

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

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE
FILMES BIODEGRADÁVEIS A PARTIR DE
BLENDAS DE AMIDO COM POLIETILENO**

JAQUELINE CEOLIN DE BONA
Engenharia de Alimentos

JOÃO BORGES LAURINDO
Orientador

ALFREDO TIBÚRCIO NUNES PIRES
Co-orientador

FLORIANÓPOLIS – SC
2007

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

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS A PARTIR DE BLENDAS DE AMIDO COM POLIETILENO

Dissertação apresentada ao Curso de
Pós-Graduação em Engenharia de
Alimentos como requisito parcial à
obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia de Alimentos.
Área de Concentração: Desenvolvimento
de Processos na Indústria de Alimentos

JAQUELINE CEOLIN DE BONA

Orientador: Prof. Dr. João Borges Laurindo

Co-orientador: Prof. Dr. Alfredo Tibúrcio Nunes Pires

Florianópolis
2007

Agradecimentos

- A Deus, por ter me proporcionado saúde e forças para superar os períodos difíceis na conclusão desta etapa tão importante em minha vida;
- Aos meus pais, Augustinho e Roseli, minhas irmãs, Janaina e Jéssica e à tia Salete, que sempre me apoiaram e auxiliaram em todos os momentos de minha vida, especialmente pelos seus exemplos de dignidade e caráter. Estes são mestres de minha existência, amigos para sempre;
- Ao César, meu namorado, pelas grandes lições e conquistas ao longo desta caminhada, pelo seu amor inigualável, cumplicidade, amparo, incentivo e paciência, suporte e porto seguro durante estes dois anos de muita batalha e persistência;
- Ao professor, amigo e orientador João Borges Laurindo, pela confiança, ensinamentos, estímulo e paciência;
- Ao professor, amigo e co-orientador Alfredo Tibúrcio Nunes Pires, pela amizade e colaboração nesta parceria, juntamente com seus ensinamentos;
- À Marly, pela sua disponibilidade, paciência e colaboração nas análises térmicas;
- À empresa PLASC – Plásticos de Santa Catarina Ltda, pelo fornecimento do polietileno de baixa densidade;
- A todos os amigos do laboratório PROFI, pela amizade, respeito e carinho compartilhados, especialmente a amiga Carmen, imprescindível para a realização deste trabalho, pela sua dedicação, incentivo, ensinamentos e por acreditar em mim;
- A todos os amigos do laboratório POLIMAT, os quais sempre me apoiaram nos momentos difíceis;
- À amiga Michele, pela ajuda nos testes de biodegradação no solo, em Joinville;
- À professora Maria do Carmo, Campinas, pelo auxílio nas análises de MEV;
- A todos os membros dos laboratórios Labmassa e Labtermo do departamento de engenharia mecânica da UFSC, pela ajuda no conserto das peças da extrusora, cujo apoio foi fundamental para o desenvolvimento deste trabalho;
- Ao NUMA, pelo apoio no conserto da parte mecânica da extrusora;
- Ao Eduardo, da empresa Altem, pela indispensável ajuda na parte elétrica da extrusora;
- Aos amigos do laboratório QUITTECH do departamento de química da UFSC, em especial ao amigo Rogério, pela sua colaboração na trituração das esferas de polietileno de baixa densidade;
- A Bruna, Daniela e Lidiane pela convivência compartilhada todos os dias;

- Aos meus amigos, por estarem sempre presentes e pela verdadeira amizade;
- Aos demais professores do Departamento de Engenharia de Alimentos e da Química, que juntos, contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho;
- À banca examinadora;
- Ao CNPq, pela concessão da bolsa de estudos;
- À UFSC, pelo espaço cedido em seus laboratórios, bibliotecas e salas de aula;
- Enfim, a todos que direta ou indiretamente colaboraram na execução deste trabalho, muito obrigada.

**“Dedico este trabalho aos meus pais,
Augustinho e Roseli, minhas irmãs,
Janaina e Jéssica e ao meu namorado
César, pela inatingível dedicação,
incentivo e por acreditar na minha
capacidade de superação”.**

*“Tua caminhada ainda não terminou...
A realidade te acolhe dizendo que pela frente o horizonte da vida
necessita de tuas palavras e do teu silêncio.
Se amanhã sentires saudades, lembra-te da fantasia e
Sonha com tua própria vitória.
Não faças do amanhã o sinônimo de nunca,
Nem o ontem te seja o mesmo que nunca mais.
Teus passos ficaram.
Olhes para trás...
mas vá em frente, pois há poucos que precisam que
chegues para poderem seguir-te”.*
(Charles Chaplin)

*"O segredo da felicidade não é fazer sempre o que se quer,
mas querer sempre o que se faz".
(Leon Tolstoi)*

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	i
LISTA DE FIGURAS	iii
RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO	1
1.1 – Justificativa do trabalho	3
1.2 – Contribuição do trabalho	5
1.3 – Objetivos do trabalho	6
1.4 – Estrutura do trabalho	7
CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	8
2.1 – Introdução	8
2.2 – Noções básicas de polímeros	9
2.3 – Polímeros Biodegradáveis	11
2.4 – Blendas, misturas e compósitos poliméricos	13
2.5 – Fabricação de plásticos	14
2.6 – Poliolefinas	18
2.7 – Amido	21
2.8 – Propriedades mecânicas dos filmes	26
2.9 – Análises térmicas	27
2.10 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	28
2.11 – Solubilidade (TS) e intumescimento (SW) em água	28
2.12 – Isotermas de sorção de umidade	28
2.13 – Permeabilidade ao vapor de água (PVA)	29
2.14 – Teste de biodegradação	30
CAPÍTULO III – MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1 – Ensaio preliminares	33
3.1.1 – Blendas de polietileno de baixa densidade (LDPE) e amido de mandioca, preparados por mistura e termoprensagem	34
3.1.1.1 – Materiais	34
3.1.1.2 – Procedimento para obtenção das blendas	36
3.1.2 – Blendas de polietileno de baixa densidade (LDPE) e amido de mandioca, com adição de plastificante, obtidos por termoprensagem	38

3.1.2.1 – Materiais	38
3.1.2.2 – Procedimento de preparação das blendas	38
3.1.2.2.1 – Cálculo da percentagem de umidade no amido de mandioca	38
3.1.2.3 – Procedimento de obtenção das blendas	39
3.1.3 – Blendas de polietileno enxertado com anidrido maleico (PE-g-MAH) e amido de mandioca, através da termoprensagem	39
3.1.3.1 – Materiais	39
3.1.3.2 – Procedimento de preparação das blendas	40
3.1.3.3. – Procedimento de obtenção das blendas	40
3.1.4 – Termoprensagem para obtenção de blendas de polietileno enxertado com anidrido maleico (PE-g-MAH) e amido de mandioca, com adição de plastificante	40
3.1.4.1 – Procedimento de preparação das blendas	40
3.1.4.2 – Procedimento de obtenção das blendas	40
3.1.5 – Blendas de polietileno de baixa densidade (LDPE) e amido de mandioca, através da extrusão	41
3.1.5.1 – Procedimento de preparação das blendas	41
3.1.5.2 – Procedimento de obtenção das blendas	41
3.1.6 – Blendas de polietileno de baixa densidade (LDPE) e amido de mandioca, com adição de glicerol, por meio de extrusão	43
3.1.6.1 – Procedimento de preparação das blendas	43
3.1.6.2 – Procedimento de obtenção das blendas	43
3.1.7 – Blendas de polietileno enxertado com anidrido maleico (PE-g-MAH) e amido de mandioca, através da extrusão	43
3.1.7.1 – Procedimento de preparação das blendas	43
3.1.7.2 – Procedimento de obtenção das blendas	43
3.1.8 – Blendas de polietileno enxertado com anidrido maleico (PE-g-MAH) e amido de mandioca, com adição de glicerol, através da extrusão	44
3.1.8.1 – Procedimento de preparação das blendas	44
3.1.8.2 – Procedimento de obtenção das blendas	44
3.1.9 – Procedimento para obtenção das blendas	44
3.2 – Preparação dos corpos-de-prova e análise dos filmes	45
3.3 – Propriedades mecânicas dos filmes (ensaios de tensão-deformação)	45
3.4 – Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	47

3.5 – Análise termogravimétrica (TGA)	48
3.6 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	49
3.7 – Solubilidade (TS) e intumescimento (SW) em água	49
3.8 – Isotermas de sorção de umidade	51
3.9 – Permeabilidade ao vapor de água (PVA)	53
3.10 – Testes de biodegradação	56
CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
4.1 – Ensaio preliminares	57
4.1.1 – Blendas de polietileno de baixa densidade (LDPE) e amido de mandioca, preparados por mistura e termoprensagem e com adição de plastificante	58
4.1.2 – Termoprensagem para obtenção das blendas de polietileno enxertado com anidrido maleico (PE-g-MAH) e amido de mandioca e a presença de plastificante	59
4.1.3 – Blendas de polietileno de baixa densidade (LDPE) e amido de mandioca, através da extrusão e adição de glicerol	59
4.1.4 – Blendas de polietileno enxertado com anidrido maleico (PE-g-MAH) e amido de mandioca, com adição de glicerol, obtidos através de extrusão	61
4.2 – Propriedades de tração (ensaios de tensão-deformação)	61
4.3 – Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	66
4.4 – Análise termogravimétrica (TGA)	68
4.5 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	72
4.6 – Solubilidade (TS) e intumescimento (SW) em água	77
4.7 – Isotermas de sorção de umidade	80
4.8 – Permeabilidade ao vapor de água (PVA)	83
4.9 – Testes de biodegradação	86
CAPÍTULO V – CONCLUSÕES	89
CAPÍTULO VI – SUGESTÕES E PERSPECTIVAS	91
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Geração de plástico pós-consumo (em t/ano) em cada região do Brasil	9
Tabela 2.2 – Reciclagem de plástico pós-consumo por tipo de resíduo plástico (em t/ano) em cada região do Brasil	9
Tabela 2.3 – Características, propriedades e aplicações do polietileno	18
Tabela 3.1 – Composição do amido de mandioca utilizado	34
Tabela 3.2 – Dados técnicos referentes ao micro moinho MA 048 utilizado para triturar as esferas de LDPE	35
Tabela 3.3 – Proporções mássicas de LDPE/amido de mandioca, utilizadas na termoprensagem, para 4,0 g de material seco (MS)	36
Tabela 3.4 – Especificações contidas em 1L de glicerol	38
Tabela 3.5 – Valores obtidos em gramas para o cálculo da percentagem de umidade no amido de mandioca, marca Molinari	39
Tabela 3.6 – Proporções mássicas de LDPE/amido de mandioca, utilizadas na extrusora, para 8,0 g de material seco (MS)	41
Tabela 3.7 – Umidades relativas obtidas através de soluções salinas saturadas a 25 °C	52
Tabela 4.1 – Dados obtidos das curvas de tensão-deformação pertencentes às amostras de plásticos industriais, através dos ensaios mecânicos	62
Tabela 4.2 – Dados obtidos das curvas de tensão-deformação das amostras de LDPE/amido de mandioca, polímero puro e LDPE/amido de mandioca/glicerol, respectivamente, por meio dos ensaios mecânicos	63
Tabela 4.3 - Dados obtidos das curvas de tensão-deformação das blendas de PE-g-MAH/amido de mandioca, polímero puro e com adição de glicerol, respectivamente, a partir dos ensaios mecânicos	66
Tabela 4.4 – Valores das temperaturas de fusão e quantidade de calor envolvidos em cada mistura de LDPE/amido de mandioca, polímero puro extrusado uma e cinco vezes, obtidos a partir das curvas de DSC	67
Tabela 4.5 – Dados obtidos através das curvas de TGA dos componentes puros e das composições mássicas da mistura de LDPE/amido de mandioca	71
Tabela 4.6 – Resultados da análise de solubilidade nos filmes de LDPE/amido de mandioca, obtidos por extrusão e termoprensagem	77
Tabela 4.7 – Resultados da análise de intumescimento em água nos filmes de LDPE/amido de mandioca, obtidos por extrusão e termoprensagem	79

Tabela 4.8 – Resultados das isotermas de sorção em umidade dos filmes de LDPE/amido de mandioca, obtidos por extrusão e termoprensagem	81
Tabela 4.9 – Valores das constantes da equação de GAB a 25 °C calculados por regressão não linear para os filmes de LDPE/amido de mandioca	82
Tabela 4.10 – Resultados referentes à análise de permeabilidade ao vapor de água dos filmes de LDPE/amido de mandioca, obtidos pelo processo de extrusão e termoprensagem	83

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Esquema de uma extrusora de parafuso simples	16
Figura 2.2 – Relação entre os parâmetros do processo, do sistema, da estrutura e os parâmetros desejados no processo de extrusão	17
Figura 2.3 – Produção de <i>commodities</i> nos Estados Unidos	19
Figura 2.4 – Estrutura do LDPE	19
Figura 2.5 – Fórmula estrutural do PE-g-MAH	20
Figura 2.6 – Diagrama esquemático das estruturas da amilose e amilopectina	21
Figura 2.7 – Dados dos estados brasileiros relativos à produção de amido, 2003	23
Figura 2.8 – Dados da produção de amido de mandioca, 1990-2005	23
Figura 2.9 – Curva característica da relação tensão de tração versus deformação ou força de tração versus alongamento	27
Figura 3.1 – Procedimento utilizado para a obtenção do LDPE triturado e seco, a partir do material comercial fornecido pela Empresa PLASC	35
Figura 3.2 – Procedimento e obtenção dos filmes de LDPE/amido de mandioca e PE-g-MAH/amido de mandioca, nas proporções mássicas de 10/90, 20/80, 30/70, 40/60, 50/50, 60/40, 70/30, 80/20, 90/10 e 100/0, obtidos por termoprensagem	37
Figura 3.3 – Procedimento utilizado na obtenção das blendas de LDPE/amido de mandioca através da extrusora, com as proporções mássicas de 50/50, 60/40, 70/30, 80/20, 90/10 e 100/0	42
Figura 3.4 – Texturômetro utilizado nas análises mecânicas dos filmes obtidos por extrusão (5x) seguidos de termoprensagem (1x), incluindo a dimensão dos corpos-de-prova	46
Figura 3.5 – Equipamento DSC-50, SHIMADZU e curva típica de uma análise térmica diferencial, enfatizando as temperaturas de transições, tais como T_g (transição vítrea), T_c (cristalização), T_f (fusão) e T_d (decomposição)	47
Figura 3.6 – Equipamento TGA 50, SHIMADZU e curva de decomposição térmica de um material, enfatizando as temperaturas inicial e final obtidas desta análise	49
Figura 3.7 – Procedimento utilizado na análise das isotermas de sorção, com as amostras de 50/50, 70/30 e 90/10 de LDPE/amido de mandioca, desde a secagem dos filmes em pentóxido, durante 20 dias, até o acondicionamento dos mesmos nas várias umidades relativas diferentes	52

Figura 3.8 – Estado estacionário de transferência de vapor de água por meio de um filme, através do gráfico ganho de massa em função do tempo (G/t)	54
Figura 3.9 – Procedimento utilizado na obtenção dos valores da permeabilidade ao vapor de água, a partir das amostras de 50/50, 70/30 e 90/10 de LDPE/amido de mandioca, com dimensão de 0,005 cm ² para cada corpo-de-prova, obtidos por extrusão e termoprensagem	55
Figura 3.10 – Esquema do acondicionamento dos filmes nos ensaios de biodegradação, a partir das amostras de 50/50, 70/30 e 90/10 de LDPE/amido de mandioca, obtidos por extrusão e termoprensagem, com dimensões de 5,0 cm ²	56
Figura 4.1 – Figuras das blendas 50/50, 60/40 e 70/30, respectivamente, de LDPE/amido de mandioca/glicerol, acondicionados em umidade relativa de 75%, antes dos ensaios de tensão-deformação	63
Figura 4.2 – Cuvas de DSC das blendas de LDPE/amido de mandioca, polímero puro extrusado uma e cinco vezes, seguido de termoprensagem	67
Figura 4.3 – Curvas de TGA para os componentes puros das blendas preparadas	69
Figura 4.4 – Curvas de TGA dos componentes puros e das misturas mássicas de LDPE/amido de mandioca	70
Figura 4.5 – Micrografias: (a) e (b) superfície dos grânulos de amido de mandioca em pó com aumento, (c) superfície do LDPE extrusado e termoprensado, (d), (e) e (f) fratura do LDPE	73
Figura 4.6 – Micrografias: (a) e (b) superfície do filme na concentração de 50/50 de LDPE/amido de mandioca, (c) e (d) superfície do filme na concentração de 70/30 LDPE/amido de mandioca, (e) e (f) superfície do filme com concentração 90/10 de LDPE/amido de mandioca. Todos os filmes foram extrusados 5x seguidos de termoprensagem	74
Figura 4.7 – Micrografias: (a) e (b) fratura do filme na mistura 50/50 de LDPE/amido de mandioca, (c) e (d) fratura do filme na mistura 70/30 LDPE/amido de mandioca, (e) e (f) fratura do filme na mistura 90/10 de LDPE/amido de mandioca. Todos os filmes foram extrusados 5x seguidos de termoprensagem	75
Figura 4.8 – Resultados da análise de solubilidade em água das blendas de LDPE/amido de mandioca	78
Figura 4.9 – Resultados da análise de intumescimento em água das blendas de LDPE/amido de mandioca	80

- Figura 4.10** – Isotermas de sorção de umidade das amostras 50/50, 70/30 e 90/10 de LDPE/amido de mandioca 81
- Figura 4.11** – Ajuste dos dados experimentais de sorção de umidade, obtidos do modelo de GAB, para os filmes de LDPE/amido de mandioca 82
- Figura 4.12** – Valores das triplicatas do ganho de massa das células de medidas de permeabilidade ao vapor de água das blendas de LDPE/amido de mandioca em função do tempo. Primeiro: proporção mássica 50/50, segundo a 70/30 e o terceiro 90/10 85
- Figura 4.13** – Fotos das amostras referentes ao teste de biodegradação, em aterro no solo, após 120 dias de análise: (a) polímero puro, PE-g-MAH, (b) blenda 90/10 de PE-g-MAH/amido de mandioca, (c) polímero puro, LDPE, (d), (e) e (f) blendas 90/10, 70/30 e 50/50 de LDPE/amido de mandioca, respectivamente 88

RESUMO

Os plásticos sintéticos são utilizados em nosso cotidiano, principalmente devido a seu baixo custo, fácil processamento, elevada aplicabilidade e durabilidade, sendo esta última característica o ponto de maior desvantagem da sua aplicação na fabricação de embalagens descartáveis para alimentos. O crescente acúmulo de lixo não biodegradável, aliado à dificuldade de reciclagem da maioria das embalagens sintéticas na atualidade, tem lançado um desafio à comunidade científica mundial no sentido de desenvolver novos materiais biodegradáveis. Neste contexto, a presente pesquisa apresenta uma alternativa para as embalagens plásticas, a partir da obtenção de filmes biodegradáveis de blendas de amido de mandioca com polietileno de baixa densidade (LDPE) e polietileno enxertado com anidrido maleico (PE-g-MAH), através da extrusão e termoprensagem, incluindo a adição de glicerol em ambos os procedimentos de obtenção das blendas. A adição do amido de mandioca ao LDPE diminui as propriedades mecânicas das blendas. A proporção mássica 50/50 (m/m) apresenta os maiores índices de degradação após 120 dias, porque é a mistura que mais sofre modificações com o ataque dos microrganismos presentes no solo. As análises térmicas das blendas 50/50, 70/30 e 90/10 (m/m) de LDPE/amido apresentam comportamentos semelhantes, indicando que a adição de amido na matriz polimérica do LDPE não modifica a temperatura de fusão deste polímero, bem como não reduz o grau de cristalinidade do polietileno de baixa densidade. Por outro lado, as curvas de TGA indicam que os componentes das misturas não influenciam no mecanismo de degradação térmica dos componentes puros e que estas blendas apresentam uma boa distribuição (homogeneidade) dos grânulos de cada componente presente nas misturas. Esta análise também mostra que a principal perda de massa ocorre no intervalo de temperatura entre 354,0 – 506,3 °C. Os resultados da microscopia eletrônica de varredura indicam a formação de domínios do LDPE e amido, devido à pobre miscibilidade das blendas. A mistura 50/50 (m/m) apresenta os maiores índices de intumescimento em água ($0,0655 \text{ m/m}_{\text{sólidos secos}}$) e também de solubilidade em água ($0,0381 \text{ m}_{\text{água}}/\text{m}_{\text{sólidos secos}}$), assim como o maior valor de permeabilidade ao vapor de água ($1,083 \times 10^{-7} \text{ g/m.h.Pa}$). A utilização destas blendas demonstra que a adição do amido de mandioca pode aumentar a biodegradação dos filmes de LDPE, mas com uma redução de sua força elástica. Desta maneira, este trabalho apresenta resultados importantes, os quais podem ser utilizados como suporte para outras pesquisas nesta área, uma vez que a blenda 90/10 (m/m) de LDPE/amido mostrou-se adequada para a obtenção de filmes biodegradáveis a partir da extrusão (5x) seguida de termoprensagem (1x) de sua proporção mássica.

ABSTRACT

The synthetic plastics are used in our day-by-day, mainly due to the low cost, easy processing, high applicability and durability, having this last characteristic as the bigger point of disadvantage of its application in the manufacture of dismissible packs. The increasing accumulation of not biodegradable garbage, along to the difficulty of recycling the majority of the synthetic packs in the present time, has launched a challenge to the world-wide scientific community in the direction of developing new biodegradable materials. Within this context, the present research presents an alternative for the plastic packs, through the attainment of biodegradable films from cassava starch blends with low density polyethylene (LDPE) and polyethylene with maleic anhydride (PE-g-MAH), using the drawing and thermo pressing techniques, including the addition of glycerol in both the procedures of attainment of blends. The starch addition to the LDPE diminished the mechanical properties of blends. Mass ratio 50/50 (m/m) presents the biggest indices of degradation after 120 days, because, it is the mixture that suffers more with modifications in the attack of the microorganisms present in the ground. The thermal analyses of blends 50/50, 70/30, and 90/10 (w/w) of LDPE/starch, they present similar behaviors, indicating that the starch addition in the polymeric matrix of the LDPE did not provoke changes in the temperatures of fusing of this polymer, as well as it does not diminishes the degree of crystallization of the LDPE. On the other hand, the TGA curves indicate that the components of the mixtures do not influence in the mechanism of thermal degradation of the pure components and that these blends present a good distribution (homogeneity) of granules of each present component in the mixtures. This analysis also shows that the main loss of mass occurs in the interval of temperature between 354,0 - 506,3 °C. The results of the electronic microscopy of sweepings had indicated the formation of domains of the LDPE and starch, due to poor miscibility of blends. The mixture 50/50 (w/w) presented the biggest indexes of intumescences in water ($0.0655 \text{ w/w}_{\text{dry solid}}$) and solubility in water ($0.0381 \text{ w}_{\text{water}}/\text{w}_{\text{dry solid}}$), as well as of permeability to the water steam ($1.083 \times 10^{-7} \text{ w/m.h.Pa}$). The use of these blends demonstrates that the addition of the cassava starch can increase the biodegradable of the LDPE films, but with a reduction of its elastic force. In this way, this work presents resulted important, which can be used as support for other research in this area, a time that blend 90/10 (w/w) of LDPE/starch revealed adequate for the attainment of biodegradable films from the drawing (5x) followed of thermo pressing (1x) of its mass ratio.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Esta última década foi importante para a conscientização das pessoas sobre os danos que o uso indiscriminado dos recursos pode causar ao meio ambiente, levando o consumidor a assumir uma atitude mais crítica em relação às suas opções de consumo. Características de produtos, que até há pouco tempo não eram consideradas essenciais no processo de escolha, passaram a representar um peso na percepção das pessoas em seus atos de compra, favorecendo produtos com características de preservação ambiental, isto é, biodegradáveis, não-tóxicos, feitos com matéria-prima reciclada, entre outras (PACHECO, 2001).

Desta forma, tratar o lixo sólido, cujos resíduos poliméricos pertencem, significa reduzir seus impactos negativos no meio ambiente e também induzir a população a perceber e questionar a maneira mais correta de usufruir do meio em que vive. Contudo, mesmo em pequena escala, as soluções devem ser buscadas.

Na realidade, esse problema atual relacionado ao meio ambiente se difundiu em virtude de que nos últimos cinquenta anos houve uma substituição gradativa dos materiais metálicos, vidro e madeira no setor de embalagem pelos polímeros oriundos da petroquímica e a difusão de seus derivados de síntese em todos os setores de atividade. Portanto, o reverso dessa transformação é o enorme problema ambiental que o acúmulo desses materiais começou a gerar. Apesar de garantirem uma proteção desejada para diversos tipos de aplicações satisfazendo a necessidade de custo, conveniência, formatos, marketing, proteção física, química e ótica, os materiais plásticos não são biodegradáveis e são responsáveis por grande parte de resíduos que se acumulam na natureza (GONTARD & GUILBERT, 1994). Em contrapartida, o conhecimento da sociedade perante esta situação não nos fornece subsídios para acreditar que esta mesma sociedade tenha novos métodos e ações preventivas para modificar esta problemática na qual estamos vivenciando com relação ao lixo sólido produzido.

Vivemos num mundo conturbado, onde grande parte da população não se importa em

reciclar o lixo que produz, mas sim em apenas aproveitar o que realmente lhes interessa, como por exemplo, consumir um refrigerante, do qual eles gostam, descartando inadequadamente a garrafa de PET, pois esta última não tem importância na vida dessas pessoas. No caso brasileiro, existe falta de espaço principalmente nos grandes centros urbanos e a adoção de modelos de aterros sanitários para o lixo urbano ainda é incipiente. Pode-se dizer que não existe uma organização para o gerenciamento do lixo plástico, nem uma política consistente em relação à melhoria das condições de vida das populações que vivem em torno dos lixões. O que existe, efetivamente, são áreas reservadas para tal fim, porém sem medidas para evitar que esse lixo seja um fator de agressão ambiental. Desta maneira, essa categoria de resíduos sólidos é formada por plásticos, borrachas, fibras e tintas que já foram consumidas e são consideradas inúteis e indesejáveis pelo homem. É difícil tentar modificar os costumes de uma sociedade, porém não é impossível, desde que tenhamos condições e tecnologias adequadas para que esta mudança ocorra.

Em 1999, o Compromisso Empresarial para a Reciclagem (Cempre) elaborou uma pesquisa, baseada nas cidades brasileiras com coleta seletiva, para avaliar os materiais presentes na composição do lixo. O estudo apontou que o plástico responde por 15% em peso no lixo seco coletado seletivamente, composto também por papel, vidro, metal, tetrapack e alumínio. Os tipos de plásticos mais encontrados são polietileno, poli(tereftalato de etileno), polipropileno e poli(cloreto de vinila). O levantamento dos plásticos no lixo seco proveniente das coletas seletivas mostra um dado muito importante: o poli(tereftalato de etileno), conhecido por PET, e os polietilenos (alta e baixa densidades), largamente usados em embalagens, são os de maior proporção.

Sob este contexto, os termoplásticos, enfoque deste estudo, pertencem à classe de polímeros mais encontrada nos aterros. Devido à facilidade de moldagem, pois os mesmos fundem quando aquecidos e solidificam quando resfriados, é nas embalagens plásticas que estes materiais encontram grande aplicação. Os polímeros sintéticos levam em média 150 anos para se degradarem. A consequência direta é que a poluição ambiental está tomando proporções perigosas. Assim, vários países no mundo já reconheceram a necessidade imperiosa de desenvolver restrições ambientais baseadas numa verdadeira política de resíduos não degradáveis voltada para o princípio dos 3R: reduzir a periculosidade desses resíduos; reutilizar quando possível e reciclar para produção de novos materiais (SEBIO, 2003).

Os materiais plásticos são amplamente utilizados na construção civil, nas indústrias automobilística, elétrica e eletrônica, em móveis e decorações, no vestuário e na diversificada indústria de embalagens. Substituem metal, vidro, cerâmica, madeira e papel por suas

numerosas vantagens em relação aos materiais tradicionais. Possuem propriedades excelentes, assim como facilidade de transporte e processamento com menor consumo de energia e grande durabilidade. Podem ser rígidos ou flexíveis, leves, indeformáveis e de fácil manipulação. Além dessas vantagens, as embalagens plásticas apresentam boas características quanto à higiene, resistência ao ataque de insetos ou roedores e manutenção da qualidade do produto nelas contido (PACHECO, 2001). Portanto, há muitos exemplos dos benefícios que o uso do material polimérico proporciona ao homem, sendo que este último deve ser o veículo transformador dos problemas ambientais gerados pelo uso inadequado dos plásticos ou até mesmo reduzir os efeitos mais negativos ao ambiente.

Baseado nas informações anteriores é que surgiu a necessidade de obtenção de filmes biodegradáveis de LDPE/amido de mandioca e PE-g-MAH/amido de mandioca, com aplicações em embalagens, a fim de reduzir o impacto ambiental gerado pelos materiais não biodegradáveis. Este vínculo ambiental é devido ao fato de que as embalagens plásticas, de modo geral, provêm do petróleo, sendo que o desperdício do lixo plástico é um fator muito grave, tanto do ponto de vista ambiental quanto econômico, uma vez que despense-se energia na obtenção dos monômeros, do polímero e no seu processamento em um produto acabado.

1.1 – Justificativa do trabalho

O estudo de impacto ambiental é um dos mais importantes instrumentos de defesa do meio ambiente e se fundamenta na obrigatoriedade de se respeitar o meio ambiente e no direito dos cidadãos à participação e à informação. No Brasil, a obrigatoriedade do estudo prévio de impacto é uma imposição constitucional. A legislação básica sobre os estudos de impacto ambiental (EIA) e relatórios de impacto ambiental (RIMA) é regida por seis diplomas legais:

- 1) Constituição Federal, art. 225, inciso IV, parágrafo primeiro;
- 2) Lei número 6.803, de 2 de julho de 1980;
- 3) Lei número 6.938, de 31 de agosto de 1981 (art. 9, III);
- 4) Resolução Conama número 1, de 23 de janeiro de 1986;
- 5) Resolução Conama número 9, de 3 de dezembro de 1987;
- 6) Resolução Conama número 1, de 13 de junho de 1988.

Impacto ambiental é definido, segundo a resolução Conama número 1, de 23 de janeiro de 1986, como “qualquer alteração das propriedades físicas, químicas e biológicas do

meio ambiente causada por qualquer forma de matéria ou energia resultante das atividades humanas que, direta ou indiretamente, afetam”:

- I. A saúde, a segurança e o bem-estar da população;
- II. As atividades sociais e econômicas;
- III. A biota;
- IV. As condições estéticas e sanitárias do meio ambiente;
- V. A qualidade dos recursos ambientais.

As avaliações de impacto ambiental são estudos realizados para identificar, prever e interpretar, assim como prevenir as conseqüências ou efeitos ambientais que determinadas ações, planos, programas ou projetos podem causar à saúde, ao bem-estar humano e ao entorno.

Em contrapartida, como ocorre com outros materiais, a deposição incorreta das embalagens plásticas tem sido efetuada sistematicamente pelo homem. Sua disposição nos lixões, nas vias públicas e encostas dos morros, causam, além dos óbvios problemas de poluição ambiental, riscos à população ao entupirem bueiros e impedirem o escoamento das águas das chuvas. Um dos aspectos mais preocupantes de agressão ao meio ambiente é a forma descontrolada como é feita a deposição do lixo. A deposição feita em locais não preparados para receber o lixo gera, em torno de si, um vasto contingente populacional, que sobrevive tirando dele seu sustento, vivendo em condições sub-humanas e criando seus filhos nesses ambientes completamente inóspitos e insalubres. As opções para a disposição de material já consumido, oriundo de aglomerados urbanos são o aterro sanitário, a incineração, a usina de triagem e a coleta seletiva (PACHECO, 2001).

Baseado em todas as afirmações citadas acima, na ênfase pela contribuição para o desenvolvimento sustentável e a melhoria na qualidade de vida das gerações futuras é que foi desenvolvido este trabalho, onde o amido de mandioca, juntamente com os polímeros utilizados, mostrou-se uma boa alternativa para a utilização de filmes biodegradáveis, sendo que o sucesso desta etapa está diretamente ligado ao fornecimento de matéria-prima, à tecnologia de biofilmes e a um mercado diferenciado para este produto.

O processo tecnológico mais apropriado para a industrialização dos polímeros é o processo de extrusão. Esse processo térmico, devido às suas características técnicas de funcionamento tais como alta pressão, intenso cisalhamento mecânico, alta temperatura e tempo de residência curto, tem sido aplicado com sucesso na obtenção de diversos materiais manufaturados a base de polímeros. Nesses últimos anos, o processo de extrusão tem sido utilizado tanto na indústria de alimentos quanto na indústria química para provocar

modificações físicas e químicas do amido em mistura com outros materiais, produzindo diversos produtos termoplásticos, expandidos, texturizados, espumados e acolchoados, às vezes após injeção-moldagem, sopro, entre outros.

Segundo Carr e Cunnighan, 1989, os extrusores de dupla rosca se revelaram melhores misturadores quando comparados aos de rosca única, pois são altamente configuráveis na montagem das roscas, portanto, versáteis e são reconhecidos como excelentes reatores químicos para a realização de diversos tipos de reações de polimerização, em vista do desenvolvimento de novos produtos termoplásticos.

1.2 – Contribuição do Trabalho

Com a suposição de uma alternativa de embalagens biodegradáveis através da preparação de blendas a partir do amido de mandioca com LDPE e PE-g-MAH, espera-se contribuir para a validação dos processos industriais já existentes, bem como ampliar o conhecimento de técnicas de biofilmes aplicada aos polímeros termoplásticos. Pretende-se também avaliar a porcentagem de material degradado, favorecendo assim a redução de plásticos no meio ambiente, tendo como finalidade o impacto ambiental e avaliar a necessidade do uso de um agente compatibilizante para melhorar as propriedades mecânicas das blendas formadas a partir da termoprensagem e extrusão destes materiais.

