

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
ALIMENTOS**

Nadya Virginia Lima Peixoto Maia

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BLENDA
POLIMÉRICAS COM POLI(3-HIDROXIBUTIRATO)) (PHB) E
AMIDO DE MILHO PARA PRODUÇÃO DE PLÁSTICO
BIODEGRADÁVEL**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de mestre em Engenharia de Alimentos.

Orientador: Prof^ª. Dr.^a. Gláucia M. F. Aragão
Coorientador: Dr.^a. Maria do Socorro R. Bastos

Florianópolis, SC
2016

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

Maia, Nadya Virginia Lima
PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BLENDS POLIMÉRICAS COM
POLI(3-HIDROXIBUTIRATO) (PHB) E AMIDO DE MILHO PARA
PRODUÇÃO DE PLÁSTICO BIODEGRADÁVEL / Nadya Virginia Lima
Maia ; orientadora, Gláucia Maria Falcão de Aragão ;
coorientadora, Maria do Socorro Rocha Bastos . -
Florianópolis, SC, 2016.
128 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação
Multidisciplinar em Saúde.

Inclui referências

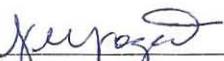
1. Saúde. 2. Blands Polimérica. 3. Polímeros
Biodegradáveis. 4. PHB. 5. Amido Termoplástico. I. Falcão
de Aragão , Gláucia Maria. II. Rocha Bastos , Maria do
Socorro . III. Universidade Federal de Santa Catarina.
Programa de Pós-Graduação Multidisciplinar em Saúde. IV.
Título.

**“TÍTULO DO TRABALHO: PRODUÇÃO E
CARACTERIZAÇÃO DE BLENDA POLIMÉRICAS
COM POLI(3-HIDROXIBUTIRATO) (PHB) E AMIDO DE
MILHO PARA PRODUÇÃO DE PLÁSTICO
BIODEGRADÁVEL”**

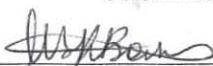
Por

Nadya Virginia Lima Peixoto Maia

Dissertação julgada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Alimentos**, área de Concentração de **Desenvolvimento de Processos da Indústria de Alimentos**, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.



Prof.ª. Dra. Gláucia Maria Falcão de Aragão
Orientadora



Dra. Maria do Socorro Rocha Bastos
Coorientadora

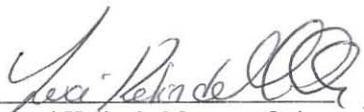


Prof. Dr. Marco Di Luccio
Coordenador

Banca Examinadora:



Dra. Maria do Socorro Rocha Bastos



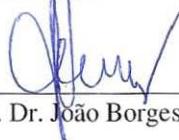
Dra. Luci Kélin de Menezes Quines



Dra. Marília Albuquerque Oliveira



Prof. Dr. Willibaldo Schmidell
Netto



Prof. Dr. João Borges Laurindo

Florianópolis, 4 de julho de 2016.

Dedico esta dissertação aos:

Meus pais e familiares

Pelas orações, pelo amor, compreensão, apoio e confiança.

Meu esposo

Pelo incentivo, pelo amor e paciência de suportar minha ausência em
muitos momentos.

Ao Laboratório de Embalagens e Biomassa da Embrapa

Pelo acolhimento e ajuda de todos, com o aprendizado,
companheirismo, o abraço de amizade, as festas de comemoração,
paciência e carinho.

Aos meus mestres (Professores)

Que já passaram na minha vida,
plantando a semente do conhecimento
em mim.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que é o dono de toda ciência e sabedoria. Sem ele, nada seria possível. Obrigado, senhor, por ter me mostrado o caminho até aqui, sem me deixar desistir.

À minha família, que me incentivou e fez chegar até aqui. Obrigado, meu Pai Carlos Henrique, minha mãe Maria Cícera, meu irmão Maia Neto, meu sobrinho Gabriel Henrique, minhas avós Elia e Edite e ao meu esposo querido Paulino Mourão. Obrigado a todos pelas orações.

À Dra. Maria do Socorro Rocha Bastos, “minha chefe”, que me acolheu na Embrapa. Obrigada, pelas conversas, incentivo, ensinamentos, amizade, por me conduzir ao crescimento e por torcer tanto por mim. Sou muito grata por tudo, tenho orgulho de você.

À minha Orientadora Dra. Gláucia Maria Falcão de Aragão que acreditou em mim para conduzir um trabalho tão importante. Obrigado pelo incentivo, pelo apoio para chegar até aqui.

Dra. Roselayne, pela paciência e incentivo, pelos conselhos e a amizade.

Dra. Selene, por me receber tão bem como membro do laboratório de Embalagens e por suas palavras de amizade.

Ao Dr. Men de Sá, pesquisador da Embrapa, pelo apoio no laboratório de Biomassa, sem este recurso, este trabalho não seria possível; e pelo incentivo para não desistir.

À Yana Luck Nunes, por ter me ajudado tanto, com sua participação, opinião que foram muito válidas durante a execução deste trabalho.

À Dra. Marília de Albuquerque Oliveira, que deixava de fazer os seus trabalhos para me ajudar. Obrigada, amiga, pelo ensinamento e dedicação a mim.

À Dra. Arcelina, pela sua “super” amizade e ajuda com seus ensinamentos e teorias de química.

À minha amiga irmã de coração, Dayse, pelos conselhos e palavras tão importantes: - vai dar certo! Amo você, irmã.

À minha amiga Giordana, você foi um presente de Deus, obrigada pelo apoio e amizade, nunca vou esquecer.

À minha amiga Pollyanna, (Uai! Assim ela sempre fala), obrigada pelas conversas, pela companhia nos dias frios de Floripa. Os ensinamentos vão ficar para sempre.

À Embrapa, pela estrutura de laboratórios e recursos, que me permitiu realizar todo experimento da melhor forma possível.

Ao meu laboratório de embalagens onde construí muitos amigos, e ganhei uma família: Andressa, Williara, Kelvi, Emanuela, Gabizinha, Delane, Talita, Marilhinha, Guabiraba, Luana, Marília Alves, Wiliam, Rogênio, Ruan, Aires, Lívia e Jéssica.

Ao laboratório de controle de qualidade da UFC, obrigada professor José Maria e toda equipe que me recebeu com carinho, apoio e confiança.

Aos meus amigos da UFSC, na qual tive o prazer em conhecê-los e conviver com eles, obrigada. Foram momentos felizes, aprendi muito com vocês: Polyana, Giordana, Juliana Ribeiro, Thatiana, Pamela, Natielli, Cristiana, Paloma, Juliana Dias, Francine, Jaime, Wantie, Romaildo e Mirela.

“Agir com sabedoria assegura o sucesso.”
(Eclesiastes 10:10)

RESUMO

O poli (3-hidroxibutirato) (PHB) é um poliéster natural e biodegradável, produzido por cultura bacteriana, sendo considerado um atrativo substituto parcial para os polímeros petroquímicos. A produção de blendas de PHB e amido de milho termoplástico (TPS) pode ser importante na elaboração de novos materiais poliméricos, com propriedades melhoradas, em relação às propriedades do PHB puro que é muito rígido ou para a produção de materiais que sejam biocompatíveis e biodegradáveis. O presente trabalho teve por objetivo estudar a produção de blendas de amido de milho e poli (3-hidroxibutirato) (PHB), para melhoria de propriedades mecânicas e características de processabilidade do biopolímero. Foi possível desenvolver formulações para obtenção de amido de milho plastificado (TPS), pela adição dos plastificantes glicerol e água. A concentração dos plastificantes foi definida através de um planejamento experimental do tipo Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), com base nas propriedades mecânicas do TPS obtido. A plastificação do TPS e das blendas foi realizada em um misturador intensivo do tipo reômetro de torque (Haake) e os parâmetros de processos utilizados foram 160°C, 10min e 60rpm. Uma vez definida a melhor formulação para o TPS, este foi utilizado na formulação das blendas com 25, 50 e 75% de PHB. Nas mesmas proporções, o TPS foi substituído em blendas com PHB, utilizando-se pré-mistura de amido, que é o amido com plastificantes que não passou pelo tratamento no reômetro. As blendas e os materiais puros (PHB e amido) foram analisados por análise termogravimétrica (TGA). As blendas revelaram dois estágios de perda de massa e também demonstraram que a estabilidade térmica e a perda de massa estão diretamente relacionadas com a quantidade de amido ou TPS envolvido na mistura. As curvas de DSC foram similares entre as blendas, apresentando dois eventos endotérmicos, sendo o primeiro relacionado à saída de água e glicerol e o segundo à fusão do PHB. Os resultados de FTIR indicam que não existiram interações intermoleculares entre os dois polímeros, pois não houve nenhuma mudança nos picos de absorção do PHB ou amido nas misturas estudadas, o que sugere que o PHB e amido são imiscíveis. A divisão de fases entre as blendas, bem como as propriedades morfológicas, foram observadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), comprovando que são imiscíveis. Os ensaios mecânicos de tração mostraram que o TPS sofreu um maior valor de deformação e, conseqüentemente, as formulações com maior quantidade de TPS e/ou amido apresentaram um alongamento na ruptura

maior entre as blendas, havendo uma baixa resistência à tração e menor módulo de Young, tornando-se um material mais flexível em relação ao PHB puro. Assim, conclui-se que as blendas de PHB com amido de milho e/ou TPS têm o potencial de oferecer uma alternativa de baixo custo para a produção de materiais plásticos. Estudos posteriores, portanto, são necessários para melhorarem as características de fragilidade dessa mistura.

Palavras-chave: Poli(3-hidroxi-butirato), Amido termoplástico, Blendas.

ABSTRACT

The poly (3-hydroxybutyrate) (PHB) is a natural, biodegradable polyester produced by bacterial culture, and is being considered as an attractive replacement for petrochemical polymers. The production of a mixture of PHB and thermoplastic corn starch (TPS) can be valuable as new polymeric materials, that presents better properties than the PHB alone, that is too hard, or for the production of biocompatible or biodegradable material. This study aimed to evaluate the properties of a blend made with corn starch and poly(3-hydroxybutyrate) (PHB), to improve the mechanic and processing properties of the biopolymer. The optimal formulations of TPS and plasticizer (glycerol and water), was obtained with a Rotational Central Composite experimental design, considering the mechanic properties of the obtained TPS. The blend mixture/plasticizer was made with a rheometer like mixer (Haake) and the processing parameters were 160 °C, 10 min and 60 rpm. The optimal formulation of TPS and plasticizer was used in the blend with PHB in 25, 50 and 75%. With the same proportions, TPS was used in blends with PHB, where the TPS was mixed with plasticizers without using the rheometer. Thermogravimetric analysis (TGA) of the blends showed two mass loss levels and also showed that the thermal stability and the mass loss are directly related to the amount of starch or TPS in the mixture. The DSC curves were similar among the blends, showing two endothermic events being the first related to the water and glycerol and second related to the PHB melting. The FTIR results indicates that there are no intermolecular interactions between the two polymers, because there is no change in the absorption peaks of PHB or starch in the studied mixtures, which suggests that the PHB and starch are immiscible. The phase boundary among blends, as well as morphological properties were observed by scanning electron microscopy, proving that they are immiscible. The tensile test showed greater deformation for TPS, and consequently the formulation with higher amount of TPS had higher stretch when breaking, then a low tensile strength and lower modulus of Young, being more flexible compared to the PHB alone. In conclusion, the PHB and TPS blend is potentially a low cost alternative in the production of plastic materials, however, more

intensive study is needed to improve brittleness characteristics of the mixture.

Keywords: Poly (3-hydroxybutyrate), thermoplastic starch, Blends.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fontes naturais dos polímeros biodegradáveis usados em filmes para embalagens e materiais compósitos.	25
Figura 2 – Estrutura geral dos poli-hidroxialcanoatos e alguns membros representativos.	29
Figura 3 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) de colônia de <i>Rastonia eutropha</i> contendo 90% de seu organismo preenchido por PHB. ...	30
Figura 4 – Degradação de frascos de P (3HB-co-3HV) Biopol® em lodo ativado.	33
Figura 5. Representação esquemática das estruturas químicas e físicas do amido, (a) amilose e (b) amilopectina.	37
Figura 6 – (A) Classificação das cadeias da amilopectina em tipo A, B e C. (B) Estrutura da amilopectina formando as regiões amorfas e cristalinas no grânulo de amido. (C) Modelo da estrutura interna do grânulo de amido com a visualização dos anéis de crescimento e centro ou hilum.	37
Figura 7 - Processo de transição da estrutura dos grãos de amido envolvendo o processo de gelatinização (plastificação) e retrogradação.	40
Figura 8 – Vista transversal da câmara onde a mistura é realizada e os rotores usados.	46
Figura 9 – Variação de torque (M) <i>versus</i> tempo (T) para um polímero ao longo de uma mistura no reômetro de torque.	48
Figura 10 – Superfície de resposta que representa a influência da adição de diferentes concentrações de glicerol e água sobre o valor da resistência à tração do TPS.	62
Figura 11 – Superfície de resposta que representa a influência da adição de diferentes concentrações de glicerol e água sobre o valor do módulo de Young.	64
Figura 12 – Superfície de resposta que representa a influência da adição de diferentes concentrações de glicerol e água sobre o valor do alongamento na ruptura.	66
Figura 13 – Curvas de DSC para o PHB	69
Figura 14- (a) e (b), curvas de DSC para as amostra de TPS, PHB e blendas (PHB/amido e PHB/TPS).	71
Figura 15 – Curvas de TG e DTG para os materiais de partida PHB pó e amido de milho em pó.	73
Figura 16- Curvas de TG e DTG para o PHB pó e PHB processado.	76
Figura 17- Curvas de TG e DTG para amido de milho e TPS.	77
Figura 18- (a) e (b), Curvas de TG e DTG para as blendas de PHB/amido e PHB/TPS.	79
Figura 19 – Microscopia eletrônica de varredura do amido de milho com ampliações de 667x (a) e 1330x (b).	81
Figura 20 – Microscopia eletrônica de varredura do PHB pó, com ampliações de 667x, 1330x e 2670x.	81

Figura 21 – Microscopia eletrônica de varredura do TPS, com ampliações de 667x (a) e 2000x (b).	83
Figura 22 – Microscopia eletrônica de varredura do PHB processado com aumento de 1330x (a) e 2670x (b).	84
Figura 23 – Micrografia das blendas de 25PHB(a), 50PHB(b), 75PHB(c), e 100PHB (d) e 100TPS (e), com aumento de 1330x.	85
Figura 24 – Micrografia das blendas de 25PHB/TPS(a), 50PHB/TPS(b), 75PHB/TPS(c), 100PHB (d) e 100TPS (e). Com aumento de 1330x.	86
Figura 25 – Difratoograma de Raio-x do amido de milho em pó (a) e amido termoplástico (TPS) (b).	90
Figura 26 – Difratoograma de Raio-x do PHB pó (a) e PHB processado (b).	92
Figura 27 – Difratoograma de Raio-x do PHB/amido (a) e PHB/TPS (b).	94
Figura 28 - Espectro da região de infravermelho do amido em pó e TPS	96
Figura 29 – Espectro da região de infravermelho do PHB processado e PHB pó	98
Figura 30 – Espectro da região de infravermelho na região de 4000 a 500cm ⁻¹ das blenda PHB/amido (a) e PHB pó (b).	99
Figura 31 - Gráficos representativos da resistência à tração (MPa) (a), módulo de Young (MPa) (b) e alongação na ruptura (%) (c), em função do teor de PHB (%) para amostras de TPS e blendas PHB/amido.	101
Figura 32 - Gráficos representativos da resistência à tração (MPa) (a), módulo de Young (MPa) (b) e alongação na ruptura (%) (c), em função do teor de PHB (%) para amostras de TPS e blendas PHB/TPS.	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades térmicas e mecânicas dos polímeros.....	32
Tabela 2 – Níveis codificados e reais utilizados no DCCR para otimização das concentrações de glicerol e água para obtenção da resposta analítica.	51
Tabela 3 – Quadro de ensaios aplicados no planejamento composto central rotacional.	52
Tabela 4 - Parâmetros para injeção das amostras de TPS	53
Tabela 5 – Primeira composição de mistura para formulação das blendas PHB/amido.	55
Tabela 6 – Segunda composição de Mistura para formulação das blendas de PHB/TPS	55
Tabela 7 - condições para injeção das blendas PHB/amido e PHB/TPS.....	56
Tabela 8 – Efeitos e interações da adição de glicerol e água sobre a resistência à tração do TPS de acordo com o DCCR.....	61
Tabela 9 - Efeitos e interações da adição de glicerol e água sobre o módulo de Young do TPS, de acordo com o DCCR.	63
Tabela 10 - Efeitos e interações da adição de glicerol e água sobre o alongamento na ruptura do TPS, de acordo com o DCCR.....	65

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
DR-X	Difração de Raio-X
μm	Micrômetro
RPM	Rotação por Minuto
TGA	Termogravimetria
DSC	Calorimetria Diferencial Exploratória
PHB	Poli (3-hidroxi butirato)
PHA	Polialcanoato
P(4HB)	Poli (4-hidroxi utirato)
P(3HB-co-3HV)	Poli (3-hixroxi butirato- <i>co</i> -3-hidroxi alerato)
TPS	Amido Termoplástico
DCCR	Delineamento composto central rotacional
ASTM	Sociedade Americana para Testes e Materiais
DTG	Termogravimetria Derivada
PP	Polipropileno
PVC	Poli (cloreto de vinila)
PS	Poliestireno
PE	Polietileno
ICI	<i>Imperial Chemical Industries</i>
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
PLA	Poli (ácido Láctico)
E	Módulo elasticidade
σ	Resistência à tração
ϵ	Elongação na Ruptura
UV	Radiação Ultravioleta
T _c	Temperatura de Cristalização
T _m	Temperatura de Fusão
T _g	Temperatura de Transição Vítre
ΔH_m	Entalpia de Fusão
X _c	Grau de Cristalinidade
2θ	Ângulo de Difração
100PHB	Poli (3hidroxi butirato) na proporção 100:0 de amido
100TPS	Amido Termoplástico na proporção 100:0 de PHB
25PHB	Blenda de PHB /amido de milho em pó com adição de plastificantes na proporção 25:75

50PHB	Blenda de PHB /amido de milho em pó com adição de plastificantes na proporção 50:50
75PHB	Blenda de PHB /amido de milho em pó com adição de plastificantes na proporção 75:25
25PHB/TPS	Blenda de PHB /amido Termoplástico na proporção 25:75
50PHB/TPS	Blenda de PHB /amido Termoplástico na proporção 50:50
75PHB/TPS	Blenda de PHB /amido Termoplástico na proporção 75:25

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	21
1.1 OBJETIVOS	23
1.1.1 Objetivo Geral.....	23
1.1.2 Objetivos Específicos	23
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
2.1 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS.....	25
2.2 POLIALCANOATOS	27
2.2.1 Características Químicas.....	28
2.3 POLIHIDROXIBUTIRATO (PHB)	31
2.3.1 Material de armazenamento	31
2.3.2 Propriedades Físicas	31
2.3.3 Biodegradabilidade	32
2.3.4 Aplicações	34
2.4 AMIDO.....	35
2.4.1 Definição, composição, propriedades e fontes de obtenção	35
2.4.2 Gelatinização e Retrogradação	38
2.5 AMIDO TERMOPLÁSTICO (TPS)	40
2.5.1 Plastificação do amido	41
2.6 BLENDA POLIMÉRICAS	43
2.6.1 Miscibilidade	43
2.6.2 Compatibilidade.....	45
2.7 REÔMETRO DE TORQUE – HAAKE	46
3. MATERIAL E MÉTODO	49
3.1 RESUMO GERAL	49
3.2 MATERIAIS	50
3.2.1 Equipamentos.....	50
3.3 METODOLOGIA DA ETAPA I – ESTUDO DO AMIDO	50
3.3.1 Fase 1- Lavagem e secagem do amido de milho	50
3.3.2 Fase 2 - Preparação do Amido Termoplástico – (TPS).....	50
3.3.3 Fase 3 – Pré-mistura do amido com plastificantes	52
3.3.4 Fase 4 - Reometria de Torque para Plastificação do Amido	53
3.3.5 Fase 5 - Moldagem por injeção do Amido Termoplástico (TPS) ..	53
3.3.6 Fase 6 - Ensaios de Tração – Amido termoplástico (TPS).....	53
3.4 METODOLOGIA DA ETAPA II – BLENDA	54
3.4.1 Composição das blendas.....	54
3.4.2 Reometria de torque em câmara de mistura das blendas de PHB/amido e PHB/TPS	55
3.4.3 Injeção das blendas poliméricas	56
3.5 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	56
3.5.1 Teor de Umidade.....	56
3.5.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	57
3.5.3 Termogravimetria (TG)	57
3.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	57

3.5.5 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR).....	58
3.5.6 Difratometria de Raios-X (DR-X)	58
3.5.7 Ensaios de tração – blendas poliméricas.....	59
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
ETAPA I – ESTUDO DO AMIDO.....	61
4.1 AVALIAÇÃO DA PLASTIFICAÇÃO DO AMIDO DE MILHO	61
ETAPA II - BLENDA	68
4.2 TEOR DE UMIDADE.....	68
4.3 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	68
4.3.1 PHB Puro	68
4.3.2 DSC - Blendas PHB/amido e PHB/TPS	70
4.4 TERMOGRAVIMETRIA -TGA	72
4.4.1 Materiais de partida- PHB pó e Amido de milho.....	73
4.4.2 Materiais de partida e processados	75
4.4.3 Blendas poliméricas	78
4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	80
4.5.1 Micrografias dos Materiais de partida – amido de milho em pó e PHB pó.....	80
4.5.2 Micrografias-TPS, PHB processado e Blendas	82
4.6 DIFRATOMETRIA DE RAIO-X (DR-X)	88
4.6.1 Difratograma de Raio-x do amido em pó e termoplástico (TPS)..	89
4.6.2 Difratograma de Raio-x do PHB pó e PHB processado	92
4.6.3 Blendas de PHB/amido e PHB/TPS	93
4.7 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)...	95
4.7.1 Espectroscopia de absorção na região de infravermelho do amido em pó e TPS.....	95
4.7.2 Espectroscopia de absorção na região de infravermelho do PHB processado e PHB pó.....	97
4.7.3 Espectroscopia de absorção na região de infravermelho das blendas PHB/amido e PHB/TPS.....	98
4.8 ENSAIOS DE TRAÇÃO – BLENDA	100
5. CONCLUSÃO	107
REFERÊNCIAS	109

1. INTRODUÇÃO

Ao longo dos anos, diferentes alternativas para a substituição de plásticos de base petroquímica estão sendo estudadas, a fim de enfrentar o problema que envolve a crescente eliminação de resíduos de plástico e a contaminação do meio ambiente. Devido aos materiais de base petroquímica não serem biodegradáveis, a utilização de polímeros naturais, em sua substituição, tem sido o foco de várias investigações (ZHANG; REMPEL; LIU, 2014). Plásticos de base petroquímica, no entanto, têm propriedades físicas de excelência que resultaram em sua ampla aplicação em quase todas as indústrias. Portanto, em resposta à crescente preocupação sobre os efeitos prejudiciais destes materiais plásticos de origem petroquímica no meio ambiente, muitos países estão realizando vários programas de gestão de resíduos sólidos, incluindo a redução de resíduos de plástico, através do desenvolvimento de materiais plásticos biodegradáveis. Estes novos materiais, contudo, devem possuir as propriedades desejáveis dos plásticos convencionais e ainda serem de completa e rápida biodegradabilidade, quando descartados no meio ambiente (LEE, 1996b).

Os principais polímeros biodegradáveis são os derivados do amido e dos poliésteres baseados nos ácidos hidroxí-carbônicos. Os produtos derivados de amido são atrativos devido ao baixo custo, enquanto os poliésteres são de interesse pelo fato de serem produzidos por fermentação ou rotas sintéticas acessíveis (BEMILLER; WHISTLER, 2010; PELLICANO; PACHEKOSKI; AGNELLI, 2009). Entre os poliésteres biodegradáveis conhecidos, destacam-se os poli (hidroxialcanoatos) PHAs e o poli (ácido láctico) (PLA) (CASARIN *et al*, 2013).

Os poli-hidroxialcanoatos (PHAs) constituem um grupo de poliésteres acumulados por inúmeras bactérias na forma de grânulos intracelulares, que podem representar até 80% da massa seca celular (ANDERSON; DAWES, 1990). Dentre os PHAs, destacam-se o poli-3-hidroxibutirato (PHB). A resistência à água, à radiação ultravioleta e a impermeabilidade ao oxigênio tornam o (PHB) adequado para ser usado na confecção de embalagens alimentícias (WEINER, 1997; GROTHE; MOO-YOUNG; CHISTI, 1999). O (PHB) apresenta propriedades que, em alguns aspectos, assemelham-se àquelas do polipropileno, ou seja, a boa processabilidade em equipamentos comumente usados para processamento de poliolefinas e outros plásticos sintéticos, tornando-se adequado para moldagem por injeção, extrusão, indicando que PHAs podem ser adequados para aplicações em várias áreas como um

substituto parcial dos plásticos sintéticos não biodegradáveis (STEINBÜCHEL; FÜCHTENBUSCH, 1998).

Apesar da ampla faixa de aplicações e das características relevantes do PHB, sua utilização em embalagens de alimentos, na área farmacêutica e em outras aplicações é limitada devido ao seu elevado custo em relação aos plásticos petroquímicos. Neste sentido, para se tornarem comercialmente competitivos com os plásticos petroquímicos, há a necessidade de redução dos custos de produção dos PHAs e que suas características sejam semelhantes e/ou superiores às apresentadas pelos plásticos convencionais ou que suas aplicações possam estar vinculadas a produtos de alto valor agregado, como o uso em aplicações médicas, por exemplo (PENLOGLOU et al, 2010).

O amido, matéria-prima de grande interesse para produção de bioplásticos, é um dos polímeros naturais mais baratos e disponíveis e que pode ser processado como um material termoplástico na presença de plastificantes e sob ação de calor (FAKHOURI, 2009). Embora o amido seja um material promissor, sua aplicação ainda é limitada devido à sua elevada fragilidade e hidrofiliabilidade. Essas características associadas à recristalização após o processamento e elevada viscosidade do material fundido têm impedido um maior crescimento do seu uso. O amido termoplástico (TPS) é formado durante a desestruturação do grânulo do amido, com a perda da estrutura cristalina do grânulo que ocorre devido à ação de um agente plastificante, por meio da destruição das ligações de hidrogênio entre essas cadeias. (AVÉROUS, 2004).

Uma das formas encontradas para melhorar as propriedades do amido, e tem sido empregada com sucesso na produção de produtos industriais, é a composição do amido com outros polímeros para dar origem a blendas poliméricas (MIRANDA; CARVALHO, 2011). Comparada ao desenvolvimento de novos materiais, as blendas apresentam baixo custo, e conferem grande versatilidade à indústria de transformação de plástico. As blendas de amido termoplástico (TPS) com outros polímeros têm como objetivo melhorar ou modificar as propriedades dos polímeros envolvidos na mistura, além de reduzir custos, uma vez que o amido é um dos materiais mais baratos disponíveis. (YU et al, 2006; AMASS; AMASS; TIGHE, 1998). Dessa forma, a proposta desse trabalho, foi avaliar as blendas de PHB e amido, como forma de gerar alternativas para utilização desse polímero.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Produção de blendas de amido de milho e poli (3-hidroxibutirato) (PHB), para melhoria de propriedades mecânicas e características de processabilidade.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Produzir amido termoplástico, a partir de amido de milho, glicerol e água, com quantidades estabelecidas através da caracterização mecânica do produto obtido;
- Elaborar blendas de PHB e amido de milho (TPS e pré-mistura), para avaliar as características de interação dos polímeros na produção de materiais plásticos, usando diferentes concentrações de cada componente;
- Caracterizar as blendas obtidas quanto às propriedades químicas, físicas, morfológicas, mecânicas e térmicas dos materiais obtidos e comparar suas propriedades;
- Comparar as propriedades mecânicas das blendas de PHB e amido de milho termoplástico (TPS) e blendas de PHB com pré-misturas de amido.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

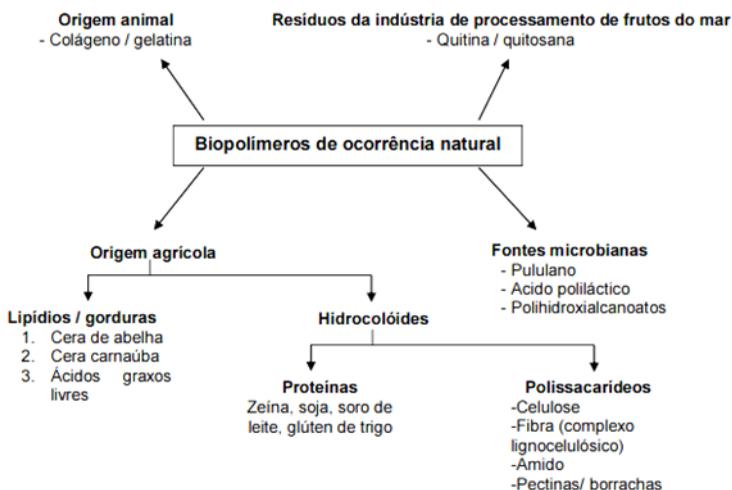
2.1 Polímeros biodegradáveis

A palavra polímero origina-se do grego poli (muitos) e mero (unidades de repetição). Dessa forma, um polímero é uma macromolécula composta por muitas unidades de repetição (meros) ligadas por uma ligação covalente. A matéria-prima para a formação de um polímero é um monômero, ou seja, uma molécula com uma unidade de repetição (CANEVAROLO, 2010).

