



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

PATRÍCIA SALOMÃO GARCIA

**AÇÃO COMPATIBILIZANTE DE ÁCIDO CARBOXÍLICO,  
ANIDRIDO E SERICINA EM FILMES TUBULARES DE  
AMIDO E POLIÉSTER PRODUZIDOS POR EXTRUSÃO-  
REATIVA**

PATRÍCIA SALOMÃO GARCIA

**AÇÃO COMPATIBILIZANTE DE ÁCIDO CARBOXÍLICO,  
ANIDRIDO E SERICINA EM FILMES TUBULARES DE  
AMIDO E POLIÉSTER PRODUZIDOS POR EXTRUSÃO-  
REATIVA**

Tese apresentada ao Programa de Mestrado e Doutorado em Ciência de Alimentos do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Estadual de Londrina, como requisito para obtenção do Título de Doutor em Ciência de Alimentos.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Victória Eiras Grossmann

Londrina  
2014

**Catálogo elaborado pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central da  
Universidade Estadual de Londrina**

**Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)**

G216a Garcia, Patrícia Salomão.

Ação compatibilizante de ácidos carboxílico, anidrido e sericina em filmes tubulares de amido e poliéster produzidos por extrusão-reativa / Patrícia Salomão Garcia. – Londrina, 2014.  
158 f. : il.

Orientador: Maria Victória Eiras Grossmann.

Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos, 2014.

Inclui bibliografia.

1. Alimentos – Embalagens – Teses. 2. Filmes biodegradáveis – Processo de extrusão – Teses. 3. Plásticos nas embalagens – Teses. 4. Amido de mandioca – Teses. 5. Polímeros – Deterioração – Teses. I. Grossmann, Maria Victória Eiras. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Agrárias. Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos. III. Título.

CDU 664.004.3

PATRÍCIA SALOMÃO GARCIA

**AÇÃO COMPATIBILIZANTE DE ÁCIDO CARBOXÍLICO, ANIDRIDO E  
SERICINA EM FILMES TUBULARES DE AMIDO E POLIÉSTER  
PRODUZIDOS POR EXTRUSÃO-REATIVA**

Tese apresentada ao Programa de Mestrado e Doutorado em Ciência de Alimentos do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Estadual de Londrina, como requisito para obtenção do Título de Doutor em Ciência de Alimentos.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Maria Victória Eiras  
Grossmann  
Universidade Estadual de Londrina – UEL

---

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Lyssa Setsuko Sakanaka  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná -  
UTFPR

---

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Suzana Mali de Oliveira  
Universidade Estadual de Londrina – UEL

---

Prof. Dr. Fernando César Macedo Júnior  
Universidade Estadual de Londrina – UEL

---

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Elisangela Corradini  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná -  
UTFPR

Londrina, 12 de maio de 2014.

## **Dedicatória**

*À minha mãe Rosângela Salomão por sempre acreditar e apoiar meus sonhos. Muitas foram as pedras em nosso caminho, mas você nunca permitiu que nenhuma delas nos derrubassem. Como uma rocha, você foi muito mais que a minha progenitora. Orgulho e admiração são dois dos infinitos sentimentos que tenho por ti minha mãe, minha amiga e minha companheira.*

*Ao meu esposo Estéfano Nakamura, por seu amor e paciência incondicional. Meu anjo, sem o seu apoio e o seu carinho, NOSSOS sonhos não seriam possíveis.*

*À minha orientadora Maria Victória pelo exemplo de amizade e profissionalismo. Deus me trouxe até aqui, minha mãe e meu esposo acreditaram e apoiaram, mas você foi uma peça fundamental para a concretização deste sonho. Mesmo quando eu não era capaz de acreditar em mim, você o fez. Sempre disse que você é especial, e em seu exemplo de humildade você dizia: Pare com isso Paty, não exagere! Sentirei falta de muitos momentos, mas com certeza os abraços apertados serão uma das lembranças mais agradáveis.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, entre tantos motivos, por sempre colocar em meu caminho pessoas maravilhosas e oportunidades inimagináveis.

Pelo carinho, respeito, confiança, sabedoria e paciência, agradeço à minha orientadora Maria Victória Eiras Grossmann.

Agradeço ao Nelson Heitor Fuzinato, pela sua competência, bom humor, apoio, amizade e o carinhoso e inesquecível: “menina Paty!”.

A todos do grupo POLIBIOTEC, em especial Mônica Oliveira Reis e Marianne Shirai pela ajuda incondicional no laboratório e pela amizade.

Muito mais que uma amizade é que há entre mim e minha fiel confidente Gleice Almeida. Sem a sua Força, a sua Fé, a me incentivar a manter o Foco (nossos 3F's) essa conquista não seria completa. Você não contribuiu só com apoio, mas em união com meu querido amigo Anderson Almeida, a quem também sou grata, você colocou em minha vida, um anjo. A pequena e linda Isabel, com seu sorriso contagiante muitas e muitas vezes contribuiu para o desenvolvimentos deste trabalho. Amo vocês por tudo o que são, por tudo o que fazem e por tudo o que significam (FAMÍLIA). Meu sincero e mais carinhoso: Obrigada!

Aos meus alunos que sempre se preocuparam comigo e com o desenvolvimento da minha tese. Meus alunos também significam muito para mim e para esta conquista, pois eles também estiveram dotados de paciência e compreensão com a “professora maluquinha”.

Aos meus amigos da UTFPR Câmpus Apucarana, em especial a Ana Cláudia Ueda, Angélica Rivelini, Alessandra Machado Baron e Franciele Rezende Barbosa Turbiani por sua paciência e carinho ao me ouvir, entender e apoiar com palavras sempre renovadoras e sábias. E aos outros amigos e amigas que a UTFPR me trouxe, como Edilmara Zago Canesin e Aline Catarina Pinto Samulewski.

À UTFPR Câmpus Apucarana (coordenações e diretorias) pelo apoio e incentivo para qualificação docente.

Aos funcionários do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, em especial a Sandra Rezende, exemplo de profissionalismo. E todo o pessoal com quem convivi no laboratório.

Ao Daniel Eiras da Universidade Federal de São Carlos pela realização das análises térmicas e FT-IR. Ao professor Alexandre Urbano da Universidade Estadual de Londrina pela disponibilidade e ajuda na análise de Difração de Raios X.

A CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal em Nível Superior), pela concessão da bolsa.

GARCIA, Patrícia Salomão. **Ação compatibilizante de ácidos carboxílico, anidrido e sericina em filmes tubulares de amido e poliéster produzidos por extrusão-reativa**. 2014. 159f. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2014.

## RESUMO

A compatibilização entre polímeros com polaridades diferentes é uma prática recorrente que tem por finalidade melhorar a interação entre as fases poliméricas e, por consequência, produzir materiais com melhores propriedades. Na produção de embalagens para fins alimentícios, os compostos compatibilizantes devem atender, além de todas as exigências estruturais, a designação de GRAS (do inglês *Generally Recognized as Safe*). Diante da necessidade de se aprimorar as estratégias de compatibilização, alterações nas condições de processo de obtenção dos materiais e o uso de outros aditivos, como catalisadores e/ou iniciadores, tem se destacado no sentido de, como em uma ação sinérgica, melhorar a atuação de compatibilizantes. O objetivo do presente trabalho foi avaliar a ação compatibilizante dos ácidos cítrico (AC), itacônico (AI) e succínico (AcS), bem como a do anidrido succínico (AnS) e sericina em filmes tubulares de amido e poli(adipato co-tereftalato de butileno) – PBAT, plastificados com glicerol e produzidos por extrusão-sopro. Hipofosfito de sódio (HFS) foi incorporado como catalisador nos filmes compatibilizados com ácidos carboxílicos e hidróxido de sódio (NaOH), nos compatibilizados com anidrido succínico. Comparado ao filme controle (sem AC ou HFS), o aumento nos valores de resistência à tração (de 2,55 para 5,21 MPa) e alongamento na ruptura (204,75 para 462,17 %), assim como a redução na permeabilidade ao vapor de água (de 6,72 para  $4,37 \times 10^{-11} \text{ g (m s Pa)}^{-1}$ ) observados para o filme com AC-HFS foram majoritariamente atribuídos à presença do compatibilizante. O efeito combinado de AC e HFS produziu filmes com estrutura mais homogênea, o que possivelmente contribuiu para o ligeiro aumento na estabilidade térmica. Após avaliar o efeito das variáveis de processo (rotação da rosca e temperatura da matriz) sobre as propriedades dos filmes contendo AC-HFS, as condições de processamento indicadas para obter filmes de amido/PBAT/glicerol/AC/HFS com maior estiramento transversal, maior alongamento na ruptura e menor permeabilidade ao vapor de água (PVA) foram temperatura da matriz de 125°C e rotação da rosca de 45 rpm. O filme com AI e HFS apresentou maior resistência à tração (9,22 MPa) e menor alongamento na ruptura (636,82 %) quando comparado ao filme somente com AI (8,17 MPa e 891,47 %), o que foi atribuído à formação de ligações cruzadas entre duas moléculas de itaconoato de amido intermediado pelo HFS. A ação conjunta de AI e HFS diminuiu o módulo de armazenamento dos filmes, quando comparado aos filmes produzidos somente com AI ou HFS. O aumento na compatibilidade entre as fases poliméricas justificou a menor permeabilidade ao vapor de água dos filmes com AI e HFS, e a produção de filmes com estrutura mais compacta e homogênea. A estrutura dicarboxílica saturada do AcS possivelmente não permite a reação com o HFS, portanto a ação deste composto sobre a resistência à tração dos filmes de amido e PBAT não pôde ser potencializada pela presença deste catalisador. Enquanto que a presença de NaOH reduziu a ação compatibilizante do AnS. A adição de AcS ou AnS aumentou significativamente o alongamento na ruptura dos filmes, de 165,86 % (filme controle) para 678,40 e 825,60 %, respectivamente. De maneira geral, a presença de AcS ou AnS contribuiu para formação de uma estrutura mais homogênea, com maior estabilidade térmica. Nos filmes contendo AnS e AnS-NaOH (1:1) ocorreu redução nos valores de

PVA, de 5,89 para 4,69 e  $4,45 \times 10^{-11} \text{ g (m s Pa)}^{-1}$ , respectivamente, enquanto que a ação conjunta de AcS e HFS na proporção de 1:1, reduziu a PVA dos filmes para  $4,10 \times 10^{-11} \text{ g (m s Pa)}^{-1}$ . O ácido cítrico (tricarboxílico) e o ácido itacônico (dicarboxílico insaturado) se mostraram mais eficazes na compatibilização de filmes de amido e PBAT e, com a adição do catalisador (HFS), algumas propriedades dos filmes foram melhoradas. A diferença de reatividade entre anidrido e ácido succínico não influenciou na melhoria das propriedades dos filmes, uma vez que as características, principalmente mecânicas e térmicas, foram similares para os dois compatibilizantes. A resistência à tração dos filmes aumentou de 4,76 MPa (filme sem sericina) para 5,75, 6,41 e 6,59 MPa com a adição de 0,5, 1,0 e 1,5 % (m/m) de sericina, respectivamente. O mesmo perfil de aumento para o módulo de Young foi observado para os filmes produzidos sem e com sericina nestas concentrações. A adição de 1,5% de sericina produziu filmes com estrutura mais homogênea e compacta com redução dos valores de PVA de 7,55 (filme sem sericina) para  $5,94 \times 10^{-11} \text{ g (m s Pa)}^{-1}$ . A extrusão reativa foi um método eficiente nas estratégias de compatibilização de blendas de amido e PBAT. O HFS exerceu efeito apenas nos filmes compatibilizados com AC e AI, enquanto que o NaOH comprometeu as propriedades dos filmes compatibilizados com AnS. A sericina parece exercer algum efeito compatibilizante originando filmes mais resistentes.

**Palavras-chave:** Blendas poliméricas. Polímeros biodegradáveis. Compatibilização. catalisadores. Extrusão reativa.

GARCIA, Patrícia Salomão. **Effect compatibilizer of carboxylic acid, anhydride and sericin in starch and polyester blown films by reactive extrusion.** 2014. 159p. Thesis (Doctor's Degree in Food Science) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2014.

## ABSTRACT

Compatibilization between polymers with different polarities is a practice used in order to improve the interaction between the polymer phases producing materials with improved properties. In the packaging for food, the compatibilizer must answer, in addition to all the structural requirements, the designation of GRAS (Generally Recognized as Safe). Changes in the conditions of the production processes and inclusion of other additives, as catalysts and/or initiators, can be used also as complementary strategies to improve the performance of compatibilizers. The objective of this study was to evaluate the compatibilizing action of citric (CA), itaconic (IA) and succinic (SAC) acids, as well as succinic anhydride (SAn) and sericin in films of starch and poly(adipate co-terephthalate butylene) - PBAT plasticized with glycerol and produced by extrusion-blowing. Sodium hypophosphite (SHP) as a catalyst was incorporated in the films compatibilized with carboxylic acids and sodium hydroxide (NaOH) in the films with succinic anhydride. Compared to the control film (without CA or SHP), the increase in the values of tensile strength (from 2.55 to 5.21 MPa) and elongation at break (204.75 to 462.17%) as well as the reduction in water vapor permeability ( $6.72 \times 10^{-11}$  to  $4.37 \text{ g (m s Pa)}^{-1}$ ) observed for the film with CA-SHP were attributed mainly to the presence of the compatibilizer. The combined effects of CA and SHP produced films with more homogeneous structure, which possibly contributed to the slight increase in thermal stability. After evaluating the effect of process variables (screw speed and temperature of the matrix) on the properties of films containing CA-SHP, the processing conditions indicated for production of films with greater Blow-up ratio and elongation at break and lower water vapor permeability (WVP) were die temperature of 125 °C and screw speed of 45 rpm. The film with IA and SHP showed higher tensile strength (9.22 MPa) and lower elongation at break (636.82%) when compared to the film only with IA (8.17 MPa and 891.47%), which was attributed to the formation of cross-links between two molecules of starch itaconoato mediated by SHP. The joint action of IA and SHP decreased the storage modulus of the films, compared to films produced only with IA or SHP. The increased compatibility between the polymeric phases justified the lowest WVP of the films with IA and SHP, and its more compact and homogeneous structure. The saturated dicarboxylic structure of SAC possibly not allow the reaction with SHP, so the action of this compound on the tensile strength of films could not be strengthened by the presence of this catalyst. The presence of NaOH reduced the compatibilizing action of the SAn. Adding SAC or SAn increased the elongation at break of the films, from 165.86 % (control film) to 678.40 and 825.60%, respectively. In general, the presence of SAC or SAn contributed to formation of a more homogeneous structure with better thermal stability. In films containing SAn and San:NaOH (1:1) there was a reduction in the WVP, from 5.89 to 4.69 and  $4.45 \times 10^{-11} \text{ g (m s Pa)}^{-1}$ , respectively, while the action of SAC and HFS (1:1) reduced the same property to  $4.10 \times 10^{-11} \text{ g (m s Pa)}^{-1}$ . Citric acid (tricarboxylic acid) and itaconic acid (unsaturated dicarboxylic acid) were most effective in the compatibilization of starch/PBAT films and, with the addition of the catalyst (SHP), some properties of the films were improved. The difference in reactivity

between succinic acid and anhydride had no effect on improvement of films properties, since some characteristics, especially mechanical and thermal, were similar for the two compatibilizers. The tensile strength of the films increased from 4.76 MPa (without sericin film) to 5.75 , 6.41 and 6.59 MPa with the addition of 0.5, 1.0 and 1.5% (w/w ) sericin , respectively. The same profile to the increase in the Young's modulus was observed for films made without and with sericin at these concentrations. The addition of 1.5% sericin produced films with more homogeneous and compact structure with decreased of the WVP from 7.55 (without sericin film) to  $5.94 \times 10^{-11} \text{ g (m s Pa)}^{-1}$ . Reactive extrusion was an efficient method in the strategies of compatibility of starch and PBAT films. The SHP has positive influence only in films compatibilizede with CA and IA, while the presence of NaOH did not have the same effect on the properties of films with SAn. The sericin appears to exert some compatibilizing effect producing more resistant films.

**Keywords:** Polymer blends. Biodegradable polymers. Compatibility. Catalysts. Reactive extrusion.

## LISTA DE FIGURAS

### CAPÍTULO 3

- Figura 3.1-** Estrutura química parcial da: (a) amilose e (b) amilopectina ..... 29
- Figura 3.2 -** Estrutura química do glicerol ( $C_3H_8O_3 - 92,09 \text{ g mol}^{-1}$ ) ..... 31
- Figura 3.3 -** Estrutura química parcial do PBAT (Ecoflex®) ..... 33
- Figura 3.4 -** Microscopia Eletrônica de Varredura para Blendas de ATP/PE ..... 35
- Figura 3.5 –** Interação entre amido termoplástico e poliéster via compatibilizante ..... 36
- Figura 3.6 –** Estrutura química do ácido cítrico ( $C_6H_8O_7 - 192,1 \text{ g mol}^{-1}$ ) ..... 38
- Figura 3.7 -** Estrutura química do ácido itacônico ( $C_5H_6O_4 - 130,1 \text{ g mol}^{-1}$ ) ..... 40
- Figura 3.8 –** Estrutura química do: (a) ácido succínico ( $C_4H_6O_4 - 118,09 \text{ g mol}^{-1}$ ) e (b) anidrido succínico ( $C_4H_4O_3 - 100,07 \text{ g mol}^{-1}$ ) ..... 43
- Figura 3.9 –** Casulos do bicho da seda ..... 45
- Figura 3.10 –** Estrutura química dos principais aminoácidos da sericina: (a) serina, (b) glicina, (c) aspartato e (e) asparagina ..... 46
- Figura 3.11 -** Micrografias das fraturas (800x) dos filmes de: (a) amido/PBAT plastificado com glicerol e (b) amido/PBAT plastificado com glicerol e compatibilizado com ácido cítrico ..... 50

### CAPÍTULO 4

- Figura 4.1 –** Fluxograma para produção dos filmes..... 56
- Figura 4.2 –** Extrusora dupla-rosca para produção dos *pellets* ..... 57
- Figura 4.3 –** (a) Extrusora mono-rosca e (b) Filme (balão) ..... 58

### CAPÍTULO 5

- Figura 5.1 –** Fotos dos filmes ..... 66
- Figura 5.2 –** Representação da desidratação do ácido cítrico e reação com amido ..... 69
- Figura 5.3 –** Esquema da formação de mono- e diéster de amido (reação com hipofosfito de sódio e ácido cítrico)..... 70
- Figura 5.4 –** Micrografias de fratura (3000x) dos filmes: (a) C, (b) AC e (c) AC-HFS ..... 75
- Figura 5.5 –** Espectros de FT-IR-ATR dos filmes ..... 77

<b>Figura 5.6 –</b>	Curva termogravimétrica dos filmes: (a) curva TG (perda de massa versus temperatura) e (b) curva DTG (derivada da perda de massa versus temperatura). T0: temperatura inicial de decomposição .....	79
---------------------	---	----

## CAPÍTULO 6

<b>Figura 6.1 –</b>	Superfície de contorno para estiramento transversal dos filmes em função da temperatura da matriz e rotação da rosca.....	87
<b>Figura 6.2 –</b>	Superfície de contorno para o alongamento na ruptura dos filmes em função temperatura da matriz e rotação da rosca .....	89
<b>Figura 6.3 –</b>	Superfície de contorno da permeabilidade ao vapor de água dos filmes em função da temperatura da matriz e rotação da rosca.....	91
<b>Figura 6.4 –</b>	Perfis para valores preditos e desejabilidade para as variáveis otimizadas (Y1: estiramento transversal, Y3: alongamento na ruptura e Y4: permeabilidade ao vapor de água) e desejabilidade global .....	94

## CAPÍTULO 7

<b>Figura 7.1 –</b>	Fotos dos Filmes: (a) C, (b) AI, (c) HFS e (d) AI-HFS .....	99
<b>Figura 7.2 -</b>	Micrografias de fratura (x1600) dos filmes produzidos por extrusão: (a) C, (b) 0.75 AI e (c) 1.5 AI.....	100
<b>Figura 7.3 -</b>	Esquema da desidratação do ácido itacônico e formação do itaconoato de amido .....	102
<b>Figura 7.4 –</b>	Representação da formação de ligação cruzada entre duas moléculas de itaconoato de amido intermediada por HFS .....	106
<b>Figura 7.5 -</b>	Micrografias de fratura (800x) (1) e de superfície (200x) (2) dos filmes: (a) C, (b) AI, (c) HFS e (d) AI-HFS .....	109
<b>Figura 7.6 –</b>	Padrão de difração dos filmes produzidos por extrusão: (a) C, (b) AI, (c) HFS e (d) AI-HFS.....	111
<b>Figura 7.7 –</b>	Análise dinâmico-mecânica dos filmes C, AI, HFS e AI-HFS: (a) Módulo de armazenamento (E') e (b) Fator de perda (tan $\delta$ ) .....	113
<b>Figura 7.8 –</b>	Espectros de FT-IR-ATR dos filmes .....	115

## CAPÍTULO 8

<b>Figura 8.1 –</b>	Fotos dos filmes .....	122
<b>Figura 8.2 –</b>	Representação esquemática do succinato de amido .....	126
<b>Figura 8.3 –</b>	Micrografias de fratura (800 x) dos filmes produzidos por extrusão: (a) C, (b) AnS, (c) 1AnS:1NaOH, (d) 1AnS:½NaOH, (e) AcS, (f) 1AcS:1HFS e (g) 1AcS:½HFS.....	130
<b>Figura 8.4 –</b>	Permeabilidade ao vapor de água dos filmes.....	132
<b>Figura 8.5 –</b>	Espectros de FT-IR-ATR dos filmes. ....	134
<b>Figura 8.6 –</b>	Análise dinâmico-mecânica dos filmes C, Ans, AnS:NaOH, AcS e AcS:HFS: (a) Módulo de armazenamento ( $E'$ ) e (b) Fator de perda ( $\tan \delta$ ).....	137

## CAPÍTULO 9

<b>Figura 9.1 –</b>	Esquema da interação entre fragmentos de: (a) PBAT, (b) sericina e (c) amido, onde R corresponde a cadeias lateral dos resíduos de aminoácidos da sericina.....	139
<b>Figura 9.2 –</b>	Micrografias de fratura (1600x) dos filmes: (a) C, (b) 0,5 SER, (c) 1,0 SER e (d) (1,5 SER). ....	144
<b>Figura 9.3 –</b>	Espectros de FT-IR-ATR dos filmes: (a) C, (b) 0,5SER, (c) 1,0SER e (d) 1,5SER.....	147

## LISTA DE TABELAS

### CAPÍTULO 5

<b>Tabela 5.1 –</b>	Propriedades dos Filmes .....	67
---------------------	-------------------------------	----

### CAPÍTULO 6

<b>Tabela 6.1 –</b>	Planejamento experimental e respostas das variáveis dependentes dos filmes produzidos em diferentes condições de extrusão (temperatura da matriz e rotação da rosca) .....	85
---------------------	--	----

<b>Tabela 6.2 –</b>	Coeficiente de Regressão para as variáveis independentes e Análise de Variância (ANOVA) dos modelos polinomiais .....	86
---------------------	---	----

### CAPÍTULO 7

<b>Tabela 7.1 –</b>	Concentração de glicerol e ácido itacônico nas formulações .....	97
---------------------	--	----

<b>Tabela 7.2 –</b>	Concentração de glicerol, ácido itacônico e hipofosfito de sódio nas formulações .....	98
---------------------	--	----

<b>Tabela 7.3 –</b>	Propriedades dos filmes com Al .....	100
---------------------	--------------------------------------	-----

<b>Tabela 7.4 –</b>	Propriedades dos filmes com HFS .....	103
---------------------	---------------------------------------	-----

### CAPÍTULO 8

<b>Tabela 8.1 –</b>	Concentração dos componentes dos filmes .....	120
---------------------	---	-----

<b>Tabela 8.2 –</b>	Opacidade aparente e propriedades mecânicas dos filmes .....	124
---------------------	--	-----

### CAPÍTULO 9

<b>Tabela 9.1 -</b>	Concentração de glicerol e sericina nos filmes .....	141
---------------------	--	-----

<b>Tabela 9.2 –</b>	Propriedades mecânicas dos filmes .....	142
---------------------	---	-----

<b>Tabela 9.3 –</b>	Permeabilidade ao vapor d'água dos filmes .....	143
---------------------	---	-----

## LISTAS DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AC	Ácido Cítrico
AI	Ácido Itacônico
AcS	Ácido Succínico
AnS	Anidrido Succínico
ANOVA	Análise de Variância
ASTM	American Standard for Testing and Methods
ATp	Amido termoplástico
ATR	Refletância Total Atenuada
CMC	Carboxi Metil Celulose
DMA	Análise dinâmico-mecânica
DMTA	Análise Termomecânica Dinâmica
DTG	Derivada Termogravimétrica
DR-X	Difração de Raio-X
ET	Estiramento Transversal
ER	Extrusão Reativa
FT-IR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
GRAS	Generaricamente Reconhecidos como Seguros
HFS	Hipofosfito de Sódio
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MPEG	Metóxi polietileno glicol
PBAT	Poli(adipato co-tereftalato de butileno)
PBSA	Poli(adipato succinato de butileno)
PCL	Poli( $\epsilon$ -caprolactona)
PE	Polietileno
LDPE	Poli(etileno) de baixa densidade
PET	Poli(tereftalato de etileno)
PHA	Poli(hidroxiálcanoatos)
PHB	Poli(hidroxi butirato)
PHBV	Poli(hidroxi butirato-co-hidroxi valerato)
PLA	Poli(ácido láctico)
PPC	Poli(carbonato de propileno)

PVA	Permeabilidade ao vapor de água
PVOH	Poli(álcool vinílico)
rpm	Rotação por minuto
SEAB	Secretaria de Agricultura e Abastecimento
SER	Sericina
Tan $\delta$	Fator de perda
Tg	Temperatura de Transição Vítrea
TGA	Análise termogravimétrica
UATR	Refletância Total Atenuada Universal
URE	Umidade relativa de equilíbrio
Ic	Índice de cristalinidade

## SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 .....	21
<b>1</b> <b>INTRODUÇÃO</b> .....	21
<b>2</b> <b>ESTRUTURAÇÃO DA TESE</b> .....	24
CAPÍTULO 2 .....	26
<b>2</b> <b>OBJETIVOS</b> .....	26
2.1        OBJETIVO GERAL .....	26
2.2        OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	26
CAPÍTULO 3 .....	28
<b>3</b> <b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	28
3.1        POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS PARA PRODUÇÃO DE PLÁSTICOS .....	28
3.2        PLASTIFICANTES .....	30
3.3        POLIÉSTER BIODEGRADÁVEL: POLI(BUTILENO ADIPATO CO-TEREFTALATO) (PBAT) .....	32
3.4        BLENDS POLIMÉRICAS E COMPATIBILIZANTES .....	34
3.4.1      Ácido Cítrico .....	37
3.4.2      Ácido Itacônico .....	40
3.4.3      Ácido e Anidrido Succínico .....	42
3.4.4      Sericina .....	44
3.5        CATALISADORES .....	46
3.6        PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES .....	48
CAPÍTULO 4 .....	54
<b>4</b> <b>MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	54
4.1        MATERIAL .....	54
4.2        MÉTODOS GERAIS .....	54
4.2.1      Extração e Precipitação da Sericina .....	54
4.2.2      Produção dos Filmes .....	55
4.2.3      Caracterização dos Filmes .....	58
4.2.3.1    Opacidade aparente .....	58

4.2.3.2	Estiramento transversal .....	59
4.2.3.3	Propriedades mecânicas .....	59
4.2.3.4	Permeabilidade ao vapor de água – PVA .....	59
4.2.3.5	Microscopia eletrônica de varredura – MEV .....	60
4.2.3.6	Análise termogravimétrica .....	60
4.2.3.7	Análise Dinâmico-Mecânica (DMA) .....	61
4.2.3.8	Difração de Raios-X .....	61
4.2.3.9	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier e Refletância Total Atenuada (FT-IR-ATR) .....	62
4. 2.4	Análise estatística .....	62
CAPÍTULO 5 .....		63
<b>5</b>	<b>MELHORANDO A AÇÃO DO ÁCIDO CÍTRICO COMO COMPATIBILIZANTE EM FILMES TUBULARES DE AMIDO/PBAT .....</b>	<b>63</b>
5.1	INTRODUÇÃO .....	63
5.2	MATERIAL E MÉTODOS.....	64
5.2.1	Material .....	64
5.2.2	Métodos .....	64
5.2.2.1	Produção dos filmes.....	64
5.2.2.2	Caracterização dos Filmes.....	65
5.2.2.2.1	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier e Refletância Total Atenuada (FT-IR-ATR) .....	65
5.2.3	Análise Estatística .....	66
5.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	66
5.3.1	Características Gerais e Propriedades Mecânicas .....	66
5.3.2	Permeabilidade ao Vapor de Água – PVA .....	73
5.3.3	Morfologia .....	74
5.3.4	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier e Refletância Total Atenuada – (FT-IR-ATR) .....	76
5.3.5	Análise Termogravimétrica (TGA).....	78

CAPÍTULO 6 .....	81
<b>6</b>	<b>PARÂMETROS DE EXTRUSÃO: EFEITO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E DE BARREIRA EM FILMES DE AMIDO/PBAT COMPATIBILIZADOS COM ÁCIDO CÍTRICO EM COMBINAÇÃO COM HIPOFOSFITO DE SÓDIO .....</b>
	<b>81</b>
6.1	INTRODUÇÃO .....
	81
6.2	MATERIAL E MÉTODOS.....
	83
6.2.1	Material .....
	83
6.2.2	Métodos .....
	83
6.2.2.1	Produção dos Filmes.....
	83
6.2.2.2	Caracterização dos Filmes.....
	84
6.2.3	Delineamento Estatístico.....
	84
6.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....
	85
6.3.1	Estiramento Transversal .....
	86
6.3.2	Propriedades Mecânicas.....
	88
6.3.3	Permeabilidade ao Vapor de Água – PVA .....
	90
6.3.4	Desejabilidade.....
	92
CAPÍTULO 7 .....	95
<b>7</b>	<b>EXTRUSÃO REATIVA NA COMPATIBILIZAÇÃO DE FILMES DE AMIDO/PBAT COM ÁCIDO ITACÔNICO E HIPOFOSFITO DE SÓDIO.....</b>
	<b>95</b>
7.1	INTRODUÇÃO .....
	95
7.2	MATERIAL E MÉTODOS.....
	96
7.2.1	Material .....
	96
7.2.2	Métodos .....
	96
7.2.2.1	Produção dos filmes.....
	96
7.2.2.2	Caracterização dos Filmes.....
	98
7.2.3	Análise Estatística .....
	98
7.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....
	98
7.3.1	Características Gerais dos Filmes com e sem HFS .....
	98
7.3.2	Efeito do Ácido Itacônico.....
	99
7.3.3	Efeito da Adição de Hipofosfito de Sódio .....
	102
7.3.3.1	Opacidade aparente.....
	102

7.3.3.2	Propriedades mecânicas e permeabilidade ao vapor de água – PVA .....	104
7.3.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV .....	107
7.3.3.4	Difração de raio-X (DR-X) .....	110
7.3.3.5	Análise Dinâmico Mecânica – DMA .....	112
7.3.3.6	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier com Refletância Total Atenuada (FT-IR-ATR) .....	114
CAPÍTULO 8 .....		117
<b>8</b>	<b>ÁCIDO SUCCÍNICO E ANDRIDO SUCCÍNICO NA COMPATIBILIZAÇÃO DE FILMES TUBULARES DE AMIDO E POLIÉSTER: EFEITO DA ADIÇÃO DE CATALISADORES .....</b>	<b>117</b>
8.1	INTRODUÇÃO .....	117
8.2	MATERIAL E MÉTODOS .....	119
8.2.1	Material .....	119
8.2.2	Métodos .....	119
8.2.2.1	Produção dos filmes .....	119
8.2.2.2	Caracterização dos filmes .....	121
8.2.3	Análise Estatística .....	121
8.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	121
8.3.1	Características Gerais e Opacidade Aparente .....	121
8.3.2	Propriedades Mecânicas .....	125
8.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV .....	129
8.3.4	Permeabilidade ao Vapor de Água - PVA .....	131
8.3.5	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier e Refletância Total Atenuada (FT-IR-ATR) .....	133
8.3.6	Análise Dinâmico-Mecânica – DMA .....	135
CAPÍTULO 9 .....		138
<b>9</b>	<b>FILMES DE AMIDO/PBAT PRODUZIDOS POR EXTRUSÃO-SOPRO: AÇÃO COMPATIBILIZANTE DA SERICINA .....</b>	<b>138</b>
9.1	INTRODUÇÃO .....	138
9.2	MATERIAL E MÉTODOS .....	140
9.2.1	Material .....	140

9.2.2	Métodos .....	140
9.2.2.1	Sericina .....	140
9.2.2.2	Produção dos filmes .....	140
9.2.2.3	Caracterização dos filmes .....	141
9.2.3	Análise Estatística .....	142
9.3	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	142
9.3.1	Características Gerais e Propriedades Mecânicas .....	142
9.3.2	Permeabilidade ao Vapor de Água .....	143
9.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura .....	144
9.3.4	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier e Refletância Total Atenuada (FT-IR-ATR) .....	145
CAPÍTULO 10 .....		148
<b>10</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	148
CAPÍTULO 11 .....		150
<b>Referências</b> .....		150

## CAPÍTULO 1

### 1 INTRODUÇÃO

Uma alternativa para o desenvolvimento de plásticos biodegradáveis de menor custo é a mistura de um polímero sintético biodegradável, como o poli ácido láctico (PLA), poli(álcool vinílico) (PVOH), poli(adipato succinato de butileno) (PBSA) poli(adipato co-tereftalato de butileno) (PBAT), com um biopolímero de fonte abundante e renovável, como polissacarídeos ou proteínas.

