

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Samuel Hammes Clasen

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BLENDA DE
AMIDO TERMOPLÁSTICO COM POLI(ÁCIDO LÁTICO)
ENXERTADO COM ANIDRIDO MALEICO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Alfredo T. Nunes Pires

Florianópolis
2014

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária
da UFSC.

Clasen, Samuel Hammes

Preparação e caracterização de blendas de amido termoplástico com poli(ácido láctico) enxertado com anidrido maleico / Samuel Hammes Clasen ; orientador, Alfredo Tibúrcio Nunes Pires - Florianópolis, SC, 2014.
75 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui referências

1. Química. 2. Blendas de amido termoplástico com poli(ácido láctico). 3. Enxerto de anidrido maleico ao poli(ácido láctico). I. Pires, Alfredo Tibúrcio Nunes. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

Samuel Hammes Clasen

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BLENDA DE
AMIDO TERMOPLÁSTICO COM POLI(ÁCIDO LÁTICO)
ENXERTADO COM ANIDRIDO MALEICO**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Química.

Florianópolis, 28 de fevereiro de 2014.

Prof. Dr. Hugo Gallardo

Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Alfredo T. Nunes Pires

Orientador

Universidade UFSC

Prof.^a Dr.^a Hérica Aparecida Magosso

Universidade UFSC

Prof.^a Dr.^a Sonia Maria Hickel Probst

Universidade UFSC

Prof. Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra

Universidade UFSC

Este trabalho é dedicado aos meus pais
Lauro e Eliane que tanto me apóiam e a
Naiara minha companheira de vida que eu
tanto amo.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Alfredo Tibúrcio e à Carmen Müller pela orientação, oportunidade, aprendizado e amizade. Muito obrigado!

Ao grupo POLIMAT pela ajuda e incentivo durante esses dois anos de trabalho.

À Naiara por estar do meu lado me apoiando em todos os momentos.

À minha família que está me apoiando desde o início da minha caminhada educacional.

Ao CNPq pelo apoio financeiro para realização desta pesquisa.

A todos que participaram direta ou indiretamente para realização deste trabalho.

RESUMO

A utilização de materiais biodegradáveis e de fonte renovável, em diferentes setores industriais e comerciais, está em crescente avanço pela necessidade da diminuição dos impactos ambientais gerados em parte pela utilização de materiais petroquímicos não biodegradáveis. Neste cenário, o amido se destaca por ser renovável, ter baixo custo de produção e ser biodegradável. Entretanto, o amido termoplástico (ATp) apresenta características físico-químicas e mecânicas que inviabilizam a sua utilização, tornando-se necessária a incorporação de componentes que promovam mudanças nestas propriedades. A incorporação de poli(ácido láctico) (PLA) a matriz de ATp vem despertando interesse dos pesquisadores por suas propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água. Neste trabalho foram estudadas blendas de ATp/PLA enxertado ou não com anidrido maleico (AM). A reação de enxerto e a formação da blenda ocorreram em meio fundido por extrusão ou reometria. Dois diferentes procedimentos experimentais foram utilizados para obtenção das blendas de ATp/PLA: i) PLA previamente enxertado com AM e posterior mistura com ATp e ii) simultâneo enxerto do PLA e obtenção das blendas. O enxerto de AM à cadeia polimérica de PLA foi maior nas amostras produzidas em uma única etapa em relação à amostra produzida com prévio enxerto do PLA. Os laminados produzidos em uma única etapa apresentaram maior deformação e menor tensão na ruptura quando comparados aos laminados de ATp/PLA sem enxerto de AM. O laminado produzido da amostra obtida por reometria com prévio enxerto apresentou a maior deformação e uma tensão na ruptura na mesma magnitude que os laminados sem processamento. No que se refere à morfologia, os laminados das blendas obtidos com o PLA modificado apresentaram adesividade na interface e redução dos domínios de PLA na matriz de ATp. Os laminados obtidos por reometria apresentaram uma menor permeabilidade ao vapor de água quando comparados aos laminados obtidos por extrusão. O PLA extraído das blendas produzidas no reômetro apresentou uma redução significativa na massa molar em relação ao PLA sem processamento indicando uma degradação do material. A blenda obtida por reometria com prévio enxerto do PLA foi a que apresentou melhores resultados em todas as propriedades estudadas, destacando-a para possível aplicação como bandejas para a indústria de alimentos.

Palavras-chave: Poli(ácido láctico), amido termoplástico, anidrido maleico, extrusão, reometria.

ABSTRACT

The use of biodegradable materials and renewable resources, in different industrial and commercial sectors, has been remarkably growing since there is a need for reduction of environmental impacts caused by the use of non-biodegradable petrochemical materials. In this scenario, starch points out due to the characteristics of biodegradability, renewability and low cost. Starch has physico-chemical and mechanical properties which prevent their use, incorporation of components that promote changes in the physico-chemical properties. The incorporation of poly(lactic acid) in thermoplastic starch matrix has been attracting interest of researchers due to its improved mechanical properties and as a barrier to water vapor. In this study, blends of TPS/PLA with or without grafted maleic anhydride (MA) were studied. The graft reaction and the formation of the blends were cast by using extruder and torque rheometer. Two different experimental procedures were used in order to obtain blends of TPS/PLA: i) PLA was previously grafted with MA and then blends were formed with TPS and ii) simultaneously obtainment of graft PLA and the blends in a single step. The MA graft into the polymer chain PLA was higher in samples produced in one step than in sample produced with prior graft PLA. The laminates produced in a single step showed higher elongation and lower tensile strength when compared to TPS/PLA without graft MA. The laminate produced samples taken in a torque rheometer with previous graft had the highest elongation and tensile stress in the same magnitude as the laminates without modification. The laminates of the blends obtained with the modified PLA showed morphologies with reduced areas of PLA and continuity at the interface between the domains of TPS matrix and PLA. The laminates obtained using the rheometer had a lower water vapor permeability as compared to laminates obtained in the extruder. PLA extracted from blends produced in rheometer showed significant reduction in molecular weight indicating a degradation of the material. The laminate prepared in advance of the rheometer with graft PLA showed the best results in all studied properties, highlighting it for possible application as trays in food industry.

Keywords: Poly(lactic acid), thermoplastic starch, maleic anhydride, extrusion, rheometry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação da unidade de repetição da amilose.....	26
Figura 2: Representação da unidade de repetição da amilopectina onde n , j e m denotam o número de repetições.....	27
Figura 3: Esquema de reação de polimerização do PLA por dois mecanismos diferentes: i) condensação simples, ii) polimerização por abertura de anel.	31
Figura 4: Fórmula estrutural do anidrido maleico (A) e do ácido maleico (B).	34
Figura 5: Esquema de reação de enxerto de anidrido maleico a cadeia polimérica de poli(ácido láctico).	34
Figura 6: Representação das interação entre o anidrido maleico, enxertado na cadeia polimérica de PLA, com a matriz de amido termoplástico.....	35
Figura 7: Esquema de reação de enxerto de anidrido maleico e obtenção das blendas de ATp/PLA.	39
Figura 8: Esquema de abertura do anel de anidrido maleico com anilina.....	41
Figura 9: Fotos dos laminados de ATp/PLA obtidos por extrusão ou reometria.	49
Figura 10: Imagens de SEM da fratura dos laminados das blendas de ATp/PLA obtidas por extrusão ou reometria.	51
Figura 11: Altura relativa normalizada em função do tempo de eluição das amostras de PLA extraídas das blendas de ATp/PLA onde a linha pontilhada representa cada amostra e a linha cheia em todos os gráficos representa o PLA sem processamento.	55
Figura 12: Curva de módulo de estocagem e tan delta em função da temperatura dos laminados das blendas de ATp/PLA obtidas por extrusão ou reometria, onde a linha cheia representa o modulo de estocagem e a linha pontilhada a tan delta.	56
Figura 13: Gráfico da temperatura de transição vítrea em função da fração mássica de ATp para o PLA e ATp obtidos separadamente e para os componentes das blendas obtidas por extrusão ou reometria.....	57

Figura 14: Curvas de tensão <i>versus</i> deformação e módulo de Young em triplicata dos laminados das blendas de ATp/PLA obtidas por extrusão ou reometria.....	59
Figura 15: Curvas de tensão <i>versus</i> deformação e módulo de Young dos laminados das blendas de ATp/PLA _{mod-reo} , onde a curva A representa a amostra que contém AM não enxertado e a curva B sem AM não enxertado, produzidos no reômetro.....	60
Figura 16: Curvas de tensão <i>versus</i> deformação média dos laminados das blendas de ATp/PLA obtidas por extrusão ou reometria.	60
Figura 17: Permeabilidade ao vapor de água dos laminados das blendas de ATp/PLA obtidas por extrusão ou reometria.	62
Figura 18: Isotermas de sorção dos laminados das blendas de ATp/PLA obtidas por extrusão e reometria ajustados pelo modelo de GAB.....	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Teores de amilose e amilopectina em algumas fontes de amido natural.	27
Tabela 2: Percentagem de extração de PLA, PLA enxertado e AM contidos nas blendas de ATp/PLA obtidas por extrusão ou reometria.	47
Tabela 3: Análise subjetiva dos laminados das blendas de amido termoplástico com PLA obtidas por extrusão ou reometria.	48
Tabela 4: Percentagem média e desvio padrão do enxerto de anidrido maleico na cadeia polimérica de PLA.	50
Tabela 5: Média e desvio padrão da massa molar do PLA sem processamento e PLA extraído das blendas ATp/PLA obtidas por extrusão ou reometria	52
Tabela 6: Massas molares e polidispersidade do PLA sem processamento e do PLA extraído das blendas ATp/PLA obtidas por extrusão ou reometria.	53
Tabela 7: Módulo de Young dos laminados de ATp/PLA obtidos por extrusão ou reometria.	60
Tabela 8: Dados de permeabilidade ao vapor de água dos laminados das blendas de ATp/PLA obtidas por extrusão ou reometria.	62
Tabela 9: Parâmetros do modelo de GAB ajustado às isotermas de sorção dos laminados das blendas de ATp/PLA obtidas por extrusão ou reometria.....	65

LISTA DE SIGLAS

- PLA – Poli(ácido láctico)
AM – Anidrido maleico
ATp – Amido termoplástico
PMMA – Poli(metil metacrilato);
PBA-co-PMMA–Poli[(butilacrilato)-co-(metil metacrilato)]
PET –Poli(tereftalato de etileno)
PS – Poliestireno;
PE – Polietileno;
PP – Polipropileno
PCL – Policaprolactona
PBS – Poli(butilenosucinato)
PHA – Poli(3-hidroxiálcanoatos)
SEM –Microscopia eletrônica de varredura
DMI – Metileno difenildiisocianato
FTIR –Infravermelho com transformada de fourier
H-NMR - Ressonância magnética nuclear de hidrogênio
PD – Peróxido de dicumil
PVA – Permeabilidade ao vapor de água
DMA –Análise dinâmico mecânica
GPC – Cromatografia de permeação em gel
HPLC – Cromatografia líquida de alto desempenho
THF – Tetraidrofurano
Tg – Temperatura de transição vítrea

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	21
1.1 OBJETIVOS	23
1.1.1 Objetivo Geral.....	23
1.1.2 Objetivos Específicos	23
2 REVISÃO DA LITERATURA	25
2.1 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS.....	25
2.1.1 Amido.....	25
2.1.1.1 Amido Termoplástico	28
2.1.2 Poli(ácido lático).....	29
2.2 BLENDA COM AMIDO TERMOPLÁSTICO.....	31
2.3 ANIDRIDO MALEICO	33
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	37
3.1 PRODUÇÃO DE AMIDO TERMOPLÁSTICO.....	37
3.2 BLENDA DE AMIDO TERMOPLÁSTICO/POLI(ÁCIDO LÁTICO).....	37
3.3 MODIFICAÇÃO DO POLI(ÁCIDO LÁTICO) COM ANIDRIDO MALEICO	38
3.4 OBTENÇÃO DE LAMINADOS TERMOPRENSADOS.....	39
3.5 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPONENTES E DAS BLENDA ...	39
3.5.1 Extração de PLA e anidrido maleico das blendas	40
3.5.2 Análise subjetiva	40
3.5.3 Quantificação de anidrido maleico.....	40
3.5.4 Microscopia eletrônica de varredura	41
3.5.5 Análise de massa molar do PLA	41
3.5.5.1 Massa molar viscosimétrica	42
3.5.5.2 Massa molar por cromatografia de permeação em gel.....	43
3.5.6 Análise dinâmico mecânica e mecânica.....	43
3.5.6.1 Propriedades reológicas	43
3.5.6.2 Propriedades mecânicas	44
3.5.7 Permeabilidade ao vapor de água.....	44

3.5.8 Isotermas de sorção de umidade.....	45
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
4.1 EXTRAÇÃO DE PLA E ANIDRIDO MALEICO DAS BLENDA ..	47
4.2 ANÁLISE SUBJETIVA.....	47
4.3 QUANTIFICAÇÃO DE ANIDRIDO MALEICO	49
4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARELURA.....	50
4.5 ANÁLISE DE MASSA MOLAR DO PLA.....	51
4.5.1 Massa molar viscosimétrica	51
4.5.2 Massa molar por cromatografia de permeação em gel.....	52
4.6 ANÁLISE DINÂMICO MECÂNICA.....	54
4.6.1 Análise reológica	54
4.6.2 Análise mecânica.....	57
4.5 PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA	61
4.6 ISOTERMAS DE SORÇÃO DE UMIDADE	63
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	67
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	69
REFERÊNCIAS	71

1 INTRODUÇÃO

A indústria de polímeros *commodities* de origem petroquímica domina o mercado de embalagens devido ao baixo custo de produção, tecnologia consolidada e características funcionais destes polímeros. Contudo, os problemas ambientais que estes materiais petroquímicos ocasionam, por não serem biodegradáveis, e a crescente preocupação com a consequência que possam causar ao planeta motivaram pesquisadores a desenvolver estudos em materiais poliméricos biodegradáveis.

Dentro da classe dos polímeros biodegradáveis, os que ganham maior interesse são os de fontes renováveis, destacando-se os amidos por terem baixos custos de produção, o que é uma opção para países em desenvolvimento que produzem esta matéria-prima.