Biopolímeros ou plásticos biodegradáveis são materiais poliméricos, em que pelo menos um passo no processo de degradação ocorre através do metabolismo de organismos encontrados no ambiente (RHIM; PARK; HA, 2013).

O polímero biodegradável natural pode ser derivado de quatro fontes principais: animal (colágeno/gelatina), frutos do mar (quitina/quitosana), microbiana (ácido poliláctico (PLA) e PHA) e origem agrícola (lipídio e hidrocolóides, proteínas e polissacarídeos) (KOLYBABA et al, 2008; THARANATHAN, 2003), como representado na Figura 1.

Figura 1: Fontes naturais dos polímeros biodegradáveis usados em filmes para embalagens e materiais compósitos.



Fonte: Tharanathan (2003).

A produção de polímeros biodegradáveis e a substituição de seus homólogos derivados de petróleo é uma das metas que devem ser satisfeitas pela indústria química sustentável. Isto pode ser conseguido através de reestruturação dos setores industriais correntes (por exemplo, da indústria de alimentos) através da valorização de subprodutos de resíduos (REIS et al, 2011).

Os plásticos são partes essenciais de quase todas as indústrias e substituíram o vidro e o papel na embalagem, mas estas propriedades muito desejáveis tornaram-se agora o seu maior problema. O acúmulo de plásticos recalcitrantes no ambiente tornou-se um problema mundial. As soluções para gestão de resíduos plásticos incluem redução na fonte, incineração, reciclagem e bio- ou foto-degradação. A maioria dessas soluções, no entanto, têm problemas associados à sua execução. Durante a incineração, ocorre a combustão de resíduos plásticos e o cianeto de hidrogênio pode ser formado a partir de plásticos à base de acrilonitrilo e podem causar riscos potenciais para a saúde.

A reciclagem pode ser feita, mas a triagem de uma grande variedade de material plástico descartado também é um processo que consome muito tempo. Além disso, a presença de uma grande variedade de aditivos, tais como pigmentos, agentes de enchimento e revestimentos, limitam a utilização do material reciclado. Em tal cenário, os plásticos biodegradáveis podem oferecer solução para o risco ambiental colocado pelos plásticos convencionais (KHANNA; SRIVASTAVA, 2005).

Os plásticos convencionais, tais como o polipropileno (PP), poliestireno (PS), polietileno (PE) e poli (cloreto de vinila) (PVC) apresentam velocidades baixas de degradação, o que pode levar a sérios problemas relativos ao desequilíbrio ambiental como, por exemplo, as quantidades crescentes de resíduos plásticos que se acumulam na natureza. Estes polímeros podem levar mais de uma centena de anos para se decompor, pondo em risco as relações presentes nos ecossistemas terrestres e marítimos (CHIELLINI; SOLARO, 1996; VOGELSAGER et al, 2004).

Os plásticos biodegradáveis, também denominados plásticos biológicos ou bioplásticos, foram desenvolvidos com o intuito de resolver e/ou minimizar o problema da não biodegradabilidade em aterros sanitários dos polímeros convencionais (ABNT, 2008). Segundo Mohanty (2005), a participação de plásticos biodegradáveis permanece mínima no mercado internacional, o que se explica pelo fato de ainda apresentarem aplicações mais limitadas que os sintéticos, por serem

menos flexíveis e também mais caros. Em contrapartida, existem inúmeras vantagens para sua aplicação quanto à preservação do meio ambiente (BELGACEM; GANDINI, 2008). Os polímeros biodegradáveis são materiais que podem ser degradados por fungos, bactérias e algas de ocorrência natural, gerando CO₂ e CH₄, componentes celulares e outros produtos (ROSA et al, 2002). Esses polímeros deverão ser degradados em segurança, sem gerar outros problemas ambientais, como a proliferação dos microrganismos que os consomem (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006).

Nesse contexto, os polímeros biodegradáveis provenientes de fontes agrícolas podem ser misturados e/ou processados com polímeros de outras fontes para resultar no material desejado. A sua funcionalidade pode ser melhorada também pelo uso em combinação com outras matérias-primas, tais como plastificantes e aditivos (THARANATHAN, 2003).

2.2 Poli-hidroxicanoatos

PHAs são armazenados sob a forma de grânulos por bactérias. A observação dos grânulos como corpos refratários em células bacterianas sob o microscópio remonta pelo menos a 1888, relatado por Beijerinck (CHOWDHURY, 1963). Embora a presença destes grânulos intracelulares em células bacterianas foi cedo reconhecida por muitos microbiologistas, a composição destas partículas foi primeiro identificada por Lemoigne em 1923 (LEMOIGNE, 1926).

Um bacilo de solo, identificado como, *Bacillus megaterium* de degradação anaeróbica, levou à excreção de um material desconhecido, como o ácido 3-hidroxibutírico. Lemoigne (1926) identificou este material como o homopolíéster do hidroxiácido, 3-hidroxibutirato, ou poli-3-hidroxibutirato (PHB), e descreveu que deveria ser um material de reserva. Durante os 30 anos seguintes, o interesse em (PHB) era escasso e quase restrito à descrição dos métodos de estimativas, na detecção de conteúdo celular e condições de cultura que levam à sua síntese e degradação dentro da célula do *Bacillus* (MACRAE; WILKINSON, 1958a). A proposta convincente para um papel funcional para PHB veio pela primeira vez a partir de Macrae e Wilkinson em 1958, que observaram que *B. megaterium* armazenava o homopolímero rapidamente e especialmente, quando a relação do meio de fonte de glicose e nitrogênio foi alta (MACRAE; WILKINSON, 1958b), e que a

degradação subsequente por *Bacillus cereus* e *B. megaterium* ocorreu rapidamente na ausência de uma fonte de carbono e energia exógena (MACRAE; WILKINSON, 1958a).

Processos biotecnológicos para a produção de (PHB) e poli(3HB-co-3HV), usando linhagens de *Alcaligenes latus* e *Ralstonia eutropha* (anteriormente classificada como *Alcaligenes eutrophus*) foram estabelecidos desde o fim da década de 1970 e forneceram materiais para a manufatura de vários produtos.

Os processos fermentativos para a produção de alguns outros tipos de PHAs têm sido desenvolvidos. Em vista disto, considerável progresso tem sido alcançado na análise bioquímica e molecular das rotas metabólicas de PHAs em diferentes bactérias. O conhecimento obtido desses estudos tem sido usado para estabelecer novos processos para a produção de PHAs através de bactérias recombinantes e também para estabelecer rotas biosintética de PHA em organismos eucariotos (STEINBÜCHEL & FÜCHTENBUSCH, 1998).

A primeira produção industrial de PHAs ocorreu em 1982, pela *Imperial Chemical Industries* (ICI), que os comercializou sob o nome industrial de Biopol. O Biopol foi utilizado desde 1990 na Alemanha para manufaturar frascos de xampu para a indústria de cosméticos Wella. A produção da ICI é comercializada pela Monsanto (BRAUNEGG; LEFEBVRE; GENSER, 1998).

2.2.1 Características Químicas

Os poli-hidroxicanoatos (PHAs) representam uma família de poliésteres compostos por elastômeros e termoplásticos lineares, cujas propriedades são de grande interesse científico e tecnológico. Tais polímeros são insolúveis em água (OHURA et al, 1999, WONG et al, 2002), atóxicos, biodegradáveis e biocompatíveis (SAEKI et al, 2005); apresentam alto grau de polimerização e de cristalinidade (REDDY et al, 2003), possuem atividade ótica (HOLMES, 1985), conformação estereoquímica bem definida (isotaticidade) e propriedades piezoelétricas (WONG et al, 2002, OLIVEIRA et al, 2006). Apresentam solubilidade em clorofórmio, insolubilidade em éter etílico e éter de petróleo e resistência à solução de hipoclorito de potássio (SCHLEGEL; GOTTSCHALK; VON BARTHA, 1961).

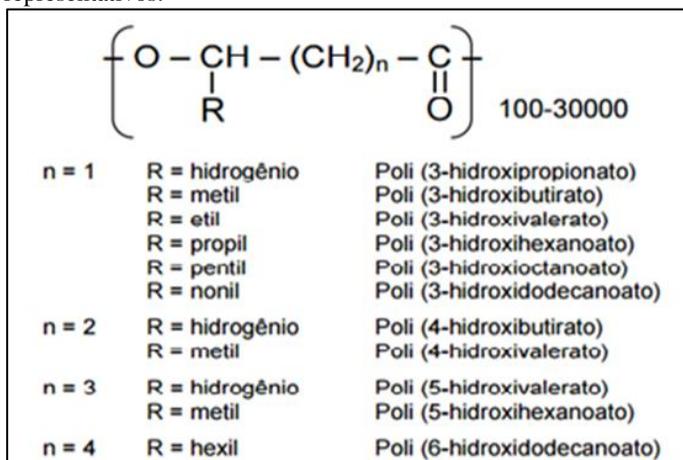
Os PHAs produzidos por via biológica são compostos apenas de monômeros com configuração (R) quiralmemente puros. Esses podem ser divididos em dois grupos, dependendo do número de átomos de carbono nas unidades monoméricas. Um grupo refere-se aos PHAs de cadeia

curta, consistindo de 3 a 5 átomos de carbono. Ao outro grupo pertencem os PHAs de cadeia média consistindo de 6 a 14 átomos de carbono (LEE; CHOI, 1999).

A maioria dos PHAs é composta por poliésteres alifáticos de carbono, oxigênio e hidrogênio. A composição da cadeia lateral ou do radical R e o valor de “n” determinam a identidade da unidade monomérica (LEE, 1996b). O radical R pode variar de um único átomo de H, até tridecil (C13), podendo conter instaurações, grupos aromáticos ou ainda ligações a elementos como flúor, cloro e cromo. Os 3-hidroxicanoatos são monômeros mais encontrados, porém, 4, 5 e 6-hidroxicanoatos já foram identificados como constituintes de PHAs sintetizados por bactérias (STREINBUCHER; VALENTIN, 1995; MADISON; HUISMAN, 1999).

A fórmula estrutural geral da unidade monomérica destes polímeros está representada na Figura 2.

Figura 2: Estrutura geral dos poli-hidroxicanoatos e alguns membros representativos.



Fonte: Lee (1996b).

O PHA é um tipo promissor de material termoplástico que pode substituir polímeros sintéticos tais como policarbonato, polipropileno, polietileno e poliestireno para aplicações em materiais com vida curta, devido às suas propriedades mecânicas muito similares, bem como a biodegradabilidade do PHA no ambiente (WEINER, 1997; YU, 2001). Suas propriedades, contudo, podem ser alteradas e aumentadas pela

manipulação ou modificação de sua composição química (WEINER, 1997; SIM et al, 1997).

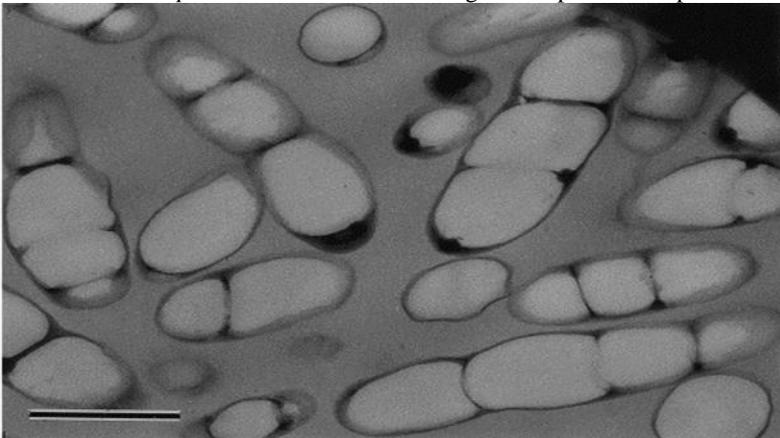
Estes polímeros são lineares e obtidos através da fermentação de lipídios e açúcares por bactérias. As famílias de PHAs podem produzir mais de cem diferentes polímeros, dentre esses, o poli (3-hidroxiбутирато) (PHB), um poliéster que é produzido através de processos biossintéticos de compostos orgânicos por meio de microrganismos, como bactérias específicas (SANTOS, 2005).

O processo de crescimento dos grânulos de PHAs é estimulado pela presença de carbono em excesso, no meio de cultura, e pela carência de pelo menos um dos nutrientes (N, P, S, O ou Mg, etc.) necessários ao crescimento do microrganismo (BALRIERI; MEI; BARTOLI, 2003).

A repetição das unidades na estrutura dos PHAs depende das espécies bacterianas e do comprimento da cadeia da fonte de carbono alimentada durante a síntese. Muitos dos precursores usados para crescimento celular e síntese do polímero, contudo, podem conter uma ampla variedade de grupos funcionais que, quando inseridos à cadeia polimérica, geram um polímero quimicamente funcional, permitindo modificar as propriedades do material (FULLER, 1999).

A literatura tem reportado micrografias mostrando as seções de uma cultura de bactérias, contendo grânulos de poli (3-hidroxiбутирато) (PHB).

Figura 3: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) de colônia de *Rastonia eutropha* contendo 90% de seu organismo preenchido por PHB.



Fonte: Sudesh, Abe, Doi, (2000).

2.3 Poli (3-hidroxibutirato) (PHB)

2.3.1 Material de armazenamento

Os Poli (3-hidroxialcanoatos), (PHA) são macromoléculas estruturalmente simples, sintetizadas por muitas bactérias Gram-positivas e Gram-negativas. Os PHAs acumulam-se na forma de grânulos a níveis tão elevados como de 90% do peso seco celular, e acredita-se que geralmente desempenham um papel de dissipador de carbono e de redutores equivalentes.

Quando os suprimentos nutricionais estão desequilibrados, é vantajoso que as bactérias armazenem o excesso de nutrientes no meio intracelular. Por polimerização de intermediários solúveis em moléculas insolúveis, a célula não sofre alterações de estado osmótico, sendo que é impedida a saída desses compostos para fora da célula. (DAWES; SENIOR, 1973; OEDING; SCHLEGEL 1973; SENIOR et al,1972; SENIOR; DAWES, 1973; WANG; BAKKEN,1998).

Muitos são os microrganismos produtores de PHAs, e a espécie *Ralstonia eutropha* é uma das que apresenta as condições mais favoráveis à produção industrial. Este microrganismo destaca-se pela possibilidade de acumular grandes quantidades de sua massa seca em polímero, com alta massa molar, e utilizando diferentes tipos de substrato como glicose, frutose, ácido láctico, entre outros (RAMSAY et al, 1990).

Em *R. eutropha*, o processo de produção de PHB é normalmente conduzido em duas fases: uma fase de crescimento não limitado para o acúmulo de biomassa em um meio de cultura balanceado e, na sequência, uma fase de limitação ou exaustão de um ou mais elementos nutritivos (N, P, S ou O) associados ao fornecimento de excesso de fonte de carbono para favorecer o acúmulo intracelular do polímero (DOI, 1990).

2.3.2 Propriedades Físicas

A massa molar dos PHAs varia por produção, mas é geralmente da ordem de 50.000 a 1.000.000 Da. Apesar dos poliésteres alifáticos terem sido estudados extensivamente desde a década de 1920, suas propriedades não foram notáveis e não deu início a um grande interesse comercial naquele momento. Isto se deveu principalmente à utilização de substratos relativamente impuros, o que limita as massas moleculares

destes polímeros de 20.000 a 30.000 Da (MARCHESSAULT, 1996). PHB e outros PHAs, produzidos por bactérias, têm, no entanto, uma massa molecular suficientemente alta para ter características de polímero que são semelhantes aos plásticos convencionais, tais como o polipropileno (MADISON; HUISMAN, 1999).

O PHB é um homopolímero composto por unidades monoméricas de quatro átomos de carbono (SILVA; GOMEZ, 2007). O ponto de fusão do PHB é próximo da temperatura na qual se inicia sua degradação em ácido crotônico (aproximadamente 185°C), tornando difíceis os processos de moldagem por injeção ou por sopro (POIRIER et al, 1995).

O PHB possui resistência aos raios UV superior à do polipropileno e excelente impermeabilidade ao oxigênio (HOLMES, 1985). É completamente estereoespecífico, com todos os átomos de carbono assimétrico na configuração D(-), o que torna altamente cristalino (55-80%), e relativamente frágil; sua temperatura de transição vítrea é de aproximadamente 5°C e a temperatura de fusão conforme a Tabela 1 é de aproximadamente 179°C (LEE, 1996a). As propriedades mecânicas do PHB, incluindo Módulo de Young, e tensão de cisalhamento, são similares às do polipropileno (PP). Sua resistência à ruptura (5%), porém, é muito menor que a do PP (400%), (LEE, 1996a).

Tabela 1: Propriedades térmicas e mecânicas dos polímeros.

Polímero	Temperatura de fusão (°C)	Módulo de Young (Gpa)	Tensão de cisalhamento (Mpa)	Resistência à ruptura (%)
PHB	179	3,5	40	5
Polipropileno	170	1,7	34,5	400
Polietileno-Tereftalato	262	2,2	56	7300
Poliestireno	110	3,1	50	-

Fonte: Lee, 1996a (Modificado).

2.3.3 Biodegradabilidade

Além das propriedades poliméricas típicas descritas acima, uma característica importante do PHA é a sua biodegradabilidade. Na natureza, uma vasta união de microrganismos é capaz de degradar PHAs, usando a PHA hidrolases e PHA depolimerases, que foi secretada (JENDROSSEK et al,1996).

A atividade destas enzimas pode variar e dependerá da composição do polímero, da sua forma física (amorfo ou cristalino), das dimensões da amostra e das condições ambientais, dentre outras são as mais importantes. A taxa de degradação de uma parte de PHB é tipicamente na ordem de alguns meses (em anaeróbio de esgotos) há anos (em água do mar) (JENDROSSEK et al,1996; MERGAERT et al, 1994; MERGAERT et al, 1995). A velocidade de biodegradação dos PHAs está em função de vários fatores, tais como população microbiana presente no ambiente, temperatura, umidade, pH, nutrientes presentes no meio, cristalinidade, aditivos e área superficial dos polímeros. Estes polímeros são sólidos insolúveis em água, enquanto as depolimerases são enzimas solúveis. Por isso, a degradação acontece através de uma reação heterogênea em duas etapas.

A primeira é a de adsorção da enzima na superfície do polímero e a segunda, a de hidrólise das cadeias poliméricas, pelo sítio ativo da enzima. A hidrólise sempre ocorre em uma superfície reacional, entre as enzimas adsorvidas e sítios de adsorção livres (KHANNA; SRIVASTAVA, 2005). A figura 3 mostra a degradação de frascos de Biopol® produzido pela METABOLIX (EUA) em sistema aeróbio de lodo ativado, durante 0, 2, 4, 6 e 8 semanas (MADISON; HUISMAN, 1999).

Figura 4: Degradação de frascos de P(3HB-co-3HV) Biopol® em lodo ativado.



Fonte: Madison; Huisman (1999)

Tão importante quanto as características biológicas de biodegradabilidade dos PHAs é o fato de que a sua produção é baseada em recursos renováveis. A Produção fermentativa de PHA tem como base produtos agrícolas, tais como os açúcares e os ácidos graxos como fontes de carbono e de energia.

Estas matérias-primas agrícolas são derivadas a partir de CO₂ e da água e, após a sua conversão para o PHA biodegradável, os produtos de degradação são novamente convertidos em CO₂ e a água. Assim, enquanto para algumas aplicações a biodegradabilidade é crítica, como para os combustíveis fósseis, os PHAs recebem atenção geral, porque eles são de origem renováveis, (WILLIAMS; PEOPLES, 1996).

2.3.4 Aplicações

PHAs são poliésteres termoplásticos naturais e a maioria das suas aplicações podem ser substitutos parciais dos polímeros petroquímicos em aplicações em embalagens e revestimento. (MADISON; HUISMAN, 1999). Os PHAs foram inicialmente utilizados principalmente na fabricação de garrafas, películas e fibras para materiais de embalagem biodegradáveis como filmes plásticos para a agricultura (HOCKING et al, 1994). Além disso, resinas de PHAs podem ser aplicadas ao papel ou papelão para formar uma camada resistente à água e para a produção de um material composto e inteiramente biodegradável, que exige quantidades relativamente baixas dos PHAs que atualmente são caros. Esses polímeros, portanto, podem ser uma alternativa aos materiais não biodegradáveis (LAUZIER et al, 1993).

Costa e Queiroz (2013) relataram a aplicação do PHB em bioengenharia tecidual ou medicina regenerativa, podendo ser usado como suporte para a expansão *in vitro* de células. A construção do suporte permite criar condições ideais de reparo, regeneração e/ou substituição de tecidos lesionados, fornecendo elementos celulares requeridos, fatores de proliferação e diferenciação celular que podem garantir a geração de quantidade suficiente de células novas.

Os poli-hidroxicanoatos apresentam ainda potencial para aplicações terapêuticas. Polímeros, contendo monômeros na forma 4-hidroxi-butarato, P(4HB), são empregados na forma de sais de sódio como anestésico (SUDESH et al, 2000).

Um aspecto importante é PHB apresentar boa processabilidade em equipamentos comumente usados para processamento de poliolefinas e outros plásticos sintéticos, tornando-se adequado para moldagem por injeção, extrusão, indicando que PHAs podem ser

adequados para aplicações em várias áreas como um substituto parcial dos plásticos sintéticos não biodegradáveis (STEINBÜCHEL; FÜCHTENBUSCH, 1998).

Para aplicação de PHAs em embalagens de alimentos, alguns fatores devem ser considerados como propriedades mecânicas, de baixa fragilidade e resistência à tração adequada, barreira ao oxigênio, CO₂, e sabores aromáticos residuais, alta resistência-UV e alta retenção de capacidade de água para evitar o conteúdo de umidade dos alimentos, (KOLLER, 2014). Na sua produção, suas propriedades e aplicações dependem diretamente da massa molar e distribuição monomérica. De acordo com outros estudos, alguns fatores, como o meio de produção, podem influenciar a formação dessa massa molar. A facilidade de purificação e preparo, sem a presença e contaminação por resíduos de metal que funcionam como catalisadores, caracteriza o PHB como um potencial substituto de materiais como gelatina, proteínas e polímeros de ácido láctico nos processos de microencapsulação (LU et al, 2001).

2.4 AMIDO

Entre os polissacarídeos naturais, o amido é um polímero abundante de baixo custo, que oferece uma alternativa interessante para o desenvolvimento sustentável de materiais econômicos e ecologicamente atraentes (CAI et al, 2014; SCHLEMMER; OLIVEIRA; SALES, 2010). Neste sentido, o amido pode competir com polímeros derivados de petróleo para a produção de materiais de embalagem, sendo completamente biodegradável e obtido a partir de recursos renováveis, como milho, trigo e batata.

Na indústria de alimentos, em particular, é muito importante para área de tecnologia de embalagens, pois, além de estender a vida útil e melhorar a qualidade dos alimentos, pode contribuir para reduzir os resíduos de embalagens. Assim, a exploração de novos materiais de embalagem de base biológica, tais como filmes comestíveis e biodegradáveis provenientes de fontes renováveis, encontrados em amido, é uma opção adequada que podem satisfazer com sucesso a esta crescente demanda (HUQ et al, 2012).

2.4.1 Definição, composição, propriedades e fontes de obtenção

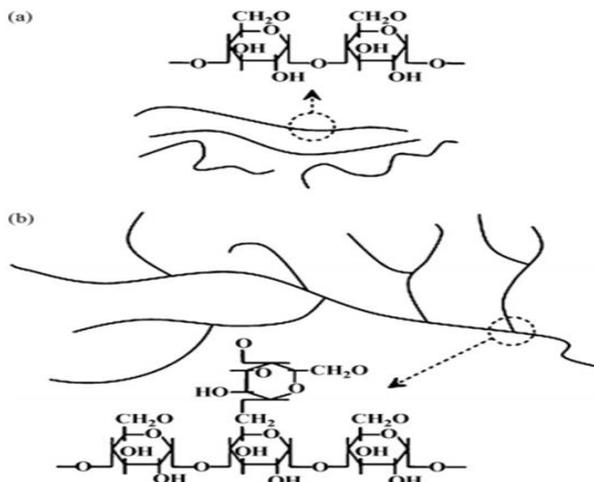
O amido é constituído praticamente de carboidratos. A umidade e substâncias como lipídios, proteínas, cinzas, fibras estão também presentes em sua composição. A quantidade destes constituintes no

amido depende da composição da planta e do método de extração e purificação. Quanto menor o teor destas substâncias, melhor a qualidade do amido (PERONI, 2003). Sendo formado nos plastídeos das plantas superiores, o amido é sintetizado nas folhas, onde serve como carboidrato de reserva temporário e acumulado nos cloroplastos durante o dia, servindo como fonte principal para a síntese de sacarose citosólica durante a noite. Essa sacarose é então transportada para os órgãos de armazenamento das plantas como sementes, frutas, tubérculos e raízes (VANDEPUTTE; DELCOUR, 2004; TESTER; KARKALAS, QI, 2004). O amido é, portanto, armazenado intracelularmente na forma de grânulos, com estrutura altamente organizada apresentando tamanhos que varia de 2-100 μm de diâmetro.

Amidos comercialmente disponíveis são isolados a partir de grãos, tais como milho, arroz e trigo, e de tubérculos, tais como batata e mandioca. Quimicamente, o amido é um hidrato de carbono polimérico que consiste em unidades de glicose anidra ligadas entre si por meio, principalmente de ligações glicosídicas $\alpha\text{-d-(1}\rightarrow\text{4)}$. Embora as microestruturas detalhadas dos diferentes amidos ainda estão a ser elucidadas, tem sido geralmente estabelecido que o amido é um material heterogêneo que contém duas estruturas: uma linear (amilose) e outra ramificada (amilopectina). A amilose é essencialmente uma estrutura linear de $(\alpha\text{-1,4)}$ unidades de glicose ligadas, e a amilopectina é uma estrutura altamente ramificada de $\alpha\text{-1,4}$ curtas cadeias ligadas por ligações $\alpha\text{-1,6}$.

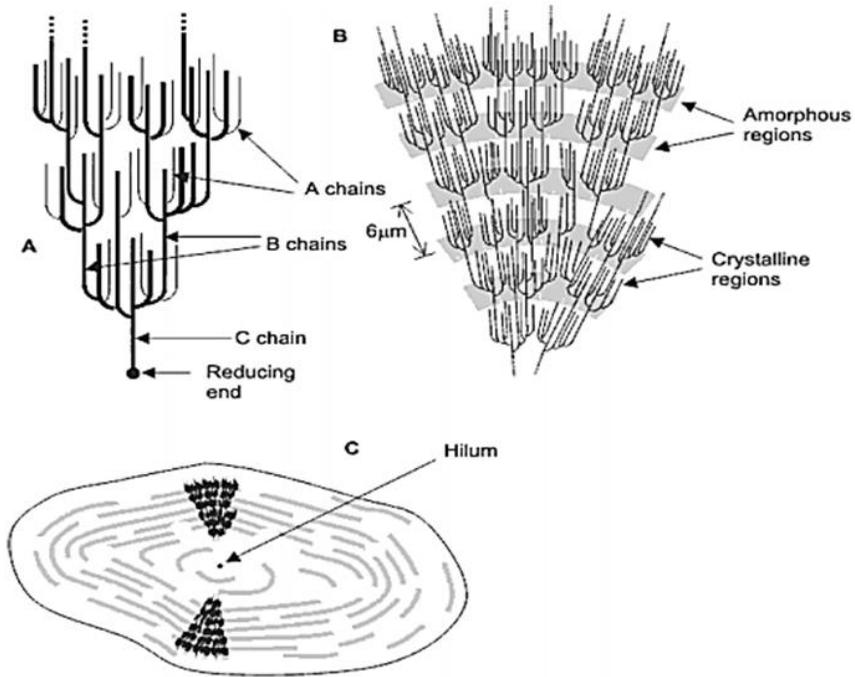
A Figura 5 apresenta a estrutura química e a representação esquemática da amilose e amilopectina do amido. (LIU et al, 2009). O grânulo do amido é encontrado naturalmente como um material semicristalino; possui índice de cristalinidade variando entre 20% e 45% (ZOBEL, 1988). Esses grânulos se assemelham a esferulitos, contendo partes amorfas e cristalinas (BORCH; SARKO; MARCHESSAUT, 1972). A cristalinidade do amido é atribuída à amilopectina, enquanto a amilose é a responsável pela parte amorfa deste material (VAN SOEST; Vliegenthart, 1997). As cadeias externas da amilopectina se organizam na forma de dupla hélice e algumas formam estruturas cristalinas (SRICHUWONG et al, 2005). A dupla hélice não possui uma cavidade central, assim como acontece na conformação da amilose, devido à presença das ramificações no interior. Com isso, a habilidade de formar complexos com outras moléculas é muito menor na amilopectina (BULÉON et al, 1998).

Figura 5. Representação esquemática das estruturas químicas e físicas do amido, (a) amilose e (b) amilopectina.



A molécula de amilopectina é constituída por uma cadeia principal “C” que contém um terminal redutor da molécula e numerosas cadeias ramificadas “A” e “B”. As cadeias “A” são mais externas, não ramificadas e são conectadas às cadeias “B” ou “C”, porém não se ligam a outras; e as cadeias “B” são mais internas e ramificadas, podendo se ligar a outras do tipo “A” ou “B”, (Figura 6) (BULÉON et al, 1998).