Shirai et al. (2013) produziram filmes de amido de mandioca com PLA por extrusão, enquanto Shi et al. (2008) utilizaram amido de milho e PVOH para obtenção de filmes por meio da técnica de *casting*.

Muitos trabalhos são encontrados na literatura empregando PBAT como polímero sintético mais indicado para combinação com amido. Ren et al. (2009) produziram blendas por extrusão a partir de uma mistura ternária de amido de milho, PLA e PBAT. Shirai et al. (2013b) empregaram o processamento de extrusão para elaboração de filmes de amido de mandioca, PLA e PBAT. Garcia et al. (2011), Olivato et al. (2012a), Olivato et al. (2012b), Olivato et al. (2013) produziram filmes tubulares a partir de blendas de amido de mandioca e PBAT.

Quando se selecionam polímeros para a produção de uma blenda, dois fatores devem ser considerados, a miscibilidade e a compatibilidade (OLIVEIRA, 2008).

A miscibilidade está associada ao contato íntimo entre as cadeias poliméricas (CANEVAROLO, 2006). Sendo assim, polímeros termodinamicamente miscíveis misturam-se a nível molecular (QUENTAL et al., 2010).

O PBAT tem um maior caráter hidrofóbico que o amido, que é hidrofílico, e, portanto, estes polímeros apresentam baixa compatibilidade, resultando em baixa interação interfacial entre as fases poliméricas, o que compromete as propriedades do material final. Em uma blenda com baixa compatibilidade, o que se tem é um sistema imiscível, onde a interface pode ser estabilizada com a adição de outro componente, o compatibilizante, que possui grupos funcionais capazes de reagir e modificar, no mínimo, um dos polímeros presentes inicialmente na mistura.

O compatibilizante se aloja na interface entre o poliéster hidrofóbico e o amido (hidrofílico), reduzindo a tensão interfacial entre as fases poliméricas, proporcionando melhor adesão entre as mesmas, melhorando assim a compatibilidade do sistema e,

consequentemente, suas propriedades (WANG; SUN; SEIB, 2001; CANEVAROLO, 2006; REN et al., 2009).

O método de processamento de materiais termoplásticos mais comumente empregado pela indústria de polímeros é a extrusão. O processo de extrusão pode ser aplicado a polissacarídeos com a proposta específica de modificação física ou química (extrusão reativa) (WOLF, 2010).

A modificação de polímeros por extrusão reativa (ER) um método versátil, que demanda menor tempo, espaço e etapas, sendo os extrusores considerados por alguns autores como reatores químicos (XIE et al., 2006).

De acordo com Wolf (2010), o processo de ER pode ser usado para modificar o amido, produzindo amido catiônico, oxidado e, como de interesse no presente trabalho, amido esterificado, para o caso dos filmes tratados com ácidos carboxílicos ou anidrido. Além disso, a ER também pode ser empregada para produção de copolímeros, a partir de amido enxertado. No entanto, a aplicação de ER em biopolímeros ainda é pouco explorada, uma vez que os mecanismos e os efeitos do processamento sobre as características do material ainda são pouco compreendidos.

Os ácidos carboxílicos e anidridos ácidos são os compatibilizantes mais comumente utilizados na produção de blendas poliméricas com amido (SHI et al., 2007; SHI et al., 2008; NING et al., 2007; RAQUEZ et al., 2008; REN et al., 2009; XIAOFEI et al., 2009; GARCIA et al., 2011; OLIVATO et al., 2012a; OLIVATO et al., 2012b).

Garcia et al. (2011) utilizaram ácido cítrico como agente compatibilizante em filmes de amido e PBAT produzidos por extrusão, e observaram que é possível obter melhores características mecânicas quando são empregadas concentrações inferiores a 2,5% (m/m) de ácido cítrico em relação à mistura total de amido termoplástico e poliéster.

Sailaja e Seetharamu (2008) utilizaram um ácido dicarboxílico, formado a partir da fermentação do açúcar, o ácido itacônico, como compatibilizante, para modificar o PEBD (Poli(etileno) de baixa densidade), enxertando grupos carboxílicos polares que podem efetivamente reagir com grupos hidroxila do amido.

Ma, Yu e Zhao (2006) sugeriram que o anidrido succínico (AnS) pode reagir com os grupos hidroxila do amido, introduzindo grupos ésteres que podem melhorar a compatibilidade com poli(carbonato de propileno) (PPC). Segundo estes autores, o AnS pode melhorar a interação entre o PPC e o amido, resultando em melhor dispersão do

amido, maior estabilidade térmica e melhores propriedades mecânicas dos compósitos de amido-PPC.

As moléculas orgânicas estão divididas em subunidades e ligações que determinam sua reatividade, ou seja, em grupamentos funcionais. Os derivados de ácidos carboxílicos apresentam maior reatividade que seus correspondentes ácidos, principalmente os halogenatos e anidridos (SOLOMONS; FRYHLE, 2012; BRUICE, 2006).

De maneira geral, os ácidos carboxílicos tem mostrado afetar de maneira mais significativa as propriedades de filmes de amido, quando comparado aos anidridos ácidos, conforme observado por Olivato et al. (2012a).

O ácido succínico, um ácido dicarboxílico, ainda não foi explorado como compatibilizante na produção de filmes de amido e poliéster por extrusão, bem como o ácido itacônico.

Há de se considerar que a proposta de compatibilização se baseia na melhoria das propriedades de blendas de polímeros imiscíveis a nível molecular. Neste contexto, alguns autores sugerem a modificação inicial de um dos polímeros presentes na blenda, e, então, o polímero exertado com grupos funcionais pode atuar como compatibilizante (ERMOLOVICH; MAKAREVICH, 2006; SAILAJA; SEETHARAMU, 2008). Assim, a sericina, proteína extraída do casulo do bicho da seda, com capacidade de formação de filmes com boas propriedades, pode ser empregada, dependendo da concentração, como agente compatibilizante em filmes de amido e PBAT.

Uma estratégia para melhorar a reação entre os polímeros e o compatibilizante é o uso de catalisadores/iniciadores. Reddy e Yang (2010) propuseram a adição de hipofosfito de sódio ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ) como catalisador para a reação entre o amido e o ácido cítrico. Jyothi et al. (2005) produziram succinato de amido de mandioca variando as concentrações de anidrido succínico (agente esterificante), pH do meio (com solução de NaOH) e tempo de reação. Moad (2011) relatou que ésteres de amido têm sido preparados por reação de amido com cloretos ácidos, anidridos ou por transesterificação e que a esterificação com anidridos pode ser catalisada com ácido ou base, de maneira que quando a catálise básica é empregada, a quantidade de anidrido e base é estequiométrica.

Assim, o objetivo do presente trabalho foi avaliar o efeito de diferentes agentes compatibilizantes (ácido cítrico, ácido itacônico, ácido succínico, anidrido succínico e sericina) nas propriedades mecânicas, ópticas, de barreira, morfológicas, estruturais e

térmicas de filmes de amido/poliéster produzidos por extrusão-sopro, para fins de aplicação em embalagens alimentícias. Além disso, foi investigado também o efeito da incorporação de catalisadores, hipofosfito de sódio e hidróxido de sódio, nas propriedades dos filmes produzidos com ácidos carboxílicos e anidrido, respectivamente.

## 2 ESTRUTURAÇÃO DA TESE

Atendendo às normas estabelecidas pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos para apresentação de teses de doutorado estruturadas na forma de artigos científicos, o presente trabalho foi dividido em capítulos, da seguinte forma:

- Capítulo 1: Introdução Geral e Estruturação da Tese
- Capítulo 2: Objetivo Geral e Objetivos Específicos
- Capítulo 3: Revisão Bibliográfica Geral
- Capítulo 4: Metodologia Geral
- Capítulo 5: Melhorando a ação do ácido cítrico como compatibilizante em filmes tubulares de amido/PBAT
- Capítulo 6: Parâmetros de extrusão: efeito nas propriedades mecânicas e de barreira de filmes de amido/PBAT compatibilizados com ácido cítrico em combinação com hipofosfito de sódio
- Capítulo 7: Extrusão reativa na compatibilização de filmes de amido/PBAT com ácido itacônico e hipofosfito de sódio
- Capítulo 8: Ácido succínico e anidrido succínico na compatibilização de filmes tubulares de amido e poliéster: efeito da adição de catalisadores
- Capítulo 9: Filmes de amido/PBAT produzidos por extrusão-sopro: ação compatibilizante da sericina.
- Capítulo 10: Conclusão Geral
- Capítulo 11: Referências

Os Capítulos de 5 a 9 contêm os resultados obtidos no desenvolvimento deste trabalho e estão escritos na forma de artigos científicos, estruturados nas normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) com algumas modificações constando de introdução, metodologia específica e resultados e discussão.

Os resultados apresentados no Capítulo 5 encontram-se publicados como:  
Improving action of citric acid as compatibiliser in starch/polyester blown films.  
Industrial Crops and Products. v. 52, p. 305-312, 2014.)

## CAPÍTULO 2

### 2 OBJETIVOS

#### 2.1 OBJETIVO GERAL

Produzir (por extrusão sopra) e caracterizar filmes de blendas de amido de mandioca/PBAT plastificadas com glicerol, utilizando ácido carboxílicos, anidrido e sericina como agentes compatibilizantes, bem como hipofosfito de sódio e hidróxido de sódio como catalisadores para ácidos carboxílicos e anidridos, respectivamente.

#### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Produzir (por extrusão) filmes de amido de mandioca, glicerol e PBAT, com e sem agentes reforçadores e/ou catalisadores.
- Analisar os efeitos de diferentes subunidades funcionais (anidrido e ácido carboxílico) na produção e nas propriedades mecânicas, ópticas, de barreira ao vapor de água, morfológicas, térmicas e estruturais dos filmes produzidos.
- Verificar o efeito da adição de hipofosfito de sódio nas propriedades mecânicas, ópticas, de barreira ao vapor de água, térmicas e estruturais dos filmes compatibilizados com ácidos carboxílicos (ácidos cítrico, itacônico e succínico);
- Verificar o efeito da adição de hidróxido de sódio nas propriedades mecânicas, ópticas, de barreira ao vapor de água, térmicas e estruturais dos filmes compatibilizados com anidrido succínico;
- Verificar o efeito das variáveis de processo (temperatura e rotação do parafuso) nas propriedades dos filmes compatibilizados com ácido cítrico, contendo hipofosfito de sódio como catalisador.
- Comparar o efeito de três ácidos carboxílicos (cítrico, itacônico e succínico) na compatibilização de amido e PBAT em filmes produzidos por extrusão-sopro.
- Comparar o efeito de diferentes concentrações de catalisadores (hipofosfito de sódio e hidróxido de sódio) nas propriedades de filmes compatibilizados com ácido e anidrido succínico respectivamente.

- Avaliar a ação compatibilizante da sericina, em diferentes concentrações, na produção e nas propriedades mecânicas, ópticas, de barreira ao vapor de água, morfológicas e estruturais dos filmes produzidos.

## CAPÍTULO 3

**3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA****3.1 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS PARA PRODUÇÃO DE PLÁSTICOS**

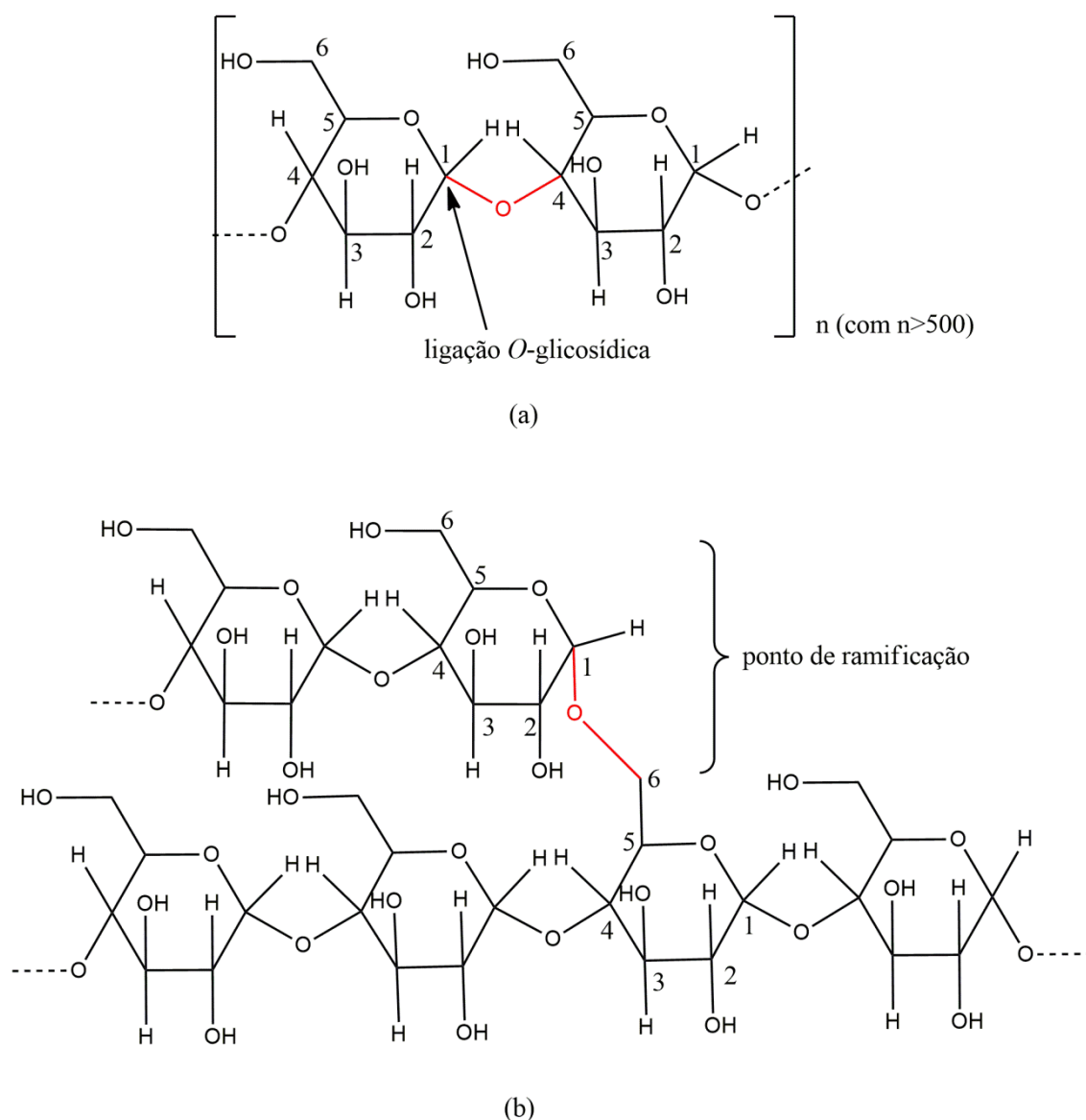
A presença de embalagens plásticas no ambiente tem representado uma preocupação crescente na sociedade, em função de seu alto volume, consequente descarte de forma inadequada, principalmente nas vias urbanas, e lenta degradação (BONELLI; ELZUBAIR; SUAREZ, 2005).

A conscientização ambiental, aliada ao elevado custo de materiais biodegradáveis à base de petróleo tem incentivado o desenvolvimento de materiais biodegradáveis de fontes renováveis (XIAOFEI et al., 2009).

Entre os polímeros biodegradáveis de interesse comercial para produção de filmes biodegradáveis, destacam-se as proteínas, como o colágeno (WOLF; SOBRAL; TELIS, 2009), a sericina (TURBIANI, 2011), o glúten (OLIVER; MENDERS, 2011), caseína do leite (CHAMBI; GROSSO, 2006), bem como os polissacarídeos, como o amido e a celulose (MALI et al., 2004; MALI et al., 2006; THUNWALL et al., 2008; GARCIA et al., 2011; LI; ZHANG; XU, 2012; FRANCHETTI; MARCONATO, 2006), sendo o amido o mais promissor, devido à combinação de disponibilidade, e preço atrativo.

O amido é um homopolissacarídeo de glicose, quimicamente constituído por amilose e amilopectina. A amilose (Figura 3.1a) apresenta uma estrutura essencialmente linear, com resíduos de glicose unidos por ligações O-glicosídicas  $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 4). A amilopectina (Figura 3.1b) possui uma estrutura altamente ramificada em que os resíduos de glicose se mantem unidos por ligações O-glicosídicas  $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 4) na cadeia principal e  $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 6) nos pontos de ramificação (CAMPBELL; FARRELL, 2011; LEHNINGER; NELSON; COX, 2011; SOLOMONS; FRYHLE, 2012).

**Figura 3.1-** Estrutura química parcial da: (a) amilose e (b) amilopectina.



Adaptado de: SOLOMONS; FRYHLE, 2012.

A capacidade formadora de filmes do amido é atribuída principalmente à amilose, conforme sugerido por Mali et al. (2002), essa característica pode ser atribuída principalmente à sua estrutura essencialmente linear. Segundo Tharanathan (2003) a presença de maior proporção de amilose, característica dependente da fonte de amido, origina filmes com maior resistência à tração, enquanto que filmes obtidos a partir de amido com maior teor de amilopectina apresentam propriedades mecânicas pouco desejáveis.

Entretanto, os filmes produzidos apenas com amido apresentam baixa flexibilidade e processabilidade, bem como, propriedades térmicas, mecânicas e de barreira que não possibilitam a sua aplicação (YAVUZ; BABAÇ, 2003; MALI et al., 2006). Uma alternativa para solucionar este problema é a adição de plastificantes à matriz polimérica.

### 3.2 PLASTIFICANTES

Plastificantes são substâncias líquidas, como glicerol ou água, ou sólidas, como sorbitol, pouco voláteis, não tóxicas, com um ponto de ebulição elevado, miscíveis, que quando adicionadas a outro material alteram suas propriedades físicas e/ou mecânicas (CANEVAROLO, 2006).

Os plastificantes reduzem, por substituição em razão de seus grupos hidroxila, as ligações de hidrogênio internas entre as cadeias poliméricas, aumentando o volume e a mobilidade molecular e, conseqüentemente, a flexibilidade do material final (MALI et al., 2006).

Muitos são os plastificantes empregados durante o processamento térmico do amido, sendo que os mais utilizados pertencem à família dos polióis. São eles: glicerol, etilenoglicol e sorbitol, os quais, em proporções adequadas (geralmente de 10 a 60g 100g<sup>-1</sup> de matéria seca), dependendo do grau de rigidez do material, aumentam a flexibilidade e o caráter hidrofílico (GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1993; GAUDIN et al., 2000; NING et al., 2007).

Mali et al. (2004) observaram a ação plastificante de sorbitol e glicerol em filmes de amido produzidos por *casting*. Muscat et al. (2012) investigaram o efeito de xilitol e glicerol em filmes de amido, também produzidos por *casting*, e observaram que os produzidos com glicerol apresentaram maior maleabilidade e flexibilidade, se comparados aos plastificados com xilitol.

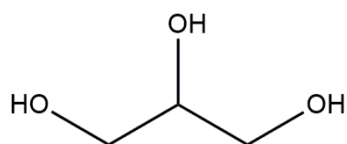
O N,N-bis-(2-hidroxietil)-formamida foi sintetizado e utilizado por Dai et al. (2010) como um novo plastificante em filmes de amido de milho. Galdeano et al. (2009) produziram filmes de amido de aveia plastificados com ureia, sorbitol e glicerol e observaram que os filmes plastificados com ureia tiveram propriedades mecânicas similares aos plastificados com polióis.

Abdorrezza, Chen e Karim (2011) produziram filmes de amido de sagu utilizando sorbitol/glicerol como plastificantes em diferentes combinações (0:1, 1:1, 1:3, 3:1 e 1:0). Os filmes plastificados com sorbitol apresentaram maior estabilidade térmica que os produzidos com glicerol. Segundo os autores, o tipo e a combinação de plastificante, bem como a concentração ideal pode afetar de maneira significativa as propriedades dos filmes.

De maneira geral, o glicerol é o composto mais comumente empregado na plastificação de amido para produção de filmes (NING et al., 2007; SHI et al., 2008; THUNWALL et al., 2008; GARCIA et al., 2011).

O glicerol, cuja fórmula estrutural é apresentada na Figura 3.2, é um subproduto da obtenção de biodiesel à partir da transesterificação de óleos vegetais com álcoois (metanol ou etanol), empregando catálise básica (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009). Portanto, além de interferir nas associações poliméricas, aumentando a flexibilidade do material, e melhorar o processamento de materiais à base de amido, o uso de glicerol como agente plastificante apresenta um apelo econômico viável.

**Figura 3.2** - Estrutura química do glicerol ( $C_3H_8O_3 - 92,09 \text{ g mol}^{-1}$ ).



Para produzir o amido termoplástico (ATp), a estrutura semicristalina do grânulo deve ser destruída. Quando submetido a pressão, cisalhamento e temperaturas nas faixas de 90-180°C e na presença de plastificante, o amido se transforma em um material fundido, denominado amido termoplástico (ATp) (CORRADINI et al., 2005). A desestruturação ou plastificação do amido nativo pode ser realizada em equipamentos que fornecem cisalhamento e temperatura, como extrusoras e injetoras.

A biocompatibilidade entre amido e glicerol, em razão da presença de grupos hidroxila (-OH), conforme apresentado nas Figuras 3.1 e 3.2, contribui para melhoria de muitas propriedades como alongamento na ruptura, melhor dispersão para obtenção de uma estrutura mais uniforme e homogênea que pode ser visualizada por microscopia

eletrônica de varredura e redução na temperatura de transição vítrea. Contudo, estes mesmos grupos hidroxila também podem ser responsáveis pelo caráter hidrofílico do material final, prejudicando principalmente as propriedades de barreira ao vapor de água. Para superar esta desvantagem, o amido termoplástico (ATp) pode ser misturado com polímeros sintéticos biodegradáveis, como o PVOH, conforme proposto no trabalho de SHI et al., 2008, ou o PBAT e PLA (REN et al, 2009).

### 3.3 POLIÉSTER BIODEGRADÁVEL: POLI(BUTILENO ADIPATO CO-TEREFTALATO) (PBAT)

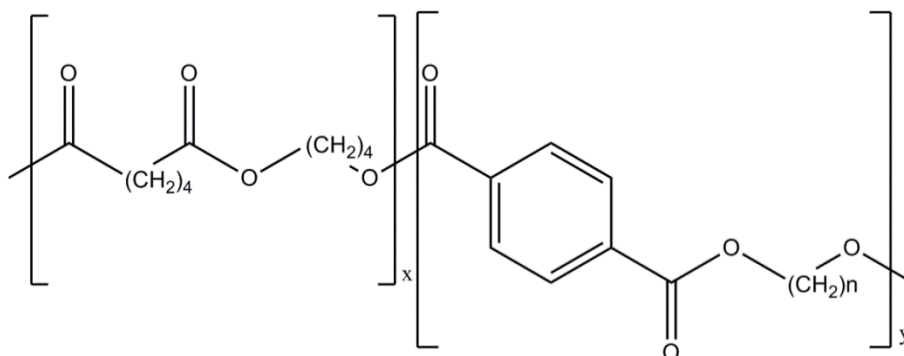
Os polímeros biodegradáveis podem ser classificados como naturais (polissacarídeos e proteínas), e sintéticos, como o PBAT, poli(ácido lático) (PLA), poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL), poli(hidroxibutirato) (PHB) (AVEROUS et al., 2004).

O PBAT, de natureza hidrofóbica, é um copoliéster flexível, que pode ser completamente degradado em poucas semanas por enzimas naturalmente presentes no ambiente (REN et al., 2009). Weng et al. (2013) avaliaram a biodegradação de filmes de PBAT:PLA nas proporções de 0:100, 40:60 e 100:0, produzidos por extrusão, e observaram que aqueles produzidos exclusivamente com PBAT levaram em média quatro meses para que somente uma pequena quantidade de fragmentos residuais fosse observada.

Em geral, os polímeros sintéticos, principalmente os poliésteres, oferecem a possibilidade de uso em blendas com vários polímeros de origem natural.

O PBAT (Figura 3.3) comercializado pela BASF e conhecido como Ecoflex<sup>®</sup>, é um copoliéster alifático – aromático, formado por 1,4-butadieno, ácido adípico e ácido tereftálico (FUKUSHIMA; RASYIDA; YANG, 2013).

**Figura 3.3** - Estrutura química parcial do PBAT (Ecoflex®)



Adaptado de: AVÉROUS, 2004.

Muitos autores tem observado interessantes propriedades, principalmente térmicas e mecânicas, de materiais obtidos a partir de blendas de PBAT e outros polímeros biodegradáveis, como o amido.

Costa (2007) observou que a incorporação de 10% de PBAT em relação ao ATP já é o suficiente para melhorar a processabilidade e as propriedades mecânicas e de barreira de filmes de amido obtidos por extrusão.

Ren et al. (2009) produziram blendas ternárias de amido, PLA e PBAT, empregando processo de extrusão em uma etapa e observaram que as propriedades mecânicas das blendas foram melhoradas quando o conteúdo de PBAT foi aumentado, principalmente quanto ao alongamento na ruptura.

Brandelero et al. (2010) avaliaram o efeito do surfactante Twen 80 nas propriedades de filmes de amido-PBAT (em diferentes proporções), produzidos por extrusão. No gradiente de umidade relativa de equilíbrio de 33-65%, e considerando os filmes sem surfactante, a formulação com 80g amido 100g<sup>-1</sup> PBAT apresentou menor valor de permeabilidade ao vapor de água (0,95 g (dia m Pa)<sup>-1</sup>). O maior valor de alongamento na ruptura dos filmes sem surfactante foi observado para a formulação 50g amido 100g<sup>-1</sup> PBAT. Quanto ao Twen 80, foi observado que a presença do surfactante aumentou a permeabilidade ao vapor de água dos filmes, possivelmente em razão do maior volume livre entre as cadeias de amido. Os autores observaram também que a incorporação do surfactante provocou uma redução na resistência mecânica do material final.

Hablot et al. (2013) produziram blendas de amido termoplástico e PBAT, por extrusão, na proporção de 60:40 de ATp:PBAT e verificaram que a temperatura de degradação do ATp diminuiu de 302°C para 295°C, quando PBAT foi incorporado.

Entretanto, em muitos casos, a baixa compatibilidade entre o PBAT e o amido, na formação das blendas, responde pela limitação do uso destes materiais para produção de filmes com boas propriedades mecânicas e baixa permeabilidade ao vapor de água, entre outras características desejáveis, como estabilidade térmica.

### 3.4 BLENDA POLIMÉRICAS E COMPATIBILIZANTES

A modificação química de polímeros convencionais para produção de novos materiais é uma prática antiga, porém recorrente. Ao mesmo tempo, a mistura de dois ou mais polímeros é reportada por alguns autores como um método economicamente viável para o desenvolvimento de novos materiais poliméricos. Neste contexto, estão de acordo Kumar et al. (2010) e Jiao et al. (2012). Estes últimos ainda ressaltam que a formação de blendas com polímeros flexíveis pode superar a fragilidade de materiais obtidos a partir de polímeros biodegradáveis de fontes renováveis.

Blendas poliméricas são misturas físicas de dois ou mais polímeros, sem reação química intencional entre os componentes. São preparadas visando a obtenção de materiais com propriedades que não são encontradas em cada um dos polímeros, separadamente. Uma mistura de polímeros apresenta propriedades diferentes das dos polímeros puros e, na maioria dos casos, superiores, quando comparadas às de cada componente (CANEVAROLO, 2006).

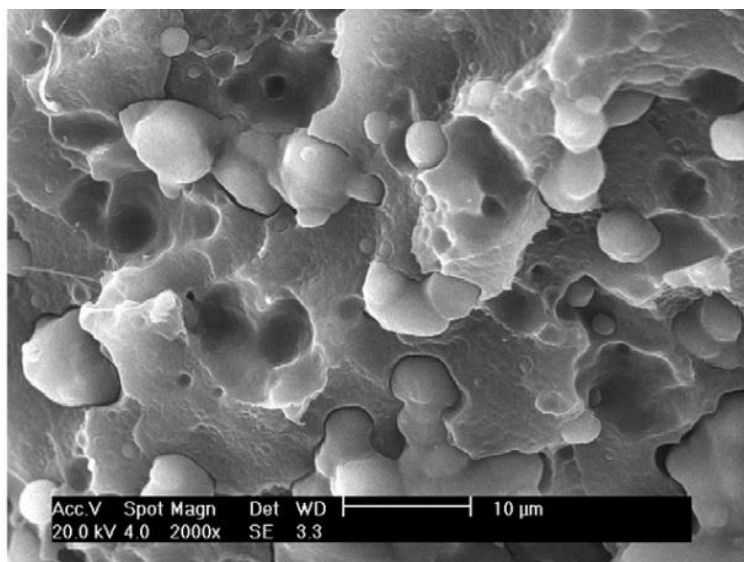
Quando se selecionam polímeros para a produção de uma blenda, dois fatores devem ser considerados, a miscibilidade e a compatibilidade (OLIVEIRA, 2008).

A miscibilidade, que determina muitas das propriedades finais da blenda, está associada ao contato íntimo entre as cadeias poliméricas, que é fortemente favorecido pela formação de ligações de hidrogênio (CANEVAROLO, 2006; YIN et al., 2006). Segundo Fekete, Foldes e Pukánszky (2005), no caso de interações intermoleculares moderadas ou fracas, a miscibilidade dos polímeros é limitada e, então, dependente da temperatura e da composição da blenda.

