modificado pelo processamento reativo com ácido cítrico</i> .....	32
<i>Morfologia das blendas</i> .....	33
<i>Ensaio Mecânicos</i> .....	37
<i>Análise Termodinâmico-mecânica (DTMA)</i> .....	40
<i>Cromatografia Líquida de Exclusão por Tamanho de Alta Eficiência (HPSEC)</i> .....	46
<i>Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR)</i> .....	50
<i>Difração de raios-X</i> .....	53
<i>Absorção de Umidade</i> .....	56
CONCLUSÃO .....	59
PESQUISAS FUTURAS .....	63
TRABALHOS RESULTANTES PUBLICADOS.....	65
REFERÊNCIAS .....	67





# CAPÍTULO 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

## INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novos materiais poliméricos derivados de fontes renováveis tem motivado um grande número de estudos recentemente. O amido é um dos materiais mais promissores para essa finalidade, pois é produzido em grandes quantidades em praticamente todas as regiões do mundo, tem baixo custo e pode ser utilizado tanto na produção de insumos químicos básicos, como também na composição de polímeros termoplásticos [RÖPER & KOCK, 1990, GRIFFIN, 1994, BASTIOLI, 2001, CARVALHO, et. al., 2001, CORRADINI, et. al., 2006]. O Brasil ocupa papel de destaque na produção de amido sendo o segundo maior produtor mundial de mandioca, atrás apenas da Nigéria e terceiro maior produtor mundial de milho, depois dos Estados Unidos da América e da China [FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS, 2007]. Portanto, o desenvolvimento de novos materiais a partir do amido, com maior valor agregado é de grande interesse acadêmico, social e tecnológico [CARVALHO, 2008].

O amido tem grande importância na dieta humana, empregado na indústria alimentícia como espessante de sopas, caldos e molhos de carne, formador de gel em balas e pudins, ligante em embutidos de carne, estabilizante em molhos de salada e principalmente aplicado à produção de massas, pães e bolos. Na indústria têxtil é usado como agente de reforço dos fios e na indústria papeleira como adesivo das fibras de celulose.

Na indústria de polímeros este é aplicado na formação das resinas para filmes, como aditivo promotor de deslizamento, na conversão da resina em filme como agente de enchimento dos polímeros sintéticos, na forma de compósitos farmacêuticos, produção de alcoóis finos e álcool comburente e na forma termoplástica como polímero biodegradável [CARVALHO, 2008, OTEY & DAONE, 1984].

Dentre as diversas possibilidades para a utilização do amido tem se destacado o TPS, que envolve a desestruturação do amido com a conseqüente destruição da sua estrutura granular, dando origem a um material amorfo. Como resultados, o amido e, em particular o amido termoplástico, tem sido apontado como o material mais acessível para a substituição de polímeros de fontes fósseis, por ser processável nos mesmos equipamentos utilizados para polímeros sintéticos, ser biodegradável e pelo fato de ser realmente disponível a partir de uma grande gama de produtos agrícolas [OTey & DAONE, 1984, RODRIGUEZ-GONZALEZ,

et. al., 2004]. Entretanto, sua aplicação é ainda limitada devido a sua elevada susceptibilidade à água, pobres propriedades mecânicas e elevada viscosidade do material fundido.

Uma das formas encontradas para melhorar as propriedades do amido e que tem sido empregada com sucesso na produção industrial é a composição do amido com outros polímeros para dar origem a blendas poliméricas [YU, et. al., 2006, WANG, et. al., 2003, AMASS, et. al., 1998, CARVALHO, et. al., 2003, CORRADINI, et. al., 2006, RUSSELL, 1987, WILLETT, 1994]. Quando comparadas ao desenvolvimento de novos materiais, as blendas apresentam baixo custo e conferem grande versatilidade à indústria de transformação de plásticos. As blendas de TPS com outros polímeros têm como objetivo melhorar ou modificar as propriedades do amido termoplástico, além de reduzir o seu custo, uma vez que o amido é um dos materiais mais baratos disponíveis [YU, et. al., 2006, WANG, et. al., 2003, AMASS, et. al., 1998].

O maior desafio para o desenvolvimento de blendas contendo TPS está relacionado à baixa compatibilidade entre o amido e a maioria dos polímeros sintéticos disponíveis. Recentemente verificou-se um aumento do interesse em blendas de amido e poliolefinas não degradáveis, uma vez que a redução da quantidade de material de fonte não renovável já representa um grande avanço no desenvolvimento de novos materiais. Adicionalmente, diversos estudos têm demonstrado que as poliolefinas, quando fragmentadas podem ser metabolizadas, levando assim a sua completa biodegradação [SCOTT & WILES, 2001, WILES & SCOTT, 2006, SCOTT, 1990]. Dentre os polímeros de maior interesse para formar blendas com o TPS se destaca o polietileno de baixa densidade, que apresenta baixo custo, sendo um dos materiais mais empregados na produção de filmes para embalagens, filmes para agricultura e outras aplicações onde determinadas características, tais como biodegradabilidade e um maior conteúdo de material renovável sejam desejáveis [GRIFFIN, 1994].

Embora o polietileno seja um dos polímeros de grande potencial para formar blendas com o amido termoplástico, a sua baixa polaridade propicia a formação de blendas imiscíveis. Diversos estudos têm sido realizados com o objetivo de melhorar as características dessas blendas. Dentre esses estudos, se destaca a utilização de agentes compatibilizantes, tais como o poli(etileno-*g*- anidrido maleico) (PE-*g*-MA) [BIKIARIS & PANAYIOTOU, 1998, SAILAJA & CHANDA, 2000], poli(etileno-*co*- álcool vinílico) (EVOH) [SAILAJA & CHANDA, 2002] poli(etileno-*co*-ácido acrílico) (EAA), poli(etileno-*co*-metacrilato de glicidila) (PEGMA) [SAILAJA, et. al., 2001, SAILAJA, 2005, TAGUET, et. al., 2009].

Particularmente a compatibilização reativa, tem sido empregada mais recentemente e tem levado a resultados promissores.

No presente trabalho, foi estudada a compatibilização das blendas de amido termoplástico com o polietileno de baixa densidade realizando o processamento em dois estágios. Na primeira etapa, foi produzido o amido termoplástico modificado por extrusão reativa na presença de ácido cítrico e de glicerol como plastificante. Na segunda etapa, o amido modificado produzido na forma de peletes foi processado juntamente com o PEBD para dar origem a blendas TPS-PEBD.

## **OS PLÁSTICOS BIODEGRADÁVEIS**

A utilização dos plásticos em geral tem crescido continuamente em diferentes segmentos industriais e nas mais diversas aplicações. Este aumento se deve principalmente ao seu baixo custo, suas propriedades físicas e químicas, baixo peso específico e seu processamento, que é econômico e adequado para produção em larga escala. Junto ao uso crescente dos plásticos, que na maioria dos casos são derivados de petróleo e não biodegradáveis há aumento da incidência dos problemas causados pela destinação final incorreta destes materiais, que acabam impactando o ambiente.

O desenvolvimento de plásticos biodegradáveis para aplicações diversas, principalmente em embalagens e em produtos de vida curta, pode diminuir os problemas causados pelo descarte dos plásticos convencionais. Essa questão é bastante importante no setor de embalagens que é o setor com o maior consumo de polímeros, representando em média 35% do total consumido anualmente [Waste Online, 2010].

## **AMIDO**

O amido é o polímero natural mais abundante depois da celulose [ZOBEL, 1984] sendo encontrado nos mais diversos climas, regiões e culturas agrícolas como o milho nas regiões de clima temperado, mandioca e banana nas regiões tropicais e batata em regiões mais frias [CARVALHO, 2002]. É armazenado nas células vegetais, dentro de estruturas denominadas amiloplastos, envolvidas por uma matriz protéica, na forma de grânulos que se apresentam em diversas formas e dimensões [FRENCH, 1984]. Há diversos tipos de amido variando não apenas o tamanho quanto às características químicas, moleculares, quantidade e tipo dos constituintes. São, também, localizados em diferentes regiões de uma mesma planta,

como nas raízes, folhas e nos frutos [CARVALHO, 2002]. O tamanho e a forma dos grânulos do amido são característicos de cada tipo botânico conforme Tabela 1.

Tabela 1: Tabela de tamanhos e formatos dos amidos mais comuns adaptado de GUINESI et. al., 2006.

Tipo do amido	Diâmetro do grânulo ( $\mu$ )	Formato
Milho	5-25	Poliédrico
Mandioca	5-35	Semicircular
Batata	15-100	Elipsoidal
Trigo	20-22	Lenticular, poliédrico
Arroz	3-8	Poliédrico
Banana	26-35	Oval alongado

Os grânulos do amido são formados por lamelas intercaladas de fases amorfas e cristalinas, que se superpõe ao redor de um ponto central de crescimento. As camadas que o circundam são resultantes da deposição de amido de diferentes graus de hidratação, para tanto, a parte central chamada de hilo é o maior ponto de hidratação do grânulo [CEREDA, 2003].

O amido é constituído predominantemente de duas moléculas sendo uma linear, a amilose, formada por grupos de D-glucopiranosose ligadas via ligações  $\alpha$  1,4 e a amilopectina, formada por cadeias curtas de D-glucopiranosose ligadas via ligações  $\alpha$  1,4 conectadas via pontos de ligação com ligações do tipo  $\alpha$  1,6, em intervalos de aproximadamente 20 unidades de D-glucopiranosose. Ambas estruturas moleculares são as responsáveis pelas características de organização físico-química da estrutura granular do amido e que também determinam as propriedades substancialmente diferentes da celulose.

Tanto a amilose quanto a amilopectina são formados a partir de monômeros de  $\alpha$ -D-glicose. Na Figura 1 é apresentada a estrutura do grupo glicopiranosose com os carbonos numerados.

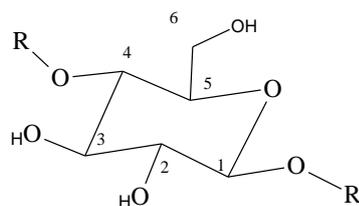


Figura 1: Monômeros de  $\alpha$ -D-glicose.

A amilose é uma molécula linear, com massa molar que depende da espécie de onde foi extraído o amido que pode variar de  $1,5 \times 10^5 - 10^6$  g/mol (grau de polimerização (DP) com valores da ordem de  $10^3 - 10^4$  unidades repetitivas de glicose) e é insolúvel em água fria. [CARVALHO, 2008, DA ROZ, 2004]. As moléculas de amilose podem se apresentar na forma helicoidal cujo interior é lipofílico, contendo predominantemente átomos de hidrogênio, permanecendo os grupos hidroxila na parte externa [FRENCH, 1984]. A estrutura da amilose é apresentada na Figura 2.

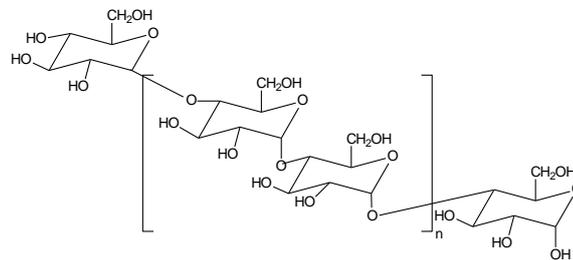


Figura 2: Estrutura química da amilose.

A amilopectina no caso do milho regular, batata e mandioca constitui aproximadamente 70% a 80% do grânulo. Apesar de ser extremamente ramificada possui baixa viscosidade intrínseca (120 - 190 ml/g), apresenta um DP de aproximadamente  $10^4 - 10^5$  [CEREDA, 2003], o que corresponde a massas molares a partir da ordem de  $10^6$  g/mol, contudo, a sua real distribuição de massa molar permanece desconhecida uma vez que as fases cromatográficas comerciais são incapazes de fracionar este polímero. A amilopectina é o principal componente responsável pela cristalinidade do amido, que pode variar de 15% a 45%, dependendo pela origem botânica [ZOBEL, 1984]. A estrutura química da amilopectina é apresentada na Figura 3.

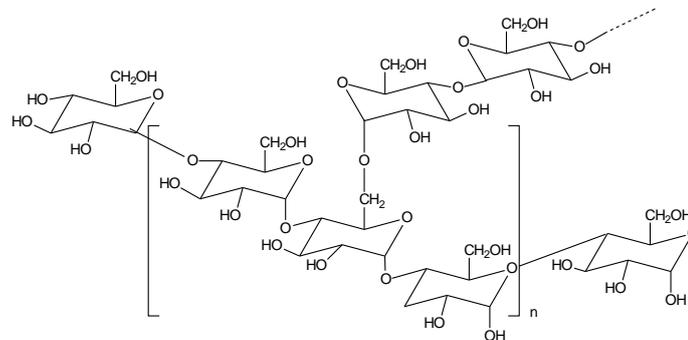


Figura 3: Estrutura da amilopectina.

French [FRENCH, 1984] propôs um modelo de amilopectina no que consiste em uma cadeia principal que carrega em uma extremidade, um grupo redutor e na extremidade oposta, grupos hidroxila, conforme mostrado na Figura 4. As cadeias ramificadas formam clusters ou cachos de aproximadamente 60Å de comprimento e grau de polimerização de 15 unidades repetidas. Os clusters são os principais responsáveis pela estrutura cristalina do amido, conforme comprovado por Zobel através de caracterização por difração de raios X [ZOBEL, 1984].

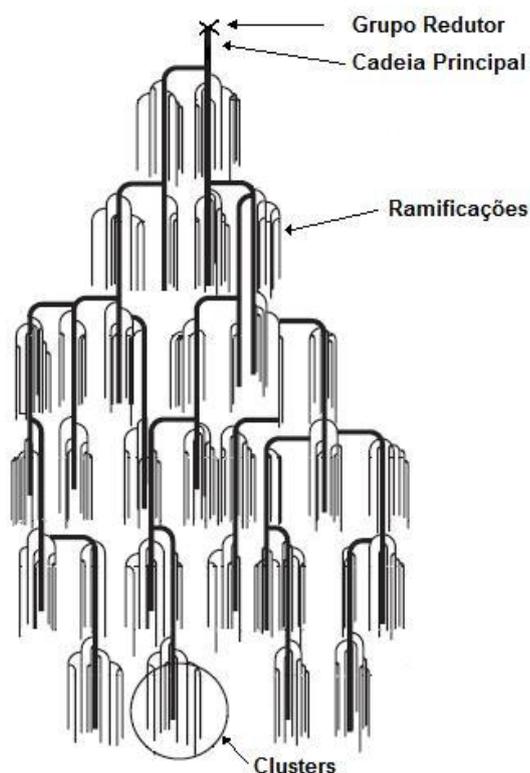


Figura 4: Modelo estrutural proposto para a amilopectina. Adaptado de CARVALHO, 2002.

A amilopectina é organizada em camadas cristalinas e amorfas encontradas dentro de estruturas esféricas chamadas de “*bloquetes*”. Portanto a amilopectina está localizada no grânulo de amido, nas regiões cristalinas e semicristalinas, sendo que nesta última, os bloquetes seriam menores reduzindo a cristalinidade, devido principalmente a interação com a amilose.

O amido possui diferentes estruturas cristalinas que podem variar segundo a origem. Esses padrões apresentam diferentes densidades de empacotamento e de teores de hidratação [van SOEST, et. al., 1996].

Em sua forma natural o amido possui temperatura de degradação inferior à temperatura de fusão, fato que impede a sua utilização direta como um material termoplástico.

Para ser utilizado como um termoplástico é necessário o processamento do amido em condições determinadas na presença de plastificantes, que desse modo reduzem a temperatura de fusão. [DA ROZ, 2004]

## O AMIDO TERMOPLÁSTICO

O amido, em sua forma nativa, não é um material termoplástico. Esse fato decorre das fortes interações intermoleculares devido principalmente às ligações de hidrogênio de modo que, quando aquecido na ausência de umidade ou outro solvente, o amido se decompõe sem que ocorra fusão. Para que ocorra a fusão é necessária a ação de um solvente ou agente plastificante. O aquecimento do amido na presença de um solvente ou um plastificante leva à destruição da estrutura cristalina [CARVALHO, 2002].

Existem dois processos distintos para a destruição da estrutura cristalina dos grânulos de amido: gelatinização e plastificação. A gelatinização é conduzida em excesso de água, enquanto a plastificação é conduzida em quantidades limitadas de água ou de outro agente plastificante, como os alcoóis poliídricos.

A gelatinização consiste na adição de um ou vários solventes (ex: água, glicerina, amônia, formamida, ácido fórmico e outros) que sejam capazes de difundir pelos grânulos de amido e conseqüentemente dissolver a amilose e a amilopectina, dando origem ao material amorfo.

O plastificante difunde pelo grânulo, nos estágios iniciais sem que ocorra a perda de sua ordem cristalina. Porém, quando essa permeação ocorre sob temperaturas suficientes para romper as ligações hidrogênio, ocorre a perda da cristalinidade, com o inchaço seguido do rompimento do grânulo. Neste processo pode ocorrer a dissolução parcial das amilose. [ST-PIERRE et. al., 1997].

Na Tabela 2 se encontram as temperaturas de gelatinização para alguns tipos de amidos [JAROWENKO, 1977]. A temperatura inferior se refere à temperatura em que o grânulo inicia seu intumescimento e a temperatura superior indica quando a totalidade dos grânulos está gelatinizada.

Tabela 2: Temperatura de gelatinização de diversas fontes de amido [JAROWENKO, 1977].

Amido	Milho	Trigo	Arroz	Tapioca	Batata
T <sub>g</sub> (°C)	62 - 72	58 - 64	68 - 78	49 - 70	59 - 68

Donovan [DONOVAN, 1979] estudou a desestruturação do amido por calorimetria exploratória diferencial (DSC) onde determinou o ponto de fusão do amido de batata em função da quantidade de água presente. Neste estudo, verificou um pico de fusão quando a quantidade de água presente na amostra era superior a 81% em relação à massa de amido, e observou uma segunda transição endotérmica ocorrendo em temperaturas mais elevadas, quando o conteúdo de água era inferior a 64%. O primeiro pico endotérmico que ocorre em 66°C sendo atribuído à gelatinização do amido e os processos térmicos que ocorreram na presença de baixas concentrações de água em temperaturas superiores foram atribuídos à fusão da estrutura cristalina. No mesmo estudo, Donovan investigou a reversibilidade do processo, observando que o mesmo é irreversível.

A água é o principal agente plastificante do amido, tendo sido objeto dos primeiros estudos de plastificação, sendo posteriormente substituída por outros plastificantes de maior ponto de ebulição. Em geral são empregados compostos hidroxilados de elevado ponto de ebulição, como o glicerol, o etileno glicol e outros [CARVALHO, 2008].