Figura 6 – (A) Classificação das cadeias da amilopectina em tipo A, B e C. (B) Estrutura da amilopectina formando as regiões amorfas e cristalinas no grânulo de amido(C). Modelo da estrutura interna do grânulo de amido com a visualização dos anéis de crescimento e centro ou hilum.



Fonte: Adaptado, (Casagrande; Picolli, 2009).

2.4.2 Gelatinização e Retrogradação

Quando grânulos de amido nativo são aquecidos em água, sua estrutura semicristalina e tridimensional é gradualmente modificada, resultando em uma transição de uma estrutura granular ordenada em um estado desordenado em água, o que é conhecido como gelatinização. Gelatinização é um processo irreversível que inclui o intumescimento dos grânulos de amido, fusão cristalina (com a perda de birrefringência) e solubilização molecular (XIE et al, 2013). Se o conteúdo de água for limitado, a força de inchamento pela água será muito menos significativa e o impedimento estérico será elevado. Nesse caso, será necessário o uso de altas temperaturas para facilitar a mobilidade das moléculas de amido e a desestruturação das regiões cristalinas.

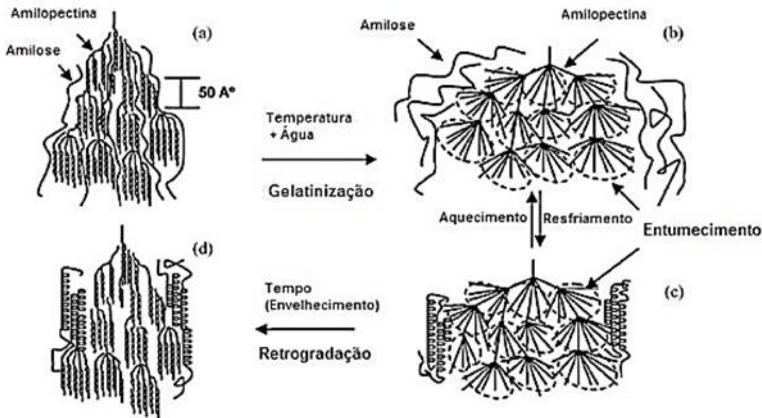
O processo de gelatinização com quantidades de água pequenas pode ser definido com a fusão do amido. Através da gelatinização/fusão, o amido granular nativo é então convertido a um estado fundido, o qual é conhecido como “amido plastificado” ou “amido termoplástico” (XIE

et al, 2013). Quando é armazenado e resfriado, o amido gelatinizado pode sofrer um fenômeno denominado de retrogradação. Com o passar do tempo, as moléculas do amido vão perdendo energia e as ligações de hidrogênio tornam-se mais fortes, assim, as cadeias começam a reassociar-se num estado mais ordenado. Essa reassociação leva à formação de simples e duplas hélices, resultando no enredamento ou na formação de zonas de junção entre as moléculas, formando áreas cristalinas. Como a área cristalizada altera o índice de refração, o gel vai se tornando mais opaco à medida que a retrogradação se processa (ELIASSON, 1996).

A amilose que foi exsudada dos grânulos inchados forma uma rede por meio da associação com cadeias que rodeiam os grânulos gelatinizados. Como consequência, a viscosidade da pasta aumenta (viscosidade de *setback*), convertendo-se num sistema viscoelástico turvo ou em concentrações de amido suficientemente altas (>6% p/p) num gel elástico opaco (LAJOLO; MENEZES, 2006), em que, às vezes, ocorre precipitação de cristais insolúveis de amido levando à separação de fases. A forte interação das cadeias entre si promove a saída da água do sistema, sendo essa expulsão chamada de sinerese. As características de retrogradação da amilose e amilopectina são cineticamente diferentes. A amilose retrograda mais rapidamente, tendo forte tendência a reassociar-se por meio da formação de pontes de hidrogênio com outras moléculas de amilose adjacentes, formando estruturas cristalinas de duplas hélices, quando a solução esfria e se mantém por longo período de tempo.

A amilose apresenta endoterma de fusão de 140°C a 180°C, e a presença de ácidos graxos livres ou lipídios favorece a formação de complexos de inclusão. Por outro lado, a amilopectina retrograda numa taxa muito menor durante um longo período de tempo, e sua endoterma de fusão é menor, aproximadamente, 45°C a 60°C (WU; SARKO, 1978; PARKER; RING, 2001; THARANATHAN, 2002). A Figura 7 mostra o processo de transição da estrutura da amilose e amilopectina nos grânulos de amido que ocorrem durante a gelatinização e retrogradação.

Figura 7 - Processo de transição da estrutura dos grãos de amido, envolvendo o processo de gelatinização (plastificação) e retrogradação.



Fonte: LIU et al, (2009).

2. 5 AMIDO TERMOPLÁSTICO (TPS)

A pesquisa sobre termoplásticos de base biológica tem enfrentado vários desafios para propor alternativas aceitáveis em relação aos plásticos de origem petroquímica (BELGACEM; GANDINI, 2008). O termo “plástico” é também derivado do grego, cujo significado é “moldável”. Os plásticos podem ser subdivididos em duas categorias, segundo seu comportamento tecnológico diante das condições de processamento:

- Termoplásticos: materiais plásticos que apresentam a capacidade de ser repetidamente amolecidos pelo aumento de temperatura e endurecidos pelo resfriamento.
- Termofixos ou termorrígidos: materiais plásticos que, quando curados, com ou sem aquecimento, não podem ser reamolecidos por meio de um aquecimento posterior.

O processo de cura consiste em uma série de reações químicas que promovem a formação de ligações químicas primárias (ligações covalentes) entre as macromoléculas da resina termofixa, mediante o uso de calor, pressão, radiação ou catalisadores, tornando-a rígida, insolúvel e infusível (RODOLFO JR; NUNES; ORMANJI, 2006). O amido é um polissacárido natural barato, abundante e biodegradável que

precisa ser plastificado para a obtenção de um material termoplástico (HALLEY et al, 2007).

Enquanto termoplástico, o amido é um material que, quando sujeito à ação de calor, tem sua maleabilidade aumentada e endurece quando é resfriado, sendo este um processo totalmente reversível. Em nível molecular, e à medida que a temperatura é elevada, as interações de van der Waals são diminuídas (devido ao aumento do movimento molecular), de modo que o movimento relativo de cadeias adjacentes é facilitado quando uma tensão é aplicada (CALLISTER JUNIOR, 2002).

Nesse material, as cadeias de amilose e amilopectina estão intercaladas, e a estrutura semicristalina original do grânulo é destruída e pode ser, assim, denominada de amido termoplástico (TPS) ou amido desestruturado ou amido plastificado (AVÉROUS, 2004). O amido pode se tornar um termoplástico em processos de extrusão e moldagem, em combinação com plastificantes, como a água ou glicerol (NING et al, 2007).

Nessas condições, os grânulos de amido são fragmentados, a cristalinidade é perdida devido à ruptura de pontes de hidrogênio e uma parcial despolimerização ocorre (AVÉROUS, 2004; FANG et al, 2005).

No caso da extrusão, os efeitos combinados de temperatura e de energia mecânica induzem à fusão dos cristalitos e à fragmentação dos grânulos de amido. (BARRON et al, 2001). O amido termoplástico (TPS) plastificado apenas com água se torna muito frágil à temperatura ambiente. Portanto, para aumentar a flexibilidade do material e melhorar seu processamento, outros plastificantes são utilizados como, por exemplo, glicerol, propileno glicol, sorbitol e outros. Se utilizado o glicerol, dependendo da quantidade, o TPS pode se apresentar estar em um estado vítreo à temperatura ambiente. Uma grande quantidade de plastificante aumenta a mobilidade das cadeias de amido e, portanto, diminui a temperatura de transição vítrea (XIE et al, 2013).

2.5.1 Plastificação do amido

A *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) define os plastificantes como substâncias incorporadas a plásticos ou elastômeros com a finalidade de aumentar sua flexibilidade, processabilidade ou capacidade de alongamento.

Um plastificante pode reduzir a viscosidade do material fundido, baixar sua temperatura de transição de segunda ordem (temperatura de transição vítrea ou T_g) ou diminuir seu módulo de elasticidade. Para fins práticos, os plastificantes podem ser definidos como toda substância

que, incorporada a um polímero, reduz sua dureza e aumenta sua flexibilidade (RODOLFO JR; NUNES; ORMANJI, 2006).

Para promover a plastificação do amido, é necessário um plastificante, a temperatura elevada e a força de cisalhamento. Diferentes plastificantes podem ser utilizados como o glicerol (FOLLAIN et al, 2006; GODBILLOT et al, 2006; KIRBY et al, 1993; LOURDIN; RING; COLONNA, 1998).

Segundo a IUPAC, o glicerol ou propano- 1,2,3-triol é um composto orgânico pertencente à função álcool ligado a ácidos graxos tais como ácido esteárico, palmítico e laurico para formar a molécula de triacilglicerol. É líquido à temperatura ambiente (25°C), higroscópico, inodoro, viscoso e de sabor adocicado.

O termo glicerina refere-se ao produto na forma comercial, com pureza acima de 95%. Por ser o glicerol uma molécula hidrofílica relativamente pequena, pode ser introduzida entre as cadeias poliméricas adjacentes, resultando em decréscimo de atração intermolecular e, portanto, em aumento da mobilidade molecular (ALVES et al, 2007). O glicerol age, então, como plastificante bastante efetivo, pois apresenta uma maior capacidade de interação com as moléculas de amido, dando maior mobilidade às cadeias da matriz polimérica, devido ao fato de que na sua estrutura química existirem três carbonos ligados a três hidroxilas com baixo peso molecular (SHIMAZU; MALI; GROSSMAN, 2007).

Os plastificantes são geralmente adicionados na proporção de 10 a 60%, dependendo do grau de rigidez do material (GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1993). Dependendo, no entanto, da concentração em que são empregados, podem causar um efeito chamado antiplastificante, isto é, ao invés de aumentar a flexibilidade e hidrofiliçidade, podem causar um efeito contrário (GAUDIN et al, 2000). Geralmente, isto ocorre quando são empregados em pequenas concentrações de plastificante (abaixo de 20%), então o plastificante interage com a matriz polimérica, mas não está em quantidade suficiente para aumentar a mobilidade molecular. Este fenômeno também depende das condições de armazenamento (LOURDIN et al, 1997).

Amido plastificado apresenta algumas desvantagens, tais como uma elevada afinidade com a água, propriedades importantes na variação com o tempo e as propriedades mecânicas mais baixas em comparação com polímeros sintéticos. O comportamento frágil, no entanto, pode ser convertido a um comportamento dúctil com uma modulação da quantidade de plastificante ou através do uso de misturas de plastificante (MALI et al, 2005).

2.6 BLENAS POLIMÉRICAS

O termo tecnológico blendas poliméricas é utilizado para descrever misturas de polímeros desenvolvidas com o objetivo de gerar novas propriedades e características otimizadas. Esse termo se originou da expressão inglesa “polymer blends”. As blendas poliméricas são desenvolvidas, misturando-se componentes poliméricos em uma determinada composição, em que o segundo componente da mistura não é considerado aditivo, uma vez que sua concentração é significativa. A adição de um polímero a outro só é considerada uma blenda polimérica quando a concentração mínima dos componentes é superior a 2% em massa (RODOLFO JR; NUNES; ORMANJI, 2006).

As blendas poliméricas apresentam um grande e crescente segmento da tecnologia de polímeros. Tendo em vista a vasta gama de homopolímeros e copolímeros já existentes, muita atenção tem sido dispensada à preparação de blendas como técnica para a modificação de propriedades de materiais poliméricos. Normalmente, a escolha de um par polimérico para a constituição de uma blenda deve obedecer aos critérios de custo, processabilidade e propriedade a ser obtida. Além desses, é importante que sejam analisados aspectos relacionados à estrutura molecular, morfologia, sistema de solventes, condições de mistura, equipamentos e necessidade de aditivos (MANSON; SPERLING, 1976).

Com a produção de blendas poliméricas, podem ser obtidos os seguintes benefícios: (i) o fornecimento de materiais com um conjunto completo de propriedades desejadas com um menor preço; (ii) a extensão do desempenho das resinas de engenharia; (iii) a melhoria de propriedades específicas; (vi) reciclagem de resíduos plásticos (ULTRACKI, 2002). Quando se selecionam polímeros para a produção de uma blenda, dois fatores importantes que norteiam o desenvolvimento e a aplicação de novos materiais poliméricos devem ser considerados: a miscibilidade e a compatibilidade (PAUL; BARLOW; KESKKULA, 1988; BARLOW; PAUL, 1984). Assim, é conveniente definir estes dois termos para uma melhor compreensão do que se busca em uma blenda.

2.6.1 Miscibilidade

A miscibilidade é uma propriedade termodinâmica que representa o estado de mistura de polímeros, tal que os seguimentos moleculares dos componentes da blenda se misturam, não havendo qualquer

segregação entre eles, formando um sistema com uma única fase (ULTRACKI, 1989; PAUL et al, 1988).

Polímeros termodinamicamente miscíveis misturam-se em nível molecular e o processo de mistura deve resultar em uma energia livre de Gibbs negativa, conforme verificado na Equação 1

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m < 0 \quad T, p = \text{constante} \quad (1)$$

Sendo:

ΔG_m : energia livre de mistura

ΔH_m : entalpia livre de mistura

ΔS_m : entropia livre de mistura

T: temperatura

O critério apresentado na equação 1 é uma condição necessária para o desenvolvimento da miscibilidade, porém não é suficiente (PAUL; BARLOW; KESKKULA, 1988). O critério de estabilidade de fases é satisfeito se:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \Phi_i^2} \right)_{T,p} > 0 \quad (2)$$

Sendo Φ_i a fração volumétrica do polímero "i" na mistura.

Se a condição da Equação 2 é satisfeita para toda a faixa de composição, então a blenda é miscível, caso contrário ela é imiscível. Alguns autores consideram que sendo esta condição satisfeita somente para algumas composições, a blenda é parcialmente miscível (PAUL; BARLOW; KESKKULA, 1988; BARLOW; PAUL, 1984).

Uma blenda miscível apresenta uma única fase, ou seja, trata-se de uma mistura homogênea com características dependentes da composição e fatores externos, tais como a temperatura e pressão.

Poucas blendas poliméricas são miscíveis, e a maioria dos polímeros forma misturas heterogêneas, salvo em casos onde ocorrem interações específicas e fortes entre os diferentes componentes, como interações do tipo ligações de hidrogênio, força dipolo-dipolo, ligações iônicas, que reduzem a entalpia de mistura (ΔH_m) e, por consequência, a

energia livre de mistura, uma vez que a variação na entropia de mistura de macromoléculas é praticamente nula.

Em blendas miscíveis, ambos os componentes da blenda perdem parte de sua identidade e, geralmente, as propriedades finais representam uma média das propriedades de ambos os componentes da blenda. Em blendas imiscíveis, tem-se um sistema heterogêneo, onde as propriedades dos componentes que constituem a blenda estão presentes. Algumas propriedades de um dos componentes, em certa extensão, podem ser camufladas pelas propriedades do outro componente. Quando dois polímeros são misturados, seja qual for o método de mistura, o resultado mais comum é a obtenção de um sistema imiscível. A imiscibilidade é, no entanto, um fator esperado e muitas vezes desejado (PAUL; BARLOW & KESKKULA, 1988; BARLOW; PAUL, 1984).

2.6.2 Compatibilidade

O termo compatibilidade recebe várias interpretações na literatura. Alguns autores definem polímeros compatíveis como aqueles que não exibem uma significativa separação de fases quando em uma blenda. Outros, que compatibilidade ocorre quando a mistura de dois polímeros atinge determinadas propriedades físicas desejadas. Em geral, a mistura ou blenda é compatível desde que se atinja uma propriedade útil, caso contrário tem-se a incompatibilidade.

O termo compatibilidade é, portanto, subjetivo, enquanto que miscibilidade é objetivo. Em alguns casos, algumas propriedades de blendas, miscíveis ou imiscíveis, podem ser melhores que aquelas dos polímeros puros. Este sinergismo é difícil de prever e ocorrer, sendo muitas vezes observada a adição de um terceiro componente a blendas imiscíveis, conhecido como compatibilizante, que atua na interface, melhorando as propriedades das blendas (PAUL; BARLOW & KESKKULA, 1988; BARLOW; PAUL, 1984).

As blendas poliméricas, quando imiscíveis, apresentam morfologia complexa, principalmente quando há a introdução de componentes que visam a compatibilização da blenda. O controle da morfologia de uma blenda imiscível é a chave para a produção de novos materiais, que apresentem melhores propriedades que aquelas dos materiais individuais que constituem a blenda. A forma, o tamanho e a distribuição espacial da fase dispersa na matriz resultam de uma complexa relação entre viscosidade e elasticidade das fases, das propriedades interfaciais, da composição da blenda e das condições de processamento.

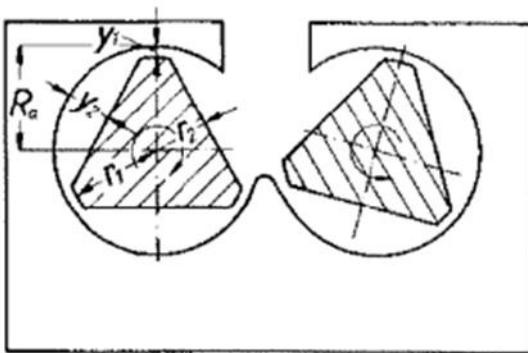
Desta forma, pequenas mudanças no tamanho e na dispersão das fases podem introduzir grandes variações nas características físicas de uma blenda. As mudanças na morfologia que ocorrem durante o processamento devem ser muito bem compreendidas, a fim de relacioná-las com as propriedades finais de uma blenda. (PAUL; BARLOW; KESKKULA, 1988; BARLOW & PAUL, 1984). Assim como as blendas miscíveis, as imiscíveis são caracterizadas por métodos térmicos como DSC e DMA e, com bastante frequência, por métodos microscópicos como microscopia de luz (OM) e pelas microscopias eletrônicas de varredura (SEM) e transmissão (TEM). Por sua vez, os dados de microscopia devem ser relacionados com as propriedades mecânicas ou outras propriedades de interesse e a correlação destes dados poderá indicar se as blendas imiscíveis são compatíveis ou não (FAVIS, 2000).

2.7 REÔMETRO DE TORQUE – HAAKE

O reômetro de torque consiste em um compartimento ou câmara de aquecimento, onde rotores ou pás giratórias movem o material, ou materiais no estado fundido, a fim de homogeneizá-los (SCHRAMM, 1994).

A Figura 8 mostra esquematicamente a câmara de mistura e os rotores do reômetro de torque.

Figura 8 – Vista transversal da câmara onde a mistura é realizada e os rotores usados.



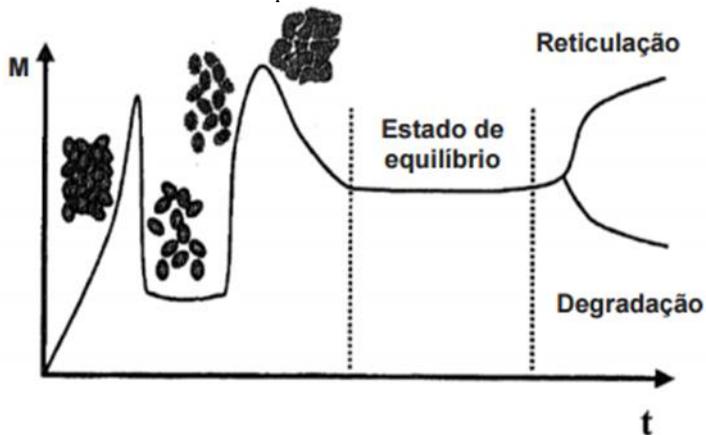
Fonte: Schramm (2004).

O reômetro de torque foi criado para medir as propriedades reológicas de polímeros. Um dos problemas encarados pelos usuários desse instrumento é a interpretação dos dados obtidos. Indicações qualitativas da viscosidade do fundido, dependência da viscosidade com a temperatura, degradação e reticulação podem ser obtidas, mas elas não são facilmente convertidas em unidades reológicas absolutas (GOODRICH, J. 1967). A misturadora consiste de uma câmara e dois rotores alinhados paralelamente a uma mesma distância um do outro. Esses rotores possuem uma velocidade média em rotações por minuto e na proporção de 3;2, ou seja, enquanto o direito rota a 20 RPM, o esquerdo irá rotar a 30 RPM, por exemplo, além de rotarem em diferentes direções (esquerdo no sentido horário e direito no sentido anti-horário). Os rotores foram desenhados para criar o mais intenso fluxo turbulento possível, de modo a proporcionar uma mistura completamente homogênea. Como pode ser visto na figura 8, a menor distância entre o rotor e a parede do compartimento (y_1) gera a máxima taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}_1$). Sendo assim, a maior distância (y_2) irá gerar a menor taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}_2$).

Essa avaliação leva a concluir que o processo de mistura não possui uma definida taxa de cisalhamento, mas sim uma faixa distribuída ao longo dos rotores e do compartimento. A situação é ainda mais complexa, porque os rotores foram desenhados não apenas para mover a massa radialmente, mas sim para baixo e para cima ao longo do eixo do rotor, com o fim de melhorar a ação da mistura (SCHRAMM, 2004).

A Figura 9 ilustra o histórico termomecânico de um polímero durante a mistura no reômetro, no momento em que esse polímero é colocado no interior do compartimento às partículas oferecem certa resistência à rotação dos rotores e, portanto, o torque aumenta. Entretanto, quando as partículas são desaglomeradas, essa resistência é ultrapassada. Assim, o torque necessário para rotação à mesma velocidade constante é diminuído e irá entrar em equilíbrio por certo período. Posteriormente, o torque aumenta novamente devido à fusão da superfície dos grânulos que irão coalescer gerando pequenas partículas. Quando a transferência de calor é suficiente para fundir completamente o centro das partículas, o comportamento será mais fluido. Consequentemente, o torque irá diminuir novamente, assim como atingirá um estado de equilíbrio e, então, dois fenômenos podem acontecer com o polímero: reticulação ou degradação. Na prática, o tempo correspondente ao primeiro máximo é bastante curto e raramente observado (BOUSMINA, 1999).

Figura 9 – Variação de torque (M) versus tempo (T) para um polímero ao longo de uma mistura no reômetro de torque.



Fonte: Bousmina (1998).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 RESUMO GERAL

ETAPA I - PRODUÇÃO DO AMIDO TERMOPLÁSTICO (TPS)

Preparação do amido de milho (matéria-prima), com as etapas de lavagem, secagem em estufa e moagem.

Definição da concentração de plastificantes (Glicerol e água) por meio do planejamento experimental do tipo (DCCR), resultando em 11 formulações.

Preparação de pré-misturas (amido + plastificantes), processamento em reômetro de torque e injeção de corpo de prova.

Ensaio mecânico de tração para definição da melhor mistura para formulação das Blendas com PHB.

ETAPA II - PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS BLENDS

Foram utilizados dois métodos: O primeiro a partir do amido com plastificantes (pré-misturas) e o PHB em pó; o segundo com amido TPS, previamente processado em reômetro de torque e misturado com PHB em pó.

Caracterização das blends com análises de DSC, TGA, MEV, DR-X, FTIR e ensaios mecânicos envolvendo os parâmetros de resistência à tração, módulo de Young e elongação na ruptura.

3.2 MATERIAIS

Os principais materiais usados neste trabalho foram:

- Poli (3-hidroxibutirato) (PHB) fornecido pela PHB Industrial S/A.
- Amido de milho comercial da marca KIMIMO[®].
- Plastificantes utilizado; o glicerol da marca Dinamica[®] e água destilada.

3.2.1 Equipamentos

- Reômetro de torque – HAAKE/Mixer R-600
- Mini-injetora (Mini Jet II)
- Prensa
- Moinho analítico por impacto (IKA, modelo A11basic).
- Ensaio mecânicos - EMIC

3.3 METODOLOGIA DA ETAPA I – ESTUDO DO AMIDO

Alguns dos materiais de partida desse trabalho passaram por tratamentos como descritos nas fases a seguir.

3.3.1 Fase 1- Lavagem e secagem do amido de milho

Foram adicionados 500g de amido de milho comercial em água, numa proporção de 3:1 (água/amido), em um béquer de 5L. Agitou-se a mistura com um bastão de vidro por cerca de 30 min e, em seguida, filtrou-se a mistura a fim de separar o amido. A filtração foi realizada com funil de Büchner, papel de filtro com diâmetro de poro de 8 µm, kitassato e bomba de vácuo, da marca Marconi. Após a filtração, o amido foi distribuído em bandeja de aço inox e foi levado a uma estufa de circulação (da marca ACB labor) a 50°C, permanecendo em secagem por 2 dias. O amido seco foi moído em moinho analítico por impacto (da marca IKA, modelo A11basic).

3.3.2 Fase 2 - Preparação do Amido Termoplástico – (TPS)

Para preparação do amido termoplástico, foi realizado um planejamento experimental através de um delineamento experimental composto central rotacional (DCCR), contendo três pontos centrais e

quatro pontos axiais, sendo as variáveis independentes estudadas, massa de água (X1) e massa de glicerol (X2), para 100g de amido de milho em pó, totalizando 11 ensaios. As variáveis das respostas analisadas foram os ensaios mecânicos de tração com os valores de menor resistência à tração, menor módulo de Young e maior alongamento na ruptura.

Os resultados foram submetidos à análise de variância ANOVA e o tratamento estatístico foi realizado através do programa STATISTICA 7.0 da Statsoft. Esse planejamento consiste em três conjuntos de pontos experimentais:

- Um delineamento fatorial com 2^k pontos, em que k é o número de variáveis (fatores) com níveis codificados + 1 e - 1 para cada;
- 2^k pontos axiais, num delineamento composto central rotacional (DCCR) de k fatores codificados $+\alpha$ e $-\alpha$, dependendo das distâncias desses pontos aos pontos centrais;
- Pontos centrais, que são replicados de modo que seja possível prever a falta de ajuste do modelo estatístico linear obtido, assim como os erros naturais dos ensaios.

A Tabela 2 apresenta o delineamento adotado, aplicando-se como variáveis independentes as concentrações de glicerol e água. Os valores de máximo e de mínimo utilizados no delineamento foram definidos com base em estudos prévios realizados pelo grupo de pesquisa. As massas de plastificantes acima das utilizadas neste planejamento (Tabela 2), levariam a uma estrutura que não é possível trabalhar.

As condições do valor de α foi calculado em função do número de variáveis independentes ($n=2$) através da Eq. 7:

$$\alpha = (2n)^{1/4} = 1,41 \quad (7)$$

Tabela 2 – Níveis codificados e reais utilizados no DCCR para otimização das concentrações de glicerol e água para obtenção da resposta analítica.

Variáveis	Níveis				
Códigos	$-\alpha$	-1,0	0	+1	$+\alpha$
Glicerol (g)	45	46,30	49,5	52,69	54
Água (g)	8	9,018	11,5	13,98	15

Fonte: Autor.

A Tabela 3 apresenta os valores das variáveis codificadas e reais das variáveis independentes, codificadas para o número de ensaios (N) aplicados ao delineamento que foi determinado através da Equação 8.

$$N=2^k + 2k + 3pc \quad (8)$$

Onde k corresponde ao número de variáveis independentes e pc refere-se aos pontos centrais. (RODRIGUES; LEMMA, 2009).

A tabela 3 apresenta as condições utilizadas nos onze ensaios realizados.

Tabela 3– Descrição das condições dos ensaios realizados no planejamento composto central rotacional.

Formulação	X₁	X₂	Glicerol(g)	Água(g)
F1	-1	+1	46	14
F2	-1	-1	46	9
F3	+1	+1	53	14
F4	+1	-1	53	9
F5	0	0	49,5	11,5
F6	0	0	49,5	11,5
F7	0	0	49,5	11,5
F8	-1,41	0	45	11,5
F9	+1,41	0	54	11,5
F10	0	+1,41	49,5	15
F11	0	-1,41	49,5	8

Fonte: Autor.

3.3.3 Fase 3 – Pré-mistura do amido com plastificantes

Na formulação e pré-mistura para promover a plastificação do amido, foi utilizado amido de milho, lavado, seco em estufa de circulação de ar e moído sendo, assim, adicionados água e glicerol (da

marca Dinâmica[®]) como plastificantes, de acordo com os resultados da otimização do processo obtidos no DCCR.

Nessa etapa, as misturas foram feitas manualmente em béqueres de plástico, misturando-se inicialmente os plastificantes e adicionando-se, gradualmente o amido de milho. Após homogeneizada, cada pré-mistura foi armazenada em sacos plásticos e acondicionada em freezer por 8 dias para incorporação dos plastificantes.

3.3.4 Fase 4 - Reometria de Torque para Plastificação do Amido

Para obtenção do amido termoplástico ou desestruturação das pré-misturas de amido, foi utilizado um reômetro de torque HAAKE Rheodrive 16, acoplado a uma câmara de mistura modelo Reomix 600 OS, da HAAKE. Nesse processo, utilizou-se uma massa média de 50g para cada pré-mistura de amido das formulações, como descritas e determinadas no planejamento experimental, da tabela 2. Aos poucos cada pré-mistura foi adicionada à câmara de mistura numa temperatura inicial de 160°C, com rotação dos rotores (“pás giratórias”) de 60 rpm, em um tempo decorrido de 10 min.

3.3.5 Fase 5 - Moldagem por injeção do Amido Termoplástico (TPS)

Todas as amostras de pré-mistura de amido que foram processadas no reômetro de torque foram moldadas por injeção em uma mini-injetora (modelo Minijet II, da Haake Thermo Scientific) de corpo de prova, na forma de gravata do tipo V, de acordo com a norma ASTM D638. Os parâmetros utilizados na injetora estão descritos na tabela 4.