Ning et al. (2007) produziram blendas de ATp-polietileno (PE) de baixíssima densidade por extrusão. A análise morfológica das blendas, por microscopia eletrônica de varredura, revelou uma separação entre as interfaces de ATp (polar) e polietileno

(apolar). Os autores atribuíram tal efeito à elevada tensão interfacial entre as fases poliméricas. Esta separação de fases pode ser visualizada pela micrografia de fratura apresentada na Figura 3.4.

**Figura 3.4** - Microscopia Eletrônica de Varredura para Blendas de ATp/PE

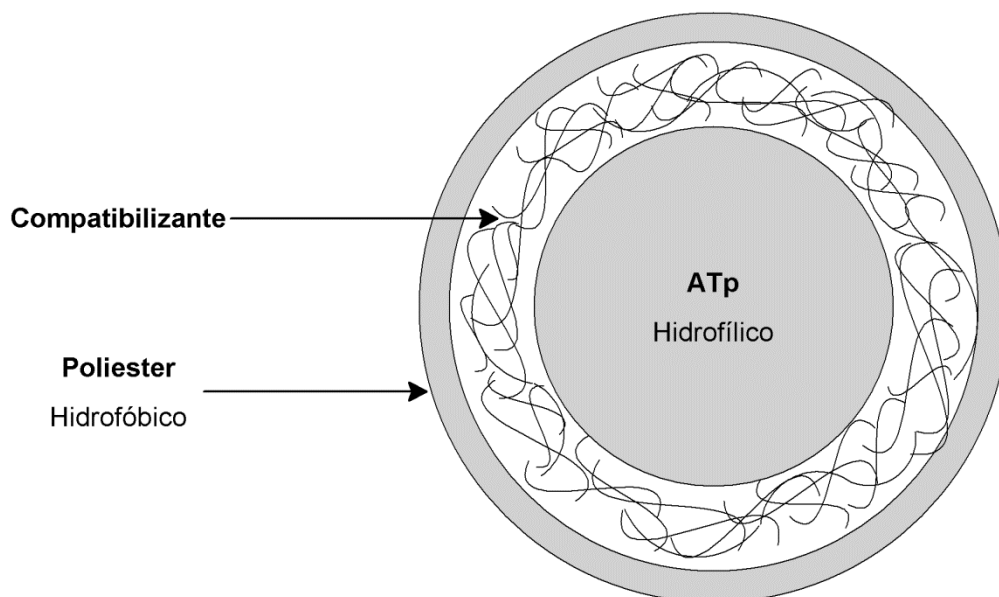


Fonte: NING et al., 2007.

As blendas poliméricas podem exibir propriedades mecânicas pouco desejáveis, em razão da incompatibilidade e separação entre as fases poliméricas com polaridades diferentes, como no caso de amido (hidrofílico) e PBAT (hidrofóbico), gerando baixa interação interfacial.

A compatibilidade é característica de uma mistura de polímeros com separação em duas ou mais fases distintas. O sistema é imiscível, mas a interface entre elas pode ser estabilizada com a adição de outro componente, o compatibilizante, cuja ação é esquematizada na Figura 3.5.

**Figura 3.5** – Interação entre amido termoplástico e poliéster via compatibilizante



Adaptado de: REN et al. (2009).

A compatibilização de blendas não é uma metodologia recente, porém seu princípio é primordialmente mantido, independente da prática empregada para o desenvolvimento da blenda. No caso de blendas de amido poliéster, os pesquisadores têm seguido diferentes caminhos: (1) Funcionalização do poliéster; (2) Funcionalização do amido; (3) Reticulação amido/poliéster com agentes ligantes e (4) Desenvolvimento de copolímeros (AVÉROUS, 2004).

Assim como relatado por Avérous (2004), El-Sabbagh (2003) também destaca que uma das maneiras de minimizar os efeitos indesejáveis da separação de fases e aumentar a adesão interfacial é a inclusão de um terceiro componente na blenda, dito agente compatibilizante.

Alguns pesquisadores como Ermolovich e Makarevich (2006), Sailaja e Seetharamu (2008) e Raquez et al. (2008) utilizaram polímeros enxertados como compatibilizantes. No entanto, de maneira geral, os compatibilizantes, muitas vezes moléculas orgânicas pequenas, devem apresentar dois ou mais grupos funcionais capazes de reagir e modificar no mínimo um dos polímeros inicialmente presentes na mistura. Os compatibilizantes mais comumente utilizados pertencem às funções orgânicas ácidos carboxílicos (SHI et al., 2007; NING et al., 2007; SHI et al., 2008; GARCIA et al., 2011; OLIVATO et al., 2012) e anidrido (MA; YU; ZHAO, 2006; THUNWALL et al., 2008; REN et al., 2009; OLIVATO et al., 2012a).

Os compatibilizantes com esses grupos funcionais podem reagir com os grupos hidroxila (-OH) do amido para formar uma mistura com uma morfologia estável, via reações de esterificação, que aumentam a compatibilidade com o poliéster (BONA, 2007; RIVERO; BALSAMO; MÜLLER, 2009; GARCIA et al., 2011).

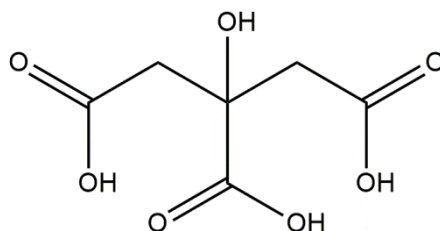
A função de um compatibilizante é controlar as propriedades de misturas multifásicas, através da conversão de misturas imiscíveis em misturas miscíveis. Para serem eficazes, os compatibilizantes devem estar localizados na interface entre os domínios de fase da mistura imiscível, conforme sugerido por Ren et al. (2009). Entretanto, o grau de compatibilização em um sistema particular depende da reatividade do agente de compatibilização empregado (RIVERO; BALSAMO; MÜLLER, 2009).

Em razão disso, o presente trabalho propôs o estudo de três ácidos orgânicos (ácido cítrico, ácido itacônico e ácido succínico) e um anidrido (anidrido succínico), como compatibilizantes em filmes de amido e PBAT, destinados, preferencialmente, para embalagens alimentícias. Em razão desta proposta de aplicação, escolheu-se compatibilizantes classificados como GRAS (do inglês *Generally Recognized as Safe*, ou seja, Genericamente Reconhecidos como Seguros).

#### 3.4.1 Ácido Cítrico

O ácido cítrico (Figura 3.6) pode ser empregado como compatibilizante para melhorar as propriedades mecânicas e a resistência ao vapor de água de filmes de amido/poliéster porque: (1) devido à sua estrutura multicarboxílica, a esterificação pode ocorrer entre um dos três grupos carboxílicos e os grupos hidroxila do amido (2) como agente de ligações cruzadas reforça as ligações de hidrogênio, (3) ácido cítrico residual livre pode atuar como plastificante, além de ser inofensivo (SHI et al., 2008), uma vez que é o ácido orgânico de maior abundância em frutas.

**Figura 3.6** – Estrutura química do ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$  –  $192,1 \text{ g mol}^{-1}$ ).



Segundo Shi et al. (2008) as funções do ácido cítrico (agente de ligação cruzada, compatibilizante e/ou plastificante) variam de acordo com as concentrações empregadas.

Ghanbarzadeh, Almasi e Entezami (2011) utilizaram amido de milho e carboximetilcelulose para produção de filmes, por *casting*, empregando concentrações de 0 a 20% de ácido cítrico (m/m de amido). Os autores observaram que os filmes contendo 10% (m/m) de ácido cítrico apresentaram os menores valores de permeabilidade ao vapor de água, atribuída à substituição dos grupos hidrofílicos (-OH) do amido por grupos ésteres com características mais hidrofóbicas. Entretanto, quando a concentração de ácido cítrico aumentou de 10 para 20% (m/m), os valores de permeabilidade ao vapor de água aumentaram de  $2,62 \times 10^{-7}$  para  $3,08 \times 10^{-7} \text{ g Pa}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ m}^{-1}$ . Há de se considerar ainda que, além do fato da concentração do ácido cítrico controlar suas funções na blenda, esta também influencia, de maneira direta, a aplicação do material final, uma vez que a resistência à tração, por exemplo, diminuiu de 6,57 para 1,80 MPa, quando a concentração de ácido cítrico foi aumentada de 10 para 20% (m/m), sugerindo possível ação hidrolítica para o ácido.

Olivato et al. (2012a) produziram, por extrusão, filmes de amido de mandioca/PBAT com ácido cítrico e anidrido maleico, como compatibilizantes, empregando delineamento de misturas. De acordo com os autores, os filmes produzidos com 1,5% de ácido cítrico (m/m, em relação à mistura total) apresentaram maiores valores de resistência à tração (6,58 MPa) e menores valores de permeabilidade ao vapor de água ( $1,97 \times 10^{-10} \text{ g.s}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ ). Quanto ao alongamento na ruptura, os autores observaram que os filmes tornaram-se mais flexíveis, como resultado da interação entre glicerol e ácido cítrico, e este efeito foi atribuído à ação plastificante do ácido.

Em outro trabalho, Olivato et al. (2012b) utilizaram diferentes ácidos carboxílicos como compatibilizantes, entre eles o ácido cítrico, em filmes de

amido/PBAT produzidos por extrusão. A concentração de 1,5% (m/m) de ácido cítrico em relação a mistura total foi novamente avaliada, juntamente com as de 0,375 e 0,75% (m/m). Os autores observaram que o aumento na concentração de ácido cítrico de 0,375 para 0,75% (m/m) produziu filme com maior permeabilidade ao vapor de água, enquanto que o filme produzido com 1,5% (m/m) de ácido cítrico apresentou maior resistência a permeação de umidade. Os autores justificam que em menor concentração, o ácido cítrico contribui de maneira menos eficiente para a formação de ligação cruzada. Há de se recordar que: (1) a formação de ligações cruzadas ocorre via reações de esterificação, assim, aumentam-se a quantidade de grupos ésteres (essencialmente hidrofóbico) ou ainda reduzem o número de sítios ativos (grupos hidroxila) para formação de ligações de hidrogênio com a água e (2) assim como sugerido pelos autores, as ligações cruzadas reduzem a mobilidade das cadeias poliméricas, o que diminui a difusão das moléculas de água pela matriz. Quanto às propriedades mecânicas, os autores observaram filmes mais resistentes e menos flexíveis na concentração de 1,5% (m/m) de ácido cítrico. Em concentração maior, a estrutura é reforçada pela presença de ligações cruzadas, enquanto que em contrapartida o excesso de ácido não apenas pode exercer papel plastificante como também hidrolítico.

Chabrat et al. (2012) avaliaram o efeito do ácido cítrico em laminados de amido de trigo e PLA, produzidos por injeção. A concentração de ácido cítrico variou de 0 a 20% (m/m), em relação à mistura total. Os autores também observaram que o efeito compatibilizante do ácido cítrico nas propriedades mecânicas é mais efetivo quando este é empregado em baixa concentração, uma vez que a resistência à tração do material foi reduzida de 3,1 para 1,0, 0,4 e 0,2 MPa quando a concentração de ácido foi aumentada de 2 para 5, 10 e 20%, respectivamente. Porém, o alongamento na ruptura aumentou de 34 para 69 e 109%, quando a concentração de ácido cítrico aumentou de 2 para 5 e 10% (m/m), respectivamente. Enquanto que a incorporação de 20% de ácido cítrico levou à redução nos valores dessa propriedade, de 109 para 57%.

Abdillahi et al. (2013) avaliaram as propriedades de resistência à umidade de laminados de amido de trigo e PLA compatibilizados com ácido cítrico (0, 2, 5, 10 e 20% em relação a mistura total), produzidos por injeção. A permeabilidade ao vapor de água diminuiu significativamente quando 2% de ácido cítrico foram adicionados à blenda. Os filmes contendo 5 e 10% de ácido cítrico apresentaram os menores valores de permeabilidade ao vapor de água, porém quando ácido cítrico aumentou de 10 para 20% a permeabilidade ao vapor de água aumentou de 3,32 para  $14,59 \times 10^{-11} \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1}$

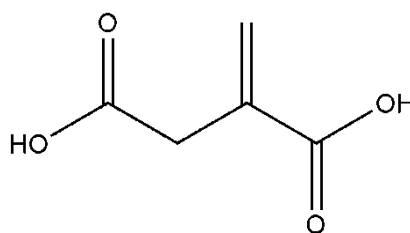
Pa<sup>-1</sup>. Assim como os demais autores citados anteriormente, Abdillahi et al. (2013) também sugerem que o aumento na permeabilidade ao vapor de água dos filmes com o aumento da concentração de ácido cítrico possa ser decorrência da ação plastificante e hidrolítica do ácido cítrico, em detrimento a ação como agente de ligações cruzadas via reações de esterificação.

Conforme observado, o ácido cítrico é um compatibilizante amplamente utilizado para compatibilização de blendas. Novos estudos estão sendo realizados com ácido cítrico, porém com a adição de um catalisador/reagente, o que será discutido posteriormente. Por ora, é importante ressaltar a importância do estudo de outros compatibilizantes para o desenvolvimento de filmes de amido e poliéster.

### 3.4.2 Ácido Itacônico

O ácido itacônico (ou ácido metilenosuccínico) (Figura 3.7) é um ácido dicarboxílico, saturado, que se apresentam na forma de cristais brancos, solúveis em água e em diversos álcoois. Embora possa ser obtido por destilação do ácido cítrico, a maior parte deste ácido disponível comercialmente é obtida da fermentação do açúcar, por fungos como *Aspergillus terreus* (KLEMENT; BUCHS, 2013).

**Figura 3.7** - Estrutura química do ácido itacônico (C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub> – 130,1 g mol<sup>-1</sup>).



O ácido itacônico possui propriedades químicas únicas, que derivam, principalmente, da conjugação de um dos dois grupos carboxílicos com o grupo metileno (SHEKHAWAT; JACKSON; MILLER, 2006).

Dentro do contexto de blendas poliméricas, o uso de ácido itacônico estava mais comumente associado à modificação de polietileno (PE), de maneira que o produto

obtido pudesse ser empregado em blendas de amido-PE, como compatibilizante (ERMOLOVICH; MAKAREVICH, 2006; SAILAJA; SEETHARAMU, 2008).

Ermolovich e Makaverich (2006) produziram filmes por extrusão, empregando amido de milho e polietileno enxertado com ácido itacônico (PE-ItA), como compatibilizante. Os autores variaram a concentração de amido (5, 10, 15, 20, 25, 30%) e mantiveram a concentração de PE-ItA em 25%. A concentração de glicerol também foi mantida constante em 10%. Conforme esperado, a resistência à tração dos filmes diminuiu a medida que a concentração de amido foi aumentada. Porém, quando comparados à do PE puro, os valores de resistência à tração variaram de 9,0 para 18,4, 10,6 e 8,9 MPa para as blendas compatibilizadas com Pe-ItA contendo 5, 10 e 15% de amido, respectivamente. O maior valor de alongamento na ruptura foi observado para a blenda contendo 5% de amido (134,2%), porém ainda inferior ao valor observado para a mesma variável do PE puro. Os autores consideraram o aumento na resistência à tração como resultado da maior compatibilidade entre as fases poliméricas (PE/PE-ItA/amido).

Neste caso, as macromoléculas de PE modificadas contem grupos carboxílicos que exibem melhor compatibilidade termodinâmica com os grupos polares do amido, intensificando as interações interfaciais. A reação química entre os grupos carboxílicos enxertados no PE e os grupos hidroxilas do amido e/ou do plastificante ocorre via formação de ligações éster e interações de hidrogênio (ERMOLOVICH; MAKAREVICH, 2006). Na presença de compatibilizante, as interações interfaciais entre os grupos polares do PE-Ac.It e as moléculas de amido são intensificadas.

Sailaja e Seetharamu (2008) estudaram o efeito de LDPE (polietileno de baixa densidade) enxertado com ácido itacônico (LDPE-g-ItA) como compatibilizante na adesão interfacial entre amido e LDPE. Dentre as formulações sem adição do compatibilizante (LDPE-g-ItA), à medida que o conteúdo de amido termoplástico era aumentado na blenda com LDPE, os valores de resistência foram diminuídos progressivamente e tal fato foi atribuído à baixa compatibilidade entre as fases de amido e LDPE. Além disso, para todas as formulações (20, 30, 40 e 50% de amido), a concentração ótima de compatibilizante (LDPE-g-ItA), considerando a variável resistência ao impacto, esteve em 12%. De acordo com os autores, o aumento na concentração de compatibilizante acima de 12% parece reduzir a interação interfacial entre amido e LDPE, uma vez que se comporta como uma terceira fase polimérica.

Recentemente, Nazi, Malek e Kotek (2012) modificaram  $\beta$ -ciclodextrina, para aplicação na indústria têxtil, utilizando ácido itacônico como agente de esterificação.

Segundo os autores, o ácido itacônico, como um monômero bifuncional, possui grupos carboxílicos capazes de modificar a  $\beta$ -ciclodextrina via reações de esterificação, enquanto os grupos vinílicos parecem sofrer reações de polimerização via radicais livres. As temperaturas de decomposição da  $\beta$ -ciclodextrina e do itaconoato de  $\beta$ -ciclodextrina, foram de 330,22 e 321,88 °C, respectivamente. De acordo com os dados termogravimétricos, houve uma redução na estabilidade térmica da  $\beta$ -ciclodextrina após reação com ácido itacônico, o que pode estar relacionado com a degradação dos grupos itaconoato polimerizados. Os autores também esquematizaram a reação para a modificação da  $\beta$ -ciclodextrina com ácido itacônico, na presença de hipofosfito de sódio, o que será discutido mais adiante.

Embora o material obtido por estes autores seja diferente do tipo de material produzido no presente trabalho, o mecanismo de reação entre a  $\beta$ -ciclodextrina e o ácido itacônico pode ser transcrito para o amido, em razão de suas semelhanças químicas (presença de grupos hidroxila). Estudos com blendas de amido-PBAT compatibilizadas via extrusão reativa com ácido itacônico, para produção de filmes, ainda não foram encontradas na literatura.

### 3.4.3 Ácido e Anidrido Succínico

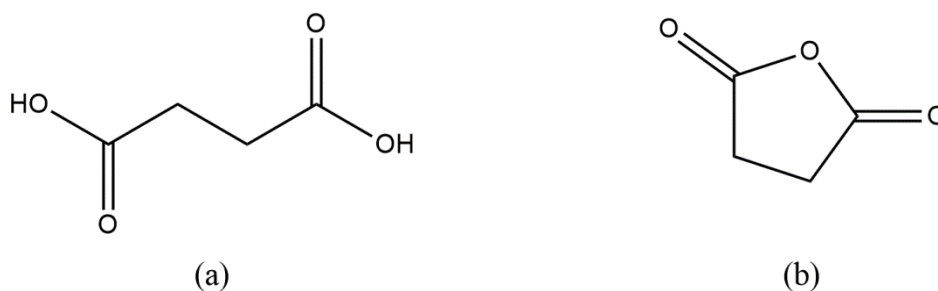
De acordo com a escala de reatividade de compostos carbonilados, os anidridos são mais reativos que seus ácidos correspondentes (SOLOMONS; FRHYLE, 2012). Tal fato sugere que os anidridos contribuam de maneira mais efetiva para a compatibilização de blendas do que os ácidos carboxílicos.

Wing (1996) propôs que, quando aquecido, o ácido cítrico desidrata formando um anidrido e este, sendo mais reativo, forma o éster citrato de amido quando na presença de grupos hidroxila do amido. Com aquecimento adicional, o ácido sofre uma nova desidratação, originando novamente o anidrido e, por fim, um diéster de amido (dicitrato de amido), com ligação cruzada via reação de esterificação. Olivato et al. (2012a) e Garcia et al. (2011), no desenvolvimento de filmes de amido/PBAT por extrusão, empregando ácido cítrico como compatibilizante, também sugeriram que a formação de ligações cruzadas via reações de esterificação, as quais respondem pelo aumento na resistência a tração do material, ocorre em razão da dupla desidratação do ácido cítrico, dadas as condições de temperatura empregadas no processo.

Tita, Paiva e Frollini (2002) modificaram fibras para preparar matrizes termofixas, utilizando bagaço de cana-de-açúcar e anidrido succínico e sugeriram que durante a modificação da fibra, sob ação de alta temperatura, ocorre a abertura do anel do anidrido succínico, com formação de um grupo  $\text{-COOH}$ .

O mecanismo de ação de ácidos carboxílicos e anidridos gera controvérsias. O ácido se transforma em anidrido para ser mais reativo para esterificação, e o anidrido se converte em ácido, tornando-se mais efetivo quanto a sua ação. Em razão disso, no presente trabalho, um dos artigos apresentados relata os resultados obtidos em filmes produzidos com compatibilizantes que pertencem a grupos funcionais diferentes, sendo um derivado do outro: ácido succínico (Figura 3.8a) e anidrido succínico (Figura 3.8b).

**Figura 3.8** – Estrutura química do: (a) ácido succínico ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$  –  $118,09 \text{ g mol}^{-1}$ ) e (b) anidrido succínico ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3$  –  $100,07 \text{ g mol}^{-1}$ )



Olivato et al. (2012a) produziram filmes de amido de mandioca e PBAT compatibilizados com anidrido maleico e ácido cítrico, por extrusão, e observaram que, embora o anidrido maleico seja mais reativo, em condições similares de concentração, o seu efeito positivo no aumento na resistência à tração foi menor quando comparado ao do ácido cítrico.

Por outro lado, Ma, Yu e Zhao (2006) sugeriram que o anidrido succínico (AnS) pode reagir com os grupos hidroxilas do amido, introduzindo grupos ésteres possivelmente responsáveis por melhorar a compatibilidade com poli(carbonato de propileno) (PPC). Segundo estes autores, o AnS pode melhorar a interação entre o PPC e o amido, resultando em melhor dispersão do amido, maior estabilidade térmica e melhores propriedades mecânicas das blendas de amido-PPC.

Ma et al. (2008) observaram que, na presença de anidrido succínico, não ocorreu separação entre as fases de amido de milho e PPC nas blendas produzidas por extrusão. Tal fato foi atribuído a interações químicas da reação de grupos hidroxila no amido com grupos carbonílicos do anidrido. Os autores também observaram que a plastificação do amido foi mais efetiva na presença do anidrido.

Em conjunto com a redução na quantidade de grânulos de amido intactos, a melhor plastificação do amido na presença de anidrido sugere que, conforme exposto por Tita, Paiva e Frolini (2002), o anidrido se transforme em ácido, em razão da alta temperatura e cisalhamento gerados nas condições de extrusão.

Não se tem conhecimento de relatos quanto ao emprego de ácido succínico como compatibilizante em materiais de embalagem. Entretanto, com a função de adsorvente, amido poroso para aplicação em diversos ramos da indústria (alimentos, medicamentos, cosmético, papel) foi preparado pela modificação de amido de batata com anidrido succínico, no trabalho de Chang et al. (2012). No trabalho de Jyothi et al. (2005), os autores observaram que succinato de amido com maior grau de substituição foi produzido com 3% de anidrido succínico (m/m de amido), em pH de 9,0-9,5.

As reações de compatibilização entre blendas de amido/PBAT se baseiam principalmente na modificação química do amido pelo agente compatibilizante. Vários são os processos para modificação química do amido, no entanto, a esterificação é a mais importante (VARGHA; TRUTER, 2005), considerando principalmente a produção de blendas com poliésteres. De acordo com Lehmann e Volkert (2011), as reações de esterificação de amido são bem documentadas e a presença de um ativador (ou catalisador) tem mostrado grande importância.

#### 3.4.4 Sericina

A sericina é uma proteína natural, encontrada nos casulos de *Bombyx mori* popularmente conhecido como bicho da seda (Figura 3.9). A seda é constituída principalmente de três componentes protéicos: a fibroína, a sericina e a P25. A fibroína é o principal componente, e a sericina (25 a 30%) é uma proteína que possui propriedades adesivas, fundamental para manter as fibras de fibroínas unidas. A P25 é uma glicoproteína que tem um papel importante na manutenção da integridade do fio de seda, onde também são encontrados gordura e cera (0,5 a 1%), carboidratos (1 a 1,5%), corantes e outros (1 a 1,5%) (ZHANG, 2002).

Segundo relatório da Secretaria de Estado da Agricultura e Abastecimento do Paraná (SEAB), na safra 2012/2013, o estado foi responsável pela produção de 89% do total de casulos do país. Por serem impróprios para usos industriais, casulos de segunda qualidade normalmente são descartados como resíduos, podendo então ser reaproveitados para outros fins.

**Figura 3.9** – Casulos do bicho da seda.



Fonte: Kravicz, 2013.

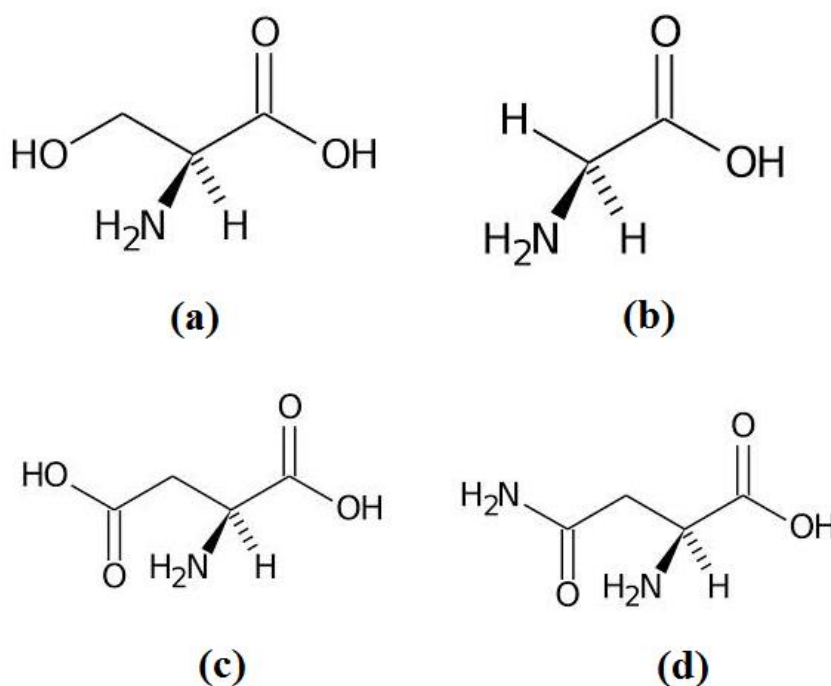
O uso de sericina em materiais biodegradáveis está comumente associado à produção de blendas com outras resinas. Espumas de poli(uretanos) incorporadas com sericina apresentaram excelentes propriedades mecânicas e térmicas (HATEKAYAMA, 1996).

Nishida et al. (2011) investigaram a capacidade formadora de filmes, géis e esponjas de sericina para aplicação potencial na área médica como implantes para liberação contínua de fármacos.

A justificativa para o uso da sericina como compatibilizante está baseada no fato de que, assim como um polímero enxertado, a sericina poderia aumentar a adesão interfacial em blendas de polímeros com polaridades diferentes, em razão de sua composição em aminoácidos.

Segundo Takasu et al. (2007), a sericina é constituída de diversas proteínas ricas em serina, sendo a distribuição de resíduos de aminoácidos: 33,2-39,0% de resíduos de serina (Figura 3.10a), 14,1-16% de resíduos de glicina (Figura 3.10b) e 11,3-15,7% de aspartato/ asparagina (Figura 3.10c e 3.10d).

**Figura 3.10** – Estrutura química dos principais aminoácidos da sericina: (a) serina, (b) glicina, (c) aspartato e (d) asparagina.



### 3.5 CATALISADORES

Um catalisador é uma substância que aumenta a velocidade de uma reação, porque diminui a energia de ativação necessária para que os reagentes se transformem no complexo ativado. As características comuns aos catalisadores são: (1) não sofrem alteração permanente em sua massa ou composição e, sobretudo, (2) a ação catalítica só é possível quando existe afinidade química entre os reagentes, como no caso de ácidos carboxílicos e amido (moléculas altamente hidrofílicas).

Reddy e Yang (2010) observaram melhorias nas propriedades mecânicas e térmicas de filmes de amido de milho reticulados com ácido cítrico produzidos por *casting*. Embora tenham empregado hipofosfito de sódio (HFS) como catalisador, as

melhorias observadas nas propriedades dos filmes não foram relacionadas com a presença deste reagente.

Moad (2011) sugeriu que a reação de esterificação tendo como agente esterificante substâncias pertencentes ao grupo funcional anidrido pode ser melhorada empregando-se um catalisador ácido ou básico, sendo que, na catálise básica, a proporção de compatibilizante:catalisador é estequiométrica. E anteriormente, Jyothi et al. (2005) propuseram que maior grau de substituição e maior eficiência na reação de succilação do amido com anidrido succínico são alcançados empregando meio quaso com pH entre 9,0-9,5, ajustado com solução de hidróxido de sódio (NaOH).

Neste contexto, é possível que hidróxido de sódio possa atuar como catalisador nas reações de esterificação tendo anidrido com reagente, enquanto que o hipofosfito de sódio (HFS) exerça a função de catalisador nas reações de esterificação entre terminais carboxílicos de ácidos orgânicos e grupos hidroxila (amido).

Yang et al. (2010) observaram o efeito da combinação entre os ácidos maleico e succínico com HFS na formação de ligações cruzadas em celulose de fibra de algodão. As fibras foram tratadas com 6% de ácido maleico e 4% de HFS, em temperaturas de 130 a 180°C, por 2 minutos. Os autores sugeriram que, embora o ácido maleico não possa formar ligações cruzadas com a celulose, em razão de ser um ácido dicarboxílico, quando na presença de HFS, a ligação dupla C=C parece ser o sítio de reatividade para ligar duas moléculas de maleato de celulose, formando assim a ligação cruzada, com aumento da formação de ligação éster. Esta conclusão foi tirada pela observação de menor resistência à ruga da fibra de algodão tratada com ácido succínico (8,0%) (um ácido dicarboxílico saturado) e HFS (3%), nas mesmas condições de temperatura e tempo de cura. Os espectros de infravermelho mostraram que, na presença de HFS, houve um aumento na intensidade da banda de absorção referente à ligação C=O de grupos ésteres na região de 1730 cm<sup>-1</sup>, quando comparada ao espectro do material produzido somente com ácido maleico. Além disso, nas mesmas condições de cura, a intensidade dessa banda de absorção foi menor para a fibra tratada com ácido succínico, confirmando assim a hipótese da reação entre a insaturação do ácido maleico e o HFS.

Segundo Peng, Yang e Wang (2012), a adição de 8% de ácido maleico e 5% de HFS à fibra de algodão tratada a 175°C, por 3 minutos, provocou uma redução na resistência à torção da fibra de 664N (sem ácido maleico e HFS) para 371N.

Abdel-Mohsen et al. (2012) trabalharam com a multifuncionalização de fibras de celulose (algodão) usando ácido cítrico (3%) na presença de quitosana enxertada com

metóxi polietileno glicol (MPEG) aldeído, tendo hipofosfito de sódio como catalisador (1%) e propuseram um mecanismo de ação no qual, o HFS atua como ponte entre o citrato de celulose e quitosana enxertada com MPEG.

Nazi, Malek e Kotek (2012) modificaram  $\beta$ -ciclodextrina com ácido itacônico na presença de hipofosfito de sódio. Embora os autores não tenham entrado em detalhes quanto à presença do HFS na reação, é possível estabelecer uma relação com o mecanismo proposto por Yang et al. (2010). Tal como o ácido maleico, o ácido itacônico é um ácido dicarboxílico insaturado, assim, o hipofosfito poderia agir como uma ponte entre duas moléculas de itaconato de  $\beta$ -ciclodextrina por intermédio da ligação dupla C=C.