Os plastificantes se caracterizam por aumentar a flexibilidade de um polímero pela plastificação e facilitar sua processabilidade. Alteram as propriedades mecânicas, a temperatura de transição vítrea e a temperatura de fusão [BILIADERIS, et. al., 1986], mas não alteram a natureza química do polímero [RABELO, 2000]. Conferem, também, aos polímeros, a diminuição da energia necessária para que haja movimentação molecular aumentando a mobilidade entre as cadeias, alterando a temperatura de transição vítrea,  $T_g$ .

A  $T_g$  do amido é determinada pelo tipo e conteúdo do plastificante [van SOEST, et. al., 1996]. Roper e Koch [RÖPER & KOCH, 1990] verificaram que o amido com 20% de água possui  $T_g$  de 25°C, enquanto que com 15%, passa a apresentar  $T_g$  em 62°C.

O processo de fusão ou desestruturação do amido ocorre em quantidades limitadas de água, temperatura elevadas, da ordem de 120°C e cisalhamento, como ocorre em uma extrusora. O material fundido apresenta alta viscosidade e se encontra na forma amorfa.

O amido se torna termoplástico quanto ocorre a fusão com a dissolução dos grânulos de amido, através da gelatinização [OTEY & DAONE, 1984, NING, et. al., 2009] e também por um processo térmico de plastificação do polímero, provocando a fusão dos cristalinos. Este segundo processo pode ser obtido através de misturadores e extrusoras [CARVALHO, 2002].

Desde a década de 1930, a indústria alimentícia tem usado da extrusão aplicada ao processamento do amido, com temperaturas inferiores à 40°C. Somente a partir da década de 1960, foi possível obter extrusões com temperaturas de até 200°C e, por isso, este novo

processo permitiu a obtenção de material fundido. Porém apenas nos anos 1990 o amido gelatinizado fora processado em extrusoras dando origem ao material termoplástico.

## **POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE**

O polietileno de baixa densidade (PEBD) é o polímero sintético mais utilizado na indústria por balancear baixo peso e consideráveis propriedades mecânicas além de conferir boa resistência química [SANCHES, 2002]. Possui diversas aplicações nos mais variados tipos de produtos, em especial na área de embalagens. O polietileno é um material de aplicação bastante variada e, se não for utilizado de maneira condizente com seu período de degradação, pode impactar negativamente o meio ao qual será descartado. Presentes em sacolas e embalagens finais, o polietileno se degrada muito lentamente em condições normais de compostagem devido a sua característica inerte [AKCELRUD, 2006]. Seu período de degradação é muito superior ao tempo do seu ciclo de utilização. A estrutura genérica do polietileno é mostrada na Figura 5.

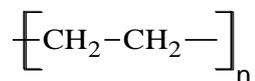


Figura 5: Estrutura genérica do polietileno (não foram representadas as ramificações).

O polietileno é obtido através da polimerização do etileno sob altas pressões e temperaturas [SANCHES, 2002]. Possui densidade de 0,91 a 0,94 g/cm<sup>3</sup>, apresenta temperatura de transição vítrea em torno de -20°C e temperatura de fusão de 115 a 120°C. O polietileno não é tóxico e possui boa resistência à difusão de umidade [AKCELRUD, 2006, SPERLING, 2006], o que justifica a sua aplicação em embalagens de um modo geral.

O polietileno de baixa densidade é um polímero semicristalino e sua cristalinidade pode variar de 50% a 70%. A sua cristalinidade confere boa resistência mecânica enquanto a porção amorfa propicia certa flexibilidade ao polímero [OLIVEIRA, 2007].

Embora o polietileno não seja biodegradável, existem estudos que demonstram que uma vez a molécula fragmentada em segmentos suficientemente pequenos, os mesmos podem ser biodegradados [SCOTT & WILES, 2001, SCOTT, 1990].

## BLENDAS POLIMÉRICAS

Blendas poliméricas são misturas de dois ou mais polímeros e podem ser classificadas em duas categorias, as blendas miscíveis, onde uma única fase está presente e blendas imiscíveis, onde os componentes permanecem em fases distintas. As blendas imiscíveis podem ainda ser classificadas em compatíveis e incompatíveis. Essa classificação, ao contrário da primeira que leva em conta apenas aspectos termodinâmicos, leva em consideração apenas questões práticas. Dessa forma, se uma blenda apresentar boas propriedades mecânicas devido à boa interação entre as fases, ela é considerada compatível [AKCELRUD, 2006; KRAUSE, 1986].

O termo miscibilidade de uma blenda é regido pela equação da energia livre de Gibbs, apresentada abaixo, determinado pelo estado de mistura e equilíbrio de fases dos polímeros envolvidos. A energia livre de mistura é um fator dependente da composição da blenda e da temperatura de mistura.

(1)

Equação 1: Variação da energia livre de Gibbs

Onde  $\Delta G_m$  representa a variação molar da energia livre de mistura,  $\Delta H_m$  é o valor da variação molar da entalpia de mistura,  $T$  é a temperatura absoluta e  $\Delta S_m$  é a variação molar da entropia.

Através deste conceito, temos que para  $\Delta G_m > 0$ , temos um sistema instável, havendo imiscibilidade com duas ou mais fases; para  $\Delta G_m < 0$ , temos um sistema termodinamicamente exotérmico e favorável para constituição de fase única, portanto miscível. Energia de mistura com valor negativo não é suficiente para que uma blenda seja miscível, pois a curva de energia livre em função da composição volumétrica ou molar da blenda pode apresentar uma porção com concavidade positiva e nesse caso para ser miscível é necessário que a composição da blenda esteja fora dessa região, o que requer que a segunda derivada da energia livre com relação a composição de um dos componentes seja maior do que zero, o que é dado pela equação 2:

(2)

Equação 2: Segunda derivada da energia livre em função da fração volumétrica do componente 1 da blenda.

Onde  $\phi_1$  é a fração volumétrica do componente 1. Esta equação representa a estabilidade do sistema para condições de contorno nos casos acima citados. Em sistemas poliméricos,  $\chi_{12}$  depende essencialmente de  $\chi_{12}$  que reflete a interação molecular dos polímeros. Para polímeros de alta massa molar,  $\chi_{12}$  . Assim, para que a miscibilidade ocorra ( $\chi_{12} < 2$ ), a interação entre os polímeros deve ser elevada, desta forma, a maioria das blendas poliméricas são termodinamicamente imiscíveis.

### **BLENDAS DE PEBD E TPS MODIFICADO**

A formação de blendas entre polímeros sintéticos com polímeros naturais constitui uma interessante alternativa para reduzir a dependência de materiais não renováveis e reduzir o impacto ambiental gerado pelo descarte após utilização, uma vez que sistemas híbridos de polímeros sintéticos/natural podem apresentar maior biodegradabilidade do que os plásticos sintéticos puros. [RODRIGUEZ-GONZALEZ, et. al., 2003].

As blendas de amido termoplástico e polímeros sintéticos são estudadas desde os anos de 1970, quando os polímeros biodegradáveis ganharam ênfase mediante as primeiras discussões referentes à poluição causada pelas embalagens plásticas, consideradas de difícil degradação [CARVALHO, 2008].

Griffin [GRIFFIN, 1977] foi o precursor dos estudos de blendas entre PEBD e amido nativo. Neste caso verificou-se que os grânulos de amido não se fundem na matriz de polietileno, portanto, atuando como uma carga. Quando as quantidades de amido são superiores a 15% em relação ao polietileno, as propriedades mecânicas do PEBD diminuem significativamente. Os primeiros estudos apontavam que o PEBD encapsulava os grânulos de amido, que de início tornava o material inacessível para a biodegradação. Estudos posteriores revelaram que este material sob condições ambientais adequadas pode ser degradado. Além disso, o processamento desses materiais tornava o processo oneroso e inviável, pois era necessário um amido totalmente seco, a fim de impedir a volatilização da água e de tratamentos superficiais no amido, para melhor a adesão entre os polímeros sintético apolares e o amido de natureza altamente polar.

Otey e Daone [OTEY & DAONE, 1984] observaram que o amido podia formar blendas com polímeros sintéticos como copolímeros de poli(etileno-co-ácido acrílico) (EAA) desde que o amido tivesse sua estrutura cristalina desestruturada (gelatinizada) com uso de plastificantes tais como sorbitol, glicerol e uréia, obtendo interessantes propriedades mecânicas. A gelatinização do amido permitia que o amido formasse uma fase termoplástica contínua e amorfa.

Outras blendas entre o amido termoplástico e outros polímeros sintéticos foram descritas posteriormente, empregando polímeros tais como poli(etileno-co-vinil álcool) (EVOH) [VILLART, et. al., 1995; SAILAJA & CHANDA, 2002], polietileno linear de baixa densidade (PELD) [ST-PIERRE, et. al., 1996; WANG, et. al., 2005] e poli(etileno co-vinil acetato) (EVA) [GHAFOORI, et. al., 2007].

O estudo de blendas entre TPS e PEBD visa em geral suprir algumas limitações do TPS, tais como a baixa resistência mecânica e elevada hidrofílicidade. A baixa interação entre fases da blenda, resultantes da incompatibilidade e imiscibilidade dos polímeros, é o principal desafio para sua formação, devido ao fato do amido ter característica hidrofílica e o polietileno ser totalmente hidrofóbico. Várias metodologias foram avaliadas para aumentar a interação entre as fases de TPS e PE [ST-PIERRE, 1997, RODRIGUEZ-GONZALES, et. al., 2003, NING, et. al., 2007].

Outros estudos avaliam a inserção de agentes promotores da adesão entre as fases como poli(etileno-co-ácido acrílico) (EAA) [SHOGREN, et. al., 1993], EAA e metilmetacrilato butadieno estireno(MBS) [BIKIARIS & PANAYIOTOU, 1997] e poli(etileno-g-anidrido maleico) (PE-g-MA) [BIKIARIS & PANAYIOTOU, 1998].

Favis [FAVIS,1994] avaliou que a interação interfacial dos componentes de uma blenda pode ser melhorada mantendo os valores de viscosidade próximos de ambos os polímeros. O principal fator que afeta a viscosidade de um polímero é a massa molar e sua distribuição, ou seja, quanto maior a massa molar, maior será o grau de emaranhados nos pontos de contato entre as cadeias, entretanto, quanto mais larga for a distribuição da massa molar, menor será a probabilidade de emaranhados moleculares e menor viscosidade.

Desse modo, reduzir a massa molar do polímero de maior viscosidade pode propiciar uma melhor interação entre as fases, reduzindo a tensão interfacial entre os componentes. É importante ressaltar que as propriedades reológicas dos polímeros não são apenas influenciadas pela massa molar, mas também pela presença de ramificações nas macromoléculas e grupos polares ou iônicos.

## AMIDO TERMOPLÁSTICO MODIFICADO POR EXTRUSÃO REATIVA

Resultados significativos foram obtidos por Aburto e colaboradores [ABURTO, et. al., 1997] na utilização de octanoato de amido (OCST) em substituição ao amido nas blendas de PEBD/TPS. Nessa modificação, os grupos hidroxila do amido são derivatizados para dar origem a grupos ésteres de octanoato. Esses grupos laterais apolares melhoram a estabilidade térmica do polímero e em especial o alongamento na ruptura. Contudo, a principal modificação se deve a redução da polaridade e aumento da interação da fase de amido com o polietileno, portanto exercendo um efeito de compatibilizante.

A enxertia de monômeros na cadeia do amido pode permitir maior interação entre as fases da blenda, como verificado por Bikiaris [BIKIARIS & PANAYIOTOU, 1998] que a enxertou copolímeros de PE-g-MA durante o processamento em um misturador tipo Hakke, em que houve melhora da interação entre as fases do TPS com o polietileno de baixa densidade.

Carvalho e colaboradores [CARVALHO, et. al., 2005] analisaram a modificação do TPS através de aditivos que promovessem a melhora das características físicas do amido, por meio de degradação controlada com ácidos orgânicos. Ocorreu a redução do grau de polimerização do amido e da viscosidade do TPS no estado fundido, características importantes para vários processos industriais. A redução da massa molar, devido à hidrólise ácida ocorreu em função da quantidade e do tipo do ácido utilizado, bem como do tempo de processamento. Neste estudo foram empregados dois ácidos, o ácido cítrico e o ácido ascórbico, sendo o primeiro mais eficiente devido à sua maior acidez. A redução da massa molar foi monitorada por meio da cromatografia líquida de alta eficiência de exclusão por tamanho do amido dissolvido em fase aquosa.

Em outros estudos, foi demonstrado que também ocorre esterificação parcial do amido, além da redução da sua massa molar, o que pode levar a uma maior modificação de suas propriedades como, por exemplo, diminuição da hidrofiliabilidade [NING, et. al., 2009; [SHI, et. al., 2007].]. Shi estudou o comportamento da esterificação parcial do TPS via processamento na presença de ácido cítrico como co-plastificante. Nesse estudo, demonstrou que a forte interação entre o amido e o ácido cítrico, em quantidades baixas, pode reduzir o efeito de recristalização do amido e provocar sua esterificação, melhorando a compatibilidade com outros polímeros apolares.

A estrutura química do ácido cítrico é representada na Figura 6. A adição de AC ao TPS provoca a redução da massa molar devido a hidrólise dos grupos hidroxilados das

cadeias do amido, conseqüentemente há melhora da fluidez e redução da viscosidade. Em quantidades superiores a 30%, o ácido cítrico, pode formar ligações cruzadas entre as cadeias [REDDY & YANG, 2010].

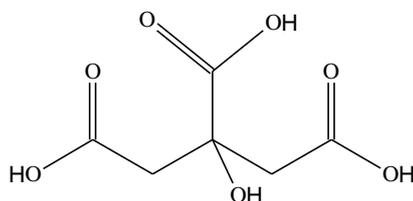


Figura 6: Estrutura química do ácido cítrico.

Ning e colaboradores [NING, et. al., 2007] avaliaram o efeito da adição de ácido cítrico na formação de blendas de TPS/PEBDL, via extrusora monorroscas. Os materiais foram previamente misturados com a adição de polietileno e amido, depois adicionado o glicerol e, por último, o ácido cítrico em concentrações variadas. Os autores mostraram melhoras significativas na compatibilização, em que há boa interação entre as fases, resultando em melhora das nas propriedades mecânicas.

A extrusão reativa (REX) se caracteriza pela ocorrência de reações químicas durante o processo de extrusão. O reagente pode ser adicionado em vários estágios do processo, sendo possível, ao longo da extrusora, ocorrer a inserção de grupos químicos e remoção de subprodutos voláteis simultaneamente. Particularmente a extrusão reativa é utilizada para a modificação de polímeros via inserção ou reação com monômeros e oligômeros, degradação ou despolimerização e formação “cross-linking”. [CASSAGNAU, et. al., 2007, TZOGANAKIS, 1989]. A REX pode ser utilizada para promover redução da viscosidade do TPS e diminuir a tensão interfacial nas blendas PE/TPS [TAGUET, et. al., 2009]

Diversos estudos avaliaram a modificação do amido termoplástico. De modo geral, diversas aplicações requerem a modificação química do TPS, tais como a produção de material para injeção que necessitam de baixa viscosidade no estado fundido, e para melhorar as propriedades mecânicas e de resistência à água.

Blendas entre TPS e diversos polímeros tem sido eficientemente produzidas através do uso de extrusão reativa [XIE, et. al., 2006, KALAMBUR & RIZVI, 2005. CARVALHO, et. al., 2005, HUNEAUL & LI, 2007]. A extrusão reativa foi aplicada para a preparação de TPS modificado com ácido acético, ácido propiônico e outros, em geral na presença de hidróxido de sódio como catalisador [MILADINOV & HANNA, 2000]. Também foi empregada na

formação de blendas com PLA através do enxerto de radicais livres de anidrido maleico (MA) [HUNEAUL & LI, 2007]. Wang e colaboradores [WANG, et. al., 2005] estudaram uma blenda compatível de TPS/PEBDL, produzido por extrusão reativa de um estágio e monorrosca.



## **CAPITULO 2: OBJETIVO**

O presente trabalho teve como objetivo o estudo de blendas de polietileno de baixa densidade e amido termoplástico modificado via extrusão reativa com ácido cítrico. A modificação do amido com ácido cítrico provoca a redução da sua massa molar e, conseqüentemente, de sua viscosidade, o que pode favorecer a sua compatibilização com o PEBD. Os objetivos específicos foram:

- desenvolver metodologia para preparação e produção de blendas de polietileno de baixa densidade a amido termoplástico,
- investigar o processo de modificação do amido termoplástico por ácido cítrico,
- caracterizar as blendas obtidas e determinar o efeito do grau de modificação do amido na compatibilidade das blendas.



## CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS

### MATERIAIS

Foi utilizado amido de milho híbrido regular com 28% de amilose, glicerol PA bidestilado e ácido cítrico PA ambos fornecidos pela Shynth, Brasil. Os reagentes foram utilizados como recebidos, sem prévia purificação. O PEBD utilizado, fornecido pela Braskem apresenta índice de fluidez de 0,281 g/10 min. e densidade 0,923 g/cm<sup>3</sup>.

### PREPARAÇÃO DO AMIDO TERMOPLÁSTICO

As composições preparadas são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3: Composições de amido termoplástico preparadas.

Descrição	Amido (%)	Glicerol (%)	Ácido Cítrico (%)
TPS7030AC00	70	30	0
TPS7030AC01	70	30	1,5
TPS7030AC03	70	30	3
TPS7030AC06	70	30	6
TPS7030AC12	70	30	12
TPS6040AC00	60	40	0
TPS6040AC01	60	40	1,5
TPS6040AC03	60	40	3
TPS6040AC06	60	40	6
TPS6040AC12	60	40	12

Para a preparação do amido termoplástico, o amido e o ácido cítrico foram misturados em sacos de polietileno seguido de agitação manual por 3 minutos. Posteriormente, foi adicionado o glicerol homogeneizado manualmente, até que se formasse o estado de pó. Essa mistura foi então peneirada em malha de 1 mm, a fim da obtenção de uma mistura homogênea sem material aglomerados. A mistura obtida foi então imediatamente extrudada para dar origem ao TPS modificado pelo ácido cítrico. O processamento foi realizado em uma extrusora de rosca simples com diâmetro de 16 mm, L/D 40, operando com o seguinte perfil

de temperatura, da zona de alimentação até a cabeça de extrusão: 95, 120, 120 e 110 °C, com velocidade de rosca de 30 rpm. A temperatura do material fundido oscilou entre 140 e 150 °C.

## PROCESSAMENTO DO AMIDO TERMOPLÁSTICO E MODIFICAÇÃO COM ÁCIDO CÍTRICO

O amido termoplástico foi preparado pelo processamento de uma mistura de amido, glicerol e ácido cítrico em uma extrusora monorroscas de 16 mm e razão comprimento/diâmetro (L/D) 40, marca AX, modelo AX-16-40. O perfil da rosca é apresentado na Figura 7. A rosca é dotada de uma zona de mistura intensiva do tipo abacaxi, localizada após a zona de plastificação e a primeira zona de dosagem (2/3 do seu comprimento da rosca).