Tabela 2- Parâmetros para injeção das amostras de TPS.

INJEÇÃO DE CORPO DE PROVA					
	Temperatura (°C)		Pressão (bar)		Tempo (s)
Canhão	170	Injeção	800	Injeção	15
Molde	170	Recalque	800	Recalque	15

3.3.6 Fase 6 - Ensaios de Tração – Amido termoplástico (TPS)

Para realização desses ensaios mecânicos de tração, as amostras de TPS já moídas foram moldadas por injeção em uma mini-injetora (modelo Minijet II, da Haake Thermo Scientific) para produção de

corpos de prova na forma de gravata, do tipo V. Em seguida, os corpos de prova foram condicionados em dessecador a uma temperatura estimada de 23 ± 2 °C, com umidade relativa controlada de $50 \pm 5\%$, durante 48 h.

O ensaio mecânico de tração consistiu em submeter o corpo de prova a um esforço crescente na direção axial do corpo de prova, levando-o a se romper.

Os esforços utilizados para realização do ensaio foram medidos no próprio equipamento e realizados de acordo com a norma ASTM D638, em equipamento universal (modelo DL-3000 da EMIC), com célula de carga de 5 kN e velocidade de tensão de $50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. A resistência à tração máxima, o módulo de elasticidade e o alongamento na ruptura foram determinados a partir das curvas tensão *versus* deformação gerada pelos dados das amostras analisadas. A partir dos resultados obtidos foi definida a melhor mistura de TPS para compor as blendas de PHB.

3.4 METODOLOGIA DA ETAPA II – BLENIDAS

De acordo com o planejamento experimental, para a preparação das blendas, foi primeiramente definida a pré-mistura de amido e plastificantes que apresentaram os melhores resultados no ensaio mecânico em relação às outras pré-misturas formuladas.

A preparação das blendas foi realizada de dois modos de misturas: a primeira a partir do amido com plastificantes (pré-misturas) e PHB em pó, seguida pelo amido TPS que foi previamente processado em reômetro de torque para então ser incorporado e misturado com PHB em pó. Estas etapas estão detalhadas a seguir:

3.4.1 Composição das blendas

Para formulação da primeira composição de mistura das blendas, foram inicialmente incorporados ao amido os agentes plastificantes (água e glicerol), na proporção previamente escolhida no planejamento experimental. Assim, o amido em pó foi lavado, seco em estufa de circulação de ar e moído, sendo adicionados água e glicerol.

Após a homogeneização, a pré-mistura foi armazenada em sacos plásticos e acondicionada em freezer por oito dias, para incorporação de plastificantes. Seguido este período, a pré-mistura foi pesada e porcionada (não conheço esse termo) com o PHB em pó. O PHB em pó

também foi processado em reômetro de torque sem amido, resultando no 100PHB ou PHB (processado), como está descrito na Tabela 5.

Tabela 3 – Composição de mistura para formulação das blendas PHB/amido (pré-mistura).

AMOSTRA	PHB (%)	AMIDO (%)
100PHB	100	-
25PHB	25	75
50PHB	50	50
75PHB	75	25
100TPS	-	100

Na segunda composição de mistura das blendas, o amido também passou por todo tratamento já citado, diferenciando-se do primeiro por passar por uma preparação prévia de reometria, onde, ocorreu o processo de transformação do amido de pré-mistura para o amido termoplástico e, após esta etapa, promoveu-se a formulação das blendas, que foram pesadas e misturadas ao PHB em pó, de acordo com a tabela:

Tabela 4 – Composição de Mistura para formulação das blendas de PHB/TPS.

AMOSTRA	PHB (%)	TPS (%)
100PHB	100	-
25PHB/TPS	25	75
50PHB/TPS	50	50
75PHB/TPS	75	25
100TPS	-	100

3.4.2 Reometria de torque em câmara de mistura das blendas de PHB/amido e PHB/TPS

Este ensaio foi realizado tanto para a primeira como para a segunda composição de mistura nas proporções citadas acima: PHB/amido e PHB/TPS.

O reômetro foi usado como mecanismo de transformação da matéria-prima, no que possibilita mistura e fusão. Este equipamento consiste em uma câmara que contém dois misturadores, uma espécie de “pás giratórias”, requerendo uma pequena quantidade de material em

seu interior e sendo alimentado na parte superior da câmara. Para esta análise, utilizou-se uma massa de 50g para cada uma das proporções das blendas, adicionada à câmara de mistura sobre temperatura de 160°C e rotação dos rotores de 60 rpm, em um tempo decorrido de 10 min.

3.4.3 Injeção das blendas poliméricas

Após o processamento de mistura no reômetro de torque, o material foi retirado com espátula e em seguida triturado em moinho analítico de modelo A11 basic, da IKA, até a obtenção de material no aspecto de grânulos e pós.

Depois desse processo, as blendas produzidas, foram utilizadas para a caracterização e injeção, sendo assim moldadas por injeção em uma mini-injetora de modelo Minijet II, da Haake Thermo Scientific, para obtenção de corpo de prova na forma de gravata do tipo V, de acordo com a norma ASTM D638. As condições de injeção foram determinadas de acordo com a possibilidade dos sistemas em estudo.

Na tabela 7, está descrito os parâmetros utilizados na injetora.

Tabela 5 - Condições para injeção das blendas PHB/amido e PHB/TPS.

Injeção de corpo de prova					
Temperatura (°C)	Pressão (bar)		Tempo (s)		
Canhão	180	Injeção	800	Injeção	15
Molde	180	Recalque	800	Recalque	15

3.5 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Inicialmente, os materiais (Amido de milho e PHB em pó) foram caracterizados e assim seguiram as caracterizações das blendas PHB/amido e PHB/TPS, quanto ao teor de umidade, comportamento térmico, morfologia, empregando-se as seguintes técnicas: Calorimetria exploratória Diferencial (DSC); termogravimetria (TGA); Microscopia eletrônica de varredura (MEV); espectroscopia de Absorção na região do infravermelho com transformada de fourier (FTIR), difração de raios-x (DR-X) e ensaios mecânicos de tração.

3.5.1 Teor de Umidade

Para medida do teor de umidade dos materiais de partida (amido de milho e PHB), utilizou-se uma balança de infravermelho de modelo

AND/MX-50. Na realização desta análise, usou-se uma alíquota de cerca de 1g, colocada em um prato de alumínio e assim, realizou-se a tara da balança espalhando a amostra ao máximo, objetivando formar uma camada bem fina. O conjunto de suporte e amostra foi colocado na balança e a massa foi registrada. Em seguida, fez-se incidir a radiação sobre a amostra a uma temperatura de 105 °C, até obtenção de massa constante, que foi novamente registrada.

3.5.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de DSC foram realizadas em um equipamento Q20 (da TA Instruments), em panela de alumínio selada hermeticamente, com cerca de 4,5 mg de cada amostra. Esta análise foi realizada para os materiais de partida em pó (PHB e amido), plastificados (PHB e TPS) e para as blendas em estudo.

No PHB em pó, foram realizadas duas corridas de aquecimento e uma de resfriamento. O primeiro aquecimento foi de 0 a 200 °C, em seguida resfriou-se o sistema a -60°C. A segunda corrida foi de -60°C a 200 °C. O sistema foi analisado em atmosfera de N₂ com fluxo de 50mL min⁻¹, razão de aquecimento de 10°C min⁻¹.

A realização da análise das demais amostras ocorreu nas mesmas condições com variação de temperatura -60 a 400 °C, em atmosfera de N₂ com fluxo de 50mL min⁻¹, razão de aquecimento de 10°C min⁻¹.

3.5.3 Termogravimetria (TGA)

As amostras em estudo das blendas PHB/amido e PHB/TPS, após sofrerem plastificação no processo de reometria, foram moídas para serem analisadas a perda de massa em função da temperatura em equipamento STA6000 (da Perkin Elmer). As amostras foram colocadas em cadinhos de alumina em quantidade aproximada de 15mg sob atmosfera inerte (N₂) com vazão de 20ml/min em faixa de temperatura de 20-700°C.

3.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), foi utilizado um microscópio MEV TESCAN, sob uma voltagem de aceleração de 15 kV, onde foram avaliadas a estrutura superficial e a morfologia dos materiais de partida (amido de milho e PHB), bem como

os corpos de prova das blendas (PHB/amido e PHB/TPS), em todas as formulações.

No material em pó, fixou-se em uma porta amostra por meio de uma fita-dupla-face de carbono. Para a análise das blendas, os corpos de prova (tipo V – ASTM) foram mergulhados em nitrogênio líquido, por três minutos e logo em seguida fraturados com a ajuda de dois alicates. Este procedimento foi realizado para que a superfície interna do material fosse observada.

Após a fratura criogênica, as amostras foram fixadas em *stabs* com fita adesiva de carbono e recobertas com uma fina camada de ouro (5nm), com auxílio de um aparelho de metalização do tipo Emitech para visualização das imagens.

3.5.5 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

Para análise de caracterização por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), todos os materiais passaram por um tratamento, onde foram triturados em moinho analítico (modelo A11 basic, da IKA), até obtenção de pós.

O equipamento de caracterização utilizado foi da Perkin Elmer de modelo FT-IR / NIR de FRONTIER, juntamente com o sistema ATR (Reflectância Total Atenuada) da PIKE modelo MIRACLE, sendo usado como suporte das amostras e a região de espectro avaliada foi de 4000 cm^{-1} a 550 cm^{-1} .

3.5.6 Difratometria de Raios-X (DR-X)

As análises foram realizadas no laboratório de cristalografia do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará (UFC) em um difratômetro de raios-X (método do pó), usando uma geometria Bragg Brentano em modo contínuo com velocidade de 0, 5° min^{-1} da marca Philips (Cu $K\alpha$; $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$; tubo operando a 40KV e 40mA).

O grau de cristalinidade do polímero é estimado, porque polímeros mais cristalinos apresentam maior dureza e maior resistência à tração. Para obter os valores referentes ao grau de cristalinidade do polímero, utilizou-se o método estabelecido por Ruland, (1974) representada pela equação 9:

$$X_c = \frac{I_c}{(I_c + K I_a)} \times 100 \quad (9)$$

Sendo,
 X_c : Grau de cristalinidade
 I_c : Área cristalina
 I_a : Área amorfa
 K : Constante de proporcionalidade do polímero

A curva também pode ser analisada pelo método estabelecido por Ruland, (1974), no qual propõe a deconvolução dos picos de difração para determinação do grau de cristalinidade. Com o auxílio de um *software*, foi possível o cálculo da área sob o pico difratado, sem a contribuição do halo amorfo na avaliação.

3.5.7 Ensaios de tração – blendas poliméricas

O equipamento de ensaios mecânicos foi utilizado para avaliar algumas propriedades mecânicas das blendas em estudo PHB /amido e PHB/TPS. Assim foi possível analisar o comportamento desse material frente à deformação por tração, módulo elástico, tensão máxima de ruptura e alongação máxima do corpo de prova. Após o preparo das blendas, todo material foi triturado e injetado na mini-injetora de modelo Minijet II, da Haake Thermo Scientific, na formação de corpo de prova, gravata tipo V, conforme a norma ASTM D638.

Os testes foram realizados nas seguintes condições: velocidade de tração 50 mm.min^{-1} em máquina de ensaio DL-3000 da EMIC, com célula de carga 5 kN.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

ETAPA I – ESTUDO DO AMIDO

4.1 AVALIAÇÃO DA PLASTIFICAÇÃO DO AMIDO DE MILHO

A avaliação da plastificação do amido, para obtenção do amido termoplástico (TPS), usando-se glicerol e água, foi realizada por planejamento experimental DCCR, comparando-se as respostas de resistência à tração, alongação na ruptura e módulo Young. Os testes mecânicos foram conduzidos após condicionamento dos corpos de prova em umidade relativa de $50 \pm 5\%$ e $24 \pm 2\%$ °C, por, no mínimo, 40 horas.

A Tabela 8 apresenta os resultados dos efeitos da adição de glicerol e água sobre a resistência à tração do TPS.

Tabela 6 – Efeitos e interações da adição de glicerol e água sobre a resistência à tração do TPS de acordo com o DCCR.

Fatores	Efeito	Erro padrão	t (5)	p -valor	Limite de confiança (- 95%)	Limite de confiança (95%)
Média	9,72881	1,883031	5,16657	0,003565	4,88832	14,56930
Glicerol (L)	-4,08588	1,153118	-3,54333	0,016504	-7,05006	-1,12169
Glicerol(Q)	2,68242	1,372488	1,95442	0,108057	-0,84568	6,21051
Água (L)	-0,73905	1,153118	-0,64092	0,549795	-3,70323	2,22513
Água (Q)	-0,32530	1,372488	-0,23701	0,822050	-3,85339	3,20279
Glicerol x Água	-0,89075	1,630753	-0,54622	0,608394	-5,08273	3,30123

L = Linear; Q = Quadrático

Como pode ser observado na Tabela 8, apenas a massa de glicerol (linear) adicionada foi significativa ao nível de 95% ($p < 0,05$). Portanto, a massa de glicerol atua como efeito negativo; significa que a adição de glicerol diminui o valor da resistência à tração, como pode ser observado no gráfico de superfície (Figura 10). Para demonstrar a significância estatística das variáveis e suas interações em relação às propriedades mecânicas, foi realizada a análise de variância (ANOVA).

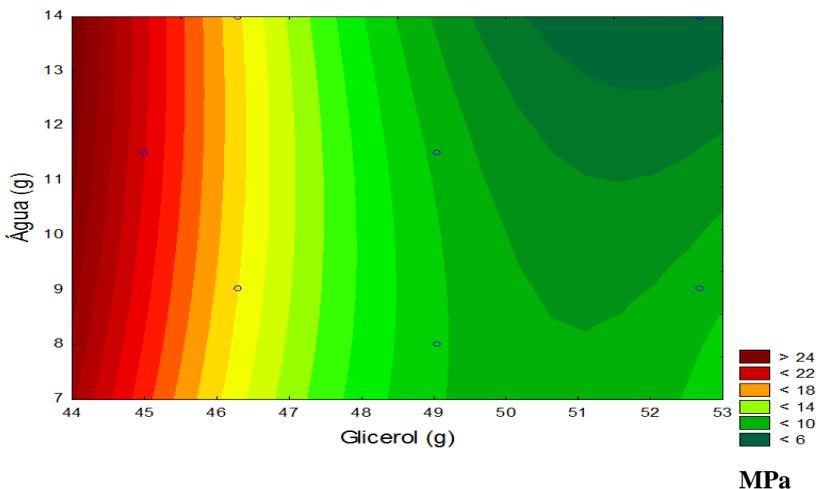
Os resultados do coeficiente de determinação R^2 igual a 0,78076 e o valor de F_{calc} (8,3) maior que o F_{tab} (4,3) satisfizeram os requisitos para a construção do gráfico de superfície de resposta (Figura 10), que representa a influência da adição dos plastificantes água e glicerol sobre a resistência à tração do TPS.

A Figura 10 apresenta a região do gráfico de superfície que foi estudada para a resistência à tração. Este resultado apresentou valores maiores que 24 MPa, sendo assim, foi possível verificar a faixa de máximo para o glicerol, de 44 g a 45 g, sendo significativo para esta resposta.

Entre as formulações testadas, esta região compreende as amostras que apresentaram característica de maior fragilidade e rigidez. Como se espera uma região de maior flexibilidade, a melhor condição para essa resposta seria na faixa da massa de glicerol de 52g a 53g que leva aos menores valores de resistência à tração na faixa de menor que seis MPa.

O glicerol como agente plastificante, atua interagindo nas cadeias do amido de milho e conseqüentemente na mobilidade. Portanto, a redução desse plastificante atuou significativamente no aumento da tensão, diminuindo a flexibilidade entre as cadeias e conseqüentemente promovendo uma menor deformação.

Figura 10 – Superfície de resposta que representa a influência da adição de diferentes concentrações de glicerol e água sobre o valor da resistência à tração do TPS.



A Tabela 9 apresenta os resultados dos efeitos da adição de glicerol e água sobre o módulo de Young do TPS.

Tabela 7 - Efeitos e interações da adição de glicerol e água sobre o módulo de Young do TPS, de acordo com o DCCR.

Fatores	Efeito	Erro padrão	t (5)	p -valor	Limite de confiança (- 95%)	Limite de confiança (95%)
Média	246,571	45,24605	5,44955	0,002827	130,262	362,8792
Glicerol (L)	-128,21	27,70747	-4,62753	0,005696	-199,441	-56,9928
Glicerol(Q)	71,761	32,97855	2,17599	0,081524	-13,013	156,5352
Água (L)	-28,490	27,70747	-1,02823	0,350991	-99,714	42,7348
Água (Q)	29,551	32,97855	0,89606	0,411283	-55,223	114,3247
Glicerol x Água	-45,629	39,18423	-1,16446	0,296772	-146,355	55,0978

L = Linear; Q = Quadrático

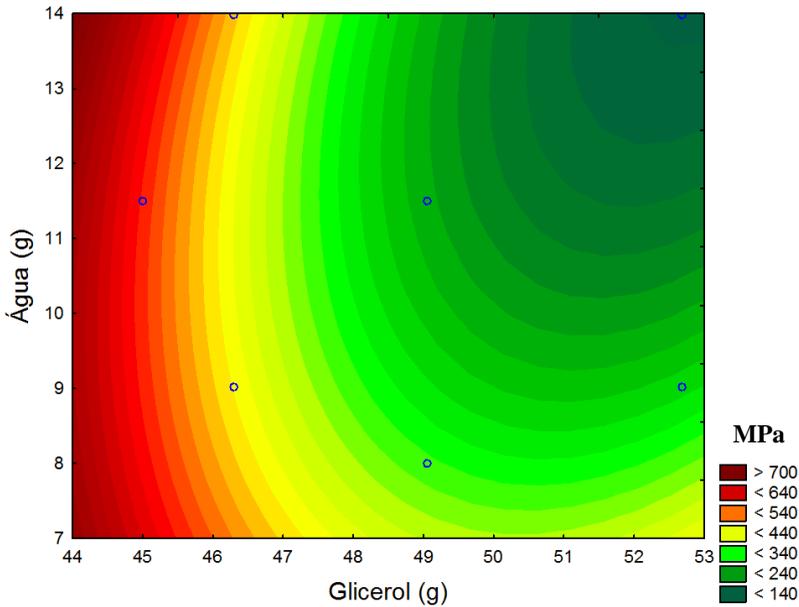
Na Tabela 9 é possível observar que a massa de glicerol (linear) adicionada foi significativa ao nível de 95% ($p < 0,05$). Portanto a massa de glicerol atua com efeito negativo, pois com uma menor faixa de massa de glicerol, tem-se o aumento no valor do módulo de Young.

Para demonstrar a significância estatística das variáveis e suas interações em relação às propriedades mecânicas, foi realizada a análise de variância (ANOVA). Os resultados do coeficiente de determinação R^2 igual a 0,85134 e o valor de F_{calc} (13,3) maior que o F_{tab} (4,3) satisfizeram os requisitos para a construção do gráfico de superfície de resposta (Figura 11).

A Figura 11 representa a influência da adição dos plastificantes água e glicerol sobre o valor do módulo de Young do TPS. Como a adição de glicerol tem um efeito significativo sobre o módulo de elasticidade, nota-se que os maiores valores do módulo de elasticidade (ou Young) foram obtidos nas menores quantidades de glicerol, adicionadas com valores acima de 700 MPa em torno de 44g e 45g.

Em termos práticos, o módulo de elasticidade (ou Young) é um indicador da rigidez do material, sendo que quanto maior o módulo, mais rígido é o material. Dessa forma, valores de glicerol mais baixo de 52g a 53g apresentam maior módulo de Young, enquanto que maiores valores de glicerol apresentam-se mais flexíveis com módulo de elasticidade menor.

Figura 11 – Superfície de resposta que representa a influência da adição de diferentes concentrações de glicerol e água sobre o valor do módulo de Young.



(GAUDIN et al, 1999; 2000) observaram que, dependendo da concentração de glicerol empregado em blendas, pode haver um efeito anti-plastificante, isto é, ao invés de aumentar a flexibilidade e hidroflicidade, a adição pode causar um efeito contrário. Estes casos de anti-plastificação, no entanto, ainda que reportados na literatura, não apresentam uma clara elucidação os quais poderiam estar relacionados com o desaparecimento da movimentação molecular na fase amorfa (GAUDIN et al, 1999) devido a fortes ligações de hidrogênio entre cadeias de glicose e plastificante.

A Tabela 10 apresenta os resultados dos efeitos da adição de glicerol e água sobre o alongamento na ruptura do TPS.

Tabela 8 - Efeitos e interações da adição de glicerol e água sobre o alongamento na ruptura do TPS, de acordo com o DCCR.

Fatores	Efeito	Erro padrão	t (5)	p -valor	Limite de confianç (- 95%)	Limite de confianç (95%)
Média	74,0535	5,60237	13,2182	0,00004	59,6522	88,45489
Glicerol (L)	19,4686	3,43074	5,67477	0,00236	10,6497	28,28770
Glicerol(Q)	-1,7405	4,08341	-0,42625	0,68765	-12,2373	8,75619
Água (L)	8,84347	3,43074	2,57771	0,04956	0,0245	17,66248
Água (Q)	1,11146	4,08341	0,27219	0,79635	-9,3853	11,60820
Glicerol x Água	8,71475	4,85180	1,79619	0,13240	-3,7572	21,18670

L = Linear; Q = Quadrático

Como pode ser observado na Tabela 10, a massa de glicerol (linear) adicionada e a massa de água (linear) foram significativas ao nível de 95% ($p < 0,05$) sobre o valor do alongamento na ruptura. Em ambos os casos, como o efeito foi positivo, a adição de ambos plastificantes leva a um aumento do parâmetro estudado.

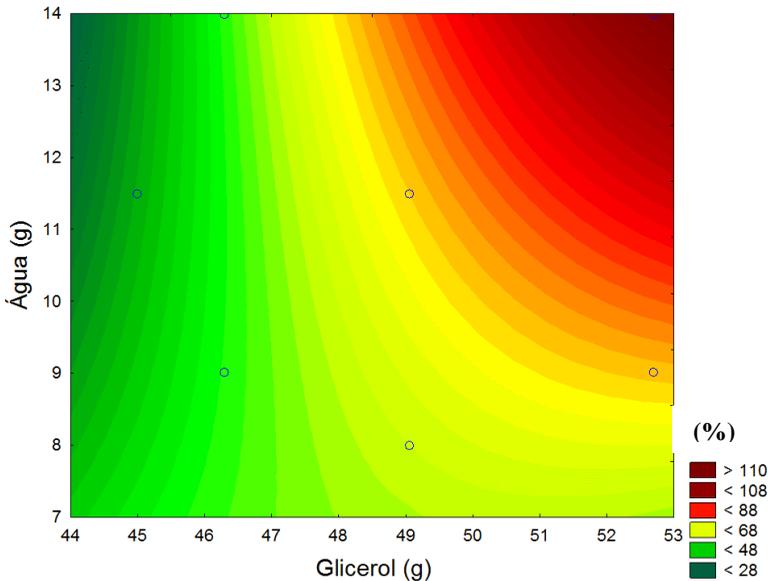
Para demonstrar a significância estatística das variáveis e suas interações em relação às propriedades mecânicas, foi realizada a análise de variância (ANOVA). Os resultados do coeficiente de determinação R^2 igual a 0,89458 e o valor de F_{calc} (19,8) maior que o F_{tab} (4,3) satisfizeram os requisitos para a construção do gráfico de superfície de resposta (FIGURA 15).

A Figura 12 representa a influência da adição dos plastificantes água e glicerol sobre o valor do alongamento na ruptura do TPS. Pode-se observar que o aumento de ambos plastificantes leva a um aumento do parâmetro estudado. O efeito do aumento do glicerol, no maior valor de massa adicionado, entretanto, promoveu um resultado com deformação acima de 110 %.

Os plastificantes atuam diminuindo as forças intermoleculares entre as cadeias de amido, provocando redução da temperatura de transição vítrea e, de modo geral, a resistência cai e a flexibilidade aumenta com o incremento da concentração do plastificante

(BILIADERIS, 1992; GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1993; VAN SOEST; VLEGENTHART,1997; SOBRAL, 2000b).

Figura 12 – Superfície de resposta que representa a influência da adição de diferentes concentrações de glicerol e água sobre o valor o **alongamento na ruptura**.



Segundo Teixeira (2007), esses resultados mecânicos podem ser explicados em relação ao efeito de plastificação do glicerol, pois o aumento desse plastificante leva a uma tendência de diminuição da tensão na ruptura e no módulo de elasticidade. Outro fator importante é que este resultado pode contribuir no comportamento e na redução da cristalinidade e no aumento da absorção de umidade que é decorrente do conteúdo de glicerol. Os cristalitas confere ao material um caráter de maior resistência, enquanto que a água atua adicionalmente como plastificante para o amido termoplástico, enfraquecendo ainda mais as ligações polímero/polímero.

Em resposta aos parâmetros de ensaio de tração da superfície de resposta apresentada, foi possível estimar pelo planejamento experimental, a amostra de TPS que apresentou condições mecânicas para formulação de blendas com PHB. O PHB é um material com características mecânicas frágeis, quando comparado com outros

polímeros termoplástico, o que confere a ele rigidez e fragilidade, como pode ser observado pelos ensaios de tração, onde apresentou baixa elongação na ruptura, alta tensão na ruptura e elevado módulo de elasticidade. Sendo assim, a escolha da formulação TPS para produção das blendas baseou-se no módulo de elasticidade. Na Tabela 11 podem ser observados os valores das variáveis nas respostas dos ensaios mecânicos para o amido termoplástico.

Tabela 11 - Quadro de ensaios aplicados no planejamento composto central rotacional (DCCR) com as variáveis das respostas.

Ensaio	X ₁	X ₂	Glicerol (g)	Água (g)	σ_r MPa	E MPa	ϵ_r (%)
F1	-1	+1	46	14	12,6	404,5	65,6
F2	-1	-1	46	9	12,5	385,5	56,9
F3	+1	+1	53	14	6,8	168,7	109,7
F4	+1	-1	53	9	10,3	332,2	66,3
F5	0	0	49,5	11,5	9,8	253,9	75,7
F6	0	0	49,5	11,5	9,9	248,2	76,1
F7	0	0	49,5	11,5	9,4	237,5	70,3
F8	-1,41	0	45	11,5	25,3	675,6	33,1
F9	+1,41	0	54	11,5	7,8	154,7	105,4
F10	0	+1,41	49,5	15	9,7	301,3	81,6
F11	0	-1,41	49,5	8	11,4	360,2	68,4

Fonte: Autor

Em decorrência dos resultados discutidos anteriormente a concentração de plastificante que apresentou melhores resultados mecânicos, foi a amostra F3 (Tabela 3) com 53g de glicerol e 14g de água, sendo escolhida para etapa seguinte de composição das blendas de PHB/TPS e PHB/amido.

ETAPA II - BLENIDAS

4.2 TEOR DE UMIDADE

Os teores de umidade dos materiais de partida (PHB e amido) foram determinados em uma balança de determinação de umidade. Com isso, permitiu-se determinar a porcentagem de perda de massa relativa ao teor de umidade das amostras. O PHB apresentou um teor de umidade de 1%, já o amido cerca de 8%.

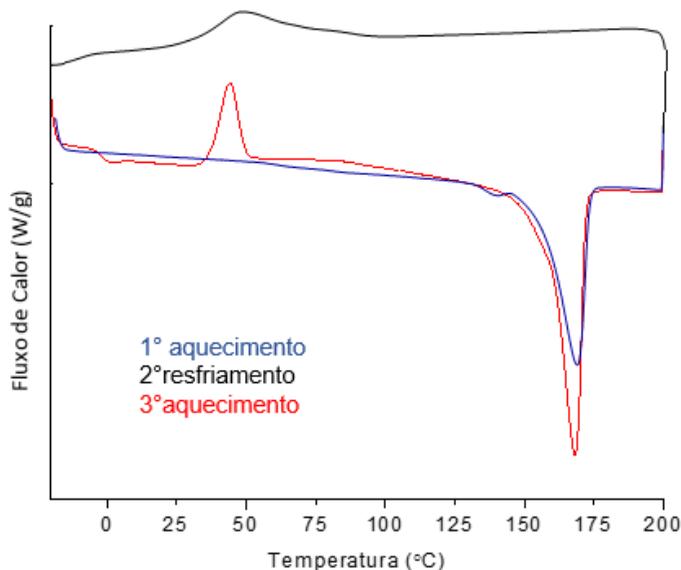
4.3 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

4.3.1 PHB Puro

Segundo Pearce e Marchessault (1994), a técnica de análise de DSC permite observar a frequências de picos múltiplos de fusão em polímeros semicristalinos. Assim, é possível justificar o comportamento dos picos múltiplos pela presença de dois ou mais grupos de cristais com diferentes morfologias, por exemplo, que podem ser lamelar e de cadeias estendidas. A descontinuidade dos parâmetros das lamelas de cristais simples de PHB em função da temperatura foi relatado também por (SAWAYANAGI et al, 2006).

Este processo foi associado com a fusão e a re-cristalização. Isso permitiu a formação de novos cristais com dimensões que eram maiores do que os cristais originais. Este processo ocorre devido ao processo de recristalização em que amostra polimérica se funde, recristaliza-se em seguida e se funde pela segunda vez.