Plásticos biodegradáveis e compostáveis, especialmente àqueles baseados em fontes renováveis provenientes da agricultura ou da indústria, constituem uma inovação essencial para o nosso futuro. Estas inovações oferecem impulsos substanciais para o desenvolvimento das futuras tecnologias (LÖRCKS, 1998). De acordo com a norma padrão DIN 54900 (*“Prüfung der Kompostierbarkeit von polymeren Werkstoffen”*), Alemanha, cujo significado é “Testes de Compostabilidade de Materiais Poliméricos” e/ou *“Testing the compostability of polymer materials”*, os bioplásticos, provenientes de amido termoplástico (TPS), são completamente biodegradáveis e compostáveis. Portanto, a inovação de tecnologias bioplásticas é um excelente exemplo para o desenvolvimento sustentável, com o uso de maneira responsável de fontes naturais disponíveis e processos de produção com ênfase nos aspectos ambientais e naturais.

1.3 – Objetivos do Trabalho

Propor uma alternativa para as embalagens plásticas existentes nos dias atuais, através da obtenção de filmes a partir de blendas de amido de mandioca como matéria-prima para o desenvolvimento de materiais biodegradáveis, bem como avaliar a influência da presença de compatibilizante nas misturas com LDPE e PE-g-MAH e também o método mais eficiente para a preparação destas blendas, ou seja, a termoprensagem ou a extrusão das diferentes proporções mássicas entre estes materiais, caracterizando o mecanismo de degradação inicial através da avaliação das propriedades térmica, mecânica e morfológica das blendas preparadas.

Como objetivos específicos, têm-se:

- 1 – Testar a incorporação de diferentes proporções de amido de mandioca na matriz polimérica do LDPE e PE-g-MAH, com a adição de plastificante e com a finalidade de verificar a possibilidade de obtenção de produtos parcialmente biodegradáveis;
- 2 – Avaliar o procedimento empregado para a preparação das blendas, através da termoprensagem, com filmes de amido de mandioca e suas misturas nas seguintes proporções de polímeros: 100% (polietileno de baixa densidade puro), 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80, 10/90 e 100% (amido de mandioca puro) m/m, bem como no método de extrusão, com misturas no intervalo de 50/50 – 90/10 m/m de polímero/amido de mandioca;
- 3 – Avaliar o comportamento térmico dos filmes formados através de técnicas de termogravimetria, especialmente com relação à variação nas temperaturas de fusão (DSC), perda de massa (TGA) e a distribuição dos grânulos de cada um dos componentes em cada blenda;
- 4 – Determinar as propriedades mecânicas e de resistência à umidade das blendas obtidas, além de avaliar a absorção de água e a higroscopicidade (isotermas de sorção de umidade) destas mesmas blendas;
- 5 – Avaliar as estruturas e homogeneidade das blendas, através das micrografias dos filmes

obtidos;

6 – Testar a degradação das misturas preparadas a partir de testes de biodegradação, sendo que os filmes são enterrados no solo;

7 – Determinar a mistura mais eficiente entre os dois procedimentos utilizados na produção destes filmes em pequena escala e de baixo custo, viabilizando sua produção e acarretando no impacto ambiental.

1.4 – Estrutura do Trabalho

Este trabalho está dividido em capítulos. No primeiro capítulo são apresentados os aspectos gerais do trabalho, incluindo a justificativa, sua contribuição e objetivos propostos para o mesmo. No capítulo seguinte, apresenta-se uma revisão bibliográfica de todos os materiais utilizados neste trabalho e um contexto geral de alguns trabalhos já publicados nesta área de pesquisa. Em seqüência, no terceiro capítulo são apresentados os materiais e métodos e o quarto capítulo remete-se aos resultados e discussões, com a conclusão, sugestões e perspectivas deste trabalho e posteriormente as referências bibliográficas.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo está dividido em seções visando uma pequena fundamentação teórica dos principais componentes deste trabalho e conseqüentemente uma revisão bibliográfica da literatura. Esses componentes incluem o amido de mandioca, LDPE – polietileno de baixa densidade e PE-g-MAH – polietileno enxertado com anidrido maleico. Desta maneira, primeiramente são apresentados alguns aspectos gerais sobre os plásticos, assim como conceitos básicos sobre polímeros e suas classificações. Em seguida, os polímeros biodegradáveis, blendas, misturas e compósitos poliméricos são apresentados e posteriormente a fabricação dos plásticos, com ênfase no processo de extrusão. Finalmente, são apresentadas as poliolefinas e o amido, incluindo alguns aspectos teóricos das principais análises para a caracterização destes materiais.

2.1 – Introdução

Os plásticos são usados em grande escala na produção de embalagens, principalmente de produtos alimentícios e utensílios domésticos, além de suas aplicações científico-tecnológicas. A popularização dos plásticos se deve, basicamente, ao seu baixo custo de produção, peso reduzido, elevada resistência e a possibilidade de seu uso na fabricação de peças nas mais variadas formas, cores e tamanhos. Desta maneira, observa-se atualmente que é comum encontrarmos peças de plásticos, as quais inicialmente eram produzidas por outros materiais, como metal e vidro, por exemplo. Essas peças, quando devidamente projetadas e confeccionadas, cumprem seu papel nos mercados e na maioria das vezes apresentando um desempenho superior ao material antes utilizado. A utilização dos plásticos tornou-se determinante nas indústrias, principalmente devido as suas propriedades mecânicas e ao seu poder de substituição em diversos segmentos das áreas tecnológicas (CBIP, 1996). Apesar de

os plásticos propiciarem várias vantagens, alguns inconvenientes também surgiram com a sua utilização. Os mesmos levam muito tempo para se degradarem, permanecendo praticamente intactos ao longo dos anos, causando problemas ambientais. Iniciativas para a solução deste problema têm sido buscadas, entre elas a reciclagem dos plásticos ou a sua utilização como fonte alternativa de energia, através da combustão.

As tabelas 2.1 e 2.2 apresentam os números relativos à geração dos principais plásticos pós-consumo em cada região do Brasil em toneladas/ano e seus correspondentes valores de reciclagens, respectivamente, de acordo com MaxiQuim Assessoria de mercado, 2004.

Tabela 2.1 – Geração de plástico pós-consumo (em t/ano) em cada região do Brasil.

Tipo de resíduo plástico	Centro-Oeste	Norte	Nordeste	Sul	Sudeste	Brasil
PET	24.979	22.903	84.953	59.747	187.816	380.398
PEAD	24.714	22.660	84.053	59.113	185.824	376.364
PVC	6.772	6.209	23.030	16.197	50.916	103.124
PEBD/PELBD	39.851	36.539	135.534	95.320	299.641	606.885
PP	32.935	30.197	112.012	78.777	247.637	501.558
PS	8.807	8.075	29.952	21.065	66.217	134.116
Outros tipos	4.948	4.537	16.829	11.836	37.207	75.357
TOTAL	143.006	131.120	486.363	342.055	1.075.258	2.177.802

Tabela 2.2 – Reciclagem de plástico pós-consumo por tipo de resíduo plástico (em t/ano) em cada região do Brasil.

Tipo de resíduo plástico	Centro-Oeste	Norte	Nordeste	Sul	Sudeste	Brasil
PET	0	0	23.221	37.472	88.615	149.308
PEAD	3.742	0	10.817	14.177	33.871	62.607
PVC	0	0	4.903	4.669	7.481	17.053
PEBD/PELBD	3.575	0	5.796	24.198	46.272	79.841
PP	1.618	0	7.480	5.383	26.558	41.039
PS	0	0	0	2.753	3.550	6.303
Outros tipos	0	0	0	925	2.058	2.983
TOTAL	8.935	0	52.217	89.577	208.405	359.134

Nas tabelas 2.1 e 2.2 pode-se constatar que o polietileno de baixa densidade é o plástico mais consumido em todo o país, independente da região. Porém, o mesmo não possui os maiores índices de reciclagem.

2.2 – Noções Básicas de Polímeros

Quando as moléculas se tornam muito grandes, contendo um número de átomos encadeados superior a uma centena e podendo atingir valor ilimitado, as suas propriedades ganham características próprias e se chamam macromoléculas de elevadas massas molares, podendo ou não ter unidades químicas repetidas. Quando a macromolécula é composta por unidades relativamente simples repetidas várias vezes ela é denominada de polímero.

Portanto, os polímeros são macromoléculas caracterizadas por seu tamanho, estrutura química e interações intramoleculares e intermoleculares. Segundo a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), um polímero é definido como “uma substância composta de moléculas caracterizadas por uma repetição múltipla de uma ou mais espécies de átomos ou grupos de átomos (unidade constitucional), ligadas umas nas outras em quantidades suficientes fornecendo um conjunto de propriedades, que não variam com a adição ou remoção de uma ou algumas das unidades constitucionais”.

Os polímeros que ocorrem normalmente na natureza são chamados de naturais, enquanto àqueles obtidos por síntese a partir do petróleo são chamados de polímeros sintéticos. Todavia, o mesmo princípio básico de tecnologia aplica-se a ambos (SEBIO, 2003).

Além dos polímeros clássicos produzidos e comercializados há alguns anos, a cada dia novos polímeros surgem oriundos das pesquisas científicas e tecnológicas desenvolvidas em todo o mundo. Assim, devido a grande variedade de materiais poliméricos existentes, torna-se necessário selecioná-los em grupos que possuam características comuns, que facilitem a compreensão e o estudo das propriedades desses materiais. As classificações mais importantes são: quanto à ocorrência (naturais ou sintéticos); quanto à forma molecular fixada por ligações químicas (linear, ramificada ou reticulada); quanto à rotação dos átomos da cadeia em torno de ligações primárias - (conformação) (ziguezague e novelo aleatório); quanto ao encadeamento das unidades monoméricas (cabeça e cauda); quanto ao arranjo dos átomos (isotático, sindiotático e atático ou heterotático); quanto ao modo de preparação (polímeros de condensação (etapa) e adição (cadeia)); condensação-adição (considera e estrutura química dos grupos presentes nas cadeias poliméricas); quanto ao comportamento mecânico (plásticos, fibras e elastômeros); quanto às características de fusibilidade (termoplásticos e termorrígidos); quanto à estrutura química (característica para os polímeros de condensação, sendo designado pelo nome da família química a que pertence); quanto à variedade de meros que compõem a cadeia (homopolímeros e copolímeros); quanto à escala de fabricação (*commodities* e *specialities*) e quanto ao tipo de aplicação (plástico de uso geral ou de engenharia) (LUCAS *et al.* 2001).

Recentemente, uma classe de polímeros tem recebido atenção especial devido as suas potenciais aplicações em campos relacionados com a vida humana, como a proteção ambiental e a preservação da saúde física (CHANDRA e RUSTGI, 1998). Esta nova categoria chama-se polímeros biodegradáveis. A preocupação com o meio ambiente é uma rota sem retorno, mesmo porque dela depende a humanidade e, estimando que o petróleo é um bem

finito, surge um novo campo com perspectivas incalculáveis de produção. E neste cenário o Brasil tem posição privilegiada como produtor de polímeros naturais ou biodegradáveis (Kaplan, 1998).

2.3 – Polímeros Biodegradáveis

Existem hoje descritos na literatura vários materiais que podem ser produzidos, pelo menos em parte, a partir de matérias-primas renováveis e que são biodegradáveis, ou parcialmente biodegradáveis, em ambientes microbiologicamente ativos. Desta maneira, os polímeros biodegradáveis constituem um novo campo emergente da ciência e tecnologia. Recentemente, um grande número destes polímeros foi sintetizado e alguns microrganismos e enzimas capazes de degradá-los também foram identificados (SEBIO, 2003).

Biodegradação é um processo natural pelo qual compostos orgânicos do meio ambiente são convertidos em compostos mais simples, mineralizados e redistribuídos através de ciclos elementares como o do carbono, nitrogênio e enxofre. Esta pode ocorrer somente dentro da biosfera onde os microrganismos têm um papel principal no processo (CHANDRA e RUSTGI, 1998). Além disso, a biodegradação pode ser um processo irreversível pelo qual o material passa por mudanças físicas, químicas ou bioquímicas, levando ao aumento da entropia como definido pela segunda lei da termodinâmica. Segundo ISO 478, 1988, a biodegradação é a degradação molecular de um material orgânico, em meio geralmente aquoso, resultante de ações complexas de organismos vivos, enquanto que a biodegradabilidade é a aptidão de um material orgânico a sofrer a biodegradação. Assim, um plástico é biodegradável quando sofre mudança significativa na sua estrutura química, sob condições ambientais específicas devido às ações naturais de microrganismos, que resultam em perda de suas propriedades quando avaliadas por testes padrões aplicados aos plásticos ou, segundo ASTM D 20.96, plásticos biodegradáveis são materiais que sofrem cisão nas ligações moleculares do polímero sob ação química, biológica ou física no meio ambiente, que conduzem à fragmentação e desintegração dos plásticos.

Os polímeros biodegradáveis também são definidos como aqueles que passam por uma quebra da cadeia polimérica por microrganismos, levando à mineralização, como por exemplo, o amido porque pode ser metabolizado por um grande número de organismos (NAYAK, 1999). Segundo este autor, os polímeros e plásticos biodegradáveis podem ser divididos em três classes: polímeros naturais biodegradáveis, geralmente produzidos na

natureza por todos os organismos vivos, sem interferência humana, como os polissacarídeos, celulose, amido e proteínas. Estes materiais são derivados de recursos naturais como plantas e fermentação bacteriana (SYSTEMMUD, 2001); polímeros sintéticos biodegradáveis, geralmente de baixo peso molecular, como os poliésteres alifáticos, polietileno adipato e policaprolactona (degradados por *Penicillium spp.*), e os poliuretanos (são hidrolisados por várias lipases e esterases); polímeros naturais modificados biodegradáveis, como misturas poliméricas de polímeros naturais e sintéticos, sendo que os principais materiais degradáveis são as misturas de amido e polietileno. Entretanto, conforme a estrutura química da cadeia polimérica e suas propriedades, os polímeros biodegradáveis podem ser distribuídos classicamente em quatro grupos: os polímeros naturais, os polímeros de origem bacteriana, os polímeros obtidos por síntese e a associação de polímeros de síntese e polímeros naturais (BUREAU *et al.* 1996).

A obtenção de embalagens biodegradáveis a partir de recursos renováveis une duas necessidades prementes: a criação de alternativas econômicas para a agricultura brasileira e a diminuição dos impactos ambientais causados pelo uso intenso de embalagens originadas de derivados de petróleo, como polietileno e poliestireno (LAROTONDA, 2002). Nos últimos anos, tem havido um interesse crescente, em nível mundial, em relação aos polímeros biodegradáveis, principalmente quando se considera o desenvolvimento de novos produtos que provoquem menor impacto ambiental. No entanto, devido ao seu alto custo, quando comparados com polímeros convencionais, para a maioria das empresas, a utilização de tais polímeros é inviável, pelo menos por enquanto.

Rosa, *et al.* 2001, comenta que o polietileno de baixa densidade, utilizado em muitos produtos do nosso cotidiano como as embalagens, entre outros artefatos, possui um preço em torno de 1 dólar o quilo, enquanto que um quilo de um polímero biodegradável custa, em média, 5 a 8 dólares.

Uma área muito discutida atualmente correlacionada ao meio ambiente é a química verde, podendo ser definida como a utilização de técnicas químicas e metodologias que reduzem ou eliminam o uso de solventes e reagentes ou geração de produtos e sub-produtos tóxicos, que são nocivos à saúde humana ou ao ambiente. Este conceito, não é novidade em aplicações industriais, principalmente em países com controle rigoroso na emissão de poluentes. Ao longo dos anos os princípios da química verde têm sido inseridos no meio acadêmico, em atividades de ensino e pesquisa. O que hoje está sendo chamado de química verde na verdade não apresenta nada de novo, uma vez que a busca por um desenvolvimento auto-sustentável há anos está incorporada nos ideais do homem moderno. Tanto

pesquisadores acadêmicos como industriais vêm priorizando, cada vez mais, processos químicos que levam em conta considerações ambientais na escolha dos reagentes e condições reacionais (WWWVERDE). As poliolefinas são consideradas como “polímeros verdes” do século XXI, com algumas modificações em sua estrutura para diversas aplicações e finalidades (SCOTT, 2000).

Cabe ressaltar a existência dos biofilmes, materiais finos e flexíveis produzidos a partir de biopolímeros, podendo estes serem comestíveis e atuarem como cobertura (revestimento) de alimentos (SOBRAL, 2001). Este mesmo autor, em 2000, comentou que o uso dos biofilmes depende, além de parâmetros como custo e disponibilidade, de suas propriedades funcionais, tais como: mecânicas (resistência e flexibilidade), ópticas (cor e opacidade), de barreira (permeabilidade ao vapor de água, ao O₂ e ao CO₂), solubilidade em água e propriedades sensoriais. Essas propriedades dependem do biopolímero utilizado (conformação, peso molecular, distribuição de cargas, polaridade, entre outros), das condições de fabricação (pH, tratamento térmico da solução, tipo e teor de aditivos, como os plastificantes) e das condições ambientais (temperatura e umidade relativa), importantes devido a natureza higroscópica dos biopolímeros e dos plastificantes utilizados. Sobral também afirma que outro parâmetro que influencia as propriedades dos biofilmes é a espessura, a qual, geralmente, não é considerada em diversos estudos.

Todavia, os biofilmes apresentam fracas propriedades mecânicas, devido ao fato de serem materiais finos e flexíveis. Sob este contexto, surgem as misturas poliméricas biodegradáveis, como uma solução para a questão do alto preço dos biopolímeros e melhores propriedades mecânicas, comparada aos biofilmes.

2.4 – Blendas, misturas e compósitos poliméricos

Blendas poliméricas são misturas físicas de dois ou mais polímeros, resultando em uma mistura miscível ou imiscível. A mistura de polímeros é uma técnica que tem como objetivo a obtenção de materiais com propriedades diferentes às dos polímeros puros, sendo que esta mistura frequentemente exhibe propriedades superiores quando comparadas às propriedades de cada componente polimérico individualmente. A principal vantagem das blendas é a simplicidade da preparação e fácil controle das propriedades físicas com a mudança das concentrações dos componentes. Em blendas poliméricas miscíveis, ocorrem interações específicas entre os grupos ou segmentos poliméricos que levam a um decréscimo

da energia livre de Gibbs da mistura (AMORIM, 2004). Além da mistura entre materiais poliméricos, alguns aditivos podem ser incorporados aos polímeros puros ou a essas misturas, visando melhorar as propriedades do material e reduzir os custos do produto.

As misturas físicas de dois ou mais polímeros de alta massa molar em conjunto com um plastificante e um solvente tem se mostrado eficiente para a obtenção destes novos materiais poliméricos denominados blendas poliméricas (TEYSIÉ *et al.* 1988). Além da mistura, também a presença de plastificantes pode ser requerida visando o melhoramento da solubilidade do filme, bem como sua elasticidade. Um requisito básico para o plastificante é que seja miscível com o polímero e possuir solubilidade semelhante ao solvente (BILLMEYER, 1970).

Um plastificante é uma substância não volátil, com um ponto de ebulição alto, miscível e quando adicionado a outro material altera suas propriedades físicas e/ou mecânicas. Os polióis como sorbitol, glicerol e polietilenoglicol são plastificantes efetivos devido as suas habilidades em reduzir as ligações de hidrogênio internas ao mesmo tempo em que aumentam os espaços intermoleculares (MCHUGH e KROTCHA, 1994).

Geralmente, o processo de obtenção de materiais a partir de misturas de polímeros é mais fácil e menos dispendioso do que a obtenção de novos polímeros. A habilidade para a produção de misturas que apresentem uma melhor combinação de propriedades em relação aos componentes individuais depende principalmente da compatibilidade do sistema.

Os compósitos pertencem a uma classe de materiais heterogêneos, multifásicos, podendo ser ou não poliméricos, em que uma das fases, descontínua, dá a principal resistência ao esforço e a outra, contínua, é o meio de transferência desse esforço. São misturas imiscíveis, em que seus componentes retêm algumas de suas características e o produto adquire propriedades diferentes às dos componentes separadamente, sendo que as características dos compósitos são afetadas acentuadamente pela interface entre seus componentes (CBIP, 1996). Essa possível adesão interfacial entre as misturas depende de vários fatores, dentre eles os métodos empregados para a fabricação destes materiais.

2.5 – Fabricação de Plásticos

As aplicações práticas que qualquer material encontre dependem do método usado para sua fabricação. Muitos métodos de fabricação de termoplásticos seguem a mesma seqüência geral: o polímero é aquecido e torna-se amolecido, deformado mecanicamente e

resfriado, formando um material rígido ou semi-rígido. Esta seqüência geral é obedecida na extrusão, na moldagem ou conformação por injeção, na moldagem por compressão e na moldagem de folhas a vácuo e de garrafas por assopro de ar (*bottle blowing*). Grosseiramente, isto é análogo à seqüência de fundição de peças metálicas: fusão, enchimento de um molde e solidificação. O termoplástico amolecido pelo calor, entretanto, é um fluido viscoelástico nas condições de fabricação. Alguns processos, como a injeção e extrusão, necessitam transporte de fluidos através de canais, demandando escoamento efetivo. A temperatura deve ser suficientemente alta para reduzir a viscosidade do material fundido a um valor satisfatório (ALFREY e GURNEE, 1971). Basicamente, os mais importantes dos processos empregados na fabricação de polímero são: o processo de extrusão, de injeção, de calandragem e de sopro, além de processos através da adição de ingredientes, como plastificantes e estabilizantes, assim como aditivos correlatos, para que o material possa assumir a forma desejada (BROWN, 1981).

A extrusão pode ser definida como um processo contínuo no qual um polímero é fundido, homogeneizado e forçado a escoar através de uma fenda restrita, que molda o material para produzir peças com um perfil desejado. É aplicada a termoplásticos, termorrígidos e elastômeros (CBIP, 1996).

O princípio fundamental do processo de extrusão é converter um material sólido em um fluido pela aplicação de calor e trabalho mecânico e extrusá-lo através de uma matriz, promovendo assim a termoplastificação do mesmo. O parafuso ao girar conduz o material na direção de uma matriz aplicando-lhe, portanto, um cisalhamento e transformando-o numa massa uniforme (SEBIO, 2003). A moldagem por extrusão pode ser empregada tanto na obtenção de produtos acabados quanto de semimanufaturados, que posteriormente serão reprocessados. A extrusão também é utilizada na remoção de umidade ou de compostos voláteis presentes no polímero e na incorporação de aditivos ao material. Vários são os produtos obtidos pela extrusão, como por exemplo, tubos, bastões, laminados, placas, chapas, filmes, calhas, monofilamentos, mangueiras, perfis especiais, revestimentos de cabos, fios ou arames e plastificação de papéis, tecidos e filmes metálicos (CBIP, 1996).

Na figura 2.1 apresenta-se um diagrama esquemático com os principais componentes de uma extrusora, máquina utilizada neste tipo de processamento. A fonte primitiva desta figura é segundo E. C. Bernhardt, *Processing of Thermoplastic Materials* (Reinhold Publishing Corporation, 1959).

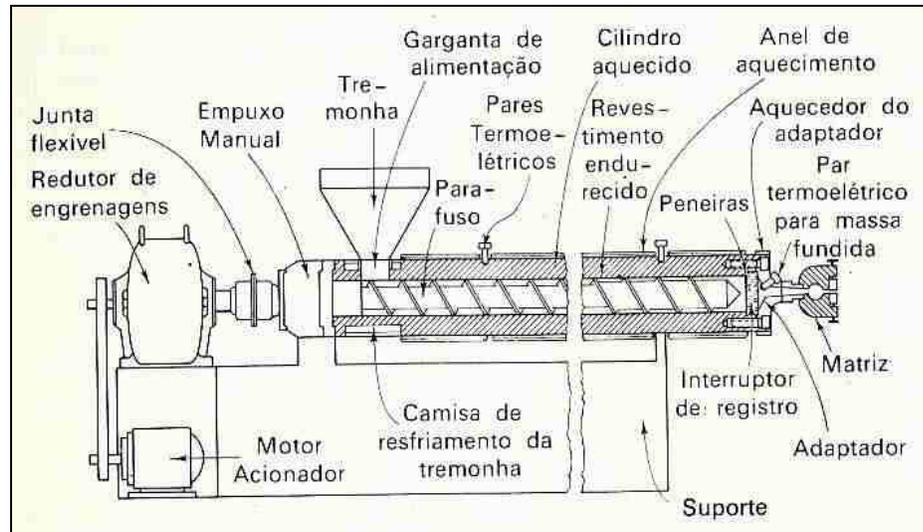


Figura 2.1 – Esquema de uma extrusora de parafuso simples.

De acordo com a figura 2.1, a extrusora é dividida em seis partes, as quais são constituídas por: funil de alimentação ou tremonha (armazena e dosa a quantidade de polímero que alimentará a extrusora durante o processamento); parafuso ou rosca (puxa e transporta (zona de alimentação ou entrada), funde (zona de compressão) e homogeneiza (zona de calibragem ou saída) o polímero); cilindro de plastificação (equipado com um sistema de aquecimento e resfriamento que permite o controle da temperatura ao longo de todo o processo, além de ser formado por dois cilindros concêntricos); matriz (responsável por fornecer a forma desejada do produto); sistema de acionamento (referente ao parafuso e composto por um motor elétrico com regulador de velocidade, acoplado a um redutor de engrenagens) e controles do equipamento (estão instalados os medidores de rotação do parafuso e de pressão, o sistema de acionamento do motor, amperímetros, voltímetros e outros instrumentos necessários para o controle do processo) (CBIP, 1996; MICHAELI *et al.* 1992).

A extrusão de filmes é um método muito usado na fabricação de sacos plásticos. Esta extrusão permite a obtenção de filmes mais largos do que os produzidos por outros métodos. A velocidade de extrusão não é diretamente proporcional à pressão de extrusão. Da mesma maneira, o alto esforço de cisalhamento conferido ao polímero fundido escoando através do parafuso, durante a sua extrusão, permite uma orientação molecular na direção do escoamento (ALFREY e GURNEE, 1971). O controle do processo de extrusão é bastante complexo devido ao grande número de variáveis que o afetam (OSTERGARD e BJORCK, 1989). Sob este enfoque, a figura 2.2 apresenta um diagrama das possíveis variáveis de um processo de extrusão (GIMMLER *et al.* 1994). Segundo este autor, muitos pesquisadores costumam

controlar uma ou mais variáveis dependendo dos parâmetros estruturais ligados à matéria-prima que são os responsáveis pela extensão da quebra estrutural do material, do qual depende o comportamento de solubilidade e viscosidade que determinam o tipo de aplicação do produto extrusado.

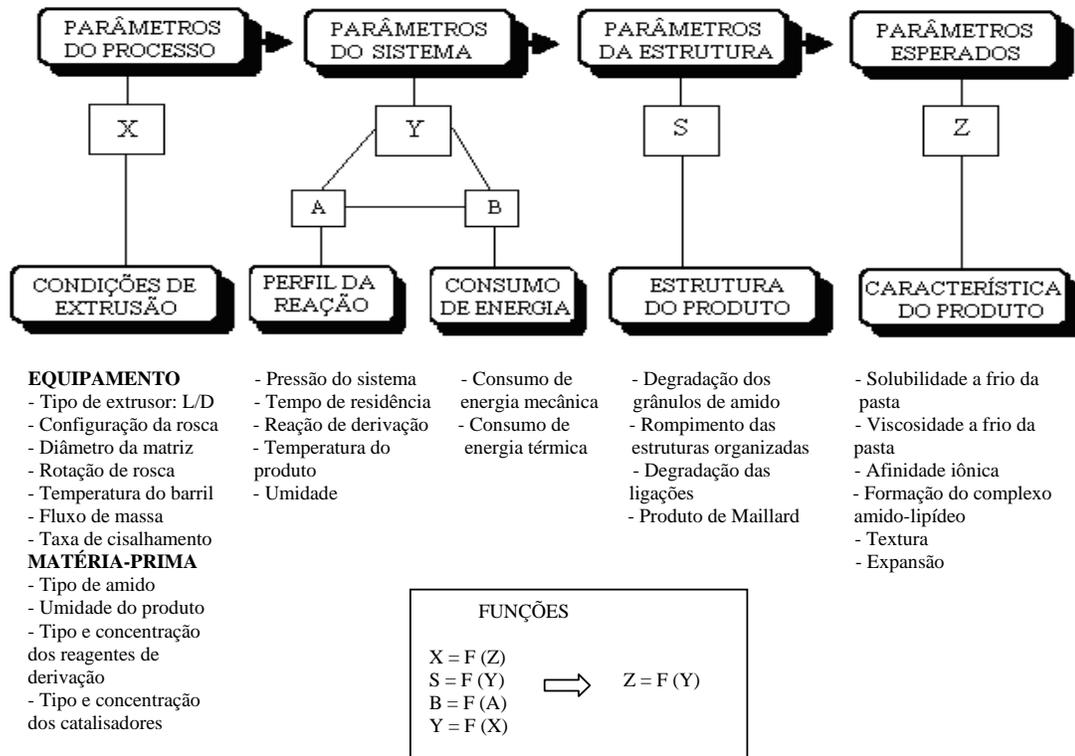


Figura 2.2 – Relação entre os parâmetros do processo, do sistema, da estrutura e os parâmetros desejados no processo de extrusão.

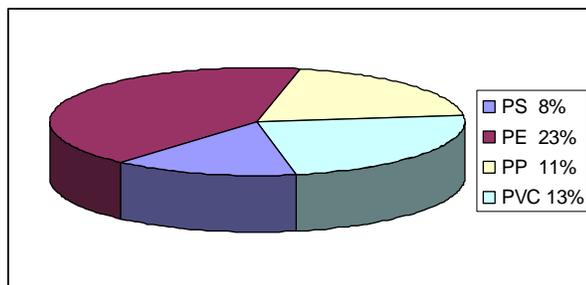
Durante o processo de extrusão, variáveis do processo de difícil controle, como a umidade do ar ambiente, podem causar variações nas características dos produtos. As amostras destes últimos podem ser periodicamente testadas e ajustes no processo podem ser feitos quando necessários (HARPER, 1989). Porém, a coloração e textura, importantes atributos dos produtos extrusados são notavelmente afetados pelas condições do processo (LUE *et al.* 1991). A estrutura interna também pode ser afetada pelo processo e condições experimentais de extrusão, podendo ocorrer mudanças na superfície e textura destes materiais, como por exemplo, formar superfícies ásperas, tamanho e distribuição dos poros (TAN *et al.* 1994).

2.6 – Poliolefinas

As poliolefinas são consideradas como um dos principais polímeros industriais. Nesta categoria se incluem os *commodities*, ou seja, o polietileno, o polipropileno, o poliestireno e o poli(cloreto de vinila), que correspondem ao maior volume de polímeros produzidos e comercializados mundialmente. A biodegradação do polietileno é estimada em 200 anos (TORRES, 1994). Entretanto, a maior vantagem das poliolefinas é o custo reduzido de sua produção em larga escala, além de serem facilmente processados, o que as torna economicamente viáveis para a indústria. As poliolefinas são obtidas a partir de monômeros (moléculas de baixa massa molar capazes de reagir com moléculas iguais ou diferentes para formar polímeros) originados da indústria petroquímica, via polimerização em cadeia, onde a unidade repetitiva do polímero, geralmente possui a mesma composição centesimal que o monômero (CBIP, 1996). O etileno é um dos reagentes mais importantes da indústria química orgânica e de polímeros, sendo que praticamente metade do etileno produzido é utilizado na síntese do polietileno e o restante na produção de cloreto de vinila, acetato de vinila, estireno, etanol, solventes clorados, ácido acético, óxido de etileno e glicol etilênico. As principais características, propriedades e aplicações do polietileno encontram-se na tabela 2.3, enquanto na figura 2.3 apresentam-se os valores correspondes às principais poliolefinas produzidas pelos Estados Unidos, onde o polietileno corresponde a aproximadamente 23% dos commodities fabricados (CBIP, 1996).

Tabela 2.3 – Características, propriedades e aplicações do polietileno.

Polímero	Polietileno (PE)
Monômero	Etileno
Método de obtenção	Polimerização em cadeia radicalar, geralmente em massa, ou por catalisadores Ziegler-Natta (polimerização em lama)
Estrutura química do polímero	$-(-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -)_n$
Principais propriedades	Baixo custo, elevada resistência química e a solventes, baixo coeficiente de atrito, macio e flexível, fácil processamento, excelentes propriedades isolantes, baixa permeabilidade a água, atóxico e inodoro
Aplicações	Filmes para embalagens e recipientes para embalagens de produtos alimentícios, farmacêuticos e químicos

Figura 2.3 – Produção de *commodities* nos Estados Unidos.

Em geral, o polietileno possui um grau de polimerização [número de meros (parte repetitiva) da cadeia polimérica] na faixa de 500 a 1000. As propriedades do polietileno são afetadas significativamente pela sua estrutura química, sendo classificado de acordo com sua densidade, cujos polietilenos fabricados em maior escala são o de alta densidade e baixa densidade. Estes últimos distinguem-se pelo seu processo de produção (CBIP, 1996).

O polietileno de baixa densidade é composto por cadeias ramificadas. O seu impedimento espacial provocado pelas ramificações dificulta um "empilhamento" das cadeias poliméricas. Por esta razão, as forças intermoleculares que mantêm as cadeias poliméricas unidas tendem a ser mais fracas em polímeros ramificados. Por isso o LDPE é bastante flexível e pode ser utilizado como filme plástico para embalagens. Na indústria química, o mesmo é obtido sinteticamente através de reações de polimerização de seus monômeros, etileno. A figura 2.4 ilustra diferentes modelos da estrutura do LDPE, onde podemos também observar as suas ramificações e que este produto é composto somente por ligações químicas constituídas pelos átomos de carbono e hidrogênio, C-C e C-H (<http://www.qmc.ufsc.br/qmcweb/artigos/polimeros.html>).