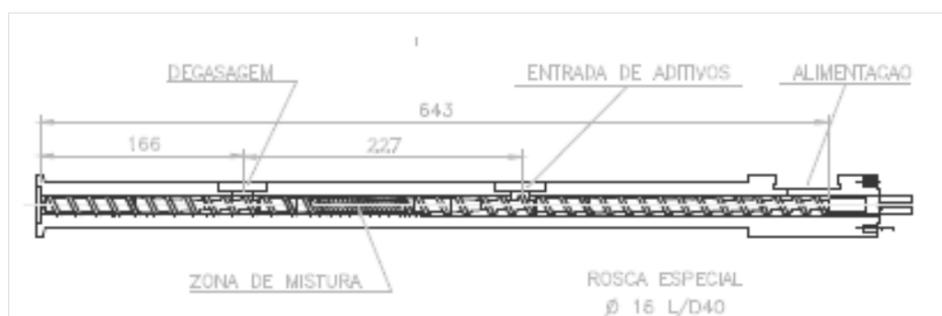


Figura 7: Perfil da rosca utilizada na preparação tanto do amido termoplástico como das blendas PEBD/TPS.

A extrusora possui quatro zonas de aquecimento, sendo a quarta correspondente a cabeça de extrusão. A alimentação do material é realizada por meio de um funil do tipo “*crammer*” que pode operar de modo contínuo. O equipamento utilizado é apresentado na Figura 8.



Figura 8: Extrusora empregada no processamento do amido termoplástico e suas blendas.

Os materiais foram produzidos na forma de macarrão com 4 mm de diâmetro. Foram separados alguns trechos para caracterização por meio de ensaios mecânicos e DTMA, e o restante do material foi cortado continuamente na forma de peletes, com dimensões semelhantes aos peletes do polietileno utilizado nas blendas.

### **PREPARAÇÃO E PROCESSAMENTO DAS BLENDA TPS-PEBD**

As blendas com polietileno foram obtidas em uma segunda etapa de extrusão, por meio do processamento da mistura na proporção de 1:1 em massa entre o polietileno e o amido termoplástico modificado, ambos na forma de peletes. As blendas foram processadas com o perfil inicial de temperatura das zonas da alimentação para o cabeçote de 100, 110, 120 e 110 °C e rotação de 30 RPM.

### **PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA**

Os corpos de prova (CP) foram preparados conforme segue:

Para o ensaio de microscopia eletrônica de varredura, os corpos de prova foram preparados através do congelamento por nitrogênio líquido dos macarrões do material obtidos

na extrusão, seguido da ruptura transversal forçada, obtendo a superfície fraturada perpendicularmente ao sentido longitudinal;

Para os Ensaios Mecânicos, os macarrões obtidos através da extrusão, foram cortados com 200mm de comprimento. Para os ensaios de DTMA, os macarrões obtidos foram cordatos com 100mm de comprimento. Ambas as amostras foram acondicionadas por 7 dias à umidade relativa de 53% em temperatura ambiente

Para os ensaios de FTIR, Absorção de Umidade, HPSEC e Difração de raios-X, os corpos de prova foram obtidos através da prensagem a quente dos peletes formando placas de 10 x 10 mm, que foram prensadas entre filmes de TEFLON, à temperatura de 140°C, com pressão equivalente a 100 kg por 5 minutos, obtendo espessura de 0,1 – 0,25 mm.

## **CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS PREPARADOS**

### *Microscopia eletrônica de varredura (MEV)*

A morfologia das superfícies de fratura frágil, obtidas em nitrogênio líquido, foi analisada em um microscópio eletrônico de varredura Carl Zeiss modelo DSM 960 operando em 20 KV com aumentos de 360, 1000 e 3000 X. Foram analisadas as amostras fraturadas no sentido longitudinal e no caso das blendas PEBD-TPS também foram analisadas as superfícies após extração do TPS através da imersão em água em ebulição por 10 min para remoção seletiva do TPS. As amostras foram previamente recobertas com uma fina camada de aproximadamente 20 nm de ouro e secas em estufa à vácuo a 40 °C por 24 horas.

### *Ensaio Mecânicos*

Os ensaios de tensão-deformação foram utilizados para a determinação da resistência a tração, alongamento na ruptura e módulo de Young. Foram realizados de acordo com a Norma ASTM 638D em uma máquina universal de ensaios EMIC DL10000, utilizando célula de carga de 2kN e velocidade de 50mm/min. Cordões do material extrudado foram utilizados como corpo de prova, sendo estes fixados em garras específicas para ensaio de fibras e cordões. Todos os testes foram realizados em triplicata e os resultados médios foram considerados.

### *Análise termodinâmico-mecânica (DTMA)*

Os ensaios de DTMA foram realizados em um analisador DTMA Netzsch modelo DTMA 242C, com frequência de 1 Hz, tensão de 3,0 N. Foram obtidos o módulo elástico,  $E'$ , e o módulo de amortecimento,  $E''$  e a tangente de perdas,  $\tan \delta$ , dado por  $E''/E'$ . O intervalo de temperatura analisado foi de -200 a 250 °C, empregando uma taxa de aquecimento de 5 °C/min. A temperatura de transição vítrea foi tomada como sendo equivalente ao pico de  $\tan \delta$ . Os corpos de prova foram cortados a partir dos macarrões em tiras de 35 mm.

### *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 e sistema de processamento de dados Cromatopac, modelo C-R7AE e injetor de amostras de 20  $\mu$ L – Rheodyne, modelo 7125. Os dados foram tratados pelo software para CLASS-LC10 Shimadzu. Foram utilizadas colunas Ultrahydrogel, sendo uma pré-coluna Ultrahydrogel™ seguida de mais três colunas em série Ultrahydrogel™ Linear, todas da marca Waters. As colunas Ultrahydrogel™ Linear de dimensões 7,8 mm e x 300 mm, são preenchidas com gel de metacrilato entrecruzado. O limite de exclusão da coluna Ultrahydrogel™ Linear (PEO) é de 500 – 5.000.000 g/mol. O eluente utilizado foi uma solução 0,1N NaNO<sub>3</sub> 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/cm<sup>2</sup> e temperatura de 35°C. O loop da bomba é de 20  $\mu$ L. A curva de calibração foi obtida com os padrões de Pullulan (polimaltose), 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.

### *Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)*

Os espectros no infravermelho foram obtidos em um equipamento Nicolet Nexus 470 com resolução de 4cm<sup>-1</sup> operando com 64 varreduras para a tomada dos espectros, equipado com um acessório de reflexão total atenuada (ATR) Nicolet Specular-ATR module dotado de cristal de seleneto de zinco (45°).

### *Difração de raios-X*

Os diagramas de difração de raios-X foram obtidos a partir das placas produzidas, pré-condicionadas em ambiente com 53% de umidade relativa por pelo menos 10 dias, tempo suficiente para que os processos lentos de cristalização se completem. As análises foram realizadas à temperatura ambiente, no intervalo angular de 4-40° ( $2\theta$ ) em um difratômetro Rigaku Rotaflex, Modelo RU200B com anodo de Cu operando a 40kV e 80mA, a uma velocidade de 1,0 °/min.

### *Absorção de umidade*

Para a realização do ensaio de absorção de umidade, os corpos de prova foram previamente secos em estufa à temperatura de 105°C, por 24h, pesados e colocados em recipientes com a umidade relativa controlada em 53% por meio de solução saturada de MgNO<sub>3</sub>. A temperatura foi mantida entre 23-25 °C. A massa dos corpos de prova foi monitorada em função do tempo, por meio da pesagem destes com uma balança de precisão, com exatidão de 0,1mg. As medidas prosseguiram até que se observasse a estabilização da massa, correspondendo à absorção de água em equilíbrio. A absorção de água foi expressa em percentual de água absorvida com relação à massa inicial da amostra.





## CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES

### PREPARAÇÃO DO AMIDO TERMOPLÁSTICO MODIFICADO

Os códigos de identificação e as condições de processamento das amostras preparadas são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Códigos adotados para as composições de TPS, e respectivas condições de processamento.

Mistura	Zonas de Temperaturas (°C)				Rosca (RPM)	Torque	Alimentação (Hz) *
	Z1	Z2	Z3	Z4			
TPS7030AC00	95	120	120	110	30	27	12,5
TPS7030AC01	95	120	120	110	30	27	12,5
TPS7030AC03	80	110	110	110	28	27	17,7
TPS7030AC06	83	111	111	106	28	27	16
TPS7030AC12	86	111	110	105	28	28	17,6
TPS6040AC00	95	130	130	95	31	28	16
TPS6040AC01	95	110	110	85	31	28	18
TPS6040AC03	100	110	110	85	31	28	21
TPS6040AC06	110	140	140	100	31	28	21
TPS6040AC12	110	140	140	100	32	28	21

\* A alimentação dada em Hz é proporcional à rotação do funil “*Crammer*” de alimentação.

A temperatura de processamento foi explorada em um primeiro experimento preliminar, dentro do intervalo de 90 °C a 140°C, com o objetivo de determinar a melhor condição de processamento, sendo o principal parâmetro controlado, a completa desestruturação do amido. A condição definida como ideal para a completa desestruturação do amido sem a ocorrência de decomposição é apresentada na Tabela 4. A velocidade de rotação da rosca foi mantida por em 30 RPM para todas as composições. Durante o processamento foi observado uma maior fluidez e devido a redução da viscosidade do material fundido em função do aumento do teor de ácido cítrico.

Observou-se que durante o processamento houve um aumento da característica adesiva das amostras, também em função do aumento do teor de ácido cítrico nas misturas, o que já foi relatado anteriormente para TPS processados na presença de ácidos orgânicos [CARVALHO, et. al., 2005]. Não foi possível granular os materiais processados com teores de ácido cítrico superiores a 3%, devido à adesão do material com as facas do granulador e também aglomeração do material, que apresentou aspecto semi-sólido. Os TPS com 60% de amido e 40% de glicerol também se apresentaram muito adesivos e também não puderam ser granulados. Para os estudos posteriores foi selecionada a composição com 70% de amido, 30% de glicerol, contendo de 0 a 3% de ácido cítrico. Essas composições foram processadas com facilidade, apresentando fluxo contínuo na extrusora, e permitiram a granulação, sem a ocorrência de aglomeração dos peletes.

## PREPARAÇÃO DAS BLENDDAS TPS:PEBD (1:1) m/m

A Tabela 5 apresenta as composições de amido termoplástico modificado e das respectivas blendas com PEBD.

Tabela 5: Composição das misturas de amido termoplástico modificado e de suas blendas TPS/polietileno.

<b>Mistura</b>	<b>Teor de glicerol na fase TPS (% m/m)</b>	<b>Teor de ácido cítrico na fase TPS (% m/m)</b>	<b>Teor de PEBD na mistura (% m/m)</b>
TPSAC0	30	0,0	0,0
TPSAC0,5	30	0,5	0,0
TPSAC1,0	30	1,0	0,0
TPSAC1,5	30	1,5	0,0
TPSAC2,0	30	2,0	0,0
TPSAC2,5	30	2,5	0,0
TPSAC3,0	30	3,0	0,0
TPSAC0,5/PE	30	0,0	50
TPSAC0,5/PE	30	0,5	50
TPSAC1,0/PE	30	1,0	50
TPSAC1,5/PE	30	1,5	50
TPSAC2,0/PE	30	2,0	50
TPSAC2,5/PE	30	2,5	50
TPSAC3,0/PE	30	3,0	50

Para a preparação das blendas TPS/PEBD, os grânulos de TPS modificado foram misturados aos grânulos de PEBD na proporção 1:1 (m/m). A mistura foi extrudada nas seguintes condições de temperatura, Z1 = 95°C, Z2 = 120°C, Z3 = 120°C, Z4 (cabeça) = 110°C. A rosca operou com velocidade de 31 RPM, para dar origem às blendas, apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6: Condições de processamento do TPS e de suas blendas com PEBD.

Mistura	Zonas de Temperaturas				Rosca (RPM)	Torque	Alimentação (Hz) *
	Z1	Z2	Z3	Z4			
TPSAC0	95	120	120	110	30	27	12,5
TPSAC0,5	95	120	120	110	36	29	16
TPSAC1,0	95	120	120	110	30	27	12,5
TPSAC1,5	100	120	120	110	28	30	20
TPSAC2,0	100	120	120	108	32	29	20
TPSAC2,5	100	120	120	108	28	28	27
TPSAC3,0	100	120	120	108	32	28	27
TPSAC0,0/PE	109	130	130	120	29	27	26
TPSAC0,5/PE	110	130	130	110	29	29	26
TPSAC1,0/PE	110	130	130	110	32	28	26
TPSAC1,5/PE	110	130	130	110	32	28	26
TPSAC2,0/PE	120	130	130	110	34	28	23
TPSAC2,5/PE	110	130	130	120	34	28	26
TPSAC3,0/PE	121	131	131	110	35	28	25

\* A alimentação dada em Hz é proporcional à rotação do funil “Crammer” de alimentação.

Primeiramente, o TPS modificado (TPS-AC) foi extrudado, conforme as condições apresentadas na Tabela 6. Inicialmente, as temperaturas de processo foram adotadas conforme o experimento anterior, porém fica evidente que quanto maior o teor de AC nas blendas, maior susceptibilidade às variações térmicas. Foi necessário ajustar a frequência do alimentador, pois para as amostras de 1,5%; 2%; 2,5% e 3% de ácido cítrico apresentaram tendência de aglomeração dos peletes no funil de alimentação. As rotações foram pouco afetadas, não havendo necessidade de grandes ajustes.

Os TPS-AC obtidos se mostraram perfeitamente viáveis, pois não apresentam sinais de degradação térmica, são translúcidos e sem fraturas. O TPS foi cortado na forma de peletes e acondicionado em local seco, em temperatura ambiente sem a incidência de luz solar. Os peletes se apresentaram com forma regular e com baixa tendência de aglomeração.

Antes do processamento das misturas de TPS-AC e PEBD, foi realizado processamento do polietileno puro, a fim de verificar as temperaturas ideais de processamento, que foram: 140, 150, 150 e 120°C, para as zonas Z1, Z2, Z3 e Z4, respectivamente, com rotação de 63 RPM e alimentação proporcional a rotação do funil de 30

Hz. Tais condições foram possíveis devido à alta fluidez do polietileno. Através deste parâmetro, foi possível ajustar o processamento das blendas conforme as condições também apresentadas na Tabela 6.

As blendas não apresentaram sinais de degradação térmica, são translúcidas e sem fraturas. O material processado foi parcialmente recolhido na forma de cordão ou macarrão e também peletizado, conforme Figura 9, para caracterização posterior.



Figura 9: Aspecto dos peletes das blendas de polietileno e amido termoplástico.

## CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

### *Morfologia do amido termoplástico modificado pelo processamento reativo com ácido cítrico*

Com o objetivo de comprovar a desestruturação do amido nativo, a morfologia das superfícies criofraturadas das amostras de TPS-AC foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura. As micrografias obtidas com 3000X de aumento são apresentadas na Figura 10.

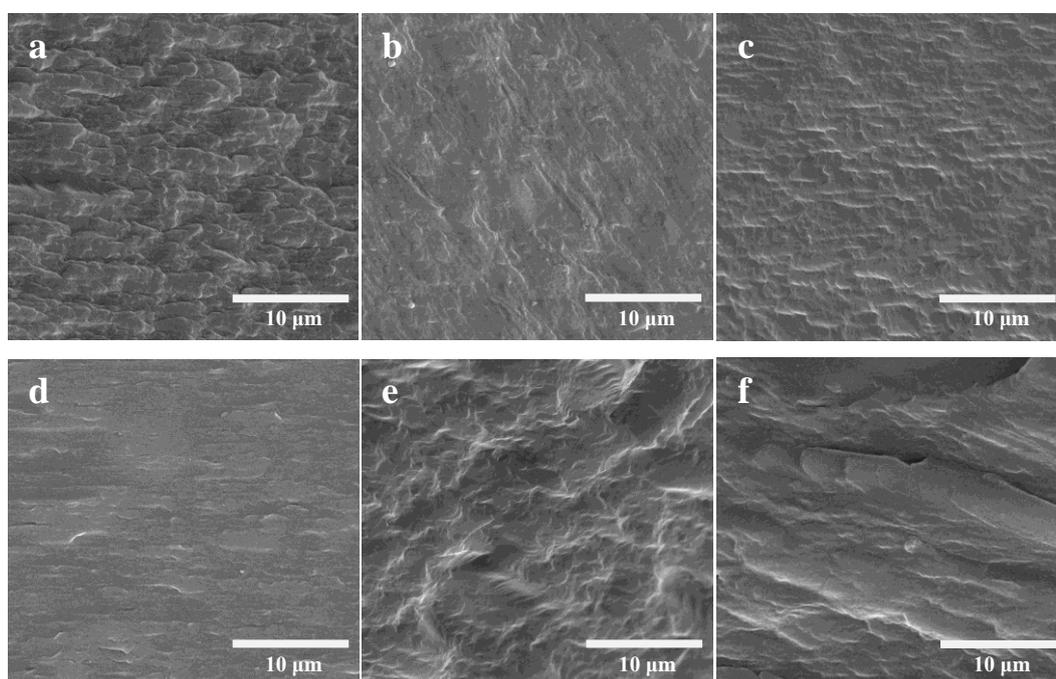


Figura 10: Superfície de fratura frágil obtida em nitrogênio líquido das amostras de amido termoplástico (a) não modificada e modificada pelo processamento com ácido cítrico nas proporções de (b) 0,5; (c) 1,0; (d) 2,0; (e) 2,5 e (f) 3,0 % em massa com relação à massa total amido + glicerol.

Não se observa a presença de grânulos de amido nativo (10 – 25 µm) nas superfícies de fratura, o que demonstra a completa desestruturação do amido. Em todos os casos a fratura apresenta uma única fase, com superfície rugosa característica de materiais semicristalinos. Para obter as fraturas frágeis, foi utilizado o material extrudado com perfil cilíndrico. A fratura foi realizada no sentido transversal da amostra, contudo é difícil assegurar que a fratura tenha ocorrido exatamente a 90° do sentido longitudinal, o que pode explicar as diferenças de rugosidades observadas. Durante a extrusão é possível que ocorra orientação de

estruturas que levem à cristalização preferencial em um determinado sentido do material processado.

### *Morfologia das blendas*

A morfologia das blendas foi analisada por meio de microscopia eletrônica de varredura realizada nas superfícies de fratura frágil diretamente e após extração da fase de TPS com água em ebulição. A Figura 11 apresenta as micrografias do material fraturado antes da extração.