### 3.6 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

Materiais biodegradáveis a base de amido podem ser produzidos por tecnologias convencionais empregadas na manufatura de plásticos sintéticos. Entre estes métodos destacam-se: extrusão-sopro e moldagem por injeção, sendo a extrusão-sopro o método mais difundido na produção de embalagens (MÓSCICKI et al., 2012).

Sothornovit et al. (2007) destacam que, em razão da alta produtividade e mínima necessidade de espaço, quando comparada à técnica de *casting* (evaporação de solvente), a tecnologia de extrusão tem se destacado na produção de filmes biodegradáveis.

Mantendo a ideia de desenvolver um material “ambientalmente correto”, o processo de extrusão pode ser aplicado para produção de filmes biodegradáveis, pois não gera resíduos, além de demandar menor tempo e etapas se comparado ao método de *casting*,

Segundo Jun (2000), se comparada aos métodos químicos convencionais, a maior vantagem oferecida pela extrusão reativa é a combinação de diversas operações acompanhada de alta versatilidade, facilidade e produtividade (espaço e tempo). Zepon et al., (2013) destacam ainda o fato de se obter todas essas combinações em um único equipamento.

O processo de extrusão é aplicado a polissacarídeos, como amido, com a proposta específica de modificação química ou física. A extrusão reativa é uma técnica recomendada para estratégias de compatibilização, uma vez que grupos funcionais

podem ser enxertados nas cadeias poliméricas de maneira rápida e contínua, empregando apenas um equipamento, a extrusora, considerado por alguns autores como reator químico, justificando assim seu emprego na compatibilização de blendas de amido/poliéster (XIE et al., 2006).

Pequenas variações nas condições de processo por extrusão tem importante efeito sobre as características dos materiais produzidos. Estas variações incluem tipo de extrusora, configuração e velocidade da rosca e perfil de temperatura.

Zepon et al. (2013) avaliaram a influência dos parâmetros de extrusão (velocidade da rosca e temperatura) nas propriedades morfológicas e mecânicas de matrizes de amido e acetato de celulose. Os autores observaram que a resistência do material foi reduzida quando a rotação da rosca e a temperatura da matriz foram aumentadas.

Pelissari, Yamashita e Grossmann (2011) observaram que filmes de amido e quitosana produzidos sob condições de baixa rotação (25 rpm) e baixa temperatura (120°C) apresentaram alongamento na ruptura de 41,49%, enquanto que temperatura mais elevadas (140°C) e a mesma rotação da rosca (25 rpm), produziram filmes com menor permeabilidade ao vapor de água.

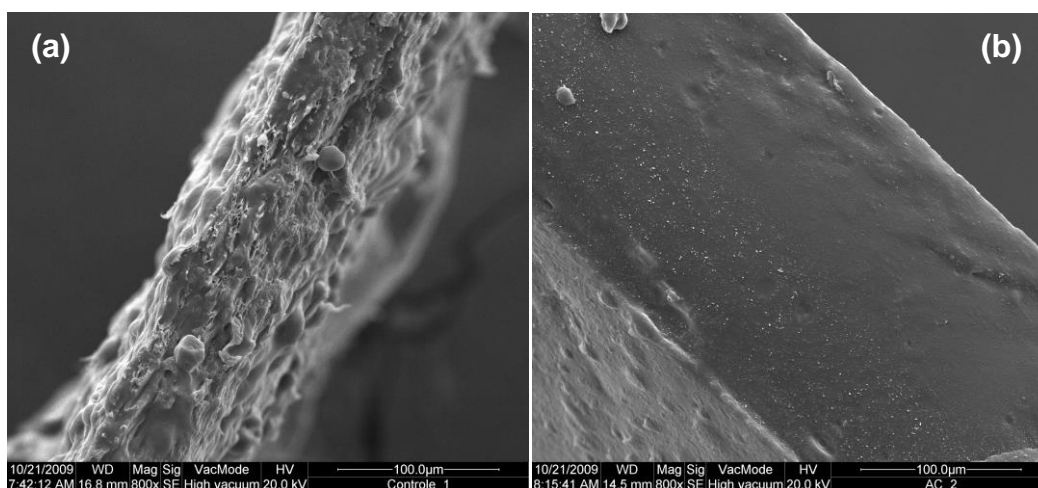
O controle da morfologia de blendas poliméricas é a chave para produção de novos materiais que apresentem melhores propriedades que aquelas dos materiais individuais que constituem a blenda (QUENTAL et al., 2010). A estrutura morfológica é uma característica muito importante e determina muitas das propriedades de materiais poliméricos, como estabilidade térmica e propriedades mecânicas (MA; YU; ZHAO, 2006; MA et al., 2008).

Utilizando PE modificado com ácido itacônico como compatibilizante, em blendas de LDPE-amido, Sailaja e Seetharamu (1999) observaram, por meio das micrografias de superfície, que com 40% de amido e 6% de compatibilizante (*LDPE-Ac.It*) as fases poliméricas parecem estar com melhor interação em razão da maior adesão entre LDPE e amido devido a presença do compatibilizante. Ermolovich e Makarevich (2006) ao produzirem blendas de amido-PE com PE modificado pelo enxerto de ácido itacônico como compatibilizante observaram a presença de agregados e uma distribuição não uniforme no material produzido por compressão. Já as amostras obtidas por extrusão, apresentaram maior uniformidade, de maneira que as macromoléculas pareciam se orientar na direção do processo, o que justificaria os maiores valores de resistência e alongação dos filmes preparados por extrusão.

Ma, Yu e Zhao (2006) sugeriram que quando anidrido succínico é adicionado às blendas de poli(carbonato de propileno) e amido, ele se aloja na interface entre estes dois polímeros, interconectando-os, assim a tensão interfacial é reduzida e a compatibilidade é aumentada.

Em trabalho anterior (GARCIA et al., 2011), nós observamos que a blenda de amido/PBAT com incorporação de ácido cítrico apresentou uma estrutura mais compacta e homogênea, se comparada aquela sem adição de compatibilizante (Figura 3.11). O ácido cítrico, agindo como tal, pode provocar a fragmentação e a dissolução dos grânulos de amido, reduzindo o tamanho das cadeias e proporcionando maior dispersão entre as fases (amido/PBAT), por redução da energia interfacial.

**Figura 3.11** - Micrografias das fraturas (800x) dos filmes de: (a) amido/PBAT plastificado com glicerol e (b) amido/PBAT plastificado com glicerol e compatibilizado com ácido cítrico



Fonte: GARCIA et al., 2011.

As propriedades mecânicas de materiais poliméricos são de grande importância e interesse científico e tecnológico, principalmente quando se trata de desenvolvimento de materiais, devido aos requisitos e/ou exigências que os polímeros devem atender. A estrutura molecular de um polímero é responsável pelo seu comportamento mecânico, por isso a importância em se caracterizar materiais em desenvolvimento quanto às suas propriedades estruturais e morfológicas, como comentado anteriormente (CANEVAROLO, 2003; VOLLHARDT; SCHORE, 2004).

Sailaja e Seetharamu (2008) observaram que em qualquer proporção de LDPE-amido, um excesso de compatibilizante (LDPE-Ac.It) pode saturar a interface entre as fases poliméricas, comportando-se como uma terceira fase, respondendo pela redução nos valores de resistência à tração. Para todas as proporções de LDPE-amido, os maiores valores de resistência à tração foram obtidos com concentração de 12% de compatibilizante (LDPE-Ac.It).

Ma, Yu e Zhao (2006) produziram blendas de amido de milho reforçadas com poli(carbonato de propileno) com auxílio de extrusor mono rosca e observaram um aumento na tensão na ruptura do material de 19,20 para 22,94 MPa, com a adição de anidrido succínico como compatibilizante.

Garcia et al. (2011) em conformidade com os resultados obtidos por outros autores sugeriu que existe uma concentração ideal de ácido cítrico nas blendas de amido/poliéster. Conforme sugerido por Reddy e Yang (2010), concentrações de ácido cítrico abaixo de 5% provocam poucas melhorias na resistência do material, uma vez que não há ligações cruzadas suficientes, ao passo que, em concentrações superiores a 5%, ocorre um excesso de ligações cruzadas que limitam a mobilidade das cadeias, ocasionando uma diminuição nos valores de alongação. Em excesso, o ácido cítrico residual livre pode atuar como plastificante, contribuindo para a dispersão entre as fases poliméricas, mas o excesso de plastificante (glicerol + ácido cítrico residual) pode contribuir para o aumento da aderência do material e, portanto, prejudicar a processabilidade, conforme observado em testes preliminares e também relatado por outros autores (SHI et al., 2007; SHI et al., 2008; THUNWALL et al., 2008). Além disso, a fragmentação e dissolução da estrutura molecular do amido podem ter duas faces, como comentado acima (compatibilização amido/PBAT e/ou redução da resistência).

Dentre as propriedades de barreira de filmes, que podem ser definidas como a capacidade de evitar a transmissão de gases e vapores, a permeabilidade ao vapor de água tem um espaço significativo. Durante a estocagem, a migração de vapores de água pode comprometer a estabilidade de muitos alimentos, afetando suas características sensoriais, físico-químicas e microbiológicas. Desta maneira, um filme com permeabilidade ao vapor de água mínima é desejado para grande parte das aplicações.

Em trabalho anterior (GARCIA et al., 2011) observamos que os filmes de amido/PBAT com adição de ácido cítrico apresentaram uma ligeira redução nos valores de PVA, possivelmente em virtude da substituição dos grupos hidrofílicos do amido,

por grupos hidrofóbicos (grupos éster formados da reação entre o ácido cítrico e o amido).

Análise térmica é definida como um grupo de técnicas por meio das quais uma propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura, enquanto essa substância é submetida a uma programação controlada de temperatura sob uma atmosfera específica (CANEVAROLO, 2003).

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) é uma técnica muito utilizada para determinar a temperatura de transição vítrea de materiais poliméricos, bem como a DMTA (Análise termomecânica dinâmica) que estuda a resposta viscoelástica dos polímeros frente uma ampla região de temperatura.

Sailaja e Seetharamu (2008) observaram por análise termogravimétrica (TGA) que as blendas de amido de tapioca (20%) e LDPE não compatibilizadas mostraram dois estágios de degradação com 18,45% e 86% de perda de peso em 312°C e 481°C, respectivamente. As blendas compatibilizadas com LDPE-Ac.It apresentaram 40% de perda de peso em 288°C e 99% a 473°C. Os autores sugerem que esta maior perda de peso e maior temperatura de degradação possa estar relacionada com melhor interação entre os componentes da blenda.

As blendas obtidas por extrusão a partir de amido de milho reforçado com poli(carbonato de propileno) apresentaram maior estabilidade térmica quando adicionadas de anidrido succínico como compatibilizante (MA; YU; ZHAO, 2006).

As reações cruzadas geralmente ocorrem via reação de esterificação. Os ésteres, que possuem fórmula geral  $\text{RCO}_2\text{R}_1$  (ou  $\text{RCOOR}_1$ ), resultam da reação de um ácido carboxílico e um álcool, através da remoção de uma molécula de água (SOLOMONS; FRYHLE, 2001). Uma maneira de observar a formação de tais ligações é a presença de bandas referentes a presença de carbonila ( $\text{C}=\text{O}$ ) típica de éster. A ligação  $\text{C}=\text{O}$  de ésteres alifáticos (cadeia aberta) apresenta bandas de absorção referentes ao seu estiramento na região de número de onda (frequência) entre 1750 – 1735  $\text{cm}^{-1}$ . Quando a carbonila está conjugada com um grupo aromático ou cadeias que apresentam insaturação  $\alpha$  ou  $\beta$ , a vibração do estiramento tem um deslocamento de 15 a 25  $\text{cm}^{-1}$  no número de onda, de maneira que passa a absorver energia na região entre 1740-1715  $\text{cm}^{-1}$  (PAVIA et al., 2010).

A interação de polímeros pode ser identificada por espectros de FT-IR. Se dois polímeros são compatíveis, uma interação distinta existe entre suas cadeias provocando mudanças no espectro de FT-IR da blenda obtida em relação aos seus componentes

individuais. Pelo espectro de FT-IR é possível identificar o segmento das interações bem como obter informações sobre o comportamento de cada fase na blenda (MA et al., 2006; MA; YU; ZHAO, 2008). Segundo Ma et al. (2006), quanto menor o comprimento de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ), que é a frequência da vibração da ligação, mais forte será a interação de hidrogênio entre os polímeros constituintes da blenda. Devido à estrutura multi-hidroxila do amido, com três grupos OH por monômero, o deslocamento da absorção do estiramento da ligação C=O para menores valores de frequência em blendas com PPC, é atribuído à interação entre os grupos carbonílicos do PPC e os grupos hidroxila do amido por interações de hidrogênio. De acordo com os deslocamentos do número de onda observados por Ma et al. (2006) para diferentes proporções de PPC/amido e anidrido succínico (AnS), possivelmente o anidrido succínico pode melhorar a interação entre as fases poliméricas em questão.

Jun (2000) sugeriu que uma redução na intensidade relativa das bandas referentes à absorção de grupos hidroxilas (OH) possa ser um indicativo da reação de alguns grupos OH do amido com os grupos funcionais do compatibilizante.

Sailaja e Seetharamu (2008) confirmaram a eficiência da modificação do LDPE pelo enxerto de ácido itacônico por FT-IR, através da banda de absorção referente à ligação C=O, observada claramente em  $1715 \text{ cm}^{-1}$ .

Ermolovich e Makaverich (2006) observaram que os grupos carboxílicos do ácido itacônico enxertado no PE estão quimicamente ligados aos grupos hidroxila do glicerol e do amido, através da banda de absorção correspondente ao estiramento da vibração C-O-C dos grupos éster em  $1230 \text{ cm}^{-1}$ . No espectro da blenda de PE-PE(Ac.It)-amido, além da banda referente a ligação C-O-C de éster ( $1230 \text{ cm}^{-1}$ ), foi também observada a banda de absorção do estiramento da ligação C=O em  $1720 \text{ cm}^{-1}$ .

## CAPÍTULO 4

### 4 MATERIAL E MÉTODOS

#### 4.1 MATERIAL

Para produção dos filmes foram utilizados amido de mandioca (Indemil, Guaíra, Brasil) e poli (adipato co-tereftalato de butileno) (PBAT - Ecoflex®) (BASF, Ludwigshafen, Alemanha). O plastificante empregado foi o glicerol (Dinâmica, Diadema, Brasil). Ácido cítrico anidro (Nuclear, Diadema, Brasil), ácido itacônico (Sigma Aldrich, Alemanha), anidrido succínico (Vetec, Duque de Caxias, Brasil) e ácido succínico (Isofar, Duque de Caxias, Brasil) foram empregados como compatibilizantes e hipofosfito de sódio (Synth, Diadema, Brasil) e hidróxido de sódio (Vetec, Duque de Caxias, Brasil), como catalisadores. A sericina foi extraída dos casulos do bicho da seda (*Bombyx mori*), doados pela empresa Fiação de Seda Bratac (Mandaguaçu, Brasil).

#### 4.2 MÉTODOS GERAIS

##### 4.2.1 Extração e Precipitação da Sericina

A sericina foi extraída a partir dos casulos do bicho da seda, *Bombyx mori*. Os casulos foram cortados e em seguida colocados em Erlenmeyers, onde ficaram imersos em água destilada na proporção 3:100 (m/v). Em seguida os Erlenmeyers foram fechados com papel filtro e levados em autoclave vertical (CS-Primatec, Itu, Brasil) à temperatura de 120°C correspondente à pressão manométrica de 1kgf cm<sup>-2</sup> durante 40 minutos. Após a retirada da pressão da autoclave o material foi resfriado em temperatura ambiente por um período de 24 horas.

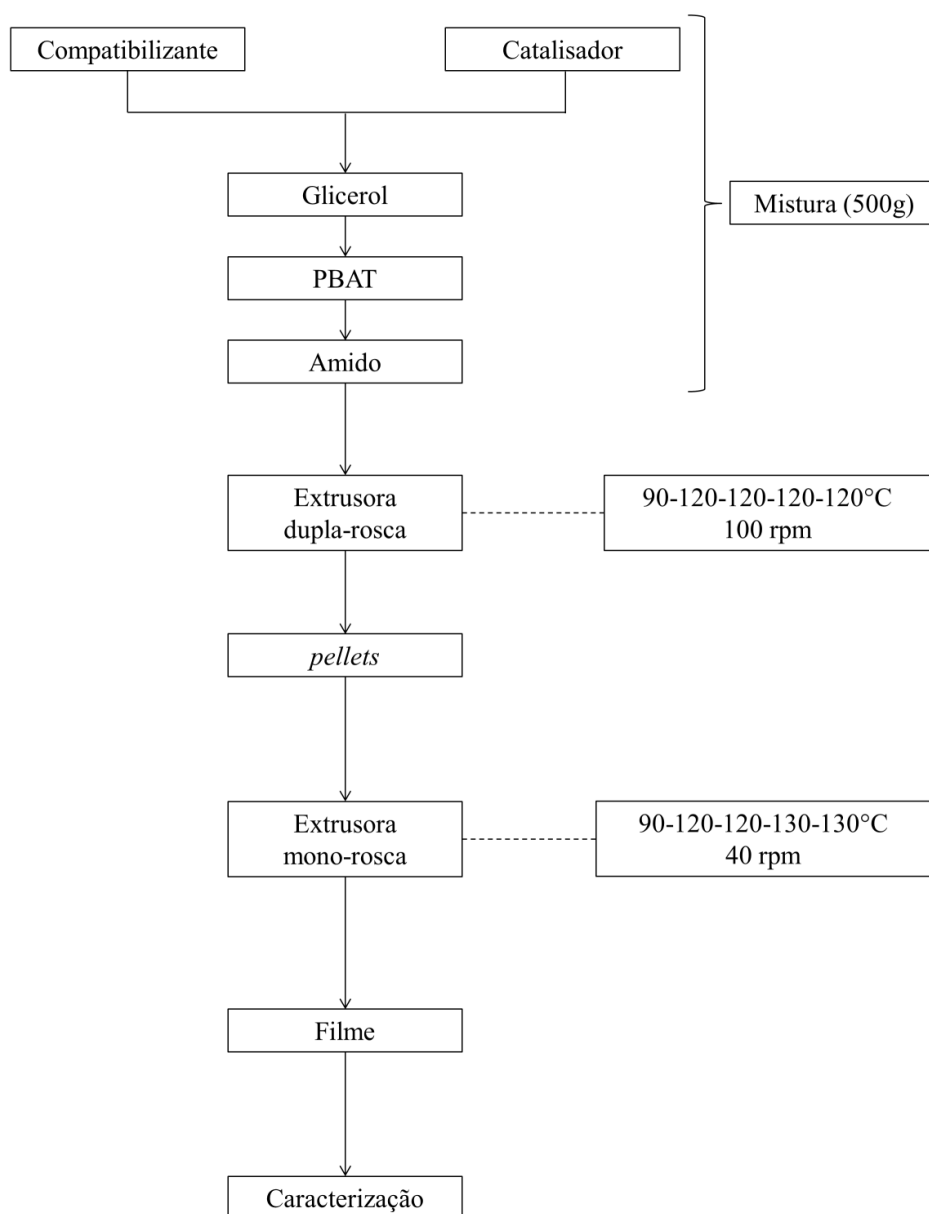
A solução de sericina, após o processo de extração em autoclave, foi armazenada em garrafas PET e levada ao freezer vertical (Continental, São Paulo, Brasil) onde foi mantida a -20°C por 24 horas. Após este período, a solução foi retirada do freezer e deixada à temperatura ambiente (25°C) até descongelar. Para separar a fibroína da sericina, a solução descongelada foi filtrada a vácuo. Finalmente, a sericina filtrada foi

congelada em recipientes plásticos e liofilizada em liofilizador (Christ Alpha 2-4 LD Plus, Osterode, Alemanha).

#### 4.2.2 Produção dos Filmes

O processo de produção dos filmes foi o mesmo para todos os experimentos, com exceção do utilizado nos filmes contendo ácido cítrico, cujo detalhamento será apresentado nos Capítulos 5 e 6.

Nos demais casos, os filmes foram obtidos com auxílio de uma extrusora dupla-rosca para a produção de *pellets* e outra, mono-rosca, para a formação dos filmes, seguindo o fluxograma apresentado na Figura 4.1.

**Figura 4.1** – Fluxograma para produção dos filmes.

Os compatibilizantes (ácido carboxílico, anidrido ou sericina) e os catalisadores, quando presentes, foram dissolvidos no glicerol. Em seguida, à mistura formada foram adicionados o PBAT e o amido, misturando-os manualmente, totalizando 500g de mistura (Figura 4.1), que foi processada, com auxílio de uma extrusora de laboratório com dupla-rosca (Figura 4.2) (BGM-D20, Taboão da Serra, Brasil) com  $D = 20$  mm,  $L = 34D$ , para produção dos *pellets*, empregando o perfil de temperatura de 90-120-120-

120-120 °C e rotação da rosca de 100 rpm, utilizando uma matriz de seis furos com 2 mm de diâmetro.

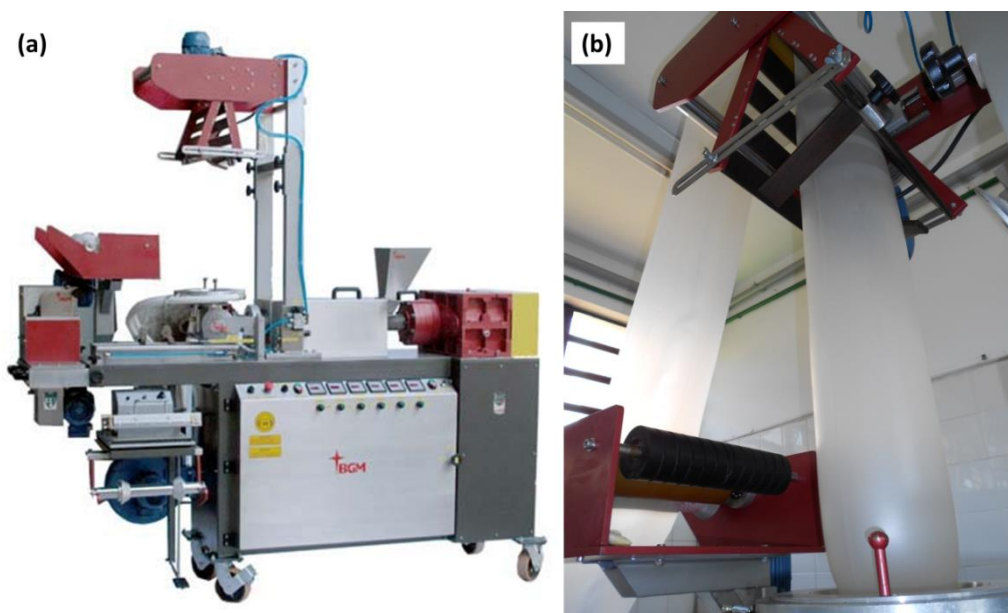
**Figura 4.2** – Extrusora dupla-rosca para produção dos *pellets*.



Os *pellets* produzidos foram reprocessados, empregando-se uma extrusora de laboratório com rosca única (BGM-EL-25, Taboão da Serra, Brasil) com  $D = 25 \text{ mm}$ ,  $L = 26D$  (Figura 4.3a) para obtenção dos filmes (Figura 4.3b), com perfil de temperatura de 90-120-120-130°C para as quatro zonas de aquecimento e 130°C na matriz de formação do filme com diâmetro de 50 mm com ar interno para a formação do balão (Figura 4.3b). A rotação da rosca foi mantida em 40 rpm.

As concentrações e proporções de cada componente (polímeros, plastificantes, compatibilizantes e catalisadores) estão especificadas em cada artigo. A proporção de amido:PBAT foi fixada em 60:40 para os filmes produzidos nos Capítulos 5,6,7 e 8, enquanto que os filmes do Capítulo 9 foram produzidos com a proporção amido:PBAT de 70:30. A concentração de glicerol foi definida de acordo com testes preliminares, para cada compatibilizante. Formulações controle foram também processadas para avaliar o efeito da adição de compatibilizantes e catalisadores aos filmes.

**Figura 4.3** – (a) Extrusora mono-rosca e (b) Filme (balão).



### 4.2.3 Caracterização dos Filmes

#### 4.2.3.1 Opacidade aparente

O colorímetro BYK Gardner (Columbia, Estados Unidos) foi utilizado para determinar a opacidade aparente, segundo o método descrito por Sobral (2000) trabalhando com o iluminante D<sub>65</sub> (luz do dia) e ângulo visual de 10°. A opacidade (Y) da amostra foi calculada como a relação entre a opacidade de amostra colocada sobre o padrão preto (L\*<sub>p</sub>) e a opacidade da amostra colocada sobre o padrão branco (L\*<sub>b</sub>), conforme a Equação 2:

$$Y = (L^*p / L^*b) \times 100 \quad [\text{Eq. 2}]$$

Onde **Y** é a opacidade aparente, **L\*<sub>p</sub>** é a opacidade da amostra medida sobre um padrão preto e **L\*<sub>b</sub>** é a opacidade da amostra medida sobre um padrão branco.

Como a espessura influencia significativamente a opacidade das amostras, o resultado foi dividido pela espessura e expresso em (% μm<sup>-1</sup>). As determinações foram realizadas em triplicata.

#### 4.2.3.2 Estiramento transversal

O estiramento transversal (E.T.) dos filmes produzidos por extrusão-sopro foi calculado conforme a Equação 3:

$$E.T. = d_{(\text{filmes})}/d_{(\text{matriz})} \quad [\text{Eq. 3}]$$

Em que  $d_{(\text{filmes})}$  é o diâmetro dos filmes obtidos por extrusão sopro,  $d_{(\text{matriz})}$  é o diâmetro da matriz circular (50 mm). O resultado final foi uma média aritmética obtida a partir de cinco pontos ao longo do filme produzido.

#### 4.2.3.3 Propriedades mecânicas

Um texturômetro modelo TA.TX2 plus (Stable Micro Systems, Inglaterra) foi utilizado para realizar os testes de tração segundo método da ASTM D882-02 (2002) com algumas modificações quanto às dimensões dos corpos de prova. As propriedades avaliadas foram resistência à tração ( $\sigma$  – MPa), alongamento na ruptura ( $\varepsilon$  - %) e módulo de Young ( $E_0$  - MPa). Dez corpos de prova de cada formulação foram cortados no sentido longitudinal (50 mm x 20 mm). A velocidade do ensaio foi 0,83 mm.s<sup>-1</sup> e a distância inicial entre as garras de 30 mm. Antes da realização do teste de tração os filmes foram previamente condicionados a 25 ± 2°C por 48 horas em umidade relativa de equilíbrio (URE) de 53 ± 2% (solução saturada de nitrato de magnésio, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

#### 4.2.3.4 Permeabilidade ao vapor de água – PVA

A permeabilidade ao vapor d'água foi determinada gravimetricamente, segundo o método da ASTM E-96-(00) (2000) com algumas modificações quanto ao gradiente de umidade e o intervalo de pesagem. O filme, previamente condicionado a 25 ± 2°C por 48 horas em URE de 53 ± 2% (solução saturada de nitrato de magnésio (Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)), foi fixado na abertura circular (60 mm de diâmetro) da cápsula de permeabilidade. O interior da cápsula foi parcialmente preenchido com cloreto de magnésio (MgCl<sub>2</sub>) – 33 ± 2% (URE), e o sistema foi introduzido no dessecador

contendo solução saturada correspondente a uma URE maior que a do interior da cápsula ( $75,3 \pm 2\%$  URE – cloreto de sódio (NaCl)), criando um gradiente de URE para a passagem de vapor d'água para o interior da cápsula. Foram realizadas dez pesagens sucessivas, em intervalos de tempo de 3 horas. O ganho de massa ( $m$ ) foi graficado em função do tempo ( $t$ ), e então o coeficiente angular ( $m/t$ ) e a taxa de permeabilidade ao vapor d'água (TPVA) foram determinados conforme a Equação 4.

$$TPVA = (m/t) \times (1/A) \quad [\text{Eq. 4}]$$

Em que  $A$  é a área de permeação do corpo de prova ( $m^2$ ).

Para cada formulação os ensaios foram realizados em triplicata. A permeabilidade ao vapor d'água (PVA) foi obtida pela Equação 5.

$$PVA = (TPVA \times e) / p_s \times (UR_1 - UR_2) \quad [\text{Eq. 5}]$$

Em que  $e$  é a espessura média do corpo de prova ( $m$ ),  $p_s$  pressão de saturação de vapor à temperatura do ensaio (Pa),  $UR_1$  é a umidade relativa no interior do dessecador e  $UR_2$  é a umidade relativa no interior da cápsula.

#### 4.2.3.5 Microscopia eletrônica de varredura – MEV

A análise de microestrutura dos filmes foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As amostras foram imersas em nitrogênio líquido para congelamento rápido, fraturadas com auxílio de pinças de aço inoxidável e introduzidas em dessecador com cloreto de cálcio ( $\approx 0\%$  URE), durante 48 horas, antes do revestimento com ouro com um Sputter Coater BAL-TEC SCD 050. Um microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 200 foi utilizado para obtenção das micrografias. Os aumentos das imagens de fratura estão especificados nas micrografias em cada capítulo.

#### 4.2.3.6 Análise termogravimétrica

Análise termogravimétrica (TGA) foi utilizada para avaliar as propriedades térmicas dos filmes produzidos no Capítulo 1. As análises de TGA foram realizadas em equipamentos da marca Shimadzu (Tóquio, Japão) modelo TGA-50. As amostras foram

aquecidas de 25 a 600°C com taxa de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup> sob atmosfera de nitrogênio (razão de fluxo – 50 mL min<sup>-1</sup>). A estabilidade térmica dos filmes foi avaliada com base nas curvas de TG e DTG.

#### 4.2.3.7 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

As propriedades térmicas dos filmes produzidos nos Capítulos 3 e 4, foram avaliadas por meio do ensaio de análise dinâmico-mecânica, utilizando-se um equipamento Dynamical Mechanical Analyser (DMA TA modelo Q800, New Castle, Estados Unidos). As amostras previamente condicionadas em dessecador com UR de 53±2% ((solução saturada de nitrato de magnésio (Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>))), por uma semana, foram analisadas em temperaturas variando de -90°C a 100°C, com taxa de aquecimento de 3°C min<sup>-1</sup> e frequência fixa de 1 Hz. O módulo de armazenamento (MPa) e fator de perda (tan δ) foram determinados.

#### 4.2.3.8 Difração de Raios-X

A análise de difração de raios-X foi realizada em difratômetro Panalytical, X'Pert PRO MPD (Eindhoven, Holanda) utilizando radiação K $\alpha$  de cobre ( $\lambda = 1,5418$  (Å) angstrom), a radiação do ânodo foi de 40 kV e 50 mA e monocromizada usando uma corrente de 20 mA. As medidas de intensidade de difração foram realizadas entre  $2\theta=2^\circ$  e  $2\theta= 60^\circ$ , a temperatura ambiente. O índice de cristalinidade relativa (IC) foi estimado a partir das áreas relativas de regiões cristalinas e amorfas, de acordo com a Equação 6 (KÖKSEL; SAHBAZ; ÖZBOY, 1993; MÜLLER; LAURINDO; YAMASHITA, 2011):

$$IC = A_c / A_c + A_a \quad [\text{Eq. 6}]$$

Em que  $A_c$  é a área cristalina e  $A_a$  é a área amorfa.