Figura 13 – Curvas de DSC para o PHB



A Figura 13 representa as curvas de DSC referentes ao ciclo de aquecimento, resfriamento e aquecimento, sendo o PHB submetido às temperaturas com intervalos de $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. No primeiro aquecimento, é possível perceber a presença de dois picos de fusão (T_m), em $139,7$ e $168,3\text{ }^{\circ}\text{C}$.

No segundo aquecimento, foi possível observar mudança na linha de base com a presença de um ombro em $6,2^{\circ}\text{C}$, correspondente à temperatura de transição vítrea (T_g) do PHB. Segundo Oliveira et al, (2007), a temperatura de transição vítrea do PHB comercial é de $1,1\text{ }^{\circ}\text{C}$, valor igual ao encontrado neste trabalho. Ainda no segundo aquecimento, foi possível observar um pico de cristalização com valor de $43,94^{\circ}\text{C}$.

Na etapa de resfriamento, ficou evidente um pico suave de cristalização no resfriamento (T_c), cerca de $64,34^{\circ}\text{C}$, indicando que o PHB tem uma cinética de cristalização lenta, não se cristalizando totalmente na razão de resfriamento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (ROSÁRIO, 2005).

4.3.2 DSC - Blendas PHB/amido e PHB/TPS

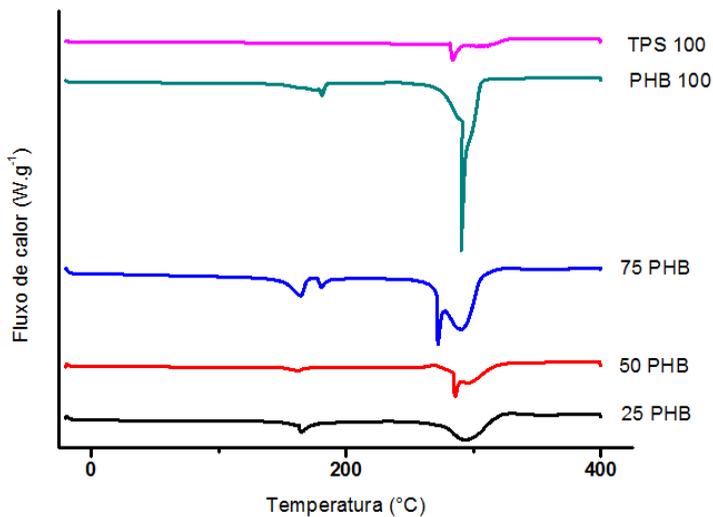
As Figuras 14 (A) e (B) apresentam as curvas de DSC obtidas para o TPS100 e PHB100 e também para as blendas de PHB com amido e de PHB com TPS, respectivamente. A definição da composição das blendas está apresentada nas Tabelas 5 e 6 de material e métodos. A curva de DSC para o TPS100 apresentou um pico endotérmico em 138,26 °C, que pode estar relacionado com a gelatinização do amido.

Pimentel et al.(2007) observaram, em uma curva de DSC, uma banda endotérmica de 15 a 145 °C que os autores relacionaram à gelatinização do amido. A gelatinização é definida como uma transição ordem-desordem que envolve a ruptura da organização molecular dentro dos grânulos de amido, sob aquecimento na presença de plastificantes.

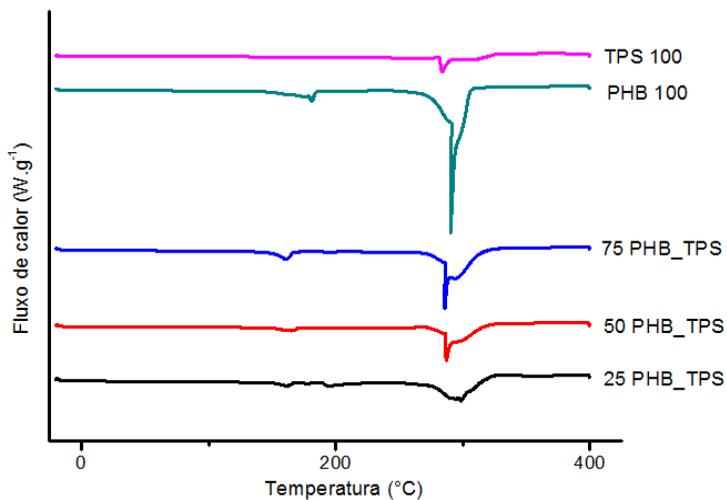
Por comparação com os polímeros sintéticos pode ser proposto que a dependência da temperatura nessa perda de cristalinidade varia com o polimorfismo dos cristais, seu grau de perfeição, o comprimento de cadeia envolvido na unidade cristalina e a quantidade de plastificante utilizado.

Quanto aos eventos de transição vítrea, (NUNES, 2014), obteve apenas uma Tg cerca de -66,3 C, para o amido termoplástico puro. De acordo com (MATHEW; DUFRESNE, 2003), no entanto, o amido termoplástico, quando plastificado com glicerol, pode apresentar duas fases: uma rica em glicerol e a outra rica em amilopectina. Essas duas fases apresentam valores de Tg distintas, sendo a fase rica em glicerol a de Tg mais baixa.

Figura 14- (a) e (b), curvas de DSC para as amostra de TPS, PHB e blendas (PHB/amido e PHB/TPS).



(a)



(b)

Os resultados de DSC para as blendas foram similares para as amostras 25PHB, 50PHB, 75PHB, 25PHB/TPS, 50PHB/TPS e 75PHB/TPS, apresentando dois eventos endotérmicos. O primeiro evento endotérmico em 100 °C está relacionado com a perda de água e glicerol, adicionada na formulação na plastificação do amido.

O segundo evento está relacionado com a fusão do PHB, sendo observado em todas as amostras, que é a temperatura de fusão (T_m) da mistura, e que decresceu com o aumento do PHB. Isso sugere que a composição da blenda influencia na cristalização do PHB, podendo ser um reflexo da morfologia e das propriedades térmicas dos polímeros.

A partir das Figuras 15 (A e B), podem-se obter os valores da temperatura de fusão (T_m), entalpia de fusão (ΔH_m), temperatura de cristalização (T_c), obtidos do primeiro e do segundo aquecimento das curvas de DSC, para as misturas de PHB/amido e PHB/TPS que estão sumarizados na Tabela 12.1

Tabela 12 – Valores da temperatura de fusão (T_m) entalpia de fusão (H_m), temperatura de cristalização (T_c) e transição vítrea (T_g) do PHB, TPS e blendas.

Amostra (%)	T_g (° C)	ΔH_m (J g ⁻¹)	T_c	T_m (° C)
100PHB	6,26	115,3	64,34	181,2
100TPS	-	-	-	164,0
25PHB	0,69	156,58	60,68	165,2
50PHB	-	144,13	64,34	161,7
75PHB	-	105,30	61,2	165,2
25PHB/TPS	-2,23	68,7	57,01	160,6
50PHB/TPS	-	-	62,52	162,9
75PHB/TPS	-	57,34	63,13	160,6

Fonte: Autor

4.4 TERMOGRAVIMETRIA - TGA

Os resultados de Termogravimetria (TGA) e derivadas das curvas (DTG) foram empregados para avaliar a estabilidade térmica dos materiais de partida (PHB em pó e amido de milho em pó), bem como para as amostra processadas (100PHB, 100TPS e blendas). Assim foram

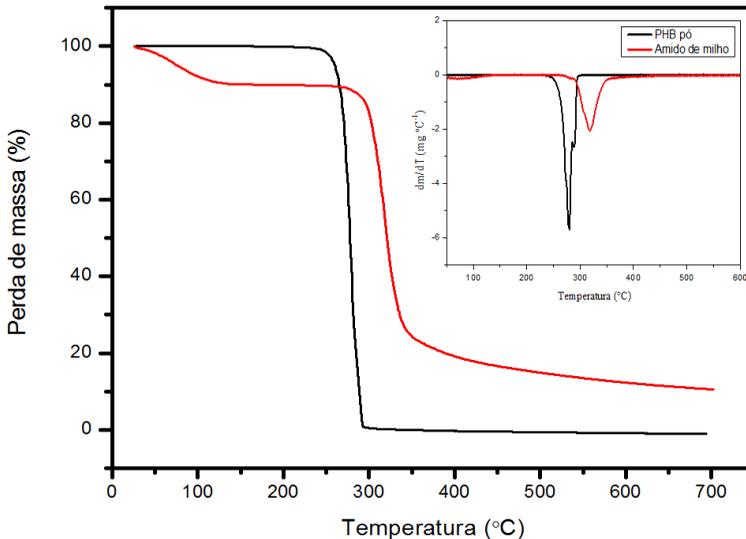
avaliadas as perdas de massa de cada evento para um determinado intervalo de tempo.

A análise de TGA, além de determinar a temperatura de degradação polimérica, também é importante para caracterizar o grau de pureza de um polímero, pois a porcentagem de perda de massa representa a degradação total do material polimérico, sendo que a parte não degradada refere-se às impurezas (QUINES et al, 2015).

4.4.1 Materiais de partida- PHB pó e Amido de milho

Na Figura 15, a curva de TGA para o PHB em pó apresentou apenas um estágio de degradação a 279,88 °C, como evidencia o pico de temperatura da curva de DTG, com perda de massa 57,04%. Machado et al, (2010) também relataram uma acentuada perda de massa do PHB puro numa temperatura superior a 270°C, com um único pico observado na curva DTG que confirmou este perfil de degradação e indicou que a perda de massa máxima foi de 99,41% realizada em 296,66 °C. Thiré et al, (2006) também observaram o mesmo perfil de temperatura com perda máxima de massa em 291,6°C. Em estudos relacionando as análises termogravimétricas TGA e pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massas (Pi-CG/EM), foi observada a degradação térmica do PHB, que deve estar associada a uma cadeia de reação aleatória de cisão (*cis*-Eliminação) dos grupos éster para formar ácido crotônico e seus oligômeros (AOYAGI et al, 2002).

Figura 15 – Curvas de TG e DTG para os materiais de partida PHB pó e amido de milho em pó.



Através da análise de TGA do amido de milho em pó, apresentado na Figura 16, foi possível observar dois eventos térmicos: inicialmente o primeiro evento acontece em torno de 79,4 °C, onde se pode relacionar o evento com a eliminação de água devido ao teor de umidade inicial do material que representou cerca de 5,06% de perda de massa. De acordo com Beninca et al, (2008), a desidratação para o amido de milho foi encontrada entre 30 e 116°C. Mano; Koniarona; Reis, (2003) observaram que o amido de milho perde água na faixa de 70°C, resultado próximo ao encontrado neste trabalho. A porcentagem de perda de massa nesta fase depende do teor de umidade do amido. Liu et al, (2009) relatam que a temperatura inicial de desidratação do amido não afeta o início da temperatura de decomposição porque toda água evapora antes.

O segundo evento refere-se a picos mais intensos de degradação térmica, obtendo-se um pico de temperatura a partir da curva de (DTG) de 318,20°C com perda de massa de 43,9 %, até a etapa máxima de decomposição do amido que foi de 360,1 °C. Schlemmer et al, (2010) apresentaram a curva TGA / DTG para o amido acetilado e observaram também basicamente dois principais eventos térmicos.

O primeiro ocorreu antes de 100 °C e refere-se à eliminação de água absorvida por amido. Os autores consideraram que a absorção de

água ou umidade do ambiente é muito alta para o amido por causa das ligações de hidrogênio formadas pela hidroxila de unidades de glicose ao longo de sua cadeia. O segundo evento correspondeu ao mais alto grau de decomposição de amido (329 °C).

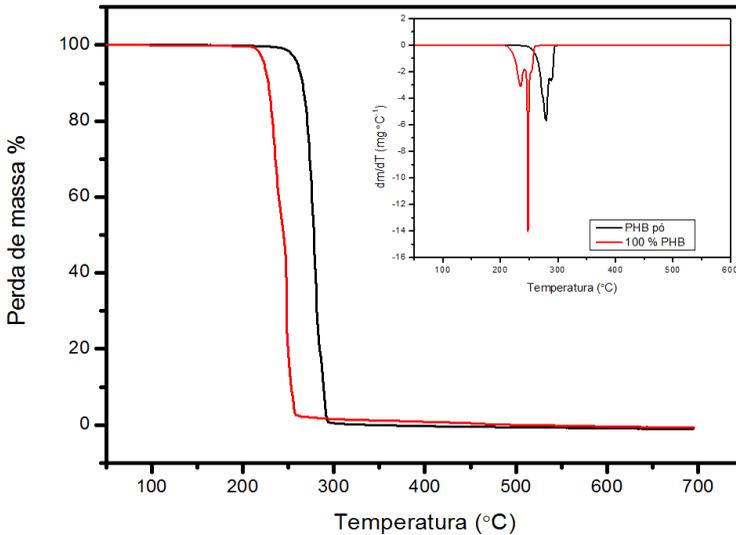
De acordo com a literatura (AGGARWAL; DOLLIMORE, 1999), o tratamento térmico em amidos normalmente leva à sua despolimerização quando a temperatura aplicada ultrapassa os 300 °C. O amido passa por uma série de alterações irreversíveis: em um primeiro momento, há uma alteração estrutural que leva o polímero à formação de pirodextrina. As temperaturas mais elevadas, a despolimerização das macromoléculas levam à formação de β -(1-6) anidro D-glicopiranosose (levoglicosana), 2-furaldeído (furfural), produtos de baixa massa molar e voláteis, produtos carbonáceos (cinzas). (AGGARWAL; DOLLIMORE, 1998).

4.4.2 Materiais de partida e processados

4.4.2.1 PHB pó e PHB processado

O PHB em pó é o PHB comercial recebido pela PHB Industrial. O PHB considerado como PHB processado ou 100PHB passou pelo processo de reometria, conforme descrito no item 3.5.1 do Material e método. De acordo com a Figura 16, o PHB (pó) e o PHB (processado) apresentam resultados térmicos com perfis diferenciados nas curvas de TGA. Para o PHB processado, foi observada temperatura de degradação e perda de massa com valores inferiores àqueles observados para o PHB em pó, definindo, assim, que este evento pode ter ligação com o histórico térmico do PHB processado. Também não foi evidenciada a presença de eventos para perda de água.

Figura 16- Curvas de TG e DTG para o PHB pó e PHB processado.



Para o PHB processado (100% PHB) foram evidenciados dois picos de degradação, a partir das curvas de DTG: um pico com 234,76°C e perda de massa de 27,23% e outro evento com 20,56 °C e perda de massa 83,63%.

Para o PHB em pó, como já discutido, foi possível observar apenas um pico de degradação e logo, a presença de um ombro, onde não fica evidente a formação de um pico definido. Em difração de Raios-x, o PHB apresentou índice de cristalinidade com vários picos em diferentes intensidades, o que pode explicar o aparecimento de dois pontos de degradação para o PHB.

Esta ocorrência pode estar ligada à diferença do tamanho de cristais da estrutura polimérica do PHB, que geram picos de degradação diferentes. Segundo Machado et al, (2010), a presença de dois picos deve-se, provavelmente, à existência de cristais com lamelas de espessuras diferentes, onde o pico de temperatura inferior corresponde à fusão de cristais mais delgados do polímero.

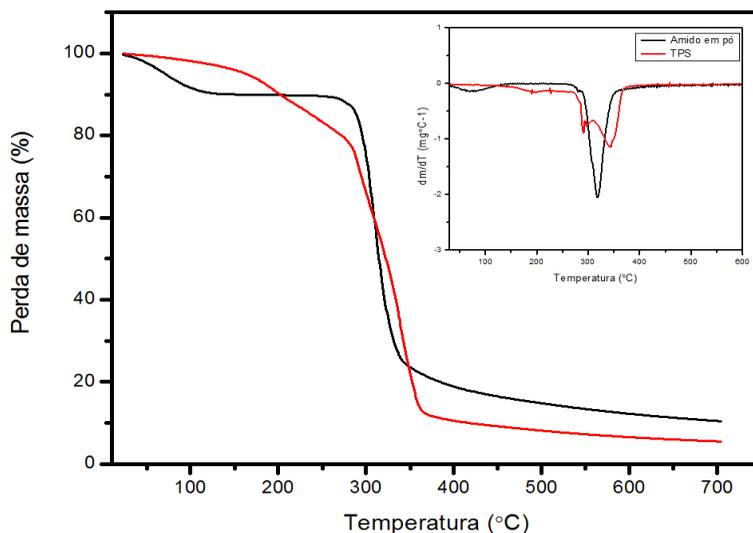
4.4.2.2 Amido em pó e TPS

A Figura 17 ilustra o comportamento térmico do amido de milho em pó e do amido termoplástico (TPS). A partir da curva de TGA para a amostra de TPS, foram observados dois eventos térmicos.

O início do primeiro evento térmico correspondente ao amido TPS que pode estar ligado ao final da perda de água e da degradação de glicerol, atingindo um pico máximo de degradação na DTG, em 189,4°C com perda de massa de 10,07%. Na avaliação da decomposição térmica do glicerol, Schlemmer e Sales (2010) obtiveram apenas um evento térmico a cerca de 213 °C para a curva de TGA, apresentando valor aproximado ao primeiro evento encontrado, no presente trabalho, para TPS.

No segundo evento térmico, de acordo com a DTG, foi observado um pico de degradação máxima em 292,04 °C e, logo no terceiro evento, a degradação máxima ocorre em 330,59°C com perda de massa de 62,85%.

Figura 17- Curvas de TG e DTG para amido de milho e TPS.



O ombro no pico do segundo e no terceiro evento de degradação da DTG, também foi observada por Thiré et al, (2006) e pode ser devido a diferente taxa de degradação de amilose e amilopectina.

Pode-se supor que moléculas de amilose degradam-se a uma temperatura menor do que a amilopectina, devido à sua estrutura principalmente linear. Mano; Koniarova; Reis (2003) observaram que o início da reação térmica do amido ocorre em torno de 300°C e confirmaram esse comportamento através da análise de RMN. Nessa faixa de temperatura, ocorre uma desidratação das hidroxilas vizinhas ao anel de glicose do amido, causando o rompimento do anel, formando duplas ligações.

Zhang; Golding; Bugar (2002) observaram que, quando o material é submetido a temperaturas mais elevadas, ocorre a formação de compostos aromáticos e estruturas reticuladas que, em geral, leva à formação de resíduos carbonáceos. Portanto, a composição e quantidade de resíduos dependem da fonte de amido.

4.4.3 Blendas poliméricas

As curvas de TGA para as blendas PHB/amido e PHB/TPS estão apresentadas, respectivamente, nas Figuras 18 (a) e (b). Nota-se, claramente, que a estabilidade térmica e a perda de massa estão diretamente relacionadas com a quantidade de amido ou TPS presentes nas blendas. Para as blendas 25PHB, 50PHB, 75PHB, 25PHB/TPS, 50PHB/TPS e 75PHB/TPS, foram observadas perdas de massa de água correspondentes à faixa de 44,97 °C a 62,35°C.

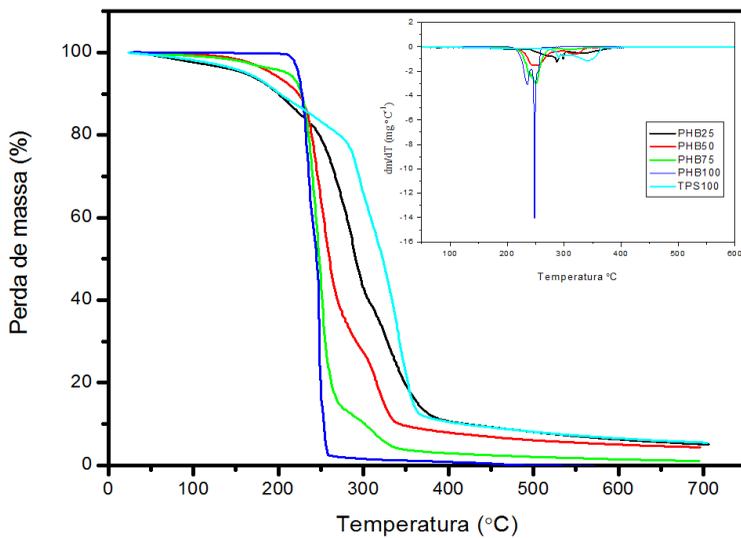
A combinação das misturas em torno de 75% de PHB, para ambas as blendas (PHB/amido e PHB/TPS), apresentou, de acordo com a DTG, picos de degradação com valores semelhantes de 251,64°C e 255,57°C, respectivamente.

Devido à gama de temperaturas na qual ocorre o processo de perda de massa e à pequena quantidade de amido nas misturas, esse processo pode estar relacionado principalmente com degradação de PHB, sendo esse resultado semelhante às temperaturas encontradas para o PHB puro. Para misturas com teor de amido de 50% e 75% em massa, três etapas de degradação foram observadas nas curvas de TGA: cerca de 100°C, entre 200 e 300 e próximo a 330°C. Essas transições de perda de massa podem ser melhor visualizadas nas curvas de DTG (Fig. 21 (a) e (b)).

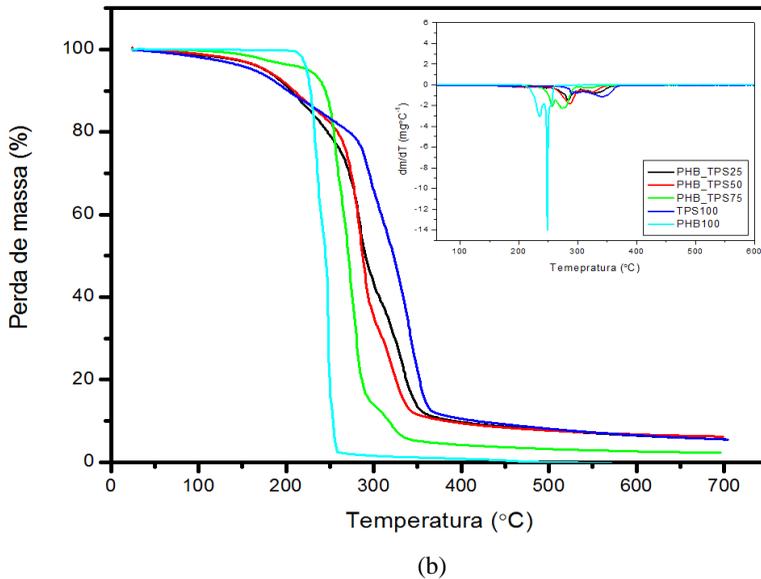
Como discutido anteriormente, a primeira fase pode estar associada à dessorção de água. A segunda transição, que ocorre entre 200 e 300°C, pode estar relacionada, principalmente, com a perda de massa de PHB. Na última fase, próxima à temperatura de 330°C, a transição de perda de peso pode ser atribuída, principalmente, à

degradação do amido, que é o componente mais estável termicamente da mistura.

Figura 18- (a) e (b), Curvas de TG e DTG para as blendas de PHB/amido e PHB/TPS.



(a)



Apesar do método diferenciado de produção das blendas PHB/amido e PHB/TPS, para os resultados da análise de TGA na temperatura de degradação e perda de massa, não ficou evidente a diferença, como pode ser observado no perfil gráfico, assim, apresentando comportamento similar entre as misturas, como está representado na Fig. 18 (a) e (b).

4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Com a técnica de Microscopia eletrônica de Varredura (MEV), foi possível avaliar as superfícies dos materiais de partida (amido em pó e PHB em pó) e as superfícies de fratura criogênica das amostras de TPS, PHB processado e blendas. Com essa técnica, foi possível observar os aspectos morfológicos gerais e também a interface (adesão) das blendas entre o PHB e o TPS.

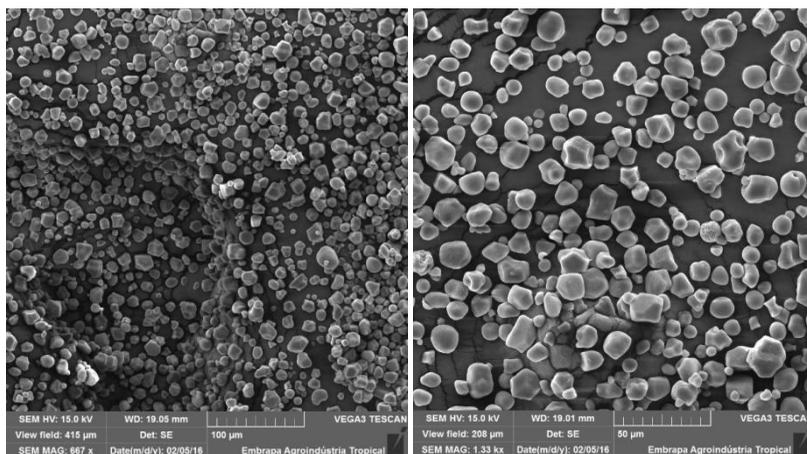
4.5.1 Micrografias dos Materiais de partida – amido de milho em pó e PHB pó

Na Figura 19, a estrutura granular do amido de milho mostra uma variação significativa quanto ao tamanho e forma dos seus grânulos,

apresentando uma característica de morfologia poliédrica irregular, com grânulos angulares e arredondados.

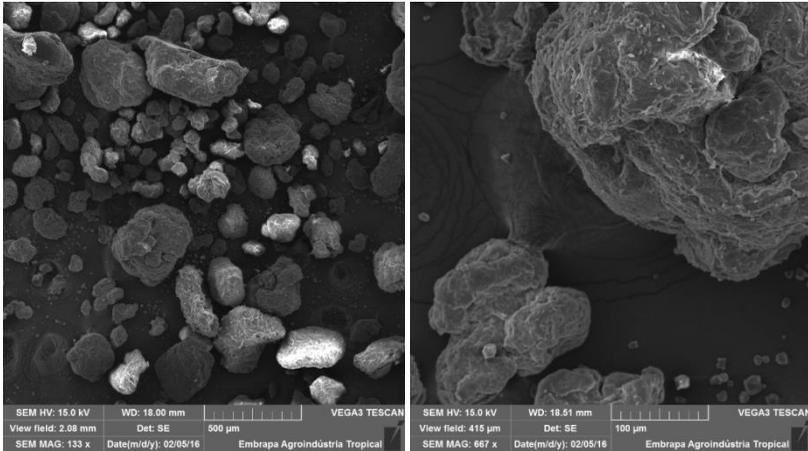
Singh et al (2003) obtiveram tamanho dos grânulos de amido de milho entre 5 e 7 μ m para pequenos e de 15-18 μ m para grânulos grandes. A variação no tamanho e forma de grânulos de amido pode ser devido à origem biológica (SVEGMARK; HERMANSSON, 1993).

Figura 19 – Microscopia eletrônica de varredura do amido de milho com ampliações de 667x (a) e 1330x (b).

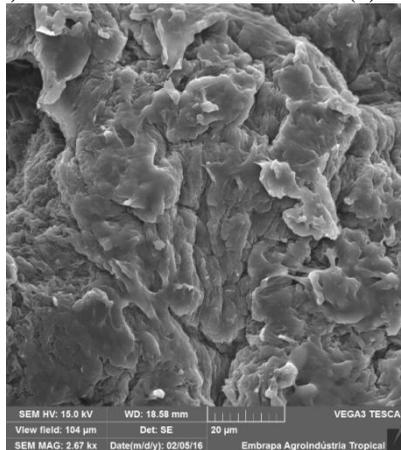


A micrografia do PHB pó (Figura 20) apresenta uma estrutura morfológica irregular, com dimensões geométricas diferenciadas e algumas regiões com vazios formando aglomerados do polímero.

Figura 20 – Microscopia eletrônica de varredura do PHB pó, com ampliações de 667x, 1330x e 2670x.



(a) (b)

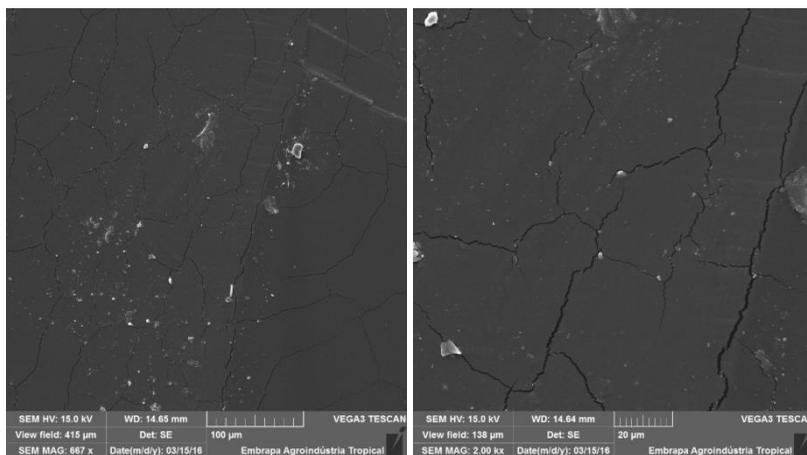


(c)

4.5.2 Micrografias-TPS, PHB processado e Blendas

A Figura 21 (a) e (b) ilustra a microscopia eletrônica de varredura (MEV) para o amido de milho plastificado com água e glicerol (TPS) que foi submetido ao processo de mistura e fusão em reômetro de torque.

Figura 21 – Microscopia eletrônica de varredura do TPS, com ampliações de 667x (a) e 2000x (b).



(a)

(b)

A plastificação do amido auxiliado ao processo de extrusão e cisalhamento pode promover a fragmentação e a dissolução dos grânulos de amido, uma vez que este processo interrompe as ligações de hidrogênio intermoleculares e intramoleculares. A desestruturação granular do amido pode ser conseguida na presença de plastificantes apropriados em conjunto com aplicação de energia termomecânica num processo contínuo (SCHMITT et al, 2015).