As blendas TPS/PEBD são imiscíveis devido à grande diferença de polaridade entre a fase polar de TPS e a fase apolar de polietileno. Como a densidade do amido termoplástico utilizado é de aproximadamente  $1,6 \text{ g/cm}^3$  e a densidade do PEBD é de  $0,923 \text{ g/cm}^3$ , a razão volumétrica entre as fases TPS:PEBD (50:50 m/m) será de aproximadamente 1:1,8 (v/v), ou seja, a fase de PEBD deve representar quase o dobro do volume da fase de TPS. Portanto, é provável que o TPS constitua a fase dispersa do sistema estudado. A observação das imagens de MEV evidencia claramente um sistema imiscível, com fases distintas.

Pela observação da Figura 12, pode-se notar que os materiais preparados sem a adição de ácido cítrico e com a menor concentração de ácido cítrico, 0,5 %, apresentam fases com formato irregular, sendo possível observar também nessas amostras cavidades devido à remoção de uma das fases, o que indica baixa adesão interfacial TPS/PEBD. A partir de 1% de ácido cítrico na fase TPS observa-se uma fase com forma globular de maior regularidade em relação às amostras com 0,5% e 0% de ácido cítrico, bem como a ausência de cavidades, evidenciando uma melhor adesão entre as fases de TPS e PEBD.

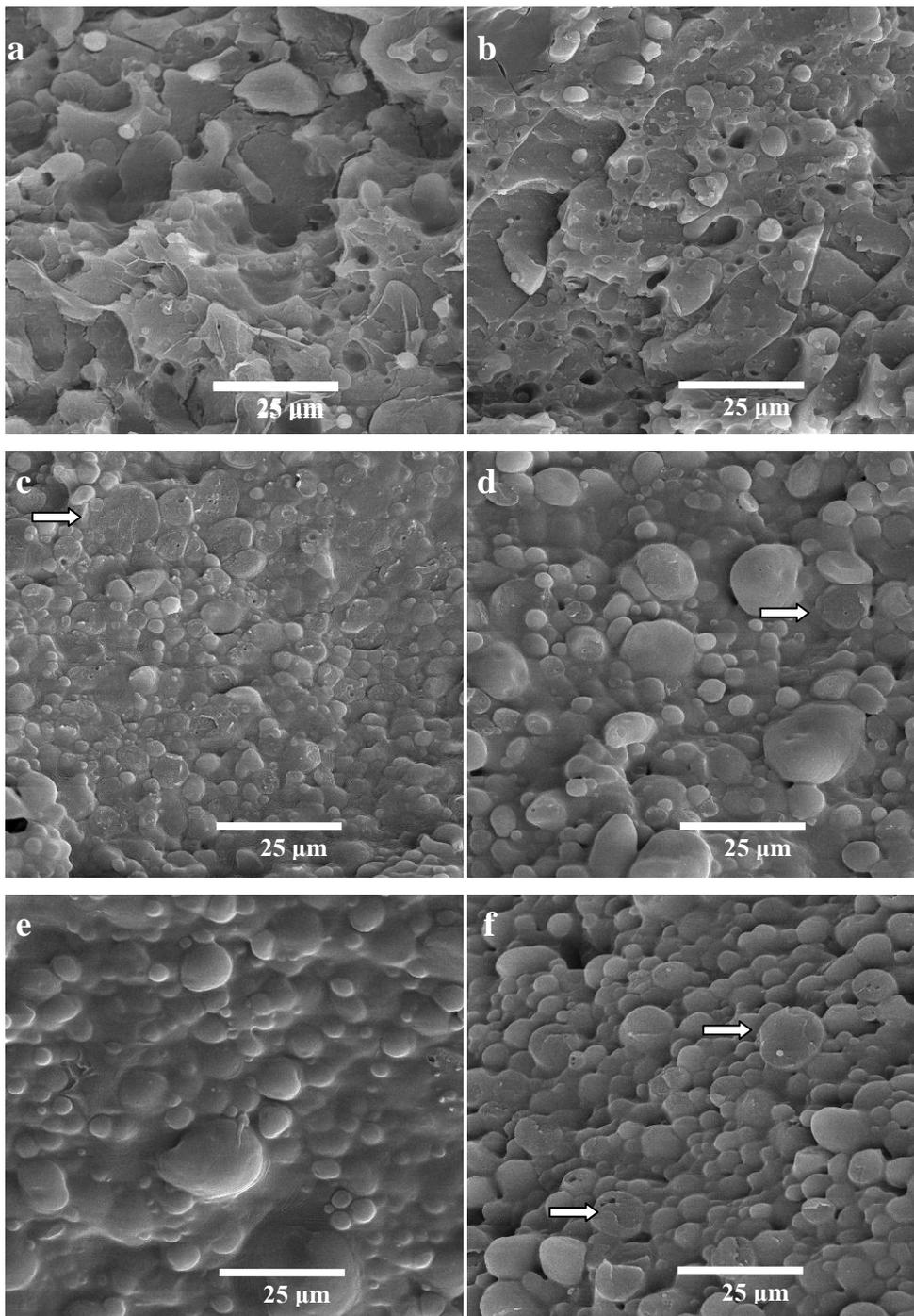


Figura 11: Imagens de MEV das superfícies de fratura frágil das blendas TPS-PEBD obtidas em nitrogênio líquido não tratado, com aumento de 1000X. Amostras das blendas obtidas com amido modificado com adição de concentrações crescentes de ácido cítrico, com as com as concentrações: (a) 0; (b) 0,5; (c) 1,0; (d) 2,0; (e) 2,5 e (f) 3,0 % em massa com relação a matriz amido + glicerol.

A fase globular da blenda TPSAC1,0/PE com 1% de ácido cítrico apresenta diâmetro de aproximadamente 5 a 10  $\mu\text{m}$ . Com o aumento do teor de ácido cítrico além de 1%, na fase de amido observa-se uma menor regularidade das dimensões da fase de PEBD, com variações de 5 a 20  $\mu\text{m}$ . A regularidade e baixa dimensão da fase globular na blenda TPSAC1,0/PE com 1% de AC demonstra uma relação de viscosidade entre as fases satisfatória entre os componentes da blenda.

Outro fator que contribui para a redução da dimensão e regularidade da fase dispersa é a diminuição da tensão interfacial devido à ação do AC. Como demonstrado por Favis [FAVIS, 1994], a diminuição da viscosidade da fase dispersa de TPS reduz o tamanho dos glóbulos de PE. Um aspecto importante observado em algumas das micrografias, e indicado com setas, é a ruptura da fase globular, indicando uma ótima adesão desta à matriz, um forte sinal de compatibilidade da blenda.

A Figura 12 apresenta as micrografias de MEV das superfícies de fratura frágil após extração com água quente. É possível observar com maior clareza a forma da fase de TPS extraída por dissolução em água. Nas amostras TPSAC0/PE e TPSAC0,5/PE, a fase extraída apresenta forma irregular e alongada. Já para a blenda TPSAC1,0/PE, com 1% de ácido cítrico, a fase extraída é esférica e apresenta diâmetro muito regular entre 5 e 10  $\mu\text{m}$ . Já nas demais blendas embora a fase extraída seja esférica, a dispersão das suas dimensões é maior, variando de 5 a 20  $\mu\text{m}$ , como observado nas micrografias das amostras não extraídas com água quente.

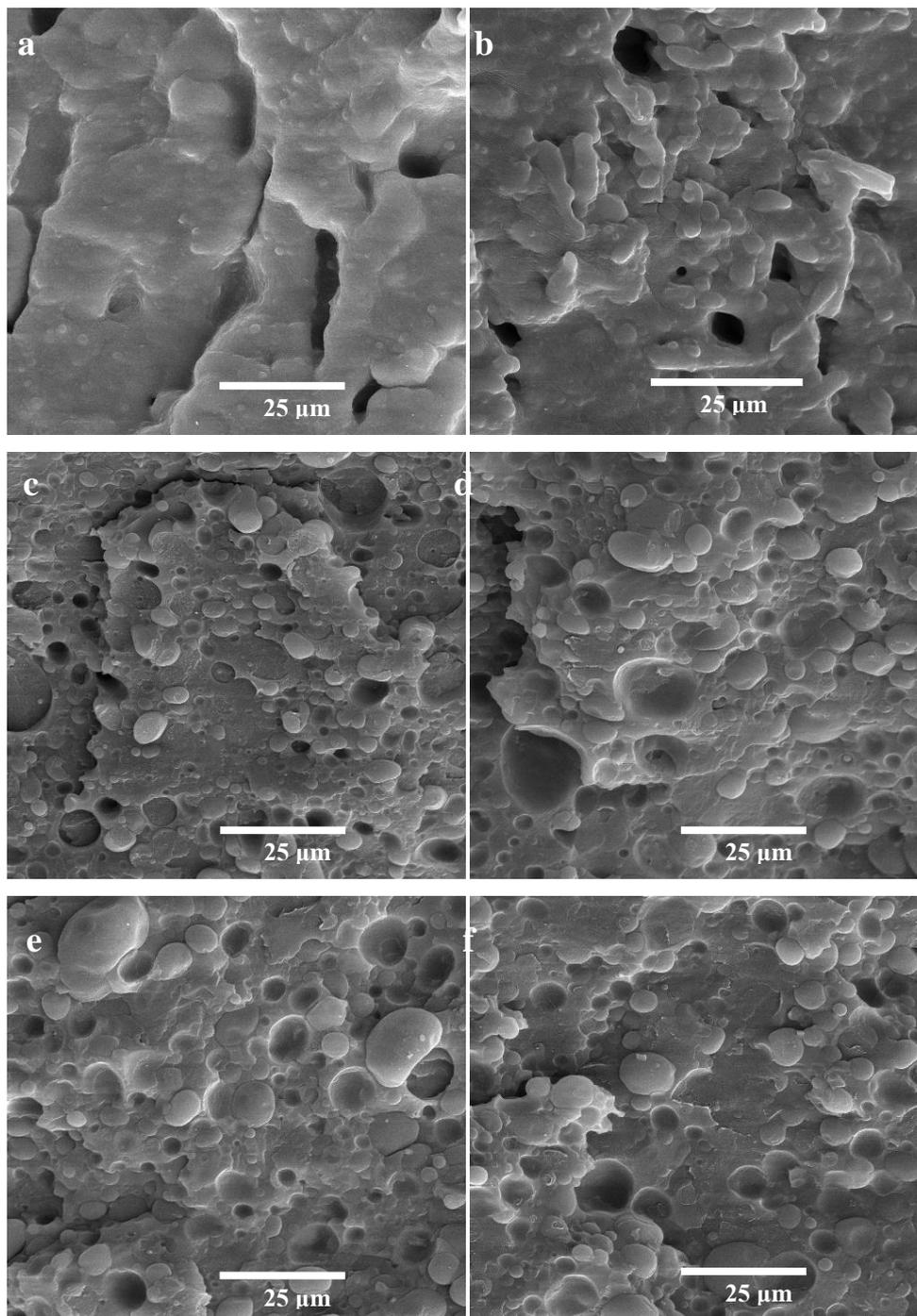


Figura 12: Imagens de MEV das superfícies de fratura frágil das blendas TPS-PEBD obtidas em nitrogênio líquido extraídas com água em ebulição com aumento de 1000X. Amostras obtidas com amido modificado por adição de concentrações crescentes de ácido cítrico, com as concentrações: (a) 0; (b) 0,5; (c) 1,0; (d) 2,0; (e) 2,5 e (f) 3,0 % em massa com relação a matriz amido + glicerol.

### Ensaio Mecânico

Para a determinação da tensão máxima de ruptura, alongamento na ruptura e módulo elástico, os materiais foram caracterizados por meio de ensaios mecânicos de tensão-deformação. Os resultados das curvas tensão versus deformação dos TPS modificados são apresentados na Figura 13:

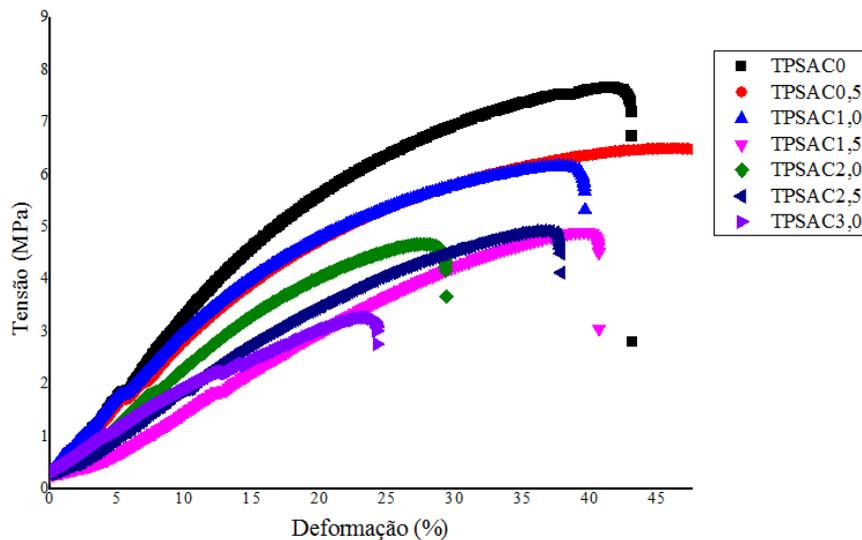


Figura 13: Curvas de Tensão versus Deformação dos TPS Modificados.

O comportamento observado na Figura 13 é característico de materiais dúcteis. O limite de escoamento das amostras não pode ser claramente evidenciado, dificultando a determinação da zona de transição da região de deformação elástica pura para a região onde ocorre escoamento, porém, aparentemente as curvas das amostras apresentam alteração de região elástica para plástica, por volta de 2 MPa.

O TPS sem modificação apresentou limite de resistência superior às amostras de amido modificado com ácido cítrico. Isso se deve a dois efeitos, a diminuição da massa molar, como citado pelo ensaio de HPSEC, devido à ação do ácido cítrico e devido ao efeito do plastificante sob o TPS [NING, et. al., 2007]. A redução do limite de tensão e do alongamento nas amostras modificadas com adição de ácido cítrico é devido à cisão das cadeias de amido e conseqüente redução da sua massa molar.

Todavia, se observa que para a amostra com 0,5% de ácido cítrico ocorre um aumento do alongamento na ruptura, devido provavelmente ao efeito plastificante do AC que nessas concentrações suplanta o efeito de cisão molecular. Já para a amostra TPSAC1,0 observa-se

uma diminuição no limite de resistência e no alongamento à ruptura, indicando uma possível sobreposição do efeito da redução da massa molar do amido. A amostra com 1,5% de AC apresentou maior ductilidade e conseqüente menor módulo de elasticidade.

As amostras com 2,0%, 2,5% e 3,0% de ácido cítrico apresentaram curvas similares entre si com rompimento ainda na região aproximadamente linear da curva. Uma observação importante é o fato de que em nenhum dos materiais estudados foi observada a formação de pescoços devido ao escoamento do material, que é típico de materiais dúcteis como o polietileno. Uma possível explicação para esse fato se deve as intensas interações intermoleculares observadas no amido devido a sua natureza polar e a presença de uma grande quantidade de grupos hidroxila.

As blendas com polietileno apresentaram valores maiores de limite de resistência. As curvas tensão versus deformação são apresentadas na Figura 14:

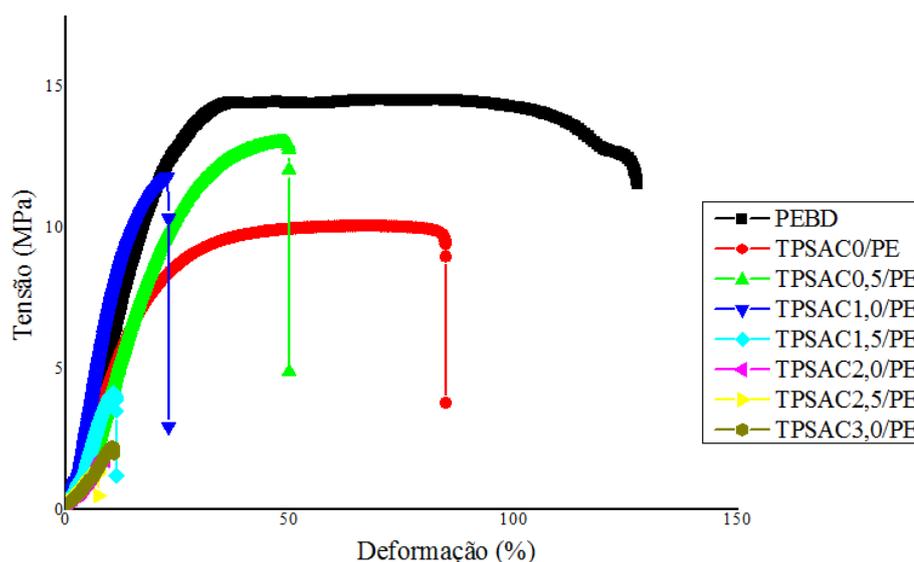


Figura 14: Curvas de tensão deformação das blendas e do PEBD.

Assim como o na análise do TPS modificado, não foi possível determinar, com exatidão, o ponto de limite de escoamento das blendas. Contudo existe uma inflexão em torno de 20-30% de deformação que pode caracterizar o limite de escoamento. Foi observado o empescoamento do corpo de prova apenas para a amostra com TPS modificado com 1,5% AC. A blenda de TPS sem a adição de ácido cítrico apresenta maior alongamento em relação às amostras de TPS modificado, porém com menor limite de resistência. O maior alongamento na ruptura observado se deve ao efeito direto da fase de PEBD existente na blenda, que provoca também um elevado do valor de limite de resistência com relação ao amido plastificado.

As amostras com 0,5% e 1,0% de ácido cítrico apresentaram valores de limite de resistência superiores ao TPSAC0/PE, fato que evidencia uma maior interação entre as fases dos polímeros devido ao efeito do ácido cítrico, comprovando o seu efeito compatibilizante. Contudo, quando comparado ao PEBD puro, a amostra com 0,5% de ácido cítrico apresenta valores mais próximos de alongamento, limite de resistência e módulo de Young.