Os materiais produzidos a partir de amido apresentam a característica de serem quebradiços, o que requer a incorporação de plastificantes para a produção de materiais flexíveis. Quando se adiciona plastificante ao amido, sob temperatura e cisalhamento, ocorre a desestruturação dos grânulos de amido e o material formado é denotado por amido termoplástico (ATp). Para o amido, os plastificantes com grupos hidroxila são predominantemente utilizados, tais como o glicerol. Os filmes de amido termoplástico apresentam propriedades de barreira a gases, como o O₂ e CO₂. Por serem hidrofílicos, filmes de ATp apresentam-se altamente permeáveis ao vapor de água e com propriedades mecânicas dependentes da umidade relativa de condicionamento.

A produção de blendas de ATp com poliésteres tem sido uma estratégia utilizada a fim de diminuir a permeabilidade ao vapor de água e aumentar a rigidez tornando-o um material com propriedades de permeabilidade e mecânicas adequadas para utilização do ATp como laminado. Um material que é utilizado para produção de blendas com ATp e apresenta propriedades que viabilizam a utilização da blenda como laminado é o poli(ácido lático) (PLA). A dificuldade encontrada na produção de blendas entre ATp e PLA é o fato do PLA ser um polímero hidrofóbico o que torna a blenda ATp/PLA imiscível (MÜLLER, PIRES e YAMASHITA, 2012) (BOLAY, LAMURE, *et al.*, 2012) (WANG, YU, *et al.*, 2008).

A adição de um agente compatibilizante promove uma interação interfacial entre a matriz hidrofílica de ATp com o PLA hidrofóbico acarretando em uma diminuição dos domínios de PLA na matriz de ATp e uma maior deformação até a ruptura no filmes. HUNEAULT e LI,

(2008) estudaram a utilização de anidrido maleico (AM) como compatibilizante das blendas de ATp/PLA utilizando uma extrusora e observaram que as blendas compatibilizadas continham domínios de PLA com tamanho entre 1 e 5 μm , os quais eram entre 5 e 30 μm nas blendas sem compatibilizante. A deformação até a ruptura teve um aumento de 100 a 200 % indicando uma maior compatibilidade entre o ATp e o PLA, sendo o AM uma boa alternativa para compatibilização das blendas e melhora na permeabilidade ao vapor de água.

Dentro deste contexto o presente trabalho tem a proposta de utilizar um segundo equipamento, o reômetro de torque, para o enxerto de AM e produção das blendas e avaliar, além da influência do AM enxertado, também a influência do AM disperso na blenda nas propriedades físico-química das blendas.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Obter e caracterizar laminados de blendas de ATp/PLA com e sem enxerto de AM à cadeia polimérica do PLA, utilizando diferentes processos reacionais.

1.1.2 Objetivos Específicos

- ❖ Enxertar anidrido maleico na cadeia polimérica do PLA utilizando como meio reacional reômetro de torque ou extrusora;
- ❖ Produzir blendas poliméricas de ATp/PLA com e sem enxerto de anidrido maleico, utilizando como procedimento experimental: i) prévio enxerto do AM e posterior obtenção da blenda e ii) simultâneo enxerto de AM e obtenção da blenda;
- ❖ Analisar os laminados de forma visual e subjetiva quanto a continuidade, homogeneidade e manuseabilidade;
- ❖ Quantificar a porcentagem de anidrido maleico enxertado;
- ❖ Avaliar a morfologia dos laminados;
- ❖ Determinar a massa molar e grau de polidispersidade do PLA;
- ❖ Avaliar as propriedades reológicas dos laminados;
- ❖ Avaliar a propriedade mecânica de tensão *versus* deformação dos laminados;
- ❖ Determinar a permeabilidade ao vapor de água dos laminados;
- ❖ Analisar as isotermas de sorção de umidade dos laminados.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

O crescente aumento das preocupações ambientais referentes aos impactos ocasionados pelos polímeros de fonte petroquímica, as políticas de desenvolvimento sustentável e a redução das reservas de petróleo, que é uma fonte limitada, são alguns fatores que despertaram o interesse de pesquisadores no desenvolvimento de polímeros biodegradáveis (VROMAN e TIGHZERT, 2009) (CHANDRA e RUSTGI, 1998).

Existem diferentes definições para polímeros biodegradáveis porém, todas convergem para: Polímeros biodegradáveis são materiais sintéticos ou naturais que sofrem uma modificação significativa na sua estrutura química, levando a perda de propriedades em um ambiente definido com presença de microrganismos (MÜLLER, 2007) (RAY e BOUSMINA, 2005).

AVEROUS e BOQUILLON (2004) classificaram os polímeros biodegradáveis levando em conta a origem biológica e tecnológica, separando em quatro conjuntos: i) produtos de biomassa (amidos, derivados de celulose); ii) produtos de fermentação (poli(hidroxi-butirato), poli(hidroxi-butiratovalerato)); iii) produtos biotecnológicos, destacando-se o poli(ácido láctico) (PLA) e iv) produtos da indústria petroquímica (poli(caprolactonas), poli(ésteres-amidas)).

Os polímeros biodegradáveis derivados de fontes renováveis como o amido e o poli(ácido láctico) ganham maior atenção do que os polímeros biodegradáveis a base de petróleo pois, no caso dos polímeros de fonte renovável existe um balanço entre a emissão de CO₂, proveniente da degradação e do consumo de CO₂ na fotossíntese. Porém, estes polímeros derivados de fontes naturais apresentam alta permeabilidade a gases e a vapores, comparados aos polímeros de origem petroquímica. Assim, abre-se um novo campo de pesquisa, a modificação dos polímeros de fonte renovável (RAY e BOUSMINA, 2005).

2.1.1 Amido

O amido constitui a reserva de carboidratos de plantas. O amido comercial é extraído de grãos como o milho e arroz e de tubérculos e raízes como a batata e a mandioca.

O amido é um material polimérico composto por glicose como unidades de repetição. Existe, no entanto, duas diferentes estruturas, amilose e amilopectina (HAN, 2005). A amilose (Figura 1) é um polímero de cadeia linear onde as unidades de glicose estão unidas por uma ligação glicosídica α (1-4). A estrutura linear da amilose confere propriedades similares as propriedades de polímeros sintéticos convencionais. Dependendo do processo e das condições de extração a amilose pode apresentar massa molar na ordem de 10^6 g mol⁻¹, que é cerca de 10 vezes maior comparado aos polímeros sintéticos convencionais. A amilopectina (Figura 2) apresenta ramificações em sua cadeia polimérica. Além das ligações α (1-4), da amilose, apresenta também ligações α (1-6) o que ocasiona a redução de mobilidade das cadeias e interfere nas ligações hidrogênio na cadeia principal. A massa molar da amilopectina, por apresentar ramificações, é aproximadamente um milhão de vezes maior que da amilose (LIU, XIE, *et al.*, 2009).

A quantidade de amilose e amilopectina presente nos grânulos de amido é diferente, essa quantidade é dependente da fonte de obtenção do amido, contudo a porcentagem fica em torno de 20 – 30 % de amilose e 70 – 80 % de amilopectina como é mostrado na Tabela 1 para algumas fontes (HAN, 2005) (CORRADINI, TEIXEIRA, *et al.*, 2007).

O amido é um material de fonte renovável, de baixo custo e de alta disponibilidade sendo um material que pode substituir os polímeros de origem petroquímica usados atualmente na indústria. Porém, as propriedades do amido granular para produção de embalagens plásticas não são adequadas tendo assim que passar por um processo de transformação de amido nativo para amido termoplástico (ATp) (WEBER, 2000) (YU, GAO e LIN, 1996).

Figura 1: Representação da unidade de repetição da amilose

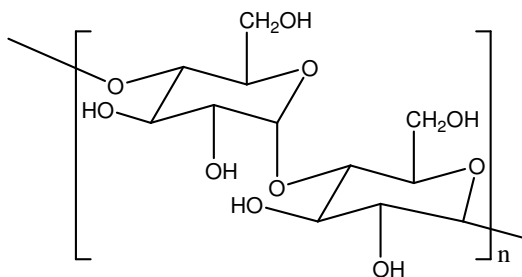


Figura 2: Representação da unidade de repetição da amilopectina onde n , j e m denotam o número de repetições.

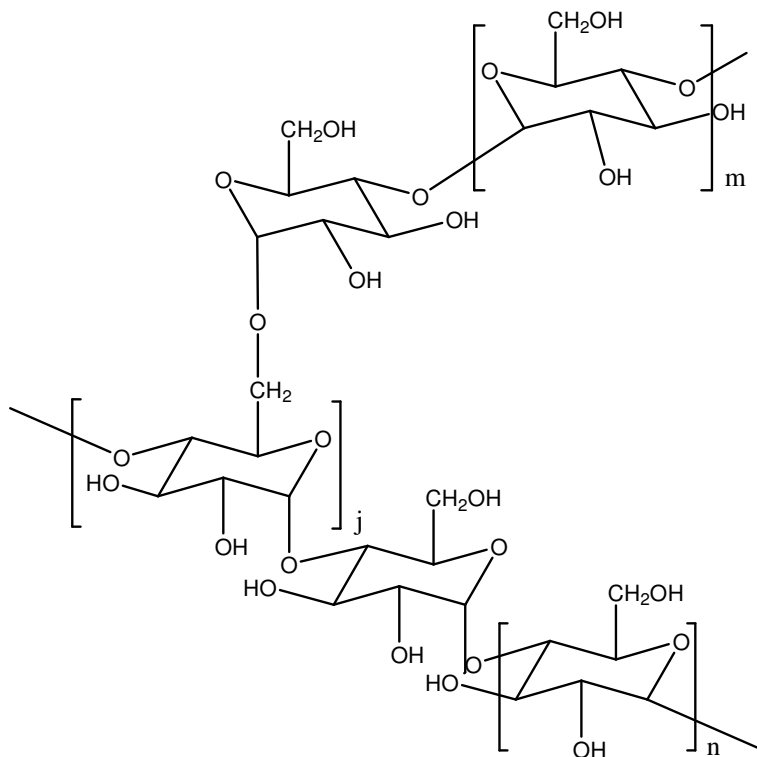


Tabela 1: Teores de amilose e amilopectina em algumas fontes de amido natural.

Fonte	Amilose (%)	Amilopectina (%)
Milho	28	72
Arroz	30	70
Mandioca	14 – 18	86 – 82
Batata	18 – 20	82 – 80

Fonte: CORRADINI, TEIXEIRA, *et al.*(2007).

2.1.1.1 Amido Termoplástico

O amido nativo se apresenta na forma granular, a qual não apresenta temperatura de fusão e temperatura de transição vítrea, características de materiais termoplásticos. Alguns materiais como água e polióis (glicerol, sorbitol) são utilizados como plastificantes para o amido. Estes materiais quando adicionados ao amido e submetidos a altas temperaturas (90 – 180 °C) e cisalhamento rompem a estrutura granular do amido resultando em um material com características termoplásticas, o qual é denotado de amido termoplástico (ATp) que passa a possuir uma temperatura de fusão aproximadamente de 150 °C e temperatura de transição vítrea dependente da quantidade de plastificante utilizada (RODRIGUEZ-GONZALEZ, RAMSAY e FAVIS, 2004) (TAJUDDIN, XIE, *et al.*, 2011).

Os plastificantes atuam no amido de forma a reduzir efetivamente as interações intermoleculares de ligação hidrogênio o que proporciona estabilidade às propriedades do produto (WEBER, 2000). As propriedades como temperatura de fusão e temperatura de transição vítrea, assim como propriedades físicas e mecânicas (aumento da deformação e diminuição do módulo elástico) são exemplos das mudanças provocadas pela adição de plastificante ao amido (CANCHÉ-ESCAMILLA, CANCHÉ-CANCHÉ, *et al.*, 2011).

A quantidade de plastificante afeta diretamente as propriedades do ATp citadas anteriormente. A presença de mais de um plastificante, como água e glicerol, interfere na caracterização das transições térmicas tornando o ATp um material mais complexo de se trabalhar (RODRIGUEZ-GONZALEZ, RAMSAY e FAVIS, 2004).

RODRIGUEZ-GONZALEZ, RAMSAY e FAVIS(2004) avaliaram as propriedades do ATp em função da porcentagem de glicerol presente na mistura. Os resultados das análises mecânicas mostraram que 30 % de glicerol é a proporção que o material passa de um estado altamente elástico (altos valores de módulo de Young e pequenas deformações) para uma matriz plastificada (diminuição do módulo de Young e aumento da deformação), sendo 30 % de glicerol o limiar de plastificação do amido.

ZHANG, WANG, *et al.*(2013) estudaram a incorporação de amido oxidado à mistura amido nativo e glicerol para produção de ATp. Os autores observaram que quando comparados os materiais contendo amido oxidado com o material sem a presença de amido oxidado ocorreu diminuição da tensão de deformação e no módulo de Young. Por outro lado as amostras que continham amido oxidado apresentaram

um aumento da deformação até a ruptura. Segundo os autores estes dados estão relacionados com o aumento da flexibilidade das cadeias de ATP, na presença de amido oxidado, pois ocorre ruptura nas ligações hidrogênio. O aumento do grau de oxidação também favoreceu o aumento da flexibilidade do ATP.

CANCHÉ-ESCAMILLA, CANCHÉ-CANCHÉ, *et al.*(2011) compararam as propriedades mecânicas do ATP com ATP enxertado com PMMA e PBA-co-PMMA. O módulo de Young para o ATP foi de 660 MPa e a tensão máxima de deformação de 7,5 MPa. Para o material enxertado com PMMA o módulo e a tensão passaram para 420 MPa e 5 MPa, respectivamente. Para o ATP enxertado com PBA-co-PMMA os valores foram de 40 MPa e 2 MPa. A diminuição da rigidez dos materiais segundo os autores está relacionado com o fato do ATP não enxertado apresentar uma fase contínua diferente dos materiais enxertados que apresentam uma descontinuidade na interface. Os autores concluíram que o enxerto na matriz de ATP aumentou a flexibilidade dos materiais quando comparados ao ATP sem modificação.

MÜLLER, YAMASHITA e LAURINDO(2008) avaliaram o efeito da concentração de glicerol e sorbitol nas propriedades de solubilidade e de barreira ao vapor de água de filmes de amido de mandioca produzidos por *casting*. Os autores verificaram que a solubilidade, e consequentemente a permeabilidade ao vapor de água, aumentam com o aumento da concentração de plastificante e com o aumento da umidade relativa para ambos os plastificantes.