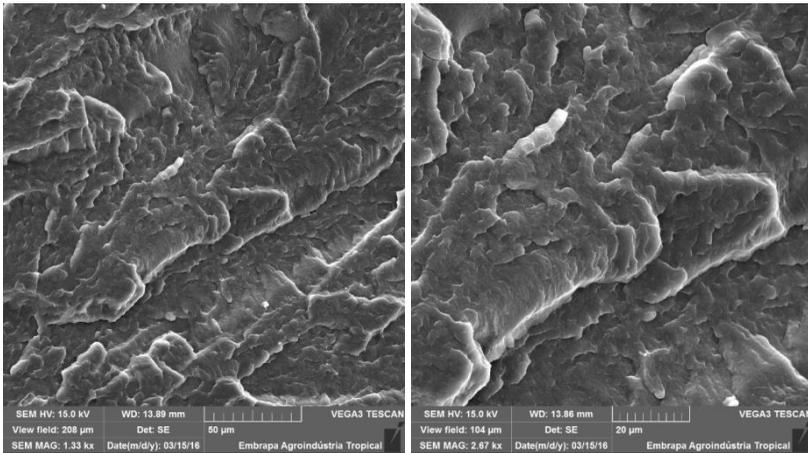
Na superfície de fratura das micrografias do TPS (Figura 22 (a) e (b)) foi possível identificar a presença de estruturas granulares residuais do amido que, provavelmente, não foram desestruturadas durante o processo, indicando uma possível morfologia heterogênea da matriz polimérica do TPS.

Thiré et al, (2006) obtiveram o mesmo fenômeno com blendas de amido e PHB moldados por compressão.

Schmitt et al, (2015) observaram a presença de amido não desestruturado no processo de extrusão do amido plastificado com sorbitol e água e justificaram esta ocorrência devido à desestruturação incompleta do amido.

A Figura 22 (a) e (b) representa a micrografia do PHB puro, processado em reômetro de torque.

Figura 22 – Microscopia eletrônica de varredura do PHB processado com aumento de 1330x (a) e 2670x (b).



(a)

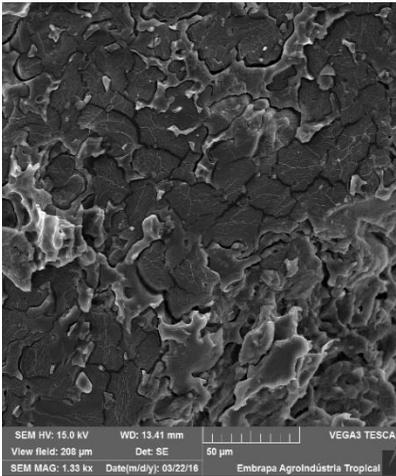
(b)

De acordo com as micrografias da Figura 22 (a) e (b), foi possível observar a morfologia do PHB puro processado em sua superfície de fratura que, portanto, apresentou-se com regiões de arestas e lascas suaves. O tipo de estrutura e cristalinidade observada no polímero pode explicar sua característica de fragilidade e baixa tenacidade (BARHAM et al, (1984) como pode ser confirmado através dos ensaios mecânicos de tração. Vinhas et al, (2007) obtiveram micrografias semelhantes, onde PHB puro se comportou como um material rígido, mais compacto e apresentou uma fratura lisa, com características de um material com menor alongamento antes de romper, sendo portanto mais quebradiço.

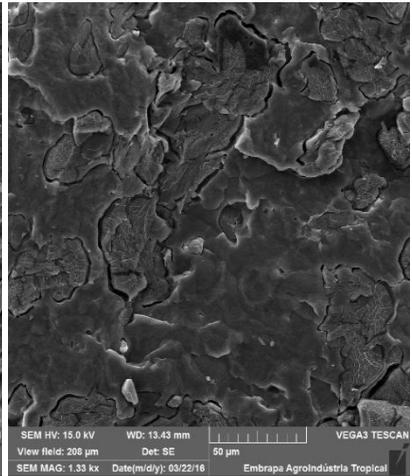
A Figura 23 refere-se ao resultado de MEV das blendas de amido de milho com plastificante (pré-misturas) e PHB pó 25PHB(a), 50PHB(b), 75PHB(c), 100PHB (d) e 100TPS (e), processado em reômetro de torque.

Na Figura 24, as micrografias estão representadas pelo resultado da microscopia de Varredura (MEV), que partiram do processamento e transformação do amido de milho em TPS e assim formulou-se a mistura com PHB pó até obtenção das Blendas 25PHB/TPS(a), 50PHB/TPS(b), 75PHB/TPS(c).

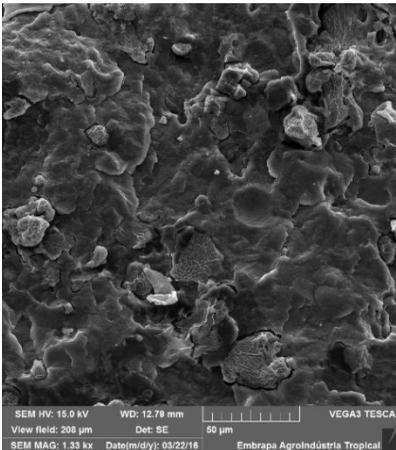
Figura 23 – Micrografia das blendas de 25PHB(a), 50PHB(b), 75PHB(c), e 100PHB (d) e 100TPS (e), com aumento de 1330x.



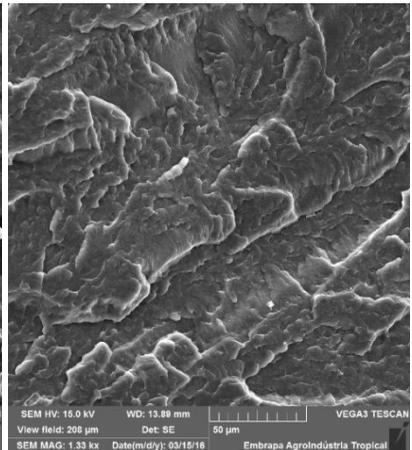
(a)



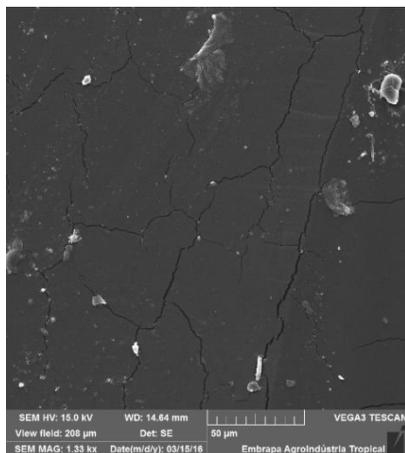
(b)



(c)

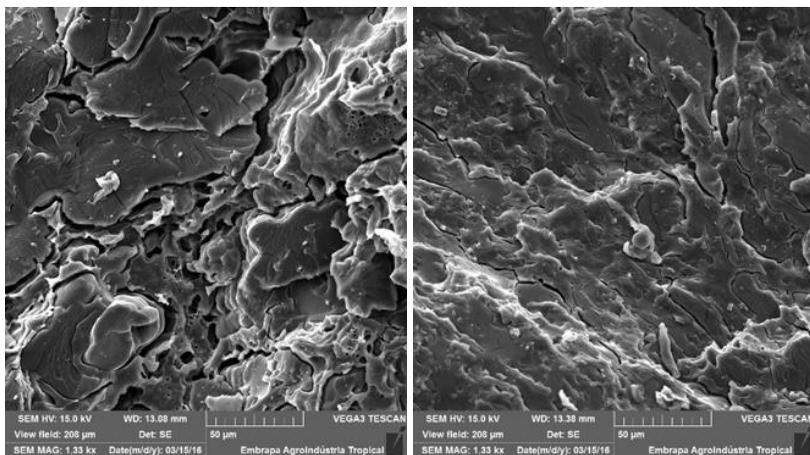


(d)



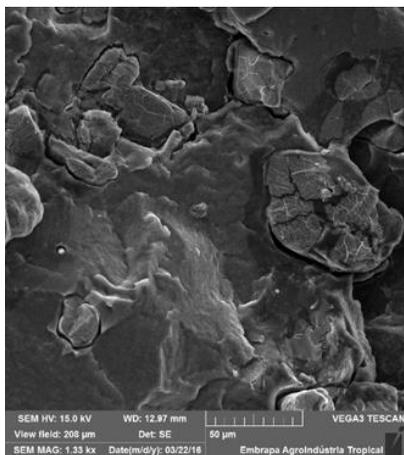
(e)

Figura 24 – Micrografia das blendas de 25PHB/TPS(a), 50PHB/TPS(b), 75PHB/TPS(c), 100PHB (d) e 100TPS (e). Com aumento de 1330x.

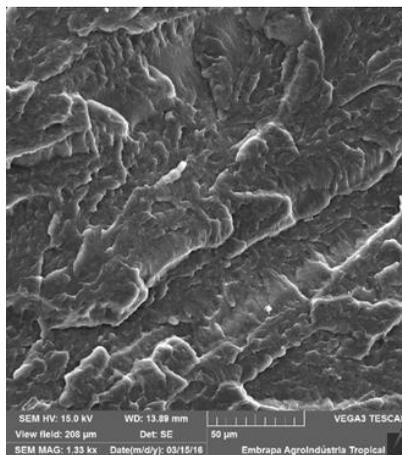


(a)

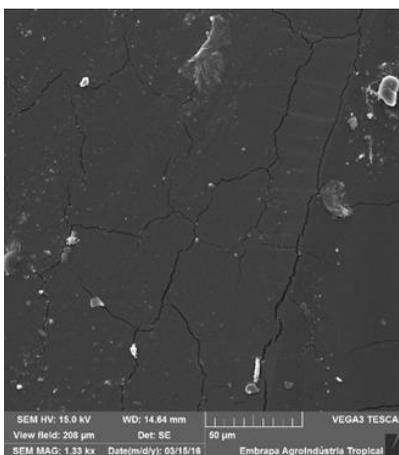
(b)



(c)



(d)



(e)

De acordo com as Figuras 23 ((a), (b) e (c)) e 24 ((a), (b) e (c)), foi possível notar que, quando as blendas foram comparadas, não foi evidenciada diferença no aspecto morfológico. Como discutido anteriormente, a morfologia do grão de amido possui estrutura

poliédrica irregular, com grânulos angulares e arredondados. É notório, no entanto, que as blendas formaram matrizes de morfologia heterogênea, com a presença de grãos de amido que não gelatinizaram ou não fundiram no processo de fusão e plastificação. A superfície das misturas consistiu de uma matriz contínua com várias características (THIRÉ et al, 2006).

Os grãos de amido, no presente trabalho, apresentaram-se de forma mais dispersa sobre a matriz polimérica, quando comparados com o trabalho de outros autores, com o mesmo material (ZHANG; THOMAS, 2009).

Segundo Thiré et al, (2006), estes grânulos de amido ficam dispersos na matriz contínua, rica em PHB e são fracamente aderentes a ele, levando à formação de espaços. Assim, a adesão interfacial entre a matriz de PHB e os grânulos de amido não é suficiente para suportar as tensões interfaciais geradas no momento da fratura durante o ensaio de tração. Esses resultados podem ser evidenciados nas blendas com maior concentração de PHB. Para as proporções mais altas de PHB, como é o caso da amostra 75PHB, Figura 5 (c) e 75PHB/TPS, Figura 6 (c), maior é a quantidade de amido não desestruturado observado, pois o PHB dificulta o processo de desestruturação dos grânulos. O mesmo foi evidenciado por MENDES (2009).

Uma característica bastante visível nas blendas, Figuras 23 (a), (b) e (c) e 24 (a), (b) e (c), foi o aparecimento de fissuras finas. VINHAS et al, 2007, observaram a mesma característica em blenda, contendo 80% PHB e 20% amido, que apresentaram uma superfície de fratura mais rugosa, evidenciada pela formação de “fibrilas”, resultado da incorporação do amido.

A separação de fase pode ser explicada pela dificuldade de dispersão do amido em uma matriz polimérica menos polar, devido à presença de interações de hidrogênio entre as moléculas de amido (LAI; DON; HUANG, 2006; ROSA; FRANCO; CALIL, 2001; KOLLER; OWEN, 1996).

4.6 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DR-X)

Dentre as várias técnicas de caracterização de materiais, a técnica de difração de raios X é indicada na determinação das fases cristalinas presentes em materiais poliméricos. Dessa forma, esta técnica é tradicionalmente utilizada na determinação do índice de cristalinidade (Ic) ou grau de cristalinidade (%C) em um material polimérico. Isto é possível porque, na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se

ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X. Ao incidir um feixe de raios X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração. A difração de raios X pode ser descrita segundo a Lei de Bragg, que estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina).

A análise de Difração de Raio-X foi realizada nos materiais em pó, (PHB e Amido) e blendas (PHB/amido e PHB/TPS).

4.6.1 Difratoograma de Raio-x do amido em pó e termoplástico (TPS).

A análise por técnica de difração de raios X permite distinguir os três tipos de cristalinidade para os grânulos de amido, que dependendo de sua forma e estrutura cristalina, denominam-se A, B e C (CEREDA, 2001; ZOBEL, 1964). Esses padrões de cristalinidade dependem, em parte, do comprimento das cadeias de amilopectina, da densidade de empacotamento dentro dos grânulos, bem como da presença de água (SAJILATA, 2006). Amidos com cristalinidade do tipo A geralmente apresentam picos de intensidade nos ângulos de difração 2θ em aproximadamente $15,3^\circ$; $17,1^\circ$; $18,2^\circ$ e $23,5^\circ$; tipo B em aproximadamente $5,6^\circ$; $14,4^\circ$; $17,2^\circ$; $22,2^\circ$ e 24° ; tipo C em aproximadamente $5,6^\circ$; $15,3^\circ$; $17,3^\circ$ e $23,5^\circ$ (VAN SOEST, 1997).

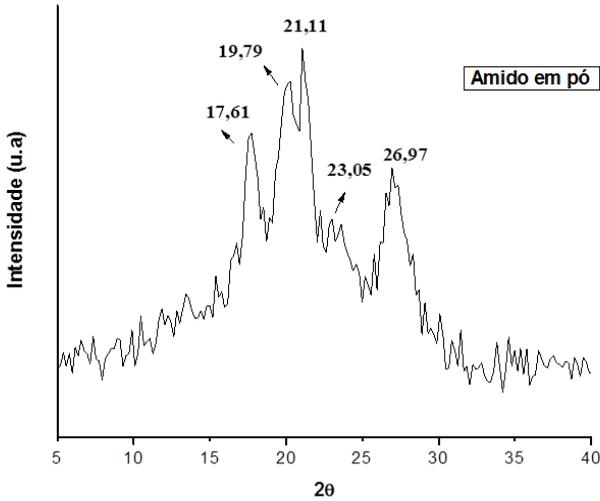
Os grânulos de amido do tipo C são considerados uma mistura dos tipos A e B, e podem ainda ser classificados como CA ou CB, de acordo com a sua proximidade com as estruturas típicas A ou B (CEREDA, 2001). A natureza cristalina do amido é atribuída à organização das moléculas de amilopectina no interior do grânulo. Tanto os cristais do tipo A quanto os do tipo B são constituídos de duplas hélices. A diferença entre esses padrões de difração é, basicamente, a densidade de empacotamento das duplas hélices na célula unitária.

O tipo B é descrito como um empacotamento hexagonal mais frouxo das hélices, com uma coluna de moléculas de água presente no centro do arranjo hexagonal, enquanto que na estrutura do cristal do tipo A, essa coluna é substituída por uma dupla hélice (COULTATE, 1996; VAN SOEST et al, 1997; ZOBEL, 1998).

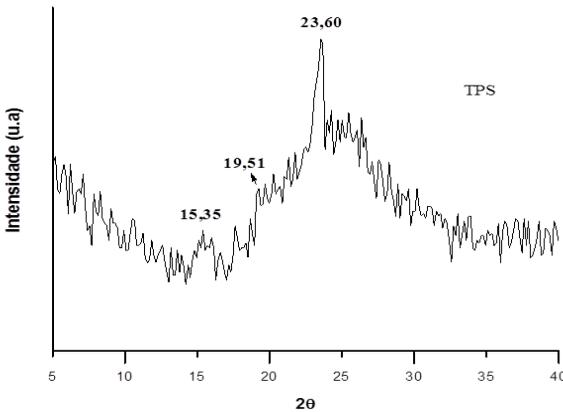
O amido de milho em pó apresentou difratograma de raio-x com picos 2θ referentes ao padrão de cristalinidade do tipo A, Van Soest (1997), observou que amidos de cereais geralmente apresentam cristalinidade tipo A.

Na Figura 25 (a), é possível verificar que foram obtidos ângulos de difração 2θ de $17,61^\circ$; $19,79^\circ$; $21,11^\circ$; $23,05^\circ$ e $26,9^\circ$, para o amido em pó, sendo o pico de intensidade mais forte em $21,08^\circ$.

Figura 25 – Difratoograma de Raio-x do amido de milho em pó (a) e amido termoplástico (TPS) (b).



(a)



(b)

Por meio dos cálculos da razão do somatório das áreas dos picos cristalinos pela área total de todas as gaussianas, de acordo com a Equação 9, foi possível observar que o amido apresentou grau de cristalinidade em torno de 22,63 %. O grau de cristalinidade encontrado está de acordo com a literatura, que diz que o grau de cristalinidade (X_c), para os amidos regulares, deve estar compreendido entre 20% e 45% (VAN SOEST, 1997). Weber et al, 2009, relataram que, em análise de difração de raio-x, comparando o amido de milho normal, amido ceroso e amido com alto teor de amilose, obtiveram valores de cristalinidade diferentes, cerca de 13,38% amido normal, 21,62 % amido ceroso e 10,25 para o amido com alto teor de amilose. Assim, pode-se observar que a cristalinidade do amido normal é semelhante à encontrada no amido de milho em pó, nesse trabalho.

A análise de difração de raio-x para o TPS, Figura 28 (b), foi realizada com a finalidade de observar as mudanças de cristalinidade, bem como avaliar a extensão da desestruturação do grânulo de amido com plastificante, após o processo de reometria de torque. Sabendo-se que, geralmente, o amido de milho nativo possui picos de difração de raio-x do tipo A, foi possível observar que o TPS apresentou picos de difração em torno de $4,69^\circ$, $15,35^\circ$, $19,51^\circ$ e $23,60^\circ$ (2θ), indicando que o processamento de plastificação e fusão pode ter influenciado na configuração cristalina do TPS, devido ao rearranjo molecular. É possível, no entanto, notar que dois picos foram mantidos em $23,60^\circ$ e $19,51^\circ$ (2θ).

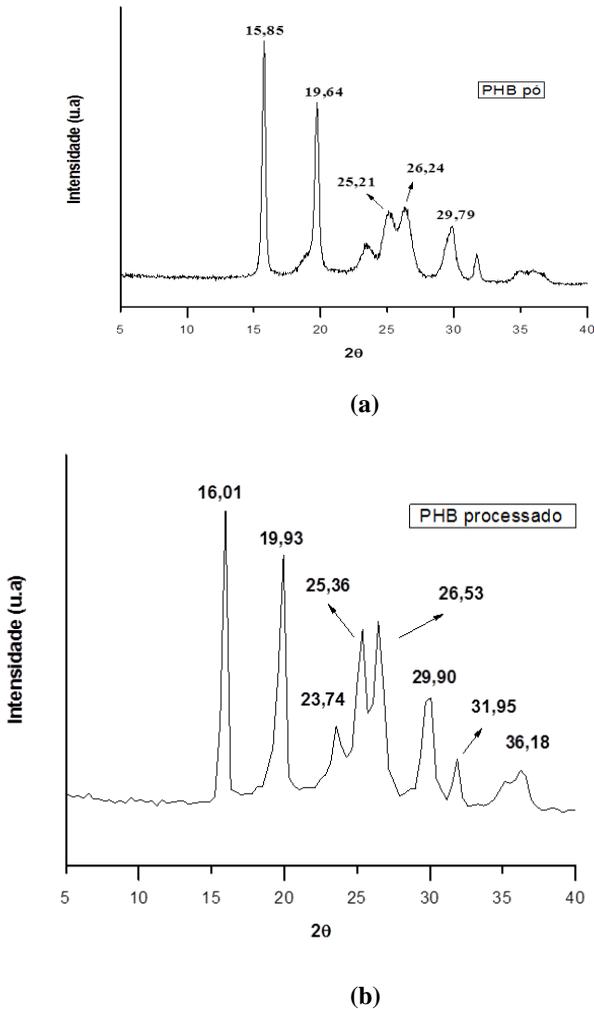
Segundo Thiré et al, (2006), foi observado que, quando o amido nativo é processado e transformado em TPS, leva à perda da organização natural das moléculas do amido, devido à gelatinização e/ou fusão dos grânulos. Portanto, no armazenamento, as moléculas de amilose e amilopectina podem se recristalizar ou retrogradar em estruturas cristalinas do tipo B. O tipo de cristalinidade que é formado durante o processamento termomecânico e a quantidade de cristalinidade residual pode estar relacionado com as condições de processamento, tais como a temperatura de processamento ou tensão de cisalhamento aplicada.

A composição da mistura influencia indiretamente a quantidade de cristalinidade residual. Quantidades menores de glicerol podem causar uma redução na cristalinidade residual. Este efeito é atribuído ao aumento da viscosidade durante a fusão, decorrente da diminuição da concentração do plastificante, o que provoca um aumento da tensão de cisalhamento na massa fundida (SCHLEMMER et al, 2010).

4.6.2 Difratoograma de Raio-x do PHB pó e PHB processado

Na Figura 26 (a) e (b), pode ser observado o difratograma de raio-x para as amostras de PHB pó e do PHB processado, por fusão e mistura em reômetro de torque.

Figura 26 – Difratoograma de Raio-x do PHB pó (a) e PHB processado (b).



Como já mencionado, o PHB é um polímero semicristalino. Fato este que pode ser demonstrado por difratometria de raios-x (DRX).

Diante dos resultados da Figura 2 (a) e (b), foi possível identificar que o PHB pó apresentou uma intensidade no pico de cristalinidade maior do que PHB processado, devido ao rearranjo molecular. Apresentou, no entanto, grau de cristalinidade (X_c) e ângulo de difração (2θ) semelhante, apresentando picos bem definidos em $15,85^\circ$, $19,64^\circ$ (2θ), para o PHB pó e $15,85^\circ$, $19,93^\circ$ (2θ) para o PHB processado. Outros picos característicos do PHB pó e PHB processado estão em $25,21^\circ$, $26,24^\circ$, $29,76^\circ$ (2θ), e $25,36^\circ$, $26,53^\circ$ e $29,90^\circ$ (2θ), porém estes aparecem com menor intensidade. Nota-se que não existe deslocamento desses picos, indicando que não houve uma grande variação na estrutura cristalina diante do processamento do PHB, com o reômetro de torque. Resultados similares foram encontrados por Vogelsanger et al, 2003, que determinaram ($13,5^\circ$, 17° , 22° e $25,5^\circ$) como picos de difração em (2θ) para PHB puro.

O PHB pó apresentou teor de cristalinidade em torno de 65%. Segundo Koning (1995) o PHB possui uma excepcional regularidade estereoquímica: as cadeias são lineares e todos os centros quirais possuem configuração estereoquímica-R, implicando que o mesmo seja totalmente isotático, o que o torna capaz de cristalizar com cristalinidade na faixa de 55-80%.

4.6.3 Blendas de PHB/amido e PHB/TPS

A Tabela 13 mostra a cristalinidade total das blendas, determinadas por difratogramas de raios-x apresentadas nas figuras 28 (a) e (b) e 29 (a) e (b), respectivamente, para as blendas PHB/amido e PHB/TPS. Diante disso, é possível observar que a cristalinidade total das blendas é diminuída com o aumento da quantidade de amido e/ou da quantidade de TPS. As amostras 25PHB e 25PHB/TPS apresentaram um decréscimo de 12% e 19% em relação ao PHB pó puro (Figura 27), apresentando perfis de cristalinidades com picos menos intensos.

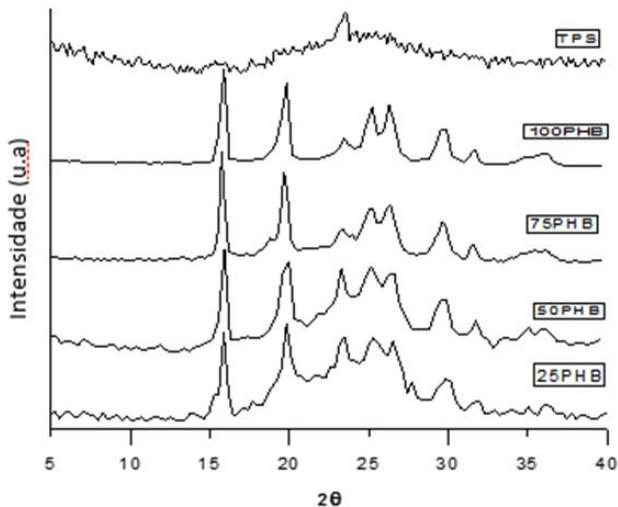
Thiré et al, (2006) obtiveram resultados similares, onde os picos dos difratogramas de raios-x evidenciaram um aumento importante para fase amorfa, com quantidades mais elevadas de amido, quando adicionadas às blendas de PHB/amido moldados por compressão.

Tabela 13 – Cristalinidade total das blends PHB/amido e PHB/TPS, determinadas a partir dos difratogramas de raios-x.

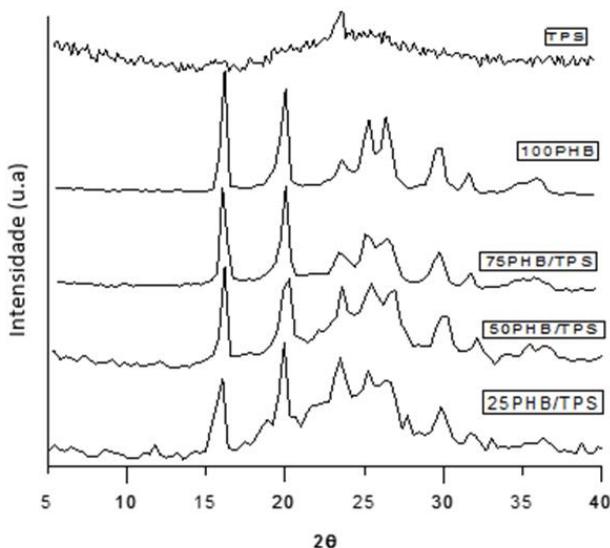
Amostra	Cristalinidade total (%)
PHB pó	56
Amido pó	31
100PHB	64
100TPS	22,63
25PHB	52
50PHB	54
75PHB	61
25PHB/TPS	45
50PHB/TPS	50
75PHB/TPS	61

Fonte: Autor.

Figura 27 – Difratoograma de Raio-x do PHB/amido (a) e PHB/TPS (b).



(a)



(b)

4.7 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

O estudo com a técnica de FTIR é importante na identificação dos aspectos estruturais, como composição química, estrutura configuracional e conformacional dos materiais em estudo, como do PHB pó, PHB processado, amido em pó, TPS e blends (PHB/amido e PHB/TPS).

4.7.1 Espectroscopia de absorção na região de infravermelho do amido em pó e TPS

As principais bandas para o amido de milho e do TPS estão representados na (Figura 28 e os principais resultados obtidos estão resumidos na Tabela 14). Na Figura 31, podem ser observadas as bandas em picos 2927 e 2926 cm^{-1} referentes ao estiramento assimétrico C-H do grupo metila e em 1640 e 1645 cm^{-1} aparece uma banda referente ao modo de estiramento da ligação O-H da água na amostra. 1345 a 1340 cm^{-1} representa a deformação angular da ligação C-H. Na região dos picos de 1005 a 1014 cm^{-1} , aparecem os estiramentos de álcoois

secundários e primários e de éteres C-O-C presentes nas cadeias poliméricas do amido (KAEWTATIP; TANRATTNAKUL, 2008).

Figura 28 - Espectro da região de infravermelho do amido em pó e TPS

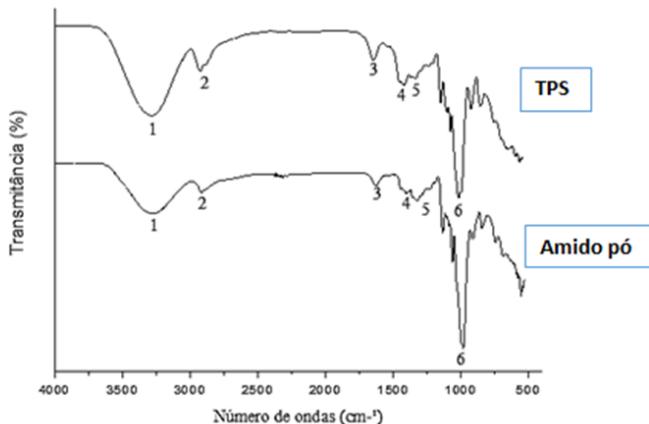


Tabela 14 – Principais atribuições para as bandas para o amido em pó e TPS.

Bandas	Faixa de absorção e intensidade (cm ⁻¹)		Atribuição
	Amido pó	TPS	
1	3332	3300	Estiramento O-H
2	2927	2926	Estiramento C-H de CH ₂
3	1640	1645	Estiramento O-H (H ₂ O)
4	1406	1430	Estiramento de C-H
5	1345	1340	Estiramento de C-H
6	1005	1014	Estiramentos de álcoois; éter C-O-C

Fonte: Autor.