Para efeito de maior clareza, o TPS modificado com valores superiores a 1,5% de ácido cítrico são apresentados na Figura 15:

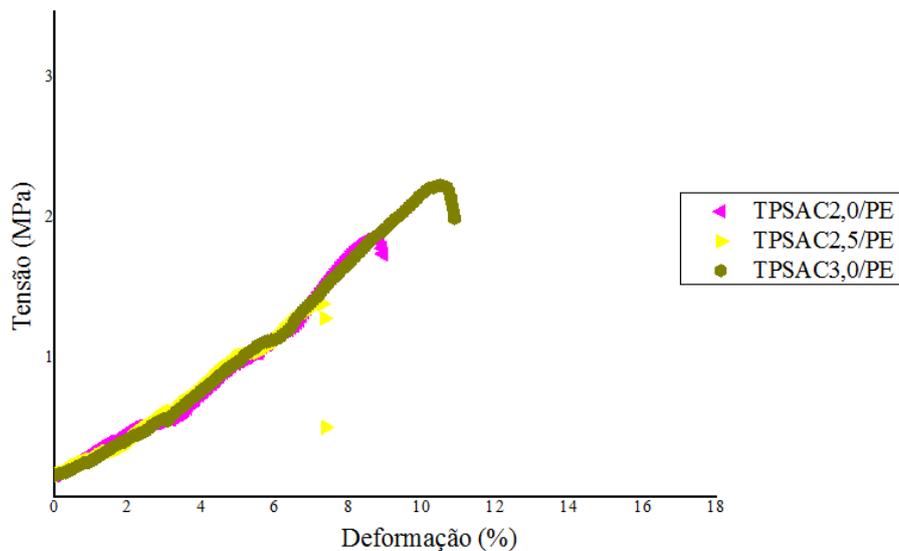


Figura 15: Curvas de tensão deformação das blendas com 2,0%, 2,5% e 3,0% de ácido cítrico.

As blendas com mais de 1,5% de AC apresentam valores bastante inferiores de limite de tensão e de módulo, provocado principalmente pela cisão do amido corroborando com apresentado pela cromatografia líquida.

O TPSAC3,0/PE apresentou valores de módulo e de limite de tensão superiores aos das amostras de 2,0% e 2,5% de ácido cítrico. A Tabela 7 apresenta os valores médios e os desvios padrão do módulo de Young, limite de tensão e alongamento das blendas. O módulo elástico foi calculado através da inserção de uma secante em 1%.

Tabela 7: Resultados de módulo, tensão de ruptura e alongamento das amostras de TPS

Amostra	Módulo de Young (Secante 1%) (MPa)		Limite de Tensão (MPa)		Alongamento na Ruptura (%)	
	Média	Desvio	Média	Desvio	Média	Desvio
	TPSAC0	4,05	0,8	7,09	0,8	43,80
TPSAC0,5	3,92	1,1	6,22	0,3	48,13	3,5
TPSAC1,0	4,19	1,0	5,92	0,2	35,23	3,9
TPSAC1,5	3,31	0,6	4,87	0,1	34,90	3,8
TPSAC2,0	4,00	0,7	4,99	0,1	35,17	2,4
TPSAC2,5	4,36	1,8	4,59	0,5	26,80	4,1
TPSAC3,0	3,67	0,7	3,35	0,2	26,93	2,7
TPSAC0/PE	8,24	1,2	10,19	0,2	84,53	8,0
TPSAC0,5/PE	6,48	0,8	12,38	1,1	43,23	7,3
TPSAC1,0/PE	7,97	1,3	10,28	1,3	20,80	1,9
TPSAC1,5/PE	6,89	0,9	5,12	1,6	11,20	0,3
TPSAC2,0/PE	4,60	0,5	1,60	0,2	8,33	0,9
TPSAC2,5/PE	5,08	1,2	2,57	1,0	11,53	4,0
TPSAC3,0/PE	5,29	0,6	2,71	0,4	10,13	0,7
PEBD	8,34	2,4	13,81	0,7	166,47	49,3

O principal resultado foi a comprovação do efeito compatibilizante do AC, contudo, fica evidente que o valor ótimo deve estar entre 0,5 e 1% de adição desse composto, conforme evidenciado pelo limite de resistência e pelo módulo de Young. Adição de concentrações maiores, provocam redução muito drástica da massa molar.

#### *Análise Termodinâmico-mecânica (DTMA)*

A análise por DTMA permite observar a resposta viscoelástica de um material submetido a uma deformação oscilante e de pequena amplitude. Foram determinados o módulo elástico ou de armazenamento ( $E'$ ), o módulo viscoso ou de amortecimento ( $E''$ ) e a relação  $E'/E''$  dando o fator de perda,  $\tan \delta$ . As curvas de DTMA do TPS modificados são apresentados nas Figuras 16 ( $E'$ ), 17 ( $E''$ ) e 18 ( $\tan \delta$ ).

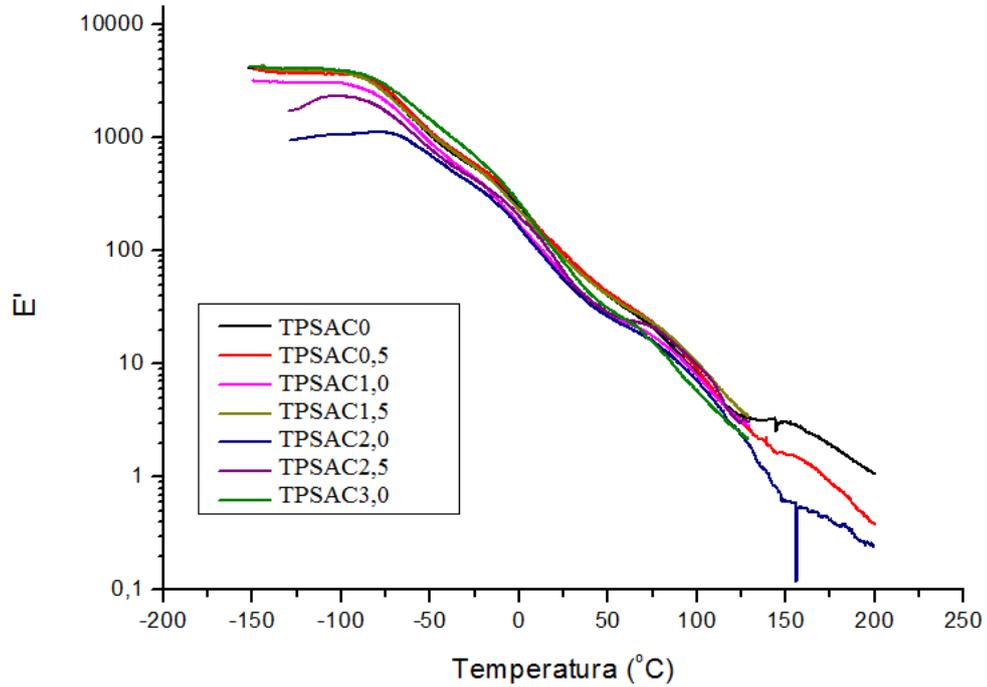


Figura 16: Curvas do módulo armazenamento em função da temperatura para o amido termoplástico 70/30, e suas composições com ácido cítrico com concentrações de 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 e 3,0 %.

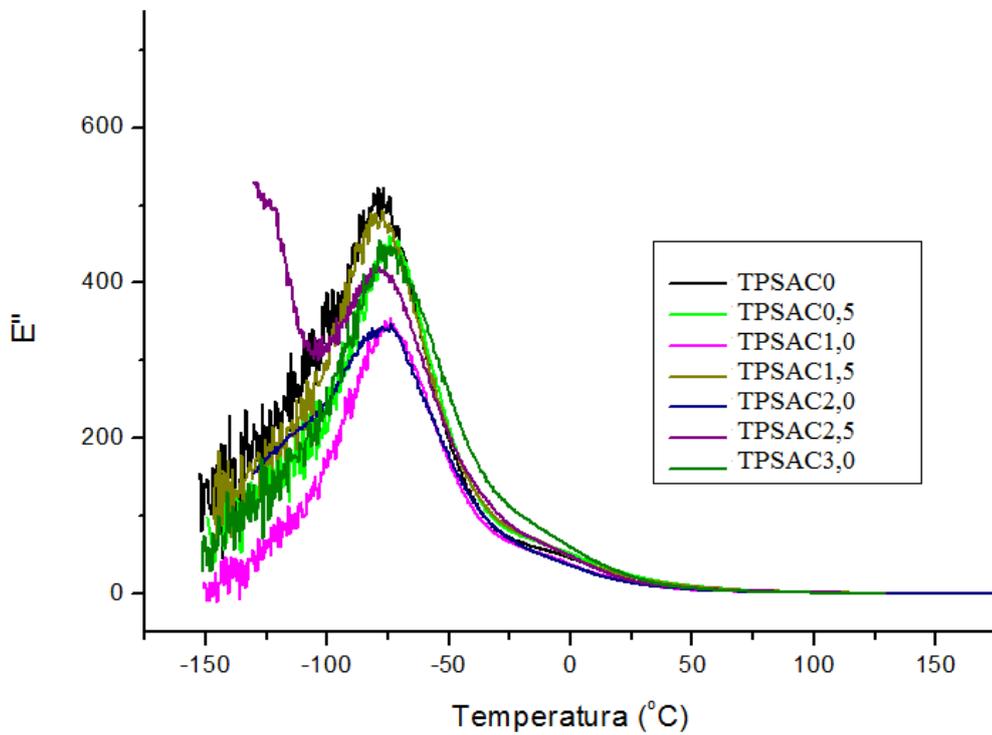


Figura 17: Curvas do módulo viscoso em função da temperatura para o amido termoplástico 70/30, e suas composições com ácido cítrico com concentrações de 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 e 3,0 %.

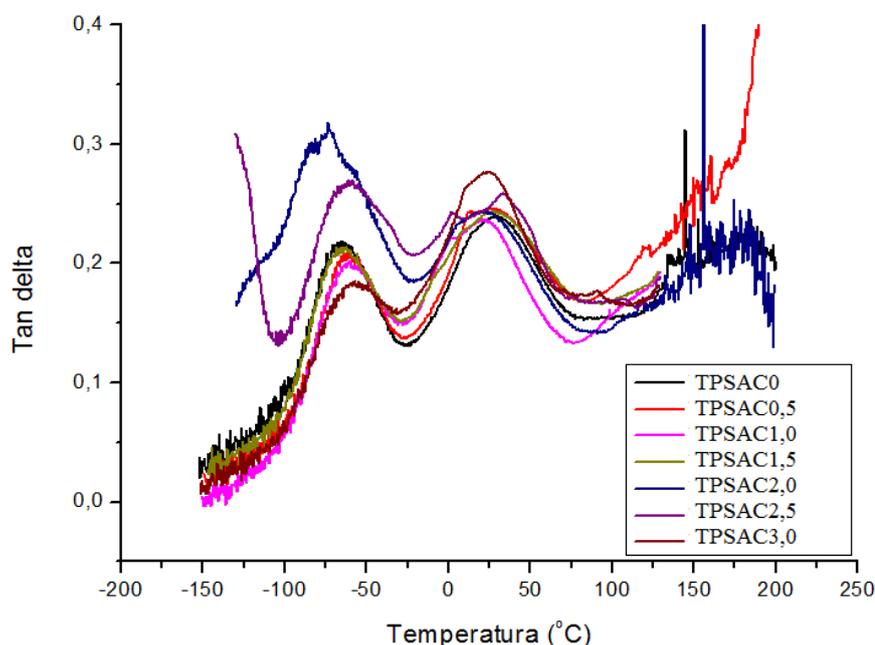


Figura 18: Curvas de tangente de perdas ( $\tan \delta$ ) contra a temperatura a 1 Hz o amido termoplástico 70/30, e suas composições com ácido cítrico com concentrações de 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 e 3,0 %.

As curvas do fator de perda ( $\tan \delta$ ) do amido termoplástico, com glicerol como plastificante apresentam normalmente dois picos. Este padrão indica a existência de 2 regiões de temperaturas de transição, sendo a primeira, em baixas temperaturas, diretamente relacionada à fase de TPS rica em glicerol e a segunda, com temperaturas superiores, relacionado a fase de TPS [LOURDIN, et. al., 1997]. Vários estudos apontam que o TPS apresenta fases ricas em glicerol e fases ricas em amido. A literatura aponta [CARVALHO, 2002, DA ROZ, 2004] que a queda no módulo elástico e a elevação de  $\tan \delta$  indicam a temperatura de transição vítrea  $T_g$  dos polímeros.

A adição de ácido cítrico não alterou a  $T_g$  do TPS, como pode ser observado na Figura 18 das curvas de  $\tan \delta$  para as amostras TPS-AC. Vários estudos apontam que a adição de água ao TPS implica em uma redução do pico de alta temperatura. É interessante notar que mesmo para a adição de 3% de AC a  $T_g$  não foi afetada, demonstrando que o ácido cítrico apresenta um efeito de plastificação pequeno sobre o TPS. É observada uma redução apenas na amostra com 2% de AC, todavia essa curva foge do padrão das demais e não pode ser tomada como evidência da alteração da  $T_g$ .

Na Tabela 8 são apresentadas as temperaturas de inflexão para o módulo, a temperatura de pico de  $\tan \delta$  e o valor médio entre esses valores, ou seja, a  $T_g$ . Há pouca variação da temperatura  $T_g$ .

Tabela 8: Valores de inflexão de  $E'$  (tangente entre a região de comportamento vítreo e a da região da transição vítrea) e  $\tan \delta$  e  $T_g$ .

<b>Amostra</b>	<b>Inflexão do Módulo <math>E'</math> (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>	<b>Pico de <math>\tan \delta</math> (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>	<b><math>T_g</math> (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>
TPSAC0	51,3	28,2	39,7
TPSAC0,5	52,1	26,6	39,3
TPSAC1,0	52,2	23,3	37,7
TPSAC1,5	53,3	26,1	39,7
TPSAC2,0	50,5	18,6	34,5
TPSAC2,5	53,4	32,6	43,0
TPSAC3,0	52,1	24,5	38,3

O módulo elástico dos TPS-AC (Figura 14) não apresenta grandes variações de comportamento mostrando que a modificação com ácido cítrico não interfere diretamente no módulo de armazenamento. O módulo elástico apresenta duas suaves relaxações nos materiais: a primeira na região de  $-70^{\circ}\text{C}$  à  $-50^{\circ}\text{C}$  relativo a fase rica em glicerol e outra relaxação na região de  $25^{\circ}\text{C}$  à  $70^{\circ}\text{C}$  relativo à fase rica em amido. O módulo viscoso apresenta pico na região de  $-70^{\circ}\text{C}$ , também pouco afetado com relação à adição de ácido cítrico.

As blendas apresentaram as curvas do módulo elástico, bastante similares ao comportamento dos TPS-AC, conforme apresentado na Figura 19 com relaxações.

Os resultados de DTMA para as blendas são apresentados por meio das curvas de módulo de elasticidade, módulo viscoso e  $\tan \delta$  nas curvas 19, 20 e 21, respectivamente.

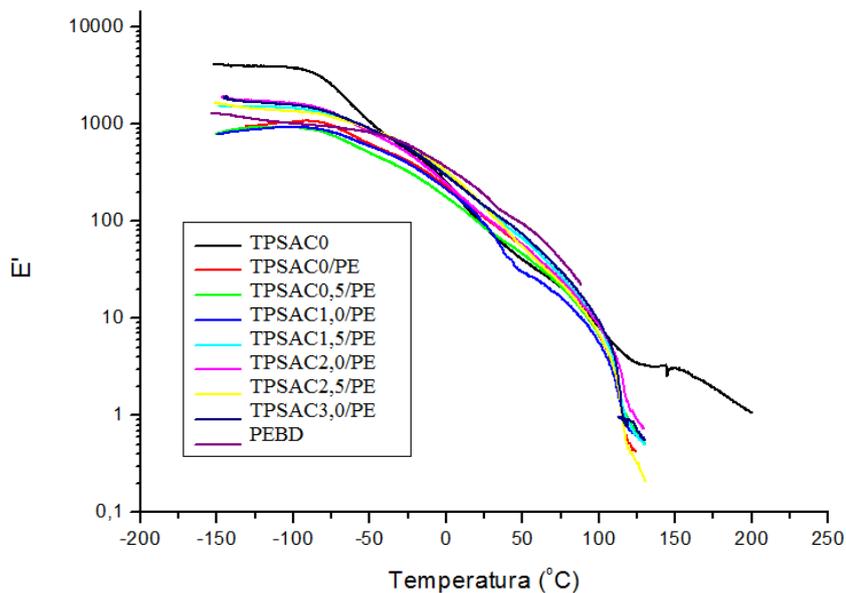


Figura 19: Curvas do módulo armazenamento em função da temperatura para o amido termoplástico 70/30, para as blendas PEBD/TPS e para o PEBD.

O comportamento do módulo de elasticidade,  $E'$  para as diferentes blendas e para o amido não é muito diferente. Nota-se, contudo, uma inflexão mais acentuada na curva do TPS em torno de  $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A curva do módulo viscoso,  $E''$ , (Figura 20) apresenta um pico correspondente a relaxação de baixa temperatura do TPS em  $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Já para o PEBD ocorre um pico que deve estar relacionado à transição vítrea em aproximadamente  $-125\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Não foi encontrado um padrão para a intensidade do pico de  $E''$  relacionado ao teor de AC.

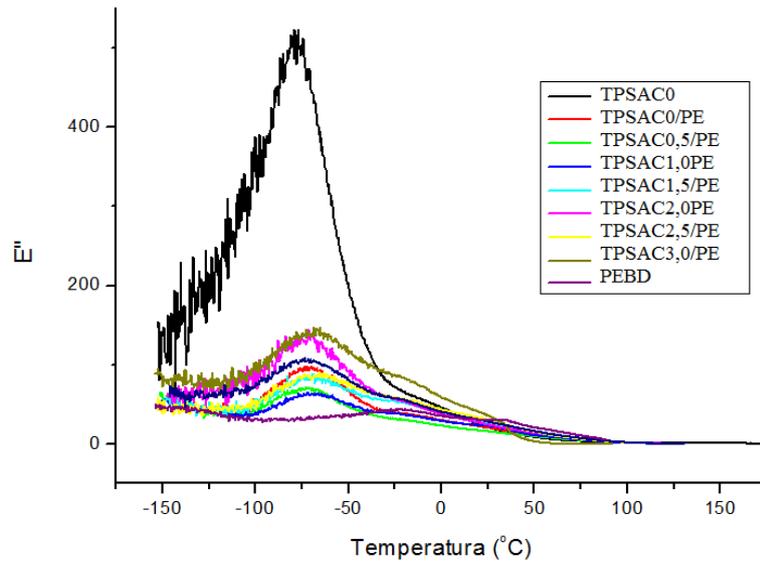


Figura 20: Curvas do módulo viscoso em função da temperatura para o amido termoplástico 70/30, para as blendas PEBD/TPS e para o PEBD.

As curvas de  $\tan \delta$  (Figura 21) mostram três principais regiões de pico: uma primeira com temperaturas entre  $-100^{\circ}$  a  $-20^{\circ}\text{C}$ , relacionadas a transição da fase de TPS rica em glicerol; a segunda na região de  $30^{\circ}$  a  $50^{\circ}\text{C}$ , relativas a  $T_g$  do TPS, e; a terceira, com temperaturas por volta de  $50^{\circ}$  a  $80^{\circ}\text{C}$ , relacionada provavelmente a fusão do PEBD.