#### 4.2.3.9 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier e Refletância Total Atenuada (FT-IR-ATR)

Os filmes, previamente cortados, foram secos em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro ( $\text{CaCl}_2$ ) antes da realização das análises. Os espectros de FT-IR foram obtidos com auxílio de espectrofotômetro FT-IR (Varian, modelo 640-IR, São Paulo, Brasil) provido de um módulo para leitura de Refletância Total Atenuada Universal (UATR) Pike Miracle HATR com base de cristal diamante/ZnSe e tripla reflexão. As análises foram realizadas na região do infravermelho médio com Transformada de Fourier, abrangendo número de onda de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução espectro de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Foram realizadas doze varreduras em cada amostra.

Apenas no caso dos filmes contendo ácido cítrico, o equipamento utilizado foi outro, conforme será descrito no Capítulo 5.

#### 4. 2.4 Análise estatística

Os resultados numéricos foram analisados com auxílio do software STATISTICA 7.0 (StatSoft, Inc. Tulsa, OK, USA), utilizando-se a análise de variância (ANOVA), Teste de Tukey ou Teste de Duncan ao nível de 5% de significância.

## CAPÍTULO 5

**5 MELHORANDO A AÇÃO DO ÁCIDO CÍTRICO COMO COMPATIBILIZANTE EM FILMES TUBULARES DE AMIDO/PBAT**

O capítulo a seguir está baseado no artigo publicado no periódico *Industrial Crops and Products*, Janeiro, 2014.

**5.1 INTRODUÇÃO**

Os compatibilizantes são incorporados à matriz polimérica para reduzir a tensão interfacial causada pela diferença de polaridade entre polímeros com compatibilidade molecular comprometida, como amido (hidrofílico) e PBAT (poliéster-hidrofóbico). Com o intuito de modificar, no mínimo um dos polímeros presentes na blenda, os compatibilizantes devem possuir dois ou mais grupos funcionais que atuam como sítio de reatividade. Os mais comumente utilizados pertencem às funções orgânicas ácido carboxílico e anidrido (JIUGAO et al., 2005; SHI et al., 2008; RAQUEZ et al., 2008; GARCIA et al., 2011; OLIVATO et al., 2012b).

O ácido cítrico, em função de sua estrutura multicarboxílica, pode ser empregado como compatibilizante. Essa estrutura policarboxílica é a razão para as diferentes funções que o ácido cítrico pode exercer, dependendo da concentração em que é utilizado: plastificante, agente de ligação cruzada, agente hidrolítico e compatibilizante (SHI et al., 2008; GHANBARZABEH; ALMAZI; ENTEZAMI, 2011; DA-ROZ et al., 2011; GARCIA et al., 2011; OLIVATO et al., 2012b).

A modificação de amido para aplicação em embalagens biodegradáveis tem atraído a atenção dos pesquisadores (FANG et al., 2004) e a esterificação está entre os possíveis caminhos para promover essa modificação (VARGHA; TRUTER, 2005).

Recentemente, Lehmann e Volkert (2011) relataram a importância da presença de ativadores (catalisadores) nas reações de esterificação de amido.

Em trabalho anterior (GARCIA et al., 2011) nós avaliamos o efeito de ácido cítrico nas propriedades de filmes de amido e PBAT, produzidos por extrusão, sem incorporação de um catalisador.

O objetivo deste capítulo foi empregar a extrusão reativa para comparar o efeito do AC, com e sem catalisador, nas propriedades ópticas, mecânicas, estruturais, térmicas e de barreira ao vapor de água de filmes tubulares de amido e PBAT.

## 5.2 MATERIAL E MÉTODOS

### 5.2.1 Material

Os filmes foram produzidos com amido de mandioca (Indemil, Guaíra, Brasil) e poli (adipato co-tereftalato de butileno) (PBAT - Ecoflex®) (BASF, Ludwigshafen, Alemanha). O plastificante empregado foi o glicerol ( $C_3H_8O_3$  – 92,09 g mol<sup>-1</sup> - Dinâmica, Diadema, Brasil). Ácido cítrico anidro ( $C_6H_8O_7$  – 192,1 g mol<sup>-1</sup> - Nuclear, Diadema, Brasil) e hipofosfito de sódio ( $NaH_2PO_2$  – 87,98 g mol<sup>-1</sup> - Synth, Duque de Caxias, Brasil) foram empregados como compatibilizante e catalisador, respectivamente.

### 5.2.2 Métodos

#### 5.2.2.1 Produção dos filmes

O ácido cítrico e o hipofosfito de sódio foram dissolvidos no glicerol e, então, manualmente misturados com o PBAT e o amido, antes do processo de extrusão. Os filmes foram produzidos em duas etapas. Na primeira, as misturas foram processadas com auxílio de uma extrusora mono-rosca (BGM-EL-25, Taboão da Serra, Brasil) com  $D = 25$  mm,  $L = 26D$  para produção dos *pellets*, empregando perfil de temperatura de 90-120-120-120-120°C, rotação da rosca de 40 rpm, e matriz de seis furos com 2 mm de diâmetro. Então, os *pellets* foram novamente processados para produção dos filmes tubulares, na mesma extrusora, com perfil de temperatura de 90-120-120-130°C para as quatro primeiras zonas de aquecimento e 130°C na matriz de formação de filmes, com diâmetro de 50 mm, e rotação da rosca de 40 rpm. As condições de processamento foram determinadas em testes preliminares. A pressão no interior do balão foi ajustada para produzir filmes com a menor espessura possível a fim de se obter um processo estacionário para todas as formulações. A espessura dos filmes variou de 100 a 150 μm.

Foram avaliadas três formulações, codificadas como controle (C – sem compatibilizante e catalisador), AC (somente com ácido cítrico) e AC-HFS (com ácido cítrico e hipofosfite de sódio). A formulação controle foi processada com 89g 100g<sup>-1</sup> de amido:PBAT (60:40), sendo os 11g 100g<sup>-1</sup> restante correspondente ao glicerol. Nas outras duas formulações a proporção de amido:PBAT foi mantida, mas 0,75g 100g<sup>-1</sup> de glicerol foi substituída pela mesma concentração de ácido cítrico. Essa substituição foi realizada porque o ácido cítrico pode atuar como plastificante. Na formulação AC-HFS, a concentração de HFS adicionado foi de 0,38g 100g<sup>-1</sup> em relação à mistura total. As concentrações de amido:PBAT e glicerol foram determinadas em testes preliminares, enquanto que a de ácido cítrico (0,75g 100g<sup>-1</sup>) teve como base o trabalho de Olivato et al. (2012b). Conforme proposto por Reddy e Yang (2010), a concentração de catalisador (HFS) correspondeu à metade da concentração de compatibilizante.

#### 5.2.2.2 Caracterização dos Filmes

Os filmes foram caracterizados quanto ao estiramento transversal, opacidade aparente, propriedades mecânicas (resistência à tração, alongamento na ruptura e módulo de Young), permeabilidade ao vapor de água (PVA), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise termogravimétrica (TGA), conforme detalhado no Capítulo 4.

##### 5.2.2.2.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier e Refletância Total Atenuada (FT-IR-ATR)

Para obtenção dos espectros de FT-IR-ATR, foi utilizado um espectrofotômetro FT-IR/NIR (Perkin Elmer, São Paulo, Brasil) com acessório de refletância total atenuada (ATR) e janela de seleneto. O número de *scans* foi de 10, com resolução 2 cm<sup>-1</sup> e faixa de comprimento de onda de 700 a 3700 cm<sup>-1</sup>. Para a análise, as amostras foram previamente condicionadas em cloreto de cálcio (CaCl<sub>2</sub> - ≈ 0% URE) por 1 semana.

### 5.3.3 Análise Estatística

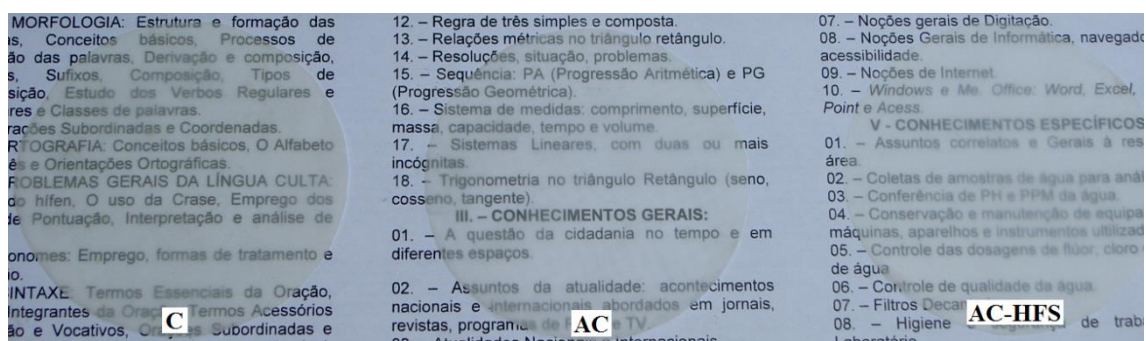
Os resultados foram avaliados empregando o software STATISTICA 7.0 (StatSoft, Inc. Tulsa, OK, USA) para Análise de Variância (ANOVA) e teste de média (Teste Tukey) ao nível de 5% de significância.

## 5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.3.1 Características Gerais e Propriedades Mecânicas

Os filmes, independente da formulação, apresentaram boa processabilidade e manuseabilidade. Conforme observado na Figura 5.1, possuíam superfícies lisas, sem presença de bolhas ou grumos.

**Figura 5.1** – Fotos dos filmes.



A opacidade dos filmes não pode ser julgada a nível macroscópico (olho nu), pois se trata de uma análise subjetiva, por isso um controle colorimétrico é importante para análise de materiais plásticos coloridos ou transparentes. O método descrito no Capítulo 4 foi utilizado para análise da opacidade aparente.

Conforme observado na Tabela 5.1, os filmes AC e AC-HFS não apresentaram diferenças significativas ( $p \geq 0,05$ ) entre si, quanto aos valores de opacidade aparente, e somente o filme AC foi significativamente mais opaco que o filme C.

**Tabela 5.1** – Propriedades dos Filmes.

Formulação	Propriedades					
	Y (% $\mu\text{m}^{-1}$ )	ET	$\sigma$ (MPa)	$\varepsilon$ (%)	$E_0$ (MPa)	PVA ( $10^{-11}$ g (m s Pa) $^{-1}$ )
C	$0,54 \pm 0,02^b$	$5,20 \pm 0,1^a$	$2,55 \pm 0,07^c$	$204,75 \pm 12,44^b$	$23,47 \pm 1,33^c$	$6,72 \pm 0,65^a$
AC	$0,77 \pm 0,10^a$	$5,30 \pm 0,2^a$	$3,75 \pm 0,12^b$	$405,84 \pm 33,36^a$	$32,12 \pm 1,34^b$	$4,02 \pm 0,15^b$
AC-HFS	$0,65 \pm 0,03^{a,b}$	$4,70 \pm 0,1^b$	$5,21 \pm 0,21^a$	$462,17 \pm 23,38^a$	$37,98 \pm 1,41^a$	$4,37 \pm 0,44^b$

**Notas:**

ET: estiramento transversal; Y: opacidade aparente;  $\sigma$ : resistência à tração;  $\varepsilon$ : alongamento na ruptura;  $E_0$ : Módulo de Young e PVA: permeabilidade ao vapor de água. Resultados expressos em (média  $\pm$  desvio padrão).

<sup>a,b,c</sup> Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas ao nível de 95% de confiança ( $p \leq 0,05$ ) de acordo com Teste Tukey.

Ghanbarzadeh, Almasi e Entezami (2011) propuseram que o ácido cítrico pode hidrolisar as cadeias **de amilopectina** do amido, aumentando a proporção de estruturas lineares. Da Roz et al. (2011) observaram que a estrutura ramificada da amilopectina pode ser parcialmente destruída por hidrólise, na presença de ácido, resultando em cadeias lineares que cristalizam de maneira semelhante à dos polímeros sintéticos. Portanto, é possível que a orientação, o alinhamento e o empacotamento molecular no filme AC tenha sido mais eficiente e, como resultado, a cristalinidade, que somente poderia ser confirmada por Difração de Raio-X, seria aumentada, enquanto a transparência do material é diminuída (maior opacidade). Por ora, cabe ressaltar que a possível formação de ligações cruzadas nos filmes com compatibilizante (AC e AC-HFS) poderia justificar o aumento nos valores de opacidade aparente, visto que em razão de uma maior conexão entre as cadeias poliméricas uma estrutura mais compacta e organizada pode ser formada.

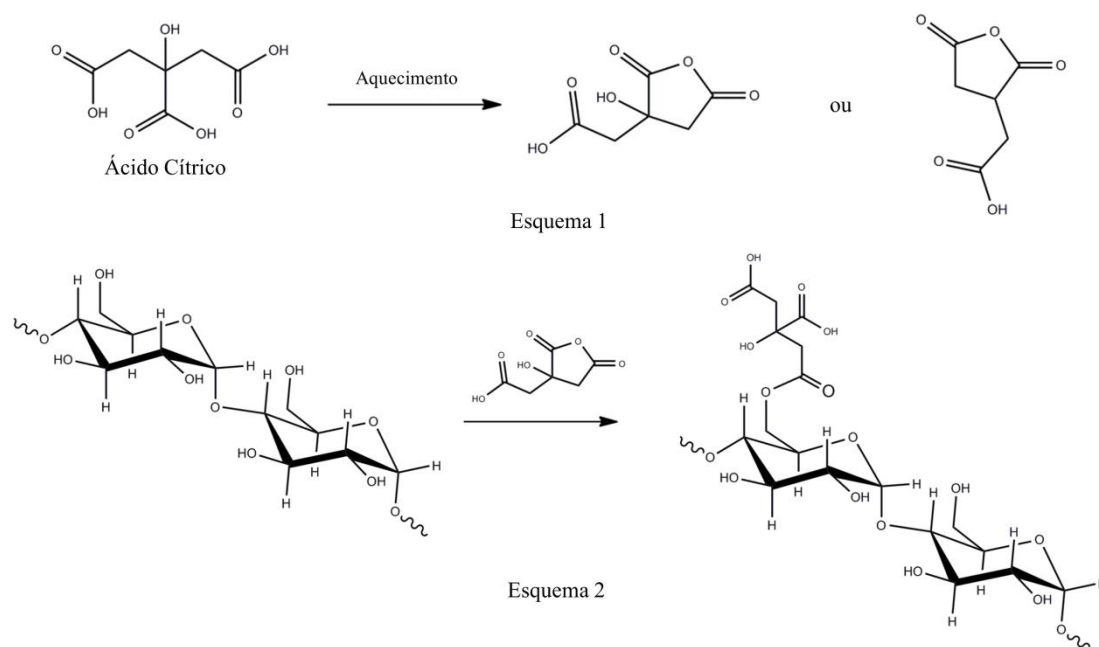
Durante o processamento por extrusão-sopro, a pressão do ar no interior do filme foi ajustada de maneira a obter um material com a menor espessura possível, em um processo estacionário. O filme AC-HFS apresentou estiramento transversal significativamente menor (4,7) quando comparado aos filmes C (5,2) e AC (5,3) (Tabela 5.1). Como a pressão do ar no interior dos filmes foi a mesma nas três formulações (processo estacionário), o filme AC-HFS parece ser mais resistente ao estiramento, possivelmente em razão da formação de ligações cruzadas, que serão detalhadamente explicadas nas análises de propriedades mecânicas.

Conforme apresentado na Tabela 5.1, os filmes AC (3,75 MPa) e AC-HFS (5,21 MPa) apresentaram um aumento significativo nos valores de resistência à tração de 47 e 104%, respectivamente, em relação ao filme C (2,55 MPa). Comparativamente, a adição de HFS ao filme compatibilizado com ácido cítrico, aumentou a resistência à tração em 39% (de 3,75 para 5,21 MPa).

De acordo com Wing (1996), o ácido cítrico, quando aquecido, sofre uma reação de desidratação. A remoção de uma molécula de água ocorre com formação simultânea de um anidrido cíclico com anel de cinco membros (Esquema 1 da Figura 5.2). O grupo carbonílico do anidrido pode então reagir com os grupos hidroxila do amido, formando um monoéster (citrato de amido) (Esquema 2 - Figura 5.2), que responderia pela formação de um material mais resistente, em função do aumento da compatibilidade entre as fases poliméricas. Além disso, o ácido cítrico pode, ainda, promover a

formação de ligações cruzadas com o amido, conforme demonstrado por Menzel et al. (2013), aumentando também a resistência.

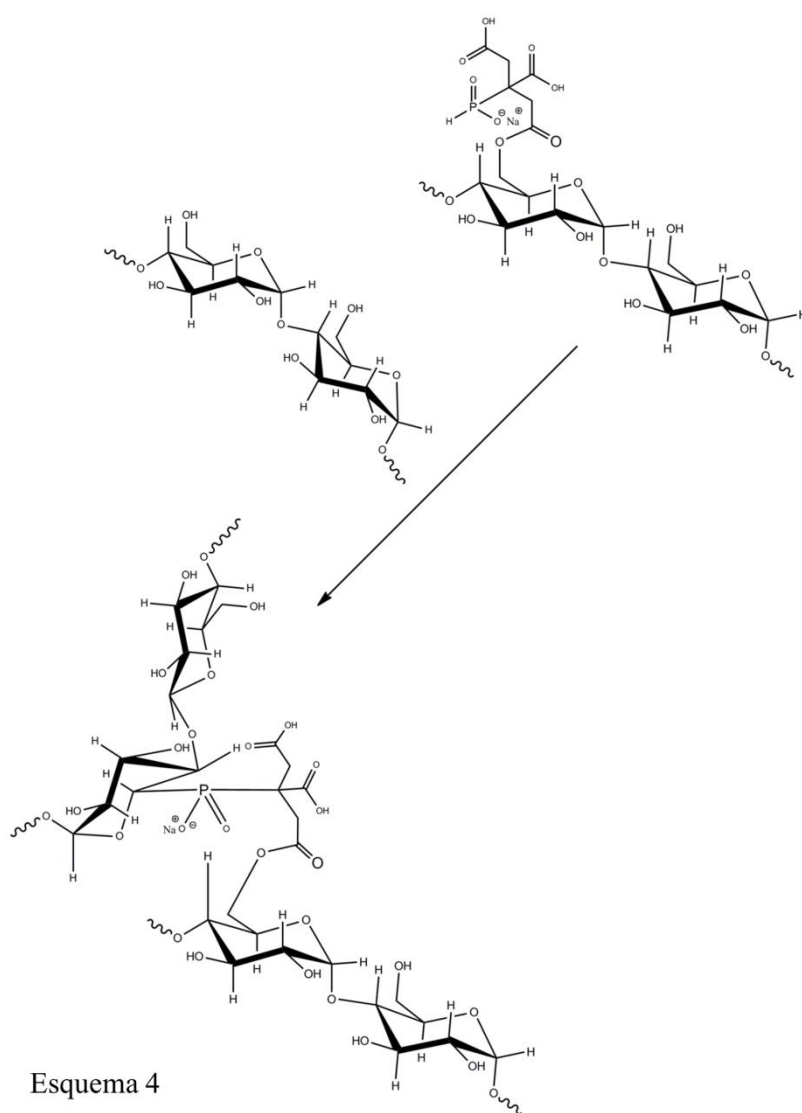
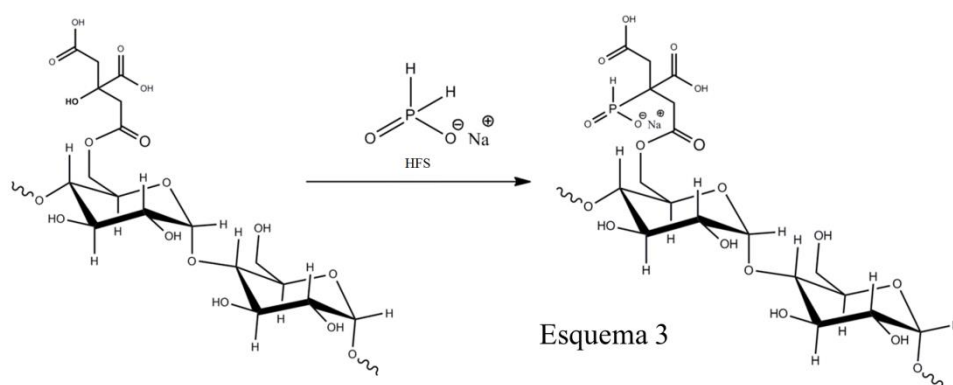
**Figura 5.2** – Representação da desidratação do ácido cítrico e reação com amido.



A mesma reação de esterificação, com formação de mono- ou diéster, também pode ocorrer entre tais grupos carbonílicos e o glicerol, conforme elucidado por Garcia et al. (2011).

De maneira análoga ao mecanismo de ação do HFS, proposto no trabalho de Abdel-Mohsen et al. (2012) e já apresentado no Capítulo 3, item 3.5, o presente trabalho propõe que o hipofosfito, ao invés de atuar como catalisador, exerça ação de um agente de ligação cruzada sendo, portanto, um reagente. Neste caso, o HFS seria a ponte entre uma molécula de citrato de amido e uma molécula de amido, conforme indicado nos Esquemas 3 e 4 da Figura 5.2.

**Figura 5.3** – Esquema da formação de mono- e diéster de amido (reação com hipofosfito de sódio e ácido cítrico).



Os filmes AC e AC-HFS apresentaram valores de alongamento na ruptura de 406 e 462%, respectivamente, e não diferiram significativamente entre si para esta variável (Tabela 5.1). Entretanto, quando comparados ao controle (205%), foi possível observar um aumento de 98 e 126% no alongamento na ruptura dos filmes com AC e AC-HFS, respectivamente.

A princípio este efeito no alongamento na ruptura pode ser atribuído à ação plastificante do ácido cítrico residual livre, conforme relatado por outros autores (SHI et al., 2007; NING et al., 2007; GARCIA et al., 2011; OLIVATO et al., 2012b). Além disso, as moléculas de ácido cítrico enxertadas nas cadeias de amido (monoéster) podem atuar como plastificante interno, afastando as cadeias poliméricas por impedimento estérico, o que, juntamente com a ação hidrolítica do ácido sobre as cadeias de amido, poderia contribuir para a flexibilidade do material.

Os filmes AC (32,1 MPa) e AC-HFS (38,0 MPa) apresentaram valores de módulo de elasticidade (Módulo de Young) que foram significativamente maiores que o do controle (23,5 MPa). A adição de HFS resultou em um aumento de 18,2% no valor de Módulo de Young se comparado ao filme AC (sem HFS).

Shi et al. (2008) produziram filmes de PVOH e amido (3:1) e observaram que a adição de 5% (m/m – mistura total) de ácido cítrico provocou um aumento de 39 para 48 MPa no valor de resistência à tração. Porém quando a concentração de ácido cítrico foi aumentada para 10% (m/m – mistura total), a resistência à tração dos filmes foi de 46 MPa. Os autores sugerem que abaixo de 5% (m/m – mistura total), o ácido cítrico atua majoritariamente como agente de ligação cruzada. No mesmo estudo, o alongamento na ruptura foi aumentado de 102 para 208% quando a concentração de ácido cítrico aumentou de 5 para 30% (m/m – mistura total) sem que houvesse redução drasticamente significativa nos valores de resistência à tração. Este efeito no alongamento na ruptura foi atribuído à ação plastificante do ácido cítrico, quando presente em concentrações superiores a 5% (m/m – mistura total).

Embora Reddy e Yang (2010) tenham sugerido a ação do hipofosfito de sódio como catalisador em filmes de amido de milho compatibilizados com ácido cítrico e produzidos por *casting*, nenhuma discussão acerca da ação do HFS nas propriedades dos filmes foi apresentada. Os autores relataram que as ligações cruzadas, possivelmente formadas nos filmes com ácido cítrico, melhoraram a resistência à tração em cerca de 150%.

Em trabalho anterior (GARCIA et al., 2011), filmes de amido de mandioca e PBAT (3:2) foram produzidos, empregando o método de extrusão, com concentrações de ácido cítrico que variaram de 2,5 a 4,5 % (m/m – mistura total), mas sem adição de catalisador. A resistência à tração e o alongamento na ruptura variaram de 1,81 a 7,15 MPa e de 8,61 a 23,63%, respectivamente. Os maiores valores de alongamento que foram observados nos maiores níveis de concentração de ácido cítrico (4,5) foi atribuído principalmente ao efeito hidrolítico do ácido cítrico sobre as cadeias de amido.

Ghanbarzadeh, Almasi e Entezami (2011) avaliaram o efeito combinado de ácido cítrico e carbóximetil celulose (CMC) nas propriedades mecânicas de filmes de amido de milho produzidos por *casting*. As concentrações de ácido cítrico foram de 0, 5, 10, 15 e 20% (m/m) em relação ao amido. Os autores observaram que a adição de 10% de ácido cítrico produziu filme com maior resistência à tração (6,57 MPa) e menor alongamento na ruptura (66,2%). Estes resultados foram atribuído à possível formação de ligações cruzadas.

Assim como Shi et al. (2008), Ghanbarzadeh, Almasi e Entezami (2011), propuseram que o aumento na concentração de ácido cítrico reduz a interação entre as macromoléculas e, como consequência, ocorre um aumento no alongamento na ruptura e diminuição da resistência à tração em função da ação plastificante do ácido cítrico residual livre. Esta explicação justificou a redução significativa nos valores de resistência à tração de 6,57 para 1,80 MPa, e o aumento no alongamento na ruptura de 66,2 para 80,67%, quando a concentração de ácido cítrico foi aumentada de 10 para 20% (m/m).

Chabrat et al. (2012) avaliaram o efeito do ácido cítrico em laminados de amido de trigo e PLA, produzidos por injeção. A concentração de ácido cítrico variou de 0 a 20% (m/m), em relação à mistura total. Os autores também observaram que o efeito compatibilizante do ácido cítrico nas propriedades mecânicas é mais efetivo quando este é empregado em baixa concentração, uma vez que a resistência à tração do material foi reduzida de 3,1 para 1,0, 0,4 e 0,2 MPa quando a concentração de ácido foi aumentada de 2 para 5, 10 e 20%, respectivamente. Porém, o alongamento na ruptura aumentou de 34 para 69 e 109%, quando a concentração de ácido cítrico aumentou de 2 para 5 e 10% (m/m), respectivamente, enquanto que a incorporação de 20% de ácido cítrico levou à redução nos valores dessa propriedade, de 109 para 57%.

### 5.3.2 Permeabilidade ao Vapor de Água - PVA

Os filmes AC e AC-HFS apresentaram uma redução significativa nos valores de permeabilidade ao vapor de água quando comparados ao do filme C, de  $6,72 \times 10^{-11} \text{ g (m s Pa)}^{-1}$  para  $4,02$  e  $4,37 \times 10^{-11} \text{ g (m s Pa)}^{-1}$ , respectivamente, embora não tenham diferido entre si quanto a essa variável (Tabela 5.1). Portanto, é possível pressupor que a redução nos valores de PVA foi, principalmente, em razão da presença de compatibilizante (ácido cítrico).

As reações de esterificação enxertam grupos éster nas cadeias de amido. Tais grupos, com características essencialmente hidrofóbicas, podem contribuir para a redução nos valores de PVA, uma vez que dificultam a difusão das moléculas de água na matriz polimérica. Adicionalmente, a formação de uma estrutura mais homogênea e compacta nos filmes AC e AC-HFS, visualizada nas micrografias de fratura apresentadas a seguir, nas Figuras 5.3b e 5.3c, também deve ser considerada.

Essa estrutura mais homogênea pode ainda ser atribuída ao aumento da compatibilidade entre amido e PBAT depois do enxerto de grupos éster às cadeias de amido, que reponde pela redução na diferença de polaridade com PBAT.

Jiugao et al. (2005) produziram filmes por extrusão e observaram que a adição do ácido cítrico ao amido termoplástico pode aumentar a resistência à água, em condições de umidade elevada (75 e 100% URE). Quando expostos a 75% URE, os filmes sem ácido cítrico apresentaram conteúdo de água de equilíbrio de 38%, enquanto que, para as formulações com ácido cítrico em concentrações que variaram de 0,6-3,0%, o teor de água foi de 28,6%.

Shi et al. (2008) explicam que a formação de diéster (ligações cruzadas) ou monoéster (plastificante interno) envolve a substituição de grupos hidrofílicos (-OH do amido) por grupos hidrofóbicos, o que justificaria a redução nos valores de intumescimento de 32,6 para 19,6 %, quando a concentração de ácido cítrico foi aumentada de 5 para 20% (m/m) nos filmes produzidos.

Essa substituição de grupos hidrofílicos por grupos mais hidrofóbicos também foi a justificativa para o menor valor de permeabilidade ao vapor de água (57% de redução) observado para os filmes com 10% (m/m) de ácido cítrico no trabalho de Ghanbarzadeh, Almasi e Entezami (2011).

Olivato et al. (2012a) ao produzirem filmes de amido de mandioca e PBAT por extrusão, empregando diferentes ácidos orgânicos (ácido cítrico, tartárico e maleico)

como compatibilizantes, observaram que um aumento na concentração dos ácidos cítrico e tartárico, de 0,375 para 0,75%, produziu filmes com maior PVA, ao passo que o aumento na concentração de 0,75 para 1,5% foi responsável pela redução nos valores de PVA. Os autores sugeriram que baixas concentrações de ácido são insuficientes para contribuir na formação de ligações cruzadas, que respondem pela maior dificuldade de difusão das moléculas de água pela matriz do filme.

Abdillahi et al. (2013) processaram blendas de farinha de trigo/PLA/glicerol e ácido cítrico em concentrações de 0 a 20 partes de ácido/115 partes de mistura total. Os autores observaram que as blendas contendo 5 e 10 partes de ácido cítrico apresentaram menores valores de PVA, e quando a concentração de ácido foi aumentada para 20 partes a PVA do material também aumentou, como resultados do efeito hidrolítico e plastificante provocado pelo excesso de ácido cítrico.

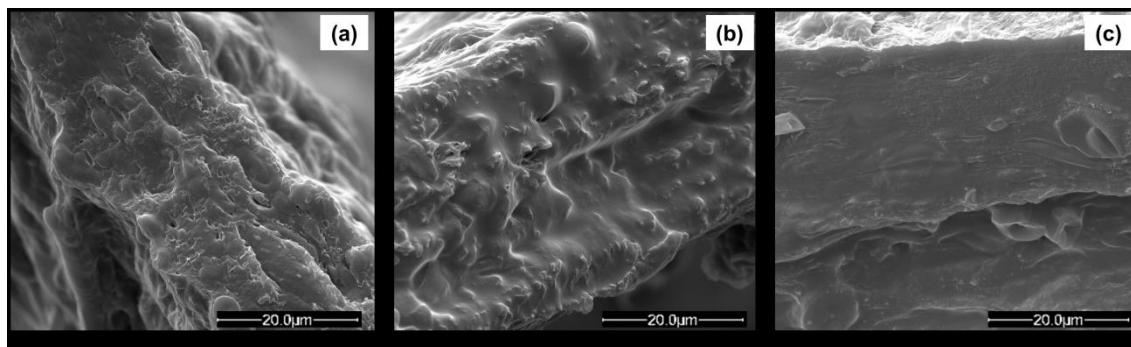
Há de se considerar ainda que, a menor permeabilidade ao vapor de água encontrada para os filmes AC e AC-HFS, no presente trabalho, possa ter ocorrido em razão de dois outros fatores: (1) a redução na concentração de glicerol nas formulações com ácido cítrico (com e sem HFS) e (2) a possível reação de esterificação entre ácido cítrico e glicerol, conforme elucidado por Garcia et al. (2011), o que responderia por um menor caráter hidrofílico do material.