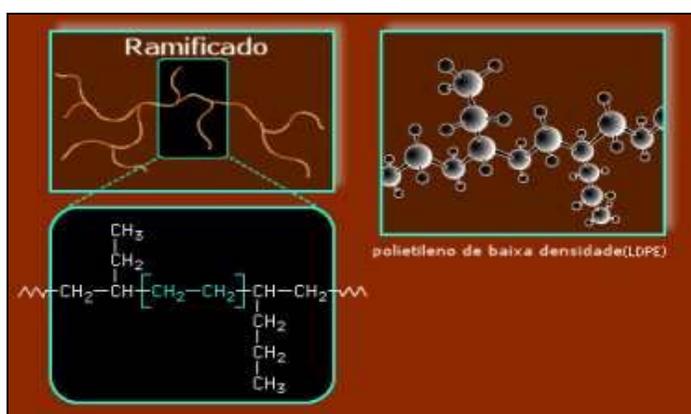


Figura 2.4 – Estrutura do LDPE.

Este composto, também chamado por PEBD e/ou polietileno ramificado ou de alta pressão, é produzido por uma polimerização radicalar sob pressão a altas temperaturas, utilizando-se peróxidos (óxidos com dois átomos de oxigênio diretamente ligados a cadeia principal) como iniciadores. Suas principais aplicações incluem filmes e laminados, como recipientes para uso doméstico, embalagens, produtos farmacêuticos, químicos e alimentícios, brinquedos e isolamento de fios elétricos. Já o polietileno de alta densidade – HDPE (PEAD), ou polietileno linear ou de baixa pressão, é um polímero rígido, resistente à tração, com moderada resistência ao impacto, obtido por polimerização por condensação a baixa pressão. A partir deste polietileno, fabricam-se bombonas, contentores, recipientes para empacotamento de leites, sucos de frutas, água, produtos líquidos industriais e alimentos, garrafas e grandes recipientes industriais, materiais hospitalares, brinquedos, tubos para distribuição de água e gás, tanques de combustível e lacres para embalagens (CBIP, 1996).

O HDPE exibe cristalinidade superior a 90%, enquanto para o LDPE, é inferior a 50%. Ao aumentar-se o grau de cristalinidade, ou seja, reduzir o número de ramificações, a densidade do polietileno cresce, assim como a sua resistência térmica, química e a ruptura, à opacidade e dureza (CBIP, 1996).

O polietileno enxertado com anidrido maleico sofre uma reação de enxerto em sua cadeia principal para formar o PE-g-MAH, processo este que faz com que o preço comercial deste polímero seja elevado, o que dificulta sua fabricação (WANG *et al.* 2004). Alguns materiais podem ser obtidos pela mistura do amido com polímeros sintéticos contendo grupos funcionais reativos, como o anidrido maleico (RAMASWAMY e BHATTACHARYA, 1998). O PE-g-MAH é considerado o mais efetivo compatibilizante entre o amido e o PE (WANG *et al.* 2004; RODRIGUEZ-GONZALEZ *et al.* 2003). Conseqüentemente, o polietileno sem enxertos e o enxertado podem apresentar comportamentos de processamento e propriedades físicas diferentes entre si. Este polímero possui maior afinidade pela água, uma vez que em sua estrutura podem-se encontrar átomos de oxigênio, os quais acarretam em possíveis ligações de hidrogênio. A figura 2.5 apresenta a estrutura química do polietileno enxertado com anidrido maleico.

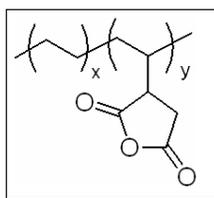


Figura 2.5 – Fórmula estrutural do PE-g-MAH.

2.7 – Amido

O amido é um polissacarídeo de reserva de plantas superiores e compreende duas frações: amilose e amilopectina (98-99% do peso seco). Na figura 2.6 pode-se visualizar as estruturas dos dois componentes que constituem o amido (KAPLAN, 1998).

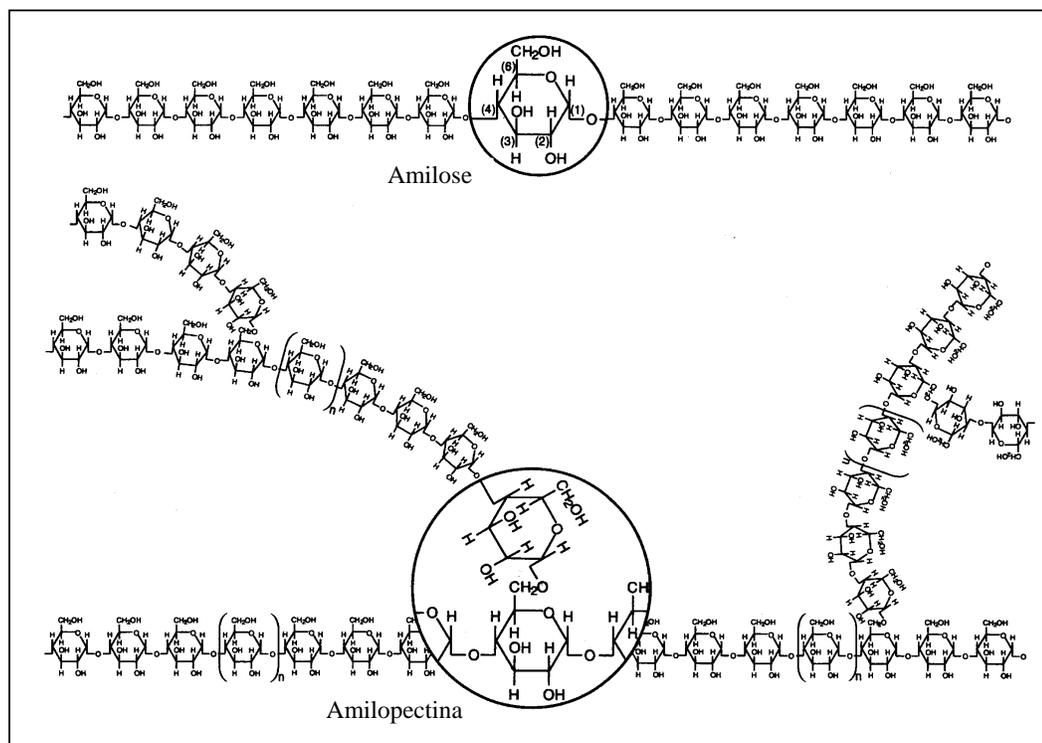


Figura 2.6 – Diagrama esquemático das estruturas da amilose e amilopectina.

A estrutura da molécula da amilose é relativamente longa, linear, contendo aproximadamente 99% de ligações α (1 \rightarrow 4), formada por unidades de anidroglicose e com massa molar de aproximadamente 1×10^5 - 1×10^6 mols.g⁻¹, enquanto que amilopectina é uma molécula maior, ramificada, constituída de 95% de ligações α (1 \rightarrow 4) e 5% de ligações α (1 \rightarrow 6), também formada por unidades de anidroglicose e massa molar próxima de 1×10^7 - 1×10^9 mols.g⁻¹ (RICHARD *et al.* 2004).

Muitos artigos científicos na literatura afirmam que a relação destas duas frações depende da origem botânica do amido (TESTER *et al.* 2004; MUA e JACKSON, 1997; BULÉON *et al.* 1998; BILIADERIS, 1998). Entretanto, a massa molar e a relação amilose/amilopectina no amido não dependem apenas da origem do amido, mas também dos métodos de processamento e das condições do processo tais como temperatura, rotação da

rosca, tensão de cisalhamento, etc. (SEBIO, 2003). O amido se localiza nas células de plantas e é armazenado na forma de grânulos. Esses grânulos do amido possuem propriedades hidrofílicas, mas seu processamento é prejudicado, pois sua temperatura de fusão é acima de sua temperatura de degradação. O processo de produção do amido desestruturado é endotérmico, ao passo que o amido termoplástico é exotérmico. Este último processo libera calor em função da mistura de amido e água, resultando em um cristal de amido, o qual é homogeneizado através de energia térmica (por exemplo, extrusora), diminuindo, desta maneira, o ponto de fusão do amido. O processo endotérmico induz a formação de regiões cristalinas e, portanto, o amido pode recristalizar quando deixado em repouso e, o exotérmico não se recristaliza, pois é praticamente livre de frações cristalinas (SEBIO, 2003).

No entanto, a molécula de amido possui dois importantes grupos funcionais: o grupo –OH, susceptível às reações de substituições e as ligações C-O-C, susceptíveis à ruptura de cadeias. No primeiro grupo, a hidroxila da glicose tem caráter nucleofílico e através das reações com esse grupo modificações de várias propriedades podem ser obtidas. Ligação cruzada e ponte do tipo –OH mudam a estrutura da cadeia, aumentam a viscosidade, reduzem a retenção de água e aumentam a resistência ao cisalhamento. O comportamento mecânico de um material termoplástico processado a base de amido está relacionado com a presença de água que desempenha um papel de plastificante, pois esta permite abaixar a temperatura de transição vítrea e ponto de fusão do amido e desta maneira, trabalhar abaixo das temperaturas de decomposição do amido (SEBIO, 2003).

Entre as matérias-primas vegetais que vêm recebendo considerável atenção no cenário de recursos renováveis, encontra-se o amido (DA RÓZ *et al.* 2001). Devido ao seu baixo custo e alta disponibilidade, o amido tem sido bastante estudado no sentido de ser modificado ou misturado com outras substâncias químicas para melhoramento de sua processabilidade, formando uma família bastante versátil de bioplásticos.

O Brasil é um país que possui enorme potencial de produção de amido em grande escala, destacando-se o amido de mandioca (NAKAMURA *et al.* 2005). Desta forma, a geração de alternativas tecnológicas para a utilização industrial da mandioca deve ser de interesse da agroindústria nacional (LAROTONDA, 2002). A figura 2.7 apresenta a produção de amido pelos estados brasileiros no ano de 2003, enquanto a figura 2.8 apresenta a produção de amido de mandioca entre os anos 1990 e 2005, segundo fontes da CEPEA/ABAM (<http://www.abam.com.br/prod.amido.est.php>).

O amido de mandioca comum possui em sua composição 17% de amilose, 82% de amilopectina, 0,1% de proteínas, 0,1% de lipídeos, 0,2 % de cinzas e 0,02% de fósforo (KAPLAN, 1998).

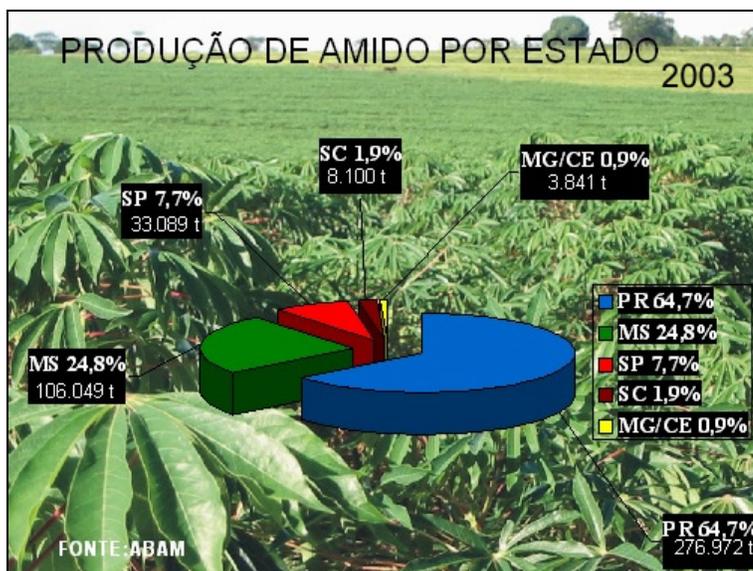


Figura 2.7 – Dados dos estados brasileiros relativos à produção de amido, 2003.

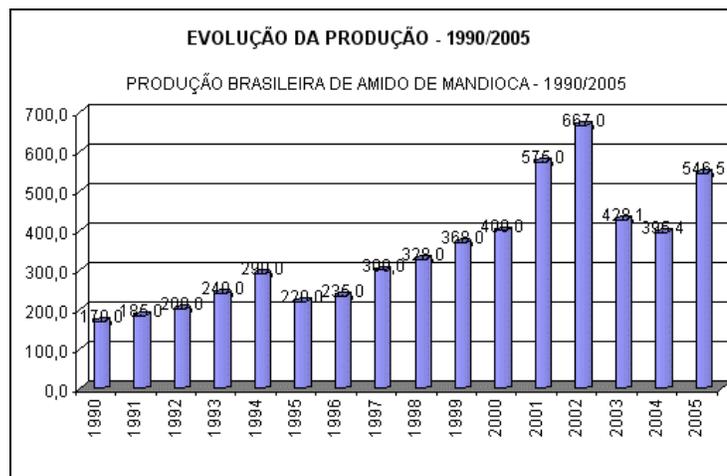


Figura 2.8 – Dados da produção de amido de mandioca, 1990-2005.

O amido também é muito utilizado em setores não alimentícios, mais notavelmente em papéis e em camadas de revestimento do mesmo, em adesivos, utilizado para espessar alguns materiais e também é conhecido como “força verde”, usado como um aditivo na fabricação de briquetes - massa ou tijolo composto de carvão em pó e de um aglutinante, usado como

combustível (PETERSEN *et al.* 1999). Estes mesmos autores afirmam que os filmes baseados em amido possuem moderadas permeabilidades a gases e suas propriedades mecânicas são geralmente inferiores às dos filmes de polímeros sintéticos. Porém, quando um plastificante é acrescentado, como a água, por exemplo, o amido torna-se termoplástico. Por causa destes fatores, o amido necessita ser modificado antes de formar um filme, o qual é geralmente obtido através de uma extrusora, onde o amido sofre desestruturação e plastificação de seus grânulos. Todavia, também é comum adicionar quantidades abundantes de polímeros sintéticos ao amido, como a sua mistura com polietileno. O filme produzido se desintegra no solo, na porção correspondente ao amido, acarretando em quebra da cadeia do polímero, ou seja, em fragmentos menores de PE (CHANDRA e RUSTGI, 1998).

O amido tem sido extrusado em extrusoras simples ou de dupla rosca, com plastificantes. A temperatura e o cisalhamento impostos à massa produzem uma desestruturação das cadeias do amido, provocando um rearranjo intermolecular, dando origem a um material termoplástico denominado amido desestruturado ou gelatinizado. O amido desestruturado também tem sido misturado com outros polímeros derivados do petróleo. As transformações mais importantes que ocorrem no processo de extrusão envolvem a morfologia do amido. No estado nativo, a amilose e a amilopectina se apresentam como entidades granulares e semicristalinas, esféricas e poliédricas. A extrusão provoca alterações em várias propriedades funcionais do amido, as quais dependem principalmente da relação amilose/amilopectina e dos parâmetros operacionais do processo. A desestruturação dos grânulos é função da intensidade do tratamento. Quanto mais drástico o tratamento, maior é a desestruturação que pode ser observada pela microscopia eletrônica de varredura (HARPER, 1981).

A idéia de incorporar o amido em matrizes poliméricas sintéticas surgiu na década de 70. Os primeiros estudos eram baseados na introdução do amido na matriz polimérica em quantidades menores que 10%, mantendo a estrutura granular intacta. Neste caso, o amido é somente um enchimento susceptível à degradação enzimática, mas incapaz de afetar as propriedades mecânicas do material final. Uma segunda abordagem foi, então, o uso de misturas poliméricas. Para a obtenção destas misturas, a estrutura granular do amido deve ser modificada, geralmente pelo processo de extrusão, para permitir uma mistura completa dos α -glucanos com o polímero sintético. O amido recebe especial atenção, principalmente pelo baixo custo, sendo o único biopolímero termoplástico que, em escala industrial, tem o custo menor que polímeros sintéticos como o PE, estando disponível o ano inteiro (LOURDIN *et al.* 1995).

O amido é classificado como plástico ambientalmente degradável (PADs). Nesta categoria também estão inseridos um vasto grupo de materiais poliméricos, naturais e sintéticos, que sofrem alterações químicas, sob a influência de fatores ambientais. As alterações químicas podem ser acompanhadas de uma completa assimilação microbiana dos produtos de degradação, resultando em dióxido de carbono e água. Os PADs de fontes renováveis, que são oriundos da natureza e utilizados como tal, ou modificados sem perder as características de biodegradação são: amido, celulose, ésteres de amido, colágeno, polihidroxicanoatos, entre outros (INNOCENTINI-MEI e MARIANI, 2005).

Segundo Larotonda, 2002, existem várias patentes americanas que abordam a obtenção de materiais biodegradáveis a partir do amido. Pode-se citar: a obtenção de produtos biodegradáveis com amido expandido, a obtenção de folhas e filmes a partir do amido para moldagem de produtos biodegradáveis, obtenção de produtos biodegradáveis elaborados com amido termoplástico, como uma mistura de amido termoplástico e um polímero biodegradável hidrofóbico, amido termoplástico incorporando um componente particulado como enchimento e fibras biodegradáveis feita de amido termoplástico.

No âmbito científico, muitas universidades do Brasil estão apostando na idéia inovadora relacionada aos materiais biodegradáveis, sendo que muitas oferecem pesquisas a partir do amido. Entretanto, industrialmente, são poucas as empresas que investem neste setor. Todavia, com o crescente acúmulo dos resíduos sólidos urbanos, já ocorre uma procura por plásticos biodegradáveis, principalmente nos países com maior consciência ecológica.

Na literatura existem muitos artigos relacionados às blendas de polietileno e amido. Pode-se citar algumas publicações como: caracterização mecânica, térmica e morfológica de blendas recicláveis de LDPE/amido de milho (PEDROSO e ROSA, 2005), alto desempenho das blendas de LDPE/amido termoplástico: uma alternativa sustentável ao polietileno puro (RODRIGUEZ-GONZALES *et al.* 2003), preparação e caracterização de filmes compatíveis e degradáveis de amido termoplástico/polietileno (SHUJUN *et al.* 2006), preparação e caracterização de blendas compatíveis de amido termoplástico/polietileno (SHUJUN *et al.* 2005), estudo e desenvolvimento de compostos parcialmente biodegradáveis de LDPE/amido (NAKAMURA *et al.* 2005), efeito de compatibilização na biodegradação e propriedades mecânicas de blendas com alto conteúdo de amido/polietileno de baixa densidade (HUANG *et al.* 2005), efeito sinérgico da combinação dos tratamentos de luz solar – UV e aterro no solo na taxa de biodegradação de blendas LDPE/amido (ABD EL-REHIM *et al.* 2004), processo e caracterização de blendas termoplásticas de amido/polietileno (ST-PIERRE *et al.* 1996), biodegradação de blendas de polietileno de baixa densidade linear enxertado com

anidrido maleico e amido (CHANDRA e RUSTGI, 1997), modificação química do amido de mandioca por camadas de polietileno degradáveis (KIATKAMJORNWONG *et al.* 2001), degradação ambiental da mistura de amido e polietileno de baixa densidade (SHAH *et al.* 1995) e relação estrutura-propriedade de blendas imiscíveis de polietileno de baixa densidade-amido (RAJ *et al.* 2001). Entretanto, segundo este último artigo, a relação da estrutura-propriedade desta mistura ainda permanece obscura.

Guimarães *et al.* trabalharam em um projeto que envolve tanto o amido quanto a química verde, com a preparação de compósitos biodegradáveis a partir de fibras de bananeira plastificadas com amido e glicerina bruta derivada da alcoólise de óleos vegetais. Segundo os autores, os compósitos de amido de milho/glicerol/fibra de bananeira se apresentaram bastante homogêneos, com fibras distribuídas por todo o compósito.

2.8 – Propriedades Mecânicas dos filmes

As propriedades mecânicas compreendem a totalidade das propriedades que determinam a resposta dos materiais poliméricos às influências mecânicas externas. Elas são manifestadas pela capacidade desses materiais de desenvolverem deformações reversíveis e irreversíveis, sendo que estas características são geralmente avaliadas por meio de ensaios técnicos através das respostas que esses materiais apresentam quando submetidos a diversas dependências da tensão-deformação (SEBIO, 2003).

Quando uma tensão é exercida sobre um corpo sólido, este tenderá a sofrer uma deformação. Desta maneira, quando um sistema sofre tração, devem ser definidas tanto a tensão que o material foi submetido, a deformação sofrida e o módulo de elasticidade ou de Young. Segundo a norma ASTM D882-00, 2001, a resistência máxima à tração (MPa ou N/m^2) é a resistência máxima oferecida pelo material quando submetido à tração, sendo esta a relação entre a força (N) medida pela área (m^2) transversal inicial do corpo-de-prova, enquanto que a resistência à tração na ruptura (MPa ou N/m^2) é a resistência oferecida pelo material no ponto de ruptura. Esta mesma norma define o alongamento na ruptura (%) como uma representação do aumento percentual do comprimento (m) ou a relação percentual entre o alongamento do corpo-de-prova e seu comprimento inicial (m), podendo ser determinado no ponto de escoamento. A tensão de tração no ponto de escoamento (MPa ou N/m^2) como a resistência oferecida pelo material correspondente à deformação no ponto de escoamento e o módulo de elasticidade (MPa ou N/m^2) como a medida da razão entre a tensão de tração e a

deformação dentro do limite elástico em que a deformação é totalmente reversível e proporcional à tensão, ou seja, na região linear da curva tensão versus deformação em que a resposta do corpo-de-prova ao alongamento (m) é crescente e proporcional à deformação imposta (conhecida como região elástica). O módulo de elasticidade é um indicador da rigidez do material, pois quanto maior for o módulo do material, maior será sua resistência à deformação e menor será a sua deformação elástica. Sob este contexto, a figura 2.9 apresenta uma curva característica da relação tensão de tração versus deformação de filmes flexíveis. Nesta figura observa-se que, inicialmente, o material oferece resistência crescente à solicitação de tração, a qual provoca seu alongamento. A partir de certo ponto, o aumento de resistência passa a ser menor para um mesmo aumento de deformação até o ponto de escoamento, a partir do qual é possível alongar o filme sem que este responda com um aumento de resistência. Continuando o alongamento, o material resiste até que ocorre sua ruptura.

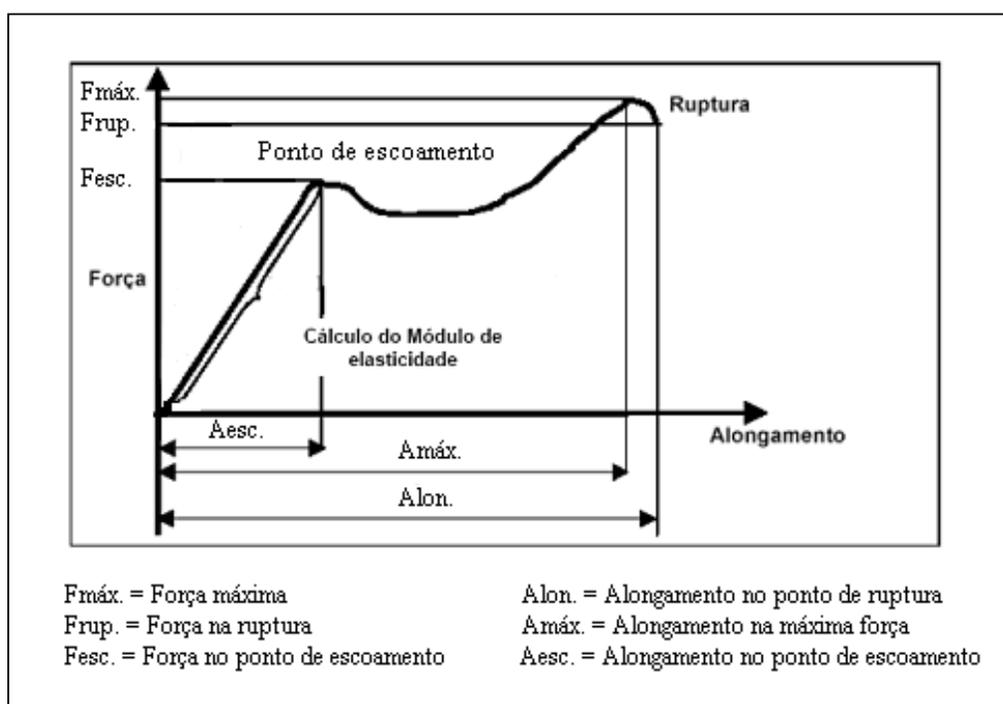


Figura 2.9 – Curva característica da relação tensão de tração versus deformação ou força de tração versus alongamento.

É necessário conhecer as diferenças entre os ensaios e as solicitações mecânicas na prática, em relação às variáveis externas que afetam o comportamento mecânico dos materiais poliméricos: temperatura, tempo ou velocidade de formação, nível da solicitação mecânica,

tipo de solicitação e as condições ambientais, como, por exemplo, o efeito da umidade relativa sobre as propriedades de um polímero hidrofílico (AGNELLI, 2001). A influência do tempo e da temperatura no desempenho mecânico de um material polimérico decorre das fracas forças de atração intermolecular e da flexibilidade das cadeias poliméricas.

2.9 – Análises Térmicas

O termo análise térmica é frequentemente utilizado para descrever a técnica analítica que investiga o comportamento de uma amostra em função da variação de temperatura, possibilitando caracterizar qualitativa e quantitativamente um grande número de materiais em uma larga faixa de temperatura. As vantagens da análise térmica em relação a outras técnicas são: a amostra pode ser estudada sob uma ampla faixa de temperatura usando vários programas de aquecimento; existem uma variedade de porta amostras (panelas) e acessórios que permitem acomodar quase todas as formas físicas de amostra (sólido, líquido e gel); somente uma pequena quantidade de amostra é necessária (0,1 µg-10 mg); a atmosfera gasosa na vizinhança da amostra pode ser controlada e é possível realizar experimentos que requerem desde alguns minutos a algumas horas para seu término, a partir do controle da taxa de aquecimento (HATAKEYAMA e QUINN, 1994).

Através das propriedades térmicas pode-se determinar a mobilidade de uma cadeia polimérica, a qual está diretamente ligada com as características físicas do material, tais como a fragilidade e resistência. A presença de material cristalino em polímeros também influencia fortemente suas propriedades (LUCAS *et al.* 2001).

2.10 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma ferramenta que permite a obtenção de informações estruturais das amostras, tais como a homogeneidade ou a presença de rupturas e falhas. A presença de rupturas e falhas pode afetar significativamente as propriedades mecânicas de um material.

2.11 – Solubilidade (TS) e Intumescimento (SW) em Água

A solubilidade informa sobre a quantidade de material hidrossolúvel presente nos

filmes e o índice de intumescimento está diretamente relacionado com a solubilidade em água. Os testes de solubilidade em água de um material visam fornecer informações importantes sobre a integridade da amostra após sua imersão em água, à temperatura e tempo específicos, uma vez que esta é a tolerância do material a água, sendo determinada pela sua estrutura química (LEE *et al.* 2004).

2.12 – Isotermas de Sorção de Umidade

Esta análise é fundamental para um entendimento do comportamento dos filmes poliméricos, visto que a água está presente tanto nos filmes quanto nos possíveis alimentos que podem ser armazenados nos mesmos. Quando um determinado material é exposto a uma umidade, ele perde ou ganha água para ajustar sua própria umidade a uma condição de equilíbrio com o ambiente. Isto ocorre quando a pressão de vapor de água na superfície do material se iguala à pressão de vapor de água do ar que o envolve (TREYBALL, 1968).

Portanto, é através das isotermas de sorção que podemos avaliar a atividade da água, sendo que uma isoterma é uma curva que descreve, em uma umidade específica, a relação de equilíbrio de uma quantidade de água sorvida por componentes do material em estudo e a pressão de vapor ou umidade relativa, a uma dada temperatura. Esta relação depende da composição química do material avaliado (gordura, amido, açúcar, proteínas, etc.) e para a determinação experimental de umidade de equilíbrio torna-se necessário um ambiente com umidade relativa controlada (PARK *et al.* 2001).

A absorção/adsorção de moléculas de água na superfície ou interior de um material pode ser de natureza química ou física e a adsorção pode ocupar uma ou mais camadas (MATHLOUTHI e ROGÉ, 2003). As equações mais utilizadas na literatura para ajustar os dados experimentais de sorção de umidade são: BET (Brunauer-Emmett-Teller) e GAB (Guggenheim-Anderson-de Boer). A primeira fornece o valor da umidade da monocamada e a segunda, é uma extensão do modelo de BET e fornece não somente o valor de umidade da monocamada, mas também informações sobre o calor de sorção da monocamada e das multicamadas, com três parâmetros, C , X_0 e K , onde X_0 representa o conteúdo de umidade da monocamada, em base seca (JANGCHUD e CHINNAN, 1999).

2.13 – Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA)

A taxa de permeabilidade ao vapor de água é uma análise relevante no campo que abrange os materiais poliméricos. Segundo a norma ASTM E96-80, a permeabilidade é a taxa de propagação do vapor de água por unidade de área de um material plano de espessura unitária induzida por uma diferença de pressão de vapor entre duas superfícies específicas, sob condições fixas de temperatura e umidade (MCHUGH e KROCHTA, 1994). Esse transporte de vapor de água através de filmes poliméricos ocorre em quatro etapas: primeiro, acontece a adsorção do vapor de água na superfície do polímero, segundo, solubilização do vapor de água na matriz polimérica, terceiro, difusão do vapor de água através do polímero e quarto, dessorção do vapor de água na outra superfície do polímero (ROY *et al.* 2000). Desta forma, os valores de permeabilidade ao vapor de água dos filmes poliméricos podem ser utilizados em predições da vida de prateleira de produtos embalados e para a indicação de aplicações específicas para os mesmos (MCHUGH e KROCHTA, 1994).

A permeabilidade ao vapor de água depende da umidade relativa do ar e das propriedades higroscópicas do material estudado (LAROTONDA *et al.* 2005).

2.14 – Teste de Biodegradação

As macromoléculas naturais, como a proteína, celulose e amido geralmente são degradáveis em sistemas biológicos pela hidrólise seguida de oxidação. Por outro lado, os polímeros sintéticos geralmente possuem pequenas unidades de repetição em sua estrutura e esta regularidade na cadeia aumenta a sua cristalização, fazendo com que grupos hidrolisáveis do polímero fiquem inacessíveis às enzimas. Os efeitos da estrutura, morfologia, massa molar, tratamentos químicos e a radiação, são fatores que afetam a taxa de degradação dos polímeros. Por isso, muitos polímeros sintéticos são considerados resistentes ao ataque de microrganismos (CHANDRA e RUSTGI, 1997).

Na literatura pode-se encontrar vários métodos e metodologias para facilitar a biodegradação dos materiais poliméricos. Os métodos mais comuns baseiam-se na modificação da cadeia polimérica do polímero ou na mistura destes com outros componentes biodegradáveis (CHANDRA e RUSTGI, 1997).

A mistura de polímeros biodegradáveis, tais como o amido, com polímeros inertes, como o polietileno, tem recebido uma considerável atenção nos últimos anos para possíveis

aplicações dos restos de plásticos no meio ambiente, uma vez que o componente biodegradável está presente em quantidade suficiente na blenda e, se for removido por microrganismos nos aterros sanitários, o restante contendo o plástico ou filme com o componente inerte passará a ter uma menor integridade, desintegrando-se e desaparecendo com o passar do tempo. Em outras palavras, o amido granular pode ser modificado quimicamente, através de extrusão, por exemplo, para aumentar sua compatibilidade com a matriz polimérica do polímero. Desta forma, a biodegradabilidade deste material pode ser concluída a partir do momento em que os microrganismos, presentes no solo, secretam amilases e expõem os grânulos de amido na superfície dos filmes, fazendo com que sejam enzimaticamente hidrolisados e completamente removidos, criando buracos e lacunas no filme. Quando a quantidade suficiente de amido presente na blenda é degradada e removida, a amostra de filme diminui suas forças intermoleculares e se desintegra. Esta teoria é a principal razão de desenvolvimento de um plástico biodegradável através da mistura de quantidades mínimas de amido com polietileno (CHANDRA e RUSTGI, 1997).

Segundo Chandra, 1998, vários pesquisadores estudaram os efeitos da degradabilidade de filmes com polietileno. Dentre eles, ela destaca: Griffin, relatou sobre a degradação do polietileno de baixa densidade em lixos compostáveis ambientais, evidenciando a quebra de ligações deste polímero em um estágio inicial, seguido de transferência por difusão de lipídeos insaturados provenientes do composto a que o polímero estava associado com a geração de peróxidos por autooxidação; Severini *et al*, estudou a degradação ambiental de filmes com polietileno de baixa densidade por um período de 12480 h de exposição. Segundo este último, altas concentrações de grupos carbonil e vinil podem ser observados entre 8000 e 10500 h de exposição. Em um outro trabalho paralelo, Severini também estudou a degradação ambiental dos filmes de LDPE e mostrou que a redução das propriedades mecânicas e mudanças estruturais podem ser observadas após 8500 h de exposição; Corbin e Henman, estudaram a biodegradação do polietileno com um dos carbonos marcado isotopicamente, onde a taxa de conversão foi somente de 2% por ano. Isto sugere que o filme de polietileno não seja degradado significativamente, devido ao seu mecanismo de degradação; Colin *et al*, estudaram a biodegradação de filmes compostos por poliolefinas e poliamidas, em aterro no solo, durante três anos. Seus resultados mostraram que ocorrem mudanças nas propriedades mecânicas destes filmes; Karlsson *et al*. estudaram a biodegradação do polietileno e a influência de surfactantes. As amostras de LDPE foram expostas à radiação UV por 27 dias. Em seguida, as mesmas foram adicionadas a ambientes bióticos e abióticos. Os resultados demonstraram que a adição de surfactantes aumentou a degradação do PE em ambientes

bióticos; entre outros.

O amido também tem sido usado por muitos anos como um aditivo nas formulações de plásticos e filmes para as mais diversas aplicações. Desta maneira, muitas pesquisas já foram e estão sendo desenvolvidas atualmente com relação à mistura de polietileno com amido. Porém, a relação entre a estrutura, propriedade, aplicações e biodegradabilidade perante estes dois componentes ainda permanece obscura.

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são mencionados os materiais utilizados e suas propriedades físicas, incluindo descrições detalhadas dos procedimentos empregados na preparação e caracterização das diferentes blendas de amido de mandioca com polietileno (LDPE) e com polietileno enxertado com anidrido maleico (PE-g-MAH). A preparação das blendas foi realizada segundo dois procedimentos, ou seja, a termoprensagem das blendas com diferentes percentagens de amido de mandioca e a extrusão dessas blendas em extrusora. A adição de um plastificante (glicerol) foi investigada, para ambos os procedimentos de obtenção das blendas. O procedimento empregado foi de acordo com o objetivo principal do trabalho, com a comparação de blendas obtidas a partir de amido de mandioca-LDPE e amido de mandioca-PE-g-MAH.