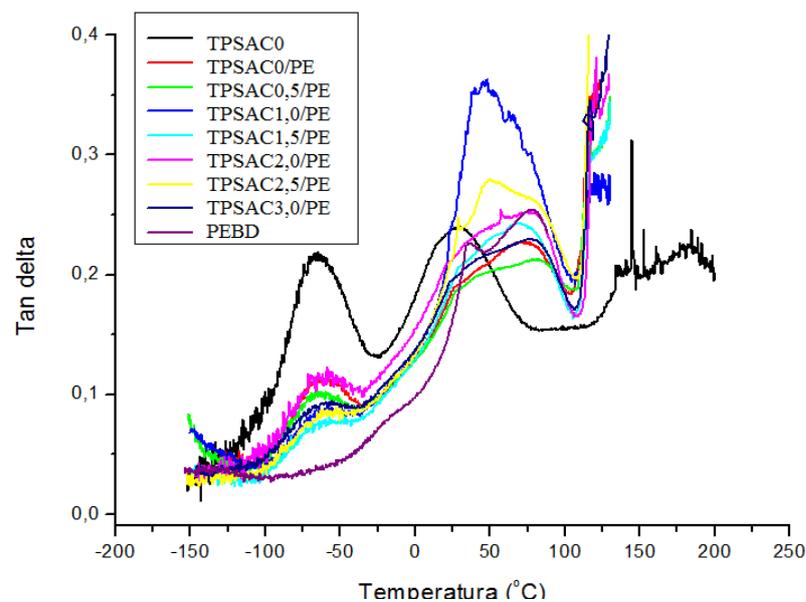


Figura 21: Curvas de tangente de perdas ( $\tan \delta$ ) contra a temperatura a 1 Hz para as blendas PEBD/TPS.

Os materiais sob temperatura superior a 100°C apresentaram em estado parcialmente fundido, impedindo a medida por DTMA. Na Tabela 9 são apresentadas as temperaturas de inflexão para o módulo, a temperatura de pico de  $\tan \delta$  e a  $T_g$  das blendas. Fica evidenciado que o PEBD induz um aumento da temperatura de transição vítrea das blendas para valores ao redor de 51°C em média. Apesar de evidenciado pelo MEV e pelos Ensaio Mecânicos que com maior teor de ácido cítrico, há aumento da interação de fases, por DTMA, essa afirmação não pode ser clara. O deslocamento da temperatura de transição vítrea do TPS em aproximadamente 10 °C indica uma maior compatibilidade entre as fases. É interessante notar que esse aumento ocorre também para a blenda produzida com TPS não modificado por AC. Contudo, nesse caso, se observarmos mais atentamente a curva de  $\tan \delta$  podemos verificar dois picos sendo um em temperatura inferior.

Tabela 9: Valores de inflexão em  $E'$ ,  $\tan \delta$  e  $T_g$  das blendas TPS/PEBD determinados por DTMA.

<b>Amostra</b>	<b>Inflexão do Módulo <math>E'</math> (°C)</b>	<b>Pico de <math>\tan \delta</math> (°C)</b>	<b><math>T_g</math> (°C)</b>
TPSAC0	51,3	28,2	39,7
TPSAC0/PE	36,3	76,1	56,2
TPSAC0,5/PE	31,2	79,4	55,3
TPSAC1,0/PE	29,8	47,2	38,5
TPSAC1,5/PE	23,5	69,4	46,5
TPSAC2,0/PE	35,2	77,8	56,5
TPSAC2,5/PE	44,1	49,7	46,9
TPSAC3,0/PE	37,3	76,8	57,0
PEBD	34,8	77,6	56,2

#### *Cromatografia Líquida de Exclusão por Tamanho de Alta Eficiência (HPSEC)*

As curvas cromatográficas do amido na forma nativa apresenta perfil bimodal, em virtude da existência dos componentes, a amilose e a amilopectina [CARVALHO, 2002], com valores muito distinto de massa molar. A amilose apresenta menor massa molar e a amilopectina valores maiores de massa molar. As frações de amido nativo são mais difíceis de

solubilizar que o amido termoplástico, que por ser amorfo, tem dissolução facilitada, conforme apresentado na Tabela 10. Entretanto quando o amido é plastificado, o padrão bimodal é modificado em virtude da cisão molecular preferencial para as frações de maior massa molar. A solubilização dos amidos modificados ainda assim é melhorada, mediante a degradação provocada pela inserção de ácido cítrico na mistura e por haver processamento de alto cisalhamento. Na Tabela 10 são apresentadas as características das amostras de TPS-AC preparadas para o ensaio de cromatografia.

Tabela 10: Característica das amostras preparadas para os ensaios de cromatografia.

<b>Amostra</b>	<b>Massa de amostra para 15mL de diluente</b>	<b>Solubilidade (antes da diluição) agitação 40 min a 45°C</b>	<b>Observação relacionada ao processo de filtração (filtro de 1µm - fibra-vidroMillipore)</b>
TPS 0%	0,4486	Solúvel	Difícil Filtrou só um pouco
TPS 0,5%	0,4514	Solúvel	Fácil filtração
TPS 1,0%	0,4525	Solúvel	Fácil filtração
TPS 1,5%	0,4478	Solúvel	Fácil filtração
TPS 2%	0,4471	Solúvel	Fácil filtração
TPS 2,5%	0,4527	Solúvel	Fácil filtração
TPS 3%	0,4487	Solúvel	Fácil filtração
Blenda 0%	0,9064	agitação 2h a 45°C parcial/e solúvel	D/C/F – fácil filtração
Blenda 1,5%	0,8981	agitação 2h a 45°C parcial/e solúvel	D/C/F – fácil filtração
Blenda 3%	0,8909	agitação 2h a 45°C parcial/e solúvel	D/C/F – fácil filtração

Nota 1. Como as blendas apresentaram dificuldade na filtração devido a presença do PEBD que é insolúvel, as mesmas foram centrifugadas e posteriormente filtradas.

Nota 2. D = diluídas, C = centrifugadas e F = filtradas.

Com o objetivo de determinar a massa molar ponderal (Mw), massa molar numérica (Mn), polidispersividade (Mw/Mn) e conseqüentemente verificar o efeito de degradação do amido, por ação do ácido cítrico e do processamento, foram realizadas análises de

cromatografia de exclusão por tamanho de alta eficiência (HPSEC). Os cromatogramas dos TPS-AC são apresentados na Figura 22:

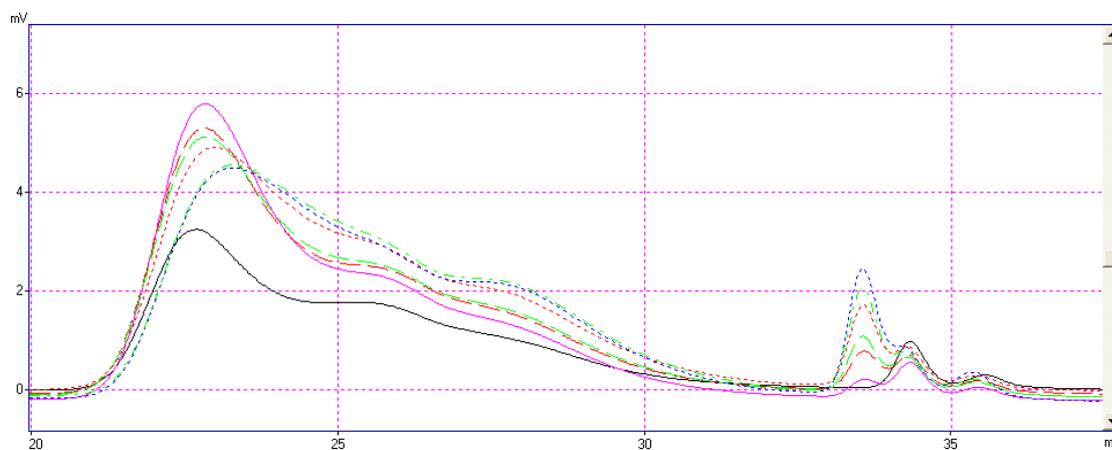


Figura 22: Cromatograma de HPSEC das amostras de amido modificado com a adoção de ácido cítrico, nas seguintes proporções; (—); 0,5 (—); 1,0 (- - -); 1,5 (- - -); 2,0 (.....); 2,5 (.....) e 3,0 (-.-.-) %.

Tabela 11: Valores das massas molares e da polidispersão do TPS-AC no intervalo de 20 a 32,60 minutos.

Amostra	Mn	Mw	Mw/Mn	% pico
II – 1 - TPS 0%	120.496	$1,08 \times 10^6$	8,98	90,27
II – 2 - TPS 0,5%	129.612	$1,09 \times 10^6$	8,38	95,75
II – 3 - TPS 1,0%	119.095	$1,05 \times 10^6$	8,82	94,7
II – 4 - TPS 1,5%	109.778	$1,02 \times 10^6$	9,26	93,89
II – 5 - TPS 2%	103.901	909.805	8,76	92,77
II – 6 - TPS 2,5%	90.463	769.200	8,50	91,85
II – 7 - TPS 3%	88.754	771.240	8,69	89,94

O cromatograma apresenta curvas no intervalo de 20 a 32,6 minutos. Através do cromatograma, fica evidente o efeito de cisão das moléculas de amido, devido ao efeito do ácido cítrico. Carvalho e seus colaboradores [CARVALHO, et. al., 2005] identificaram que a cisão das cadeias de amido depende da quantidade de ácido orgânico presente, ácido usado e tempo de processamento. Carvalho e colaboradores [CARVALHO, et. al., 2005] identificaram que o ácido cítrico reage com maior intensidade do que o ácido ascórbico. Contudo, através das curvas cromatográficas foi possível identificar que a quantidade de AC

adicionada ao TPS influencia na degradação da massa molar dos TPS, conforme mostrado na Tabela 11.

A massa molar ponderal é reduzida com a adição de ácido cítrico, a polidispersão não é alterada significativamente. A região de eluição superior 32,60 minutos apresenta pico similar com massa molar da ordem de  $M_w$  1000 a 2000. Esses oligômeros são resultantes de segmentos pequenos de cadeia de amido produzidos durante o processamento. É interessante notar, que com o aumento do teor de ácido cítrico esse pico se desloca para tempos de eluição menores (maior massa molar) e apresentam maior área, devido a maior concentração relativa deles.

Os resultados dos ensaios de HPSEC para as blendas com três amidos modificados são apresentados na figura 23.

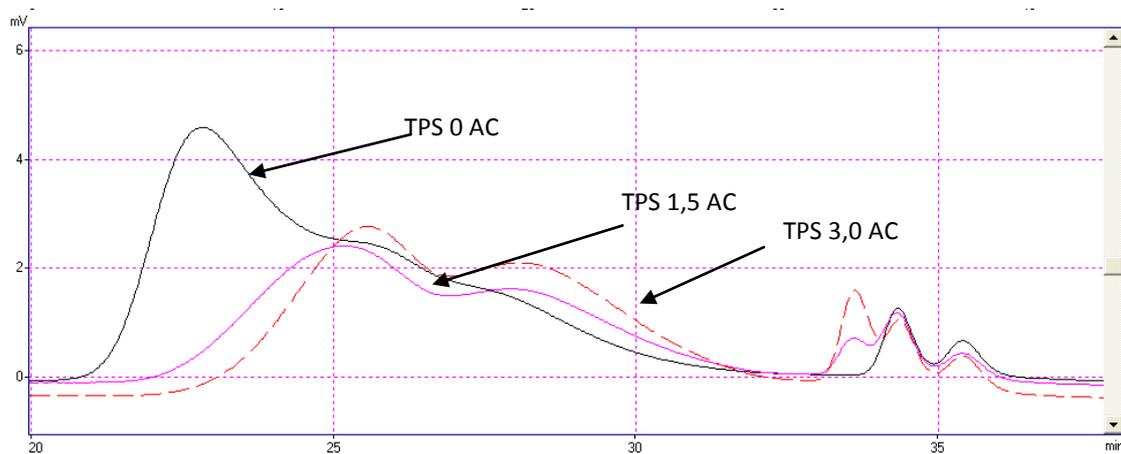


Figura 23: Cromatograma de HPSEC da fase solúvel das amostras de blendas PEBD/amido modificado com a adoção de ácido cítrico, nas seguintes proporções; 0; 1,5 e 3,0%.

Os valores de  $M_n$ ,  $M_w$  e  $M_w/M_n$  foram calculados para o intervalo de integração compreendido entre 20 e 32,6 minutos, para as blendas PEBD/TPS e são apresentados na Tabela 12 .

Tabela 12: Valores de massa molar e polidispersão para as blendas TPS:PE no intervalo de 20 a 32,6 minutos.

<b>Amostra</b>	<b>Mn</b>	<b>Mw</b>	<b>Mw/Mn</b>	<b>% pico</b>
II – 8 - BLENDA 0%	109.948	$1,0 \times 10^6$	9,13	93,34
II – 9 - BLENDA 1,5%	53.278	326.591	6,13	87,58
II – 10 - BLENDA 3%	42.183	211.810	5,02	85,56

As blendas naturalmente apresentam uma redução da massa molar devido à degradação intrínseca ao reprocessamento. Há um sutil atraso dos picos de retenção das blendas com TPS-AC e estas curvas são mais equivalentes. Aparentemente essa característica aponta a degradação da amilopectina em curtos segmentos, uma vez que há uma elevação no pico na região de amilose e redução da eluição na região da amilopectina. O amido oriundo da amostra da blenda foi processado uma segunda vez em temperaturas maiores devido à presença do polietileno, o que justifica as massas molares menores, com relação ao material de mesmo teor de ácido cítrico. Além disso, o reprocessamento do amido por extrusão para obtenção das blendas provoca cisão adicional das cadeias poliméricas, devido ao cisalhamento físico e pela hidrólise ácida [CARVALHO, et. al., 2005].

A polidispersão é drasticamente reduzida apesar das pequenas concentrações de AC. A dispersão de fase propicia a formação de blendas com o polietileno, justificando a maior interação obtida pelos ensaios mecânicos. Em virtude desta constatação é possível identificar que quantidades superiores a 1,5% de AC, a degradação é superior a necessária para a obtenção das blendas.

#### *Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR)*

A espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada com o objetivo de analisar as possíveis modificações químicas nos materiais processados na presença de ácido cítrico. Na Figura 24 são apresentados os espectros de FTIR obtidos para os amidos termoplásticos modificados.

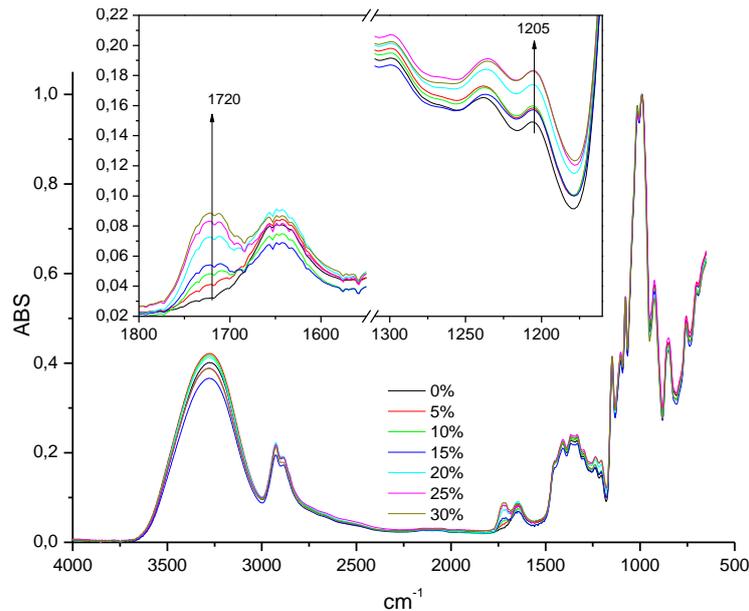


Figura 24: Espectros de FTIR apresentados em absorvância normalizada para as amostras extrudadas de amido termoplástico com teores variáveis de ácido cítrico. Na inserção são apresentadas em detalhes as regiões entre  $1800\text{ cm}^{-1}$  e  $1500\text{ cm}^{-1}$  e entre  $1300\text{ cm}^{-1}$  a  $1100\text{ cm}^{-1}$ .

O efeito mais importante do ácido cítrico sobre o amido termoplástico é a hidrólise ácida das macromoléculas do amido [CARVALHO, et. al., 2005], que leva a redução da massa molar e em conseqüência à redução da viscosidade do fundido. Contudo, pode ocorrer também a esterificação do amido e do glicerol durante o processo de extrusão.

Na Figura 24, são apresentados os espectros de infravermelho das amostras de amido modificado com diferentes teores de ácido cítrico. Foi observado o aparecimento de uma banda em  $1722\text{ cm}^{-1}$  e um aumento discreto de intensidade da banda em  $1205\text{ cm}^{-1}$ , que ocorre no TPS. Essas bandas estão relacionadas ao grupamento éster, sendo a primeira em  $1722\text{ cm}^{-1}$  devido ao estiramento da ligação C=O e a segunda mais discreta devido à deformação axial (ou estiramento assimétrico) da ligação C-C(=O)-O. A banda em  $1205\text{ cm}^{-1}$  coincide com uma banda em  $\sim 1202\text{ cm}^{-1}$  do amido, e por esse motivo apresenta pouca variação com o aumento do teor de AC. As regiões de ocorrência dessas bandas são apresentadas em detalhe na inserção apresentada na Figura 24.

As demais bandas que ocorrem no espectro de TPS relacionadas com o amido são:  $848\text{ cm}^{-1}$  (C-O-C anel glicopirranose),  $924\text{ cm}^{-1}$  (C-O-C ligação glicosídica  $\alpha 1,4$ ), pico duplo  $987,5/1013,5\text{ cm}^{-1}$  (estiramento C-OH),  $1077\text{ cm}^{-1}$  (C-O-C anel glicopirranose),  $1150\text{ cm}^{-1}$  (C-

O-C ligação glicosídica  $\alpha$  1,4) e os picos em  $1366$  e  $1407\text{ cm}^{-1}$  devido à deformação das ligações  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}$ .