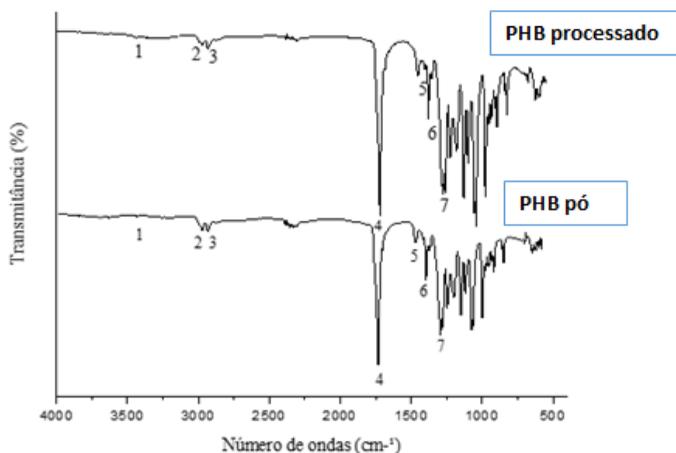
Ma; Yu (2004) também relacionaram a banda no pico 1645 cm⁻¹ para o TPS, como característica de água fortemente ligada presente no amido. Outra observação foi a presença de uma banda extremamente larga. Assim associou-se a hidrogênios ligados aos grupos hidroxila (O-H), aparecendo em sua forma mais intensa em 3389 cm⁻¹ que foi atribuída aos estiramentos vibracionais complexos associados a grupos hidroxila ligados livres, inter e intramoleculares.

De acordo com os resultados (Figura 28 e Tabela 14) foi possível identificar algumas diferenças entre as amostras de amido em pó e TPS. A intensidade do pico do TPS foi maior que o amido. Esse fato pode ser explicado devido a presença de glicerol e água na formulação. Com isso tem-se uma intensidade maior do pico correspondendo a uma maior quantidade de hidroxila.

4.7.2 Espectroscopia de absorção na região de infravermelho do PHB processado e PHB pó

Os espectros de FTIR das amostras de PHB pó e PHB processado estão ilustrados na Figura 29 e as principais bandas de absorção estão apresentadas na Tabela 15. Observa-se que os espectros são muito semelhantes quando sobrepostos. De acordo com os resultados, é possível identificar que existe uma banda em 1278 cm^{-1} para o PHB pó e 1276 cm^{-1} para o PHB processado. Esse fato pode estar atribuído à vibração da molécula com deformação axial ou estiramento do grupo (C-O-C). Arrieta et al (2015) atribuíram o aparecimento de um pico à cristalinidade do grupamento (C-O-C) no PHB puro e observaram que a intensidade diminui com a menor quantidade de PHB na amostra. Os autores relataram ainda que, em torno de 1382 cm^{-1} , há uma deformação simétrica que corresponde ao grupo CH_3 e que esta intensidade aumenta com o aumento do teor de PHB puro. Foi observado ainda que a 1722 cm^{-1} é possível observar um modo de estiramento associado à parte cristalina da molécula de PHB puro com o grupamento ($-\text{C}=\text{O}$).

Os espectros 1720 e 1718 cm^{-1} correspondentes ao PHB pó e PHB processado (Figura 32 e Tabela 15) também ilustraram bandas de absorção com intensidades características de poliésteres devido ao estiramento do grupo carbonila $\text{C}=\text{O}$ em torno de 1720 e 1718 cm^{-1} , já discutido anteriormente (BUZAROVSKA et al, 2007). Foram observados também os picos referentes às deformações axiais simétrica e assimétrica da ligação C-H em 2931 e 2927 cm^{-1} , que foi também relatado por (GARCIA, 2006). Em ambos os espectros, houve o aparecimento de um pequeno pico em 3437 e 3416 cm^{-1} , que pode ser atribuído ao estiramento OH, indicando a presença de umidade no material.

Figura 29 – Espectro da região de infravermelho do PHB processado e PHB pó**Tabela 15** – Principais atribuições para as bandas de PHB processado e PHB pó

Bandas	Faixa de absorção e intensidade (cm ⁻¹)		Atribuição
	PHB pó	PHB processado	
1	3437	3416	Estiramento O-H
2	2972	2969	Deformação simétrica e Assimétrica C-H
3	2931	2927	Deformação simétrica e Assimétrica C-H
4	1720	1718	Estiramento de C=O
5	1458	1458	Estiramento de CH ₃
6	1382	1380	Estiramentos de CH ₃
7	1278	1276	Estiramentos de C-O-C

Fonte: Autor.

4.7.3 Espectroscopia de absorção na região de infravermelho das blends PHB/amido e PHB/TPS

A interação específica entre os componentes das blends muitas vezes é importante para alcançar a miscibilidade das misturas (ZHANG et al, 1997). De acordo com El-Hadi (2002) a espectroscopia de

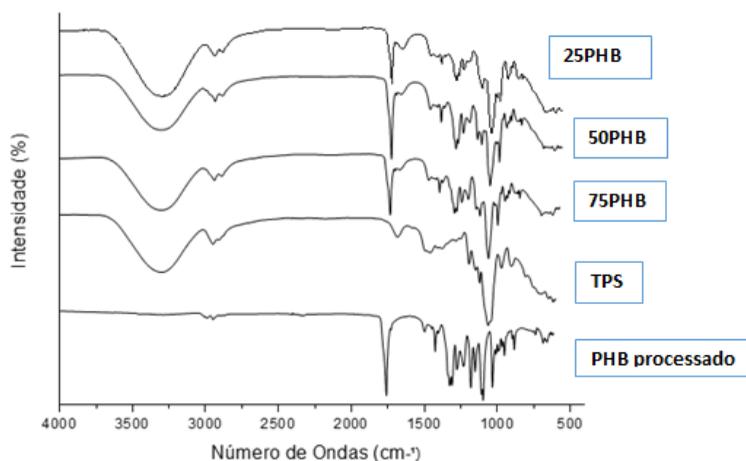
infravermelho fornece informações sobre estruturas, miscibilidade e, a partir desta análise, é possível se avaliar as interações químicas ou físicas na mistura. Assim, o FTIR foi utilizado para estudar a possível interação entre o PHB e amido, bem como efeito do teor de amido na mistura, em termos de estrutura molecular.

As Figuras 30 (a) e (b) apresentam, respectivamente, os espectros para as blendas de PHB/amido e PHB/ TPS. Em ambas as figuras, podem ser observados os picos referentes às deformações axiais simétrica e assimétrica da ligação C-H, embora com padrão diferente para as amostras de TPS.

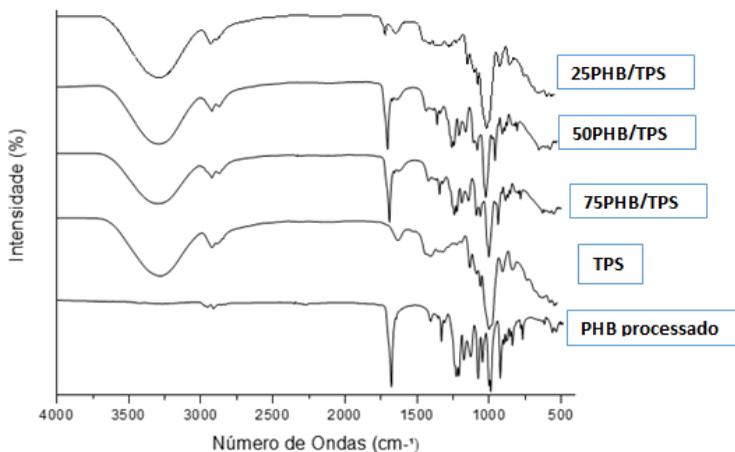
A deformação axial da carbonila (C=O) em 1720 cm^{-1} pode ser atribuída à vibração da carbonila do grupo éster no estado cristalino. Xu et al, (2002) também observaram estes picos em todos os espectros das blendas, tendo a intensidade do pico aumentada com o aumento da concentração de PHB. Conforme o esperado, o pico referente à carbonila não foi observado na amostra de TPS.

Os picos de 1228 e 1279 cm^{-1} são bandas sensíveis à cristalinidade. Estas bandas são características de grupo C-O-C (GALEGO et al, 2000).

Figura 30 – Espectro da região de infravermelho na região de 4000 a 500 cm^{-1} das blenda PHB/amido (a) e PHB pó (b)



(a)



(b)

Na Figura 30, é possível notar ainda uma vibração de estiramento na molécula do grupamento OH, com intensidade em cerca de 3450 cm^{-1} , nas amostras de TPS e blendas (PHB/amido e PHB/TPS). Sendo assim, à medida que se aumenta a concentração do amido nas amostras, tem-se o aumento da intensidade do pico. Esse fato pode ser explicado devido à presença de grupamentos OH na composição química do amido, na presença de umidade e do glicerol que compõem a formulação. Esses resultados mostram que não ocorreu interação específica entre os dois componentes.

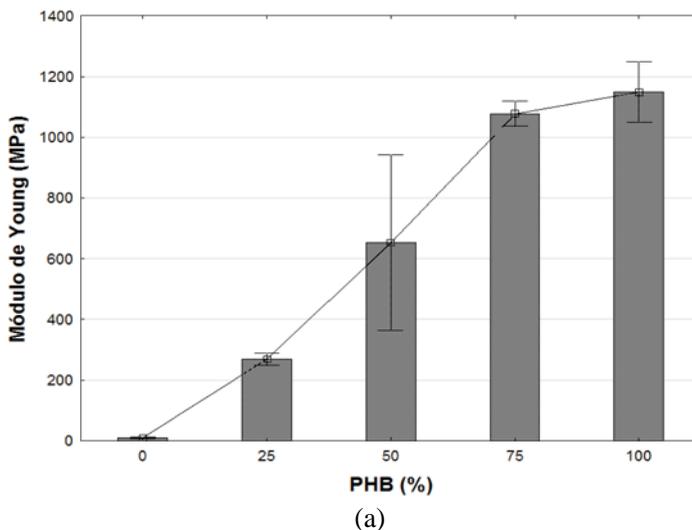
4.8 ENSAIOS DE TRAÇÃO – BLENDA

O comportamento mecânico dos materiais é caracterizado pela resposta que estes apresentam quando submetidos à tensão ou deformação. Para os polímeros, a tensão e a deformação não são relacionadas através de simples constantes de proporcionalidade, como o módulo de elasticidade. As respostas dos polímeros às solicitações mecânicas são acentuadamente dependentes de fatores estruturais e de variáveis externas (PESSAN et al, 2002).

A estrutura molecular do polímero é responsável pelo seu comportamento mecânico. De acordo com esse comportamento, os materiais poliméricos podem ser classificados em termos de rigidez, fragilidade, dentre outras propriedades (MENDES, 2004).

As propriedades mecânicas das blendas e dos polímeros puros foram caracterizadas, de acordo com o descrito no item de Material e Métodos, quanto à resistência à tração, módulo de elasticidade e alongação na ruptura. Esses resultados estão apresentados nas Figuras 31 e 32, respectivamente, para blendas PHB/amido e para Blendas PHB/TPS.

Figura 31 - Gráficos representativos da resistência à tração (MPa) (a), módulo de Young (MPa) (b) e alongação na ruptura (%) (c), em função do teor de PHB (%) para amostras de TPS e blendas PHB/amido.



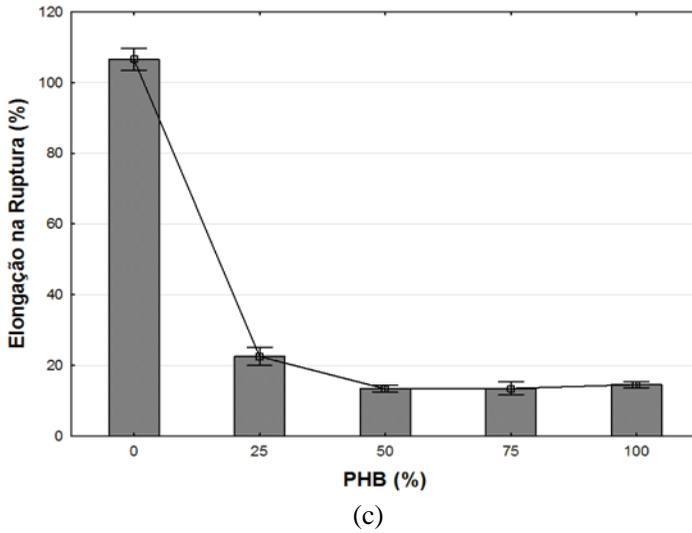
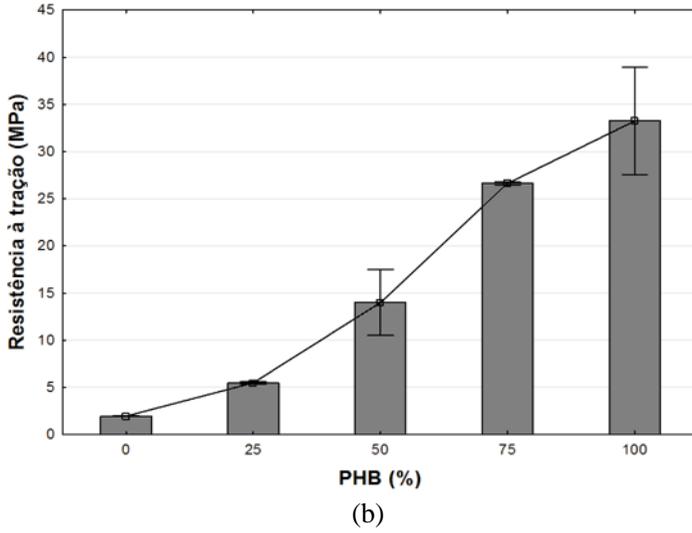
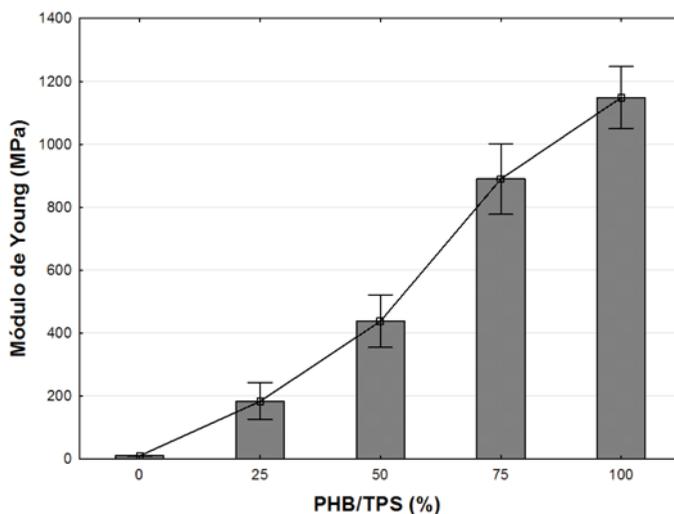
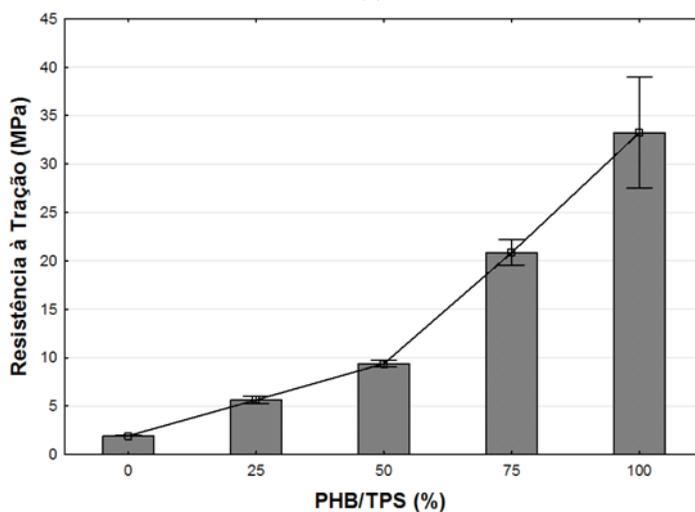


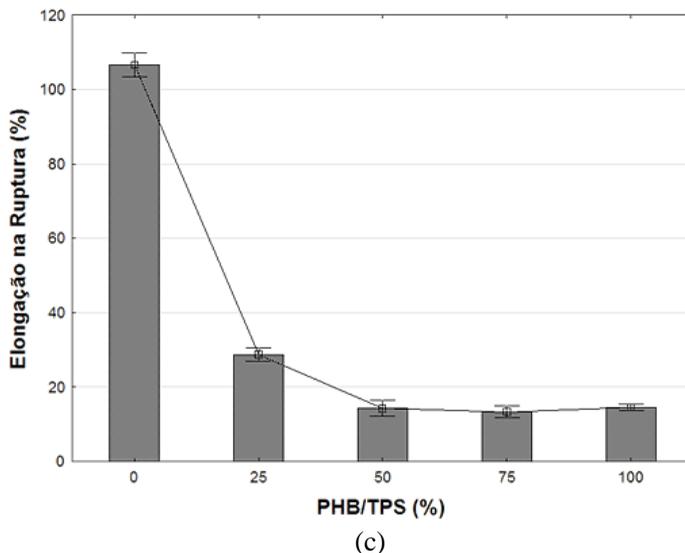
Figura 32 - Gráficos representativos da resistência à tração (MPa) (a), módulo de Young (MPa) (b) e elongação na ruptura (%) (c), em função do teor de PHB (%) para amostras de TPS e blendas PHB/TPS.



(a)



(b)



Nas Figuras 31 e 32 (a), (b) e (c), foi possível observar a influência do teor de PHB sobre as propriedades mecânicas de tração para cada composição das blendas de PHB/amido e PHB/TPS. Amostras contendo PHB puro apresentaram-se com características plásticas frágeis, rígidas e quebradiças, como pode ser evidenciado no Módulo de Young (Fig.34 e 35 (a)) que apresentaram valores acima de 1000 MPa e resistência à tração (Fig. 31 e 32 (b)), alongamento na ruptura (Fig. 31 e 32 (c)) com valores de 35 MPa e de 15 %, respectivamente.

El-Hadi et al, (2002) obtiveram valores de propriedades mecânicas próximos para PHB puro, onde apresentou módulo de Young 1700 MPa, resistência à tração 35 MPa e alongamento cerca de 10%. É bem conhecido que o comportamento de tração depende muito das condições de experimento, tais como taxa de deformação do material e temperatura. A influência do amido sobre as propriedades mecânicas do PHB é discutida por Thiré et al, (2004) onde relataram que blendas de TPS com PHB possuem características mecânicas diferentes do PHB puro, no qual encontraram valores inferiores para o Módulo de Young, (Fig. 31 e 32 (a)) e resistência à tração (Fig. 31 e 32 (b)), sendo moderado o valor do alongamento na ruptura (Fig. 31 e 32 (c)), dados coerentes aos observados neste trabalho.

É possível verificar que o aumento do teor de amido em todas as blendas promove a diminuição do valor do módulo de Young e da

resistência à tração, resultando um material com características mais flexíveis.

Nas Figuras 31 (a) e (b) e 32 (a) e (b), pode-se observar que na composição das blendas de 50PHB, 50PHB/TPS, 75PHB e 75PHB/TPS tem-se uma pequena diferença nos valores médios dos ensaios de tração para o Módulo de Young e resistência à tração, como ilustrado na Tabela 16. Este fato pode estar ligado ao processo de preparação diferenciado para cada tipo de blenda, uma com amido granular (pó) e outra com o TPS.

Segundo Avérous (2004), o amido granular não possui característica termoplástica, como o amido TPS. Quando, no entanto, submetido à pressão, cisalhamento e a temperaturas na faixa de 90-180°C na presença de um plastificante como água e/ou glicerol, o amido se transforma em um material fundido. Nesse fundido, as cadeias de amilose e amilopectina estão intercaladas, e a estrutura semicristalina original do grânulo é destruída. Esse material é denominado amido termoplástico (TPS) ou amido desestruturado ou amido plastificado. Assim, diante do exposto, a blenda formulada com o TPS pode ter promovido uma melhor desestruturação dos grânulos de amido, tornando-se mais dúcteis, quando comparada com a blenda formulada com amido em pó.

Na Tabela 16, é possível observar o valor médio de 5 MPa, para resistência à tração, que se mantém para as blendas que contêm cerca de 25% de PHB em massa, sendo esta composição a menos resistente à tração em relação as outras composições como a 50% e 75% de PHB. Diante desse resultado, é possível verificar que o aumento do teor de PHB (%) em ambas as blendas (Fig. 34 e 35) levou ao aumento para resistência à tração e do módulo de Young, devido à alta resistência do PHB e compatibilidade razoável entre PHB e o TPS.

Tabela 16 - Resultados dos ensaios mecânicos das blendas e polímeros puros e seus respectivos desvios padrão.

Formulação	σ_r (MPa)	ϵ_r (%)	E (MPa)
PHB	31,570 ± 6,2	13,989 ± 1,5	1209,466 ± 160,78
TPS	1,9628 ± 0,061	104,4 ± 5,6	9,384 ± 1,503
25PHB	5,245 ± 0,518	21,670 ± 2,886	261,172 ± 25,689
50PHB	12,939 ± 3,841	14,709 ± 3,074	709,758 ± 373,045
75PHB	26,490 ± 0,331	12,2726 ± 3,126	1106,136 ± 72,585

25PHB/TPS	5,436 ± 0,553	26,028 ± 6,222	252,568 ± 163,650
50PHB/TPS	9,262 ± 0,417	15,452 ± 3,155	530,36 ± 218,95
75PHB/TPS	20,12 ± 2	12,87 ± 1,716	938,2 ± 145,322

Fonte: Autor.

Os dados para o alongamento na ruptura (Fig.34 e 35 (c)) exibem comportamentos semelhante para ambas as blendas. Assim, quando a concentração de amido é cerca de 25%, o alongamento na ruptura diminui. Esse fato indica provavelmente uma falta de adesão interfacial entre o amido e o PHB, uma vez que esta propriedade pode ser relacionada com o estado interfacial do material (THIRÉ et al, 2004).

Quando o teor de amido aumenta de 50% a 75% em massa, o efeito do alongamento aumenta significativamente quando relacionado ao PHB puro. Assim, pode ser observado na Tabela 16 que as amostras de 25PHB, 50PHB, 50PHB/TPS e 75PHB/TPS foram mais flexíveis do que o PHB puro, sendo este com valores de alongamento na ruptura mais baixos. Ismal; Gamal (2010) observaram que o alongamento na ruptura pode estar ligado ao fato de que a penetração do plastificante (glicerol), forma uma rede que promove o “preenchimento” de espaços vazios que reduz alguns defeitos existentes e promove o emaranhamento dos segmentos da cadeia pela reticulação física dos grânulos de amido.

As propriedades mecânicas são dependentes de fatores como preenchimento, tamanho de partícula de enchimento e forma, bem como o grau de adesão do agente de preenchimento da matriz de polímero (WILLETT, 1994). Assim, estes resultados são provavelmente porque o PHB é um polímero de características hidrofóbicas que não possui boa compatibilidade com o amido.

5. CONCLUSÃO

Nos resultados alcançados nesse estudo, algumas conclusões podem ser ressaltadas.

A melhor formulação para produção do amido termoplástico é com a adição de 53g glicerol e 14g de água, para 100g de amido. A massa de água foi definida, mas esta variável não é significativa na faixa estudada de 8 a 15g. Nessa condição, são obtidas as melhores respostas para os ensaios mecânicos de tração.

É possível produzir blendas de PHB e amido de milho (TPS e pré-mistura), obtendo-se um material plastificado.

Todas as blendas obtidas são caracterizadas como imiscíveis, dadas às observações do MEV e FTIR. As análises de TGA das blendas revelaram dois estágios de perda de massa e também demonstraram que a estabilidade térmica e a perda de massa estão diretamente relacionadas com a quantidade de amido ou TPS envolvido na mistura.

As curvas de DSC foram similares entre as blendas, apresentando dois eventos endotérmicos, sendo o primeiro relacionado à saída de água e glicerol e o segundo à fusão do PHB. Os resultados de FTIR indicam que não existiram interações intermoleculares entre os dois polímeros, pois não houve nenhuma mudança nos picos de absorção do PHB ou amido nas misturas estudadas, o que sugere que o PHB e amido são imiscíveis.

A melhor condição encontrada, dentro da faixa estudada, é com 25% de PHB e 75 % de TPS ou pré-mistura de amido. Nessa proporção, foram obtidos os melhores resultados de propriedades mecânicas, quando comparados às propriedades do PHB puro.

Dentre os resultados obtidos, não há diferença entre a adição de TPS ou da pré-mistura de amido, comparando-se respectivamente as diferentes formulações, para as propriedades mecânicas das blendas produzidas.

Espera-se que as misturas poliméricas que constituem as blendas possam apresentar melhores propriedades que quando trabalhadas individualmente. O controle da morfologia de uma blenda imiscível é a chave para a produção de novos materiais, a partir do PHB.

Alguns critérios devem ser levados em consideração para a escolha da formulação de blendas como as condições de processamento, propriedades mecânicas, químicas, físicas bem como a sua aplicação final.

Assim, conclui-se que as blendas de PHB com amido de milho e/ou TPS têm o potencial de oferecer uma alternativa de baixo custo

para a produção de materiais plásticos, portanto, é necessário o estudo mais intensivo para melhorar as características de fragilidade dessa mistura.

REFERÊNCIAS

AGGARWALL, P.; DOLLIMORE, D. A method of comparison between corn starch and its products using thermal analysis. **Instrumentations Science & Technology**, v. 27, p.191-197, 1999.

ALVES, V. D.; MALI, S.; BELÉIA, A.; GROSSMANN, M. V. E. Effect of glycerol and amylose enrichment on cassava starch film properties. *Journal of Food Engineering*, v.78, p.941-946, 2007.

AMASS, W.; AMASS, A.; TIGHE, B. A review of biodegradable polymers: uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies. **Polymer International**, v. 47, p. 89, 1998.

ANDERSON, A.J.; DAWES, E.A. Occurrence, metabolism, metabolic role and industrial uses of bacterial polyhydroxyalkanoates. **Microbiology Reviews**, v. 54, p. 450-472, 1990.

AOYAGI, Y.; YAMASHITA, K.; DOI, Y. Thermal degradation of poly [(R)-3-hydroxybutyrate], poly[ε-caprolactone], and poly[(S)-lactide]. **Polymer Degradation and Stability**, v. 76, p. 53-59, 2002.

ARRIETA, M.P; LÓPEZ, J; LÓPEZ, D; KENNY, J.M; PEPONI, L. Development of flexible materials based on plasticized electrospun PLA–PHB blends: Structural, thermal, mechanical and disintegration properties. **European Polymer Journal**, v. 73, p. 433–446, 2015.

Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). NBR 15448-1 **Embalagens plásticas degradáveis e/ou de fontes renováveis: terminologia**. Rio de Janeiro, 2008.

ASTM E-104-85. Standart practice for maintaining constant humidity by means of aqueous solutions, Philadelphia, p. 11, 1996.

AVÉROUS, L. Biodegradable multiphase systems bases on plasticized starch: a review. **Journal of Macromolecular Science – Polymer Reviews**, v. C44, n. 3, p. 231-274, 2004.

BARHAM, P., KELLER, A.; OTUN, E. L.; HOLMES, P. A. Crystallization and morphology of a bacterial thermoplastic: poly-3-hydroxybutyrate. **Journal of Materials Science**, v.19, n. 9, p. 2781–2794, 1984.

BARLOW, J. W.; PAUL, D. R. **Polymer Engineering & Science**, v. 24, n. 8, p.525–534, 1984.

BARRON, C.; BOUCHET, B.; DELLA VALLE, G.; GALLANT, D. J.; PLANCHOT, V. Microscopical study of the destructuring of waxy maize and smooth pea starches by shear and heat at low hydration. **Journal of Cereal Science**, v. 33, n. 3, p. 289–300, 2001.

BELGACEM M.N., GANDINI, A. The state of the art. In: BELGACEM MN, GANDINI A. **Monomers, polymers and composites from renewable resources**. Oxford, Elsevier, 2008.

BEMILLER, J.; WHISTLER, R. **Starch: chemistry and technology**, 3 ed., Elsevier, 2010.

BENINCA, C.; DEMIATE, I. M.; LACERDA, L. G.; CARVALHO FILHO, M. A. S.; IONASHIRO, M.; SCHNITZLER, E. Thermal behavior of corn starch granules modified by acid treatment at 30 and 50°C. **Eclética Química**, v. 33, n. 3, p. 13-18, 2008.

BILIADERIS, C. G. Characterization of starch networks by small strain dynamic rheometry. In: ALEXANDER, R. J.; ZOBEL, H. F. **Developments in carbohydrate chemistry**. Saint Paul (USA): AACC, 1992, p. 87-135.

BORCH, J.; SARKO, A.; MARCHESSAULT, R. H. Light scattering analysis of starch granules. **Journal Colloid Interface Science**, v. 41, p. 574-587, 1972.

BOUSMINA, M. Determination of shear rate and viscosity from batch mixer data. **Journal of Rheology**, v. 43, n. 2, p. 415-433, 1999.

BRAUNEGG, G.; LEFEBVRE, G.; GENSER, K. F. Polyhydroxyalkanoates, biopolyesters from renewable resources:

physiological and engineering aspects. **Journal of Biotechnology**, v. 65, p. 127-161, 1998.

BUZAROVSKA, A.; BOGOEVA-GACEVA, G.; GROZDANOV, A.; AVELLA, M.; GENTILE, G.; ERRICO, M. Crystallization behavior of poly (hydroxybutyrate-co-valerate) in model na bulk PHBV/kenaf fiber composites. **Journal of Materials Science**, v, 42. P. 6501-6509, 2007.