Diversos autores estudaram a produção de blendas de ATP com diferentes materiais, biodegradáveis e de fonte renovável. O intuito dos pesquisadores foi de manter as características de biodegradabilidade da blenda com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas e de barreira para aplicação dos materiais como filmes ou laminados para a indústria de alimentos. Um material que se destaca, por apresentar características de ser biodegradável, de fonte renovável e ser um material já presente comercialmente no mercado, é o poli(ácido láctico) (PLA) (MÜLLER, PIRES e YAMASHITA, 2012) (HUNEAULT e LI, 2007).

2.1.2 Poli(ácido láctico)

O poli(ácido láctico) (PLA) é um material termoplástico, de fonte renovável, biodegradável e apresenta algumas propriedades que se comparam aos polímeros de origem petroquímica (JONOBI, HARUN,

et al., 2010). O PLA é utilizado em indústrias de embalagens alimentícias, como sacolas plásticas biodegradáveis, em aplicações automotivas, médicas e farmacêuticas dentre outras (GARCÍA, LAMANA, *et al.*, 2012) (JONOOBI, HARUN, *et al.*, 2010).

O PLA pertence ao grupo dos poliésteres alifáticos os quais são sintetizados a partir de α hidroxi ácidos (AGRAWAL, SARAN, *et al.*, 2004). O α hidroxi ácido que dá origem ao PLA é o ácido láctico, o qual pode ser produzido por fermentação de carboidratos ou por processo reacional induzido. A maior parte da produção mundial de ácido láctico é via fermentação de carboidratos por bactérias, destacando os *lactobacillus*. Os carboidratos podem ser glicose, maltose e dextrose derivadas do amido, sacarose da cana de açúcar e da beterraba, e da lactose do soro do queijo (GARLOTTA, 2001).

Pode-se citar duas diferentes rotas de síntese para o poli(ácido láctico) (PLA) a partir do ácido láctico, (Figura 3). Para formação de PLA com massas molares inferiores a $10 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$ é utilizada a rota (i) condensação simples. Para altas massas molares, acima de $10 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$, pode ser utilizado o método polimerização por abertura de anel (ii). A síntese do PLA produz dois isômeros ópticos, o PLA levogiro (PLLA) que desvia a luz do plano polarizado para a esquerda e o PLA dextrógiro (PLDA) que desvia o plano da luz polarizada para a direita (GARLOTTA, 2001).

O PLA apresenta excelentes propriedades ópticas e alta resistência à tração com uma temperatura de fusão próxima de $160 \text{ }^\circ\text{C}$. Por outro lado, é um material rígido e quebradiço à temperatura ambiente devido à temperatura de transição vítrea (T_g) em torno de $70 \text{ }^\circ\text{C}$ (HASSOUNA, RAQUEZ, *et al.*, 2011) (QIN, QIU, *et al.*, 2011). As propriedades de alta resistência a tração e rigidez são comparáveis aos polímeros de fonte petroquímica como o poli(tereftalato de etileno) (PET) e o poliestireno (PS) (LANZHOU, DE SANTIS, *et al.*, 2010) (HUNEAULT e LI, 2007).

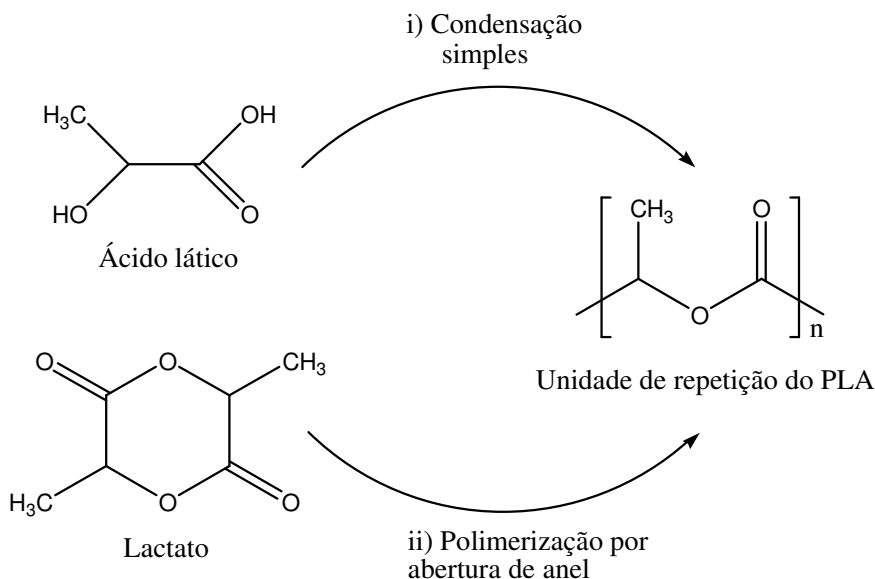
Quanto às características de barreira a gases e vapores, o PLA apresenta boa barreira a aromas, dióxido de carbono, oxigênio e vapor de água, sendo os valores de permeabilidade ligeiramente maiores aos de polímeros petroquímicos como o PET (HUNEAULT e LI, 2007) (PATI, MENTANA, *et al.*, 2010). A baixa absorção ao vapor de água e, consequentemente, a baixa permeabilidade ao vapor de água está ligada ao fato de o PLA ser um polímero hidrofóbico (QIN, QIU, *et al.*, 2011).

A degradabilidade do PLA é independente da presença de qualquer microrganismo, pois a degradação ocorre por simples

hidrólise. No entanto, o tempo de degradação vai depender da presença ou não de microrganismos, podendo variar de três meses na presença de microrganismos até dois anos na ausência destes (CADAR, PAUL, *et al.*, 2012) (GARLOTTA, 2001).

As características presentes no PLA como alta rigidez, baixa permeabilidade ao vapor de água, hidrofobicidade e biodegradabilidade tornam o PLA uma ótima opção como um segundo componente para formação de blenda com o amido termoplástico.

Figura 3: Esquema de reação de polimerização do PLA por dois mecanismos diferentes: i) condensação simples, ii) polimerização por abertura de anel.



2.2 BLENDA COM AMIDO TERMOPLÁSTICO

O amido termoplástico ganhou uma grande atenção entre os polímeros biodegradáveis e de fonte renovável, pois é um material de baixo custo comparado aos demais polímeros desta classe. O amido ganha este destaque por não precisar ser sintetizado e sim extraído. Como em muitos polímeros naturais, o amido é um polímero hidrofílico. Esta característica promove a biodegradabilidade, mas é um fator que

prejudica outras propriedades como o aumento na permeabilidade ao vapor de água (YU, DEAN e LI, 2006).

Como alternativa para minimizar a higroscopicidade do amido pode-se fazer uma blenda de ATP com um polímero que tenha as propriedades de interesse, mesmo tendo um custo de produção maior. A formação da blenda busca alcançar um equilíbrio entre as propriedades desejadas, a manutenção da biodegradabilidade (ou uma melhora da biodegradabilidade quando a blenda for feita com polímeros não biodegradáveis) e o custo final do produto.

HUNEAULT e LI (2012) estudaram as propriedades mecânicas e a dispersão nas blendas de ATP com polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), poli(ácido láctico) (PLA) e policaprolactona (PCL). Os resultados obtidos pelos autores mostraram uma dispersão do ATP nas matrizes em uma proporção de até 25 % de ATP. A adição de ATP reduziu o módulo elástico dos polímeros puros e diminuiu a deformação até a ruptura. A mistura de ATP com PLA, um polímero hidrofóbico, faz com que diminua o contato direto do ATP com a água diminuindo assim a absorção de água das blendas (HUNEAULT e LI, 2012).

A utilização de PE como matriz para produção de blendas com ATP produziu materiais de média a longa duração, comportamento associado à não biodegradabilidade do PE. (CERCLÉ, SARAZIN e FAVIS, 2013). A utilização de um agente compatibilizante como o anidrido maleico enxertado à matriz de PE aumentou a interação com o ATP pois possibilitou a formação de ligações hidrogênio entre os polímeros acarretando modificações na interação interfacial e na melhora das propriedades mecânicas quando comparadas as blendas sem a presença do compatibilizante (TAGUET, HUNEAULT e FAVIS, 2009).

A produção de blendas de ATP com poliésteres alifáticos como poli(butilenosucinato) (PBS), poli(ácido láctico) (PLA) e poli(3-hidroxialcanoatos) (PHA) tem sido estudado por manterem a biodegradabilidade, aumentarem a rigidez (quando comparadas ao ATP puro), aumentar as propriedades de barreira ao vapor de água e diminuir a absorção de água (ZENG, JIAO, *et al.*, 2011). Os autores estudaram as propriedades mecânicas, miscibilidade e absorção de água das blendas de ATP com PBS modificado com AM. Os resultados mostraram que com a adição de 10 % de PBS modificado ocorreu um aumento de 10 vezes na tensão de ruptura comparado ao ATP puro. A absorção de água reduziu gradativamente com o aumento da porcentagem de PBS modificado na blenda. Por microscopia eletrônica de varredura (SEM)

os autores observaram uma melhor distribuição de PBS modificado na matriz de ATp e domínios de PBS menores na matriz de ATp quando comparado as blendas com PBS não modificado.

LI e HUNEAULT (2010) estudaram o efeito do glicerol, do sorbitol e da mistura destes dois plastificantes, utilizados na obtenção do ATp, nas propriedades reológicas, morfológicas e mecânicas das blendas de ATp/PLA. A partir das propriedades reológicas, morfológicas e mecânicas, os autores concluíram que as blendas formadas com ATp plastificado com glicerol apresentaram melhores propriedades quando comparadas as blendas plastificadas com sorbitol e com a mistura glicerol/sorbitol.

Diversos autores vêm estudando blendas de ATp/PLA pelo fato do PLA apresentar propriedades mecânicas similares aos polímeros de origem petroquímica, serem hidrofóbicos e biodegradáveis (TEIXEIRA, CURVELO, *et al.*, 2012) (SARAZIN, LI, *et al.*, 2008) (YOKESAHACHART e YOKSAN, 2011). Por outro lado as blendas de ATp/PLA são imiscíveis, interferindo nas propriedades mecânicas e de barreira da blenda, não atingindo as propriedades desejadas. Para diminuir estas limitações pode ser adicionado um agente compatibilizante como, por exemplo, anidrido maleico ou metileno difenildiisocianato (DMI) (WOOTTHIKANOKKHAN, WONGTA, *et al.*, 2011) (WANG, SUN e SEIB, 2001).

WOOTTHIKANOKKHAN, KASEMWANANIMIT, *et al.* (2012) avaliaram a eficiência da compatibilização da blenda entre o ATp e o PLA enxertado com AM e observaram por espectroscopia de infravermelho (FTIR) e ressonância magnética nuclear de hidrogênio (H-NMR) que a reação de enxerto foi efetiva e que houve compatibilização da blenda.

2.3 ANIDRIDO MALEICO

Anidrido maleico (AM) é um composto orgânico que apresenta em sua estrutura dois grupos funcionais, um anidrido e um alceno como mostrado na Figura 4A. O AM tem como característica se hidrolisar na presença de umidade formando o ácido maleico (Figura 4B).

O anidrido maleico pode ser utilizado em reações de polimerização para formação de co-polímeros e também como agente compatibilizante em blendas imiscíveis atuando na promoção de interação entre um polímero hidrofóbico e outro polímero hidrofílico (RZAYEV, 2011). CARLSON, NIE, *et al.* (1998) estudaram a reação de enxerto de AM na cadeia polimérica de PLA por extrusão reativa e

concluíram que o enxerto necessita de um iniciador de reação que promove o aparecimento de um radical livre na cadeia polimérica de PLA que então reage com o AM conforme apresentado na Figura 5. Os autores verificaram que a adição de 2 % em massa de AM ao PLA leva a um limite de rendimento, sendo o rendimento inferior a 1 % de AM enxertado, e que a reação é efetiva mostrando-se interessante para futuras aplicações.

Figura 4: Fórmula estrutural do anidrido maleico (A) e do ácido maleico (B).

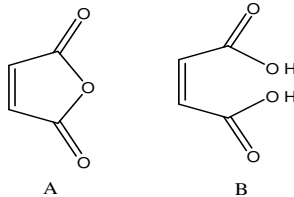
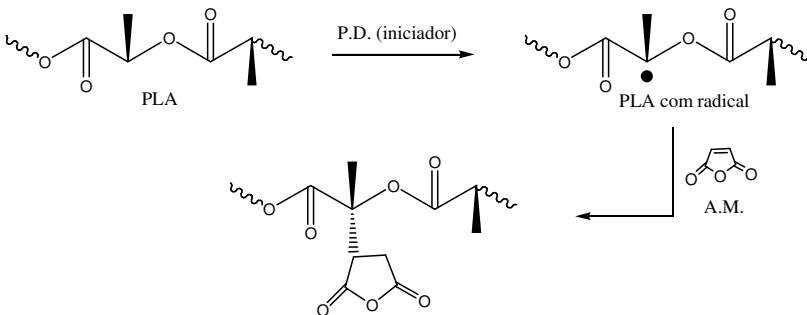
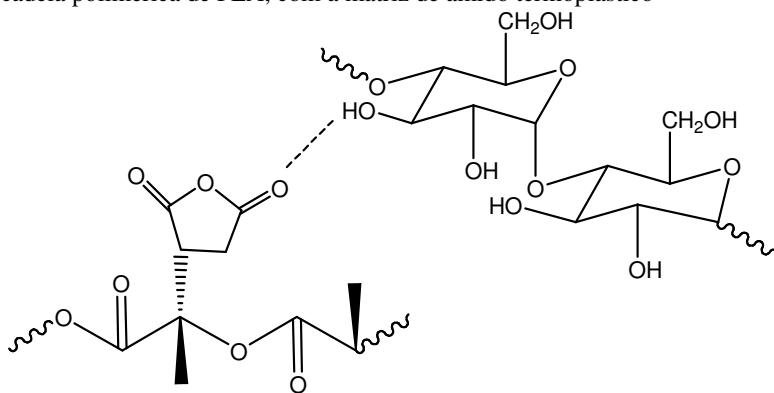


Figura 5: Esquema de reação de enxerto de anidrido maleico a cadeia polimérica de poli(ácido láctico).



Em blendas de ATp/PLA o anidrido maleico é amplamente utilizado como agente compatibilizante, promovendo a interação interfacial entre os polímeros (Figura 6) (HUNEAULT e LI, 2007). Os autores estudaram a blenda ATp/PLA enxertado com AM e observaram que houve uma diminuição no tamanho dos domínios de PLA que eram entre 5 e 30 μm sem a presença de AM e após a adição de AM os domínios passaram a ter dimensões entre 1 e 3 μm .