Na região da banda em  $1722\text{ cm}^{-1}$  ocorre um segundo pico também presente na amostra sem adição de ácido cítrico em  $1642\text{ cm}^{-1}$ , devido a deformação da água, presente no composto. Esse pico permanece inalterado com o aumento do teor de ácido cítrico nas amostras. O ácido cítrico apresenta absorções em  $1139$ ,  $1179$ ,  $1217$ ,  $1241$ ,  $1359$ ,  $1388$ ,  $1429$ ,  $1703$ ,  $1744$ ,  $2854$ ,  $2924$  e na região entre  $3200$  e  $3500\text{ cm}^{-1}$ . Essas bandas não provocaram alterações nos espectros das amostras de amido modificado, devido à baixa concentração desse componente. Em particular, as bandas intensas em  $1744\text{ cm}^{-1}$  e  $1703\text{ cm}^{-1}$  não coincidem com as bandas de éster observadas nas amostras de amido modificado. Os picos relacionados ao grupamento éster observados e evidenciados na Figura 24 demonstram que o ácido cítrico além de provocar a cisão molecular do amido, provoca a sua esterificação. Embora as temperaturas de controle das zonas da extrusora sejam da ordem de  $110 - 120\text{ }^\circ\text{C}$ , a temperatura do material fundido pode atingir valores bem superiores em função do calor gerado pelas forças de cisalhamento, fato que justificaria a ocorrência das reações de esterificação, tipicamente observadas acima de  $170/180\text{ }^\circ\text{C}$ .

Os espectros do polietileno, do amido termoplástico não modificado e da blenda TPS/PEBD com TPS não modificado, são apresentados na Figura 25.

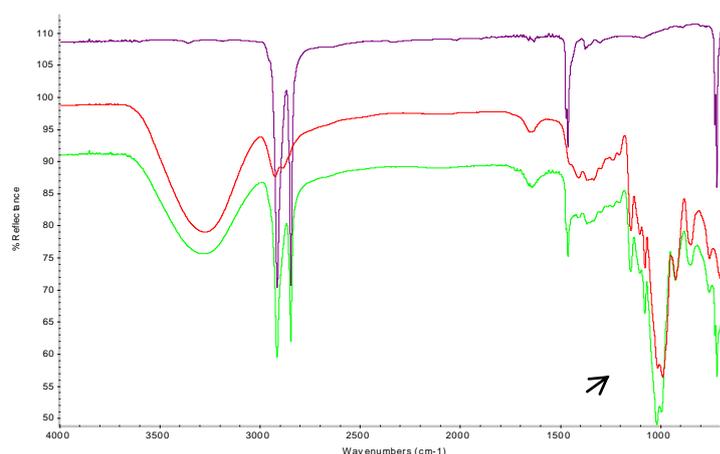


Figura 25: Espectros de FTIR do PEBD, TPSAC0 e TPSAC0/PE.

A principal alteração observada nos espectros ocorre nos picos duplos em  $987,5$  e  $1013,5\text{ cm}^{-1}$  do amido termoplástico devido ao estiramento da ligação  $\text{C-OH}$ . A primeira alteração que se observa é a inversão de intensidade desses na blenda TPS/PEBD. Essa alteração ocorre mesmo sem a modificação com ácido cítrico e pode estar relacionada à

formação de complexo entre o amido e o PEBD. Com a adição de ácido cítrico, a inversão de intensidade entre os picos se acentua e ocorre o deslocamento da banda em  $1014\text{ cm}^{-1}$  para comprimentos de onda maiores, indo a  $1015\text{ cm}^{-1}$  para a blenda com TPS não modificado e para  $1020\text{ cm}^{-1}$  para a blenda com TPS modificado pela adição de 3% de ácido cítrico. A região de  $1200$  a  $900\text{ cm}^{-1}$  é apresentada na Figura 26. As alterações observadas nos picos de absorção do TPS em função do aumento da concentração de AC indicam um efeito compatibilizante do ácido cítrico na blenda TPS/PEBD.

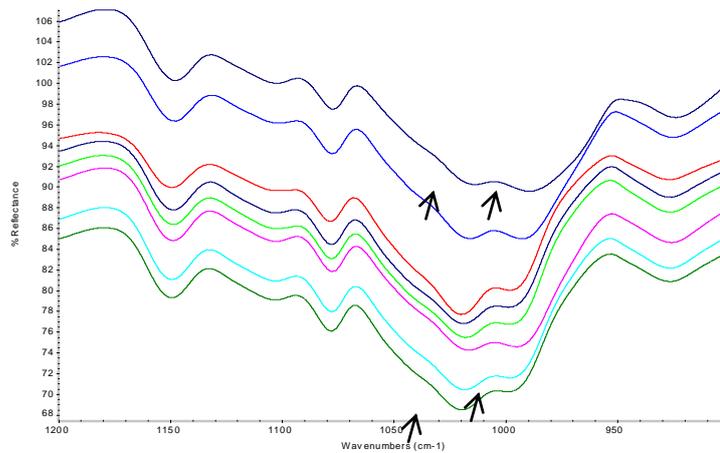


Figura 26: Espectros de FTIR da região entre  $1000$  e  $1500\text{ cm}^{-1}$ , das blendas TPS/PEBD. De cima para baixo em ordem crescente de concentração de ácido cítrico, 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 e 3,0%, com respeito a massa total amido + glicerol (mistura amido/glicerol 70/30).

### *Difração de raios-X*

Os diagramas de difração de raios-X das blendas TPS/PEBD são apresentados na Figura 27. Os padrões de cristalinidade V,  $V_h$  e B de difração do TPS são indicados. É possível notar que o padrão de difração não se altera significativamente, contudo duas observações importantes podem ser feitas. A mais notável está relacionada ao pico de difração B do TPS que apresenta redução de intensidade significativa nas blendas com PEBD. A adição de ácido cítrico reduz ainda mais a intensidade desse pico, pois este se refere a característica de recristalização das cadeias de amilopectina do TPS [HULLEMAN, et al. 1999], confirmando que além do ácido cítrico promover a degradação das moléculas, o processo é irreversível em função do tempo. Esse efeito pode indicar maior compatibilidade entre as fases do TPS e o PEBD. Comparado ao TPS sem modificação, a intensidade do padrão de difração B reduz, pois diferentemente da maioria dos polímeros, no amido, a maior

concentração de plastificante reduz o alongamento e promove o aumento aparente da reticulação física, embora o material seja flexível. A maior incidência de agente plastificante aumenta a mobilidade das cadeias, porém, com a degradação pelo ácido cítrico, as cadeias não se recristalizam

A outra observação importante é o aumento relativo dos picos relacionados aos complexos de inclusão, V e  $V_h$ , que aparece bastante intenso nas blendas apesar destas conterem 50% de amido em relação a amostra TPSAC0. Os padrões V estão relacionados a formação de complexos de inclusão em geral devido à amilose. Esses complexos podem se formar com as cadeias de copolímeros de etileno e álcool vinílico, etileno e ácido acrílico e lipídeos no centro da hélice. O polietileno em geral forma uma fase imiscível, contudo aumentando a miscibilidade pode levar a formação de complexos de PE/amido, em especial com fragmentos curtos de cadeia. O aumento da intensidade do pico de complexo V pode também ser interpretado como um indicador da compatibilização entre o TPS e o PEBD.

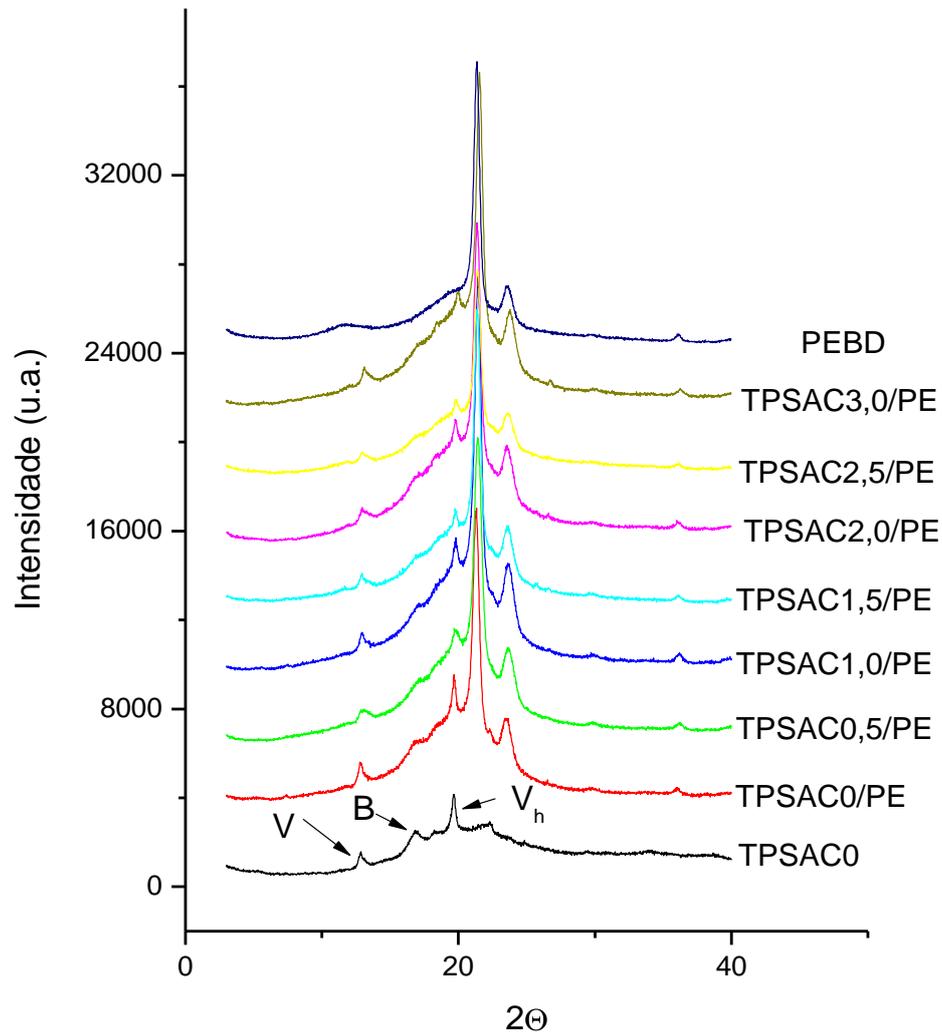


Figura 27: Difratogramas de raios-X das blends PEBD/TPS 50/50 cujo TPS foi modificado pela adição de ácido cítrico. De baixo para cima, a primeira curva é do amido termoplástico 70/30 não modificado e as demais curvas são das blends com TPS modificado respectivamente com 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 e 3,0% de AC em massa.

### Absorção de Umidade

Os ensaios de absorção de umidade realizados em ambiente condicionado a 53 % de umidade relativa são apresentados na Figura 28. Três grupos distintos são observados, o polietileno com absorção de 0,4 %, as blendas com absorção média de 3,3% e as matrizes de amido com absorção média de 9,4%. Pode-se observar que embora as blendas sejam compostas por 50% em massa de TPS, a absorção de água destas representa aproximadamente apenas 30% da absorção das amostras de TPS modificado, inferior a média ponderal entre o TPS e o PEBD. A absorção de água observada nas blendas, ao redor de 3% pode ser considerada relativamente baixa, sendo, por exemplo, similar à verificada na poliamida 6 e 6,6.

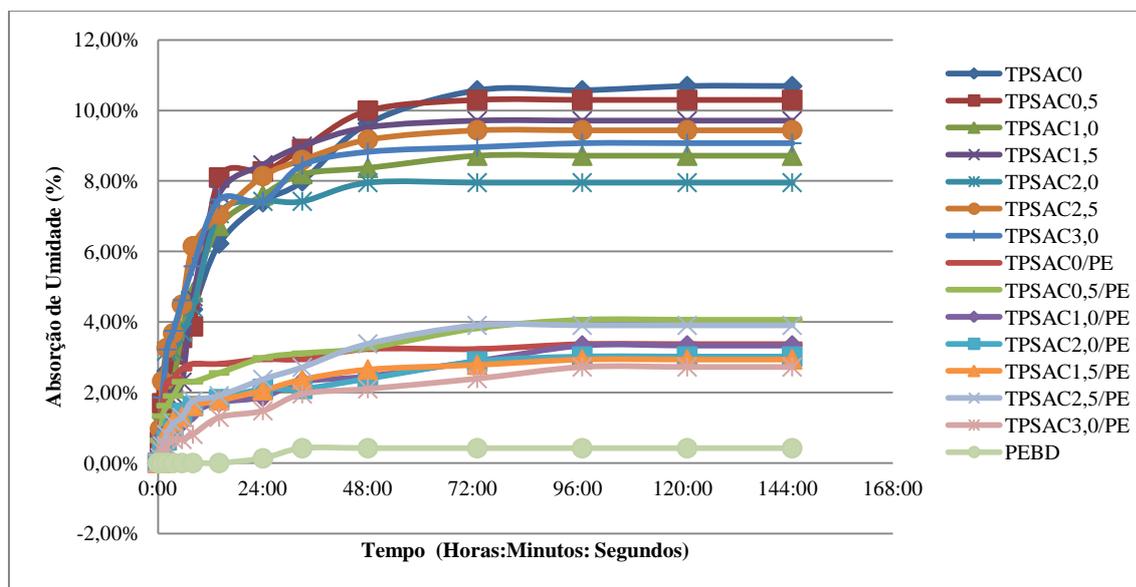


Figura 28: Absorção de umidade das composições de amido termoplástico modificado com ácido cítrico e das blendas TPS/PEBD em função do tempo quando condicionadas em ambiente com 53% de umidade relativa.





## CONCLUSÃO

Foram preparadas blendas de amido termoplástico modificado por ácido cítrico e polietileno de baixa densidade por extrusão reativa. As blendas preparadas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura, ensaios mecânicos, análise termodinâmica, cromatografia líquida por exclusão de tamanho de alta performance, microscopia na região do infra-vermelho, difração de raios-x e absorção de umidade.

Foi desenvolvida metodologia para preparação e produção dos materiais, constituída em duas etapas, sendo a primeira com a preparação do amido termoplástico modificado e a segunda, com a mistura do PEBD ao TPS-AC e um novo processamento para a obtenção das blendas.

A primeira etapa apontou que concentrações de até 3% de ácido cítrico podem ser adicionadas aos TPS sem comprometer o produto final com *tack* residual, baixa viscosidade e degradação excessiva dos materiais. As blendas, por outro lado, apontam que concentrações até 1,0% de ácido cítrico apresentam melhor dispersão de fase, contribuindo assim com a maior compatibilidade dos polímeros.

Através da microscopia eletrônica de varredura foi possível assegurar a desestruturação completa dos grânulos de amido e o maior controle do tamanho de fase das blendas. Os ensaios mecânicos comprovam a interação das fases das blendas pela dissipação dos esforços de alongamento e limite de tensão, foram melhorados com concentrações de ácido cítrico em até 1%. É mostrado também que a adição de ácido cítrico torna o material mais rígido, devido à degradação principalmente da amilopectina, principal responsável pela ductilidade do material. Fica evidente que houve uma compatibilização quando o teor de AC é de 0,5 a 1,0 % o que corrobora com as observações de MEV, o qual se pode observar que para essas concentrações de AC a fase dispersa é mais regular e de menor dimensão.

A redução da massa molar devido ao efeito do ácido cítrico ocorre tanto durante a obtenção do amido modificado, como durante a obtenção das blendas, onde o TPS sofre um segundo processamento. Foi constatado também, por meio de FTIR que ocorre esterificação parcial do amido devido ao efeito do ácido cítrico, que pode torná-lo mais hidrofóbico e melhorar a sua compatibilidade com o polietileno.

Por meio dos ensaios de difração por raios-x, observou-se a redução do pico do tipo-B, responsável pela recristalização do amido. Tal afirmação permite concluir que o ácido cítrico

provoca a cisão dos segmentos de cadeia inibindo uma reorganização das cadeias após o processamento, efeito esse característico do amido termoplástico.

Os materiais desenvolvidos são uma opção viável para a utilização das blendas de amido termoplástico em substituição aos polímeros sintéticos, nas mais diversas aplicações, possibilitando composições totalmente biodegradáveis, de baixo custo, uso de fonte amplamente disponíveis e de processos simples já empregados pela indústria do plástico. As propriedades das blendas são significativamente superiores que as propriedades do amido termoplástico, expandindo suas possibilidades de aplicação.





## **PESQUISAS FUTURAS**

Através dos resultados obtidos várias adversidades são aparentes e que almejam maiores estudos. A primeira delas se dá quanto a elevada degradação presente ao reprocessamento, o que pode limitar uma eventual reciclagem deste material. O período de degradação deve ser avaliado com precisão a fim de dimensionar o real período de vida útil deste material. Estudar o efeito de agentes adicionais de compatibilização tais como anidrido maleico entre outros. Também, verificar a influência da temperatura na ação do ácido cítrico promovendo a quebra das cadeias e a esterificação das hidroxilas do glicerol.



## TRABALHOS RESULTANTES PUBLICADOS

### *Artigos em revistas*

Trabalho aceito para publicação na revista Polímeros da ABPol, com o título BLENDDAS COMPATÍVEIS DE AMIDO TERMOPLÁSTICO E POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE COMPATIBILIZADAS COM ÁCIDO CÍTRICO, *Vinícius Rostelato Miranda<sup>1</sup> e Antonio José Felix Carvalho<sup>2\*</sup>*

### *Trabalho em congressos*

Blends of Polyethylene and Thermoplastic Starch Modified by Reactive Extrusion with Citric Acid, V.A.R. Miranda<sup>1</sup>, A.J.F. Carvalho<sup>2</sup>, <sup>1</sup>Universidade Federal de São Carlos, Campus Sorocaba, SP, Brazil <sup>2</sup>Departamento de Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de São Carlos -Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, Brazil, SBPMat 2010

Study and Production of Blends of Thermoplastic Corn Starch with the Homologous Series of Plasticizers of Ethylene Glycol, K.M. Ribeiro<sup>1</sup>, V.A.R. Miranda<sup>1</sup> and A.J.F. Carvalho<sup>2</sup>, <sup>1</sup>Universidade Federal de São Carlos, Campus Sorocaba, SP, Brazil <sup>2</sup>Departamento de Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, Brazil, SBPMAT 2010

CHEMICAL MODIFICATION OF STARCH BY REACTIVE EXTRUSION USING ISOCYANATES AND ORGANIC ACIDS: SCISSION-POLYMERIZATION APPROACH Antonio J. F. Carvalho<sup>1\*</sup>, Adriane de M. Ferreira<sup>2</sup>, Vinícius A. R. Miranda<sup>2</sup>, Departamento de Engenharia de Materiais, EESC-Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, Brazil, Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, SP, Brazil, SLAP 2010



## REFERÊNCIAS

- ABURTO, J. et al. Properties of octanoated starch and its blends with polyethylene. *Carbohydr. polym.*, v. 34, n. 1/2, p. 101-112, 1997.
- AKCELRUD, L. *Fundamentos da ciência dos polímeros*. São Paulo: Manole, 1996.
- AMASS, W.; AMASS, A.; TIGHE, B. A review of biodegradable polymers: uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies. *Polym. Internat.*, v. 47, n. 2, p. 89-144, 1998.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D-638M: Standard test method for tensile properties of plastic. In:\_\_\_\_\_. *Annual Book of ASTM Standards*. Philadelphia: ASTM, 1990.
- BASTIOLI, C. Properties and application of Mater-Bi starch-based materials. *Polym. Degrad. Stabil.*, v. 59, n. 1, p. 263-272, 2001.
- BIKIARIS, D.; PANAYIOTOU, C. Effect of methyl methacrylate-butadiene-styrene biodegradation of LDPE/plasticized starch blends. *Polym. Degrad. Stabil.*, v. 58, n.1/2, p. 215-228, 1997.
- BIKIARIS, D.; PANAYIOTOU, C. LDPE/starch blends compatibilized. *J. - Appl. Polym. Sci.*, v. 70, n. 8, p. 1503-1521, 1998.
- BIKIARIS, D. et al. Biodegradation of octanoated starch and its blends with LDPE. *Polym. Degrad. Stabil.*, v. 60, n. 2/3, p. 437-447, 1998.
- BIKIARIS, D. et al. LDPE/plasticized starch blends containing PE-g-MA copolymer as compatibilizer. *Polym. Degrad. Stabil.*, v. 59, p. 287-291, 1998.
- BILIADERIS, C. G. et al. Thermal characterization of rice starches: a polymeric approach to phase transition of granular starches. *J. Agric. Food Chem.*, v. 34, n. 1, p. 6-14, 1986.
- BONA, J. C. *Preparação de caracterização de filmes biodegradáveis a partir de blendas de amido com polietileno*. 2007. 115 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007. p. 11-28.
- CARVALHO, A. J. F. *Compósitos de amido termoplástico e fibras celulósicas: preparação, caracterização e estudo do efeito dos teores de plastificante e reforço*. 2002. 142 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos, 2002. p. 1-126.
- CARVALHO, A. J. F. Starch: sources, properties and applications. In: BELGACEM, M. N.; GANDINI, Alessandro. *Monomers, polymers and composites from renewable resources*, Oxford: Elsevier, 2008. p. 321-342.