Diferenças na matriz polimérica, concentração de plastificante e compatibilizante (ácido cítrico) e métodos de produção (*casting* ou extrusão) podem explicar as diferenças, nos vários trabalhos comentados, no grau de redução de PVA, como uma consequência da ação compatibilizante.

### 5.3.3 Morfologia

A formulação AC (Figura 5.4b) produziu filmes com uma estrutura mais homogênea e compacta que o filme C (Figura 5.4a), o que explicaria a redução significativa na PVA e o aumento na resistência dos filmes conforme observado na Tabela 5.1. A mesma estrutura homogênea com maior grau de compactação, quando comparada ao controle, foi observada para a formulação AC-HFS (Figura 5.4c), atribuída à melhor adesão interfacial, possivelmente em razão da interação física e química entre as cadeias poliméricas, conforme também sugerido por Ma et al. (2008).

**Figura 5.4** – Micrografias de fratura (3000x) dos filmes: (a) C, (b) AC e (c) AC-HFS



Os fatores que poderiam explicar a formação de uma estrutura homogênea e compacta observada nas micrografias das formulações com AC podem ser listados da seguinte maneira:

- (i) Formação de monoéster (citrato de amido) pode responder pelo aumento da compatibilidade entre as fases de amido (hidrofílico) e PBAT (hidrofóbico);
- (ii) Formação de ligações cruzadas via molécula de HFS, conforme ilustrado na Figura 5.2, que aumentariam o grau de compactação das macromoléculas na estrutura;
- (iii) Fragmentação e a dissolução dos grânulos de amido durante o processo de extrusão na presença de ácido cítrico, o que contribuiria para melhor dispersão e interação das fases poliméricas;
- (iv) Efeito plastificante (externo e interno) do ácido cítrico.

Wang et al. (2010) ao produzirem blendas de amido e PLA, observaram que a incorporação de grandes quantidades de ácido cítrico foi capaz de melhorar a plastificação do amido e a dispersão de fases, levando a formação de blendas com estrutura mais homogênea, que também pode ser atribuída à fragmentação e dissolução dos grânulos de amido promovida pelo ácido.

Em trabalho anterior (GARCIA et al., 2011), observamos que a adição de 3% de ácido cítrico ao filme de amido de mandioca/PBAT/glicerol formou filmes com uma estrutura mais homogênea, se comparado ao filme sem o ácido. Enquanto no filme sem ácido cítrico foi verificada a presença de grânulos de amido intactos, isto não ocorreu no filme com ácido, o que também está em conformidade com o trabalho de Olivato et al. (2012a). Tanto Garcia et al. (2011) quanto Olivato et al. (2012a) sugeriram que a

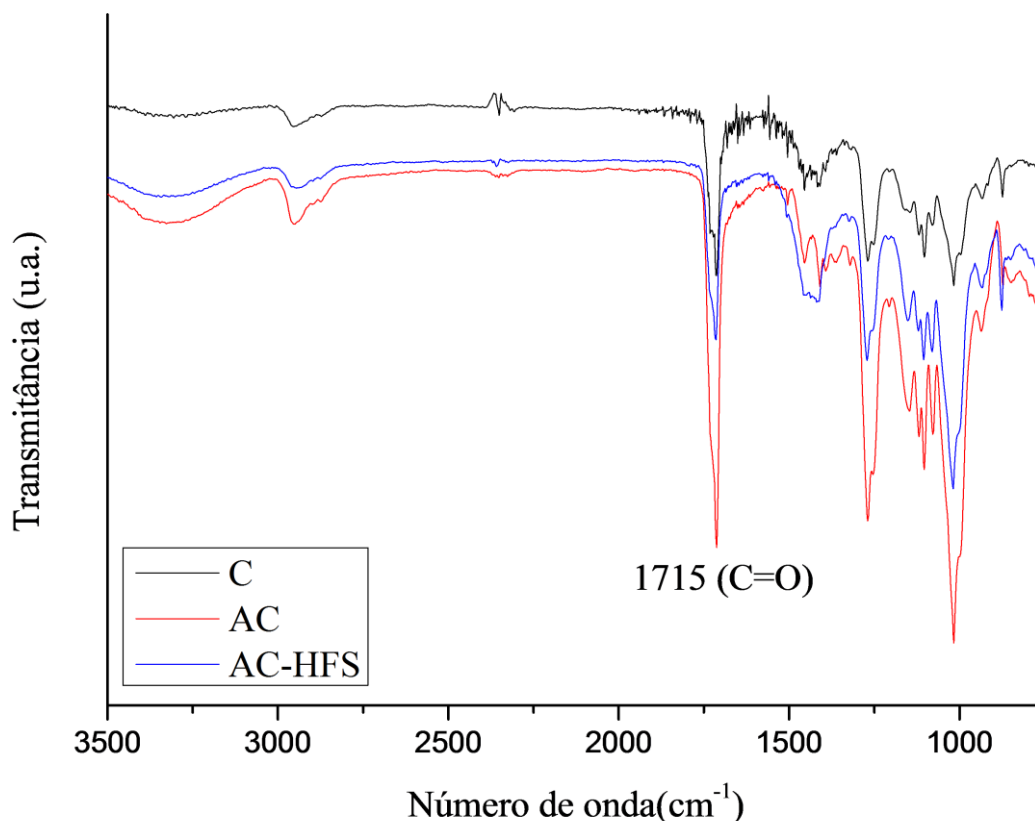
ausência de grânulos de amido intactos nas formulações com compatibilizante seja uma consequência da ação hidrolítica do ácido.

O ácido cítrico, um ácido tricarboxílico, possui um grupo hidroxila e um grupo carboxila em substituição a dois átomos de hidrogênio na cadeia carbônica principal. Estes grupos, considerando a possível formação de dímeros via ligações de hidrogênio entre os terminais carboxílicos das extremidades das cadeias, dificultam a conformação da molécula para formação de ligações de hidrogênio intramoleculares (impedimento estérico) ao passo que contribuem para a ação hidrolítica do ácido, o que justificaria melhor dispersão e compatibilidade entre as fases poliméricas, levando à formação de uma estrutura mais uniforme.

#### 5.3.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier e Refletância Total Atenuada – (FT-IR-ATR)

O enxerto de grupos éster na cadeia de amido (monoéster), assim como a formação de ligações cruzadas (diéster) pode ter sido favorecido pela alta temperatura durante o processo de extrusão para os filmes AC e AC-HFS. As mesmas reações de esterificação podem ter ocorrido entre glicerol e o ácido cítrico, conforme comentado anteriormente. Tais reações não puderam ser confirmadas pelo espectro de FT-IR, pois não foi observada nenhuma nova banda de absorção ou deslocamento de frequência de bandas de absorção que pudesse evidenciar a formação de novas ligações ou de interação entre os componentes da blenda, além daquelas já conhecidas. Por exemplo, o fato de o PBAT ser um copoliéster aromático e alifático, dificulta o reconhecimento de novas ligações éster (citrato de amido e citrato de di-amido), por esta razão, os espectros de FT-IR para os filmes C, AC e AC-HFS, apresentados na Figura 5.5, apresentam o mesmo perfil, com as mesmas bandas de absorção na mesma região de frequência.

Figura 5.5 – Espectros de FT-IR-ATR dos filmes.



A banda de absorção destacada nos espectros da Figura 5.5, ocorre como resultado do estiramento da ligação C=O de grupos éster conjugados com anéis aromáticos (PAVIA et al., 2010).

Conforme elucidado no Esquema 4 da Figura 5.3, na presença de HFS ocorre a formação de uma ligação fosfo-éster entre uma molécula de citrato de amido e a hidroxila de outra molécula de amido, no entanto, essa reação poderia ainda ocorrer entre o HFS e as hidroxilas do glicerol ou de outra molécula do próprio ácido, o que tornaria os sítios reativos para formação de ligações éster indisponíveis, explicando assim a redução no número de ligações C=O com a adição de HFS ao filme com compatibilizante.

Nos filmes de amido de milho/PVOH/glicerol e ácido cítrico produzidos por *casting* no trabalho de Shi et al. (2008), os autores relacionaram as alturas, ou intensidades das bandas de absorção na região de carbonila ( $1729\text{ cm}^{-1}$ ) com o número de ligações éster, estimando assim o grau de esterificação, que pode ocorrer entre moléculas de ácido cítrico e amido ou PVOH.

Garcia et al. (2011) confirmaram, por FT-IR, que a reação de esterificação entre ácido cítrico e glicerol ocorre inclusive à temperatura ambiente, sugerindo que durante o preparo da mistura manual dos componentes das formulações dos filmes, tais reações já comecem a ocorrer.

Há de se considerar ainda que a própria estrutura do ácido cítrico, com três grupos carboxílicos e um grupo hidroxila, permite a formação de ligações éster entre duas moléculas de ácido.

Portanto, conforme proposto por Olivato et al. (2012a) os espectros de FT-IR para filmes de amido e PBAT não oferecem uma informação segura para discriminar a localização das ligações éster possivelmente formadas entre os componentes da blenda (amido, glicerol e ácido cítrico) durante o processo de extrusão reativa.

Raquez et al. (2008) propuseram a metodologia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) para verificar as reações de esterificação entre amido de milho e anidrido maleico por extrusão. Os autores observaram que o anidrido maleico é capaz de se ligar à cadeia de amido por uma reação de esterificação com a hidroxila do carbono seis do anel de glicose. Entretanto, o ambiente químico heterogêneo (éster alifático e aromático, mono- e diéster, éster de glicerol e de ácido cítrico), possivelmente presente no material produzido no presente trabalho, dificultaria a elucidação da localização de ligações éster hipoteticamente formadas.

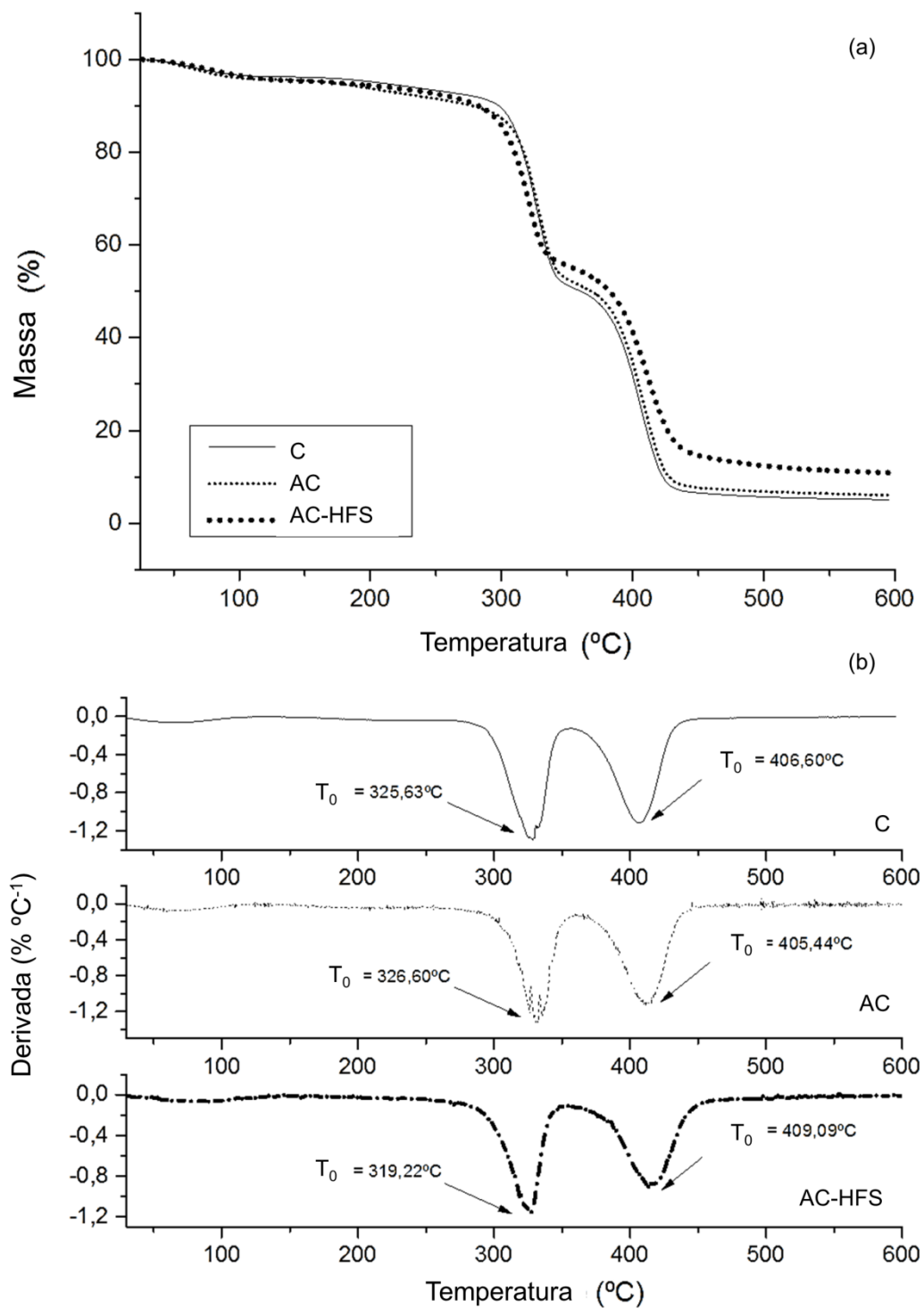
As bandas de absorção em 1018 e 1100  $\text{cm}^{-1}$  (não destacadas) podem ser atribuídas ao estiramento das ligações C-O nos anéis de glicose do amido e das ligações C-O dos grupos C-O-H do glicerol e amido, respectivamente (PAVIA et al., 2010; NING et al., 2007).

### 5.3.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

A termogravimetria (TG) é um método de análise térmica em que a variação de massa da amostra (perda ou ganho) é determinada em função da temperatura ou do tempo. A TG é capaz de fornecer informações sobre reações de desidratação, oxidação e degradação (CANEVAROLO, 2003).

A Figura 5.6a mostra as curvas de TG na região de 25 a 600°C dos filmes C, AC e AC-HFS.

**Figura 5.6** – Curva termogravimétrica dos filmes: (a) curva TG (perda de massa *versus* temperatura) e (b) curva DTG (derivada da perda de massa *versus* temperatura).  $T_0$ : temperatura inicial de decomposição.



Jiugao et al. (2006) sugerem que a perda de massa em temperatura abaixo de 100°C possa ser atribuída à evaporação da água, enquanto que a perda de massa observada de 100°C até a temperatura inicial de decomposição possa ser em decorrência da volatilização de água e glicerol.

Para todas as formulações (C, AC e AC-HFS), o processo de degradação térmica ocorreu em duas etapas. A primeira, entre 290 e 345°C (Figura 5.6a) pode ser atribuída à decomposição do amido. Chandra e Rustgi (1997) propuseram que em altas temperaturas (acima de 300°C) ocorre a despolimerização das cadeias de amido, formando produtos voláteis de baixa massa molar. A segunda etapa de degradação (406,6, 405,4 e 409,1°C para os filmes C, AC e AC-HFS, respectivamente) corresponde à degradação do PBAT. Al-Itry et al. (2012) encontraram que a degradação térmica do PBAT ocorre na região de 356 a 425°C.

A Figura 5.6b apresenta as curvas de DTG (Derivada Termogravimétrica) dos filmes. As temperaturas iniciais ( $T_0$ ) para a primeira etapa de degradação foram de 325,6, 326,6 e 319,2°C para os filmes C, AC e AC-HFS, respectivamente. As temperaturas dos filmes C e AC foram próximas, enquanto a menor foi observada para o filme AC-HFS indicando menor estabilidade térmica. Por outro lado, o filme AC-HFS apresentou a maior temperatura inicial de decomposição na segunda etapa de degradação (409,1°C) mostrando maior estabilidade térmica nesta fase.

Os filmes C, AC e AC-HFS apresentaram teor de resíduos de 5,08, 6,01 e 10,83%, respectivamente, indicando que o ácido cítrico exerceu pouca influência na estabilidade térmica dos filmes, enquanto que, quando combinado com o HFS foi observada uma menor perda de material. Estes resultados podem surgir como consequência da formação de ligações cruzadas entre uma molécula de citrato de amido e outra de amido via HFS (Esquema 4, Figura 5.3).

Resultados similares de maior estabilidade térmica para filmes de amido com ligação cruzada também foram observados por Reddy e Yang (2010).

## CAPÍTULO 6

**6 PARÂMETROS DE EXTRUSÃO: EFEITO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E DE BARREIRA EM FILMES DE AMIDO/PBAT COMPATIBILIZADOS COM ÁCIDO CÍTRICO EM COMBINAÇÃO COM HIPOFOSFITO DE SÓDIO**

## 6.1 INTRODUÇÃO

Materiais biodegradáveis a base de amido podem ser processados por métodos convencionais aplicados na produção de plásticos sintéticos, como a termoprensagem e moldagem por injeção, sendo a extrusão-sopro o mais empregado na confecção de materiais para fins de embalagem (MÓSCICKI et al., 2012).

A tecnologia de extrusão tem se tornado uma opção atrativa na produção de filmes biodegradáveis, em razão da alta produtividade, sem necessidade de amplo espaço, especialmente quando comparada à metodologia de *casting* (evaporação de solvente) empregada por alguns autores (SOTHORNVIT et al., 2007). Além disso, o processo de extrusão permite a realização de diferentes etapas empregando o mesmo equipamento (ZEPON et al., 2013).

A extrusão pode ser aplicada a polissacarídeos, como o amido, com a proposta específica de modificação química aliada à modificação física, em um processo denominado de Extrusão Reativa (ER).

A extrusão permite o emprego de altas temperaturas (150-170°C) e cisalhamento, em curto tempo de residência (75-200 segundos). Durante a extrusão, o amido é exposto a altas pressões, e a combinação de todos esses fatores converte o amido granular em um material com características plásticas, quando na presença de plastificantes. Os principais parâmetros que influenciam nas reações de desestruturação do grânulo de amido são cisalhamento, tempo de residência e temperatura, os quais podem ser definidos pelo tipo de extrusora (mono- ou dupla-rosca), configuração e velocidade da rosca, perfil de temperatura e umidade do material (O'BRIEN; WANG, 2009; PELISSARI; YAMASHITA; GROSSMANN, 2011). Por isso, Pelissari, Yamashita e Grossmann (2011) sugerem que pequenas variações nas condições de

processamento têm consequências importantes sobre as características de filmes plásticos produzidos por extrusão.

O processo de extrusão, além de gelatinizar o amido, é capaz de desnaturar proteínas e promover reações químicas, como as de esterificação, com a energia térmica proveniente tanto da temperatura do canhão como da energia mecânica gerada pela fricção entre a rosca e a camisa da extrusora (SEKER et al., 2003).

A ER aplicada a biopolímeros é descrita como uma técnica relativamente nova e os mecanismos e efeitos que as condições de processamento podem exercer sobre o produto final ainda são pouco compreendidos (WOLF, 2010).

Alguns autores relatam que as extrusoras podem atuar como reatores químicos e a extrusão reativa é uma técnica recomendada para estratégias de compatibilização, uma vez que grupos funcionais podem ser enxertados nas cadeias poliméricas de maneira rápida e contínua (JUN, 2000; XIE et al., 2006).

Zepon et al. (2013) estudaram a influência dos parâmetros de processos (velocidade da rosca e temperatura) nas propriedades mecânicas e morfológicas de blendas de amido e acetato de celulose.

A metodologia de superfície de resposta consiste em um conjunto de técnicas empregadas em estudos empíricos e que fornecem uma relação entre uma resposta e diversas variáveis e a função responsável por transformar uma resposta estimada em valores de escala real é denominada desejabilidade (JEONG; KIM, 2009).

Em estudo anterior (GARCIA et al. 2011), nós empregamos o delineamento experimental de misturas ternárias para a produção de filmes e aplicamos a técnica estatística da desejabilidade para selecionar a formulação ótima nas blendas contendo amido, PBAT, glicerol e ácido cítrico.

O objetivo deste capítulo foi avaliar o efeito da temperatura da matriz e da velocidade da rosca nas propriedades mecânicas e de barreira de filmes produzidos a partir de blendas contendo amido, PBAT, ácido cítrico (compatibilizante) e hipofosfito de sódio (catalisador).

## 6.2 MATERIAL E MÉTODOS

### 6.2.1 Material

Os filmes foram produzidos com amido de mandioca (Indemil, Brasil) e poli(adipato co-tereftalato de butileno) (PBAT - Ecoflex®) (BASF, Alemanha). O plastificante empregado foi o glicerol ( $C_3H_8O_3$  – 92,09 g mol<sup>-1</sup> - Dinâmica, Brasil). Ácido cítrico anidro ( $C_6H_8O_7$  – 192,1 g mol<sup>-1</sup> - Nuclear, Brasil) e hipofosfito de sódio ( $NaH_2PO_2$  – 87,98 g mol<sup>-1</sup> - Synth, Brasil) foram empregados como compatibilizante e catalisador, respectivamente.

### 6.2.2 Métodos

#### 6.2.2.1 Produção dos Filmes

O ácido cítrico e o hipofosfito de sódio foram dissolvidos em glicerol e, então, manualmente misturados com o PBAT e o amido, antes do processo de extrusão. A proporção dos componentes das blendas em relação à mistura total foi de: amido:PBAT (3:2) 89,6 g 100 g<sup>-1</sup>; glicerol (GLI), 9,25 g 100 g<sup>-1</sup>; AC, 0,75 g 100 g<sup>-1</sup> e HFS, 0,40 g 100 g<sup>-1</sup>.

Os filmes foram produzidos em duas etapas. Na primeira, as misturas foram processadas com auxílio de uma extrusora mono-rosca (BGM-EL-25, D = 25 mm, L = 26D) para produção dos *pellets*, empregando o perfil de temperatura de 90-120-120-120-120°C e rotação da rosca de 40 rpm, utilizando uma matriz de seis furos com 2 mm de diâmetro. Então, os *pellets* foram novamente processados para produção dos filmes tubulares, na mesma extrusora mono-rosca com perfil de temperatura de 90-120-120-130 °C para as quatro primeiras zonas de aquecimento e a temperatura na matriz de formação de filmes com diâmetro de 50 mm, como também a rotação da rosca foi estabelecida de acordo com o delineamento experimental apresentado na Tabela 6.1. A pressão no interior do balão foi ajustada para produzir filmes com a menor espessura possível a fim de se obter um processo estacionário para todas as formulações.

### 6.2.2.2 Caracterização dos Filmes

Os filmes foram caracterizados quanto ao estiramento transversal (ET), propriedades mecânicas (resistência à tração – MPa e alongamento na ruptura (%)) e permeabilidade ao vapor de água ( $PVA - g (m s Pa)^{-1}$ ) conforme detalhado no Capítulo 4.

### 6.2.3 Delineamento Estatístico

Um Planejamento Fatorial Completo  $2^2$ , com duas repetições no ponto central, totalizando seis ensaios, foi empregado para avaliar o efeito das variáveis de processo nas propriedades dos filmes. As variáveis independentes foram temperatura da matriz ( $^{\circ}C$ ) e rotação da rosca (rpm), avaliadas em níveis codificados em -1, 0 e 1. Assim, o perfil de temperatura no extrusor mono-rosca na etapa de produção dos filmes foi de 90/120/120/120/125, 90/120/120/120/135 e 90/120/120/120/145 $^{\circ}C$ , enquanto a velocidade da rosca foi 30, 40 e 50 rpm, de acordo com o planejamento proposto e apresentado na Tabela 6.1.

As variáveis dependentes (resposta) avaliadas foram estiramento transversal, resistência à tração, alongamento na ruptura e permeabilidade ao vapor de água. Para cada resposta foram ajustados modelos matemáticos com base na Análise de Variância (ANOVA) ao nível de 5% de significância, coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e falta de ajuste.

A técnica estatística da desejabilidade foi empregada para otimizar as propriedades de estiramento transversal, alongamento na ruptura e permeabilidade ao vapor de água. As propriedades foram especificadas nos seguintes níveis desejáveis: elevado estiramento transversal e alongamento na ruptura e baixa permeabilidade ao vapor de água.

O software Statistica (StatSoft, Inc. Tulsa, OK, USA) versão 7.0 foi utilizado para análises dos dados, obtenção dos modelos e das superfícies de contorno das variáveis avaliadas.

### 6.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

De maneira geral, os filmes produzidos apresentaram superfície homogênea, com fácil manuseabilidade, sem a presença de bolhas ou grumos, assim como o filme observado na foto apresentada na Figura 6.1c. As espessuras dos filmes variaram de 66,3 a 217,3  $\mu\text{m}$ . As condições de produção dos filmes, bem como os resultados obtidos para as respostas avaliadas estão apresentados na Tabela 6.1.

**Tabela 6.1** – Planejamento experimental e respostas das variáveis dependentes dos filmes produzidos em diferentes condições de extrusão (temperatura da matriz e rotação da rosca).

Ensaio	Variáveis independentes codificadas <sup>a</sup> e valores reais		Variáveis dependentes <sup>b</sup>			
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	Y <sub>3</sub>	Y <sub>4</sub>
	1	-1 (125)	-1 (30)	3,37±0,01	10,23±0,38	110,03±7,44
2	+1 (145)	-1 (30)	3,02±0,04	8,70±0,09	60,11±2,15	5,23±0,37
3	-1 (125)	+1 (50)	3,69±0,04	10,34±0,02	63,42±4,76	3,89±0,01
4	+1 (145)	+1 (50)	4,48±0,25	9,92±0,04	32,63±0,29	3,71±0,28
5	0 (135)	0 (40)	4,30±0,14	6,67±0,08	54,86±4,37	3,85±0,03
6	0 (135)	0 (40)	4,31±0,03	6,29±0,22	62,20±12,08	3,67±0,16

**Notas:**

<sup>a</sup> X<sub>1</sub>: temperatura da matriz (°C) e X<sub>2</sub>: velocidade da rosca (rpm).

Resultados expressos em (média  $\pm$  desvio padrão).

<sup>b</sup> Y<sub>1</sub>: estiramento transversal; Y<sub>2</sub>: resistência à tração (MPa); Y<sub>3</sub>: alongamento na ruptura (%) e Y<sub>4</sub>: permeabilidade ao vapor de água (g (m s Pa)<sup>-1</sup>).

Os modelos ajustados para as variáveis avaliadas apresentaram  $R^2 > 0,9$  (Tabela 6.2). Com exceção do alongamento na ruptura, os demais modelos mostraram curvatura significativa ( $p \leq 0,05$ ).

**Tabela 6.2** – Coeficiente de Regressão para as variáveis independentes e Análise de Variância (ANOVA) dos modelos polinomiais.

Coeficientes	Variáveis Dependentes <sup>a</sup>			
	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	Y <sub>3</sub>	Y <sub>4</sub>
Linear				
$\beta_0$	3.64*	9.79*	66.55*	4.52*
$\beta_1$	0.11*	-0.48	-20.18	-0.05
$\beta_2$	0.45*	0,33	-18.52	-0.72
$\beta_{12}$	0.29*	0,28	4.78	-0.04
$\beta_{11} + \beta_{22}$	0.67*	-3.31*	-8.02	-0.76
$R^2$	0.99	0.99	0.99	0.73

**Notas:**

$R^2$ : coeficiente de regressão.

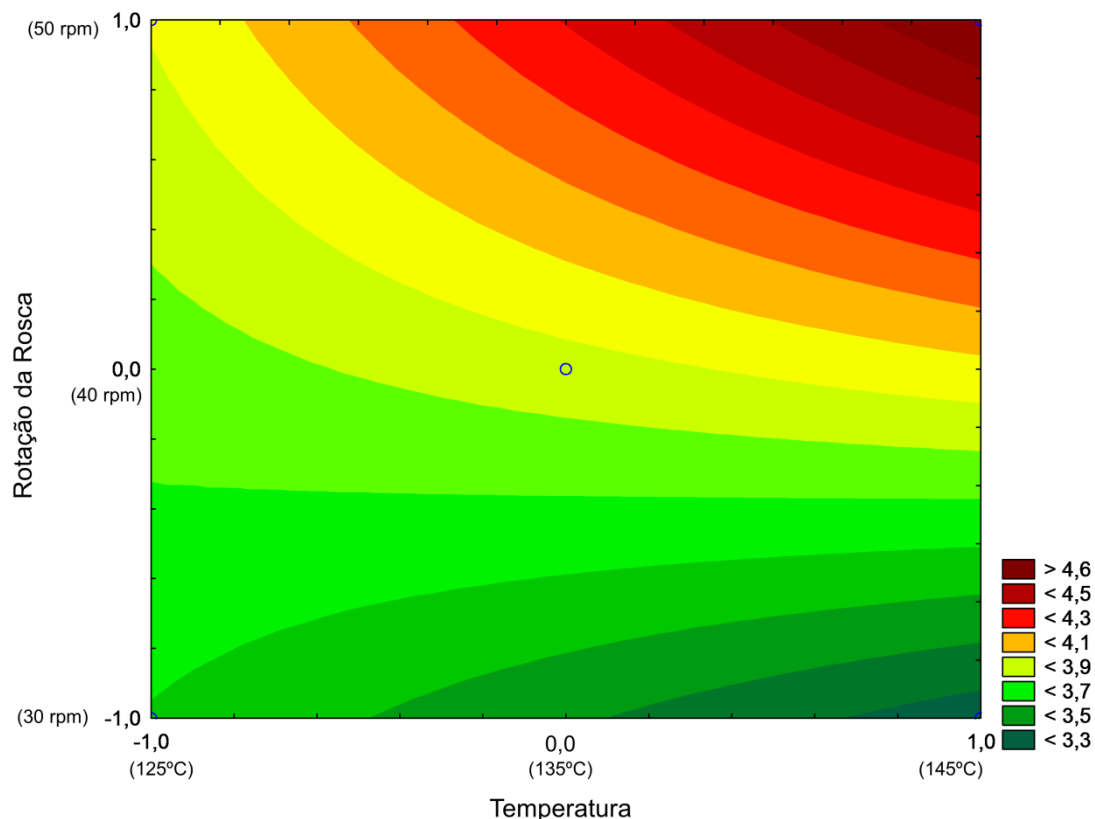
$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{12} X_1 X_2 + (\beta_{11} + \beta_{22}) \cdot C$ , com  $C = 1$  (ponto central), em que  $X_1$ : temperatura da matriz (°C) e  $X_2$ : velocidade da rosca (rpm).

Y<sub>1</sub>: estiramento transversal; Y<sub>2</sub>: resistência à tração; Y<sub>3</sub>: alongamento na ruptura e Y<sub>4</sub>: permeabilidade ao vapor de água.

### 6.3.1 Estiramento Transversal

Conforme observado na Tabela 6.2, a rotação da rosca ( $X_2$ ) exerceu maior influência sobre o estiramento transversal ( $Y_1$ ) dos filmes. O efeito ( $\beta_2$ ) foi positivo e significativo ( $p \leq 0,05$ ), indicando que, em maiores níveis de rotação (40 e 50 rpm), os filmes mostraram maior elasticidade, como uma consequência da maior capacidade em suportar a pressão do ar no interior do balão durante o processo de obtenção do material. A temperatura da matriz e sua interação com a rotação da rosca,  $\beta_1$  e  $\beta_{12}$ , respectivamente, também apresentaram influência positiva e significativa sobre o estiramento transversal dos filmes, porém em menor grau. O aumento nos valores de estiramento transversal dos filmes em função, principalmente, da rotação da rosca, pode também ser observado na superfície de resposta apresentada na Figura 6.1.

**Figura 6.1** – Superfície de contorno para estiramento transversal dos filmes em função da temperatura da matriz e rotação da rosca.