Figura 6: Representação das interação entre o anidrido maleico, enxertado na cadeia polimérica de PLA, com a matriz de amido termoplástico



3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As etapas experimentais foram divididas da seguinte forma:

- i) produção do amido termoplástico por extrusão;
- ii) obtenção da blenda de amido termoplástico com PLA puro na extrusora ou no reômetro de torque;
- iii) modificação do PLA com anidrido maleico na extrusora ou no reômetro de torque;
- iv) obtenção da blenda de ATp com PLA modificado;
- v) produção de amido termoplástico, modificação do PLA com AM e blenda simultaneamente na extrusora ou no reômetro de torque;
- vi) produção de laminados termoprensados e
- vii) caracterização das amostras.

3.1 PRODUÇÃO DE AMIDO TERMOPLÁSTICO

O amido de mandioca foi fornecido pela Indemil (AmidoMani – Diadema SP, Brasil) com teor entre 20 a 25 % de amilose e umidade de 12 %. O glicerol foi adquirido na Dinâmica, Brasil.

O amido granular e glicerol foram extrusados em uma extrusora mono rosca, marca BGM (modelo EL-25, Brasil) a 120 °C (nas 4 zonas de aquecimento), com rosca de 25 mm, L/D de 30 e velocidade de rotação de 35 rpm, no Grupo de Pesquisa de Biofilmes do Departamento de Ciência e Tecnologia em Alimentos da Universidade Estadual de Londrina (UEL). A proporção dos componentes utilizada para a produção dos *pellets* de amido termoplástico foi 0,3 g de glicerol para 1 g de amido.

3.2 BLENDA DE AMIDO TERMOPLÁSTICO/POLI(ÁCIDO LÁTICO)

A partir do amido termoplástico previamente obtido foram utilizados dois procedimentos para produção das blends: utilizando extrusora dupla rosca co-rotante BMG com L/D igual a 35 (D-20, Brasil) ou reômetro de torque HAAKE (PolylabQC).

Anteriormente ao processo de extrusão o ATp e PLA foram previamente homogeneizados em um recipiente na proporção de 70/30 m/m. Os parâmetros experimentais foram 170 °C e rotação de 100 rpm. O material produzido foi picotado para posteriores análises (material denotado como ATp/PLA_{ext}).

No reômetro, a blenda foi obtida na mesma composição dos componentes (70/30 m/m), com homogeneização prévia e na temperatura de 170 °C e rotação de 30 rpm. O tempo de mistura foi de 5 min, contados após a estabilização do torque (material denotado como ATp/PLA_{reo}).

O poli(ácido láctico) foi adquirido na Cargill (Ingeo 2002D- lote XA1428B122).

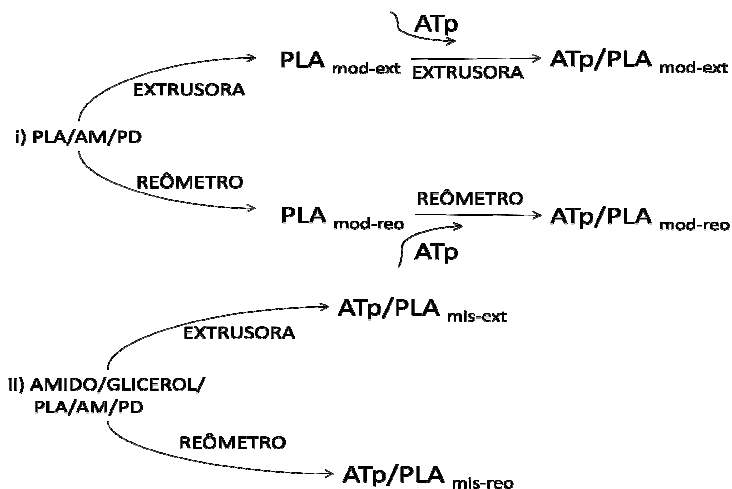
3.3 MODIFICAÇÃO DO POLI(ÁCIDO LÁCTICO) COM ANIDRIDO MALEICO

A reação de enxerto de anidrido maleico na cadeia polimérica do poli(ácido láctico) foi realizada por dois diferentes procedimentos i) enxerto prévio do anidrido maleico à cadeia macromolecular de PLA ou ii) simultâneo enxerto do anidrido maleico e produção da blenda de ATp/PLA, conforme esquema da Figura 7.

No procedimento i) foram homogeneizados previamente os componentes na proporção de 2 % de AM e 0,5 % de PD em relação a massa de PLA e então extrusados a temperatura de 170 °C e rotação de 100 rpm. Em seguida foi extrusado o PLA enxertado com AM e ATp, utilizando os mesmos parâmetros de temperatura e velocidade de rotação. Também foi utilizado o reômetro, com composição idêntica e prévia homogeneização dos componentes, nas condições de operação de 170 °C e rotação de 30 rpm. O tempo de reação foi de 5 min contados após estabilização do torque para numa seguinte etapa produzir a blenda com ATp utilizando os mesmos parâmetros de temperatura e velocidade de rotação.

Para o procedimento ii), cuja reação de enxerto e obtenção da blenda ocorre simultaneamente, foram utilizados tanto a extrusora como o reômetro de torque. A reação foi mantida nas mesmas condições de temperatura e rotação indicadas anteriormente, sendo os componentes misturados simultaneamente na seguinte proporção: 49 % de amido, 21 % de glicerol, 30 % de PLA. A percentagem de AM e o PD de 2 % e 0,5 %, respectivamente, estão relacionados com a massa de PLA.

Figura 7: Esquema de reação de enxerto de anidrido maleico e obtenção das blendas de ATp/PLA.



3.4 OBTENÇÃO DE LAMINADOS TERMOPRENSADOS

A partir dos *pellets* das blendas obtidas foram preparados laminados termoprensados utilizando uma prensa hidráulica BOVENAL, sistema de aquecimento acoplado EXPECTRON, os quais foram utilizados como corpos de prova para análises de permeabilidade ao vapor de água, isotermas de adsorção, análise dinâmico mecânico e microscopia eletrônica de varredura.

Para a moldagem dos laminados, a temperatura da prensa foi mantida em 150 °C. Inicialmente foi aplicada uma pressão de $5,23 \times 10^5$ Pa durante 2 min, em seguida mantida sem aplicação de pressão para evitar a formação de bolhas devido a umidade adsorvida nos componentes do laminado. Posteriormente foi aplicada $15,68 \times 10^5$ Pa durante 3 min e mantido sob $2,62 \times 10^5$ Pa durante o processo de resfriamento.

3.5 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPONENTES E DAS BLENIDAS

As amostras foram caracterizadas micro e macroscopicamente pelas seguintes técnicas:

- i) extração de PLA e AM das blendas;
- ii) análise subjetiva;

- iii) quantificação do enxerto de anidrido maleico à cadeia macromolecular de PLA;
- iv) análise da morfologia dos laminados por microscopia eletrônica de varredura (SEM);
- v) determinação de massa molar do PLA;
- vi) análise dinâmico mecânica (DMA);
- vii) permeabilidade ao vapor de água e
- viii) isotermas de sorção dos laminados.

3.5.1 Extração de PLA e anidrido maleico das blendas

Após a reação de enxerto do AM e obtenção das blendas, o PLA e AM foram extraídos das blendas para análise de massa molar e quantificação de anidrido maleico enxertado.

A extração de PLA, PLA enxertado e anidrido maleico livre das blendas com ATP, foi realizada utilizando clorofórmio, solvente do PLA e do anidrido maleico e não-solvente do ATP, em uma proporção 5/95 % m/v, sob agitação por 24 h. A dispersão foi filtrada e ao filtrado foi adicionado clorofórmio na proporção 30/70 m/v, mantido sob agitação mecânica, em seguida repetido o processo de filtragem após 24 h. O clorofórmio foi então evaporado para posterior quantificação da recuperação de PLA e PLA enxertado das blendas de ATP/PLA, quantificação de anidrido maleico enxertado à cadeia macromolecular de PLA e determinação da massa molar do PLA por cromatografia líquida de alto desempenho (cromatografia de permeação em gel) e massa molar viscosimétrica.

3.5.2 Análise subjetiva

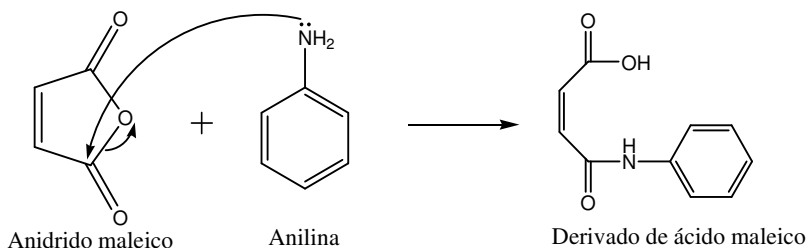
A análise subjetiva dos laminados foi realizada seguindo os parâmetros estabelecidos por (GONTARD, GUILBERT e CUQ, 1993) e citado por (MALI, 2002) que são: continuidade (ausência de ruptura e fratura após processamento), homogeneidade (ausência de partículas insolúveis ou bolhas visíveis a olho nu ou zonas de opacidade ou ainda presença de cores diferentes), manuseabilidade (possibilidade do mesmo ser manipulado sem risco de ruptura) e aparência geral.

3.5.3 Quantificação de anidrido maleico

Para quantificação de anidrido maleico enxertado na cadeia macromolecular de PLA foi utilizada a técnica de titulação direta. As

macromoléculas de PLA enxertado com anidrido maleico e o AM livre (não enxertado) foram primeiramente extraídas das blendas com ATP como citado anteriormente. Um grama do material extraído foi solubilizado em 5 mL de clorofórmio e adicionado 30 mL de etanol (não solvente do PLA e solvente do AM). Esta solução foi centrifugada por 10 min a 3500 rpm e o sobrenadante foi separado. Ao sobrenadante adicionou-se mais 10 mL de etanol, repetindo a centrifugação nas mesmas condições. O sobrenadante foi separado e filtrado em um filtro de porosidade de 0,45 μm . Adicionou-se ao filtrado 5 mL de anilina para abertura do anidrido maleico e formação de um grupo ácido carboxílico (Figura 8) e titulado com uma solução etanoólica de hidróxido de sódio 0,05 mol L⁻¹.

Figura 8: Esquema de abertura do anel de anidrido maleico com anilina



3.5.4 Microscopia eletrônica de varredura

As microscopias dos laminados foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC, utilizando o microscópio EOL JSM-6701F. As análises morfológicas dos laminados foram realizadas a partir das imagens de fratura.

Pelo fato de as amostras apresentarem baixa condutividade elétrica foi necessário o recobrimento da superfície com uma fina camada de ouro o qual foi realizado utilizando um metalizador.

As imagens foram obtidas por elétrons secundários e a voltagem e ampliação utilizadas em cada amostra são mostradas nas imagens.

3.5.5 Análise de massa molar do PLA

A massa molar do PLA foi analisada por viscosimetria e por cromatografia de permeação em gel, sendo o PLA extraído da blenda conforme citado anteriormente.

3.5.5.1 Massa molar viscosimétrica

Para a determinação da massa molar viscosimétrica foi determinada a viscosidade relativa (η_{rel}) conforme mostrado na Equação 1. A constante k está relacionada ao viscosímetro, podendo ser cancelada. Considerando soluções diluídas, onde a densidade da solução é igualada a densidade do solvente, a equação pode ser simplificada para a relação entre os tempos de escoamento da solução e do solvente, conforme Equação 2.

$$\eta_{rel} = \frac{\eta_{solução}}{\eta_{solvente}} = \frac{k\rho_{solução}t_{solução}}{k\rho_{solvente}t_{solvente}} \quad 1$$

$$\eta_{rel} = \frac{t_{solução}}{t_{solvente}} \quad 2$$

A partir daí pode-se calcular a viscosidade específica η_{esp} , definida como a viscosidade relativa subtraída uma unidade (Equação 3). Da razão da viscosidade específica pela concentração da solução tem-se a viscosidade reduzida (η_{red}), conforme Equação 4. Do gráfico da viscosidade reduzida em função da concentração, obtém-se a partir do coeficiente linear da reta o valor da viscosidade intrínseca $[\eta]$. A viscosidade intrínseca está relacionada com a massa molar pela equação de Staudinger-Mark-Houwink, onde as constantes k e a são dependentes do sistema polímero-solvente-temperatura, conforme Equação 5.

$$\eta_{esp} = \eta_{rel} - 1 \quad 3$$

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{es}}{C} \quad 4$$

$$[\eta] = k M^a \quad 5$$

Os experimentos foram realizados utilizando o viscosímetro de Ostwald e soluções de PLA em clorofórmio na faixa de concentração de 4×10^{-3} à 14×10^{-3} g mL⁻¹ e temperatura de 25 °C. Para estas condições as constantes k e a são respectivamente $2,21 \times 10^{-3}$ mL g⁻¹ e 0,77. Os resultados experimentais obtidos foram submetidos à análise de

variância (ANOVA) e ao teste de Tukey para comparação das médias ao nível de significância de 95 %.

3.5.5.2 Massa molar por cromatografia de permeação em gel

A análise de massa molar por cromatografia de permeação em gel (GPC) foi realizada utilizando um cromatógrafo líquido de alto desempenho (HPLC, modelo LC-20, Shimadzu). Foram utilizadas três colunas ligadas em série, sendo GPC-801 (detecta massas molares poliméricas de até $1,5 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$), GPC-804 (detecta massas molares poliméricas de até $4,0 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$) e GPC-807 (detecta massas molares poliméricas de até $2,0 \times 10^8 \text{ g mol}^{-1}$). As colunas são recheadas com um gel poroso constituído de copolímero estireno-divinilbenzeno com comprimento e diâmetro de 30 cm e 8 mm respectivamente.

Para a análise foram solubilizados 0,02 g de PLA em 4 mL de tetraidrofurano (THF) e filtrado em filtro de náilon com porosidade de $0,45 \mu\text{m}$ de diâmetro. A injeção de $20 \mu\text{L}$ da amostra foi realizada à temperatura ambiente e a análise à temperatura de $35 \text{ }^\circ\text{C}$.

O cromatógrafo foi calibrado utilizando padrões de estireno com massas molares variando de 580 g mol^{-1} a $3.800.000 \text{ g mol}^{-1}$.

3.5.6 Análise dinâmico mecânica e mecânica

As análises dinâmico mecânicas e mecânicas, a partir dos laminados termoprensados, permitiram avaliar as propriedades reológicas e mecânicas.