Na primeira parte deste capítulo são descritos os procedimentos experimentais envolvidos na termoprensagem das misturas de amido de mandioca-polietileno. Neste capítulo se descreve também os procedimentos experimentais envolvidos na extrusão das blendas para a obtenção de filmes, usando os mesmos materiais citados na termoprensagem. Posteriormente, são apresentadas as análises complementares que auxiliaram na caracterização das misturas preparadas por ambas as técnicas.

3.1 – Ensaios Preliminares

Com o objetivo de encontrar a melhor composição e método para o desenvolvimento das blendas de LDPE/amido de mandioca e PE-g-MAH/amido de mandioca, foram realizados diferentes ensaios. Desta forma, são apresentados a seguir os materiais utilizados e o procedimento empregado para a preparação das diferentes blendas e a obtenção dos filmes.

3.1.1 – Blendas de polietileno de baixa densidade (LDPE) e amido de mandioca, preparados por mistura e termoprensagem

3.1.1.1 – Materiais

O amido de mandioca foi adquirido no mercado local de Florianópolis, SC. Este produto é referente à marca Molinari, Ind. e Com. de farinha de mandioca Adolfo Molinari Ltda, com prazo de validade 07/nov./2007 e com as informações de composição dadas na tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Composição do amido de mandioca utilizado.

Quantidade por porção de 20g		% VD (*)
Proteínas	0 g	0,0 %
Gorduras Totais	0 g	0,0 %
Gorduras Saturadas	0 g	0,0 %
Colesterol	0 mg	0,0 %
Carboidratos	17 g	5,0 %
Fibra Alimentar	0 g	0,0 %
Cálcio	Quantidade não significativa	0,0 %
Ferro	Quantidade não significativa	0,0 %
Sódio	0 mg	0,0 %
Outros Minerais	1 mg ou mcg	
Vitaminas	1 mg ou mcg	
*Valores diários de referência com base em uma dieta de 2500 calorias.		

O polietileno de baixa densidade foi gentilmente fornecido pela empresa PLASC - Plásticos de Santa Catarina Ltda - Biguaçu, SC. O mesmo possui densidade $0,92 \text{ g.cm}^{-3}$, índice de fluidez $0,24 \text{ dg.min}^{-1}$, ponto de fusão experimental $120 \text{ }^\circ\text{C}$ e referente ao lote 22775, da empresa IPIRANGA PETROQUÍMICA TRIUNFO S/A, Triunfo, RS, Brasil. Inicialmente, o LDPE encontrava-se na forma de esferas (pellets), tendo sido triturado (peneira e cocho de 20 Mesh) e seco (estufa a vácuo na temperatura ambiente durante 25 h) a fim de aumentar a superfície de contato entre o amido de mandioca e LDPE. O equipamento utilizado na trituração do LDPE é um micro moinho tipo Willye, modelo MA 048, Marconi Equipamentos para Laboratório Ltda, Piracicaba – SP, enquanto que a estufa a vácuo, pertence à marca NAPCO, modelo 5831-220. A tabela 3.2 apresenta os dados técnicos relativos ao moinho utilizado na trituração das esferas de polietileno de baixa densidade e a figura 3.1 resume o procedimento utilizado, desde o seu fornecimento pela empresa PLASC até o produto final

triturado e seco, com os respectivos equipamentos relacionados a cada etapa.

Tabela 3.2 – Dados técnicos referentes ao micro moinho MA 048 utilizado para triturar as esferas de LDPE.

Número de facas fixas	02
Número de facas móveis	Rotor
Material da câmara	Inox
Material do motor	VND
Material das facas	VND
Velocidade	1700 RPM fixas
Eixo	Aço 1045
Motor	220 Volts (indução)
Potência	¼ CV
Rolamentos	Blindados com graxa
Fecho de segurança	Relay de proteção
Peneiras e cochos	10, 20 e 30 Mesh
Capacidade de produção	40 gramas (Mesh 20)

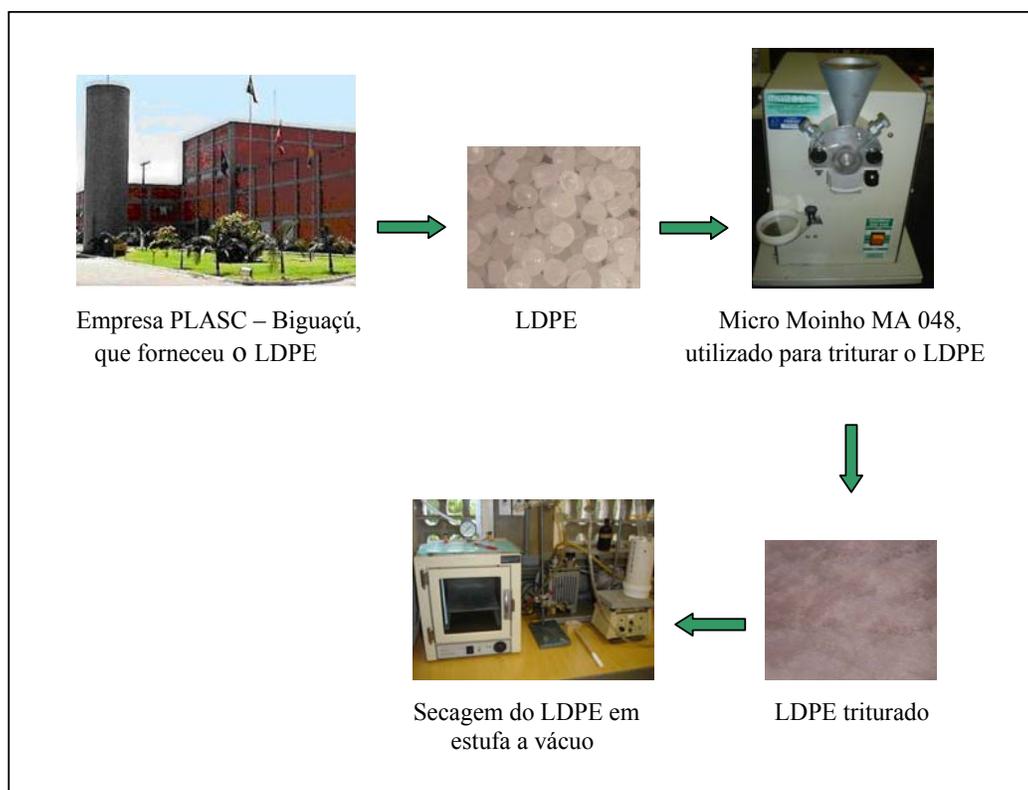


Figura 3.1 – Procedimento utilizado para a obtenção do LDPE tritado e seco, a partir do material comercial fornecido pela Empresa PLASC.

Foram preparadas diversas misturas de amido de mandioca e polietileno de baixa densidade, com a finalidade de encontrar a melhor composição para a obtenção de filmes. A massa total foi de 4,0 g para todas as misturas preparadas nesta etapa de termoprensagem. A balança eletrônica utilizada para a pesagem das diferentes composições foi da marca BIOPRECISA, modelo FA2104N. A tabela 3.3 apresenta as proporções mássicas utilizadas na obtenção das blendas de LDPE/amido de mandioca. Estes experimentos foram realizados no laboratório POLIMAT-QMC-UFSC.

Tabela 3.3 – Proporções mássicas de LDPE/amido de mandioca, utilizadas na termoprensagem, para 4,0 g de material seco (MS).

Proporção material seco LDPE/amido mandioca (4,0 g)	Concentração de LDPE (m/4,0g MS)	Concentração de amido mandioca (m/4,0g MS)
90/10	3,6	0,4
80/20	3,2	0,8
70/30	2,8	1,2
60/40	2,4	1,6
50/50	2,0	2,0
40/60	1,6	2,4
30/70	1,2	2,8
20/80	0,8	3,2
10/90	0,4	3,6

A fim de melhorar a homogeneidade da distribuição das partículas do polímero e amido antes da prensagem, cada uma destas misturas foi pesada, acondicionada em um saquinho plástico e agitada durante 1 min, antes de cada experimento. Cada uma das proporções citadas na tabela 3.3 foi prensada cinco vezes, com o objetivo de aumentar a homogeneidade do produto final.

3.1.1.2 – Procedimento para obtenção das blendas

Após a preparação das blendas citadas na tabela 3.3, cada mistura foi termoprensada em uma prensa hidráulica comercial, com sistema de controle de temperatura e pressão, ICO Comercial S.A. - Ferramentas e Equipamentos, Joinville – SC, a uma temperatura 140 °C, aplicando-se uma pressão igual a 2613 – 3267 kPa (referente a 8,0 - 10,0 toneladas no equipamento de termoprensagem) e durante 4 min, para que as amostras permanecessem sob a pressão da chapa de aquecimento da termoprensa. Decorridos os 4 min, as placas de alumínio foram retiradas e a blenda formada foi colocada à temperatura ambiente para

secagem. Após esta etapa, repetiu-se mais 4 vezes este procedimento com a mesma blenda para garantir uma maior homogeneidade da mistura formada após as 5 vezes termoprensadas.

Para que as blendas prensadas não aderissem às placas de alumínio, cada uma das misturas foi colocada entre duas transparências (acetato celulose), sendo este conjunto colocado entre as placas de alumínio (dimensões de 15,0 x 20,0 cm). Um fio de náilon de espessura 0,80 mm foi colocado para controle da espessura do filme obtido na termoprensagem.

Na figura 3.2 são ilustradas as etapas de preparação das blendas de LDPE/amido de mandioca, desde a pesagem das amostras, constituindo as misturas, até a formação do filme.

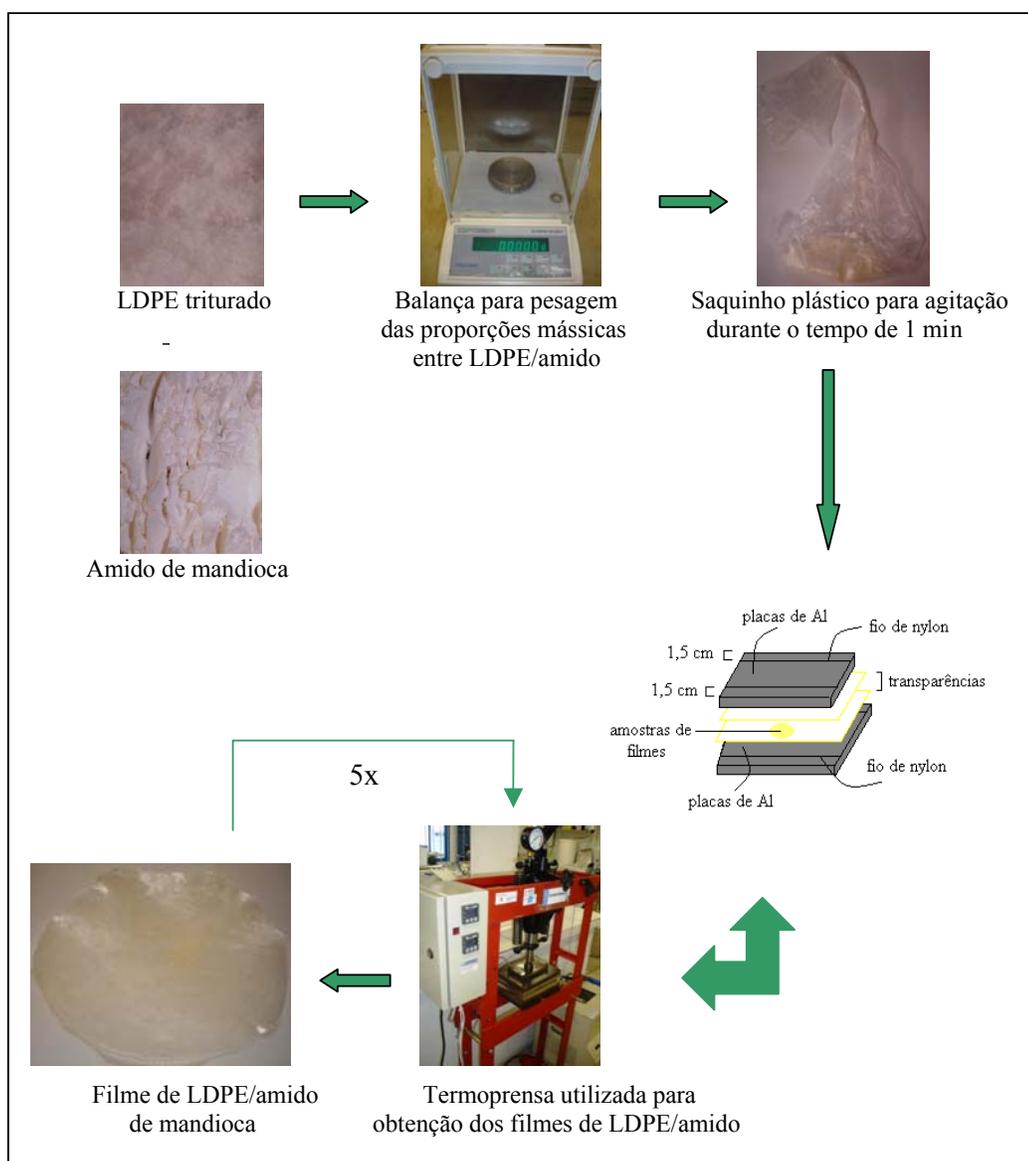


Figura 3.2 – Procedimento e obtenção dos filmes de LDPE/amido de mandioca e PE-g-MAH/amido de mandioca, nas proporções mássicas de 10/90, 20/80, 30/70, 40/60, 50/50, 60/40, 70/30, 80/20, 90/10 e 100/0, obtidos por termoprensagem.

3.1.2 – Blendas de polietileno de baixa densidade (LDPE) e amido de mandioca, com adição de plastificante, obtidos por termoprensagem

3.1.2.1 – Materiais

O glicerol (ou 1,2,3 propanotriol) com massa molar e fórmula molecular igual a 92 g.mol⁻¹ e C₃H₈O₃, respectivamente, foi obtido pela CAQ – Casa da Química. O mesmo é irritante para os olhos, sendo que é necessário mantê-lo hermeticamente fechado, em local seco, ao abrigo das intempéries, distante de materiais oxidantes, CAS [56-81-5]. A tabela 3.4 apresenta as especificações do glicerol utilizado neste trabalho.

Tabela 3.4 – Especificações contidas em 1L de glicerol.

Cor (APHA)	Máximo 10
Dosagem	Mínimo 99,5%
Metais Pesados (como Pb)	Máximo 0,0002%
Neutralidade	Passa teste
Resíduos após Ignição	Máximo 0,005%
Substâncias Redutoras a Prata	Passa teste
Substâncias escurecidas por H₂SO₄	Passa teste
Sulfato (SO₄)	Máximo 0,001%

3.1.2.2 – Procedimento de preparação das blendas

As blendas de LDPE/amido de mandioca foram preparadas como descrito no item 3.1.1.2, incluindo neste caso a adição de glicerol, um plastificante.

3.1.2.2.1 - Cálculo da percentagem de umidade no amido de mandioca

Este experimento foi realizado no laboratório PROFI – EQA - UFSC, sendo feito em triplicata. Inicialmente, foram pesados 5,0 g de amido de mandioca e em seguida transferido para uma placa de vidro. Esta placa foi colocada em uma estufa de secagem durante 24 h a temperatura de 105 °C. Desta maneira, os resultados da percentagem de umidade, expresso em termos de umidade de base seca (Ubs) e umidade de base úmida (Ubu) são apresentados na tabela 3.5, determinados com amostras representativas a partir deste procedimento.

Tabela 3.5 – Valores obtidos em gramas para o cálculo da percentagem de umidade no amido de mandioca, marca Molinari.

mp (g)	Ubs (g _w /g _{ss})	Ubu (g _w /g)	
48,154	0,121	0,108	
30,643	0,126	0,112	
31,542	0,128	0,113	
	0,125	0,111	Média
	0,004	0,003	Desvio Padrão

onde mp corresponde a massa da placa utilizada nesta análise.

Com base na tabela 3.5, tem-se que o teor de umidade no amido de mandioca, marca Molinari, é 12,5% e 11,1% em base seca e úmida, respectivamente.

A fim de preparar a mistura de amido de mandioca e glicerol, foi calculado inicialmente o quanto de glicerol que deveria ser adicionado ao amido de mandioca úmido, em uma massa total de 100 g. Este cálculo foi baseado na adição de 30% de glicerol. Considerando que o amido de mandioca possui 12,5 g de água, 87,5 g são de amido seco, cuja relação com a massa total da mistura e com a quantidade de glicerol obtém-se uma massa de $26,25 \text{ m}_{\text{glicerol}}/\text{m}_{\text{material seco}}$. Portanto, a mistura foi realizada com adição de 100 g de amido de mandioca úmido e 26,25 g de glicerol.

3.1.2.3 – Procedimento de obtenção das blendas

As blendas foram preparadas como descrito no item 3.1.1.2. A diferença nesta etapa é a presença de glicerol, o que torna esta mistura composta por três substâncias diferentes, amido de mandioca/polímero (LDPE)/plastificante.

3.1.3 – Blendas de polietileno enxertado com anidrido maleico (PE-g-MAH) e amido de mandioca, através da termoprensagem

3.1.3.1 – Materiais

O polietileno enxertado com anidrido maleico (PE-g-MAH) foi comprado da empresa Aldrich. O ponto de fusão do polietileno com enxerto é 105 °C e sua densidade é 0,91 g.cm⁻³. É um produto irritante para os olhos, vias respiratórias e pele, sendo necessários alguns

cuidados ao manusear o mesmo. Os grupos funcionais enxertados na cadeia principal do polietileno favorecem interações com o amido de mandioca, o que torna viável a mistura destes dois componentes. Nesta etapa foi necessária a utilização do estearato de magnésio, sendo que o mesmo foi colocado nas transparências, quantidades mínimas, com a finalidade de evitar a aderência do filme à transparência.

3.1.3.2 – Procedimento de preparação das blendas

As blendas foram preparadas como descrito no item 3.1.1.2.

3.1.3.3. – Procedimento de obtenção das blendas

A prensagem foi realizada na mesma termoprensa utilizada no item 3.1.1.2, porém a uma temperatura de 105 °C, pois o polietileno enxertado com anidrido maleico é menos viscoso que o polietileno de baixa densidade, quando submetido ao aquecimento, intervalo de pressão 0,0 – 653 kPa (referente a 0,0 - 2,0 toneladas no equipamento de termoprensagem), durante um tempo de 4 min.

3.1.4 – Termoprensagem para obtenção de blendas de polietileno enxertado com anidrido maleico (PE-g-MAH) e amido de mandioca, com adição de plastificante

3.1.4.1 – Procedimento de preparação das blendas

As blendas foram preparadas como descrito no item 3.1.2.2, seguindo o mesmo procedimento dos cálculos que envolveram a adição de glicerol.

3.1.4.2 – Procedimento de obtenção das blendas

As blendas foram preparadas como descrito no item 3.1.2.3.

3.1.5 – Blendas de polietileno de baixa densidade (LDPE) e amido de mandioca, através da extrusão

3.1.5.1 – Procedimento de preparação das blendas

O procedimento empregado para a preparação das blendas foi semelhante ao procedimento utilizado na termoprensagem. A extrusão das blendas, preparadas com diferentes percentagens de polietileno de baixa densidade e amido de mandioca, foi avaliada com o intuito de determinar as composições para formar filme com especificações e características desejadas. Entretanto, apenas as razões mássicas que forneceram bons resultados no equipamento de termoprensagem, ou seja, nos testes iniciais já comentados anteriormente, é que foram testadas na extrusora. A massa total foi de 8,0 g para todas as misturas preparadas nesta etapa de extrusão. A maior quantidade de massa, utilizada neste caso, é justificada pelo uso do próprio equipamento, onde a alimentação de matéria-prima requerida para a obtenção do filme em forma de bastonetes é elevada, opostamente a termoprensagem. Na tabela 3.6 apresentam-se as proporções mássicas utilizadas na preparação e obtenção das blendas de LDPE/amido de mandioca. Estes experimentos foram realizados no laboratório POLIMAT-QMC-UFSC.

Tabela 3.6 – Proporções mássicas de LDPE/amido de mandioca, utilizadas na extrusora, para 8,0 g de material seco (MS).

Proporção material seco LDPE/amido mandioca (8,0 g)	Concentração de LDPE (m/8,0g MS)	Concentração de amido mandioca (m/8,0g MS)
90/10	7,2	0,8
80/20	6,4	1,6
70/30	5,6	2,4
60/40	4,8	3,2
50/50	4,0	4,0

Os saquinhos plásticos também foram empregados neste método, sendo que a agitação dos mesmos durante 1 min antes da extrusão de cada mistura foi realizada, aumentando assim o contato das partículas envolvidas nesta etapa. Novamente as misturas de polímero/amido de mandioca foram processadas e realizou-se cinco ciclos de extrusão, para cada proporção citada na tabela 3.6, com o objetivo de garantir a homogeneidade do produto final.

3.1.5.2 – Procedimento de obtenção das blendas

As blendas foram preparadas através de mistura mecânica, utilizando uma extrusora monorosca – CSI – *Custom Scientific Instruments, Inc. Subsidiary of Atlas Electric Devides Co* – com relação comprimento/diâmetro igual a 4 e com duas zonas de aquecimento. A temperatura utilizada foi de 140 °C, em ambos os sensores de temperatura, com velocidade de 30 rpm, durante aproximadamente 30 min em cada passagem ou até que cessasse a saída de material do equipamento. A cada etapa da extrusão, ou seja, a cada passagem de uma das misturas, o material foi recolhido em uma placa de vidro para ser novamente extrudado, até que se completassem os cinco ciclos na extrusora. O equipamento foi limpo a cada mistura, isto é, para as cinco vezes de cada blenda preparada, evitando desta forma a contaminação com as misturas anteriores. Na figura 3.3 apresenta-se uma ilustração da preparação das misturas de LDPE/amido de mandioca. Foram realizadas fotografias com a câmara digital em todas as passagens (5x) de cada mistura pela extrusora, a fim de possíveis comparações entre as mesmas, tanto na coloração quanto na presença de impurezas dos materiais preparados.

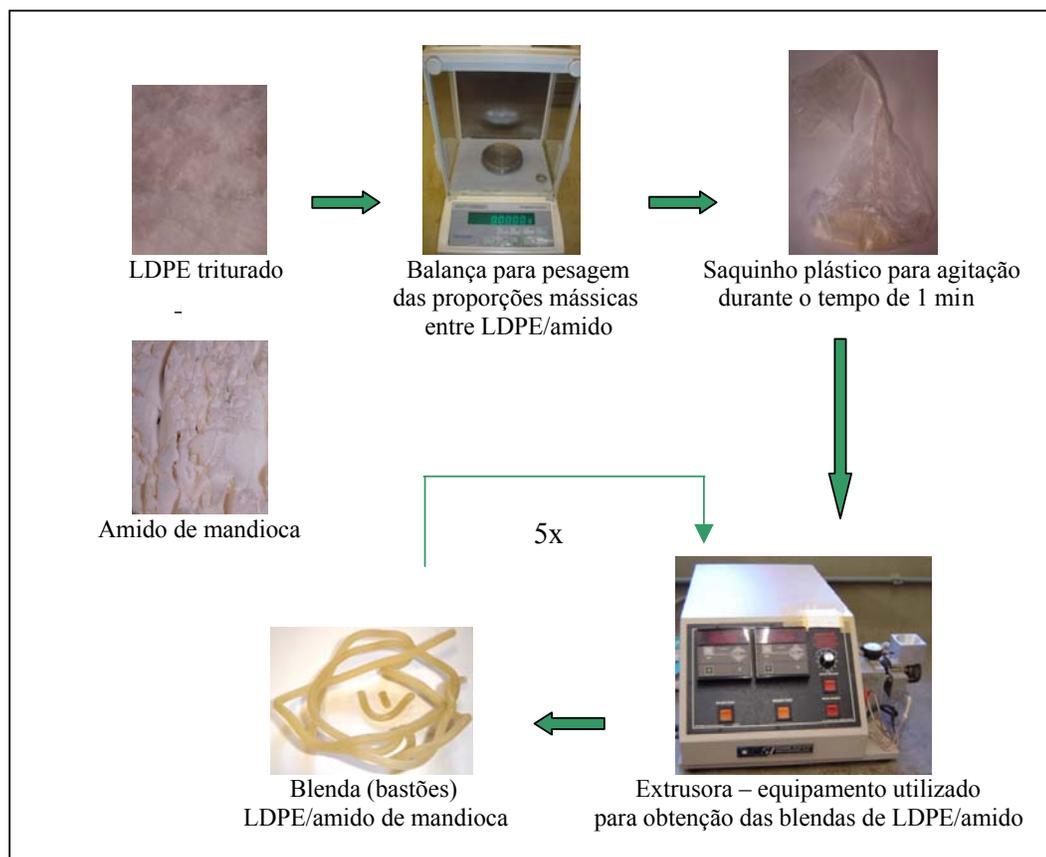


Figura 3.3 – Procedimento utilizado na obtenção das blendas de LDPE/amido de mandioca através da extrusora, com as proporções mássicas de 50/50, 60/40, 70/30, 80/20, 90/10 e 100/0.

Em uma extrusora, grânulos de polímero alimentam um extrusor em forma de parafuso, onde eles são compactados, forçados a se mover para frente, aquecidos e misturados. O polímero fundido é forçado através de uma matriz (bocal) e o material continuamente extrudado, na forma de filamentos, tiras, tubos, chapas ou outras formas de seção, é resfriado e solidificado (ALFREY e GURNEE, 1971).

3.1.6 – Blendas de polietileno de baixa densidade (LDPE) e amido de mandioca, com adição de glicerol, por meio da extrusão

3.1.6.1 – Procedimento de preparação das blendas

O preparo das blendas com a adição do plastificante foi similar ao método empregado no item 3.1.5.1, incluindo os cálculos das quantidades de amido de mandioca e glicerol que foram discutidos no item 3.1.2.2.1.

3.1.6.2 – Procedimento de obtenção das blendas

As blendas de LDPE/amido de mandioca/glicerol foram preparadas como descrito no item 3.1.5.2.

3.1.7 – Blendas de polietileno enxertado com anidrido maleico (PE-g-MAH) e amido de mandioca, através da extrusão

3.1.7.1 – Procedimento de preparação das blendas

As blendas com diferentes proporções mássicas de polímero/amido de mandioca foram preparadas semelhantes à metodologia empregada no item 3.1.5.1, com a utilização do polímero com enxertos nas referidas misturas.

3.1.7.2 – Procedimento de obtenção das blendas

A mistura de PE-g-MAH/amido de mandioca foi preparada como descrito no item 3.1.5.2. O PE-g-MAH é um polímero que possui uma maior facilidade para fluir através da

matriz da extrusora, sendo que a temperatura utilizada nos dois sensores de aquecimento, para este caso, foi 105 °C. Desta forma, este polímero também possui uma maior velocidade com relação à saída da extrusora e menor ponto de fusão, cujos fatores estiveram relacionados com a diminuição da temperatura nos dois sensores do equipamento durante a obtenção das blendas, quando comparado ao LDPE. Entretanto, este polímero não formou bastonetes ao fluir da matriz da extrusora. Foi utilizado um apoio (espécie de espátula) para a obtenção das misturas com o PE-g-MAH, uma vez que o produto obtido não possuía características de um material sólido, ao fluir através da extrusora. Porém, em contato com o ambiente resfriava-se e tornava-se sólido, facilitando sua termoprensagem após as etapas de extrusão.

3.1.8 – Blendas de polietileno enxertado com anidrido maleico (PE-g-MAH) e amido de mandioca, com adição de glicerol, através da extrusão

3.1.8.1 – Procedimento de preparação das blendas

O preparo das blendas com a adição de glicerol foi similar ao método empregado no item 3.1.7.1, incluindo os cálculos das quantidades de amido de mandioca e glicerol que foram discutidos no item 3.1.2.2.1, formando as misturas de PE-g-MAH/amido de mandioca/glicerol.

3.1.8.2 – Procedimento de obtenção das blendas

As blendas de PE-g-MAH/amido de mandioca/glicerol foram preparadas segundo o item 3.1.7.2.

3.1.9 – Procedimento para obtenção das blendas

De acordo com os procedimentos citados anteriormente e com os materiais obtidos a partir das blendas formadas, foi selecionado um procedimento geral para obtenção das misturas, com as diferentes proporções mássicas, tanto para as blendas de LDPE/amido de mandioca, como também para as blendas com polietileno enxertado com anidrido maleico. Este procedimento consiste na passagem pela extrusora, 5 vezes e posterior prensagem destes materiais, 1 vez, visto que somente a termoprensagem não nos fornece blendas com boas

características de filme para aplicações de interesse, como a embalagem de alimentos. Na verdade, é uma junção dos procedimentos citados nos itens anteriores.

3.2 – Preparação dos corpos-de-prova e análise dos filmes

A partir das blendas preparadas, LDPE/amido de mandioca, LDPE/amido de mandioca/glicerol, PE-g-MAH/amido de mandioca e PE-g-MAH/amido de mandioca/glicerol, por meio dos dois procedimentos citados, extrusão e termoprensagem, foram obtidos corpos-de-prova para os ensaios utilizados para a caracterização destes materiais, o qual envolveu principalmente as blendas de LDPE/amido de mandioca. Foi escolhido trabalhar especificamente com esta blenda a partir das características visuais e físicas dos filmes obtidos. Os ensaios incluíram testes de tração, análise térmica, permeabilidade ao vapor de água, solubilidade em água, intumescimento em água, microscopia eletrônica de varredura, isotermas de sorção de umidade e testes de biodegradação.

A espessura média de cada filme foi medida em quatro pontos distintos tomados aleatoriamente em cada corpo-de-prova, com micrômetro digital da marca Mitutoyo, modelo Digimatic, com precisão de $\pm 0,001$ mm. As dimensões dos corpos-de-prova foram 2,5 x 10,0 cm para os ensaios de tensão-deformação e degradação no solo foi de 5,0 x 5,0 cm.

Dentre as análises realizadas para a caracterização das blendas preparadas, pode-se citar as análises microscópicas - Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Análise Termogravimétrica (TGA) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e as análises macroscópicas – Propriedades Mecânicas (tensão-deformação), Intumescimento e Solubilidade em Água, Isotermas de Sorção de Umidade e Permeabilidade ao Vapor de Água. Também foi realizado o teste de biodegradação das blendas preparadas de LDPE/amido de mandioca e PE-g-MAH/amido de mandioca.

3.3 – Propriedades Mecânicas dos filmes (Ensaio de tensão-deformação)

Os ensaios de tração-deformação têm como objetivo determinar muitas das propriedades mecânicas dos materiais, como módulo de elasticidade, tensão máxima, deformação específica, tensão de escoamento, entre outros. As propriedades de tração são básicas para materiais plásticos, pois estas estão relacionadas com a resistência de um material polimérico em se deformar, alongar ou mesmo se romper quando submetido a uma

força de tração. Essas características são avaliadas por uma carga aplicada ao material por unidade de área, no momento da ruptura.

Os corpos-de-prova utilizados nos ensaios de tensão-deformação foram acondicionados em umidade relativa de 58% (dessecador com solução saturada de brometo de sódio) a temperatura de 25 °C, durante três dias. A figura 3.4 apresenta um esquema empregado na determinação dos testes mecânicos, realizados no laboratório PROFI – EQA - UFSC. O equipamento de ensaios mecânicos utilizado nestes testes de tensão-deformação foi o Analisador de Texture, modelo TA-XT2i – *Texture Analyser*. Um microcomputador acoplado ao sistema foi utilizado para gravar as curvas de tensão-deformação com o auxílio de um programa desenvolvido pelo próprio fabricante do equipamento.

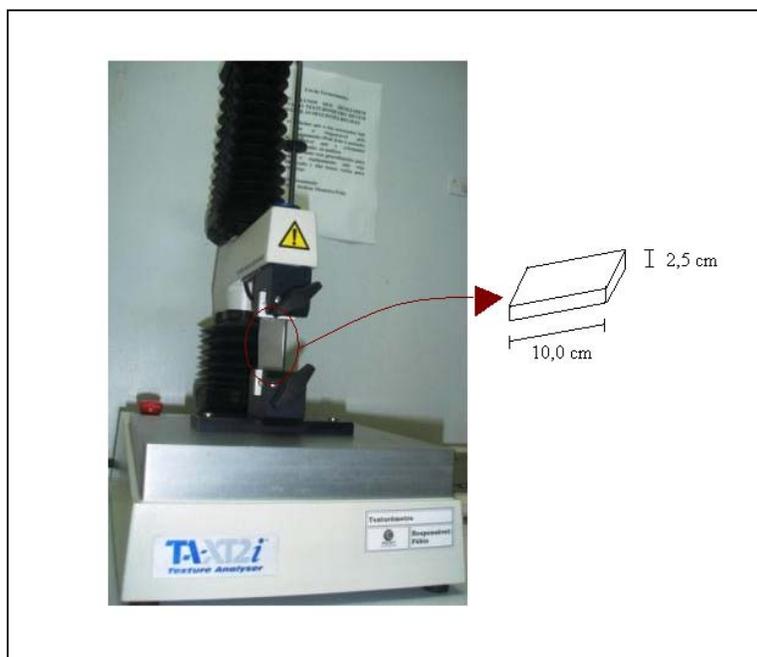


Figura 3.4 – Texturômetro utilizado nas análises mecânicas dos filmes obtidos por extrusão (5x) seguidos de termoprensagem (1x), incluindo a dimensão dos corpos-de-prova.

Os ensaios foram realizados no equipamento citado na figura 3.4, na temperatura ambiente, com velocidade constante de 20 mm.min⁻¹ e uma célula de carga igual a 25 kgf. As medidas foram realizadas segundo a norma ASTM D882-95a (*Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting*) que compreende a determinação de propriedades de tensão ou tração de plásticos em forma de folhas delgadas, incluindo os filmes. Os resultados obtidos correspondem a uma média no ensaio de 5 corpos-de-prova para cada composição, ou seja, 50/50, 60/40, 70/30, 80/20 e 90/10 m/m para as blendas de LDPE/amido

de mandioca, PE-g-MAH/amido de mandioca, incluindo a adição de glicerol.