CARVALHO, A. J. F. et al. Thermoplastic starch/natural rubber blends. *Carbohydr. polym.*, v. 53, n. 1, p. 95-99, 2003.

CARVALHO, A. J. F. et al. Size exclusion chromatography characterization of thermoplastic starch composites: influence of plasticizer and fibre content. *Polym. Degrad. Stabil.*, v. 79, n. 1, p. 133-138, 2003.

CARVALHO, A. J. F. et al. Thermoplastic starch modification during melt processing: hydrolysis catalyzed by carboxylic acids. *Carbohydr. polym.*, v. 62, n. 4, p. 387-390, 2005.

CASSAGNAU, P.; BOUNOR-LEGARÉ, V.; FENOUILLOT, F. Reactive processing of thermoplastic polymers: review of the fundamental aspects. *Intern. Pol. Proc.*, v. 22, n. 3, p. 218-258, 2007.

FRANCO, C. M. L. et al. *Propriedades gerais do amido*. São Paulo: Fundação Cargill, 2001. (Série Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino-americanas, v. 1) 2002.

CHEETHAM, N. W. H.; TAO, L. The effects of amylose content on the molecular size of amylose, and on the distribution of amylopectin chain length in maize starches. *Carbohydr. polym.*, v. 33, n. 4, p. 252-261, 1997.

CORRADINI, E. et al. Mechanical and morphological characterization of starch/zein blends plasticized with glycerol. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 101, n. 6, p. 4133-4139, 2006.

CURVELO, A. A. S.; CARVALHO, A. J. F.; AGNELLI, J. A. M. Thermoplastic starch-cellulosic rubers composites: preliminary results. *Carbohydr. polym.*, v. 45, n. 1, p. 183-188, 2001.

DA RÓZ, A. L. Preparação e caracterização de amidos termoplástico. 2004. 171 f *Tese* (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos, 2004. p. 9-126.

DA RÓZ, A. L.; CURVELO A. A. S.; GANDINI A. Preparation and characterization of cross-linked starch polyurethanes. *Carbohydr. polym.*, v. 77, v. 3, N. 3, p. 526-529, 2009:

DA RÓZ, A. L.; et al. The effect of plasticizers on thermoplastic starch compositions obtained by melt processing. *Carbohydr. polym.*, v. 63, n. 3, p. 417-424, 2006.

DONOVAN, J. W. Phase transitions of the starch-water system. *Biopolymers*, v. 18, p. 263-275, 1979.

FAVIS, B. D. Phase size/interface relationships in polymer blends: the emulsification curve. *Polymer*, v. 35, n. 7, p. 1552-1555, 1994.

FAVIS, B. D.; RODRIGUEZ, F; RAMSAY, B. A. *Method of making polymer composition containing thermoplastic starch*. USA n. 6,844,380, 18 jan. 2005.

FAVIS, B. D.; RODRIGUEZ, F; RAMSAY, B. A. *Polymer composition containing thermoplastic starch*. USA n. 6,605,657, 12 ago. 2003.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. FAOSTAT: statistical database agriculture. Disponível em: < <http://faostat.fao.org/>>. Acesso em: 23 jan 2010.

FREDRIKSSON, H. et al. The influence of amylose and amylopectin characteristics on gelatinization and retrogradation properties of different starches. *Carbohydr. polym.*, v. 35, n. 3, p. 119-134, 1998.

FRENCH, D. Organization of Starch Granules. In: WHISTLER, R. L.; BEMILLER, J. N.; PASCHALL E. F. (Ed.) *Starch chemistry and technology*. New York: Academic Press, 1984. p. 183-247.

GHAFOORI, M.; MOHAMMADI, N.; GHAFARIAN, S. R. The role of joint viscoelastic function in the adhesion of low-density polyethylene to thermoplastic starch. *J. adhes. sci. technol.*, v. 21, n. 11, p. 1059-1069, 2007.

GRIFFIN, G. J. L. Gelatinised starch products. In: \_\_\_\_\_. *Chemistry and technology of biodegradable polymers*. London: Blackie Academic & Professional, 1994. p. 135-139.

GRIFFIN, G. J. L. Starch polymer blends. *Polym. Degrad. Stab.*, v. 45, p. 241-247, 1994.

GRIFFIN, G. J. L. *Synthetic resin sheet material*. USA n. 4,021,388, 3 maio 1977.

GUINESI, L. S. et al. Kinetics of thermal degradation applied to starches from different botanical origins by non-isothermal procedures. *Thermochimica Acta*, v. 447, n. 2, p. 190-196, 2006.

HULLEMAN, S. H. D. et al. Origins of B-type crystallinity in glycerol-plasticised, compression-moulded potato starches. *Carbohydr. polym.*, v. 39, n. 4, p. 351-360, 1999.

HUNEAULT, M. A.; LI, H. Morphology and properties of compatibilized polylactide/thermoplastic starch blends. *Polymer*, v. 48, n. 1, p. 270-280, 2008.

JAROWENKO, W. Starch based adhesives. In: SKEIST, I. (Ed.) *Handbook of adhesives*. 2nd. ed. New York: Van Nostrand Reinhold Co, 1977. p. 192-211.

JIN-HUI, Y.; JIU-GAO, Y.; XIAO-FEI, M. Preparation of a novel thermoplastic starch (TPS) material using ethylenebisformamide as the plasticizer. *Starch/Stärke*, v. 5, n. 7, p. 330-337, 2006.

KALAMBUR, S.; RIZVI, S. S. H. Biodegradable and functionally superior starch-polyester nanocomposites from reactive extrusion. *J. Appl. Pol. Sci.*, v. 96, n. 4, p. 1072-1082, 2005.

KRAUSE, S. Polymer-polymer miscibility. *Pure & Appl. Chem.*, v. 58, n. 12, p. 1553-1560, 1986.

LIU, H. et al. Thermal processing of starch-based polymers. *Progress in Polymer Science*, v. 34, n. 12, p. 1348-1368, 2009.

- LIU, Z. Q.; YI, X.-S.; FENG, Y. Effects of glycerin and glycerol monostearate on performance of thermoplastic starch. *J. mater. sci.*, v. 36, n. 7, p. 1809-1815, 2001.
- LOURDIN, D.; BIZOT, H.; COLONNA, P. Antiplasticization in starch glycerol films. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 64, n. 8, p. 1047-1053, 1997.
- LOURDIN, D.; VALLE, G. D.; COLONNA, P. Influence of amylose content on starch films and foams. *Carbohydr. polym.*, v. 27, n. 4, p. 261-270, 1995.
- MARIE, E. et al. The controlled solvolysis of ethylene-vinyl acetate copolymers. *Macromolecules*, v. 34, n. 17, p. 5838-5847, 2001.
- MATVEEV, Y. I., et al. The relationship between thermodynamic and structural properties of low and high amylose maize starches. *Carbohydr. polym.*, v. 44, n. 2, p. 151-160, 2001.
- MILADINOV, V. D.; HANNA, M. A. Starch esterification by reactive extrusion. *Ind. Crops and Prod.*, v. 11, n. 1, p. 51-57, 2000.
- NING, W.; J. YU; M. XIAOFEI; H. CHUNMEI. High performance modified thermoplastic starch/linear low-density polyethylene blends in one-step extrusion. *Polym. compos.*, v. 28, n. 1, p. 89-97, 2007.
- NING, W. et al. Properties of extruded glycerol and formamide-plasticized cornstarch. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, v.22, p. 273-291, 2009.
- NING, W. et al. Influence of formamide and water on the properties of thermoplastic starch/poly(lactic acid) blends. *Carbohydr. polym.*, v. 71, n. 1, p. 109-118, 2008.
- NING, W. et al. The influence of citric acid on the properties of thermoplastic starch/linear low-density polyethylene blends. *Carbohydr. polym.*, v. 67, n. 1, p. 446-453, 2007.
- OLIVEIRA, T. M. *Desenvolvimento e avaliação de filme biodegradável de PE incorporado de amido de grão-de-bico (Cicer arietinum L.)*. 2007. 108 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2007. p. 1-12.
- WASTE ONLINE. Disponível em: <[www.wasteonline.org.uk](http://www.wasteonline.org.uk)>. Acesso em: 05 dez. 2010.
- OTEY, F. H.; DOANE, W. M. Chemicals from starch. In: WHISTLER, R. L.; J. N. BEMILLER; PASCHALL, E. F. *Starch: chemistry and technology*. New York: Academic Press, 1984.
- PUSHPADASS, H. A.; D. B. MARX; M. A. HANNA. Effects of extrusion temperature and plasticizers on the physical and functional properties of starch films. *Starch/Stärke*, v. 60, n. 10, p. 527-538, 2008.
- PUSHPADASS, H. A.; M. A. HANNA. Age-induced changes in the microstructure and selected properties of extruded starch films plasticized with glycerol and stearic acid. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 48, n. 18, p. 8457-8463, 2009.

RABELO, M. *Aditivação de polímeros*. São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2000.

RAQUEZ, J. M. et al. Maleated thermoplastic starch by reactive extrusion. *Carbohydr. polym.*, v. 74, n. 2, p. 159-169, 2008.

REDDY, N.; YANG, Y. Citric acid cross-linking of starch films. *Food Chemistry*, v. 118, n. 3, p. 702-711, 2010.

RODRIGUEZ-GONZALEZ, F. J.; RAMSAY, B. A.; FAVIS; B. D. High performance LDPE/thermoplastic starch blends: a sustainable alternative to pure polyethylene. *Polymer*, v. 44, n.5, p. 1517-1526, 2003.

RODRIGUEZ-GONZALEZ, F.J.; RAMSAY, B. A.; FAVIS B. D. Rheological and thermal properties of thermoplastic starch with high glycerol content. *Carbohydr. polym.*, v. 58, n. 2, p. 139-147, 2004.

RODRIGUEZ-GONZALEZ, F. J. et al. Influence of melt drawing on the morphology of one and two-step processed LDPE/thermoplastic starch blends. *Advances in Polymer Technology*, v. 22, n. 4, p. 297-305, 2003.

ROPER, H.; KOCH, H. The role of starch in biodegradable thermoplastic materials. *Starch/Stärke*, v. 42, n. 4, p. 123-130, 1990.

ROSA, D. S.; GUEDES, C. G. F.; CARVALHO, C. L. Processing and thermal, mechanical and morphological characterization of post-consumer polyolefins/thermoplastic starch blends. *J. mater. sci.*, v. 42, n. 2, p. 551-557, 2007.

RUSSELL, P. L. Gelatinisation of starches of different amylose/amylopectin content: a study by differential scanning calorimetry. *J. cereal sci.*, v. 6, n. 2, p. 133-145, 1987.

SAILAJA, R. R. N. Low density polyethylene and grafted lignin polyblends using epoxy-functionalized compatibilizer: mechanical and thermal properties. *Polym. Int.*, v. 54, n. 12, p. 1589-1598, 2005.

SAILAJA, R. R. N. Mechanical properties of esterified tapioca starch-LDPE blends using LDPE-co-glycidyl methacrylate as compatibilizer. *Pol. Int.*, v. 54, n. 2, p. 286-296, 2005.

SAILAJA, R. R. N.; REDDY, A. P.; CHANDA, M. Effect of epoxy functionalized compatibilizer on the mechanical properties of low-density polyethylene/plasticized tapioca starch blends. *Pol. Int.*, v. 50, n. 12, p. 1352-1359, 2001.

SAILAJA, R. R. N.; CHANDA, M. Use of maleic anhydride-grafted polyethylene as compatibilizer for polyethylene-starch blends: effects on mechanical properties. *J. Polym. Mater.*, v. 17, n. 6, p. 165-176, 2000.

SAILAJA, R. R. N.; CHANDA, M. Use of poly(ethylene-co-vinyl alcohol) as compatibilizer in LDPE/thermoplastic tapioca starch blends. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 86, n. 12, p. 3126-3134, 2002.

SANCHES, P. R. *Avaliação das propriedades do polietileno de alta densidade com catalizador Ziegler-Natta submetido a extrusão reativa com peróxidos orgânicos*. 2002. 75 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Porto Alegre, 2002. p. 3-53.

SCHWACH, E.; e AVÉROUS, L. Starch-based biodegradable blends: morphology and interface properties. *Polym. int.*, v. 53, p. 2115–2124, 2004.

SCOTT, G. Photo-biodegradable plastics: their role in the protection of the environment. *Polym. Degrad. Stab.*, v. 29, n. 1, p. 135-154, 1990.

SCOTT, G.; WILES, D. M. Programmed-life plastics from polyolefins: a new look at sustainability. *Biomacromolecules*, v. 2, n. 3, p. 615-622, 2001.

SHI, R., et al. Characterization of citric acid/glycerol co-plasticized thermoplastic starch prepared by melt blending. *Carbohydr. polym.*, v. 69, n. 4, p. 748-755, 2007.

SHOGREN, R. L.; FANTA, G. F.; DOANE, W. M. Development of starch based plastics: reexamination of selected polymer system in historical perspective. *Starch/Stärke*, v. 45, n. 8, p. 276-280, 1993.

SPERLING, L. H. *Introduce to physical polymer science*. New Jersey: John Wiley & Sons, 2006.

ST-PIERRE, N. et al. Processing and characterization of thermoplastic starch/polyethylene blends. *Polymer*, v. 38, n. 3, p. 647-655, 1997.

SUORTTI, T.; GORENSTEIN; M.V.; ROGER, P. Determination of the molecular mass of amylose. *Journal of chromatography A*, v. 828, n.1/2, p. 515–521, 1998.

TAGUET, A.; HUNEAULT; M. A.; FAVIS, B. D. Interface/morphology relationships in polymer blends with thermoplastic starch. *Polymer*, v. 50, n. 24, p. 5733-5743, 2009.

TEIXEIRA, E.M. et al. The effect of glycerol/sugar/water and sugar/water mixtures on the plasticization of thermoplastic cassava starch. *Carbohydr. polym.*, v. 69, n. 4, p. 619–624, 2007

TENA-SALCIDO, C.S. et al. Effect of morphology on the biodegradation of thermoplastic starch in LDPE/TPS blends. *Polymer Bulletin*, v. 60, n. 5, p. 677-688, 2008.

THIEBAUD, S. et al. Properties of fatty-acid esters of starch and their blends with LDPE. *Journal of Appl. Pol. Sci.*, v. 65, n. 4, p. 705-721, 1997.

TZOGANAKIS, C. Reactive extrusion of polymers: a review. *Adv. Polym. Tech.*, v. 9, n. 4, p. 321-330, 1989.

VAN SOEST, J. J. G. et al. Crystallinity in starch bioplastics. *Ind. Crops. And Prod.*, v. 5, n. 1, p. 11-22, 1996.

VILLAR, M. A.; THOMAS, E. L.; ARMSTRONG, R. C. Rheological properties of thermoplastic starch and starch/poly(ethylene-co-vinyl alcohol) blends. *Polymer*, v. 36, n. 9, p. 1869-1876, 1995.

WANG, S.; YU, J.; YU, J. Compatible thermoplastic starch/polyethylene blends by one-step reactive extrusion. *Polym. int.*, v. 54, n. 2, p. 279-285, 2005.

WANG, S.; YU, J.; YU, J. Preparation and characterization of compatible thermoplastic starch/polyethylene blends. *Polym. Degrad. Stab.*, v. 87, n. 3, p. 395-401, 2005.

WANG, X. L.; YANG, K.K.; WANG, Y.Z. Properties of starch blends with biodegradable polymers. *J. Macromol. Sci.*, v. 43, n. 3, p. 385-409, 2003.

WILES, D.; SCOTT, G. Polyolefins with controlled environmental degradability original. *Polym. Degrad. Stab.*, v. 91, n.7, p. 1581-1592, 2006.

WILLETT, J. L. Mechanical properties of LDPE/granular starch composites. *J. Appl. Polym. Sci.*, v.54, n. 11, p. 1685-1695, 1994.

WILLETT, J.L.; MILLARD, M. M.; JASBERG, B. K. Extrusion of waxy maize starch: melt rheology and molecular weight degradation of amylopectin. *Polymer*, v. 38, n. 24, p. 5983-5989, 1997.

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

XIE, F.; YU, L.; LIU, H. Starch modifications using reactive extrusion. *Starch/Stärke*, v. 58, n. 3/4, p. 131-139, 2006.

YU, L.; DEAN, K.; e LI, L. Polymer blends and composites from renewable resources. *Prog. Polym. Sci.*, v. 31, p. 576-602, 2006.

ZOBEL, H. F. Gelatinization of starch and mechanical properties of starch pastes. In: WHISTLER, R. L.; J. N. BEMILLER; PASCHALL, E. F. *Starch: chemistry and technology*. New York: Academic Press, 1984. p. 285-309.

ZULLO, R.; IANNANCE, S. The effects of different starch sources and plasticizers on film blowing of thermoplastic starch: correlation among process, elongational properties and macromolecular structure. *Carbohydr. polym*, v. 77, n. 2, p. 376-383, 2009.