BULÉON, A.; COLONNA, P.; PLANCHOT, V.; BALL, S. Starch granules- structure and biosynthesis – Mini review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.23, n.2, p.85-112, ago. 1998.

CAI, J.; XIONG, Z.; ZHOU, M.; TAN, J.; ZENG, F.; MEIHUMA; LIN, S.; XIONG, H. Thermal properties and crystallization behavior of thermoplastic starch/poly(ϵ -caprolactone) composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 102, p. 746–754, 2014.

CALLISTER JUNIOR, W. D. Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. 5 ed. Rio de Janeiro, LTC, 2002. p. 310-336.

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

CASARIN, S. A.; AGNELLI, J. A. M.; MALMONGE, S. M. & ROSÁRIO, F. Blendas PHB/Copoliésteres Biodegradáveis – Biodegradação em Solo. **Polímeros**, v. 23, p.115, 2013.

CEREDA, M. P. **Propriedades gerais do amido**. São Paulo: Fundação Cargill, 2001. 221 p.

CHIELLINI, E.; SOLARO, R. Biodegradable polymeric materials. **Advanced Materials**, v. 8, p. 305-313, 1996.

CANEVAROLO Jr, S.V. **Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 3ª edição. São Paulo: Artliber Editora, 2010.

CHOWDHURY, A. A. Poly-b-hydroxybuttersäure abbauende Bakterien und Exoenzyme. **Archives of Microbiology**, v. 47, p.167–200, 1963.

COULTATE, T. P.; **Food: the Chemistry of its Components**. 4 ed. London, Royal Society of Chemistry, 1996.

COSTA, M. M.; QUEIROZ P. R. M. Bioengenharia de tecido epitelial e cartilaginoso*. **Universitas: Ciências da Saúde**, Brasília, v. 11, n. 2, p. 107-119, 2013.

DAWES, E. A.; SENIOR, P. J. The role and regulation of energy reserve polymers in micro-organisms. **Advances in Microbial Physiology**, v. 10, p. 135–266, 1973.

DOI, Y. **Microbial Polyesters**. ed., v. New York: VHC Plublishers, Inc., 1990.

EL-HADI, A.; SCHNABEL, R.; STRAUBE, E.; MULLER, G.; HENNING, S. Correlation between degree of crystallinity, morphology, glass temperature, mechanical properties and biodegradation of poly (3-hydroxyalkanoate) PHAs and their blends. **Polymer Testing**, v. 21, p. 665-667, 2002.

ELIASSON, A. C. **Carbohydrates in food**. New York, Marcel Dekker, 1996. 664p.

FAKHOURI, F. M. **Bioplásticos flexíveis e biodegradáveis à base de amido e gelatina**. Campinas, SP: Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos, 2009.

FANG, P.; HUNT, C.W.; PRITCHARD, G.T.; JULIEN, W. E. Effect of enzyme preparations on in situ and in vitro degradation and in vivo digestive characteristics of mature cool-season grass forage in beef steers. **Journal of Animal Science**, v.74, p.1349-1357, 2005.

FAVIS, B. D. Factors Influencing the Morphology of Immiscible Polymer Blends in Melt Processing. In: PAUL, D. R.; BUCKNALL, C. B. **Polymer Blends**, v. 1, New York, John Wiley & Sons, 2000.

FOLLAIN, N.; JOLY, C.; DOLE, P.; ROGE, B.; MATHLOUTHI, M. Quaternary starch based blends: Influence of a fourth component addition to the starch/water/glycerol system. **Carbohydrate Polymers**, v. p. 400–407, 2006.

FRANCHETTI S. M. M.; MARCONATO, J. C. Polímeros biodegradáveis: Uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 811-816, 2006.

FULLER, R.C. Microbial inclusions with special reference to PHA inclusions and intracellular boundary envelopes. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.25, p.21-29, 1999.

GALEGO, N.; ROZSA, C.; SANCHEZ, R.; FUNG, J.; VAZQUEZ, A.; TOMAS, J. S. Characterization and application of poly(β -hydroxyalkanoates) family as composite biomaterials. **Polymer Testing**, v. 19, p. 485–492, 2000.

GARCIA, M.C.F. **Proposta de um processo de extração de poli(3hidroxibutirato) produzido por Cupriavidus necator e seu efeito sobre as características do polímero**. Florianópolis. Dissertação de Mestrado (Engenharia de Alimentos), Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.

GAUDIN, S.; LOURDIN, D.; FORSELL, P. M.; COLONNA, P. Antiplasticisation and oxygen permeability of starch-sorbitol films. **Carbohydrate Polymers**, v.43, p.33-37, 2000.

GAUDIN, S.; LOURDIN, D.; LE BOTLAN, D.; ILARI, J. L.; COLONNA, P. Plasticisation and mobility in starch-sorbitol films. **Journal of Cereal Science**, v.29, p.273-284, 1999.

GODBILLOT, L., DOLE, P., JOLY, C., ROGÉ, B., & MATHLOUTHI, M. Analysis of water binding in starch plasticized films. **Food Chemistry**, v. 96, n.3, p. 380–386, 2006.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J.L. Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. **Journal of Food Science**, v. 58, n.1, p. 206-211. 1993.

GOODRICH, J. A rheological interpretation of torque-rheometer data. **Polymer Engineering and Science**, v. 7, n. 1, p. 45–51, 1967.

GROTHER, E.; MOO-YOUNG, M.; CHISTI, Y. Fermentation optimization for the production of poly(α -hydroxybutyric acid) microbial thermoplastic. **Enzyme Microbial Technology**, v. 25, p. 132-141, 1999.

HALLEY, P. J.; TRUSS, R.W.; MARKOTSIS, M. G.; CHALEAT, C.; RUSSO, M.; SARGENT, A. L.; TAN, I.; SOPADE, P. A. A review of biodegradable thermoplastic starch polymers. In: **Polymer durability and radiation effects**. ACS symposium series, p. 287–300, 2007.

HOCKING, P. J.; MARCHESSAULT, R. H. In: **Chemistry and technology of biodegradable polymers**. London, Blackie Academic & Professional, p. 48–96, 1994.

HOLMES, P. A. Applications of PHB – A microbially produced biodegradable thermoplastic. **Physical Technology**, v. 16, p. 32-36, 1985.

HUQ, T.; KHAN, A.; DUSSAULT, D.; SALMIERI, S.; KHAN, R. A.; LACROIX, M. Effect of gamma radiation on the physico-chemical properties of alginate based films and beads. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 81, n. 8, p. 945–948, 2012.

ISMAL, A. M.; GAMAL, M. A. B. Water resistance, mechanical properties, and biodegradability of poly(3-hydroxybutyrate)/starch composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 115, n. 5, p. 2813-2819, 2010.

JENDROSSEK, D., A. SCHIRMER, AND H. G. SCHLEGEL. Biodegradation of polyhydroxyalkanoic acids. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 46, p. 451–463, 1996.

KAEWATIP, K; TANRATTANAKUL, V. Preparation of cassava starch grafted with polystyrene by suspension polymerization. **Carbohydrate Polymers**, v. 73, p. 647-655, 2008.

KHANNA, S.; SRIVASTAVA, A. K. Recent advances in microbial polyhydroxyalkanoates. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 607–619, 2005.

KIRBY, A. R.; CLARK, S. A.; PARKER, R.; SMITH, A. C. The deformation and failure behaviour of wheat starchplasticized with water and polyols. **Journal of Materials Science**, v. 28, p. 5937–5942, 1993.

KOLLER, I.; OWEN, A. J. Starch-filled PHB and PHB/HV. Copolymer. **Polymer International**, v. 39, p. 175-181, 1996.

KOLLER, M. Poly(hydroxyalkanoates) for Food Packaging: Application and Attempts towards Implementation. **Applied Food Biotechnology**, v. 1, p. 3-15, 2014

KOLYBABA, M.; TABIL, L. G.; PANIGRAHI, S.; CRERAR, W. J.; POWELL, T.; WANG, B. Biodegradable Polymers: Past, Present, and Future. Written for presentation at the 2003 **CSAE/ASAE Annual Intersectional Meeting** Sponsored by the Red River Section of ASAE. Quality Inn & Suites, 2008.

KONING, G. Physical properties of bacterial poly(R-3-hydroxyalkanoates). **Canadian Journal of Microbiology**, v. 41, n. 1, p. 303-309, 1995.

LAI, S. M.; DON, T. M.; HUANG, Y. C. Preparation and Properties of Biodegradable Thermoplastic Starch/Poly(hydroxy butyrate) Blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 100, p. 2371-2379, 2006.

LAJOLO, F.M.; MENEZES, E.W. **Carboidratos en alimentos regionales Iberoamericanos**. São Paulo, Universidade de São Paulo, 648p., 2006.

LAUZIER, C. A.; MONASTERIOS, C. J.; SARACOVAN, I.; MARCHESSAULT, R. H.; RAMSAY, B. A. Film formation and paper coating with poly (b-hydroxyalkanoate), biodegradable látex. **Tappi J.**, v. 76, p. 71–77, 1993.

LEE, S. Y. Bacterial Polyhydroxyalkanoates. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 49, p. 1-14, 1996a.

LEE, S. Y. Plastic bacteria?: Progress and prospects for polyhydroxyalkanoate production in bacteria. **Trends in Biotechnology**, v. 14, p. 431-438, 1996b.

LEE, S.Y.; CHOI, J. Production and degradation of polyhydroxialkanoates in waste environment. **Waste Management**, v. 19, p. 133-139, 1999a.

LEMOIGNE, M. Products of dehydration and polymerization of β -hydroxybutyric acid. *Bull. Soc. Chem. Biol.* v. 8, p. 770-782, 1926.

LIU, H.; XIE, F.; YU, L.; CHEN, L.; LI, L. Thermal processing of starch-based polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 34, p. 1348-1368, 2009.

LOURDIN, D.; RING, S. G.; COLONNA, P. Study of plasticizer-oligomer and plasticizer-polymer interactions by dielectric analysis: Maltose-glycerol and amylose-glycerol-water systems. **Carbohydrate Research**, v. 306, n. 4, p. 551-558, 1998.

LOURDIN, D.; COIGNARD, L.; BIZOT, H.; COLONNA, P. Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials. **Polymers: The Chemistry, Physics and Technology of High Polymer**, v.38, n.21, p.5401- 5406, 1997.

LU, Z. H.; HE, C. B.; CHUNG, N. T. S. Composites of multifunctional benzylamino-fullerene with low-density polyethylene. **Polymer**, v. 42, p. 5233-5237, 2001.

KHANNA, S.; SRIVASTAVA, A. K. A Simple Structured Mathematical Model for Biopolymer (PHB) **Production. Biotechnology Progress**, v. 21, n. 3, p. 830-838, 2005.

MACHADO, M. L. C.; PEREIRA, N. C.; MIRANDA, L. F.; TERENCE, M. C.; PRADELLA, J. G. C. Estudo das propriedades mecânicas e térmicas do polímero Poli-3-hidroxibutirato (PHB) e de compósitos PHB/pó de madeira. **Polímeros**, v. 20, n. 1, p. 65-71, 2010.

MACRAE, R. M.; WILKINSON, J. F. Poly-b-hydroxybutyrate metabolism in washed suspensions of *Bacillus cereus* and *Bacillus megaterium*. **Journal of general microbiology**, v. 19, p. 210-222. 1958a.

MACRAE, R. M.; WILKINSON, J. F. The influence of cultural conditions on poly-b-hydroxybutyrate synthesis in *Bacillus megaterium*. **Proceedings of the Royal Society of Edinburgh**, v. 27, p. 73–78, 1958b.

MADISON, L. L.; HUISMAN, G. W. Metabolic engineering of poly(3-hydroxyalkanoates): from DNA to plastic. **Microbiology and Molecular Biology Reviews**, v. 63, p. 21-53, 1999.

MALI, S.; SAKANAKA, L. S.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M. V. E. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. **Carbohydrate Polymers**, v. 60, p. 283–289, 2005.

MANO, J. F.; KONIAROVA, D.; REIS, R. L. Thermal properties of thermoplastic starch/synthetic polymer blends with potential biomedical applicability. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 14, n. 2, p. 127-135, 2003.

MANSON, J. A.; SPERLING, L. H. **Polymer blends and composites**. Plenum Press, 1976, 513 p.

MARCHESSAULT, R. H. Tender morsels for bacteria: recent developments in microbial polyesters. **Trends in polymer science**, v. 4, p. 163–168, 1996.

MATHEW, A. P.; DUFRESNE, A. Plasticized Waxy Maize Starch: Effect of Polyols and Relative Humidity on Material Properties. **Biomacromolecules**, v. 3, p. 1101-1108, 2003.

MA, X.; YU, J. The plasticizers containing amide groups for thermoplastic starch. **Carbohydrate polymers**, v. 57, p.197-203, 2004.

MENDES, F. M. **Produção e Caracterização de Bioplásticos a partir de Amido de Batata**. 2009. Dissertação (Mestrado em Química - Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, São Carlos, 2009.

MERGAERT, J.; A. WOUTERS; C. ANDERSON; J. SWINGS. In situ biodegradation of poly (3-hydroxybutyrate) and poly (3-

hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) in natural waters. **Canadian Journal of Microbiology**, v. 41 (Suppl. 1), p. 154–159, 1995.

MERGAERT, J., C. ANDERSON, A. WOUTERS, AND J. SWINGS. Microbial degradation of poly (3-hydroxybutyrate) and poly (3-hydroxybutyrate-co-3- hydroxyvalerate) in compost. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 2, p. 177–183, 1994.

MIRANDA, V. R.; CARVALHO, A. J. F. Blendas compatíveis de amido termoplástico e polietileno de baixa densidade compatibilizadas com ácido cítrico. **Polímeros**, v. 21, n. 5, p. 353-360, 2011.

MOHANTY A.K, MISRA M, DRZAL LT, SELKE SE, HARTE BR, HINRICHSEN G. **An introduction: in natural fibers, biopolymers, and biocomposites**. Boca Raton, Taylor & Francis, 2005.

NING, S.P.; XU, L.B.; LU, Y.; HUANG, B.Z.; GE, X.J. Genome composition and genetic diversity of Musa germplasm from China revealed by PCR-RFLP and SSR markers. *Scientia Horticulturae*, v.114, p.281-288, 2007.

NUNES, L. Y. **Obtenção e caracterização de bioblendas poliméricas a parti de gelatina bovina e de tilápia com amido de milho**. Natal, RN: Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências exatas e da terra, 2014.

OEDING, V.; SCHLEGEL, H. G. b-Ketothiolase from hydrogenomonas eutropha H16 and its significance in the regulation of poly-b-hydroxybutate metabolism. **Biochemical Journal**, v. 134, p. 239–248, 1973.

OHURA, T.; AOYAGI, Y.; TAKAGI, K.; Yoshida, Y.; Kasuyac, K.; Doi, Y. Biodegradation of Poly(3- hydroxyalkanoic acids) Fibres and Isolation of Poly(3-hydroxybutyrate acid)-Degrading Microorganisms under Aquatic Environments. **Polymer Degradation and Stability**, v. 63, n. 1 p. 23-29, 1999.

OLIVEIRA, F. C.; DIAS, M. L.; CASTILHO, L. R.; FREIRE, D. M. G. Characterization of poly (3-hydroxybutyrate) produced by cupriavidus necator in solid-state fermentation. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 3, p. 633-638, 2007.

OLIVEIRA, L.M.; ARAÚJO, E.S.; GUEDES, S.M.L.; Gamma Irradiation Effects on Poly (hydroxybutyrate). **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, p. 2157-2162, 2006.

PARKER, R.; RING, S.G. Aspects of the Physical Chemistry of Starch. **Journal of Cereal Science**, v.34, p.1-17, 2001.

PAUL, D. R.; BARLOW, J. W.; KESKKULA, H. Polymer blends. In: Encyclopedia of polymer Science and engineering. 2 ed. Universidade de Texas, John Wiley & Sons, v. 12, p.399-461, 1988.

PELLICANO, M.; PACHEKOSKI, W. M.; AGNELLI, J. A. M. Influência da adição de amido de mandioca na biodegradação da blenda polimérica PHBV/Ecoflex, **Polímeros**, v. 19, n. 3, p. 212, 2009.

PENLOGLOU, G.; ROUSSOS, A.; CHATZIDOUKAS, C.; KIPARISSIDES, C. A combined metabolic/polymerization kinetic model on the microbial production of poly(3-hydroxybutyrate). **New Biotechnology**, v. 27, p. 358-367, 2010.

PERONI, F. H. G. **Características estruturais físicoquímicas de amidos obtidos de diferentes espécies tropicais**. 2003. 118 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, São José do Rio Preto, 2003.

PEARCE, R.; MARCHESSAULT, R. H.; **Crystallization kinetics in blends of isotactic and atactic poly(3-hydroxybutyrate)**. *Polymer*. v. 35, p. 3985-3989, 1994.

PESSAN, L. A., HAGE, J. R. E. **Correlação entre processamento, estrutura e propriedades dos polímeros**, Aperfeiçoamento em tecnologia de plásticos. Setembro/2002.

PIMENTEL, T. A. P. F.; DURÃES, J. A.; DRUMMOND, A. L.; SCHLEMMER, D.; FALCÃO, R.; SALES, M. J. A. Preparation and characterization of blends of recycled polystyrene with cassava starch. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 17, p.7530-7536, 2007.

POIRIER, Y., NAWRATH, C.; SOMERVILLE, C. Production of polyhydroxyalkanoates, a Family of biodegradable plastics and elastomers in bacteria and plants. **Biotechnology**, v.13, p. 142-150, 1995.

QUINES, L. K. M.; IENCZAK, J. L.; SCHMIDT, L.; ZANFONATO, K.; RODRIGUES, M. I.; SCHMIDELL, W.; ARAGÃO, G. M. F. Extração de poli(3-hidroxibutirato), produzido por *Cupriavidus necator*, com carbonato de propileno. **Química Nova**, v. 38, n. 2, p. 214-220, 2015.

RAMSAY, B. A.; LOMALIZA, K.; CHAVARIE, C.; DUBÉ, B.; BATALLE, P.; RAMSAY, J. Production of poly(β -hydroxybutyric-co- β -hydroxyvaleric) acids. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 56, p. 2093-2098, 1990.

REDDY, C. S. K.; GHAI, R.; RASHMI; KALIA, V. C. Polyhydroxyalkanoates: an Overview. **Biosource Technology**, v. 87, p. 137-146, 2003.

REIS, M. A. M.; ALBUQUERQUE, M. G. E.; VILLANO, M.; MAJONE, M. Mixed culture processes for polyhydroxyalkanoate production from agroindustrial surplus/ wastes as feedstocks. In: Moo-Young, M. (Ed), **Comprehensive Biotechnology**, Elsevier B. V., p. 669-683, 2011.

RHIM, J. W.; PARK, H. M.; HA, C. S. Bio-nanocomposites for food packaging applications. **Progress in Polymer Science**, Vol. 38, p. 1629- 1652, 2013.

RODRIGUES, M. I.; LEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos**. 2 ed. Campinas, Casa do Espírito Amigo Fraternidade Fé e Amor, 2009.

ROSA, D. S.; PENTEADO, D.F.; CALIL, M.R. Propriedades Térmicas e Biodegradabilidade de PCL e PHB em um Pool de Fungos. **Revista de Ciência & Tecnologia**, v. 15, p. 75-80, 2000.

ROSA, D. S.; FRANCO, B. L. M.; CALIL, M. R. Biodegradabilidade e Propriedades Mecânicas de Novas Misturas Poliméricas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, n. 2, p. 82-88, 2001.

ROSÁRIO, F. **Modificação do PHB com PCL, farinhas de madeira e plastificantes**. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Departamento de Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade de São Carlos, São Carlos, 2005.

RULLAND, W. **International tables of x ray crystallography**. Birmingham:Kinoch press, p. 85, 1974.

SAEKI, T.; TSUKEGI, T.; TSUJI, T.; DAIMON, H. Hydrolytic Degradation of Poly[(R)-3- hydroxybutyric acid in the Melt, **Polymer**, v. 46, p. 2157-2162, 2005.

SAJILATA, M. G.; SINGHAL, R. S.; KULKARNI, P. R. Resistant starch—a review. **Comprehensive reviews in food science and food safety**, v. 5, p. 1-17, 2006.

SANTOS, A. F. **Caracterização, modificação e estudo cinético não isotérmico de poli (3- hidroxibutirato)**. Dissertação de Mestrado, UNESP, São Paulo, SP, 2005. 148 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 2005.

SAWAYANAGI, T.; TANAKA, T.; IWATA, T.; ABE, H.; DOI, Y.; ITO, K.; FUJISAWA, T.; FUJITA, M. Real-Time Synchrotron SAXS and WAXD Studies on Annealing Behavior of Poly[(R)-3-hydroxybutyrate] Single Crystals. **Macromolecule**, v. 39, p. 2201-2208, 2006.

SCHLEGEL, H.G.; GOTTSCHALK, G.; VON BARTHA, R. Formation and utilization of poly-□-hydroxybutyric acid by Knallgas bacteria (hydrogenomonas). **Nature**, v.191, n.4787, p.463-465, 1961.

SCHLEMMER, D.; RODRIGUES, T. C. A. F.; CUNHA, S. M.; MACEDO, J. L.; ANGÉLICA, R. S.; SALES, J. A. Biodegradable thermoplastic starch/clay nanocomposite films analysed by XRD and FTIR. In: **7th International Symposium on Natural Polymers and Composites** (pp. 296–299), 2010.

SCHLEMMER, D.; ANGÉLICA, R. S.; SALES, M. J. A. Morphological and thermomechanical characterization of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposites. **Composite Structures**, v. 92, p. 2066-2070, 2010.

SCHLEMMER, D.; OLIVEIRA, E. R.; SALES, M. J. A. Polímeros: Preparação, Caracterização e Degradação de Blendas PS/TPS Usando Glicerol e Óleo de Buriti como Plastificantes. **Ciência e Tecnologia**, v. 20, n. 1, p. 6-13, 2010.

SCHRAMM, G. **A practical approach to rheology and rheometry**. 2 ed. Karlsruhe, Gebrueder HAAKE GmbH, 1994.

SCHRAMM, G. Rheological interpretation of torque-rheometer mixer test data. Thermo Haake. 2004.

SENIOR, P. J.; DAWES, E. A. The regulation of poly-b-hydroxybutyrate metabolism in *Azotobacter beijerinckii*. **Biochemical Journal**, v. 134, p. 225–238, 1973.

SENIOR, P. J.; BEECH, G. A.; RITCHIE, G. A. F.; DAWES, E. A. The role of oxygen limitation in the formation of poly-b-hydroxybutyrate during batch and continuous culture of *Azotobacter beijerinckii*. **Biochemical Journal**, v. 128 p. 1193–1201, 1972.

SCHMITT, H.; GUIDEZ, A.; PRASHANTHA, K.; SOULESTIN, J.; LACRAMPE, M. F.; KRAWCZAK, P. Studies on the effect of storage time and plasticizers on the structural variations in thermoplastic starch. **Carbohydrate Polymers**, p.115-364, 2015.

SILVA, L.F.; GOMEZ, J. G. C. Produção biotecnológica de poli-hidroxicanoatos para a geração de polímeros biodegradáveis no Brasil. **Química Nova**, v. 30, n. 7, p.1732-43, 2007.

SIM, S. J.; SNELL, K. D.; HOGAN, S. A.; STUBBE, J.; RHA, C.; SINSKEY, A. J. PHA synthase activity controls the molecular weight and polydispersity of polyhydroxybutyrate in vivo. **Nature Biotechnology**, v. 15, p. 63-67, 1997.

SINGH, N.; SINGH, J.; KAUR, L.; SODHI, N. S.; SINGH GILL, B. Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. **Food Chemistry**, v. 81, n. 2, p. 219–231, 2003.

SOBRAL, P. J. DO A. Influência da espessura de biofilms feitos à base de proteínas miofibrilares sobre suas propriedades funcionais. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 35, n. 6, p. 1-14, 2000b.

SRICHUWONG, S.; SUNARTI, T.C.; MISHIMA, T.; ISONO, N.; HISAMATSU, M. Starches from different botanical sources I: Contribution of amylopectin fine structure to thermal properties and enzyme digestibility. **Carbohydrate Polymers**, v.60, n.4, p.529-538, 2005.

STEINBÜCHEL, A.; FÜCHTENBUSCH, B. Bacterial and other biological systems for polyester production. **Trends in Biotechnology**, v. 16, p. 419-427, 1998.

STEINBÜCHEL, A.; VALENTIN, H. E. Diversity of microbial polyhydroxyalkanoic acids. **FEMS Microbiol**, v. 128, p. 219–228, 1995.

SUDESH, K.; ABE, H.; DOI, Y. Synthesis, structure and properties of polyhydroxialkanoates biological polyesters. **Progress in Polymer Science**, v. 25, p. 1503-1555, 2000.

SVEGMARK, K.; HERMANSSON, A. M. Microstructure and rheological properties of composites of potato starch granules and amylose: A comparison of observed and predicted structure. **Food Structure**, v. 12, p. 181-193, 1993.

TESTER, R. F.; KARKALAS, J.; QI, X. Starch – composition, fine structure and architecture. **Journal of Cereal Science**, v.39, p.151-165, 2004.

TEIXEIRA, E. M. **Utilização de amido de mandioca na preparação de novos materiais termoplásticos**. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Carlos, São Carlos, 2007.

THARANATHAN, R. N. Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. **Trends in Food Science & Technology**, v. 14, p. 71-78, 2003.

THARANATHAN, R. N. Food-derived carbohydrates – Structural complexity and functional diversity. **Critical Reviews in Biotechnology**, v. 22, p. 65-84, 2002.

THIRÉ, R. M. S. M.; RIBEIRO, T. A. A.; ANDRADE, C.T. Effect of starch addition on compression-molded poly (3-hydroxybutyrate)/starch blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 100, p. 4338–4347, 2006.

ULTRACKI, L. A Polymer blends handbook. **Kluwer Academic Publishers**, v.1, 2002.

ULTRACKI, L. A. Polymer Alloys and Blends. Nova York, **Hanser Publishers**, 156p., 1989.

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

VINHAS, G. M.; ALMEIDA, Y.M. B.; LIMA, M. AGA.; SANTOS, L. A Study of the proprieties and biodegradability of polyester/scstarch blends submitted to microbial attack. **Química Nova**, v. 30, n. 7, p. 1584-1588, 2007.

VOGELSANGER, N.; FORMOLO, M. C.; PEZZIN, A. P. T.; SCHNEIDER, A. L. S.; FURLAN, S. A.; BERNARDO, H. P.; PEZZIN, S. H.; PIRES, A. T. N.; DUEK, E. A. R. Blendas biodegradáveis de poli(3-hidroxibutirato)/poli(-caprolactona): obtenção e estudo da miscibilidade. **Materials Research**, v.6, n.3, p. 359-365, 2003.

XU, J.; GUO, B. H.; YANG, R.; WU, Q.; CHEN, G. Q.; ZHANG, Z. M. In situ FTIR study on melting and crystalization of polyhydroxyalkanoates. **Polymer**, v.43, p. 6893 – 6899, 2002.

WEBER, F. H.; COLLARES-QUEIROZ, F. P.; CHANG, Y. K. Caracterização físico-química, reológica, morfológica e térmica dos

amidos de milho normal, ceroso e com alto teor de amilose. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n. 4, p. 748-753, 2009.

WILLETT, J. L. Mechanical properties of LDPE/granular starch composites. **Applied Polymer Science**, v. 54, n. 11, p. 1685-1695, 1994.

WONG, S., SHANKS, R.A., HODZIC, A., "Properties of Poly(3-hydroxybutyric acid) Composites with Flax Fibres Modified by Plasticizer Absorption", **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 287, pp. 647-655, 2002.

WANG, J. G.; BAKKEN, L. R. Screening of Soil Bacteria for Poly-b-Hydroxybutyric Acid Production and Its Role in the Survival of Starvation. **Microb Ecol.** p. 94-101, 1998.

WU, H.C.H.; SARKO, A. The double-helical molecular structure of crystalline A-amylose. *Carbohydrate Research*, v.61, p.27-40, 1978.

XIE, A, F; POLLETB, E.; HALLEYA, P. J; AVÉROUSB, L. Starch-based nano-biocomposites. **Progress in Polymer Science**, v 3, p. 1590-1628, 2013.

ZHANG, L., DENG, X., ZHAO, S., HUANG, Z. Biodegradable polymer blends of poly (3-hydroxybutyrate) and starch acetate. **Polymer International**, v. 44, p. 104–110, 1997.

ZHANG, X.; GOLDING, J.; BURGAR, I. Thermal decomposition chemistry of starch studied by C-13 high-resolution solid-state NMR spectroscopy. **Polymer**. v. 43, n. 22, p. 5791-5796, 2002.

ZHANG, M.; THOMAS, N. L. Preparation and properties of polyhydroxybutyrate blended with different types of starch. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 116, n. 2, p. 688-694, 2009.

ZHANG, Y.; REMPEL, C.; LIU, Q. "Thermoplastic Starch Processing and Characteristics"- A Review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 54, n. 10, p. 1353-1370, 2014.

ZOBEL, H. F. X-ray analysis of starch granules. In: **Methods in carbohydrates chemistry**. New York, Academic Press, p. 109-143, 1964.

ZOBEL, H. F. Molecules to granules: a comprehensive starch review.
Starch/Starke, v. 40, n. 2, p. 44-50, 1988.