Neste trabalho, foram investigados a tensão máxima na ruptura, o módulo de elasticidade e o alongamento apresentado pelos filmes em questão.

3.4 – Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A técnica de calorimetria diferencial de varredura é utilizada para determinar as temperaturas de transições (T_f – temperatura de fusão, T_c – temperatura de cristalização e T_g – temperatura de transição vítrea) e o fluxo de calor associado do material (reações, transições dependentes da temperatura, como as medidas quantitativas C_p – calor específico, ΔH_f – calor de fusão, ΔH_c – calor de cristalização e ΔH_r – calor de reação), bem como a miscibilidade de blendas e a cristalinidade (LUCAS *et al.* 2001).

Foi utilizado um calorímetro diferencial de varredura, modelo DSC-50, marca SHIMADZU, com painéis de alumínio, a partir da temperatura ambiente até 150 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, sob fluxo de nitrogênio de 50 mL.min⁻¹. As análises foram realizadas no laboratório POLIMAT – QMC - UFSC. A figura 3.5 apresenta o equipamento utilizado e sua respectiva curva de análise térmica diferencial.

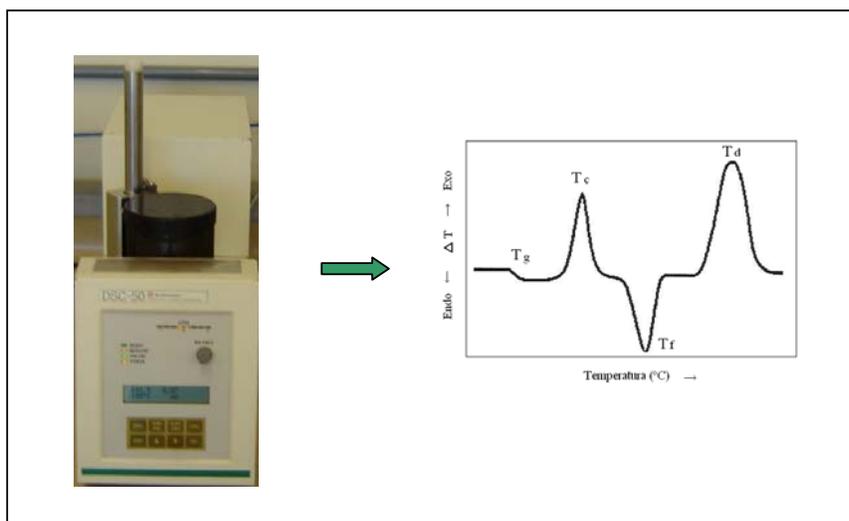


Figura 3.5 – Equipamento DSC-50, SHIMADZU e curva típica de uma análise térmica diferencial, enfatizando as temperaturas de transições, tais como T_g (transição vítrea), T_c (cristalização), T_f (fusão) e T_d (decomposição).

3.5 – Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica é definida como um processo contínuo que envolve a medida de variação de massa de uma amostra em função da temperatura (varredura de temperatura), ou do tempo a uma temperatura constante (modo isotérmico). A amostra pode ser aquecida ou resfriada, a uma velocidade selecionada, ou pode ser mantida a uma temperatura fixa, sendo que o modo mais comum de operação na análise de sistemas poliméricos é o programa de aquecimento, a velocidades na faixa de 5 a 10 °C.min⁻¹. A curva da análise, em geral, é mostrada sob a forma de um gráfico cuja abcissa contém os registros de temperatura (ou do tempo) e a ordenada, o percentual em massa perdido ou ganho. Isto se justifica pelo fato de que o material ao sofrer degradação, perde massa, sob a forma de produtos voláteis e o sensor vai registrando essa perda de massa (LUCAS *et al.* 2001).

Em contrapartida, se existirem variações nas condições de análise, as curvas de TG podem apresentar resultados que não serão reprodutíveis. Entre os fatores que podem afetar as curvas de degradação térmica podemos citar àqueles relativos a: amostra (afetada pela massa, volume e forma física da amostra), atmosfera da câmara (tipo, natureza e pressão do gás, tanto o de arraste como aquele ao redor da amostra) e condições operacionais (velocidade de variação da temperatura, aquecimento ou resfriamento, tamanho e geometria do cadinho) e finalmente o posicionamento do sensor e termopar, produzem efeitos que têm influência no processo ou detecção da decomposição dos materiais (LUCAS *et al.* 2001).

As curvas termogravimétricas foram obtidas em um analisador da SHIMADZU, modelo TGA 50, sob fluxo de nitrogênio com vazão de 50 mL.min⁻¹. Todas as amostras foram aquecidas em intervalo de temperatura de 25 °C até 650 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. Esta análise foi realizada no laboratório POLIMAT-QMC-UFSC. A figura 3.6 apresenta o equipamento utilizado nesta análise e uma curva ilustrativa de decomposição térmica de um material.

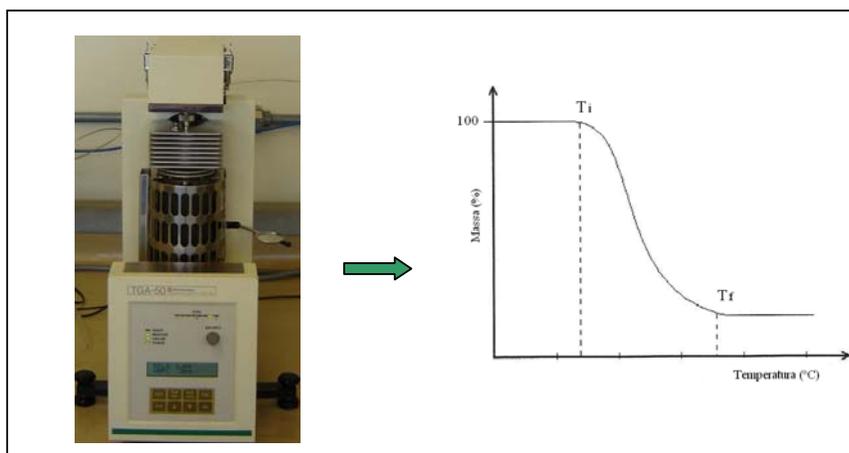


Figura 3.6 – Equipamento TGA 50, SHIMADZU e curva de decomposição térmica de um material, enfatizando as temperaturas inicial e final obtidas desta análise.

3.6 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é utilizada para estudar a microestrutura de materiais, podendo-se observar a presença de domínios e adesão entre fases de blendas poliméricas.

As microscopias das amostras foram realizadas no Instituto de Química da Unicamp, em Campinas, em um Microscópio JEOL JSM 5610LV com fonte termiônica de tungstênio. A voltagem de operação está indicada na própria imagem microscópica, ou seja, em cada uma das fotos apresentadas em resultados e discussão. As amostras foram montadas em suportes metálicos utilizando fita dupla-face de carbono e revestidas com uma fina camada de ouro-paládio em um equipamento Bal-Tec MD 020. Esta análise foi utilizada e tornou-se necessária em função de avaliarmos a influência do amido de mandioca na matriz polimérica do polietileno de baixa densidade, ou seja, na microestrutura dos filmes.

3.7 – Solubilidade (TS) e Intumescimento (SW) em água

A permeabilidade de um filme ao vapor de água depende dos valores do coeficiente de difusão da água através do filme e do coeficiente de solubilidade da água no filme. O coeficiente de difusão está relacionado com mobilidade molecular através da matriz polimérica e depende do tamanho e da estrutura da molécula. O coeficiente de solubilidade informa sobre o comportamento da molécula permeante com relação à superfície da matriz

polimérica. Assim, a permeabilidade é o resultado dos efeitos combinados da difusão e solubilidade (MILLER e KROCHTA, 1997; Larotonda *et al*, 2005).

A solubilidade em água e o intumescimento pelo contato direto com a água líquida são propriedades relevantes dos filmes biodegradáveis, uma vez que para várias aplicações é necessário conhecer a resistência e o comportamento do material à água. O procedimento utilizado para a determinação da solubilidade total em água das amostras referentes às blends de LDPE/amido de mandioca, respectivamente nas proporções mássicas 50/50, 70/30 e 90/10 m/m foi adotada como descrita por LEE *et al*. 2004, com modificação no valor da temperatura utilizada na secagem.

Primeiramente, três amostras de filmes com 6 cm² foram pesadas, com variação de 0,139 – 0,153 g e 0,175 – 0,280 mm de espessura (50/50), 0,117 – 0,147 g e 0,167 – 0,243 mm de espessura (70/30), 0,085 – 0,109 g e 0,183 – 0,217 mm de espessura (90/10), transferidas para três vidros de relógio e secadas a temperatura de 70 °C por 48 h em uma estufa com circulação e renovação de ar, modelo TE – 394/2, marca TECNAL, com controle de temperatura. Este procedimento fez-se necessário para a determinação da massa inicial de sólidos de cada uma das amostras. Em seguida, as amostras foram imersas em 30 mL de água destilada, em erlenmeyers de 125 mL e colocadas em um agitador mecânico, marca TECNAL – Incubadora Refrigerada com Agitação, modelo TE – 421 (ajuste do limite de superaquecimento, temperatura e rpm), a 25 °C sob agitação a uma velocidade de 150 rpm. Após 24 h de agitação, as amostras foram removidas e secadas novamente a temperatura de 70 °C por mais 48 h.

A solubilidade em água ($m_{\text{amostra}}/m_{\text{totais}}$) foi definida como a quantidade de sólidos solúveis em relação à quantidade inicial de sólidos secos, de acordo com a equação 3.1. O conteúdo de sólidos foi então determinado, sendo que cada determinação foi realizada em triplicata.

Os ensaios de solubilidade em água e intumescimento foram realizados no Laboratório de Propriedades Físicas dos Alimentos – PROFI – do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC.

$$TS = \frac{\text{massa de sólidos solubilizados}}{\text{massa de sólidos totais}} \quad (3.1)$$

O procedimento adotado para a determinação dos valores de intumescimento das blendas de LDPE/amido de mandioca, foi de acordo com LEE *et al.* 2004, sendo que a análise foi feita em triplicata. As amostras de filmes (6 cm²) foram pesadas, imersas em erlenmeyers de 125 mL, contendo 75 mL de água destilada e acondicionadas em estufa com circulação e renovação de ar durante 6 h a 25 °C. Após este procedimento, as amostras de filmes foram removidas da água e um papel filtro (marca Qualy, diâmetro de 12,5 cm e espessura igual a 205 µm) foi utilizado para remover o excesso de água da superfície dos filmes, durante 1 min. Cada corpo-de-prova foi colocado entre duas folhas de papel filtro e pesado novamente para calcular a quantidade de água que cada filme absorveu durante as 6 h de análise. Desta forma, o intumescimento foi determinado como a quantidade de massa (água) ganha pela amostra em relação à massa inicial de sólidos secos, de acordo com a equação 3.2:

$$SW = \frac{\text{massa de água}}{\text{massa de sólidos iniciais}} \quad (3.2)$$

3.8 – Isotermas de Sorção de umidade

A afinidade existente entre a água e os outros componentes de um produto define sua higroscopicidade, que é marcante nos produtos e torna-se uma característica fundamental a influenciar os processos de manuseio, estocagem e consumo de materiais biológicos (TEXEIRA NETO e QUAST, 1993). A isoterma de sorção de umidade é uma curva que descreve a relação de equilíbrio de uma quantidade de água sorvida por um material em estudo e a pressão de vapor de água (ou umidade relativa), a uma dada temperatura (PARK *et al.* 2001).

O procedimento utilizado para a obtenção das isotermas é clássica e está demonstrada na figura 3.7. Massas pré-definidas de amostras (0,5 – 0,6 g), referentes às blendas de LDPE/amido de mandioca, foram colocadas em dessecadores com diferentes umidades relativas do ar (obtidas com diferentes soluções salinas saturadas). Essas soluções salinas apresentaram umidade relativa no intervalo de 7-90%, como apresentado na tabela 3.7. Os dessecadores com as amostras foram colocados em estufa à temperatura constante (25 °C), até que o equilíbrio termodinâmico fosse alcançado (aproximadamente 20 dias). As umidades das amostras foram determinadas e relacionadas com as respectivas umidades relativas do ar nos

diferentes dessecadores. Esta análise foi realizada em duplicata, no laboratório PROFÍ – EQA – UFSC.

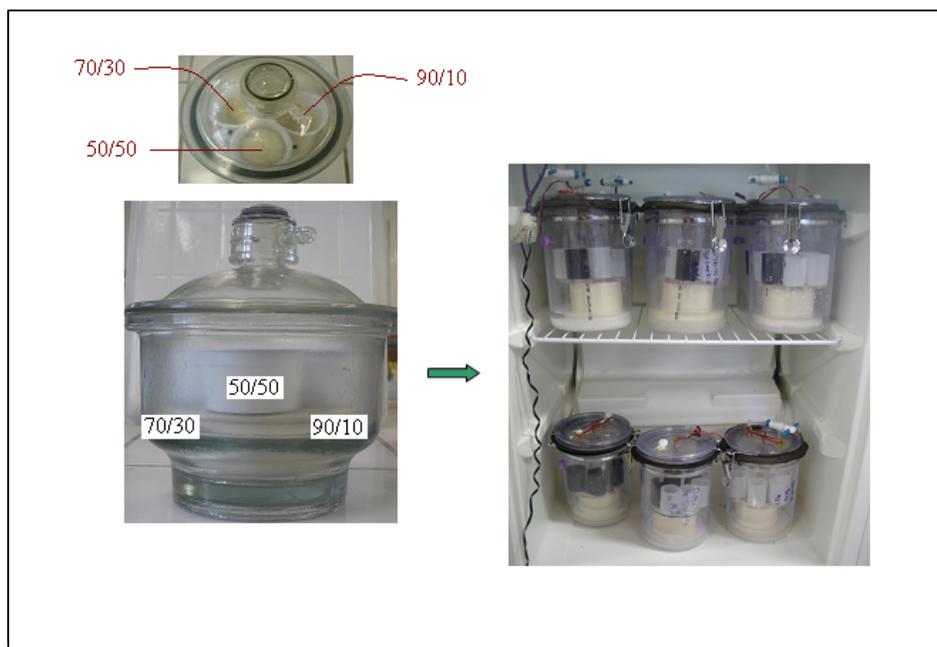


Figura 3.7 – Procedimento utilizado na análise das isotermas de sorção, com as amostras de 50/50, 70/30 e 90/10 de LDPE/amido de mandioca, desde a secagem dos filmes em pentóxido, durante 20 dias, até o acondicionamento dos mesmos nas várias umidades relativas diferentes.

Tabela 3.7 – Umidades relativas obtidas através de soluções salinas saturadas a 25 °C.

Soluções Salinas	UR (%) 25 °C
Hidróxido de sódio (NaOH)	7
Cloreto de Magnésio (MgCl ₂)	33
Carbonato de potássio (K ₂ CO ₃)	43
Nitrato de magnésio [Mg(NO ₃) ₂]	53
Nitrito de sódio (NaNO ₂)	64
Cloreto de sódio (NaCl)	75
Sulfato de amônia [(NH ₃) ₂ SO ₄]	81
Cloreto de potássio (KCl)	84
Cloreto de bário (BaCl ₂)	90

Fonte: ROCKLAND, 1960

O modelo de Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB), equação 3.3, foi utilizado para representar matematicamente os dados experimentais das isotermas de sorção de umidade. Os parâmetros do modelo foram determinados utilizando um programa de análise estatística desenvolvido no laboratório PROFÍ.

$$W = \frac{W_m \cdot (C \cdot k \cdot a_w)}{(1 - k \cdot a_w)(1 - k \cdot a_w + C \cdot k \cdot a_w)} \quad (3.3)$$

onde a_w = atividade de água (UR/100); W = conteúdo de umidade no equilíbrio em base seca; W_m = conteúdo de umidade de equilíbrio em base seca relativo a umidade da monocamada; C = constante de Guggenheim relativo ao calor de sorção na primeira camada; k = constante relacionada ao calor de sorção total das multicamadas.

3.9 – Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA)

O coeficiente de permeabilidade ao vapor de água é definido como a transferência do vapor permeante através de um material (KESTER e FENNEMA, 1986). Uma das formas de se avaliar a taxa de permeabilidade ao vapor de água de materiais poliméricos é através do método gravimétrico, o qual é baseado no aumento de peso de um material higroscópico colocado no interior de uma cápsula impermeável e isolado do meio ambiente pelo corpo-de-prova flexível cuja permeabilidade se deseja determinar. A cápsula é colocada em um ambiente com umidade relativa e temperaturas constantes e o ganho de massa da cápsula ao longo do tempo é usado para calcular a taxa de permeabilidade do vapor de água através do material (ASTM E96-00^{e1}, 2000; ISO 2528, 1995).

O procedimento utilizado para a determinação da permeabilidade conduz a passagem de vapor de água através do filme, o qual produz um aumento de massa que é expresso em gramas de água por metro quadrado do corpo-de-prova, por unidade de tempo, que se convencionou denominar de “Taxa de Permeabilidade ao Vapor de Água - TPVA – [m_{água}/(m².dia)]”, de acordo com a equação 3.4 a seguir:

$$TPVA = \frac{G}{t \cdot A} \quad (3.4)$$

onde G/t representa o coeficiente angular da reta obtida por regressão linear do gráfico de ganho de massa (g) versus tempo de acondicionamento (h) e A é a área de permeação de cada corpo-de-prova.

A permeabilidade (P) pode ser determinada a partir da taxa de permeabilidade ao vapor de água, conforme a equação 3.5:

$$P = \frac{TPVA \cdot e}{(\Delta p)} \quad (3.5)$$

onde e é a espessura do corpo-de-prova e Δp é a diferença de pressão de vapor entre o ambiente contendo carbonato de cálcio e o ambiente com solução saturada de cloreto de sódio (NaCl), 75% de umidade relativa e a respectiva pressão de vapor de 2,4 kPa a 25 °C (SEBIO, 2003).

A partir dos valores obtidos por meio das pesagens durante o experimento pode-se estabelecer um gráfico de ganho de massa (g) versus tempo de acondicionamento (h) como ilustrado na figura 3.8. A parte da curva que se ajusta a uma reta por regressão linear de equação $Y = bx + a$ está associada a um estado estacionário de transferência de vapor de água através do material em análise onde G/t representa o coeficiente angular desta reta.

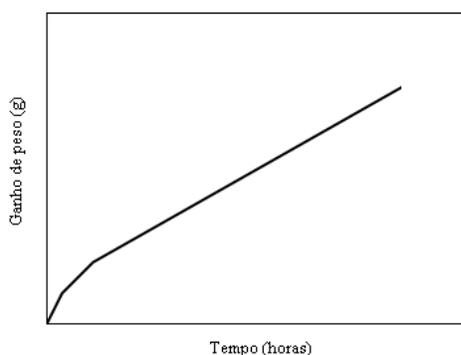


Figura 3.8 – Estado estacionário de transferência de vapor de água por meio de um filme, através do gráfico ganho de massa em função do tempo (G/t).

A permeabilidade ao vapor de água foi determinada de acordo com a norma ASTM E96-80 (1980). Esta análise foi realizada em triplicata, com o auxílio de um dispositivo para medida de permeabilidade ao vapor de água e com as blendas 50/50, 70/30 e 90/10 m/m de LDPE/amido de mandioca. O procedimento utilizado na obtenção dos resultados desta análise encontra-se na figura 3.9. Primeiramente, as blendas foram cortadas em moldes circulares (discos de $0,005 \text{ m}^2$) e a espessura dos filmes foi medida com um micrômetro digital, sendo que o valor das espessuras utilizada no cálculo foi a média de cinco diferentes pontos em cada filme. Em seguida, as amostras foram colocadas em cápsulas pertencentes ao dispositivo, ou seja, células de difusão de alumínio, contendo uma colher de sal, carbonato de cálcio, previamente seco em estufa a temperatura de 105 °C durante 24 h e seladas no dispositivo com parafina e cera microcristalina. Essas células foram condicionadas em cubas herméticas contendo uma solução salina saturada de NaCl, (UR 75%), a 25 °C. Desta forma, a transferência de vapor de água através da área da amostra foi medida pelo ganho de massa da cápsula em função do tempo, durante cinco dias. O valor de permeabilidade ao vapor de água

foi então determinado pela equação 3.6, a seguir:

$$K^w = \frac{W \cdot \delta}{S \cdot p_s \cdot (a_{w1} - a_{w2})} \quad (3.6)$$

onde $W = G/t$ ($m_{\text{água}}/\text{dia}$), sendo que o mesmo foi calculado por regressão linear através dos dados de ganho de massa da célula de difusão com o tempo em estado estacionário; δ = espessura média dos filmes analisados de LDPE/amido de mandioca (mm); S = área de permeação ($0,005 \text{ m}^2$); p_s = pressão de saturação do vapor de água à temperatura do ensaio, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, (kPa); a_{w1} = umidade relativa dentro da cuba hermética; a_{w2} = umidade relativa dentro da célula de difusão.

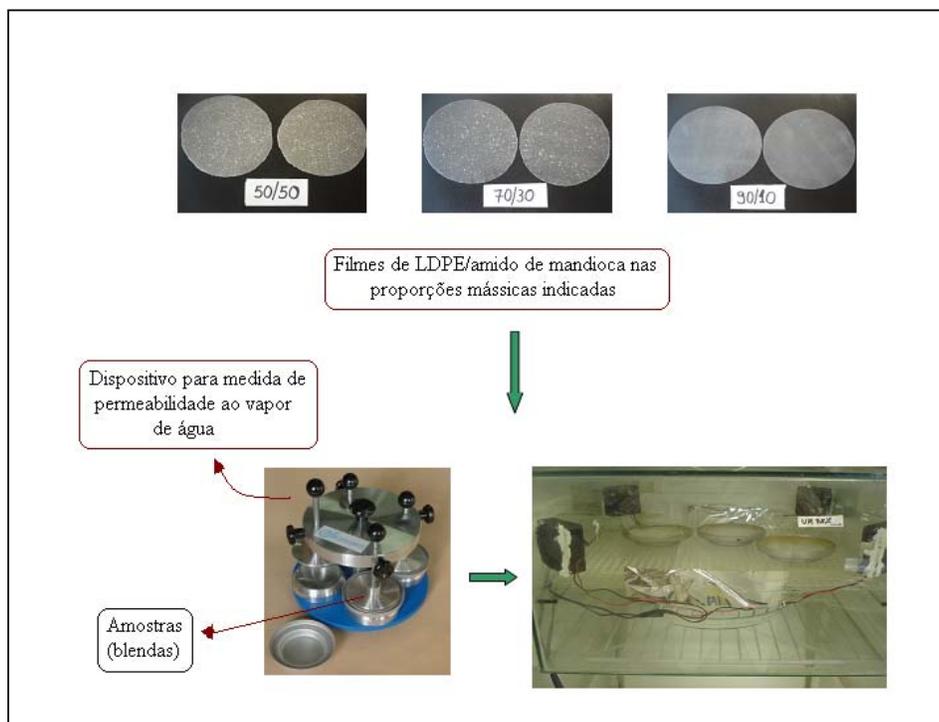


Figura 3.9 – Procedimento utilizado na obtenção dos valores da permeabilidade ao vapor de água, a partir das amostras de 50/50, 70/30 e 90/10 de LDPE/amido de mandioca, com dimensão de $0,005 \text{ m}^2$ para cada corpo-de-prova, obtidos por extrusão e termoprensagem.

3.10 – Testes de Biodegradação

A biodegradabilidade é a característica de algumas substâncias químicas poderem ser usadas como substratos por microrganismos, que as empregam para produzir energia por respiração celular e criar outras substâncias como aminoácidos, novos tecidos e novos organismos.

Esta análise foi realizada na engenharia ambiental da Universidade da Região de Joinvile – UNIVILLE. Amostras dos filmes foram cortadas em quadrados de 5,0 x 5,0 cm e medida a espessura de cada um dos corpos-de-prova em 4 pontos distintos escolhidos aleatoriamente em torno dos filmes. A espessura dos filmes de LDPE/amido de mandioca, 50/50, 70/30 e 90/10 m/m variaram entre 0,169 e 0,184 mm, 0,146 e 0,178 mm e 0,061 e 0,090 mm, respectivamente. De acordo com o protocolo estabelecido, este experimento foi realizado sob a regulamentação da norma ASTM G160-98, com condições experimentais especificadas, tais como: solo fértil, pH do solo entre 6,5 – 7,5, umidade entre 85 – 95%, temperatura 30 ± 2 °C e tempo de análise indeterminado. A figura 3.10 apresenta um pequeno esquema do acondicionamento dos corpos-de-prova, sendo que em cada um dos béqueres é colocado apenas um tipo de filme. Decorrido o tempo necessário para esta análise, as amostras são removidas do solo e então é tirado uma foto de cada um dos filmes, pois o resultado desta análise é visual, ou seja, é um teste qualitativo.



Figura 3.10 – Esquema do acondicionamento dos filmes nos ensaios de biodegradação, a partir das amostras de 50/50, 70/30 e 90/10 de LDPE/amido de mandioca, obtidos por extrusão e termoprensagem, com dimensões de 5,0 cm².

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos, numa primeira etapa, os resultados das diferentes blendas e proporções mássicas obtidas através do processo de termoprensagem (10/90 a 90/10) m/m e por extrusão (50/50 a 90/10) m/m, das seguintes blendas: LDPE/amido de mandioca, LDPE/amido de mandioca/glicerol, PE-g-MAH/amido de mandioca e PE-g-MAH/amido de mandioca/glicerol. Os ensaios de tensão-deformação foram realizados para os quatro tipos de blendas, ou seja, com o polímero sem enxertos (LDPE) e com a presença de enxertos (PE-g-MAH) e também para as misturas com a adição de plastificante. As análises posteriores foram específicas para a blenda de LDPE/amido de mandioca, obtidos pelo procedimento de extrusão seguido de termoprensagem, nas proporções 50/50 a 90/10 m/m. Esse direcionamento baseou-se nos resultados das análises mecânicas, visuais e de custo das diferentes blendas estudadas, que indicaram um estudo mais detalhado da blenda de LDPE-amido de mandioca.

Dando continuidade a este capítulo, são apresentados e discutidos os resultados relativos a caracterização da blenda LDPE/amido de mandioca e de seus componentes, através das análises de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Análise Termogravimétrica (TGA), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Solubilidade (TS) e Intumescimento (SW) em água, Isotermas de Sorção de Umidade, Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA) e Testes de Biodegradação.

4.1 – Ensaios Preliminares

Foram realizados diferentes ensaios para encontrar a melhor composição e método para o desenvolvimento das blendas a partir do amido de mandioca. Diante de todas as

formulações obtidas, observou-se através da análise visual e do manuseio das amostras, que somente o processo de termoprensagem não forneceu produtos com características de filmes desejadas, dificultando a formação de uma mistura adequada para o desenvolvimento de termoplásticos biodegradáveis para embalagens de alimentos. Nas blendas obtidas pelo processo de extrusão, a interação entre os componentes constituintes da blenda foi maior, quando comparada com a termoprensagem. Sob este enfoque, optou-se por um procedimento geral que engloba as duas técnicas juntas, onde primeiramente as misturas são extrudadas cinco vezes, em forma de bastonetes e em seguida termoprensadas, na forma de filmes. Desta forma, somente as proporções mássicas 50/50, 60/40, 70/30, 80/20 e 90/10 m/m foram obtidas por este processo, tanto para o polímero sem enxertos quanto para o polímero enxertado.

4.1.1 – Blendas de polietileno de baixa densidade (LDPE) e amido de mandioca, preparados por mistura e termoprensagem e com a adição de plastificante

Os resultados obtidos das blendas preparadas na etapa de termoprensagem, nas proporções 10/90 a 90/10 m/m, mostraram que somente esta técnica não foi eficiente para a obtenção de filmes, principalmente nas misturas com maior proporção de amido de mandioca e menor de LDPE. Misturas com maiores percentagens de amido levaram a formação de materiais muito frágeis, os quais foram difíceis de manusear durante o experimento. Ocorreu a formação de aglomerados de partículas de polímero e amido de mandioca, sobrando muitos resíduos na transparência (acetato celulose), uma vez que a mistura não chegou à sua completa fusão, a temperatura de 140 °C, a qual foi utilizada durante o procedimento de obtenção destas blendas.

É importante salientar a diferença de polaridade destas amostras, ou seja, a pouca afinidade do polímero com o amido de mandioca, visto que pode-se identificar os domínios de cada uma das substâncias utilizadas, dependendo da proporção mássica de amido.

As blendas de LDPE/amido de mandioca/glicerol também apresentaram uma grande distribuição dos grânulos de amido em torno da matriz polimérica do LDPE, principalmente nas proporções mássicas com maiores percentagens de amido de mandioca. Neste caso, ocorre uma maior interação entre as cadeias do amido de mandioca e glicerol, uma vez que estes dois componentes possuem polaridades semelhantes. Porém, esta interação não foi suficiente para proporcionar a formação de um filme homogêneo com o LDPE. Todas estas

blendas apresentaram alguns vazios (bolhas de ar) formados durante o processo de termoprensagem, o que dificultou a realização de análises com estas misturas (principalmente análise mecânica).

4.1.2 – Termoprensagem para obtenção das blendas de polietileno enxertado com anidrido maleico (PE-g-MAH) e amido de mandioca e a presença de plastificante

Neste caso, tem-se um polímero com maior afinidade pelo amido de mandioca, quando comparado com o polietileno de baixa densidade. Esperava-se que isso pudesse favorecer uma maior homogeneidade da blenda, devido às interações entre estes componentes. Porém, isso não foi observado na prática, pois os filmes formados, após as cinco vezes em que foram termoprensados, apresentaram-se muito mais frágeis que os filmes de LDPE. Todas as proporções mássicas utilizadas na termoprensagem da mistura PE-g-MAH-amido levaram à formação de materiais frágeis, com presença de bolhas de ar no interior. As blendas com maior quantidade de PE-g-MAH foram mais flexíveis, mas não o suficiente para a formação de filmes com boas características mecânicas. As blendas de PE-g-MAH/amido de mandioca/glicerol também se comportaram de maneira semelhante às blendas sem a adição de plastificante, ou seja, muito frágeis.

Desta maneira, optou-se definitivamente por um procedimento geral, o qual consiste em extrusar primeiramente as blendas e em seguida termoprensá-las.

4.1.3 – Blendas de polietileno de baixa densidade (LDPE) e amido de mandioca, através da extrusão e adição de glicerol

Em concordância com os produtos obtidos pela termoprensagem, foi observado que as proporções mássicas 10/90, 20/80, 30/70 e 40/60 m/m nas blendas de LDPE/amido de mandioca também não formaram filmes. Desta forma, para o processo de extrusão destas blendas, optou-se por trabalhar apenas com as misturas 50/50, 60/40, 70/30, 80/20 e 90/10 m/m, independente do tipo de polímero e da adição de plastificante.

É relevante salientar que algumas das blendas, após serem extrudadas, ao entrar em contato com o ambiente na saída da matriz da extrusora, apresentaram uma coloração diferente das passagens anteriores, apesar de pertencerem à mesma mistura, indicando que a

umidade do meio interfere no processo de extrusão, além de outros fatores, como a pressão e a temperatura. A mistura 50/50 apresentou a coloração mais escura, devido à maior quantidade de amido de mandioca presente na mesma, facilitando, desta maneira, uma maior interação com vapor de água presente no ar, durante a extrusão. Este resultado foi semelhante ao encontrado para as blendas com a adição de plastificante, sendo que a presença de glicerol não interferiu significativamente no aumento gradual da coloração das blendas preparadas com o aumento do conteúdo de amido de mandioca.

Os filmes termoplásticos elaborados a partir das blendas de LDPE/amido de mandioca e LDPE/amido de mandioca/glicerol apresentaram-se heterogêneos, flexíveis, de fácil manuseio, opacos nos domínios do LDPE e brancos nos domínios do amido. Essas características também podem estar associadas ao processo de extrusão das misturas, pois o cisalhamento, pressão e temperatura aplicados podem modificar os domínios de cada um dos componentes e tornar diferente a coloração dos mesmos quando o material é submetido ao repouso e resfria.

Alguns polímeros podem cristalizar, outros não. Esse fato depende, em primeiro lugar, da regularidade da estrutura da cadeia polimérica. Normalmente, uma cadeia formada de unidades idênticas que se repetem perfeitamente ao longo de sua estrutura pode organizar-se em um retículo cristalino. O polietileno cristaliza na conformação ziguezague planar, enquanto que uma cadeia formada de uma seqüência ao acaso de várias unidades diferentes não pode cristalizar-se. Tanto a cristalização quanto a orientação podem influenciar fortemente a resistência à tração de polímeros. Portanto, de certa maneira, não é surpreendente verificar que os mais fortes materiais poliméricos são polímeros cristalinos orientados. De um modo geral, a resistência à tração aumenta uniformemente com o aumento da orientação, mas o alongamento na ruptura é menor em fibras muito orientadas, dependendo, é claro, do polímero a ser analisado. Geralmente, algum grau de orientação é escolhido para permitir a otimização de propriedades de tais polímeros (ALFREY e GURNEE, 1971).

Segundo Fried, 1983, a maioria dos polímeros fundem quando aquecidos, apresentando-se em geral como uma massa irregular, com as cadeias macromoleculares entrelaçadas em maior ou menor grau. Quando essa massa é deixada em repouso, dependendo de fatores como a velocidade de resfriamento, o tipo de polímero e processo, as cadeias assumem as conformações mais estáveis, formando regiões de estrutura ordenada, cristalina, descontínua, geralmente lamelar, interligadas por segmentos dessas cadeias. Dependendo do grau de cristalinidade dentro do material, ocorre, portanto, um aumento da rigidez, opacidade

e o material torna-se frágil. Em contrapartida, quanto maior o estado amorfo do material polimérico devido à mobilidade das cadeias macromoleculares, mais ele se torna transparente. As propriedades de tração estão relacionadas com a resistência de um material polimérico em se deformar, alongar ou mesmo se romper quando submetido a uma força de tração. Sob este enfoque, a adição de amido na matriz polimérica do polietileno (polímero semicristalino) não ocasionou a formação de um filme homogêneo, baseado em parâmetros visuais dos filmes obtidos, devido à incompatibilidade do sistema, além de não interferir no processo de cristalização, acarretando na diminuição das propriedades mecânicas destes materiais obtidos por extrusão.