3.5.6.1 Propriedades reológicas

A influência do enxerto de AM nas blendas de ATp/PLA na viscoelasticidade e na temperatura de transição vítrea (T_g) foi analisada utilizando equipamento DMA Q800 TA Instruments equipado com garra de um ponto fixo e um ponto móvel. Para esta análise foi realizada uma rampa de aquecimento de $2 \text{ }^\circ\text{C.m}^{-1}$, de $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ até $150 \text{ }^\circ\text{C}$, com uma frequência de 1 Hz, dimensões das amostras de 5,3 mm de largura. A espessura e o comprimento das amostras variaram dependendo do laminado analisado.

3.5.6.2 Propriedades mecânicas

O mesmo equipamento foi utilizado para realização dos ensaios de tensão *versus* deformação. Para estas análises as amostras foram previamente condicionadas em umidade relativa de 64 % (referente a solução saturada de nitrito de sódio) durante uma semana. Os ensaios foram realizados a 25°C, utilizando uma taxa de 0,5 N.min⁻¹ até 18N.

Os resultados experimentais obtidos foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e ao teste de Tukey para comparação das médias ao nível de significância de 95 %.

3.5.7 Permeabilidade ao vapor de água

As análises de permeabilidade ao vapor de água (PVA) foram realizadas utilizando o método gravimétrico segundo a norma ASTM E96 (2000). Esse método é baseado no ganho de massa de um material dessecante presente no interior de uma cápsula a qual possui uma abertura de permeação de 50 mm de diâmetro.

Os laminados foram recortados em moldes circulares conforme o tamanho das cápsulas. No interior de cada cápsula foi adicionado uma porção de sílica gel (2 % de umidade relativa) de modo a preencher 20 % da cápsula. Foi adicionado um anel de vedação no qual foi colocado graxa de silicone. O laminado foi colocado sobre o anel de vedação e fixado com um anel superior para garantir que a permeação acontecesse somente na superfície do laminado. As cápsulas com os laminados foram colocadas em uma cuba de vidro fechada, sob umidade relativa de 75 % (referente a solução saturada de cloreto de sódio) e temperatura constante de 25 °C. As análises foram realizadas em triplicata.

Para acompanhar o ganho de umidade foram realizadas pesagens sucessivas com intervalo de 1 h até que o ganho de massa fosse constante. Traçou-se um gráfico de ganho de massa (gramas) em função do tempo (horas). A região do gráfico que se ajustou a uma reta (pela equação $y = ax + b$) está relacionada a um estado estacionário de transferência de vapor de água do laminado. A partir da reta foi determinado o coeficiente angular (m/t) que é utilizado para o cálculo da permeabilidade ao vapor de água pela Equação 6:

$$PVA = \frac{m/t \cdot e}{A \cdot p_s \cdot (a_{w1} - a_{w2})} \quad 6$$

onde e é a espessura média do laminado em m (determinada a partir de seis medidas aleatórias utilizando um micrômetro digital), A é a área de permeação do laminado (calculado a partir do diâmetro da cápsula) em m^2 , p_s é a pressão de saturação de vapor á temperatura da análise, a_{w1} é a atividade de água ($UR_1/100$) na cuba de vidro e a_{w2} é a atividade de água inicial ($UR_2/100$) no interior da cápsula.

Os resultados experimentais obtidos foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e ao teste de Tukey para comparação das médias ao nível de significância de 95 %.

3.5.8 Isotermas de sorção de umidade

As isotermas de sorção de umidade dos laminados foram determinadas pelo método gravimétrico estático (BALL e LABUZA, 2000).

As amostras foram secas em um dessecador com sílica gel por 30 dias a 25 °C, sendo que após 15 dias, a sílica foi trocada. Após secas, $0,400 \pm 0,05$ g das amostras (em triplicata) foram pesadas em cápsulas previamente taradas e acondicionadas em reservatórios contendo diferentes soluções salinas saturadas proporcionando umidades relativas de equilíbrio de 11, 33, 43, 58, 75, 80 %. Os reservatórios foram mantidos a uma temperatura de 25 °C até atingirem a umidade de equilíbrio (14 dias). O método utilizado para apresentar os dados experimentais está representado na Equação 7 que é a representação do modelo de Guggenheim, Anderson e Boer (GAB). Na Equação 7, a_w é atividade de água ($UR / 100$), X_w e a umidade de equilíbrio (g de água / g de massa seca), m_0 é o teor de água na mono camada, C é a constante de Guggenheim a qual representa o calor de sorção na primeira camada e k é o calor de sorção nas multicamadas (BALL e LABUZA, 2000).

$$X_w = \frac{C \cdot k \cdot m_0 \cdot a_w}{[(1 - k \cdot a_w)(1 - k \cdot a_w + C \cdot k \cdot a_w)]} \quad 7$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 EXTRAÇÃO DE PLA E ANIDRIDO MALEICO DAS BLENIDAS

Conforme descrito na parte experimental, o PLA, PLA enxertado e AM livre foram quantificados gravimetricamente conjuntamente, cujas percentagens são apresentadas na Tabela 2. As amostras que não possuem anidrido maleico na composição, denotadas por ATp/PLA_{ext} e ATp/PLA_{reo} respectivamente, apresentaram alta percentagem de extração, indicando inexistência de interações entre a matriz de ATp e o PLA. Contudo, as amostras que possuem AM na composição ($ATp/PLA_{mis-ext}$, $ATp/PLA_{mis-reo}$ e $ATp/PLA_{mod-reo}$) apresentaram baixa percentagem de extração, sugerindo interações entre as cadeias macromoléculas dos componentes da blenda favorecidas pela presença do AM enxertado. A determinação da percentagem de PLA e AM de amostra de $ATp/PLA_{mod-ext}$ foi inviabilizada devido a impossibilidade de extrusão de ATp com PLA enxertado com AM obtido em extrusora.

Tabela 2: Percentagem de extração de PLA, PLA enxertado e AM contidos nas blendas de ATp/PLA obtidas por extrusão ou reometria.

Métodos	Notação	Percentagem de extração de PLA e AM
Extrusão	ATp/PLA_{ext}	95
	$ATp/PLA_{mis-ext}$	35
Reometria	ATp/PLA_{reo}	93
	$ATp/PLA_{mod-reo}$	41
	$ATp/PLA_{mis-reo}$	31

4.2 ANÁLISE SUBJETIVA

A análise subjetiva de continuidade, homogeneidade e manuseabilidade dos laminados está descrita na Tabela 3. Todos os laminados apresentaram fácil manuseio com aparentes pontos de

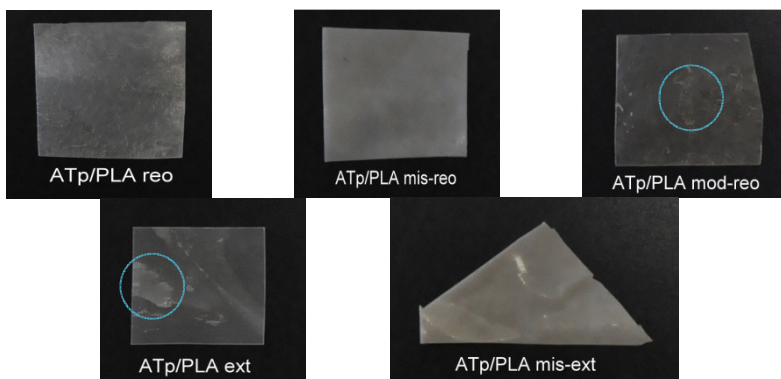
imperfeição, ou seja, propagadores de ruptura. Para os equipamentos utilizados, os laminados das blendas de ATp com PLA puro apresentaram rupturas esporádicas e alguns domínios aparentes, destacados na Figura 9.

Os laminados, em geral apresentaram-se opacos, com exceção da amostra ATp/PLA_{mod-reo} que se apresentou transparente. As amostras que foram processadas em uma única etapa (ATp/PLA_{mis-ext}, ATp/PLA_{mis-reo}) apresentaram-se pegajosas, mas com maior homogeneidade aparente, conforme ilustrado na Figura 8.

Tabela 3: Análise subjetiva dos laminados das blendas de amido termoplástico com PLA obtidas por extrusão ou reometria.

Método	Notação	Continuidade	Homogeneidade	Manuseabilidade
Extrusão	ATp/PLA _{ext}	Boa	Boa	Boa
	ATp/PLA _{mis-ext}	Excelente	Excelente	Boa
Reometria	ATp/PLA _{reo}	Boa	Boa	Boa
	ATp/PLA _{mod-reo}	Excelente	Excelente	Boa
	ATp/PLA _{mis-reo}	Excelente	Excelente	Boa

Figura 9: Fotos dos laminados de ATp/PLA obtidos por extrusão ou reometria.



4.3 QUANTIFICAÇÃO DE ANIDRIDO MALEICO

São apresentados na Tabela 4 os valores médios e desvio padrão da percentagem do enxerto de anidrido maleico na cadeia polimérica de PLA. As amostras que apresentaram uma maior percentagem de enxerto, $ATp/PLA_{mis-ext}$ e $ATp/PLA_{mis-reo}$, foram aquelas nas quais se adicionou os componentes simultaneamente. Este aumento do grau de enxerto pode estar relacionado à mudança nas interações entre os componentes do meio reacional, favorecidas pela elevada viscosidade do glicerol. O PLA modificado (enxertado com AM) no reômetro ($PLA_{mod-reo}$) apresentou uma percentagem média de enxerto de $25 \pm 4\%$, inferior às amostras discutidas acima, apesar do meio reacional conter apenas PLA, AM e iniciador. Isto pode estar relacionado à baixa interação entre o PLA e os reagentes (iniciador e anidrido maleico), reforçando a justificativa de que o enxerto foi favorecido pela presença do glicerol no meio reacional. A percentagem de enxerto de AM está condizente com os valores de PLA e do AM extraídos das blendas de ATp/PLA, ou seja, as blendas que apresentaram menor percentagem de extração de PLA e AM foram as que apresentaram maior percentagem de enxerto de anidrido maleico.

Tabela 4: Percentagem média e desvio padrão do enxerto de anidrido maleico na cadeia polimérica de PLA.

Amostra	Percentagem de enxerto (%)
PLA _{mod-reo}	25 ± 4
ATp/PLA _{mis-reo}	56 ± 3
ATp/PLA _{mis-ext}	63 ± 1

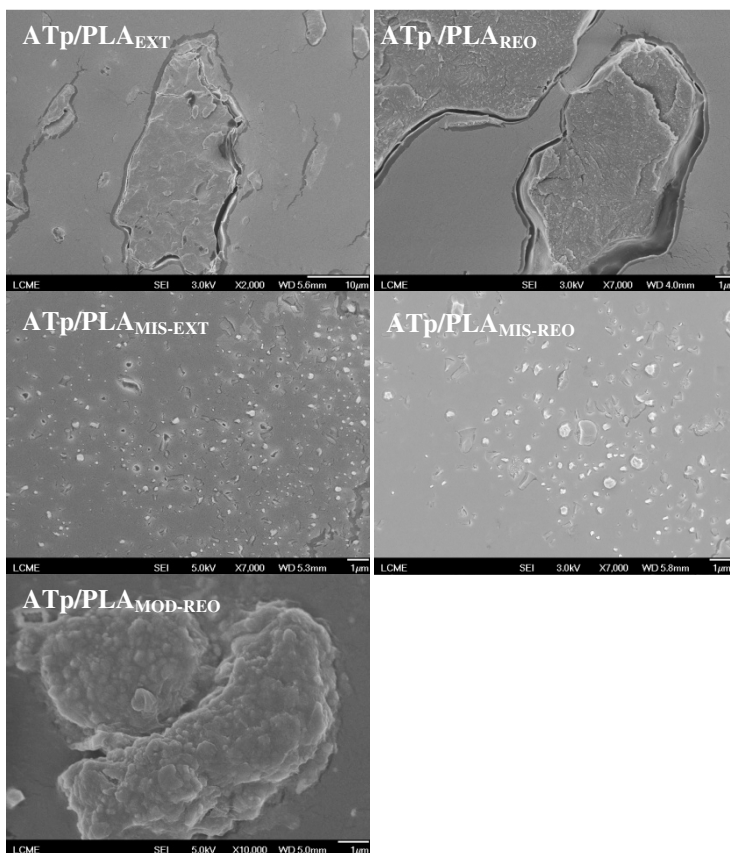
Nota: Média ± erro padrão.

4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARELURA

A Figura 10 apresenta as microscopias eletrônicas de varredura da fratura dos laminados de ATp/PLA, obtidos pelos diferentes métodos. Nas amostras de ATp/PLA_{ext} e ATp/PLA_{reo}, sem anidrido maleico, pode-se observar claramente a descontinuidade na interface dos domínios, o que caracteriza a incompatibilidade da blenda imiscível. Resultado análogo foi obtido por MÜLLER, PIRES e YAMASHITA (2012) para o mesmo sistema. As amostras que possuem anidrido maleico na composição (ATp/PLA_{mod-reo}, ATp/PLA_{mis-reo}, ATp/PLA_{mis-ext}) apresentaram adesividade na interface dos domínios, indicando uma interação entre as cadeias poliméricas do ATp com o PLA enxertado com AM, ou seja, a compatibilização da blenda polimérica, diretamente relacionado com as ligações hidrogênio entre os grupos OH presentes na glicose (unidade de repetição do amido) com as moléculas de anidrido maleico enxertadas na cadeia polimérica do PLA.

Em concordância com os resultados obtidos por HUNEALULT e LI (2007) para o mesmo sistema, ocorreu uma redução dos domínios de PLA enxertado com AM na matriz de ATp, caracterizando uma maior interação entre os componentes na interface. Essa maior interação está condizente com os dados de quantificação de enxerto de anidrido maleico, citado anteriormente, onde as misturas ATp/PLA_{mis-reo} e ATp/PLA_{mis-ext} que apresentaram os menores dimensões dos domínios de PLA na matriz de ATP correspondem as que possuíam a maior percentagem de enxerto.

Figura 10: Imagens de SEM da fratura dos laminados das blendas de ATp/PLA obtidas por extrusão ou reometria.



4.5 ANÁLISE DE MASSA MOLAR DO PLA

4.5.1 Massa molar viscosimétrica

A Tabela 5 apresenta a média e o desvio padrão da massa molar do PLA após o tratamento térmico no processo de preparação das blendas por extrusão ou reometria. A análise estatística de Tukey separa as amostra em dois grupos, processados por reometria ou extrusão. As massas molares do PLA extraído das blendas obtidas utilizando-se reômetro de torque apresentaram valores significativamente menores do que o PLA sem processamento. Por outro lado, não houve diferença

significativa nos valores para a massa molar do PLA antes e após a obtenção da blenda na extrusora.