Em maiores níveis de rotação (40 e 50 rpm), o aquecimento adicional gerado pelo atrito da rosca com as paredes da extrusora pode ter favorecido a fusão dos polímeros, contribuindo assim para melhor interação entre as cadeias poliméricas compatibilizadas com AC na presença de HFS. Este fato explicaria o aumento no estiramento transversal do material de 3,02 (125°C e 30 rpm) para 4,48 (145°C e 50 rpm).

Há de se considerar ainda que o ácido cítrico presente em todos os ensaios possa ter contribuído para o aumento do estiramento transversal em razão de seu efeito plastificante e hidrolítico que melhora a dispersão entre as fases poliméricas de amido e PBAT, conforme relatado por outros autores (SHI et al., 2008; GARCIA et al., 2011; OLIVATO et al., 2012a,b).

O efeito plastificante sobre a capacidade de alongação do filme pode ainda estar associado à viscosidade do material. Mościcki et al. (2012) observou que na presença de glicerol a viscosidade intrínseca do amido de batata foi menor durante o tratamento termo-mecânico como um resultado de degradação molecular.

Ao produzirem filmes de amido-quitosana-glicerol e óleo de orégano por extrusão-sopro, com diferentes condições de temperatura da matriz (120,130 e 140°C) e rotação da rosca (25,35 e 45rpm), Pelissari, Yamashita e Grossmann (2011) observaram que o estiramento transversal dos filmes foi positivamente afetado pelo efeito linear da rotação da rosca. O estiramento transversal do filme produzido com temperatura de 140°C na matriz e 45 rpm de rotação da rosca foi de 12,61, enquanto que na mesma temperatura, porém com menor rotação (25 rpm) o valor encontrado para esta variável foi de 6,43. Os autores sugerem que conforme observado por Fletcher, Richmond e Smith (1985) um aumento na rotação da rosca pode provocar uma redução na viscosidade do material contribuindo assim para o aumento da elasticidade e consequentemente da capacidade de alongação.

### 6.3.2 Propriedades Mecânicas

Em média, a resistência à tração dos filmes foi de 8,69 MPa. Este único valor numérico corresponde ao coeficiente  $\beta_0$  apresentado para o modelo desta variável na Tabela 6.2, e pode ser utilizado uma vez que não foi possível ajustar um modelo matemático para os resultados de resistência à tração.

Pelissari, Yamashita e Grossmann (2011) observaram que a temperatura e a rotação da rosca exerceram uma influência negativa sobre a resistência à tração do material, de maneira que filmes mais resistentes foram produzidos empregando-se menores níveis de temperatura e rotação da rosca. Os autores explicaram que a menor rotação da rosca, responsável por um maior tempo de residência, em combinação com uma temperatura não muito elevada a ponto de causar uma degradação dos polímeros possa ter favorecido uma melhor interação entre os componentes da mistura contribuindo para o aumento na resistência à tração do material.

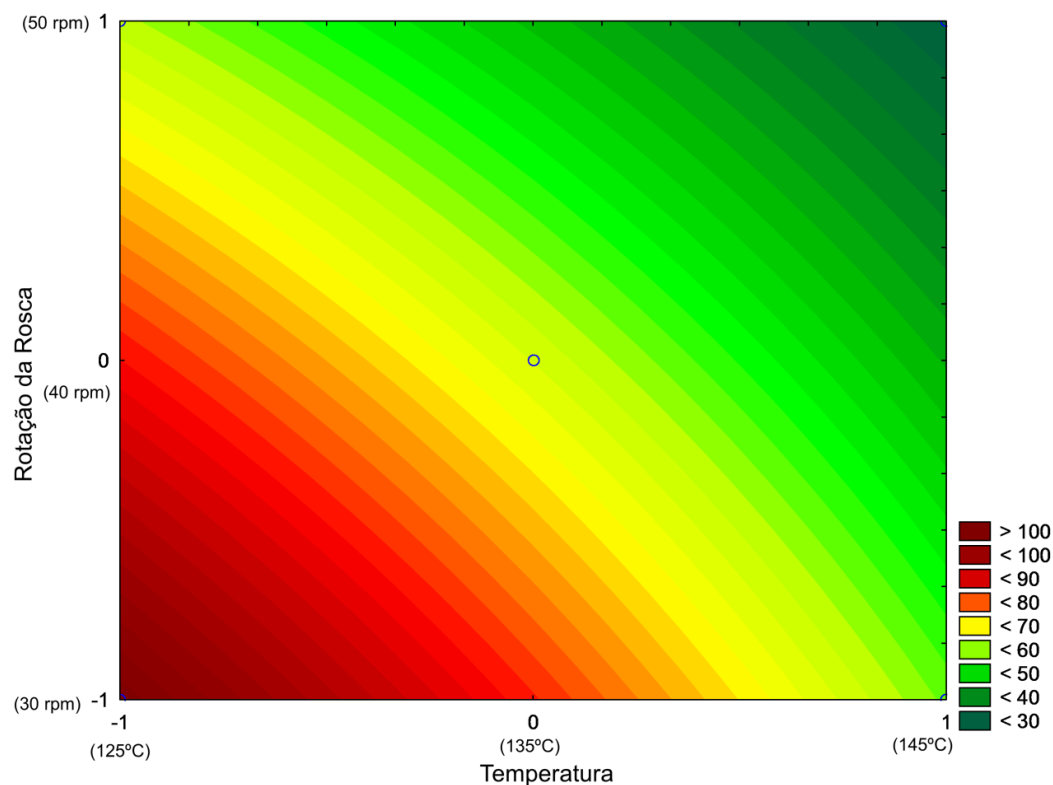
Os resultados de Pelissari, Yamashita e Grossmann (2011) estão parcialmente em concordância com os de Zepon et al. (2013) que produziram matrizes de acetato de celulose e amido por extrusão e utilizaram análise dinâmico-mecânica para caracterização do material. Estes autores observaram que um aumento na temperatura de 160 para 190°C provocou uma redução na resistência máxima de 52,70 para 46,35 MPa, enquanto que o aumento na rotação da rosca de 40 para 80 rpm, provocou uma redução nos valores de resistência máxima.

No presente trabalho, a presença de AC e HFS poderia ser responsável pelo aumento nos valores de resistência à tração. Conforme elucidado no Capítulo 5, e ilustrado pelo Esquema 4 da Figura 5.3, o HFS pode atuar como uma “ponte” entre uma molécula de citrato de amido e outra de amido, criando uma ligação cruzada entre cadeias de amido. Essas ligações, formadas via reações de esterificação, normalmente são favorecidas por temperaturas mais elevadas. O aumento no cisalhamento provocado por maiores níveis de rotação da rosca também poderia favorecer a formação de tais ligações, porém isto não pode ser observado.

Embora não significativos ( $p \geq 0,05$ ), os efeitos lineares da temperatura ( $\beta_1$ ) e da rotação da rosca ( $\beta_2$ ) exerceram efeito negativo sobre o alongamento na ruptura dos filmes. No entanto, a interação ( $\beta_{12}$ ) entre a temperatura e a rotação da rosca influenciou positivamente o alongamento na ruptura do material, mesmo em menor grau (Tabela 6.2).

Os maiores valores de alongamento na ruptura foram observados no menor nível de temperatura e rotação da rosca, 125°C e 30 rpm, respectivamente, conforme observado na Figura 6.2.

**Figura 6.2** – Superfície de contorno para o alongamento na ruptura dos filmes em da temperatura da matriz e rotação da rosca.



O tempo de residência dos componentes da blenda (amido, PBAT, glicerol, AC e HFS) no interior da extrusora foi maior em razão da menor rotação da rosca, melhorando assim a plastificação do material e, como consequência, aumentando o alongamento na ruptura dos filmes.

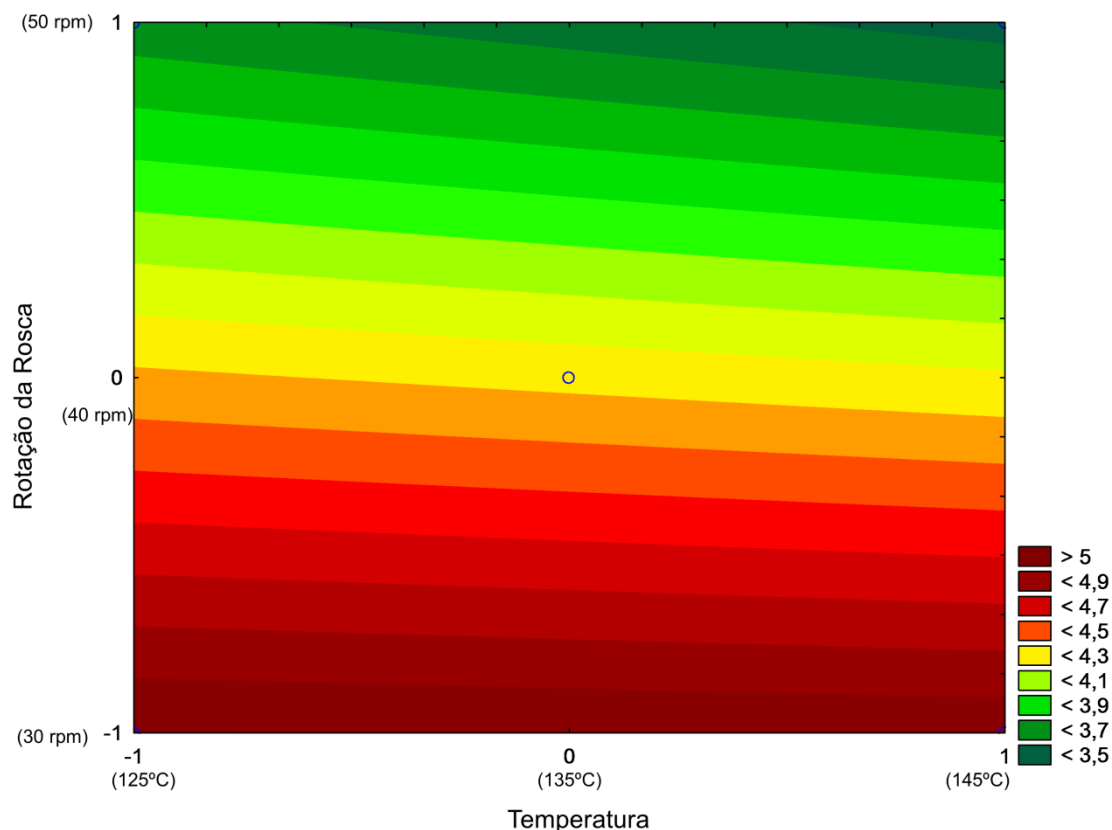
Resultados similares foram observados por Pelissari, Yamashita e Grossmann (2011) e Zepon et al. (2013). Os primeiros observaram que condições menos drásticas de processo (125°C e 25 rpm) produziram filmes com maior alongação (41,49%), ao passo que, em condições mais drásticas (145°C e 45 rpm) os filmes apresentaram menor alongamento na ruptura (16,55%). Zepon et al. (2013) notaram o maior valor de deformação (10,58%) nas blendas produzidas em condições mínimas de temperatura e rotação, 160°C e 40 rpm, respectivamente. Na mesma temperatura, porém com maior rotação, 60 e 80 rpm, os autores observaram uma redução no valor de deformação para 8,89 e 3,73%, respectivamente.

Há de se considerar ainda que os menores níveis de rotação, que respondem pelo aumento do tempo de residência no interior da extrusora, tenham favorecido as reações de esterificação entre amido e AC e/ou reações de hidrólise do amido, contribuindo assim para o aumento da compatibilidade com PBAT e, conseqüentemente, pelos maiores valores de alongamento na ruptura.

### 6.3.3 Permeabilidade ao Vapor de Água - PVA

Embora não significativo ( $p \geq 0,05$ ), o efeito linear da rotação da rosca ( $\beta_2$ ) exerceu maior efeito sobre a redução nos valores de permeabilidade ao vapor de água dos filmes. Este efeito foi negativo, indicando que menores valores de permeabilidade ao vapor de água podem ser favorecidos por maiores níveis de rotação da rosca. Tal fato também pode ser observado na superfície de contorno apresentada na Figura 6.3, que mostra que, independente da temperatura, os menores valores de permeabilidade ao vapor de água ( $\sim 4,0 \times 10^{-11} \text{ (g (m s Pa)}^{-1})$ ) foram observados nos maiores níveis de rotação da rosca (40 e 50 rpm).

**Figura 6.3** – Superfície de contorno da permeabilidade ao vapor de água dos filmes em função da temperatura da matriz e rotação da rosca.



Conforme apresentado no Capítulo 5, Ghanbarzadeh, Almasi e Entezami (2011) propõe que o ácido cítrico pode hidrolisar as cadeias de amido induzindo a formação de uma estrutura mais linear. Da-Roz et al. (2011) observaram que a estrutura ramificada da amilopectina pode ser parcialmente destruída por hidrólise, na presença de ácido, resultando em cadeias lineares que cristaliza de maneira semelhante aos polímeros sintéticos.

A combinação das observações destes autores sugere que na presença do AC, a orientação, o alinhamento e o empacotamento molecular do filme sejam mais eficientes em decorrência da ação plastificante e hidrolítica do AC.

O efeito hidrolítico do ácido sobre as cadeias de amido pode ser favorecido pela temperatura adicional gerada a partir do atrito da rosca com as paredes da extrusora quando maiores níveis de rotação foram empregados (40 e 50 rpm) formando, como consequência, uma estrutura mais compacta, que contribui para a redução na permeabilidade ao vapor de água do material.

A possível formação de ligação cruzada entre cadeias de amido via HFS (anteriormente mencionada) pode também ter contribuído para a formação de uma estrutura mais compacta, que favoreceu a redução da permeabilidade ao vapor de água dos filmes.

No Capítulo 5, foi observado que a adição de AC (com ou sem HFS) produziu filmes com uma microestrutura mais homogênea e compacta, em razão não apenas do efeito hidrolítico e plastificante do AC, como também do aumento da compatibilidade entre as fases poliméricas (amido e PBAT) devido ao enxerto de grupos éster nas cadeias de amido. Estes mesmos grupos éster, presentes em substituição aos grupos hidroxila do amido, podem ainda contribuir para a redução nos valores de permeabilidade ao vapor de água, em razão de sua característica essencialmente hidrofóbica.

Em desacordo ao resultado observado para permeabilidade ao vapor de água no presente trabalho, estão Pelissari, Yamashita e Grossmann (2011), que observaram menor valor de permeabilidade ao vapor de água para o filme produzido com maior temperatura (140°C) e menor rotação da rosca (25 rpm). Os autores sugerem que em temperaturas mais elevadas possa ocorrer a desestruturação dos grânulos de amido com exposição dos grupos hidroxila favorecendo interações intermoleculares em detrimento à interação de hidrogênio das cadeias de amido com a água.

No presente trabalho, embora a temperatura da matriz não tenha afetado a permeabilidade ao vapor de água dos filmes, é possível admitir que, como mencionado anteriormente, a temperatura adicional gerada pelo atrito mecânico possa ter favorecido as reações que contribuem para aumentar a resistência à umidade do filme.

#### 6.3.4 Desejabilidade

De acordo com Jeong e Kim (2009), no desenvolvimento de novos produtos ou processos, os pesquisadores estão interessados em otimizar diversas variáveis resposta. Neste contexto, a determinação das condições ótimas, requer a análise simultânea de todas as respostas.

Para avaliar a relação entre as respostas e os parâmetros de processo ou componentes de uma mistura, bem como determinar a condição ou formulação que proporcione melhores propriedades, a técnica estatística da desejabilidade é comumente empregada (GARCIA et al., 2011; LOBATO et al., 2011).

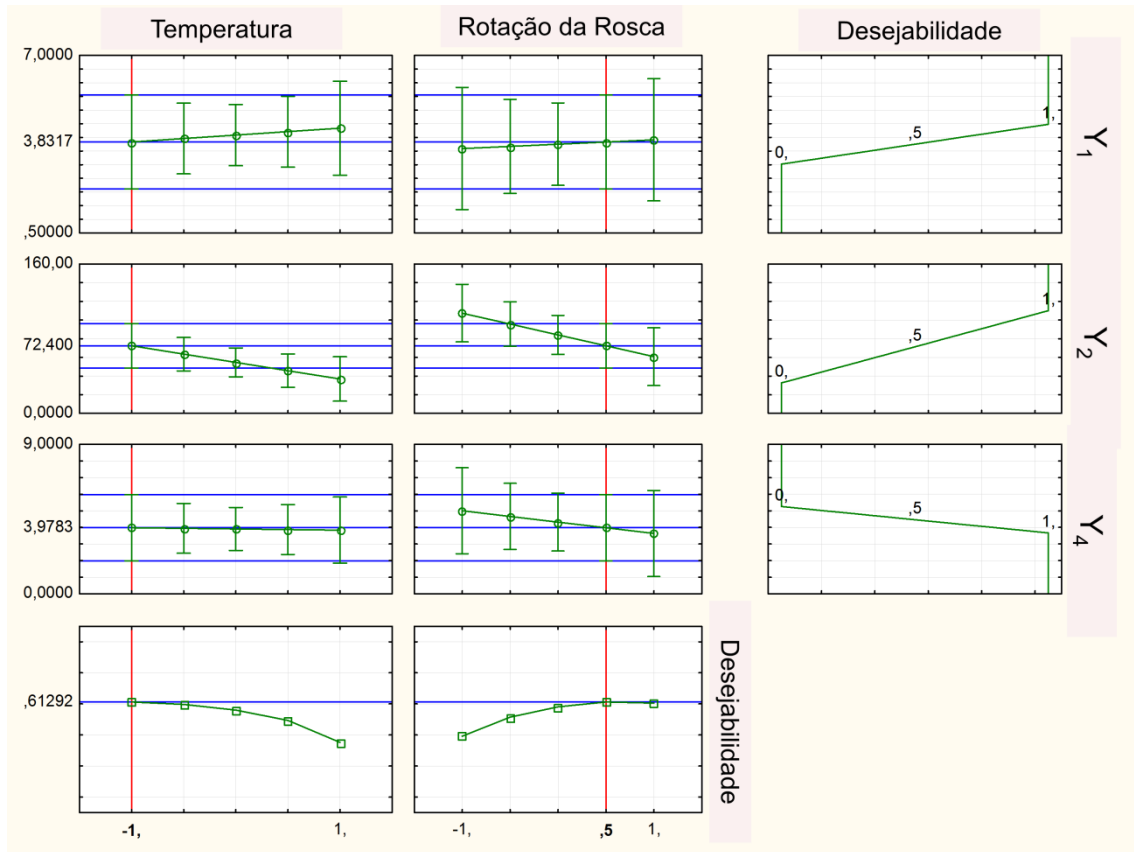
A escolha de uma alternativa dentre um conjunto de possibilidade é conhecida como otimização. Por meio dela, as variáveis resposta podem ser maximizadas ou minimizadas, de acordo com o interesse tecnológico, empregando o planejamento de ensaios para identificar os níveis ótimos dos componentes de uma mistura ou das condições de uma processo (CASTRO et al., 2003).

Dependendo da resposta que se deseja obter, ou seja, se deve ser maximizada ou minimizada, ou ainda assumindo um valor intermediário, diferentes tipos de funções desejabilidade podem ser utilizadas.

No presente trabalho, três respostas foram simultaneamente combinadas na função desejabilidade, para obter a melhor condição otimizada: estiramento transversal, alongamento na ruptura e permeabilidade ao vapor de água. Diversas combinações podem ser escolhidas, de acordo com a aplicação desejada para o filme. Neste caso, máximo estiramento transversal e alongamento na ruptura e mínima permeabilidade ao vapor de água foram selecionadas como características mais desejáveis.

De acordo com a função desejabilidade obtida e apresentada na Figura 6.4, a melhor condição otimizada para produzir filmes de amido/PBAT/glicerol e AC em combinação com HFS, considerando a combinação das respostas acima mencionada foi: menor temperatura (125°C) e velocidade da rosca de 45 rpm (ensaio não realizado no planejamento). Conforme a previsão, o filme obtido nestas condições deverá apresentar: 3,83 de estiramento transversal, 72,4% de alongamento na ruptura e  $3,98 \times 10^{-11}$  g (m s Pa)<sup>-1</sup>.

**Figura 6.4** – Perfis para valores preditos e desejabilidade para as variáveis otimizadas ( $Y_1$ : estiramento transversal,  $Y_3$ : alongamento na ruptura e  $Y_4$ : permeabilidade ao vapor de água) e desejabilidade global.



## CAPÍTULO 7

**7 EXTRUSÃO REATIVA NA COMPATIBILIZAÇÃO DE FILMES DE AMIDO/PBAT COM ÁCIDO ITACÔNICO E HIPOFOSFIO DE SÓDIO**

## 7.1 INTRODUÇÃO

O ácido itacônico (ou ácido metilenosuccínico) é um ácido dicarboxílico, que possui propriedades químicas únicas, que derivam principalmente da conjugação de um dos dois grupos carboxílicos com grupo metileno (SHEKHAWAT; JACKSON; MILLER, 2006). Embora possa ser obtido por destilação do ácido cítrico, a maior parte deste ácido, disponível comercialmente, é obtida da fermentação do açúcar por fungos, como *Aspergillus terreus* (KLEMENT; BUCHS, 2013).

Geralmente, o uso de ácido itacônico (AI) está mais comumente associado à modificação de polímeros como PE ou LDPE, de maneira que o produto obtido possa ser empregado em blendas de amido, como compatibilizante (ERMOLOVICH; MAKAYERICH, 2006; SAILAJA; SEETHARAMU, 2008).

As reações de esterificação de amido são bem documentadas e a presença de um ativador (ou catalisador) é importante para a reação (LEHMANN; VOLKERT, 2011). Neste contexto, a ação do compatibilizante pode ser aumentada quando se emprega catalisadores da reação de esterificação.

Yang et al. (2010) observaram o efeito da combinação entre ácido maleico e HFS (Hipofosfito de Sódio) na formação de ligações cruzadas em celulose. Fibras de algodão foram tratadas com 6% de ácido maleico e 4% de HFS, em temperaturas de 130 a 180°C, por 2 minutos. Os autores sugeriram que, embora o ácido maleico não possa formar ligações cruzadas com a celulose do algodão, em razão de ser um ácido dicarboxílico, quando na presença de HFS, a ligação dupla C=C parece ser o sítio de reatividade, para ligar duas moléculas de maleato de celulose, formando assim a ligação cruzada. Esta conclusão foi tirada pela observação de menor resistência à ruga, da fibra de algodão tratada com ácido succínico (8,0%) (um ácido dicarboxílico saturado) e HFS (3%), nas mesmas condições de temperatura e tempo de cura. Os espectros de infravermelho mostraram que na presença de HFS houve um aumento na intensidade da banda de absorção referente à ligação C=O de grupos ésteres, na região de 1730 cm<sup>-1</sup>, quando comparada ao espectro do material produzido somente com ácido maleico.

Além disso, nas mesmas condições de cura, a intensidade dessa banda de absorção foi menor para a fibra tratada com ácido succínico, confirmando assim a hipótese da reação entre a insaturação do ácido maleico e o HFS.

Nazi, Malek e Kotek (2012) modificaram  $\beta$ -ciclodextrina, para emprego na indústria têxtil, utilizando ácido itacônico como agente de esterificação. Segundo os autores, o ácido itacônico, como um monômero bifuncional possui grupos carboxílicos capazes de modificar a  $\beta$ -ciclodextrina via reações de esterificação, enquanto os grupos vinílicos parecem sofrer reações de polimerização via radicais livres.

O objetivo do presente capítulo foi avaliar o efeito de diferentes concentrações de AI, associado ou não ao HFS (catalisador), como compatibilizante nas propriedades de filmes de amido/PBAT produzidos por extrusão-sopro.

## 7.2 MATERIAL E MÉTODOS

### 7.2.1 Material

Os filmes foram produzidos com amido de mandioca (Indemil, Guaíra, Brasil) e poli (adipato co-tereftalato de butileno) (PBAT - Ecoflex®) (BASF, Ludwigshafen, Alemanha). O plastificante empregado foi o glicerol ( $C_3H_8O_3$  – 92,09 g mol<sup>-1</sup> - Dinâmica, Diadema, Brasil). Ácido itacônico anidro ( $C_5H_6O_4$  – 130,1 g mol<sup>-1</sup>) da Sigma-Aldrich (Steinheim, Alemanha) e hipofosfito de sódio ( $Na H_2PO_2$  – 87,98 g mol<sup>-1</sup> - Synth, Duque de Caxias, Brasil) foram empregados como compatibilizante e catalisador, respectivamente.

### 7.2.2 Métodos

#### 7.2.2.1 Produção dos filmes

Os filmes foram produzidos em duas etapas. Ácido itacônico, hipofosfito de sódio, glicerol, PBAT e amido (nesta ordem, conforme indicado no fluxograma da Figura 4.1) foram manualmente misturados, e a mistura foi então processada com auxílio de uma extrusora dupla-rosca (BGM-D20, D = 20 mm, L = 34D) com perfil de temperatura de 90-120-120-120-120°C com velocidade de 100 rpm para produção dos *pellets*. Então, os *pellets* foram novamente processados para produção dos filmes

tubulares, em extrusora mono-roscas (BGM-EL25, D = 25 mm, L = 26D) usando perfil de temperatura de 90-120-120-130°C para as quatro primeiras zonas de aquecimento e 130°C na matriz de formação de filmes com diâmetro de 50 mm, e rotação da rosca de 40 rpm. As condições de processamento foram determinadas em testes preliminares. A pressão no interior do balão foi ajustada para produzir filmes com a menor espessura possível a fim de se obter um processo estacionário para todas as formulações. A espessura média dos filmes foi de 160µm.

O experimento foi dividido em duas etapas. Na primeira, duas concentrações de ácido itacônico foram empregadas. Na segunda, a formulação que produziu filmes com maior resistência à tração e menor permeabilidade ao vapor de água foi selecionada para avaliar o efeito da adição de HFS nas propriedades dos filmes.

A concentração de amido:PBAT foi mantida constante na proporção de 3:2 para todas as formulações, correspondendo a 89% (m/m) da mistura total. Os 11% (m/m) restantes foram a contribuição de glicerol, AI e HFS, conforme indicado nas Tabelas 7.1 e 7.2.

**Tabela 7.1** – Concentração de glicerol e ácido itacônico nas formulações

Formulação <sup>a</sup>	Concentração (g 100 g <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	
	GLI	AI
C	11,00	-
0.75 AI	10,25	0,75
1.50 AI	9,50	1,50

**Notas:**

<sup>a</sup>C: Controle, GLI: glicerol, AI: ácido itacônico.

<sup>b</sup> Em relação à mistura total, o restante corresponde à mistura de amido:PBAT (3:2).

Uma formulação controle, sem AI ou HFS, bem como outra, contendo HFS sem AI, foram processadas. A formulação contendo apenas HFS foi processada com 0,75g 100g<sup>-1</sup> do reagente em questão, enquanto que nas formulações contendo AI, a concentração de HFS foi de aproximadamente metade da do compatibilizante, ou seja, 0,40g 100g<sup>-1</sup> (Tabela 7.2).

**Tabela 7.2** – Concentração de glicerol, ácido itacônico e hipofosfito de sódio nas formulações.

Formulação <sup>a</sup>	Concentração (g 100 g <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>		
	GLI	AI	HFS
C	11,00	-	-
AI	10,25	0,75	-
HFS	11,00	-	0,75
AI-HFS	10,25	0,75	0,40

**Notas:**

<sup>a</sup> C: Controle, GLI: glicerol, AI: ácido itacônico, HFS: hipofosfito de sódio.

<sup>b</sup> Em relação à mistura total, o restante corresponde a proporção de amido:PBAT (3:2).

### 7.2.2.2 Caracterização dos Filmes

Os filmes foram caracterizados quanto à opacidade aparente ( $Y - \% \mu\text{m}^{-1}$ ), propriedades mecânicas (resistência à tração – MPa; alongamento na ruptura (%) e módulo de Young (MPa)), permeabilidade ao vapor de água (PVA –  $\text{g (m s Pa)}^{-1}$ ), microscopia eletrônica de varredura (MEV), Difração de Raio-X (D-RX), Análise Dinâmico-Mecânica (DMA) e Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier e Refletância Total Atenuada Universal (FT-IR-UATR) conforme detalhado no Capítulo 4.

### 7.2.3 Análise Estatística

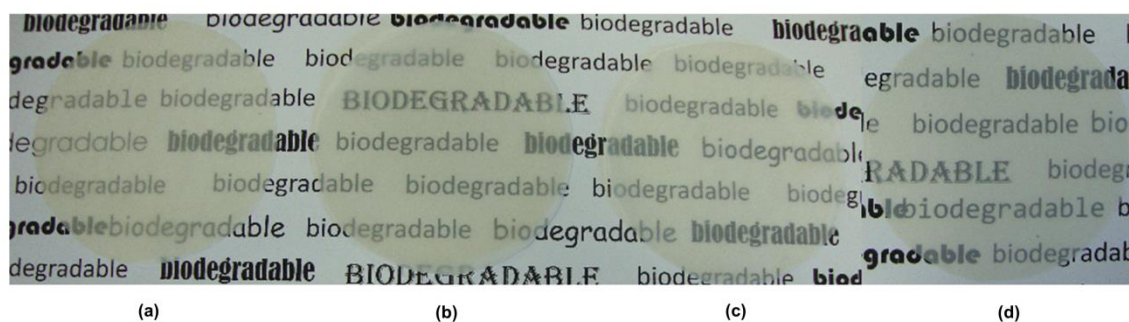
Os resultados foram avaliados empregando o software STATISTICA 7.0 (StatSoft, Inc. Tulsa, OK, USA) para Análise de Variância (ANOVA) e teste de média (Teste Tukey) ao nível de 5% de significância.

## 7.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 7.3.1 Características Gerais dos Filmes com e sem HFS

As formulações contendo AI produziram filmes com superfície mais lisa e brilhante que a do filme controle (Figura 7.1). A manuseabilidade dos filmes também foi melhorada pela presença do ácido, fato que pode ser atribuído à ação compatibilizante do AI.

**Figura 7.1** – Fotos dos Filmes: (a) C, (b) AI, (c) HFS e (d) AI-HFS.



Assim como outros ácidos carboxílicos, como ácido cítrico (SHI et al., 2008; GARCIA et al., 2011; OLIVATO et al., 2012a), ácido málico (OLVATO et al., 2012a) e ácido tartárico (OLIVATO et al., 2012a; OLIVATO et al., 2013), o ácido itacônico poderia desempenhar esse efeito compatibilizante, através de múltiplas funções: agente hidrolítico, promotor de reações de esterificação (monoéster) e plastificante interno. O efeito global nas propriedades dos filmes vai depender do balanço entre as diferentes funções.

### 7.3.2 Efeito do Ácido Itacônico

A elongação na ruptura dos filmes foi significativamente aumentada ( $p \leq 0,05$ ) com a inclusão de  $1,5 \text{ g } 100\text{g}^{-1}$  de AI na formulação (Tabela 7.3), possivelmente em decorrência da ação plastificante do ácido itacônico em combinação com o glicerol. Muitos autores tem observado a ação plastificante de ácidos carboxílicos em filmes de amido e PBAT (GARCIA et al., 2011; OLIVATO et al., 2012a; OLIVATO et al., 2013).

Em contrapartida, a resistência à tração aumentou quando a concentração de AI foi  $0,75 \text{ g } 100 \text{ g}^{-1}$ , porém, esta variável não foi significativamente afetada pela incorporação de maior concentração de AI ( $1,5 \text{ g } 100 \text{ g}^{-1}$ ), quando comparado ao filme controle.