4.1.4 – Blendas de polietileno enxertado com anidrido maleico (PE-g-MAH) e amido de mandioca, com adição de glicerol, obtidos através de extrusão

As blendas de PE-g-MAH/amido de mandioca e PE-g-MAH/amido de mandioca/glicerol também apresentaram colorações diferentes com relação a cada mistura. Entretanto, neste caso, a coloração mais escura esteve presente na blenda com maior proporção de polietileno enxertado com anidrido maleico, opostamente as blendas com o polietileno de baixa densidade. Este resultado pode provavelmente estar associado às cadeias poliméricas do PE-g-MAH e do amido de mandioca e ao processo de cisalhamento, pois os mesmos possuem afinidade pela água presente no ambiente e, portanto, ocorre uma maior competição entre estes três componentes, ao passo que esta relação é menor no polímero sem enxertos.

Estas blendas apresentaram-se homogêneos, fácil manuseio, entretanto frágeis e esbranquiçados na matriz do PE-g-MAH e amido de mandioca. Todavia, tanto os filmes de LDPE quanto PE-g-MAH e amido de mandioca apresentaram-se mais resistentes e rígidos ao processo de extrusão quando comparados ao procedimento de termoprensagem.

4.2 – Propriedades de Tração (Ensaio de tensão-deformação)

Os ensaios de tensão-deformação foram realizados para todas as blendas preparadas anteriormente. Porém, primeiramente foi realizada esta análise com amostras de filmes plásticos comerciais. Desta maneira, a tabela 4.1 apresenta os dados de tensão-deformação de algumas amostras de plásticos comerciais, LLDPE (polietileno linear de baixa densidade),

LDPE (polietileno de baixa densidade), MDPE (polietileno de média densidade) e HDPE (polietileno de alta densidade). Estes resultados são uma média de cinco corpos-de-prova, para cada tipo de polímero, nos ensaios de tração. É relevante a comparação destes filmes comerciais com os filmes preparados no presente trabalho. De acordo com a tabela, pode-se notar que o LDPE é o plástico que possui a maior espessura, porém sua tensão de ruptura é a menor quando comparada com os valores encontrados para os outros plásticos. Entretanto, alguns autores comentam que a tensão na ruptura independe da espessura das amostras para materiais dúcteis. Quanto ao módulo de elasticidade, o LDPE também possui o menor valor, apresentado desta forma a menor resistência à elasticidade.

Tabela 4.1 – Dados obtidos das curvas de tensão-deformação pertencentes às amostras de plásticos industriais, através dos ensaios mecânicos.

Amostras de Plásticos Industriais	Espessuras (mm)	Tensão na Ruptura - σ (MPa)	Deformação na Ruptura - ε (%)	Módulo de Young (MPa)
LLDPE	0,04 ± 0,00	15,16 ± 0,51	79,96 ± 0,05	1,84 ± 0,17
LDPE	0,06 ± 0,00	12,11 ± 0,26	79,96 ± 0,04	1,60 ± 0,04
MDPE	0,04 ± 0,00	12,35 ± 0,36	15,96 ± 4,71	3,20 ± 0,50
HDPE	0,02 ± 0,00	35,04 ± 2,49	79,96 ± 0,05	5,07 ± 0,37

Em todos os ensaios mecânicos realizados, observou-se que o perfil da curva segue perfeitamente o comportamento dos materiais poliméricos sob efeito de tensão-deformação, evidenciando o perfil de um plástico flexível, baseado na figura 2.9, cujo gráfico observa-se um estado inicial materializado pela fase elástica e em seguida, o comportamento dúctil com um acréscimo não linear da tensão em função da deformação. Este perfil de curva também é característico nas misturas de LDPE/amido de mandioca e PE-g-MAH/amido de mandioca, com adição de plastificante.

Na tabela 4.2 apresenta-se os valores das propriedades mecânicas referentes às blendas de LDPE/amido de mandioca, do polímero puro e das blendas com a adição de plastificante, respectivamente. As blendas de LDPE/amido de mandioca/glicerol foram acondicionadas inicialmente em umidade relativa de 75% (solução salina saturada de cloreto de sódio), durante três dias. Porém, ocorreu um inchamento dos grânulos de amido na matriz polimérica do polietileno de baixa densidade, durante o acondicionamento, em virtude da alta umidade relativa e não foi possível a realização dos testes mecânicos nos filmes com proporções mássicas de 50/50, 60/40 e 70/30 m/m. Os mesmos, além de incharem com a absorção de água do meio onde estavam inseridos, devido à afinidade do amido de mandioca com a água, ficaram deformados, dificultando desta forma a realização dos testes de tensão-deformação.

Este fato pode ser observado na figura 4.1, onde são apresentadas fotografias dos filmes inchados preparados por extrusão seguida de termoprensagem, referentes à mistura de LDPE/amido de mandioca/glicerol.

Tabela 4.2 – Dados obtidos das curvas de tensão-deformação das amostras de LDPE/amido de mandioca, polímero puro e LDPE/amido de mandioca/glicerol, respectivamente, por meio dos ensaios mecânicos.

Amostras dos filmes	Espessuras (mm)	Tensão na Ruptura - σ (MPa)	Deformação na Ruptura - ε (%)	Módulo de Young (MPa)
Polietileno de baixa densidade/amido de mandioca				
50/50	$0,22 \pm 0,02$	$6,63 \pm 1,23$	$3,12 \pm 0,65$	$2,92 \pm 0,20$
60/40	$0,19 \pm 0,01$	$7,80 \pm 0,18$	$5,58 \pm 0,46$	$2,81 \pm 0,18$
70/30	$0,23 \pm 0,02$	$8,00 \pm 0,06$	$10,64 \pm 0,44$	$2,26 \pm 0,15$
80/20	$0,17 \pm 0,01$	$6,82 \pm 0,17$	$8,80 \pm 0,87$	$1,95 \pm 0,03$
90/10	$0,14 \pm 0,00$	$6,68 \pm 0,86$	$15,49 \pm 1,51$	$1,55 \pm 0,23$
100/0	$0,12 \pm 0,02$	$7,48 \pm 0,42$	$3,02 \pm 0,14$	$1,51 \pm 0,07$
Polietileno de baixa densidade/amido de mandioca/glicerol				
80/14/6	$0,12 \pm 0,01$	$5,00 \pm 0,96$	$2,86 \pm 0,37$	$1,43 \pm 0,18$
90/7/3	$0,11 \pm 0,02$	$7,40 \pm 0,53$	$3,46 \pm 0,15$	$1,73 \pm 0,07$



Figura 4.1 – Figuras das blendas 50/50, 60/40 e 70/30, respectivamente, de LDPE/amido de mandioca/glicerol, acondicionados em umidade relativa de 75%, antes dos ensaios de tensão-deformação.

Observa-se, na tabela 4.2, que a resistência máxima à tração das misturas sem a presença de plastificante apresentou valores muito próximos entre si, principalmente considerando os desvios padrões de cada uma das blendas e do polímero puro. A proporção mássica 50/50 apresentou o maior valor de desvio padrão, cujo comportamento pode estar associado aos corpos-de-prova que foram utilizados nesta análise, uma vez que pode ter formado maiores domínios de amido em torno da matriz polimérica do polímero, acarretando desta maneira em diferentes valores. Com relação às blendas com a presença de glicerol, os valores de tensão aumentaram com o aumento do polímero na mistura. No entanto, os valores obtidos estão muito próximos, dificultando a comparação entre as referidas blendas. De um modo geral, quanto maior a percentagem de polímero, maior é a tensão na ruptura destas blendas. Isto pode estar baseado na distribuição dos grânulos do amido de mandioca na matriz polimérica do LDPE, durante o processo de extrusão. É relevante o fato de que o resultado

encontrado experimentalmente para o polímero puro é igual $7,48 \pm 0,42$ MPa, para o LDPE industrial igual a $12,11 \pm 0,26$ MPa, enquanto que a norma ASTM D882-00 de 2001, define o valor de 14,50 MPa para a resistência máxima à tração do LDPE. Essas diferenças de valores podem estar associadas aos diferentes processos de obtenção do polímero, ou seja, em escala de laboratório e nas indústrias, interferindo, desta maneira, na reprodutibilidade dos resultados nas análises mecânicas. No entanto, tanto a adição de amido de mandioca na matriz polimérica do polietileno de baixa densidade quanto a presença de glicerol afetaram os valores de tensão máxima de ruptura, pois os mesmos variaram entre 4,04 - 8,07 MPa, enquanto para o polímero puro esse valor oscilou entre 7,06 e 7,90 MPa, considerando os desvios padrões. A presença de plastificante reduz o número de interações através da solvatação de sítios ativos polares, resultando em uma menor densidade de energia coesiva e conseqüentemente diminui o valor de tensão máxima de ruptura (SEBIO, 2003). Portanto, a diferença de polaridade entre os componentes da blenda LDPE/amido de mandioca ocasionou uma diminuição na resistência mecânica das blendas, comportamento este esperado, devido à falta de adesão entre as fases dos dois componentes.

O mesmo efeito é encontrado nos resultados obtidos para a deformação na ruptura das blendas LDPE/amido de mandioca, com um ligeiro aumento dos valores correlacionados com a diminuição do amido de mandioca na matriz polimérica do polietileno, até a composição dos componentes da blenda 70/30, seguido de um decréscimo, observando-se um valor alto para a mistura 90/10, comparado às demais proporções mássicas desta mistura, cujo valor não foi encontrado para a blenda 90/10 com glicerol. Os valores encontrados para a deformação na ruptura sugerem que o aumento da proporção de amido de mandioca na blenda tornou o material mais rígido, menos flexível e mais frágil. Raj *et al.* 2001, trabalhando com blendas imiscíveis de LDPE/amido, obtiveram valores semelhantes aos encontrados em nosso trabalho, com relação à tensão e deformação na ruptura, cujos valores diminuíram com o aumento do conteúdo de amido na mistura. Segundo estes autores, esse comportamento dos filmes é devido ao fato do amido possuir menor força elástica e deformação na ruptura comparada ao LDPE.

Em contrapartida, o módulo de Young das misturas LDPE/amido de mandioca diminui linearmente com o aumento do conteúdo do polímero nas blendas, enquanto que as blendas com glicerol aumentam de acordo com a percentagem do polímero. O glicerol, devido à semelhança de polaridade com o amido de mandioca, não provocou mudanças significativas no módulo de elasticidade, com relação ao polímero puro. Os valores do módulo de elasticidade também indicaram que a matriz tornou-se mais rígida, quando comparadas com o

LDPE puro. Rodriguez-Gonzalez *et al.* 2003 e Nakamura *et al.* 2005, também observaram um aumento no módulo de Young com a adição de grânulos de amido seco na matriz do LDPE, trabalhando com blendas de LDPE/amido termoplástico. Rodriguez-Gonzales e colaboradores sugerem que esta mudança é devido aos efeitos de rigidez dos grãos de amido.

O tratamento térmico provoca uma modificação na estrutura de ambos os componentes da blenda, mesmo que parcial, permitindo uma maior interação entre as duas moléculas, tornando a rede mais resistente. No entanto, a presença de glicerol também pode afetar as propriedades mecânicas das blendas estudadas. Esse fenômeno é esperado, pois o glicerol é um plastificante (BANKER, 1966). O glicerol é uma molécula pequena, o que facilita a sua inserção entre as cadeias dos polímeros exercendo conseqüentemente maior influência nas propriedades mecânicas dos mesmos. Os grupos polares (-OH) das moléculas dos plastificantes acarretam em interações do tipo plastificante-polímero, em substituição às interações polímero-polímero nas misturas poliméricas. Ademais, com o tratamento térmico o amido sofre uma modificação estrutural, facilitando a interação do glicerol com sua cadeia, permitindo uma maior interação plastificante-amido de mandioca.

A tabela 4.3 apresenta os valores das propriedades mecânicas obtidas para as blendas de PE-g-MAH/amido de mandioca, polímero puro e das blendas com adição de plastificante, respectivamente. Os ensaios mecânicos das blendas de PE-g-MAH/amido de mandioca mostraram que os valores de tensão de ruptura, deformação na ruptura e módulo de elasticidade variaram de acordo com a percentagem de amido de mandioca e o tipo de polímero presente nos filmes. Pode-se observar que os valores encontrados para esta blenda foram inferiores aos encontrados para as misturas com LDPE. O PE-g-MAH apresenta em sua estrutura grupos carbonila, tornando este composto mais polar e susceptível a ligações com o amido de mandioca através de ligações de hidrogênio, não ocorrendo no LDPE.

Tabela 4.3 - Dados obtidos das curvas de tensão-deformação das blendas de PE-g-MAH/amido de mandioca, polímero puro e com adição de glicerol, respectivamente, a partir dos ensaios mecânicos.

Amostras dos	Espessuras (mm)	Tensão na Ruptura - σ (MPa)	Deformação na Ruptura - ϵ (%)	Módulo de Young
Polietileno enxertado com anidrido maleico/amido de mandioca				
50/50	0,21 ± 0,02	0,15 ± 0,03	5,58 ± 0,28	2,79 ± 0,14
60/40	0,20 ± 0,01	1,62 ± 1,27	4,72 ± 0,23	2,36 ± 0,11
70/30	0,18 ± 0,02	0,92 ± 1,32	4,32 ± 0,34	2,16 ± 0,17
80/20	0,20 ± 0,05	1,95 ± 2,27	3,83 ± 0,35	1,91 ± 0,17
90/10	0,19 ± 0,04	3,97 ± 1,22	3,50 ± 0,21	1,75 ± 0,11
100/0	0,16 ± 0,03	3,05 ± 0,74	2,86 ± 0,99	1,46 ± 0,10
Polietileno enxertado com anidrido maleico/amido de mandioca/glicerol				
50/35/15	0,20 ± 0,03	2,85 ± 0,08	6,46 ± 0,44	0,84 ± 0,05
60/28/12	0,17 ± 0,04	2,94 ± 0,31	5,06 ± 1,39	0,99 ± 0,08
70/21/7	0,15 ± 0,02	3,26 ± 0,42	4,16 ± 0,97	1,16 ± 0,05
80/14/6	0,15 ± 0,01	3,88 ± 0,32	4,80 ± 0,71	1,28 ± 0,04
90/7/3	0,13 ± 0,01	3,87 ± 0,64	5,24 ± 1,42	1,26 ± 0,08

Os resultados obtidos das misturas de PE-g-MAH/amido de mandioca indicaram que o aumento na percentagem de polímero destas blendas não proporcionou valores muito distantes entre si de cada uma das blendas, uma vez que os resultados encontrados estiveram muito próximos, considerando os desvios padrões. O mesmo efeito é observado para estas blendas com adição de glicerol, de acordo com os valores obtidos. Portanto, de certa maneira, as misturas com maiores proporções de polímero são mais flexíveis, inclusive em alguns casos esta flexibilidade é superior ao polímero puro, principalmente nas misturas com plastificante.

Por outro lado, tanto o módulo de Young quanto a deformação na ruptura aumentaram com o aumento de amido de mandioca na blenda. Entretanto, a adição de glicerol modificou os valores do módulo de elasticidade, pois os mesmos diminuíram com o aumento do conteúdo de amido de mandioca na blenda. A deformação na ruptura apresentou valores superiores aos encontrados para a blenda sem a adição de plastificante, em todas as proporções mássicas. Já a tensão não variou muito com a presença do plastificante, como observou-se nas blendas sem a presença do mesmo. Neste caso, quanto maior a tensão, menor é a deformação na ruptura e maior o módulo de elasticidade dos filmes obtidos.

4.3 – Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As curvas de DSC das misturas LDPE/amido de mandioca e do polímero puro,

extrusado uma e cinco vezes, encontram-se na figura 4.2. Os valores das temperaturas de fusão relativos a cada mistura e a quantidade de calor envolvida nas mesmas estão apresentados na tabela 4.4.

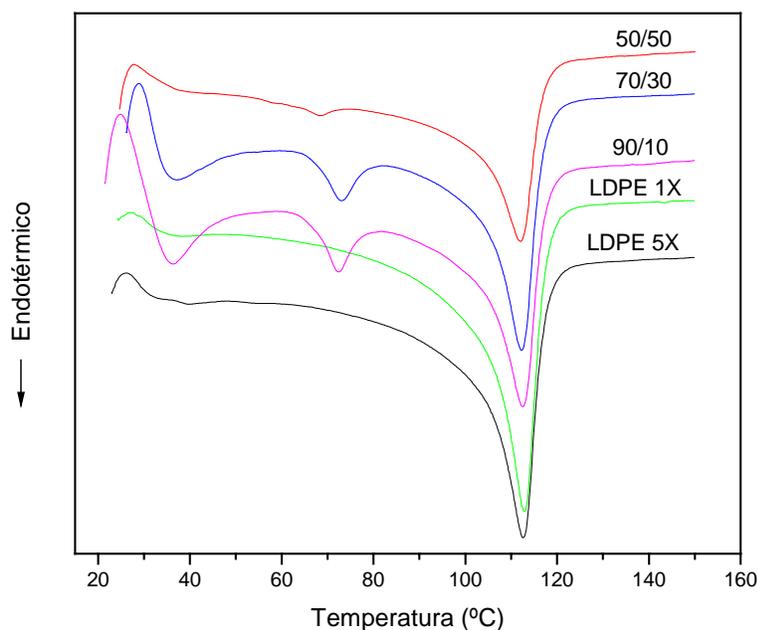


Figura 4.2 – Curvas de DSC das blendas de LDPE/amido de mandioca, polímero puro extrusado uma e cinco vezes, seguido de termopressagem.

Tabela 4.4 – Valores das temperaturas de fusão e quantidade de calor envolvidos em cada mistura de LDPE/amido de mandioca, polímero puro extrusado uma e cinco vezes, obtidos a partir das curvas de DSC.

Amostras LDPE/amido mandioca	Picos endotérmicos (°C)	Entalpia de fusão - ΔH (calorias)
LDPE puro (1x)	112,8	104,8
LDPE puro (5x)	112,6	102,5
90/10	112,6	69,4
70/30	112,3	79,0
50/50	112,1	100,6

A adição de amido de mandioca na matriz polimérica do polietileno de baixa densidade não provocou mudanças nos valores das temperaturas de fusão de cada uma das misturas. Extrusar apenas uma ou cinco vezes o polímero puro também não afetou a temperatura de fusão das amostras. De acordo com a figura 4.2 e a tabela 4.4, observou-se que o amido de mandioca não reduziu o grau de cristalinidade do polietileno de baixa densidade, pois os valores de entalpia de fusão encontrados para o polímero puro e para as misturas estiveram muito próximos, principalmente na proporção mássica 50/50 de LDPE/amido de

mandioca.

Com relação às blendas, também observou-se que os valores de temperatura de fusão não tiveram alterações com o aumento da percentagem do amido de mandioca em cada blenda. Através dos valores encontrados para a entalpia de fusão, pode-se determinar a quantidade de calor envolvida em cada blenda, a partir da influência do amido de mandioca, considerando a massa de 1,0 g, de acordo com a tabela 4.4. Desta maneira, a quantidade de calor diminui com a adição de amido na matriz polimérica, ou seja, os valores encontrados para as blendas 50/50, 70/30 e 90/10 m/m foram em torno de 50, 55 e 63 J.g⁻¹, respectivamente, oposto aos valores de entalpia de fusão afixados na tabela 4.4. Esta diferença na temperatura de fusão está dentro de erros experimentais e a diferença do calor envolvido está relacionada com o grau de cristalinidade de cada blenda.

É interessante ressaltar o fato de que apenas 10% de amido de mandioca na mistura não modificou a temperatura de fusão da blenda de LDPE/amido de mandioca em relação ao polímero puro, uma vez que os valores encontrados são iguais, indicando que o amido de mandioca realmente não interferiu na análise de DSC desta blenda.

Portanto, a posição dos picos da temperatura de fusão permaneceu inalterada, porém a forma dos mesmos apresentou alterações com relação às misturas. Na figura 4.2 observa-se a presença de alguns picos menores, os quais são mais intensos com o aumento do conteúdo de polímero. Neste caso, possivelmente cadeias menores dos dois componentes fundiram a temperaturas inferiores, sendo que as mesmas possuíam energia suficiente para provocar a formação do pico. Entretanto, essa alteração pode estar relacionada a algum tipo de impureza presente nas amostras favorecida pela presença do amido de mandioca, uma vez que nas curvas do polímero puro esse fenômeno não ocorreu ou até mesmo pelo processo de gelatinização dos grânulos de amido de mandioca.

4.4 – Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica é uma análise fundamental na caracterização de filmes biodegradáveis. Na figura 4.3 são apresentadas as curvas de degradação térmica das amostras.

De acordo com as curvas de degradação térmica dos componentes puros, o amido de mandioca apresentou dois estágios de degradação térmica e os dois polímeros, LDPE e PE-g-MAH apresentaram apenas um estágio, pois estes últimos foram secos em estufa a vácuo durante 26 h e armazenados em frascos fechados, antes do processo de extrusão. No

caso do amido de mandioca, o primeiro estágio consiste na degradação dos produtos de menor massa molar susceptíveis à evaporação, como a molécula de água, por exemplo. Já no segundo estágio observa-se a degradação térmica dos produtos com maior massa molar, como o amido de mandioca e os dois polímeros, sem enxertos, LDPE e com enxertos, PE-g-MAH.

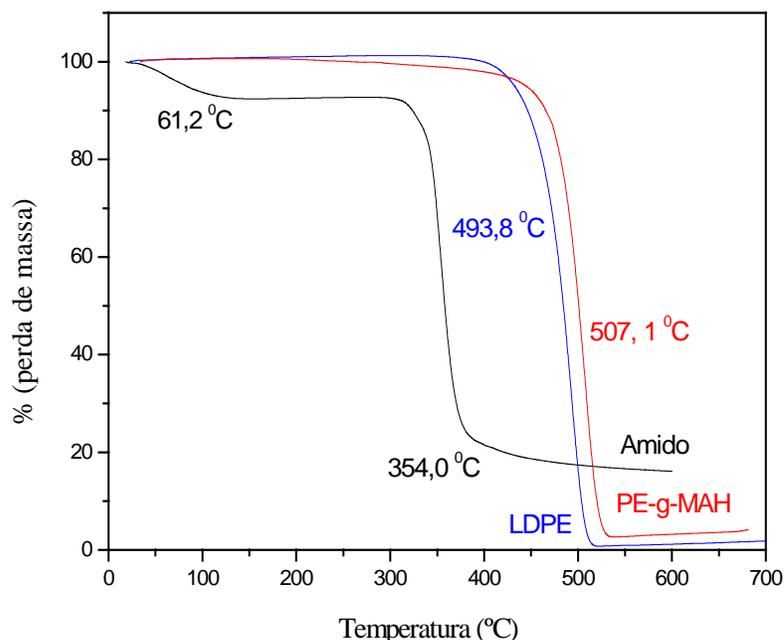


Figura 4.3 – Curvas de TGA para os componentes puros das blendas preparadas.

Na curva característica do amido de mandioca (cor preta), observa-se que o primeiro estágio se encerra à temperatura em torno de 183,8 °C, característico da umidade presente na amostra. A partir desta temperatura inicia-se o segundo estágio, que consiste na variação de massa de materiais como o amido, que é concluído na faixa de temperatura de 595,2 °C, quando a curva apresenta praticamente uma fase constante de não variação de massa. Observou-se que a temperatura da taxa máxima de decomposição térmica da amostra foi em torno de 354,0 °C, referente ao amido de mandioca, com uma perda de massa de 76,4%. Entretanto, ainda restaram 16,3% de resíduos da amostra, resultado de materiais que não conseguiram volatilizar a temperatura final de análise, tais como cinzas.

Na curva referente ao polietileno de baixa densidade (cor azul), observa-se que o estágio de degradação do polímero sem enxertos é concluído na faixa de temperatura de 796,9 °C. Analisou-se uma temperatura da taxa máxima de decomposição térmica em 493,8 °C, com uma perda de massa em torno de 97,6% e 1,3% de resíduos da amostra.

A curva de TG de coloração vermelha do polietileno enxertado com anidrido maleico

apresenta um estágio de degradação térmica que se encerra em torno de 681,2 °C, devido à presença deste polímero. A temperatura da taxa máxima de decomposição térmica foi detectada em 507,1 °C, com perda de massa de 93,8%. Os resíduos deste polietileno resultaram em 4,1%. Todavia, os resíduos do PE-g-MAH foram superiores ao LDPE, provavelmente devido à cadeia polimérica de cada tipo de polímero, a qual resultou em fragmentos e produtos de degradação térmica diferentes. Este resultado possivelmente pode ser explicado, com relação aos dois tipos de polímeros utilizados na preparação e caracterização dos filmes a partir do amido de mandioca, devido ao fato de que o PE-g-MAH contém grupos funcionais enxertados em sua cadeia polimérica, cujos grupos o LDPE não possui.

No entanto, observou-se, através da figura 4.3, que as curvas dos dois tipos de polímeros, sem enxerto (LDPE) e com enxertos (PE-g-MAH), não mostraram diferenças significativas, uma vez que as temperaturas das taxas máximas de decomposição térmica dos mesmos foram muito semelhantes.

Sob este enfoque, foram realizados as curvas de decomposição térmica das blends de LDPE/amido de mandioca, nas proporções mássicas de 50/50, 70/30 e 90/10 m/m, sob as mesmas condições de análise térmica dos componentes puros, modificando apenas a temperatura final de análise, a qual foi de 650 °C. Os resultados obtidos estão apresentados na figura 4.4, sendo que também foram inseridas as curvas do amido de mandioca e do LDPE, para maiores efeitos de comparações entre as curvas.

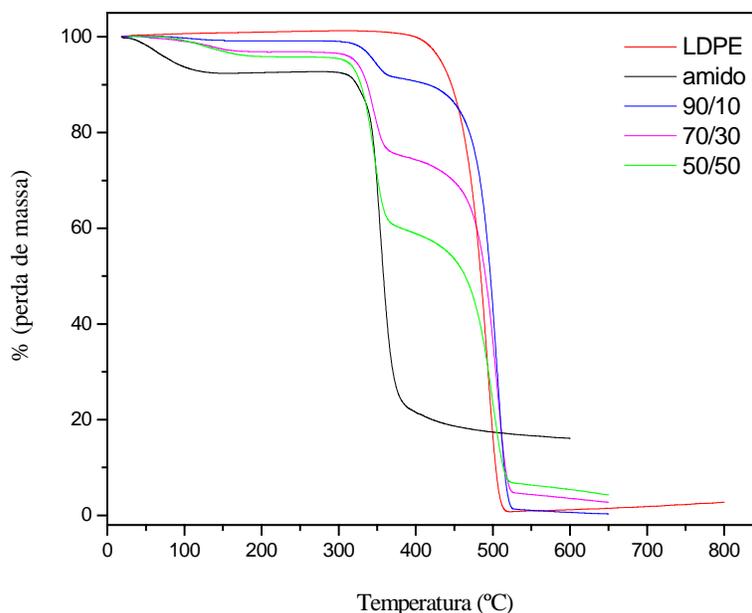


Figura 4.4 – Curvas de TGA dos componentes puros e das misturas mássicas de LDPE/amido de mandioca.

A adição de amido de mandioca na matriz polimérica do polietileno de baixa densidade não provocou alterações significativas nas curvas de degradação térmica das blendas, no sentido de que os componentes da mistura não interferiram no mecanismo de degradação térmica dos componentes puros. Inclusive, foi possível estimar a quantidade de cada componente por meio das curvas de TGA obtidas e comparar com a quantidade que foi adicionada, sugerindo que ocorreu uma boa distribuição dos componentes na mistura, independente da porção a ser analisada.

Quanto maior o conteúdo de amido na blenda, mais deslocada para limites inferiores de percentagem de massa é a curva de decomposição térmica. Entretanto, o comportamento, de modo geral, foi semelhante para as três blendas estudadas, pois as mesmas apresentaram três estágios de decomposição. Esses estágios correspondem à evaporação da água, amido de mandioca e ao LDPE, respectivamente, de acordo com a figura 4.4. O procedimento de extrusar cinco vezes as misturas e depois termoprensá-las assegurou a obtenção de filmes com maior homogeneidade, devido ao maior cisalhamento das misturas.

A tabela 4.5 apresenta os dados relativos à análise térmica de todos os componentes acima citados, enfatizando os resultados obtidos para as três blendas estudadas neste trabalho. Para todos os sistemas observou-se uma principal perda de massa no intervalo entre 354,1 – 506,3 °C. Com relação às blendas e principalmente ao LDPE puro observou-se um pequeno aumento das temperaturas de degradação máxima, sugerindo um aumento de estabilidade em relação ao polímero puro. Comparando os cinco sistemas estudados, concluiu-se que a massa de resíduos é menor que 16,3%, sendo que esta massa diminui significativamente com o aumento do conteúdo de polietileno na blenda e que a 800 °C o material já tenha sido degradado, restando apenas cinzas ou outras impurezas presente na amostra.

Tabela 4.5 – Dados obtidos através das curvas de TGA dos componentes puros e das composições mássicas da mistura de LDPE/amido de mandioca.

Amostras LDPE/amido	Primeiro estágio (%) ^a	Segundo estágio (%) ^a	Terceiro estágio (%) ^a	Temp. da taxa de deg. máxima (°C) ^b	Resíduo (%) ^c
Amido	7,3	76,4	-	354,1	16,3
LDPE	1,1	97,6	-	493,8	1,3
50/50	4,2	36,8	54,8	501,0	4,2
70/30	3,3	22,0	72,0	505,1	2,7
90/10	1,0	8,0	90,7	506,3	0,3

^a correspondente a perda de massa de cada um dos picos detectados pela análise térmica.

^b determinada considerando a derivada da análise termogravimétrica (DTG).

^c determinado a 600 °C (amido de mandioca), 800 °C (LDPE) e a 650 °C (blendas).

Como observado, a inclinação das curvas das blendas de LDPE/amido de mandioca diferem-se das curvas do polímero e amido de mandioca puro. A blenda 90/10, composta de LDPE/amido de mandioca, estabilizou-se no decorrer da análise térmica à temperatura de 506,3 °C, perdendo 99,7% de sua massa, enquanto que a blenda 50/50, com a menor percentagem de polietileno, estabilizou-se na temperatura de 501,0 °C, perdendo 95,8% de sua massa. Este fato revela que o aumento da concentração de polietileno envolveu a formação de uma fraca interação química no agregado, melhorando a estabilidade térmica da amostra. Este resultado pode ser comprovado pela microscopia eletrônica de varredura.

Shujun *et al.* 2005, também encontraram três estágios de degradação térmica para as blendas de polietileno e amido termoplástico. Eles relataram que a primeira mudança ocorre em 100 °C, com evaporação da água ou sublimação de anidrido maleico que não reagiu durante a reação de enxertagem, segunda a 180 °C com evaporação do glicerol e acima de 300 °C a degradação do amido e a terceira em 400 °C, com a decomposição térmica do polietileno. Tomasik *et al.* 1986, analisando o comportamento térmico do amido, comentou que muitos produtos voláteis podem estar presentes em temperaturas acima de 250 °C, entre eles CO₂, alguns aldeídos menores e cetonas, assim como os metilfuranos, os quais podem ser identificados e separados da água na análise de DSC.

Desta maneira, os valores da temperatura inicial de decomposição térmica são importantes à medida que eles indicam o limite máximo da temperatura de processo ou manufatura térmica dos materiais. Por esta razão, antes do início de todos os experimentos foi medido o ponto de fusão de todos os componentes das blendas citadas anteriormente, a fim de não provocar a degradação do material durante a extrusão.

4.5 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A figura 4.5 apresenta as micrografias dos dois componentes puros, os quais constituem as formulações das proporções mássicas das referidas blendas estudadas neste trabalho. Nesta mesma figura constam as micrografias da superfície dos grânulos de amido de mandioca em pó e da superfície e fratura do polietileno de baixa densidade extrusado 5x e termoprensado, respectivamente. Baseado nas micrografias (a) e (b) da figura 4.5, observou-se que os grânulos de amido em pó são circulares, com algumas imperfeições, formando aglomerados de diversos tamanhos. Já o polietileno de baixa densidade, apresentou algumas imperfeições na superfície, micrografia (c), possivelmente ocasionadas pelo tratamento

térmico na termoprensagem. Entretanto, observando as micrografias da fratura deste polímero (d), (e) e (f), pode-se perceber que o LDPE formou aglomerados, apresentando uma superfície rugosa e compacta. As figuras 4.6 e 4.7 apresentam as microscopias das proporções mássicas obtidas através destes dois compostos com relação às superfícies e fraturas, respectivamente. Observou-se, nestas micrografias que alguns aspectos são semelhantes aos componentes puros.