A diminuição da massa molar do PLA utilizando o reômetro em relação à extrusora na produção das blends, está relacionado com o processo e condições de cisalhamento, considerando um maior torque exercido na amostra contida na câmara de mistura do reômetro.

Tabela 5: Média e desvio padrão da massa molar do PLA sem processamento e PLA extraído das blends ATp/PLA obtidas por extrusão ou reometria.

Método	Notação	Massa molar viscosimétrica $\times 10^{-5}$
Extrusão	ATp/PLA _{ext}	2,2 \pm 0,1 ^a
	ATp/PLA _{mis-ext}	1,8 \pm 0,1 ^a
Reometria	ATp /PLA _{reo}	1,2 \pm 0,1 ^b
	ATp/PLA _{mod-reo}	1,0 \pm 0,3 ^b
	ATp/PLA _{mis-reo}	1,1 \pm 0,4 ^b
PLA sem processamento	PLA	2,3 \pm 0,1 ^a

Nota: Média \pm erro padrão. Letras minúsculas diferentes representam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as médias pelo teste de Tukey.

4.5.2 Massa molar por cromatografia de permeação em gel

A análise de cromatografia de permeação em gel (GPC) permite, a partir de uma curva padrão de massa molar, determinar a massa molar média e a polidispersidade.

A Figura 11 apresenta os dados de altura relativa normalizada em função do tempo de eluição das amostras de PLA extraídas das blends de ATp/PLA comparadas ao PLA sem processamento. A normalização dos gráficos foi realizada adotando a altura máxima de cada cromatograma como 100 % e as demais alturas proporcionais a esse valor máximo.

Observa-se que o PLA das amostras que foram produzidas na extrusora (ATp/PLA_{ext} e ATp/PLA_{mis-ext}) apresentaram o mesmo perfil de distribuição de massa molar quando comparado ao PLA sem

processamento. Por outro lado, o PLA das blendas produzidas no reômetro (ATp/PLA_{reo}, ATp/PLA_{mis-reo} e ATp/PLA_{mod-reo}) apresentaram uma distribuição de massa molar em maiores tempos de eluição, indicando que estas amostras apresentam uma redução da massa molar em relação ao PLA sem processamento. Estas amostras, apresentaram um aumento de 28, 29 e 36 % respectivamente, de macromoléculas com menores massas molares, estimados a partir da área do cromatograma, indicando que o processamento no reômetro de torque influi na redução da massa molar do PLA.

Tabela 6: Massas molares e polidispersidade do PLA sem processamento e do PLA extraído das blendas ATp/PLA obtidas por extrusão ou reometria.

Método	Notação	Massa molar (M _w)x 10 ⁻⁴	Polidispersidade
Extrusão	ATp/PLA _{ext}	8,3	1,75
	ATp/PLA _{mis-ext}	7,2	1,73
Reometria	ATp /PLA _{reo}	5,0	2,06
	ATp/PLA _{mod-reo}	4,1	1,82
	ATp/PLA _{mis-reo}	4,9	2,00
PLA sem processamento	PLA	7,9	1,70

Nota: Média. A polidispersidade foi determinada a partir da relação entre a massa molar em peso (M_w) e a massa molar em número (M_n) obtidos por cromatografia de permeação em gel.

A Tabela 6 apresenta os valores de massa molar média em peso (M_w) e polidispersidade das amostras de PLA sem processamento e de PLA extraído das blendas de ATp/PLA obtidas na extrusora ou no reometro. Os valores foram da mesma ordem de grandeza para o PLA sem processamento nas blendas obtidas por extrusão indicando que o processo de extrusão não alterou a massa molar do PLA. Contudo, as amostras produzidas no reômetro apresentaram uma redução significativa na massa molar e um aumento na polidispersidade, indicando que existe uma maior distribuição de massas molar nas amostras.

Estes valores de massa molar média apresentados corroboram com os valores determinados por viscosimetria.

4.6 ANÁLISE DINÂMICO MECÂNICA

4.6.1 Análise reológica

A Figura 12 apresenta as curvas de módulo de armazenamento e tan delta em função da temperatura para os laminados de ATp/PLA obtidos na extrusora ou no reômetro. Em todas as curvas se observa duas transições vítreas (T_g) que estão associadas aos polímeros constituintes da blenda (ATp e PLA), sendo a primeira transição referente à matriz de ATp e a segunda ao PLA.

A partir dos valores de temperatura de transição vítrea dos componentes puros obtidos de trabalhos anteriores de (MÜLLER, PIRES e YAMASHITA, 2012) e (JONOOBI, HARUN, *et al.*, 2010) tem-se o gráfico de temperatura de transição vítrea em função da fração mássica de ATp (onde 0 e 1 correspondem ao PLA e ATp sem processamento, respectivamente), e a linha cheia corresponde aos valores da temperatura de transição vítrea calculados a partir da equação de Fox para blenda miscível. Se as blendas ATp/PLA na composição 70/30 fossem miscíveis teria uma única temperatura de transição vítrea e a partir da equação de Fox, estimada como sendo 25 °C. Os valores das temperaturas de transição vítrea dos componentes da blenda, determinados a partir das curvas de DMA, para esta composição de blenda obtidas a partir dos diferentes processos estão incluídos na Figura 13. A existência de dois valores de temperatura de transição vítrea para todas as amostras indica a imiscibilidade dos componentes da blenda. As blendas obtidas com mistura simultânea dos componentes (ATp/PLA_{mis-ext} e ATp/PLA_{mis-reo}) apresentaram valores de T_g próximos e menores do que os valores de T_g do ATp contido nas blendas preparas sem adição de anidrido maleico e obtidas em duas etapas, sugerindo diferentes graus de plasticidade.

Figura 11: Altura relativa normalizada em função do tempo de eluição das amostras de PLA extraídas das blendas de ATp/PLA onde a linha pontilhada representa cada amostra e a linha cheia em todos os gráficos representa o PLA sem processamento.

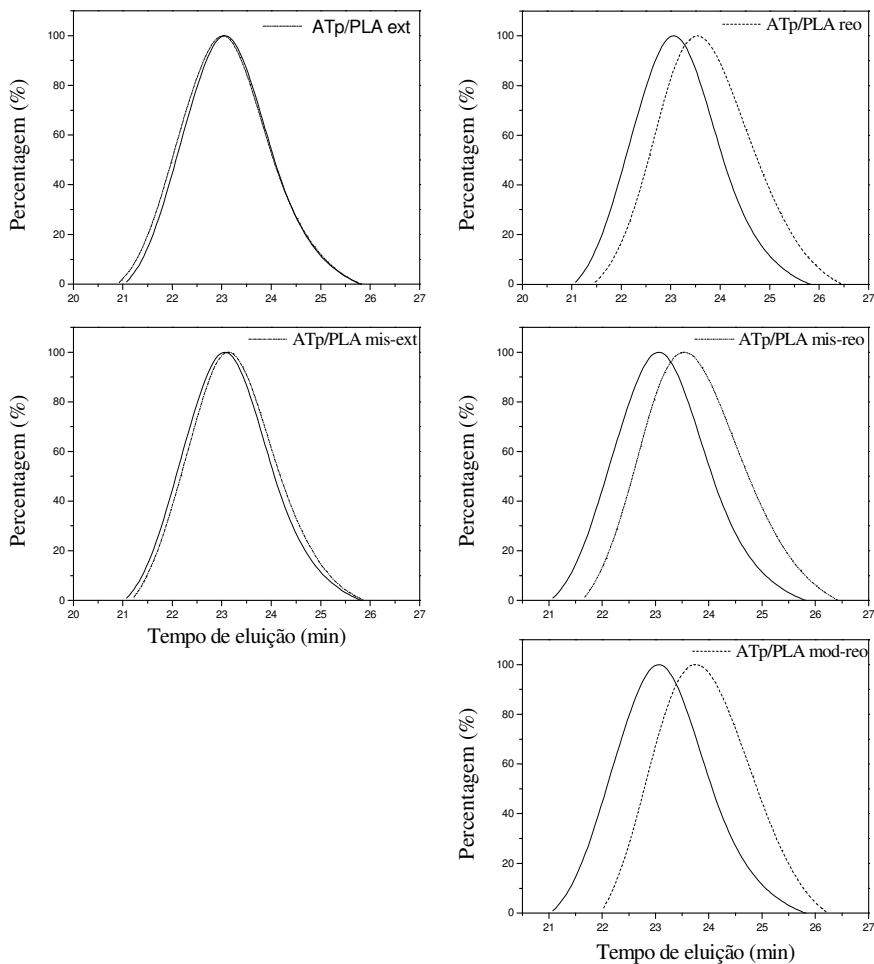


Figura 12: Curva de módulo de estocagem e tan delta em função da temperatura dos laminados das blendas de ATp/PLA obtidas por extrusão ou reometria, onde a linha cheia representa o modulo de estocagem e a linha pontilhada a tan delta.

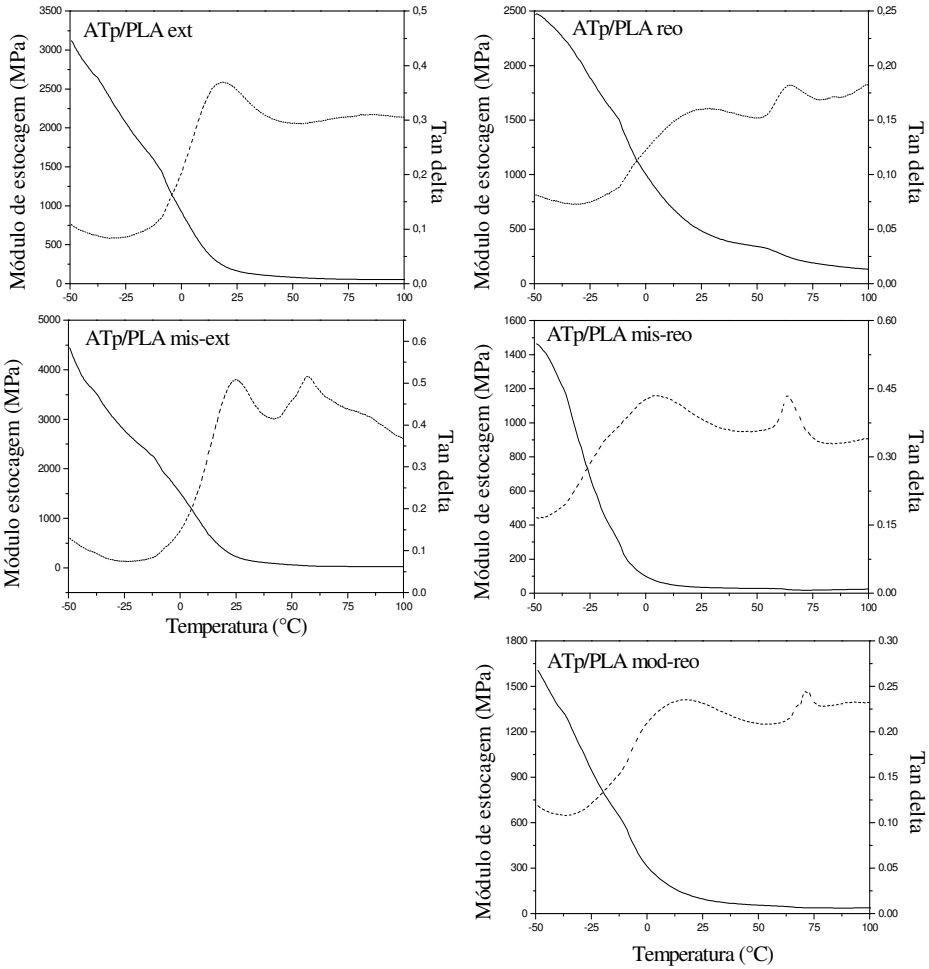
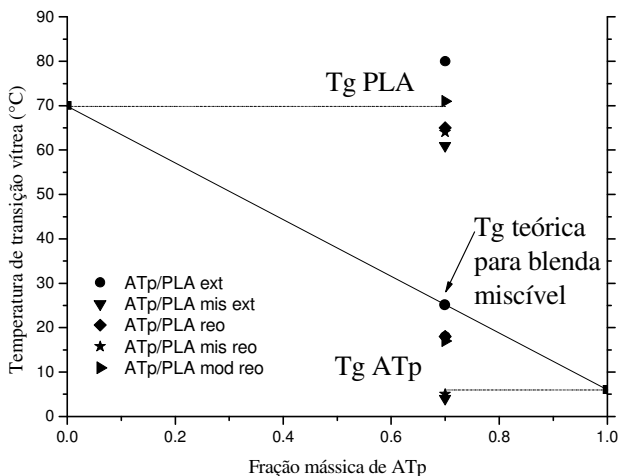


Figura 13: Gráfico da temperatura de transição vítrea em função da fração mássica de ATp para o PLA e ATp obtidos separadamente e para os componentes das blends obtidas por extrusão ou reometria.



4.6.2 Análise mecânica

A Figura 14 apresenta as curvas de tensão *versus* deformação e módulo de Young dos laminados das blends de ATp/PLA obtidos por extrusão ou reometria. O módulo de Young é uma medida relacionada com a rigidez dos polímeros, sendo mais rígido o polímero com maior módulo.

As blends sem anidrido maleico (ATp/PLA_{ext} e ATp/PLA_{reo}) apresentaram maiores módulos de Young em relação aos demais laminados, ou seja, amostras com maior rigidez. A redução da rigidez dos laminados foi diretamente relacionada com a presença de anidrido maleico. Os laminados com AM tiveram uma redução significativa no módulo de Young (Tabela 7), onde a amostra preparada na extrusora com a presença de AM (ATp/PLA_{mis-ext}) apresentou uma redução de 59 % em relação à amostra que contém PLA sem AM (ATp/PLA_{ext}). As amostras que foram preparadas no reômetro com AM (ATp/PLA_{mis-reo} e ATp/PLA_{mod-reo}) apresentaram redução de 93 e 82 %, respectivamente, no módulo de Young, quando comparada com a amostra que contém PLA sem AM obtido por reometria (ATp/PLA_{reo}).