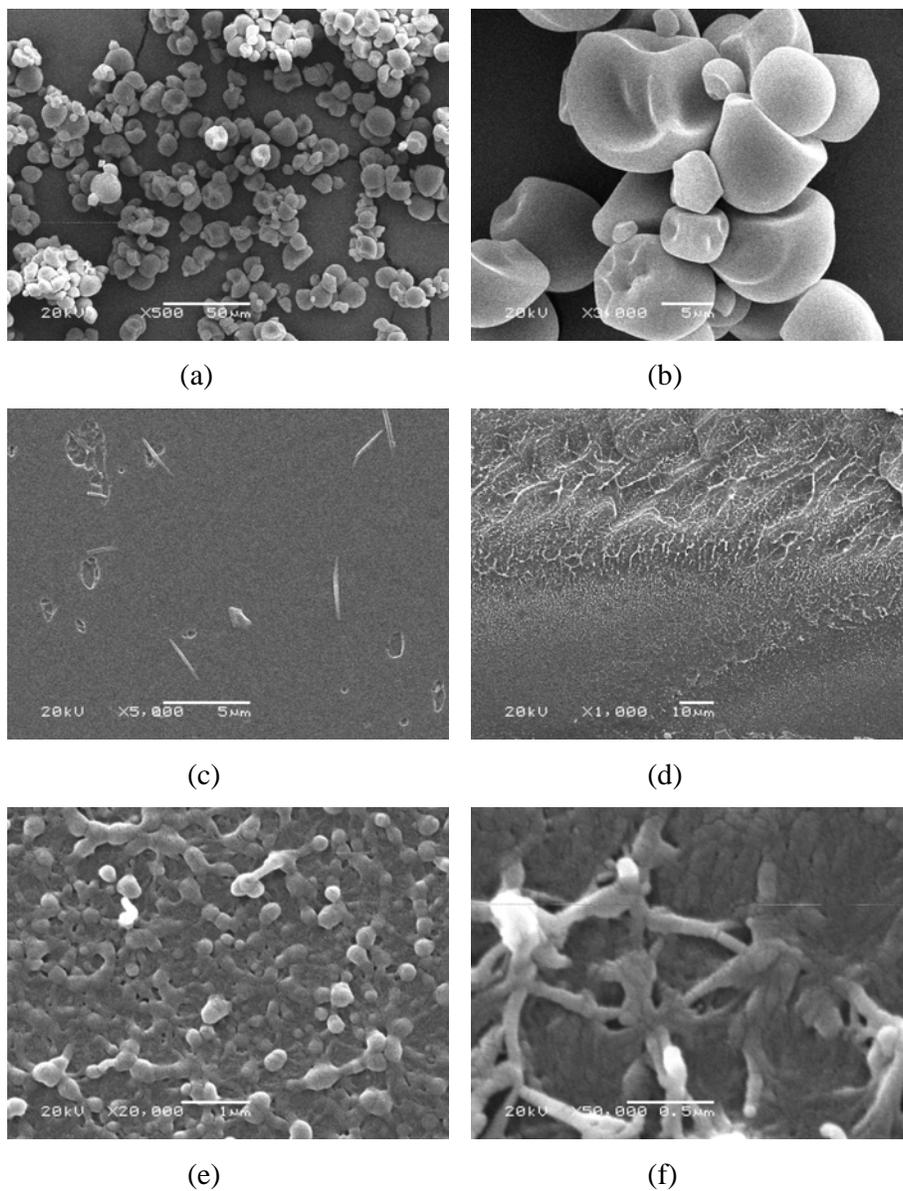


Figura 4.5 – Micrografias: (a) e (b) superfície dos grânulos de amido de mandioca em pó, (c) superfície do LDPE extrusado e termoprensado, (d), (e) e (f) fratura do LDPE.

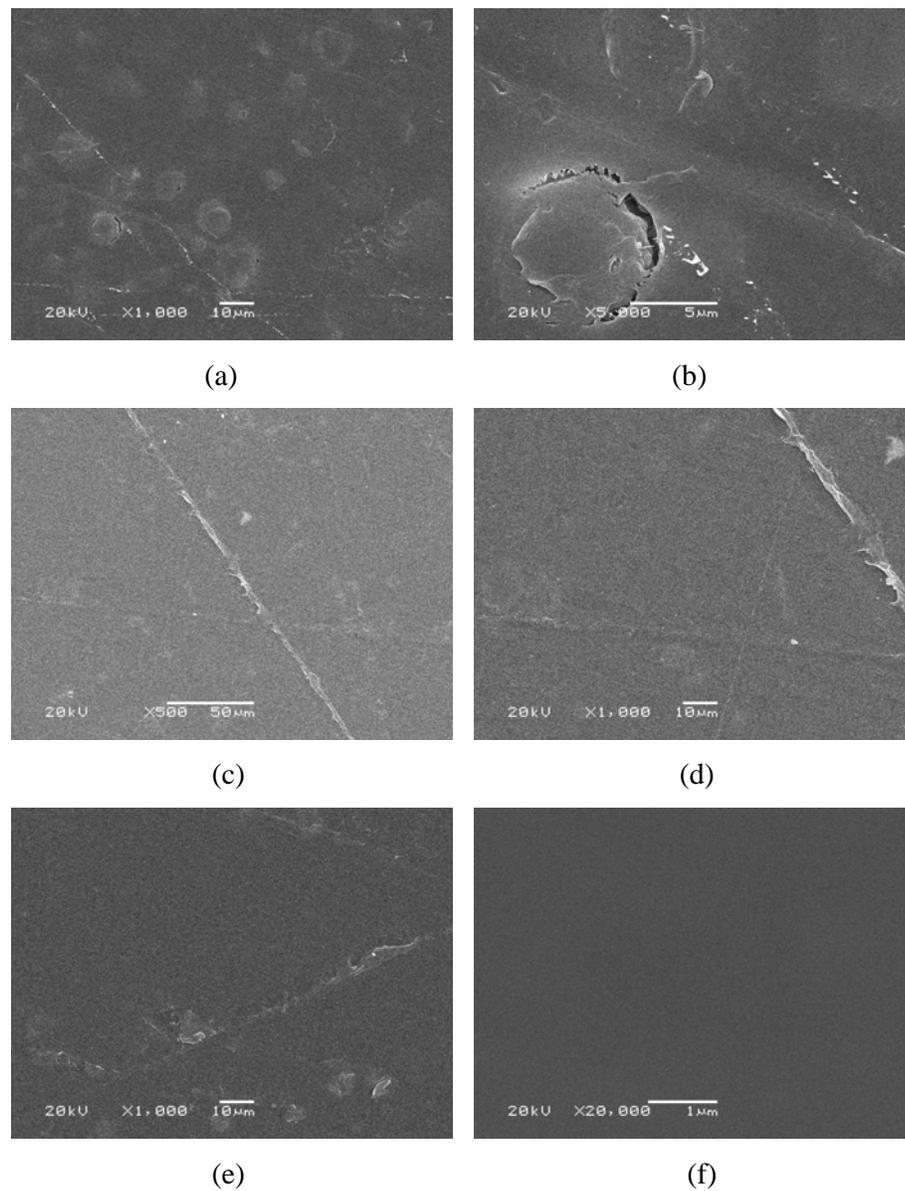


Figura 4.6 – Micrografias: (a) e (b) superfície do filme na concentração de 50/50 de LDPE/amido de mandioca, (c) e (d) superfície do filme na concentração de 70/30 LDPE/amido de mandioca, (e) e (f) superfície do filme com concentração 90/10 de LDPE/amido de mandioca. Todos os filmes foram extrusados 5x seguidos de termoprensagem.

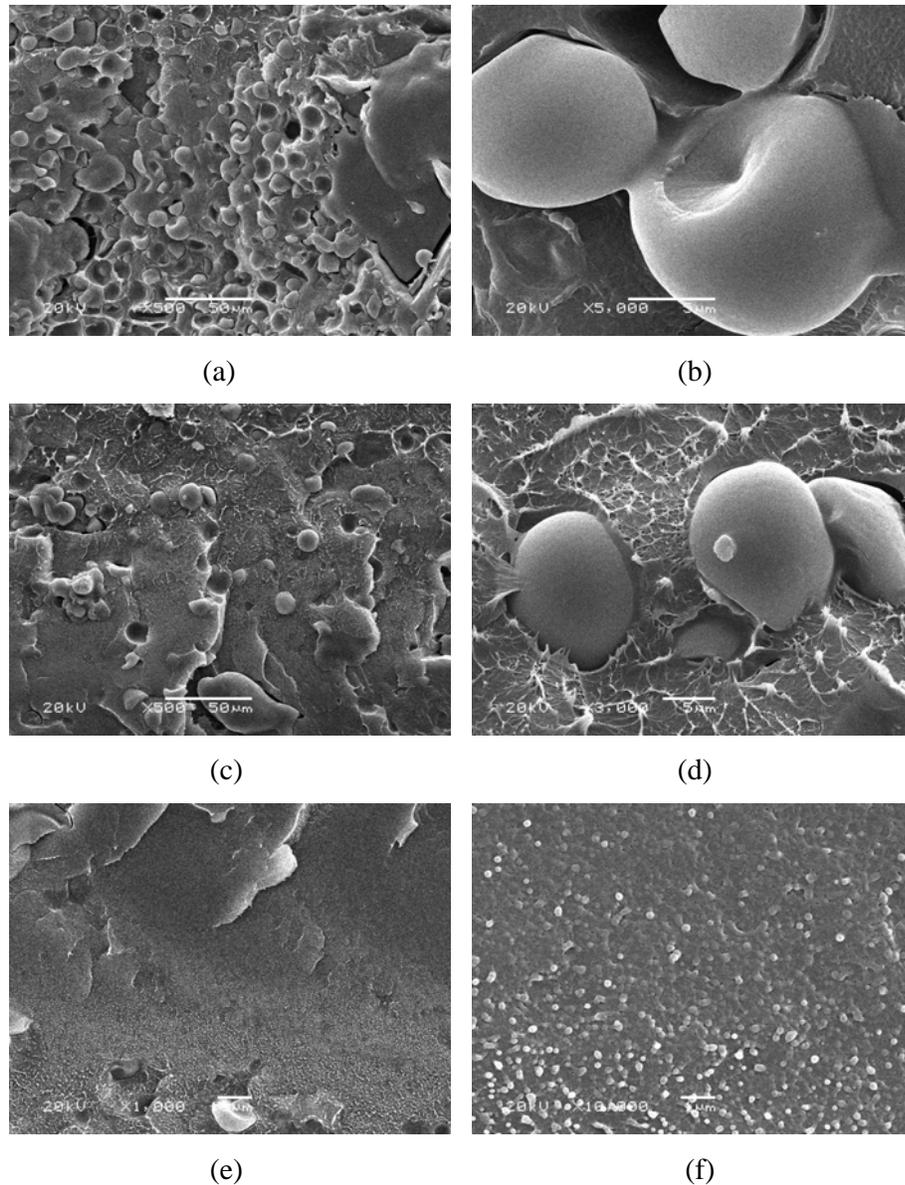


Figura 4.7 – Micrografias: (a) e (b) fratura do filme na mistura 50/50 de LDPE/amido de mandioca, (c) e (d) fratura do filme na mistura 70/30 LDPE/amido de mandioca, (e) e (f) fratura do filme na mistura 90/10 de LDPE/amido de mandioca. Todos os filmes foram extrusados 5x seguidos de termoprensagem.

Baseado na figura 4.6, ou seja, nas superfícies das blendas de LDPE/amido de mandioca, observou-se que ocorreram diferenças significativas nas superfícies dos filmes, principalmente na proporção mássica 50/50, a qual apresentou maiores irregularidades e fissuras, com pequenas rachaduras. Essas falhas se estendem ao longo da superfície da blenda 50/50, podendo ser ocasionadas pelo tratamento térmico de extrusão e termoprensagem. A

adição do amido de mandioca na matriz polimérica do polietileno durante o processo térmico também pode ter afetado a superfície desta blenda. Entretanto, apesar da pouca afinidade entre os componentes que compõem esta blenda, os dados de TGA indicaram que os componentes nas amostras estão homogeneamente distribuídos, ou seja, com distribuição dos grânulos do polímero e amido de mandioca. Isto é relevante para esta mistura, uma vez que o tratamento térmico justifica o fato de esta possuir as propriedades mecânicas mais baixas, quando comparadas às outras blendas, assim como a maior capacidade de absorção de água, devido as ligações de hidrogênio entre os grânulos de amido que ficaram mais expostos a água, durante o procedimento de obtenção da blenda, obtidas a partir dos resultados das isotermas de sorção, solubilidade e intumescimento em água e pela permeabilidade ao vapor de água. Em contrapartida, com o aumento da concentração de polímero na blenda, ocorre um aumento na homogeneidade do material, onde as micrografias da superfície mostraram-se mais lisas e compactas, principalmente na blenda 90/10. Entretanto, ainda consegue-se visualizar alguns grânulos de amido entre as moléculas de polietileno, porém em proporções muito menores que a blenda 50/50, acarretando em melhores propriedades mecânicas e taxas menores de absorção de água, conclusão esta de todas as análises posteriores.

Sob este enfoque, a figura 4.7 apresenta às fraturas das blendas de LDPE/amido de mandioca. Observou-se que a blenda 50/50 possui maiores domínios de amido de mandioca interligados ao polietileno, formando uma camada com nítidas percepções das partes que correspondem a cada fase dos componentes puros. Na blenda 70/30 observou-se que os domínios de polietileno são maiores que o de amido de mandioca, enquanto na blenda 90/10, as fraturas são muito semelhantes às fraturas do polietileno puro.

Portanto, as micrografias serviram para confirmar a pouca adesão entre as fases de LDPE e amido de mandioca, pois foram observados grandes domínios, com formatos irregulares, pertencentes ao amido de mandioca na matriz do polietileno, provavelmente devido à fraca interação interfacial entre as fases, indicando a imiscibilidade do sistema. Esta afirmação foi comprovada pelos grânulos de amido de mandioca que não foram gelatinizados ou parcialmente gelatinizados durante o processo de extrusão e termoprensagem. Também ficou evidente que estes grânulos tornaram-se mais arredondados quando termoprocessados, comparados com o grânulo de amido de mandioca natural. A não gelatinização total dos grânulos de amido é provavelmente devido a determinados parâmetros do processo considerados brandos, como a temperatura da zona de processamento que foi mantida constante e, sobretudo a concentração de água que pode reduzir o efeito do cisalhamento relacionado à configuração das roscas pertencentes a extrusora (MEUSER *et al.* 1989), sendo

que o perfil estratificado da fratura das amostras demonstra que houve uma força que provocou a compactação ou a coesão mínima dos filmes (SEBIO, 2003). A presença de pontos evidentes ao amido de mandioca e a não gelatinização completa dos grânulos do mesmo, indica que os parâmetros físicos do processo de extrusão junto à termoprensagem não foram tão drásticos a ponto de degradar por completo o amido de mandioca.

4.6 – Solubilidade (TS) e Intumescimento (SW) em água

A análise de solubilidade dos filmes preparados através do processo de extrusão e termoprensagem foi realizada usando como solvente a água. De acordo com os resultados obtidos através desta análise, os quais constam na tabela 4.6, observou-se que os filmes elaborados a base de polietileno de baixa densidade e amido de mandioca, mesmo colocados em contato com meio aquoso a 25 °C e sob agitação durante 24 h, foram pouco solúveis, principalmente nas blendas com maiores quantidades de polietileno. No entanto, verificou-se a presença de partículas sobrenadantes na água que continha a blenda 50/50, pois a água não ficou totalmente transparente. A quantidade de partículas que se desprenderam do corpo-de-prova da amostra original durante as 24 h de análise representa a solubilidade em água, a qual foi calculada em relação ao peso inicial da amostra. Estas pequenas partículas podem também significar a perda da massa da blenda durante a análise, pois os filmes podem ter-se apenas desmanchados e não solubilizados na água, uma vez que o amido de mandioca pode não estar totalmente exposto a água, podendo estar envolvido na matriz polimérica do polietileno e, portanto, não formar ligações de hidrogênio com a mesma. Os baixos valores encontrados através desta análise confirmaram a pouca solubilidade e afinidade das blendas com a água.

Tabela 4.6 – Resultados da análise de solubilidade nos filmes de LDPE/amido de mandioca, obtidos por extrusão e termoprensagem.

Amostras dos filmes de LDPE/amido de mandioca	Solubilidade em água (g/g sólidos secos)	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação (%)
50/50	0,0655	0,0086	13,2
70/30	0,0350	0,0199	56,9
90/10	0,0017	0,0004	26,4

Conforme a tabela 4.6, a solubilidade em água diminui com o aumento de polietileno na mistura, o que já era esperado, uma vez que o maior valor de solubilidade encontrado foi na blenda 50/50 (0,0655 m/m_{sólidos secos}), cuja formulação possui a maior quantidade de amido

de mandioca e o menor valor, na blenda 90/10 (0,0017 m/m_{sólidos secos}), com a menor percentagem de amido de mandioca. Devido ao fato de que a solubilidade é determinada pela estrutura química de um material, pode-se comprovar a afirmativa mencionada anteriormente enfatizando que a adição de amido de mandioca provocou algum efeito de desintegração na matriz do polietileno, mesmo sendo em menor grau, quando comparados a outros materiais com afinidades semelhantes entre polímero/biopolímero/solvente. O baixo valor encontrado de solubilidade na blenda 90/10 confirma que o amido de mandioca ficou protegido na matriz polimérica do polietileno durante o processo de extrusão. Desta maneira, pode-se destacar a ocorrência da diminuição do caráter altamente hidrofílico do amido de mandioca, pois os grânulos deste ficaram protegidos na matriz polimérica do polietileno e cuja razão não foi observado na prática a solubilidade da matriz polímero/amido em meio aquoso.

Com relação aos dados do coeficiente de variação, tabela 4.6, onde o mesmo foi calculado em percentagem dos valores encontrados para o desvio padrão da solubilidade em relação a média de cada uma das misturas, observou-se que não ocorre um aumento ou decréscimo nos resultados encontrados, de acordo com o aumento do conteúdo de amido de mandioca na blenda. O valor correspondente ao maior coeficiente de variação foi observado na blenda 70/30, aproximadamente 57%, enquanto que o menor valor foi encontrado para a blenda 50/50, em torno de 13%. Isto possivelmente pode estar associado à baixa reprodutibilidade das amostras, ao processo de extrusão ou até mesmo devido aos ensaios de solubilidade realizados e também através da distribuição dos domínios de cada componente na blenda, como pode ser concluído pela análise de microscopia eletrônica de varredura. A figura 4.8 apresenta os resultados de solubilidade destas blendas em forma de gráfico.

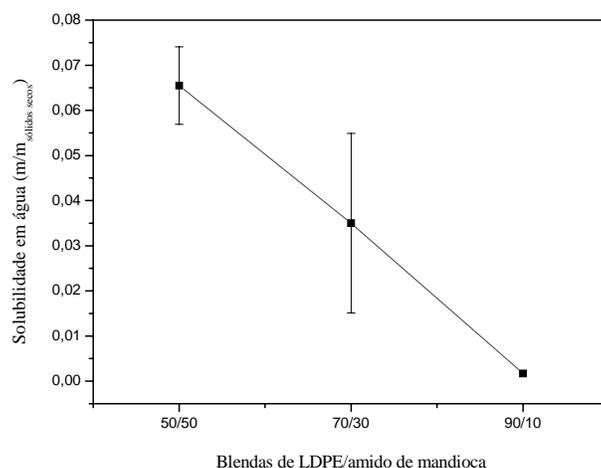


Figura 4.8 – Resultados da análise de solubilidade em água das blendas de LDPE/amido de mandioca.

Yamashita *et al.* 2005, produzindo filmes biodegradáveis a base de amido de mandioca, contendo propionato de cálcio e permanganato de potássio, para aplicação como embalagem ativa para frutas e hortaliças minimamente processadas, obtiveram valores de solubilidade em torno de 78 a 86%, resultado este expresso em porcentagem de massa solubilizada em relação à massa inicial.

O índice de intumescimento está diretamente relacionado à solubilidade em água, sendo um parâmetro importante para o conhecimento das características gerais de um material, principalmente com relação à resistência deste material a água. A tabela 4.7 apresenta os valores obtidos para as blendas de LDPE/amido de mandioca, nos ensaios de intumescimento em água. Já na figura 4.9 são apresentados os principais dados obtidos desta análise. É relevante na tabela 4.6 e 4.7, o fato que as blendas 50/50 e 70/30 apresentam os maiores valores de desvio, justificando a reprodutibilidade do material, uma vez que o filme formado apresenta imperfeições e domínios do polímero e amido de mandioca. Neste caso, o maior valor encontrado para o coeficiente de variação foi para a blenda 50/50, em aproximadamente 61,5% e o menor valor para a blenda 90/10, em torno de 24,6%, sendo que na análise de intumescimento em água ocorreu um aumento no coeficiente de variação de acordo com o aumento do conteúdo de amido de mandioca na mistura. Todavia, o maior intumescimento nas proporções mássicas com maior concentração de amido de mandioca pode ser elucidado pela distribuição dos domínios deste e do LDPE na superfície do filme, onde o amido de mandioca pode estar presente em maiores proporções que o LDPE e se ligar através de ligações de hidrogênio ao solvente, favorecendo desta maneira o seu intumescimento.

Tabela 4.7 – Resultados da análise de intumescimento em água nos filmes de LDPE/amido de mandioca, obtidos por extrusão e termoprensagem.

Amostras dos filmes de LDPE/amido de mandioca	Intumescimento em água (g água/g sólidos secos)	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação (%)
50/50	0,0381	0,0234	61,5
70/30	0,0138	0,0067	48,9
90/10	0,0022	0,0005	24,6

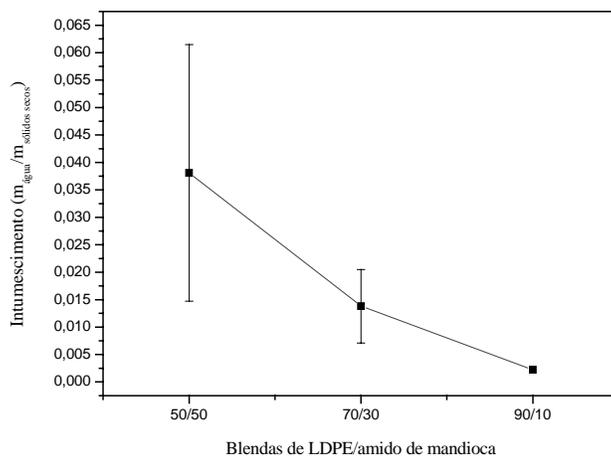


Figura 4.9 – Resultados da análise de intumescimento em água das blendas de LDPE/amido de mandioca.

A tabela 4.7 e o gráfico da figura 4.9 apresentados anteriormente sugerem que após 6 h de imersão em água, os filmes de LDPE/amido de mandioca não perderam sua integridade. Esta conclusão também esteve de acordo com a análise visual dos mesmos, durante o experimento.

O intumescimento em água, assim como a solubilidade, aumentou com o aumento do conteúdo de amido de mandioca nos filmes, sendo que o maior valor foi alcançado na blenda 50/50, $0,0381 m_{\text{água}}/m_{\text{sólidos secos}}$ e o menor, $0,0022 m_{\text{água}}/m_{\text{sólidos secos}}$ correspondente a blenda 90/10.

Portanto, a blenda com maior quantidade de amido de mandioca apresentou maior afinidade com a água e, desta forma, favoreceu a solubilidade e o intumescimento em água deste filme, devido às ligações de hidrogênio existentes entre estes dois compostos na matriz do polímero/amido/solvente. Além disso, este resultado também depende da maneira que ocorreu esta ligação nas cadeias do polímero, a qual pode formar ligações com outros segmentos de baixa massa molar, formados durante o cisalhamento ocasionado pela extrusão das blendas preparadas.

4.7 – Isotermas de Sorção de Umidade

Na Tabela 4.8 são apresentados os dados experimentais das isotermas de sorção obtidas para os filmes de LDPE/amido de mandioca, enquanto na figura 4.10 apresentam-se as curvas correspondentes a essas isotermas.

Tabela 4.8 – Resultados das isotermas de sorção em umidade dos filmes de LDPE/amido de mandioca, obtidos por extrusão e termoprensagem.

Atividade de água (a_w)	Blendas de LDPE/amido de mandioca		
	50/50	70/30	90/10
0,07	0,0139	0,0099	0,0075
0,33	0,0304	0,0210	0,0125
0,43	0,0442	0,0262	0,0131
0,53	0,0470	0,0303	0,0136
0,64	0,0584	0,0361	0,0162
0,75	0,0685	0,0405	0,0126
0,81	0,0782	0,0486	0,0206
0,84	0,0853	0,0496	0,0206
0,90	0,0983	0,0573	0,0220

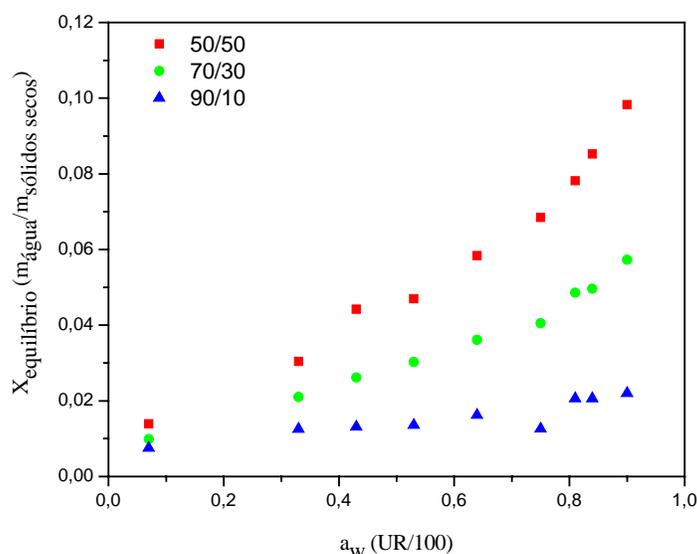


Figura 4.10 – Isotermas de sorção de unidade das amostras 50/50, 70/30 e 90/10 de LDPE/amido de mandioca.

As isotermas mostraram claramente que a adição de amido de mandioca na matriz polimérica do polietileno de baixa densidade aumentou a sorção de água pelos filmes. Por exemplo, a blenda com proporção mássica 90/10, em umidade relativa de 90%, absorveu 0,0220 $m_{\text{água}}/m_{\text{sólidos secos}}$ no equilíbrio, ao passo que a blenda 50/50, nas mesmas condições absorveu 0,0983 $m_{\text{água}}/m_{\text{sólidos secos}}$. A diferença é significativa, pois a blenda 50/50 absorveu aproximadamente 4,5 vezes a mais que a blenda 90/10, sendo que para todas as atividades de água, a blenda 90/10 apresentou nitidamente uma diminuição da higroscopicidade quando comparada às blendas 50/50 e 70/30. Na tabela 4.9 são apresentados os valores das constantes obtidas através da equação de GAB a 25 °C calculados por regressão não linear, usando o método de Levenburg-Marquardt.

Tabela 4.9 – Valores das constantes da equação de GAB a 25 °C calculados por regressão não linear para os filmes de LDPE/amido de mandioca.

Filmes de LDPE/amido de mandioca	Parâmetros de GAB (modelo para derivadas)			
	K ^a	W _m ^b	C ^c	R ² (GAB)
50/50	0,76	0,03	11,70	>0,99
70/30	0,73	0,02	15,87	>0,99
90/10	0,61	0,01	55,00	>0,99

- ^a constante relacionada ao calor de sorção total das multicamadas.
^b conteúdo de umidade de equilíbrio em base seca relativo a umidade da monocamada.
^c constante de Guggenheim relativo ao calor de sorção na primeira camada;

O maior valor da constante relacionada ao calor de sorção da multicamada foi encontrado para a blenda 50/50, 0,76 m_{água}/m_{sólidos secos}, assim como o conteúdo de umidade de equilíbrio da monocamada, 0,03 m_{água}/m_{sólidos secos}. Em contrapartida, o menor valor, como esperado, para esta constante, foi para a blenda 90/10, 0,61 m_{água}/m_{sólidos secos} e 0,01 m_{água}/m_{sólidos secos}, para o conteúdo de umidade no equilíbrio da monocamada. Estes dados estão correlacionados a maior absorção de água pelo amido de mandioca. Portanto, através da análise da tabela 4.9, pode-se observar que o modelo de GAB fornece um bom ajuste para os dados experimentais, resultando em bons coeficientes de correlação. Desta maneira, a figura 4.11 apresenta a curva da regressão linear referente a esta análise, incluindo os dados obtidos experimentalmente.

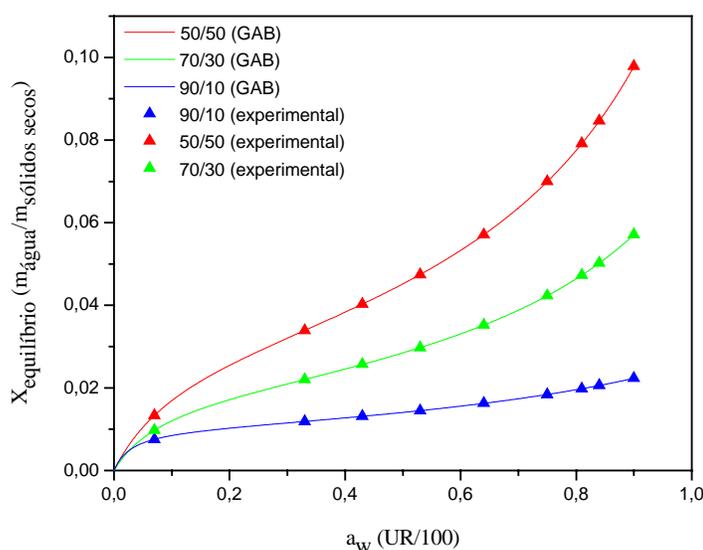


Figura 4.11 – Ajuste dos dados experimentais de sorção de umidade, obtidos do modelo de GAB, para os filmes de LDPE/amido de mandioca.

4.8 – Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA)

A tabela 4.10 apresenta os valores relativos à permeabilidade ao vapor de água dos filmes de LDPE/amido de mandioca, realizados em triplicata, onde k é o valor da permeabilidade ao vapor de água, incluindo o valor médio e os desvios de cada blenda.

Tabela 4.10 – Resultados referentes à análise de permeabilidade ao vapor de água dos filmes de LDPE/amido de mandioca obtidos pelo processo de extrusão e termoprensagem.

	Amostras LDPE/amido	G/t (g/h)	Espessura média (m)	K^w (g/m.h.Pa)	K^w médio (g/m.h.Pa)	Desvio Padrão
	A1	0,0039	0,0003052	$1,029 \times 10^{-07}$		
50/50	A2	0,0065	0,0002404	$1,351 \times 10^{-07}$		
	A3	0,0042	0,0002394	$8,693 \times 10^{-08}$	$1,083 \times 10^{-07}$	$2,453 \times 10^{-08}$
	B1	0,0098	0,0002388	$2,023 \times 10^{-07}$		
70/30	B2	0,0025	0,0002516	$5,438 \times 10^{-08}$		
	B3	0,0017	0,0002446	$3,595 \times 10^{-08}$	$9,755 \times 10^{-08}$	$9,120 \times 10^{-08}$
	C1	0,0001	0,0002444	$2,113 \times 10^{-09}$		
90/10	C2	0,0002	0,0001404	$2,428 \times 10^{-09}$		
	C3	0,0029	0,0002482	$6,223 \times 10^{-08}$	$2,226 \times 10^{-08}$	$3,462 \times 10^{-08}$

A permeabilidade ao vapor de água está relacionada diretamente com a solubilidade da água na matriz polimérica (MILLER e KROCHTA, 1997; LAROTONDA *et al.* 2005). Baseado nos dados da tabela 4.10, observou-se que a maior permeabilidade ao vapor de água ocorreu na blenda 50/50, $1,083 \times 10^{-07}$ g/m.h.Pa, a qual possui o maior conteúdo de amido de mandioca e consecutivamente, a blenda que teve este menor valor foi a 90/10, $2,226 \times 10^{-08}$ g/m.h.Pa, com maior quantidade de polietileno de baixa densidade, sendo que a permeabilidade ao vapor de água na blenda 50/50 foi aproximadamente 4,9 vezes superior a blenda 90/10. A introdução do amido de mandioca na matriz polimérica do polietileno altera o modo de organização tridimensional das cadeias poliméricas, diminuindo as forças de atração intermoleculares, aumentando o espaço livre e consequentemente a mobilidade das cadeias. O conteúdo de umidade nos filmes aumentou com o aumento de amido de mandioca. As análises anteriores mostraram que os filmes com maior quantidade de amido de mandioca apresentaram maiores valores de solubilidade e intumescimento em água e maior sorção de umidade. A análise de TGA indicou que os componentes nas blendas estiveram homogeneamente distribuídos, fator este também confirmado pela microscopia eletrônica de varredura.

Na figura 4.12 apresentam-se as curvas das taxas de variação de massa das células de

difusão. A linearidade das curvas indicam claramente que o processo de transferência de massa se deu em estado estacionário, condição necessária para o uso do método de determinação da permeabilidade ao vapor de água previamente descrito.

As relações entre as características de barreira e as estruturas poliméricas são complexas considerando que a matriz bioplástica é estabilizada por um equilíbrio de forças atrativas e repulsivas de diferentes tipos, sendo que várias propriedades poliméricas podem influenciar no transporte de massa nos materiais, como a estrutura química, massa molar, cristalinidade, polaridade, orientação, ligações cruzadas, tipos de mistura, efeitos do volume livre, entre outros (BILIADERIS *et al.* 1999).

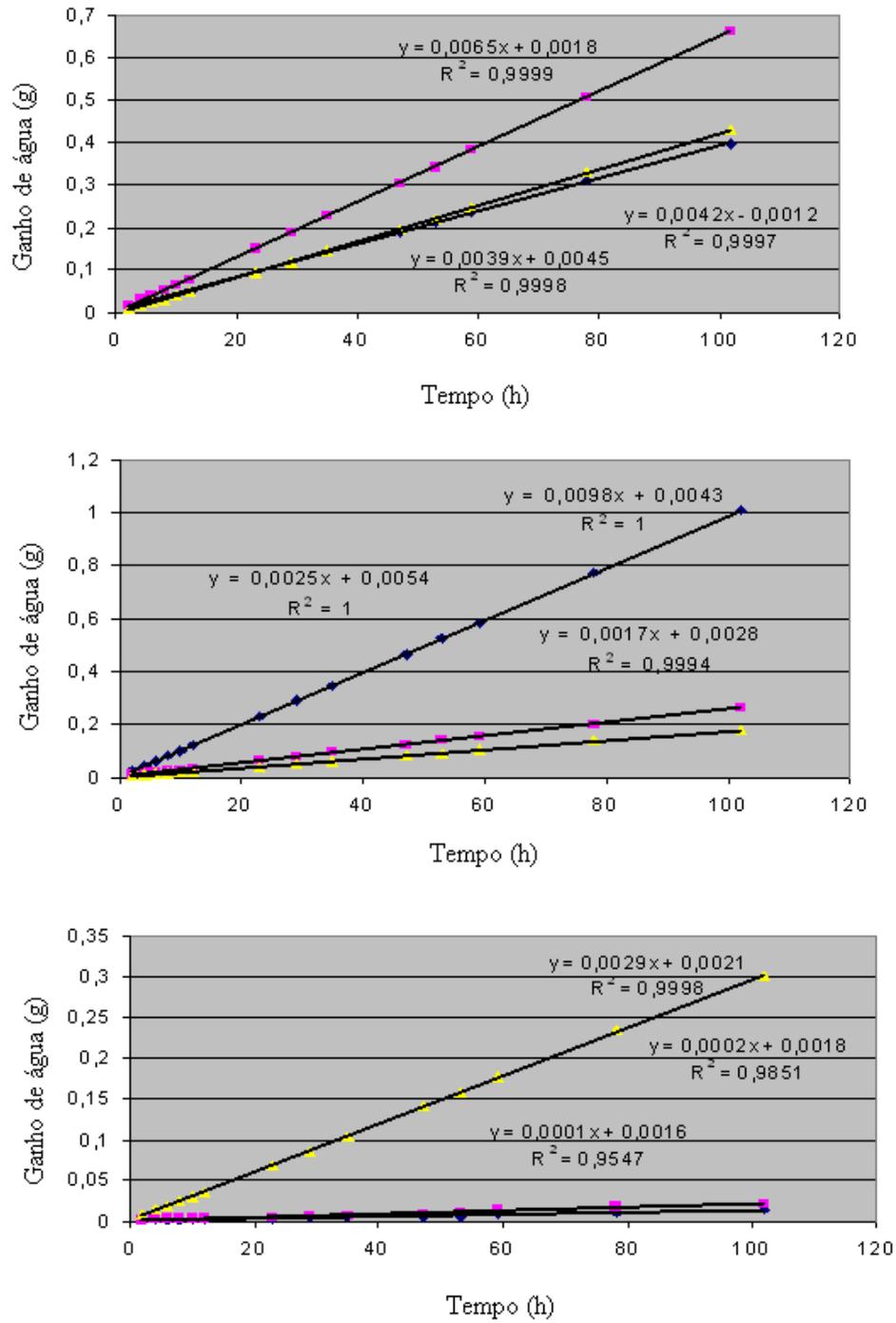


Figura 4.12 – Valores das triplicatas do ganho de massa das células de medidas de permeabilidade ao vapor de água das blendas de LDPE/amido de mandioca em função do tempo. Primeiro: proporção mássica 50/50, segundo a 70/30 e o terceiro 90/10.

4.9 – Testes de Biodegradação

A figura 4.13 apresenta as fotos dos filmes após 120 dias de testes, onde pode-se perceber o quanto o aterro no solo modificou as amostras, pois nota-se pontos avermelhados nas figuras, onde possivelmente colônias de bactérias se formaram, o que não ocorreu nas amostras dos polímeros puros. É interessante ressaltar o fato de que a maior colonização de bactérias deu-se nas misturas com as maiores proporções de amido de mandioca, independente do polímero utilizado, sendo que a maior propagação de bactérias deu-se nas amostras com a presença do polímero sem enxertos, LDPE, principalmente na mistura 50/50. Sob este argumento, a foto (f) da figura 4.13 mostra a colonização dos fungos em alguns lugares particulares dentro dos canais que inicialmente foi ocupado pelo amido de mandioca, apresentando inclusive mudanças na coloração. Já nas fotos (e) e (f) pode-se observar a presença de pequenas cavidades na superfície dos filmes. Segundo Abd El-Rehim *et al.* 2004, essas cavidades podem ser resultantes do crescimento dos fungos, porque as mesmas aumentaram com o aumento do conteúdo de amido presente nas blendas. Esses mesmos autores sugerem que os microrganismos do solo degradam o amido e também oxidam as regiões amorfas do LDPE. Com a degradação do amido, criam-se poros entre os domínios do amido e polímero, aumentando a área superficial da blenda, melhorando a possibilidade de reações envolvendo o oxigênio e, portanto, aumentando as reações de oxidações da cadeia polimérica e a tornando mais susceptível ao ataque pelos microrganismos. Todavia, isso já era esperado, uma vez que a blenda 50/50 possui a maior afinidade pela água, a qual está presente no solo, sendo que os microrganismos necessitam de água para converter a cadeia polimérica do polímero em fragmentos menores para sua maior absorção, tanto para os fungos e bactérias quanto para o solo em que estão inseridas as amostras. Chandra e Rustgi, 1998 afirmaram que durante o processo de biodegradação no solo geralmente a fração amorfa do material é exposta ao ataque dos microrganismos, sendo que a degradação microbiana resulta em um aumento do grau de cristalinidade destas amostras. Albertsson, 1986 e Kestelman *et al.* 1972 também relataram mudanças similares na cristalinidade do polietileno após biodegradação. Estes últimos utilizaram o fungo *Aspergillus oryzae* nos estudos de degradabilidade do polietileno, onde demonstraram um aumento de absorção de água no PE, de acordo com o crescimento dos fungos e avanço do tempo, resultado este devido ao aumento da cristalinidade do polímero após o ataque pelos microrganismos.

Pode-se perceber também, através da figura 4.13, o quanto as amostras com o

PE-g-MAH são frágeis, pois as blendas apresentaram fraturas durante o experimento, o que não ocorreu com as blendas de LDPE. Shujun *et al.* 2006, em seus resultados experimentais demonstraram que os filmes de amido e polietileno possuem alta biodegradabilidade, porém baixa compatibilidade, acarretando em baixas propriedades mecânicas. Chandra e Rustgi, 1998 estudando a biodegradação de blendas com amido e polietileno de baixa densidade enxertado com anidrido maleico também observaram que a velocidade de crescimento dos fungos aumenta com a quantidade de amido presente nas blendas. Estas últimas suportam o crescimento dos fungos ao longo do tempo, uma vez que o amido, polímero natural é uma fonte de carbonos para os fungos. Quanto maior o teor de amido na blenda, mais contínua é a fase do amido no filme e, portanto, mais facilmente é atacado pelos microrganismos presentes no solo. Quanto menor o conteúdo de amido na blenda, o mesmo pode ficar encapsulado dentro da matriz do polímero sintético, devido ao processo que envolve sua obtenção, dificultando o ataque pelos microrganismos que o utilizam como uma fonte de carbono. Neste caso, o crescimento dos fungos é lento, pois o polímero sintético não serve como uma eficiente fonte de carbono.

Também é relevante ressaltar a importância deste teste perante o futuro do meio ambiente e da conscientização da população com relação a este fato, pois este teste confirmou todas as conclusões anteriores nas outras análises e demonstrou que vale a pena investir nesta alternativa de embalagens para alimentos, uma vez que a degradação das mesmas no ambiente é mais rápida que as embalagens que existem atualmente.

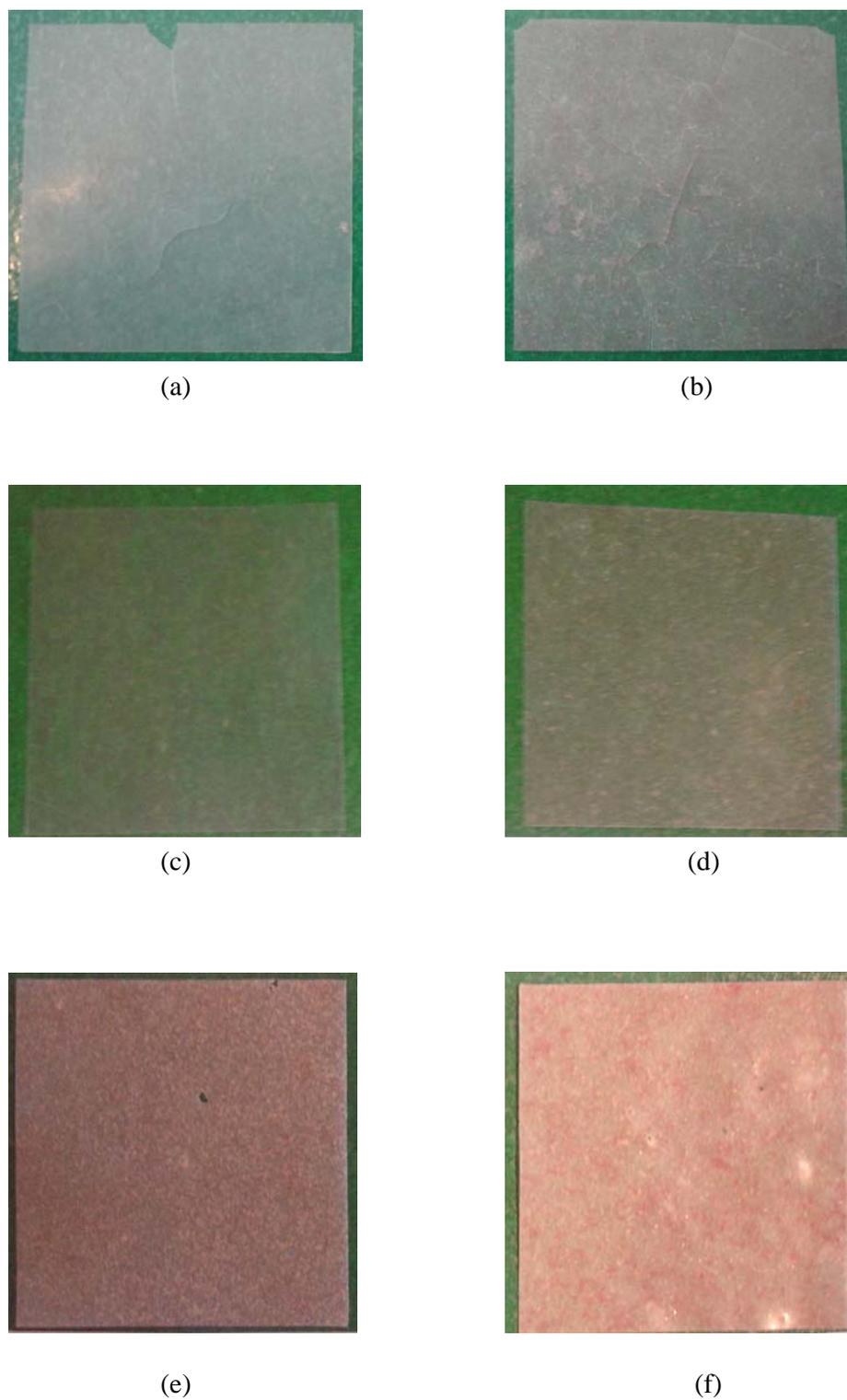


Figura 4.13 – Fotos das amostras referentes ao teste de biodegradação, em aterro no solo, após 120 dias de análise: (a) polímero puro, PE-g-MAH, (b) blendas 90/10 de PE-g-MAH/amido de mandioca, (c) polímero puro, LDPE, (d), (e) e (f) blendas 90/10, 70/30 e 50/50 de LDPE/amido de mandioca, respectivamente.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

Com relação aos objetivos gerais apresentados e os resultados obtidos nesta pesquisa, conclui-se que o procedimento geral empregado na preparação das blendas biodegradáveis a partir do LDPE e amido de mandioca foi o mais eficiente. A termoprensagem é uma técnica muito utilizada em diversas áreas, porém, para este trabalho a extrusão dos filmes foi fundamental para a obtenção de produtos termoplásticos, devido ao cisalhamento que é conferido as amostras extrusadas, possibilitando, desta maneira, a formação de um material mais homogêneo. Os filmes obtidos, após serem extrusados cinco vezes e termoprensados, apresentaram diferentes espessuras, apesar das condições operacionais serem as mesmas. Como a própria literatura enfatiza, é muito difícil o controle rígido da espessura dos filmes, principalmente em escala laboratorial.

As análises mecânicas foram influenciadas pela adição do amido de mandioca na matriz polimérica do LDPE, pois as proporções mássicas estudadas tiveram uma diminuição em suas propriedades mecânicas. Quanto maior a percentagem de amido nas misturas, menos resistentes foram os produtos obtidos.

As curvas termogravimétricas apresentaram comportamentos semelhantes, independente de o material ser puro ou não. As análises térmicas demonstraram que a presença do amido de mandioca não provocou mudanças significativas nas temperaturas de fusão das blendas, assim como também não reduziu o grau de cristalinidade do LDPE. Percebeu-se também que apenas 10% de amido na blenda, juntamente com o processo de extrusão, não alteraram a temperatura de fusão, quando comparada com o polímero puro, uma vez que os valores encontrados para esta transição foram de 112,6 °C. A principal perda de massa variou no intervalo entre 354,0 – 506,3 °C. Quanto maior a quantidade de amido nas blendas, maior é a perda de massa, devido a este ser biodegradável. As curvas de TGA indicaram que os componentes das misturas não influenciaram no mecanismo de degradação térmica dos componentes puros, sendo que as blendas apresentaram uma boa distribuição

(homogeneidade) dos grânulos de cada componente nas misturas.

Os resultados da microscopia eletrônica de varredura mostraram diferenças nas superfícies dos filmes, comparados aos componentes das blendas individualmente, indicando a formação de domínios entre a matriz polimérica do polímero e o amido de mandioca. Também foi possível perceber as irregularidades e fissuras das superfícies, principalmente na blenda 50/50.

Em função dos domínios formados pelos componentes das misturas, a blenda 50/50 apresentou os maiores índices de intumescimento, solubilidade e permeabilidade ao vapor de água. Essa característica é propiciada pela maior afinidade do amido de mandioca pela água presente no meio, em decorrência das análises e procedimentos a que foram submetidos os filmes. Quanto maior o conteúdo de amido de mandioca nas misturas, mais compatibilidade com a molécula de água e maiores são os valores de solubilidade, intumescimento e permeabilidade ao vapor de água. Entretanto, a blenda 90/10 de LDPE/amido de mandioca mostrou-se como uma alternativa eficiente para os filmes biodegradáveis.

As isotermas de sorção demonstraram que a adição de amido de mandioca aumentou a umidade relativa de equilíbrio das amostras, principalmente na blenda 50/50, consequência esta dos maiores índices de solubilidade, intumescimento, permeabilidade e afinidade pela água.

Os testes de biodegradação com as amostras de filmes enterradas no solo por um período de 120 dias indicaram colônias de microrganismos, principalmente na proporção mássica 50/50 de LDPE/amido de mandioca.

Portanto, é possível obter filmes biodegradáveis para embalagens de alimentos a partir do amido de mandioca e polietileno de baixa densidade, utilizando o processo de extrusão, como uma alternativa viável para a redução de lixos plásticos sintéticos no meio ambiente, em substituição aos materiais já existentes. Porém, algumas características precisam ser melhoradas para serem utilizados em escala industrial.

CAPÍTULO VI

SUGESTÕES E PERSPECTIVAS

Estimativas prevêem que as reservas petrolíferas do planeta se extinguirão até o final do século 21, tornando este material de uso restrito e de custo extremamente elevado.

Plásticos biodegradáveis, especialmente aqueles provenientes de fontes renováveis para a indústria e agricultura, são uma inovação essencial. Esta inovação oferece impulsos substanciais para as futuras tecnologias. Na Alemanha, por exemplo, alguns materiais que apresentam alguns indícios de reciclagem e/ou compostagem estão isentos de pagar uma taxa que foi deferida pelo governo, como um incentivo a esse mercado.

As aplicações dos filmes biodegradáveis em embalagens de alimentos dependem do conhecimento e da caracterização das propriedades físico-químicas dos mesmos. Como a funcionalidade dos filmes poliméricos é geralmente afetada pela estrutura do polímero, composição do filme, plastificante utilizado e umidade relativa do ar, o estudo das propriedades ligadas com o comportamento e característica da molécula é primordial. Além disso, prever as propriedades mecânicas de uma blenda com base no conhecimento da composição de seus componentes é uma tarefa difícil, uma vez que as propriedades mecânicas das misturas dependem não só da natureza química, mas também da massa molar dos componentes, da razão de mistura, do tipo de processamento e dos procedimentos de teste. No entanto, as variações nas propriedades mecânicas podem ser atribuídas a diferenças no número de fases, tamanho de domínios, grau de dispersão e adesão interfacial entre os componentes de uma mistura.

Sob este contexto, algumas sugestões são propostas com o intuito de obter um material mais eficiente para o mercado de embalagens alimentícias, gerando maiores perspectivas econômicas e industriais para o Brasil. Pode-se citar:

→ Utilizar outra metodologia, para a verificação de possíveis produtos mais homogêneos, ou seja, transparentes, conferindo a estes melhores propriedades mecânicas;

→ Adicionar outro compatibilizante ao sistema polimérico de LDPE/amido de mandioca, como por exemplo, o sorbitol, uma vez que o sistema imiscível adquire melhores propriedades ao se desenvolver uma adesão interfacial entre as duas fases, como um estudo comparativo. Isto pode ser feito ao se adicionar ao sistema uma substância, que pode ou não ser de natureza macromolecular, que tenha afinidade química com ambas as fases da mistura polimérica. Dependendo do compatibilizante empregado, a mistura poderá estabilizar seus domínios e melhorar a adesão interfacial, que é o fator responsável pelo bom desempenho das composições;

→ Realizar um estudo mais detalhado correlacionado a análise sensorial, averiguando se a adição de amido de mandioca provoca algum tipo de cheiro ou gosto nos alimentos embalados por estes filmes de polietileno de baixa densidade e amido de mandioca;

→ Avaliar a viabilidade econômica do material bioplástico desenvolvido a partir de custos das matérias-primas empregadas no processo;

→ Avaliar as propriedades óticas dos produtos obtidos, além de um estudo mais acurado da coloração, textura e espessura dos mesmos;

→ Estudar as aplicações práticas destes materiais em outros setores da indústria, incluindo as mudanças nas propriedades durante a vida de prateleira dos bioplásticos;

→ Pesquisar possíveis modificações na matriz principal da blenda, com o intuito de melhorar os problemas correlacionados à umidade.

ABAM – Associação Brasileira dos Produtores de Amido de Mandioca. Disponível em <<http://www.abam.com.br/prod.amido.est.php>>, acesso dia 28 de agosto de 2006.

ABD EL-REHIM, H. A.; HEGAZY, E. A.; ALI, A. M.; RABIE, A. M. Synergistic effect of combining UV-sunlight-soil burial treatment on the biodegradation rate of LDPE/starch blends. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 163, p. 547-556, 2004.

AGNELLI, J. A. M. Introdução a materiais poliméricos. **Aperfeiçoamento em Tecnologia de Polímeros**, São Paulo/São Carlos. Ufscar/DEMA/NRPP, 282 p, 2001.

ALBERTSSON, A. C.; In **Int. Conf. on the Advances in the Stabilization and Controlled Degradation of Polymers**, ed. A. V. Patnis, Technomic, West Chester, PA, 1986.

ALFREY, T.; GURNEE, E. F. **Polímeros Orgânicos**. Editora Edgard Blücher LTDA. São Paulo – SP, Brasil, p. 110-122, 1971.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **Standard Test Methods for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. ASTM D882-00**. In: ASTM Standards on Disc. Philadelphia, ASTM, v. 08,01, 9p, 2001.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **Standard Test Methods for Tensile Properties of Thin Plastic Shelling. ASTM D882-95a**. New York, 1995.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials. ASTM E96-00⁰¹**. Philadelphia, ASTM, 8p, 2000.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials. ASTM E96-80**. In: Annual book of ASTM standards. Philadelphia, PA, p. 771-778, 1980.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **Standard Practice for Evaluating Microbial Susceptibility of Nonmetallic Materials by Laboratory Soil Burial. ASTM G160-98**. Disponível em <http://amaec.kicet.re.kr/cd_astm/PAGES/G160.htm>, acesso dia 13 de novembro de 2006.

AMORIM, A. M. **Estudo da miscibilidade de blendas de poli(óxido de etileno) e poli(succinato de etileno)**. Dissertação de Mestrado. Departamento de Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 64p, 2004.

BANKER, G. S.; Film Coating Theory and Practise. **Journal of Pharmaceutical Science**, v. 55, n. 1, p. 81-89, 1966.

BERNHARDT, E. C. **Processing of Thermoplastic Materials**. New York: Reinhold Publishing Corporation, 1959.

BILIADERIS, C. G. Structures and phase transitions of starch polymers. **Polysaccharide Association Structures in Foods**. Marcel Dekker, New York, p. 57-168, 1998.

BILIADERIS, C. G.; LAZARIDOU, A.; ARVANITTOYANNIS, I. Glass transition and physical properties of polyol-plasticised pullulan-starch blends at low moisture. **Carbohydrates Polymers**, v. 40, p. 29-47, 1999.

BILLMEYER, F. W. **Textbook of Polymer Science**. New York, Wiley – Intescience Publication, 2º edição, v. 215, p. 3-5, 1970.

BROWN, W. E. **Handbook of Plastics Test Methods**. 2nd. ed. George Godwin, London, p. 423, 1981.

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

BUREAU, G. COUTURIER, Y. & PRUDHOMME, J. C. Les Biopolymères comme matériaux d'emballage: Le principe et less possibilités. ESIEC/GREPAC; Reims. **Industries Alimentaires et Agricoles**. avril, n.4, p. 235-238; 1996.

CARR, M. E.; CUNNINGHAM, R. L. Glicol glucosidea from starch by continuous twin-screw extruder processing. **Cereal Chemistry**, St. Paul, v. 66, n.3, p.238-43, 1989.

CBIP – Curso Básico Intensivo de Plásticos. Apostila da indústria de produção e transformação de plásticos no Brasil, aditivos utilizados em polímeros e processamento de polímeros. **Jornal de Plásticos online**. Disponível em <<http://www.jorplast.com.br/cbipep/versao/htm>>, acesso dia 19 de outubro de 2006.

CEMPRE – Compromisso Empresarial para Reciclagem. **Relatório de Impactos Ambientais**. Usina Serra da Mesa (1987), ano (1999).

CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradation of maleated linear low-density polyethylene and starch blends. **Polymer Degradation and Stability**, v. 56, p. 185-202, 1997.

CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradable Polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 23, p. 1273-1335, 1998.

DA RÒZ, A. L.; CARVALHO, A. J. F.; MORAIS, L. C.; CURVELO, A. A. S. Comportamento térmico e de absorção de umidade de amidos plastificados com glicóis. **Anais do 6º Congresso Brasileiro de Polímeros**. Gramado, RS, p. 1544-1547, 2001.

FRIED, J. R. **Developments in Polymer Characterisation**. Dawkins, J. V., Ed. Applied Science Publishers, London Chap. 2, 1983.

GIMMLER, N.; LAWN, F.; MEUSER, F. Influence of extrusion cooking conditions on the efficiency of the cationization and carboxymethylation of potato starch granules. **Starch/Stärke**, v. 46, n. 7, p. 268-276, 1994.

GONTARD, N.; GUILBERT, S. Bio-packaging: Technology and properties of edible and/or biodegradable material of agricultural origin. In: **Food packaging and preservation**. Mathouthi, M. ed. Blackie Academic & Professional, Glasgow, p. 159-181, 1994.

GUIMARÃES, J. L.; SATYANARAYANA, K. G.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P. Preparo de compósitos biodegradáveis a partir de fibras de bananeira plastificadas com amido e glicerina bruta derivada da alcoólise de óleos vegetais. **Biodiesel, o novo combustível do Brasil**, p. 28-33. Disponível em <<http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/Co-Produtos/PreparoCompositos6.pdf>>, acesso dia 24 de janeiro de 2007.

HARPER, J. M. **Extrusion of Foods**. Boca Ratón, CRC Press, v. 1, 1981.

HARPER, J. M. Food extruders and their applications. In Extrusion Cooking. **American Association of Cereal Chemists**, St. Paul, MN, p. 5, 1989.

HATAKEYAMA, T.; QUINN, F. X. **Termal Analysis**. Ed. John Wiley & Sons, Grã-Bretanha, 3ª edição, 1994.

HUANG, C.; ROAN, M.; KUO, M.; LU, W. Effect of compatibiliser on the biodegradation and mechanical properties of high-content starch/low-density polyethylene blends. **Polymer Degradation and Stability**, v. 90, p. 95-105, 2005.

INNOCENTINI-MEI, L. H.; MARIANI, P. D. S. C. **Visão geral sobre Polímeros ou Plásticos Ambientalmente Degradáveis – PADs**, Campinas, outubro de 2005.

JANGCHUD, A.; CHINNAN, M. S. Properties of peanut protein film: sorption isotherm and plasticizer effect. **Lebensmittel – Wissenschaft Und – Technologie**, v. 32, p. 89-94, 1999.

KAPLAN, D. L. **Biopolymers from Renewable Resources**. Editora Springer, New York, 1998.

KESTELMAN, V. N.; YARAVENKO, V. L.; MELNIKOVA, E. I. **Int. Biodeter. Bull**, v. 81, p.15, 1972.

KESTER, J. J.; FENNEMA, O. R. Edible films and coatings: A Reviews. **Food Technology**, v. 40 (12), p. 47-59, 1986.

KIATKAMJORNWONG, S.; THAKEOW, P.; SONSUK, M. Chemical modification of cassava starch for degradable polyethylene sheets. **Polymer Degradation and Stability**, v. 73, p. 363-374, 2001.

LAROTONDA, F. D. S. **Desenvolvimento de biofilmes a partir da fécula de mandioca**. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 63p, 2002.

LAROTONDA, F. D.; MATSUI, K. N.; SOBRAL, P. J. A.; LAURINDO, J. B. Hygroscopicity and water vapor permeability of Kraft paper impregnated with starch acetate. **Journal of Food Engineering**, v. 71, p. 394-402, 2005.

LEE, K. Y.; SHIM, J.; LEE, H. G. Mechanical properties of gellan and gelatin composite films. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, p. 251-254, 2004.

LÖRCKS, J. Properties and applications of compostable starch-based plastic material. **Polymer Degradation and Stability**, v. 59, p. 245-249, 1998.

LOURDIN, D.; VALLE, G. D.; COLONNA, P. Influence of amylose content on starch films and foams. **Carbohydrate Polymers**, v.27, p. 261-270, 1995.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. **Caracterização de polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**. Editora E-papers Serviços Editoriais. Rio de Janeiro – RJ, Brasil, p. 151-323, 2001.

LUE, S.; HSIEH, F.; HUFF, H. E. Extrusion cooking of corn meal and sugar beet fiber: effects on expansion properties, starch gelatinization and dietary fiber content. **Cereal Chemistry**, v. 68, n. 3, p. 227, 1991.

MATHLOUTHI, M.; ROGÉ, B. Water vapour sorption isotherms and the caking of food powders. **Food Chemistry**, v. 82, p. 61-71, 2003.

MAXIQUIM, Assessoria de mercado, 2004. Disponível em <http://www.cempre.org.br/fichas_tecnicas_microcenarios.php>, acesso dia 23 de janeiro de 2007.

MCHUGH, T. H.; KROTCHA, J. M. Sorbitol vs. glycerol – plasticized whey protein edible films: integrated oxygen permeability and tensile property evaluation. **Journal for Agricultural and Food Chemistry**, v. 42, n. 4, p. 841-845, 1994.

MEUSER, F.; WITTIG, J.; HUSTER, H.; OELDE, W. Effect of high pressure disintegration of steeped maize grits on the release of starch granules from the protein matrix. **Starch/Stärke**, Weinheim, v. 41, n. 4, p. 225-232, 1989.

MICHAELI, W.; GREIF, H.; KAUFMANN, H.; VOSSEBÜRGER, F-J. **Tecnologia dos Plásticos**, Ed. Edgard Blücher Ltda, 1992.

MILLER, K. S.; KROCHTA, J. M. Oxygen and aroma barrier properties of edible films: A Review. **Trends in Food Science**, v. 8, p. 228-238, 1997.

MUA, J. P.; JACKSON, D. S. Fine structure of corn amylose and amylopectin fractions with various molecular weights. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 45, p. 3840-3847, 1997.

NAKAMURA, E. M.; CORDI, L.; ALMEIDA, G. S. G.; DURAN, N.; MEI, L. H. I.; Study and development of LDPE/starch partially biodegradable compounds. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 162-163, p. 236-241, 2005.

NAYAK, P. L. Biodegradable polymers: opportunities and challenges. **J. M. S. – Rev. Macromol. Chem. Phys.**, C39(3), p. 481-505, 1999.

OSTERGARD, K.; BJORCK, I. Effects of extrusion cooking on starch and dietary fiber in barley. **Food Chemistry**, v. 34, n. 3, p. 215-227, 1989.

PACHECO, E. B. Análise de impacto ambiental devido a resíduos poliméricos, 2001. **Plástico moderno.** Disponível em <<http://www.plasticomoderno.com.br/revista/pm308/poluicao.htm>> acesso dia 15 de agosto de 2006.

PARK, K. J.; BIN, A.; BROD, F. P. R. Obtenção das isotermas de sorção e modelagem matemática para a pêra bartlett (*Pyrus sp.*) com e sem desidratação osmótica. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 21, n. 1, p. 73-77, 2001.

PEDROSO, A. G.; ROSA, D. S. Mechanical, thermal and morphological characterization of recycled LDPE/corn starch blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 59, p. 1-9, 2005.

PETERSEN, K.; NIELSEN, P.V.; BERTELSEN, G.; LAWATHER, M.; OLSEN, B. M.; NILSSON, N. H.; MORTENSEN, G. Potential of biobased materials for food packaging. **Trends in Food Science & Technology**, v. 10, p. 52-68, 1999.

RAJ, B.; ANNADURAI, V.; SOMASHEKAR, R.; RAJ, M.; SIDDARAMAIAH, S. Structure – property relation in low-density polyethylene – starch immiscible blends. **European Polymer Journal**, v. 37, p. 943-948, 2001.

RAMASWAMY, M.; BHATTACHARYA, M. Properties of injection moulded starch/synthetic polymer blends – III. Effect of amylopectin to amylose ratio in starch. **European Polymer Journal**, v. 34, n. 10, p. 1467-1475, 1998.

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

ROCKLAND, L. B. Saturated salt solutions for static control of relative humidity between 5 °C and 40 °C. **Analytical Chemistry**, v. 32, p. 1375-1376, 1960.

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

ROSA, D.S.; FRANCO, 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.

ROY, S.; GENNADIOS, A.; WELLER, C. L.; TESTIN, R. F. Water vapor transport parameters of a cast wheat gluten film. **Industrial Crops and Products**, v. 22, p. 43-50, 2000.

SEBIO, L. **Desenvolvimento de plástico biodegradável a base de amido de milho e gelatina pelo processo de extrusão: Avaliação das propriedades mecânicas, térmicas e de barreira.** Campinas: UNICAMP, 2003. Tese de doutorado em Tecnologia de Alimentos, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2003.

SCOTT, G. Invited review “Green” polymers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 68, p.1-7, 2000.

SILVEIRA, F. P. **Resolução CONAMA N° 001, de 23 de janeiro de 1986**. Publicado em 17/2/86. Disponível em <<http://www.cprh.pe.gov.br/downloads/01de23dejaneirode1986.doc>>, acesso dia 15 de agosto de 2006.

SHAH, P. B.; BANDOPADHYAY, S.; BELLARE, J.R. Environmentally degradable starch filled low density polyethylene. **Polymer Degradation and Stability**, v. 47, p. 165-173, 1995.

SHUJUN, W.; JIUGAO, Y.; JINGLIN, Y. Preparation and characterization of compatible thermoplastic starch/polyethylene blends. **Polymer Degradation and Stability**, v. 87, p. 395-401, 2005.

SHUJUN, W.; JIUGAO, Y.; JINGLIN, Y. Preparation and characterization of compatible and degradable thermoplastic starch/polyethylene films. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 14, n. 1, p. 65-70, 2006.

SOBRAL, P. J. A. **Proteínas de origem animal na tecnologia de biofilmes**. Pirassununga: USP, 2000. Tese de Livre-Docência, Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, 2000.

SOBRAL, P. J. A. Estado da arte da tecnologia de filmes comestíveis no Brasil. **4º Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos**, Campinas, SP, 2001.

ST-PIERRE, N.; FAVIS, B. D.; RAMSAY, B. A.; RAMSAY, J. A.; VERHOOGT, H. Processing and characterization of thermoplastic starch/polyethylene blends. **Polymer**, v. 38, n. 3, p. 647-655, 1997.

SYSTEMMUD, Química dos polímeros e aplicações – Atualidades Fluidos e Cia – **System Mud Produtos Químicos, 2001**. Disponível em <http://www.systemmud.com.br/atualidade_fluido_cia_03.htm> acesso em 17 de janeiro de 2007.

TAN, J.; GAO, X.; HSIEH, F. Extrudate characterization by image processing. **Journal of Food Science**, v. 59, n. 6, p. 1247-1250, 1994.

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

TEXEIRA NETO, R. O., QUAST, D. G. Isotermas de adsorção de umidade em alimentos. **Coletânea do Instituto de Tecnologia de Alimentos**, v. 8, p. 141-197, 1993.

TEYSIÉ, P. H.; FAYT, R.; JEROME, R. **Macromol. Chem. Macromol.**, Symp, 16, 41-56, 1988.

TOMASIK, P.; BACZKOWICZ, M.; WIEJAK, S. **Starch/Stärke**, v. 38, n. 12, p. 410-413, 1986.

TORRES, J. A. Edible films and coatings from proteins. In: HETTIARACHY, N. S.; ZIEGLER, G. R. (Ed.). **Protein functionality in food systems**. New York: M. Dekker, p. 467-507, 1994.

TREYBALL, R. B. **Drying. Mass Transfer Operations**. New York: McGraw-Hill, p. 569-575, 1968.

UFSC, **Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC**. Disponível em: <<http://www.qmc.ufsc.br/qmcweb/artigos/polimeros.html>>, acesso dia 15 de agosto de 2006.

WANG, Y. –J.; LIU, W.; SUN Z. Effects of glycerol and PE-g-MA on morphology, thermal and tensile properties of LDPE and rice starch blends. **Department of Food Science, University of Arkansas, Fayetteville, Arkansas 72704**, 344-350, 2004.

WWWVERDE. A Página de divulgação da Química Verde no Brasil. Disponível em <<http://www.ufpel.tche.br/iqg/wwverde/>>, acesso dia 23 de janeiro de 2007.

YAMASHITA, F.; NAKAGAWA, A.; VEIGA, G. F.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. **Filmes Biodegradáveis para Aplicação em Frutas e Hortaliças Minimamente Processadas, 2005**. Disponível em <http://www.ital.sp.gov.br/bj/bjft/2005/art_335a343.pdf> acesso dia 15 de janeiro de 2007.