O anidrido maleico livre e enxertado na cadeia macromolecular do PLA influencia na rigidez dos materiais, uma vez que o anidrido

maleico não enxertado atua como plastificante, diminuindo a T_g e aumentando a mobilidade das cadeias poliméricas, levando a uma redução da rigidez do laminado.

A Figura 15 apresenta as curvas de tensão *versus* deformação das amostras ATP/PLA_{mod-reo} com AM não enxertado e desta amostra após lavagem com etanol para retirada do AM que não foi enxertado na cadeia macromolecular do PLA. As curvas de tensão *versus* deformação concordam com o indicativo de que o anidrido maleico livre atua como plastificante, pois a amostra em que foi retirado o AM (não enxertado) apresentou um maior módulo de Young e uma menor deformação até a ruptura comparado com a mesma amostra sem remoção do AM livre.

Os valores dos módulos de Young (Tabela 7) estão condizentes com os valores obtidos pela quantificação de AM enxertado. As amostras que apresentaram a maior redução dos módulos de Young foram aquelas que apresentaram menor percentagem de AM não enxertado, onde a amostra ATP/PLA_{mis-reo} foi a que apresentou a maior quantidade de AM livre e, conseqüentemente, o menor módulo de Young.

A Figura 16 apresenta as curvas de tensão *versus* deformação média de três amostras de ATP/PLA obtidos por extrusão ou reometria. A presença do AM não enxertado atuando como plastificante e a diminuição da cristalinidade aumentaram a percentagem de deformação dos laminados. A amostra ATP/PLA_{mod-reo} apresentou a maior deformação em relação as demais amostras, concordando com os dados de quantificação de AM, pois foi a amostra com maior quantidade de AM não enxertado.

A tensão na ruptura das amostras produzidas simultaneamente foi menor que as demais amostras, indicando uma maior fragilidade destes laminados. A amostra ATP/PLA_{mod-reo} apresentou uma tensão na ruptura próxima à amostra ATP/PLA_{reo}, o que indica um aumento da resistência do laminado, devido a interação entre a matriz de ATP e o PLA modificado.

Figura 14: Curvas de tensão *versus* deformação e módulo de Young em triplicata dos laminados das blendas de ATP/PLA obtidas por extrusão ou reometria.

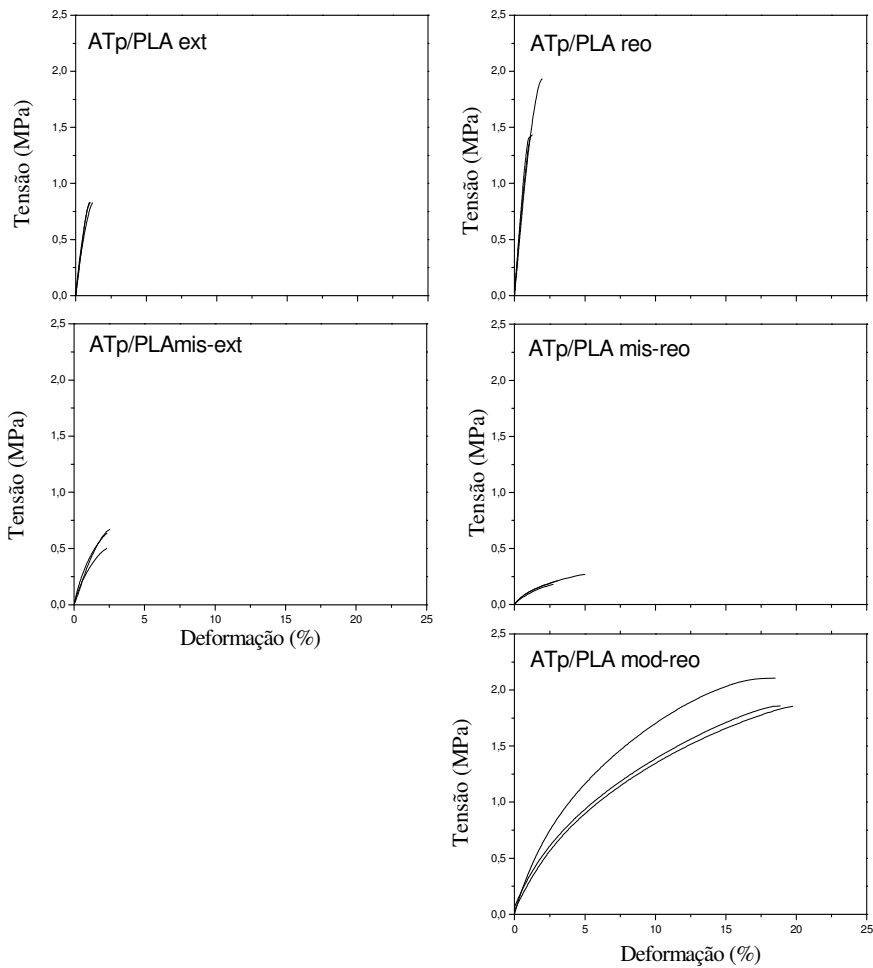


Figura 15: Curvas de tensão *versus* deformação e módulo de Young dos laminados das blendas de ATp/PLA_{mod-reo}, onde a curva A representa a amostra que contém AM não enxertado e a curva B sem AM não enxertado, produzidos no reômetro.

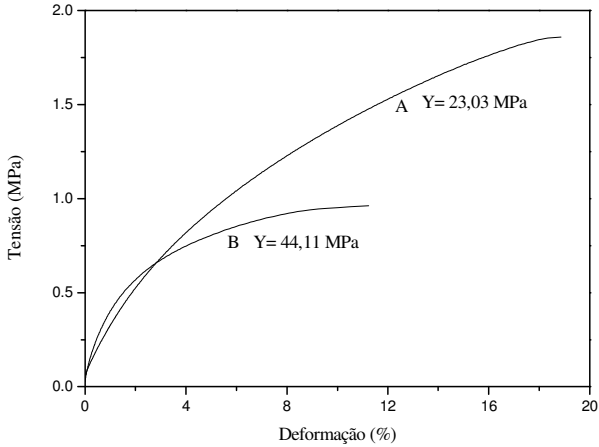


Figura 16: Curvas de tensão versus deformação média dos laminados das blendas de ATp/PLA obtidas por extrusão ou reometria.

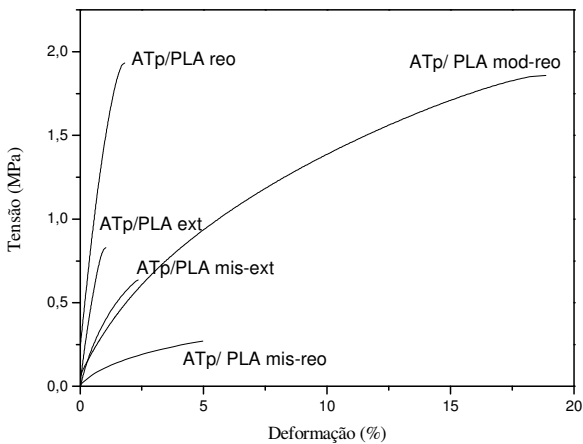


Tabela 7: Módulo de Young dos laminados de ATp/PLA obtidos por extrusão ou reometria.

Método	Notação	Módulo de Young (MPa)
Extrusão	ATp/PLA _{ext}	94 ± 10 ^c
	ATp/PLA _{mis-ext}	39 ± 4 ^b
Reometria	ATp /PLA _{reo}	143 ± 15 ^d
	ATp/PLA _{mod-reo}	26 ± 6 ^{a,b}
	ATp/PLA _{mis-reo}	11 ± 2 ^a

Nota: Média ± erro padrão. Letras minúsculas diferentes representam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as médias pelo teste de Tukey.

As propriedades mecânicas do laminado ATp/PLA_{mod-reo} indicam que este material tem uma maior aplicabilidade quando comparado aos demais laminados, pois apresentou maior deformação e tensão na ruptura próxima a máxima tensão correspondente a amostra ATp/PLA_{reo}.

4.5 PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA

Os valores de permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos laminados de ATp/PLA obtidos por extrusão ou reometria, determinados gravimetricamente, estão apresentados na Tabela 8. A magnitude dos valores está de acordo com os dados obtidos por MÜLLER, PIRES e YAMASHITA (2012), que estudaram blendas de ATp/PLA com diferentes concentrações de PLA e plastificantes.

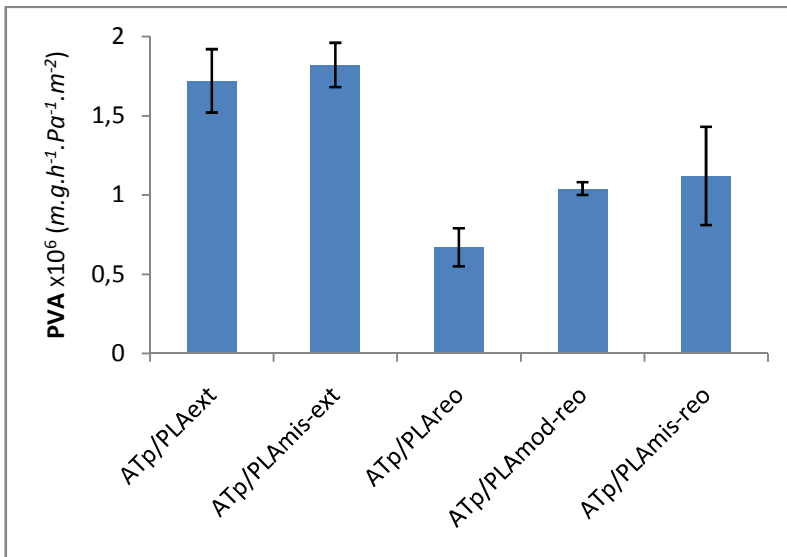
As amostras produzidas na extrusora ou no reômetro apresentaram diferenças significativas ($p < 0,05$) no que se refere à permeabilidade ao vapor de água. A diminuição da massa molar do PLA influenciou na permeabilidade ao vapor de água, pelo aumento dos grupos hidroxilas da cadeia macromolecular do PLA e aumento da dispersão dos domínios PLA na matriz de ATp, acarretando na diminuição da solubilidade de água,

Tabela 8: Dados de permeabilidade ao vapor de água dos laminados das blendas de ATp/PLA obtidas por extrusão ou reometria.

Método	Notação	PVA x 10 ⁶ (m.g.h ⁻¹ .Pa ⁻¹ .m ⁻²)
Extrusão	ATp/PLA _{ext}	1,72 ± 0,20 ^a
	ATp/PLA _{mis-ext}	1,82 ± 0,14 ^a
Reometria	ATp/PLA _{reo}	0,67 ± 0,12 ^b
	ATp/PLA _{mod-reo}	1,04 ± 0,04 ^b
	ATp/PLA _{mis-reo}	1,12 ± 0,31 ^b

Nota: Média ± erro padrão. Letras minúsculas diferentes representam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as médias pelo teste de Tukey.

Figura 17: Permeabilidade ao vapor de água dos laminados das blendas de ATp/PLA obtidas por extrusão ou reometria.



A Figura 17 apresenta um gráfico de barras da permeabilidade ao vapor de água para os diferentes laminados. Os valores de permeabilidade são da ordem de 1,5 a 2,0 x 10⁻⁶ m.g.h⁻¹.Pa⁻¹.m⁻² para as amostras obtidas por extrusão e de 0,5 a 1,3 x 10⁻⁶ m.g.h⁻¹.Pa⁻¹.m⁻² para

as amostras obtidas por reometria, sugerindo que a redução da massa molar é um dos fatores preponderantes na redução da PVA.

4.6 ISOTERMAS DE SORÇÃO DE UMIDADE

A Figura 18 apresenta as isotermas de sorção de umidade dos laminados de ATp/PLA obtidos por extrusão ou reometria, onde as linhas contínuas correspondem ao ajuste para o modelo de GAB. Os valores referentes a cada parâmetro do modelo de GAB (m_0 , k e C) são apresentados na Tabela 9.

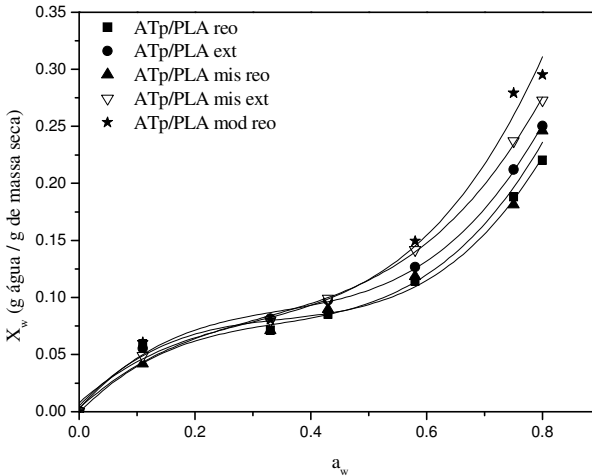
As isotermas de sorção de umidade, para todos os laminados, foram do tipo sigmoidal, comportamento característico de materiais hidrofílicos, apresentando valores de umidade de equilíbrio diferentes a partir de 50% de umidade relativa de condicionamento. Os dados apresentados na Tabela 9, contendo os valores para os parâmetros de GAB ajustados corroboram com os valores obtidos por outros autores que estudaram filmes de amido. (MÜLLER, PIRES e YAMASHITA, 2012); (MÜLLER, 2007); (MALI, SAKANAKA, *et al.*, 2005).

Os valores de m_0 apresentaram diferença significativa para as amostras obtidas por extrusão e por reometria. As amostras produzidas na extrusora (ATp/PLA_{mis-ext} e ATp/PLA_{ext}) possuem o maior teor de umidade na monocamada. Dados estes que estão condizentes com os dados de permeabilidade ao vapor de água (PVA) discutidos anteriormente, onde estas amostras apresentaram maior permeabilidade ao vapor de água.

A amostra ATp/PLA_{mis-reo} apresentou maior valor de umidade na monocamada, comparada com as demais amostras, diferenciando-se estatisticamente. Quando se compara as amostras modificadas em uma única etapa (ATp/PLA_{mis-ext} e ATp/PLA_{mis-reo}) com as amostras produzidas no mesmo equipamento, porém sem enxerto de AM (ATp/PLA_{ext} e ATp/PLA_{reo}, respectivamente), observa-se que ocorreu um aumento sistemático da umidade na monocamada das amostras sem modificação para as amostras com modificação, o qual também foi percebido na permeabilidade ao vapor de água (PVA).

O aumento da umidade de equilíbrio e da PVA nas amostras com modificação é um comportamento inesperado, pois com a compatibilização da blenda esperava-se uma diminuição da umidade de equilíbrio e PVA. O aumento dos grupos hidroxilas proporcionado pela redução da massa molar do PLA obtido por reometria, aumentando a hidroflicidade das blendas, acarreta em uma maior absorção de umidade.

Figura 18: Isotermas de sorção dos laminados das blends de ATp/PLA obtidas por extrusão e reometria ajustados pelo modelo de GAB.



Os valores do parâmetro C , associado ao calor de sorção da monocamada, não apresentaram um ajuste significativo para as isotermas de sorção apresentadas, inviabilizando uma adequada discussão.

Observou-se que os valores do parâmetro k não foram afetados significativamente pela modificação do PLA nos laminados de ATp/PLA produzidos pelos diferentes métodos, comportamento este que também foi observado por MÜLLER, PIRES e YAMASHITA (2012) e MALI, SAKANAKA, *et al.* (2005).

Tabela 9: Parâmetros do modelo de GAB ajustado às isotermas de sorção dos laminados das blendas de ATp/PLA obtidas por extrusão ou reometria.

Método	Notação	Parâmetros do modelo de GAB		
		m_0	k	C
Extrusão	ATp/PLA _{ext}	0,059 ± 0,002 ^b	0,95 ± 0,01 ^a	47
	ATp/PLA _{mis-ext}	0,064 ± 0,003 ^b	0,97 ± 0,02 ^{ab}	90
Reometria	ATp /PLA _{reo}	0,049 ± 0,002 ^a	0,97 ± 0,02 ^{ab}	4825
	ATp/PLA _{mod-reo}	0,048 ± 0,001 ^a	1,01 ± 0,01 ^b	122
	ATp/PLA _{mis-reo}	0,070 ± 0,001 ^c	0,96 ± 0,01 ^{ab}	20

Notas: m_0 , k e C - parâmetros do modelo de GAB sendo m_0 dado em g água/g sólido seco. Coeficiente de determinação (R^2) > 0,99 para todos os ajustes.

Letras minúsculas diferentes representam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as médias pelo teste de Tukey.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

De acordo com os valores de permeabilidade ao vapor de água e isothermas de sorção de umidade, os laminados de ATP/PLA produzidos no reômetro apresentaram melhores propriedades de barreira ao vapor de água e redução da absorção de água na mono camada quando comparados aos laminados produzidos na extrusora.

Para as propriedades de tração, as amostras que continham AM em sua composição, tanto na extrusora quanto no reômetro, apresentaram maior deformação comparadas com as amostras sem AM. Este fenômeno associa-se à presença de AM que não reagiu na blenda atuando como plastificante o que aumenta a flexibilidade da blenda. No entanto a amostra ATP/PLA_{mod-reo} foi a que conseguiu conciliar um aumento na deformação mantendo uma alta tensão na ruptura.

A morfologia dos laminados de ATP/PLA foi alterada com a adição de AM, onde as amostras ATP/PLA_{mis-ext} e ATP/PLA_{mis-reo}, que foram obtidas simultaneamente, apresentaram os menores tamanhos nos domínios de PLA na matriz de ATP indicando uma maior compatibilização na blenda. A amostra ATP/PLA_{mod-reo} apresentou uma continuidade na interface entre a matriz de ATP com o PLA modificado indicando uma interação interfacial entre os polímeros.

O anidrido maleico apresentou dois comportamentos distintos, quando enxertado à cadeia polimérica de PLA o AM atua como um agente compatibilizante melhorando a interação interfacial entre a matriz de ATP e os domínios de PLA e quando está disperso na blenda o AM atua como um plastificante diminuindo o módulo de Young e aumentando a deformação até a ruptura.

A utilização do reômetro na produção das blendas afetou significativamente a massa molar do PLA, o que promove uma degradação do polímero, que pode estar diretamente relacionado com a diminuição da permeabilidade ao vapor de água destas amostras.

Pelos dados apresentados, o método que mais se destacou foi o reômetro de torque, sendo a amostra ATP/PLA_{mod-reo} a que conciliou uma melhora significativa nas propriedades de tração, reológica, permeabilidade ao vapor de água e morfológica comparadas as demais amostras, possibilitando a utilização este material como bandejas.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para complementar o trabalho desenvolvido, seria interessante explorar alguns pontos como:

- Avaliar a biodegradabilidade da blenda após o enxerto de AM na cadeia polimérica de PLA;
- Estudar a modificação química do amido para posterior blenda com PLA (com e sem modificação) e comparar com blends de amido industrialmente modificado com PLA (com e sem modificação);
- Fazer medidas de ângulo de contato para verificar a hidrofobicidade dos laminados de ATp/PLA com e sem modificação e nos diferentes métodos de produção.

REFERÊNCIAS

- AGRAWAL, A. et al. Constrained nonlinear optimization for solubility parameters of poly(lactic acid) and poly(glycolic acid)—validation and comparison. **Polymer**, Kanpur, 45, 2 Novembro 2004. 8603-8612.
- AVEROUS, L.; BOQUILLON, N. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. **Carbohydrate Polymers**, Strasbourg, 56, 21 Abril 2004. 111-122.
- BALL, L. N.; LABUZA, T. P. **Moisture Sorption: Practical aspects of isotherm measurement and use**. 2ª edição. ed. [S.l.]: American Association of Cereal Chemists (AACC) Press, 2000. 123 p.
- BOLAY, N. L. et al. How to combine a hydrophobic matrix and a hydrophilic filler without adding a compatibilizer - co-grinding enhance use properties of renewable PLA-starch composites. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, Toulouse, 56, 2012. 1-9.
- CADAR, O. et al. Biodegradation behaviour of poly(lactic acid) and (lactic acid-ethylene glycol-malonic or succinic acid) copolymers under controlled composting conditions in a laboratory test system. **Polymer Degradation and Stability**, Cluj-Napoca, 97, 2012. 354-357.
- CANCHÉ-ESCAMILLA, G. et al. Mechanical properties and biodegradation of thermoplastic starches obtained from grafted starches with acrylics. **Carbohydrate Polymers**, Merida, 86, 24 Junho 2011. 1501-1508.
- CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos materiais**. 2ª Edição. ed. São Paulo: Artliber, 2006.
- CARLSON, D. et al. Maleation of polylactide (PLA) by reactive extrusion. **Journal of Applied Polymer Science**, Mons, 72, 17 Agosto 1998. 477-485.
- CERCLÉ, C.; SARAZIN, P.; FAVIS, B. D. High performance polyethylene/thermoplastic starch blends through controlled emulsification phenomena. **Carbohydrate Polymers**, Montréal, 92, 2013. 138-148.
- CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradable polymers. **Progress in Polymers Science**, Delhi, 23, 1998. 1273-1335.
- CORRADINI, E. et al. **Amido termoplástico**. 1ª Edição. ed. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agrapecuária, 2007. ISBN ISSN 1518-7179.

GARCÍA, N. L. et al. Biodegradable materials from grafting of modified PLA onto starch nanocrystals. **Polymer Degradation and Stability**, Buenos Aires, 97, 28 Março 2012. 2021-2026.

GARLOTTA, D. A literature review of poly(lactic acid). **Journal of Polymers and the Environment**, Peoria, 9, Abril 2001. 63-84.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. L. Water and glicerol as plasticizer affect mechanical and water barrier properties of an edible wheat gluten film. **Journal of Food Science**, 58, 1993. 206-211.

HAN, J. H. **Innovations in food packaging**. [S.l.]: Elsevier Science and Technology Books, 2005. ISBN 0123116325.

HASSOUNA, F. et al. New development on plasticized poly(lactide): Chemical grafting of citrate on PLA by reactive extrusion. **European Polymer Journal**, Esch-sur-Alzette, 48, 13 Dezembro 2011. 404-415.

HUNEAULT, M. A.; LI, H. Morphology and properties of compatibilized poly(lactic/thermoplastic starch blends. **Polymers**, Quebec, 48, 2007. 270-280.
HUNEAULT, M. A.; LI, H. Preparation and properties of extruded thermoplastic starch/polymer blends. **Journal of Applied Polymer Science**, Sherbrooke, 126, 2012. 96-108.

JIAO, L. et al. Miscibility, crystallization and mechanical properties of biodegradable blends of poly(l-lactic acid) and poly(butylene succinate-b-ethylene succinate) multiblock copolymer. **Thermochemica Acta**, Chengdu, 539, 29 Março 2012. 16-22.

JONOBI, M. et al. Mechanical properties of cellulose nanofiber (CNF) reinforced polylactic acid (PLA) prepared by twin screw extrusion. **Composites Science and Technology**, Malasia, 70, 27 Julho 2010. 1742-1747.

LANZHOU, R. et al. Crystallization kinetics of virgin and processed poly(lactic acid). **Polymer Degradation and Stability**, Fisciano, 95, 21 Maio 2010. 1148-1159.

LI, H.; HUNEAULT, A. Comparison of sorbitol and glycerol as plasticizers for thermoplastic starch in TPS/PLA blends. **Journal of Applied Polymer Science**, Quebec, 119, 1 Setembro 2010. 2439-2448.

LIU, H. et al. Thermal processing of starch-based polymers. **Progress in Polymers Science**, Guangzhou, 34, 16 Julho 2009. 1348-1368.

- LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. **Caracterização de polímeros**. 1ª Edição. ed. Rio de Janeiro: e-papers, 2001.
- MALI, S. **Produção, caracterização e aplicação de filmes plásticos biodegradáveis a base de amido de cará**. Universidade Estadual de Londrina. Londrina, p. 150. 2002.
- MALI, S. et al. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. **Carbohydrate Polymers**, Londrina, 7 Abril 2005. 283-289.
- MATERIALS, A. S. F. T. A. Standard test method for water vapor transmission of materials. **ASTM E96-02**, Philadelphia, 2000.
- MÜLLER, C. M. O. **Estudo dos processos de transferência de massa e propriedades mecânicas de biofilmes de amido de mandioca reforçados com fibras de celulose**. Universidade Estadual de Londrina. Londrina, p. 190. 2007.
- MÜLLER, C. M. O.; PIRES, A. T. N.; YAMASHITA, F. Characterization of thermoplastic starch/poly(lactic acid) blends obtained by extrusion and thermopressing. **Journal of Brazilian Chemistry Society**, Florianópolis, 23, 2012. 426-434.
- MÜLLER, C. M. O.; YAMASHITA, F.; LAURINDO, J. B. Evaluation of the effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. **Carbohydrate Polymers**, Londrina, 72, 2008. 82-87.
- PATI, S. et al. Biodegradable poly-lactic acid package for the storage of carbonic maceration wine. **LWT - Food Science and Technology**, Foggia, 43, 17 Junho 2010. 1573-1579.
- QIN, L. et al. Mechanical and thermal properties of poly(lactic acid) composites with rice straw fiber modified by poly(butyl acrylate). **Chemical Engineering Journal**, Lanzhou, 166, 2011. 772-778.
- RAY, S. S.; BOUSMINA, M. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21 st century materials world. **Progress in Materials Science**. Quebec, 50, 19 Maio 2005. 962-1079.
- RODRIGUEZ-GONZALEZ, F. J.; RAMSAY, B. A.; FAVIS, B. D. Rheological and thermal properties of thermoplastic starch with high glycerol content. **Carbohydrate Polymers**, Montreal, 58, 11 Setembro 2004. 139-147.

RZAYEV, Z. M. O. Graft copolymers of maleic anhydride and its isostructural analogues: high performance engineering materials. **International Review of Chemical Engineering**, Ankara, 3, Março 2011. 153-215.

SARAZIN, P. et al. Binary and ternary blends of polylactide, polycaprolactone and thermoplastic starch. **Polymer**, Quebec, 49, 2008. 599-609.

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

TAJUDDIN, S. et al. Rheological properties of thermoplastic starch studied by multipass rheometer. **Carbohydrate Polymers**, Santa Lucia, 83, 8 Setembro 2011. 914-919.

TEIXEIRA, E. D. M. et al. Properties of thermoplastic starch from cassava bagasse and cassava starch and their blends with poly (lactic acid). **Industrial Crops and Products**, São Carlos, 32, 5 Janeiro 2012. 61-68.

VROMAN, I.; TIGHZERT, L. Biodegradable polymers. **Materials**, Reims, 2, 2009. 307-344.

WANG, H.; SUN, X.; SEIB, P. Strengthening blends of poly(lactic acid) and starch with methylenediphenyl diisocyanate. **Journal of Applied Polymer Science**, 82, 2001. 1761-1767.

WANG, N. et al. Influence of formamide and water on the properties of thermoplastic starch/poly(lactic acid) blends. **Carbohydrate Polymers**, Tianjin, 71, 24 Maio 2008. 109-118.

WEBER, C. J. **Biobased packaging materials**. Rolighedsvej: A European Concerned Action, 2000. ISBN 87-90504-07-0.

WOOTTHIKANOKKHAN, J. et al. Effect of blending conditions on mechanical, thermal, and rheological properties of plasticized poly(lactic acid)/maleated thermoplastic starch blends. **Journal of Applied Polymer Science**, Bangkok, 124, 11 Outubro 2011. 1012-1019.

WOOTTHIKANOKKHAN, J. et al. Preparation of modified starch-grafted poly(lactic acid) and a study on compatibilizing efficacy of the copolymers in poly(lactic acid)/thermoplastic starch blends. **Journal of Applied Polymer Science**, Bangkok, 126, 25 Abril 2012. E388-E395.

YOKESAHACHART, C.; YOKSAN, R. Effect of amphiphilic molecules on characteristics and tensile properties of thermoplastic starch and its blends with poly(lactic acid). **Carbohydrate Polymers**, Bangkok, 83, 2011. 22-31.

YU, J.; GAO, J.; LIN, T. Biodegradable thermoplastic starch. **Journal of Applied Polymers Science**, Tianjin, 62, 23 Maio 1996. 1491-1494.

YU, L.; DEAN, K.; LI, L. Polymer blends and composites from renewable resources. **Progress in Polymer Science**, Melbourne, 31, 2006. 576-602.

ZENG, J.-B. et al. Bio-based blends of starch and poly(butylene succinate) with improved miscibility, mechanical properties, and reduced water absorption. **Carbohydrate Polymers**, Chengdu, 83, 2011. 762-768.

ZHANG, Y.-R. et al. Influence of oxidized starch on the properties of thermoplastic starch. **Carbohydrate Polymers**, Chengdu, 96, 29 Março 2013. 358-364.