Os valores de permeabilidade ao vapor de água dos filmes com diferentes concentrações de ácido itacônico,  $0,75$  e  $1,5 \text{ g } 100 \text{ g}^{-1}$ , foram significativamente menores,  $5,43$  e  $5,31 \times 10^{-11} \text{ g } (\text{m s Pa})^{-1}$ , respectivamente, que o encontrado para o filme controle ( $6,79 \times 10^{-11} \text{ g } (\text{m s Pa})^{-1}$ ) (Tabela 7.3).

**Tabela 7.3** – Propriedades dos filmes com AI.

Formulação	T (MPa)	$\epsilon^b$ (%)	PVA <sup>b</sup> ( $10^{-11}$ g (m s Pa) <sup>-1</sup> )
C	6.52±0.13 <sup>b</sup>	147.69±16.32 <sup>b</sup>	6.79±0.27 <sup>a</sup>
0.75 AI	7.51±0.09 <sup>a</sup>	277.38±21.54 <sup>a,b</sup>	5.43±0.06 <sup>b</sup>
1.50 AI	6.28±0.25 <sup>b</sup>	308.070±57.05 <sup>a</sup>	5.31±0.04 <sup>b</sup>

**Notas:**

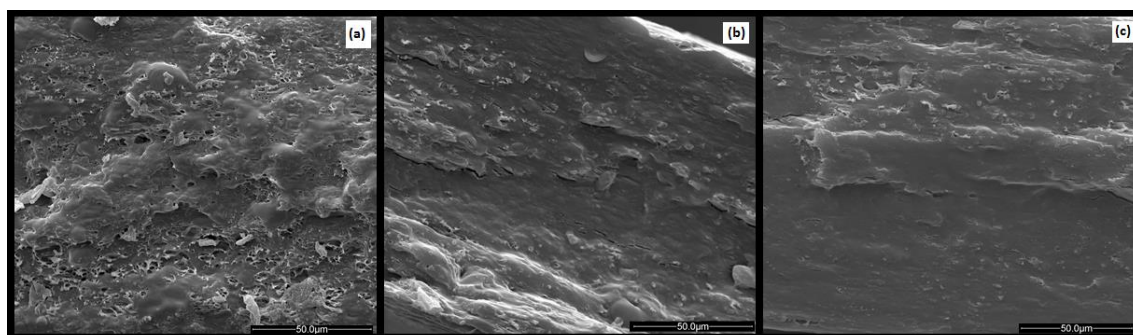
C: Controle, AI: ácido itacônico.

T: resistência à tração,  $\epsilon$ : alongamento na ruptura e PVA: permeabilidade ao vapor de água.

Resultados expressos em (média ±desvio padrão).

Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas ao nível de 95% de confiança ( $p \leq 0,05$ ) de acordo com Teste Tukey.

Os resultados de resistência à tração e permeabilidade ao vapor de água sugerem que, em consequência do enxerto de grupos éster nas cadeias de amido, a compatibilidade entre as fases poliméricas (amido e PBAT) foi aumentada contribuindo para a formação de uma estrutura mais resistente e menos permeável ao vapor de água, uma vez que tais grupos éster são essencialmente hidrofóbicos. Além disso, a presença de ácido itacônico, parece favorecer a formação de uma estrutura mais compacta conforme observado nas micrografias de fratura apresentada na Figura 7.2, em razão de suas diferentes funções: agente esterificante, compatibilizante, hidrolítico e plastificante.

**Figura 7.2** - Micrografias de fratura (x1600) dos filmes produzidos por extrusão: (a) C, (b) 0.75 AI e (c) 1.5 AI.

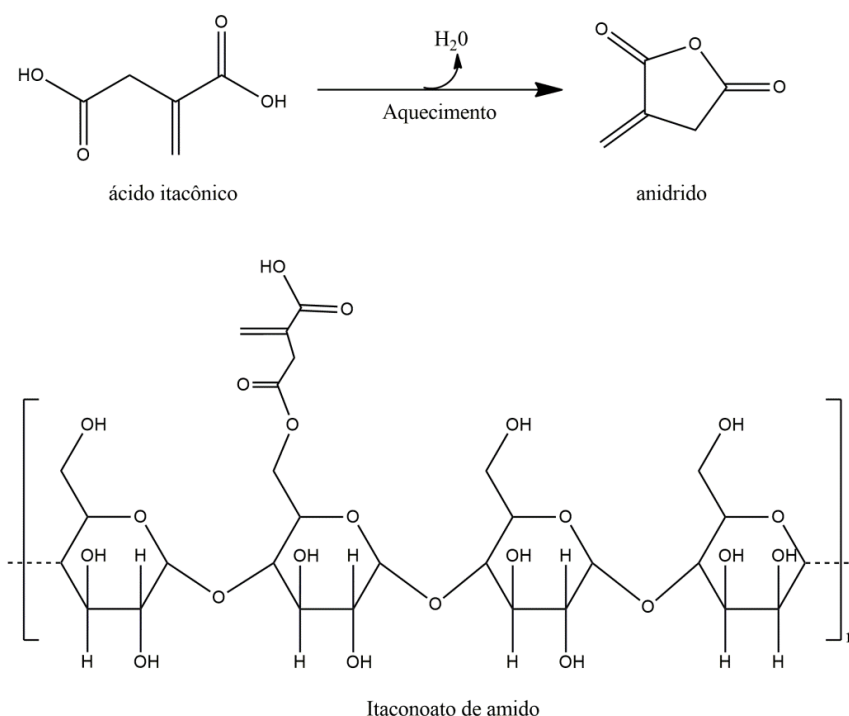
Por outro lado, quando a concentração de AI foi aumentada é possível que parte do ácido tenha exercido ação hidrolítica sobre as cadeias de amido e/ou PBAT neutralizando a ação de reforço, o que justificaria a redução nos valores de resistência à

tração de 7,51 para 6,58 MPa, quando a concentração de ácido itacônico foi aumentada de 0,75 para 1,5g 100g<sup>-1</sup>, respectivamente.

Wing (1996) propôs que quando aquecido, o ácido cítrico desidrata formando um anidrido cíclico com anel de cinco membros e este sendo mais reativo forma o éster quando na presença de grupos hidroxila. Com aquecimento adicional, o ácido sofre uma nova desidratação, originando novamente o anidrido cíclico com anel de cinco membros e por fim um diéster (ligação cruzada via reação de esterificação). Olivato et al. (2012) e Garcia et al. (2011), no desenvolvimento de filmes de amido/PBAT por extrusão empregando ácido cítrico como compatibilizante, também sugeriram que a formação de ligações cruzadas via reações de esterificação, as quais respondem pelo aumento na resistência a tração do material, ocorre em razão da dupla desidratação do ácido cítrico, dadas as condições de temperatura empregadas no processo.

Contudo, o ácido itacônico, por ser um ácido dicarboxílico, não é capaz de formar o segundo anidrido cíclico com anel de cinco membros, assim como também proposto por Yang et al. (2010) com ácido maleico, e portanto, somente poderia formar uma ligação éster com moléculas de amido (itaconoato de amido), conforme elucidado na Figura 7.3. Desta forma, o ácido itacônico poderia atuar como plastificante interno, de maneira similar à proposta por Shi et al. (2008) e Garcia et al. (2011), para o ácido cítrico.

**Figura 7.3** - Esquema da desidratação do ácido itacônico e formação do itaconoato de amido.



Embora as duas formulações com AI não tenham apresentado diferenças significativas ( $p \geq 0,05$ ) em relação à PVA, a formulação com menor concentração de compatibilizante foi selecionada para estudo do efeito da adição de HFS, devido ao seu maior valor de resistência à tração (Tabela 7.3).

### 7.3.3 Efeito da Adição de Hipofosfito de Sódio

#### 7.3.3.1 Opacidade aparente

Os filmes com ácido itacônico (AI e AI-HFS) apresentaram valores de opacidade aparente significativamente maiores ( $0,44$  e  $0,43 \text{ \% } \mu\text{m}^{-1}$ ) ( $p \leq 0,05$ ) quando comparados à do filme controle ( $0,34 \text{ \% } \mu\text{m}^{-1}$ ) (Tabela 7.4), sugerindo uma maior compactação entre as cadeias poliméricas e/ou maior cristalinidade para os filmes compatibilizados.

**Tabela 7.4** – Propriedades dos filmes com HFS.

Formulação	Y (% $\mu\text{m}^{-1}$ )	$\sigma$ (MPa)	$\epsilon$ (%)	E <sub>0</sub> (MPa)	PVA ( $10^{-11}$ g (s m Pa) <sup>-1</sup> )
C	0,344 ± 0,018 <sup>b</sup>	5,548 ± 0,084 <sup>d</sup>	487,637 ± 25,153 <sup>c</sup>	33,044 ± 0,745 <sup>d</sup>	6,389 ± 0,289 <sup>a</sup>
AI	0,439 ± 0,024 <sup>a</sup>	8,166 ± 0,104 <sup>b</sup>	891,473 ± 17,067 <sup>a</sup>	48,341 ± 4,259 <sup>c</sup>	5,204 ± 0,251 <sup>a,b</sup>
HFS	0,359 ± 0,023 <sup>a,b</sup>	6,411 ± 0,118 <sup>c</sup>	340,141 ± 22,461 <sup>d</sup>	34,235 ± 0,813 <sup>d</sup>	6,624 ± 0,544 <sup>a</sup>
AI-HFS	0,429 ± 0,021 <sup>a</sup>	9,215 ± 0,081 <sup>a</sup>	636,821 ± 63,599 <sup>b</sup>	81,389 ± 2,325 <sup>a</sup>	4,882 ± 0,279 <sup>b</sup>

**Notas:**

C: Controle, AI: ácido itacônico; HFS: hipofosfito de sódio.

Y: Opacidade aparente;  $\sigma$ : resistência à tração,  $\epsilon$ : alongamento na ruptura, E<sub>0</sub>: Módulo de Young e PVA: permeabilidade ao vapor de água.

Resultados expressos em (média ± desvio padrão).

Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas ao nível de 95% de confiança ( $p \leq 0,05$ ) de acordo com Teste Tukey.

Uma possível causa é, provavelmente, a ação hidrolítica do ácido sobre as cadeias de amido, que induz a formação de estruturas lineares, com maior empacotamento e, conseqüentemente, maior opacidade.

A ação hidrolítica de ácidos orgânicos sobre as cadeias de amido tem sido avaliada por diversos autores (CARVALHO et al. 2005; SHI et al., 2008; GARCIA et al., 2011; DA-ROZ et al., 2011; OLIVATO et al., 2012b).

Ghanbarzadeh, Almasi e Entezami (2011) propõe que o ácido cítrico pode hidrolisar as cadeias de amido induzindo a formação de uma estrutura mais linear. Da-Roz et al. (2011) verificaram que a estrutura ramificada da amilopectina pode ser parcialmente destruída por hidrólise ácida, resultando em estruturas lineares que cristalizam de maneira semelhante à dos polímeros sintéticos.

Assim, é possível que a orientação, o alinhamento e o empacotamento das cadeias poliméricas nos filmes com ácido itacônico (AI e AI-HFS) tenha sido mais eficiente, resultando em maior cristalinidade e menor transparência. Estes resultados são similares aos apresentados no Capítulo 5, em filmes contendo ácido cítrico e HFS.

De maneira análoga ao ácido maleico (YANG et al., 2010), o ácido itacônico não deve apresentar o mesmo padrão de dupla desidratação com formação de anidrido cíclico que o ácido cítrico, e, portanto, é provável que ele forme apenas monoésteres de amido (itaconoato de amido, Figura 7.3). Estes, responderiam pelo aumento da compatibilidade entre as fases poliméricas (amido e poliéster), contribuindo, também, para o aumento da opacidade aparente.

#### 7.3.3.2 Propriedades mecânicas e permeabilidade ao vapor de água - PVA

Os resultados de resistência à tração, alongamento na ruptura, módulo de Young e permeabilidade ao vapor de água estão indicados na Tabela 7.4.

A formação de itaconoato de amido (Figura 7.3), conforme explicado, provavelmente melhorou a compatibilidade entre as cadeias poliméricas de amido e PBAT, respondendo assim pelos maiores valores de resistência à tração e módulo de Young observados para os filmes AI e AI-HFS quando comparados aos filmes controle (C) e HFS (Tabela 7.4). Os grupos carboxílicos livres dos monoésteres formados podem atuar como plastificante interno (por impedimento estérico), contribuindo para o aumento da alongação na ruptura, também observado para o filme AI e AI-HFS (Tabela 7.4).

Nos filmes produzidos por Olivato et al. (2012b), com diferentes ácidos orgânicos como compatibilizantes, a estrutura multifuncional desses compostos foi capaz de reagir com as hidroxilas do amido introduzindo novos grupos (ésteres e carboxílicos) que representam pontos reativos para a formação de ligações cruzadas, melhorando a compatibilização entre as cadeias poliméricas.

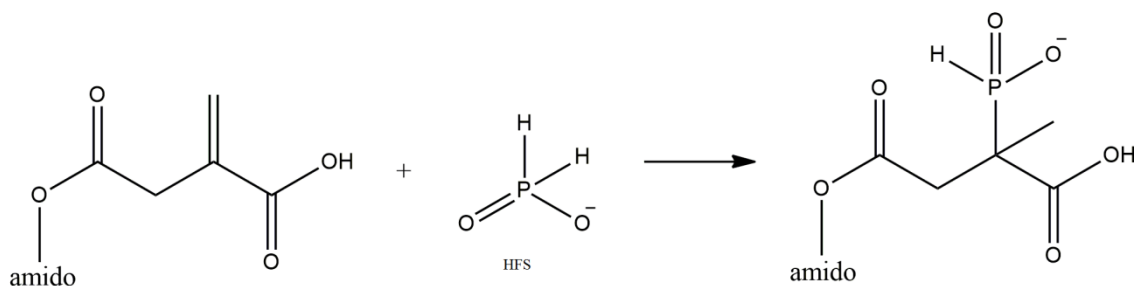
A presença de HFS no filme compatibilizado com AI reduziu o alongamento na ruptura de 891,47 (filme AI) para 636,82% (filme AI-HFS), anulando o efeito plastificante do ácido enquanto contribui para a ação reforçadora do mesmo conforme observado pelos valores de resistência à tração e Módulo de Young do filme AI-HFS (9,21 e 81,39MPa) que foram significativamente maiores quando comparados aos filme AI (8,17 e 48,34MPa).

Com base no mecanismo proposto por Peng, Yang e Wang (2012), que utilizaram HFS como catalisador na modificação de fibras de celulose com ácido maleico é possível propor o seguinte mecanismo para a reação entre o ácido itacônico e o amido:

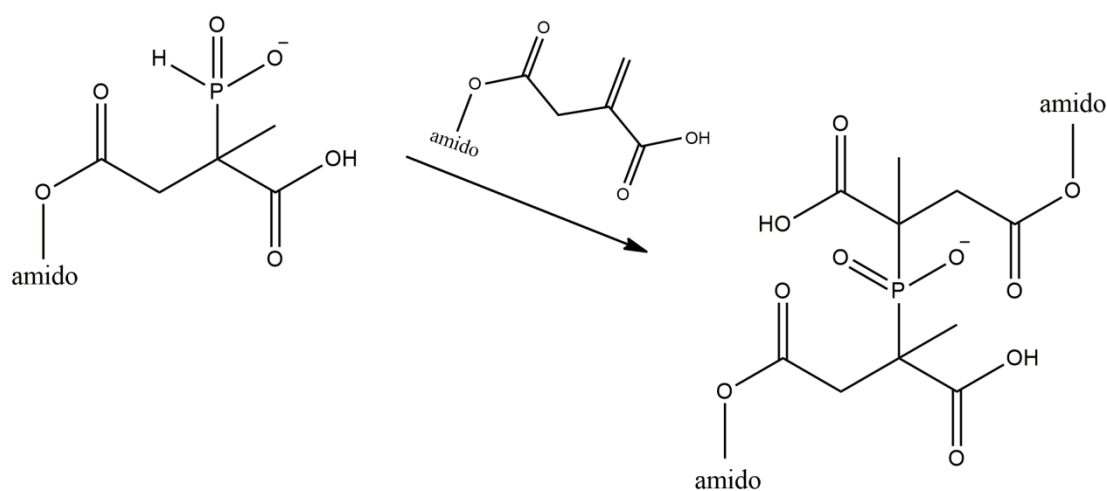
- i. Inicialmente o ácido itacônico sofre uma desidratação (dadas às condições de temperatura pelo processo de extrusão), formando anidrido cíclico com anel de cinco membros;
- ii. Na sequência, haveria a formação de itaconoato de amido (Figura 7.3), pela reação do grupo carbonílico do anidrido com o grupo hidroxila do amido;
- iii. O HFS reagiria, como doador de eletrófilo (-H), com o grupo vinílico (C=C) do ácido itacônico (Esquema 1 – Figura 7.4);
- iv. O átomo de hidrogênio restante atuaria novamente como eletrófilo, com outra molécula de itaconoato de amido via grupo vinílico, estabelecendo a ligação cruzada entre duas moléculas de itaconoato de amido (Esquema 2 – Figura 7.4).

Considerando a hipótese deste mecanismo de ação, o HFS atuaria, não como catalisador, mas como reagente, estabelecendo uma “ponte” entre duas moléculas de itaconoato de amido, o que explicaria os aumentos na resistência à tração e no módulo elástico e a redução do alongamento do filme AI-HFS, em relação ao filme AI.

**Figura 7.4** – Representação da formação de ligação cruzada entre duas moléculas de itaconato de amido intermediada por HFS.



**Esquema 1**



**Esquema 2**

Ermolovich e Makaverich (2006) produziram filmes por extrusão empregando amido de milho e polietileno enxertado com ácido itacônico (PE-ItA) como compatibilizante, variando a concentração de amido (5, 10, 15, 20, 25, 30%) e mantendo a concentração de PE-ItA, em 25%. A concentração de glicerol também foi mantida constante em 10%. Conforme esperado, a resistência à tração dos filmes diminuiu a medida que a concentração de amido foi aumentada. Porém, quando comparado ao do PE puro, o valor de resistência à tração aumentou de 9,0 para 18,4MPa na blenda compatibilizada com PE-ItA, contendo 5% de amido. O maior valor de alongamento na ruptura foi observado para a mesma blenda (134,2%), porém esta foi inferior ao valor observado para o PE puro. Os autores consideram o aumento na

resistência à tração como um resultado de aumento na compatibilidade entre as fases poliméricas (PE/PE-ItA/Amido).

Há de se considerar ainda, que a introdução de ligações hidrofóbicas (pelo enxerto de grupos éster nas cadeias do amido), formação de ligações cruzadas, reações hidrolíticas, e o conseqüente aumento na compatibilidade entre as fases poliméricas (amido/PBAT), também contribuíram para a redução significativa ( $p \leq 0,05$ ) dos valores de permeabilidade ao vapor de água (Tabela 7.4), no filme AI-HFS, em relação ao controle.

Ao modificar  $\beta$ -ciclodextrina com ácido itacônico e hipofosfito de sódio, Nazi, Malek e Kotek (2012) observaram que os resultados de solubilidade em água a 25°C do itaconoato de  $\beta$ -ciclodextrina foi maior (30,39 g L<sup>-1</sup>) que o da  $\beta$ -ciclodextrina pura (18,51 g L<sup>-1</sup>), entretanto, os autores consideram a possibilidade de polimerização via radical livre do grupo vinílico do ácido itacônico, sendo que após esta polimerização, a solubilidade em água observada foi de 14,31 g L<sup>-1</sup>.

#### 7.3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

A morfologia dos filmes foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura, e as micrografias de fratura e de superfície estão apresentadas na Figura 7.5.

Os filmes AI e AI-HFS apresentaram uma estrutura mais compacta e homogênea (Figura 7.5 (b.1) e (d.1)) quando comparados aos demais (Figura 7.5 (a.1) e (c.1)), provavelmente devido às múltiplas funções que o ácido itacônico pode exercer: agente esterificante, agente hidrolítico e plastificante. Essas diferentes funções também foram observadas por outros autores que utilizaram ácido cítrico, um ácido multicarboxílico na modificação de amido (NING et al., 2007; GARCIA et al., 2011; OLIVATO et al., 2012a; OLIVATO et al. 2012b).

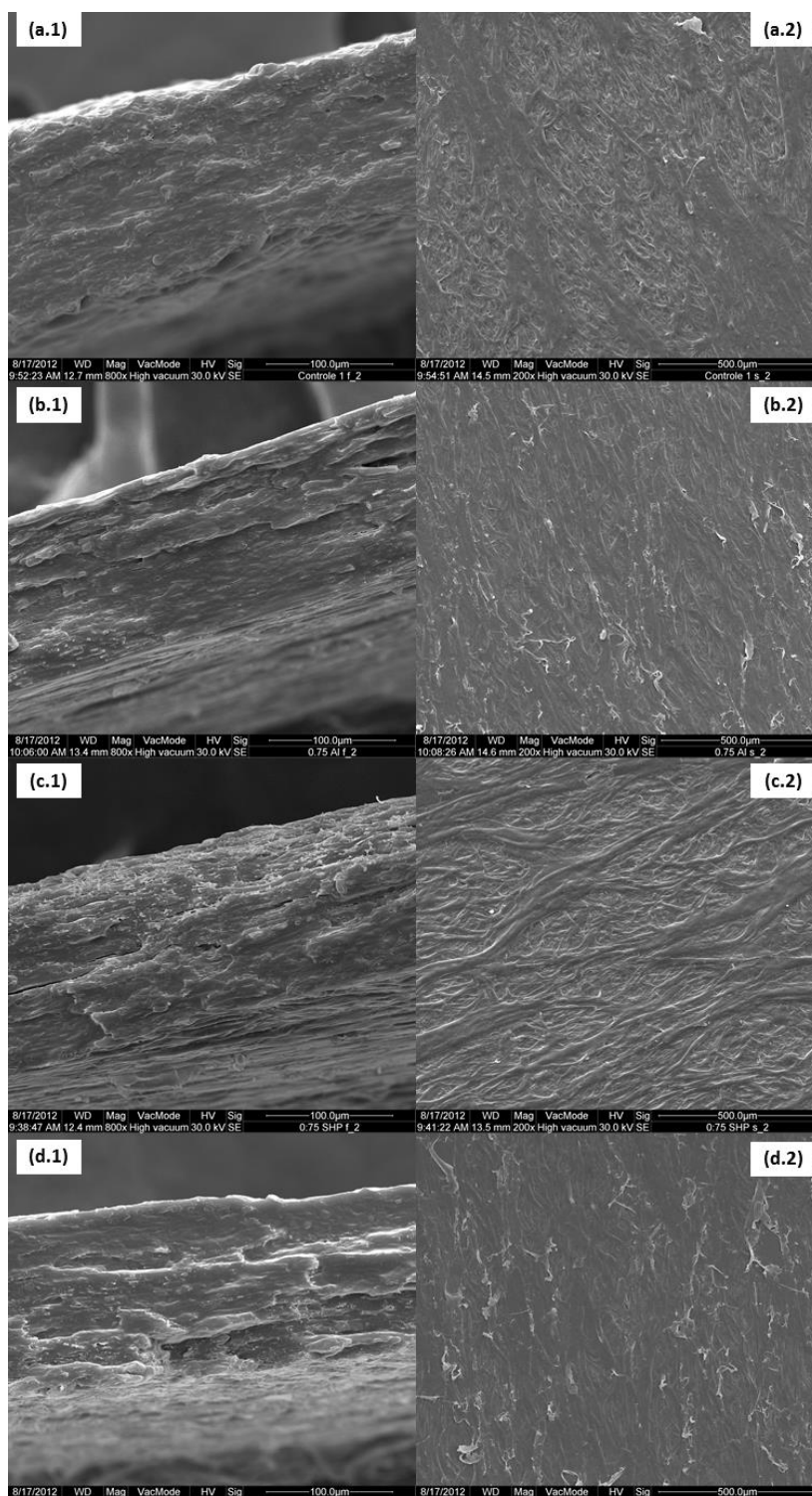
Os filmes C e HFS apresentaram estruturas estriadas nas superfícies conforme observado nas micrografias apresentadas na Figura 7.5 (a.2) e (c.2), respectivamente. A presença do AI e suas múltiplas funções parecem diminuir a formação de tais estruturas de acordo com as micrografias apresentadas na Figura 7.5 (b.2) e (d.2).

Outra possível explicação para a formação de uma estrutura mais compacta e homogênea para o filme AI (Figura 7.5 (b.1) e (b.2)) é que como o ácido itacônico não forma ligações cruzadas entre duas moléculas de amido, mas pode sofrer reação de esterificação formando um monoéster, o itaconoato de amido representado na Figura

7.3, em que o grupo carboxílico livre, é um sítio reativo para a formação de ligações de hidrogênio, contribuindo em combinação com o efeito estérico, para a ação de plastificante interno.

Em ambas as funções (agente hidrolítico e plastificante), o ácido itacônico parece melhorar a dispersão entre as fases poliméricas (amido/PBAT), tornando-as mais compatíveis, uma vez que o amido está enxertado com grupos éster. Estas estruturas mais compactas observadas justificam os resultados de propriedades mecânicas relatados anteriormente. No trabalho realizado anteriormente (GARCIA et al., 2011) observamos que blendas de amido/poliéster, com incorporação de ácido cítrico, apresentaram uma estrutura mais compacta e homogênea se comparadas aquelas sem adição de compatibilizante. O ácido cítrico, como agente hidrolítico, pode provocar a fragmentação e a dissolução dos grânulos de amido, reduzindo o tamanho das cadeias e proporcionando maior dispersão entre as fases (amido/PBAT), por redução da energia interfacial, melhorando assim a compatibilidade polimérica. O mesmo pode ser estendido para o grupo carboxílico livre na molécula de itaconoato de amido (Figura 7.3) do presente trabalho.

**Figura 7.5** - Micrografias de fratura (800x) (1) e de superfície (200x) (2) dos filmes: (a) C, (b) Al, (c) HFS e (d) Al-HFS



Utilizando PE modificado com ácido itacônico como compatibilizante, em blendas de PE-amido, Sailaja e Seetharamu (2008) notaram melhorias nas superfícies das blendas produzidas com 40% de amido e 6% de compatibilizante (PE-Ac.It). Ermolovich e Makarevich (2006) ao produzirem blendas de amido-PE, com PE modificado pelo enxerto de ácido itacônico como compatibilizante, observaram a presença de agregados e uma distribuição não uniforme, no material produzido por compressão. Já as amostras obtidas por extrusão, apresentaram maior uniformidade, de maneira que as macromoléculas pareciam se orientar na direção do processo, o que justificaria os maiores valores de resistência e alongação dos filmes extrusados obtidos por estes autores.

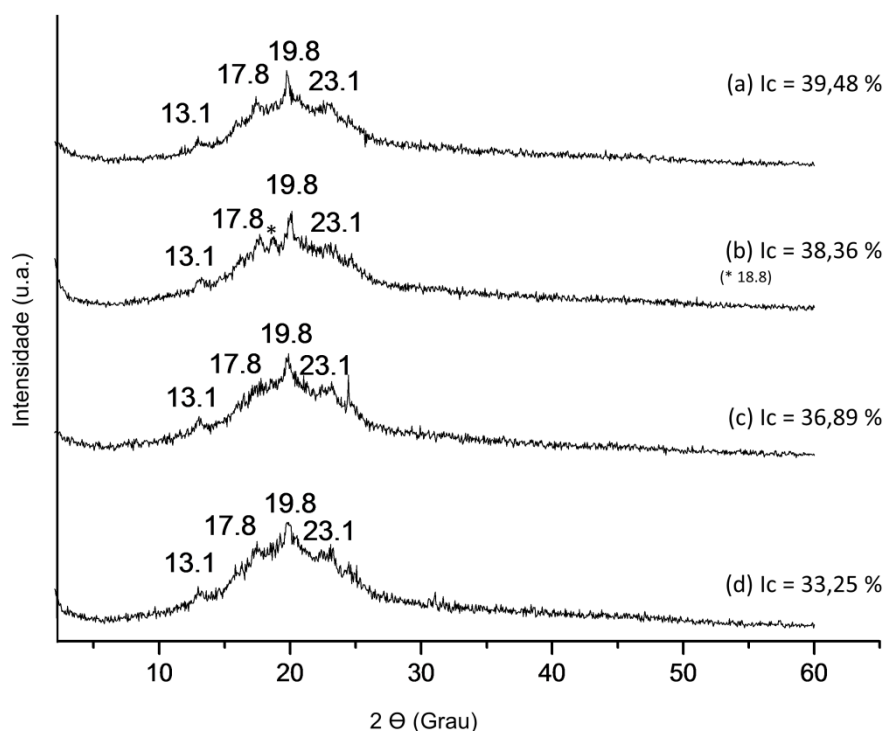
Há de se considerar ainda que, conforme mencionado anteriormente, a possível formação de ligação cruzada entre duas moléculas de itaconoato de amido mediado pelo HFS (Figura 7.4) também responderia pela formação de uma estrutura mais compacta e homogênea. Através das micrografias de fratura é possível observar a formação de uma matriz polimérica mais uniformemente distribuída (Figura 7.5 b.2 e 7.5 d.2), o que responderia pelo aspecto mais liso da superfície do filme AI-HFS.

#### 7.3.3.4 Difração de raio-X (DR-X)

Filmes produzidos por extrusão-sopro têm orientação molecular biaxial (Manrich, 2005) e as forças de tração aplicadas levam à formação de cristais induzida pelo processamento. A cristalinidade do material interfere nas propriedades físicas e químicas do polímero. Portanto, a análise de raios-X foi realizada para verificar possíveis alterações na cristalinidade dos filmes devido à presença de compatibilizante (ácido itacônico) e catalisador (HFS).

As curvas de intensidade de difração de raios-X para as diferentes formulações (C, AI, HFS e AI/HFS) foram similares e estão apresentadas na Figura 7.6.

**Figura 7.6** – Padrão de difração dos filmes produzidos por extrusão: (a) C, (b) AI, (c) HFS e (d) AI-HFS.



Os picos identificados em  $2\theta = 13,1^\circ$  e  $19,8^\circ$  podem ser atribuídos à cristalização do amido induzida pelo processo (OLIVATO et al., 2013), enquanto aqueles em  $2\theta = 17,8^\circ$  e  $23,2^\circ$  estão relacionados com a cristalinidade do PBAT, conforme sugerido por Raquez et al. (2008).

Todas as formulações apresentaram menor índice de cristalinidade se comparadas ao controle. No caso dos filmes AI e AI-HFS, essa redução pode ser, em parte, atribuída à formação de itaconato de amido (monoéster), que dificulta a associação entre as cadeias poliméricas, por impedimento estérico.

Sabaa e Mokhtar (2002) propuseram que a redução do grau de cristalinidade pode ser atribuída ao aumento na distância de interação molecular entre as cadeias de celulose como resultado do enxerto com ácido itacônico, o que conseqüentemente diminui o grau de ligações de hidrogênio entre as cadeias, aumentando assim as regiões amorfas.

O filme AI-HFS apresentou a maior redução no índice de cristalinidade, de 39,5 para 33,3%. Essa redução pode ser atribuída, também, à formação de pontes entre

cadeias de itaconato de amido, mediadas pelo HFS (Figura 7.4), que limitam a mobilidade molecular, dificultando a associação entre as cadeias poliméricas.

Como não é possível definir, ao certo, a conformação das cadeias poliméricas após a formação de tais ligações, essa incerteza justificaria porque o filme com maior valor de opacidade aparente possui o menor valor de índice de cristalinidade. Mesmo que a presença de ligações cruzadas contribua para um melhor empacotamento das cadeias poliméricas, não se sabe ao certo como ocorre esse empacotamento.

O filme AI apresentou um pico em  $2\theta = 18,8^\circ$  (Figura 7.6b), ausente nas demais formulações. O ácido itacônico é um ácido orgânico com grupo vinílico, utilizado na produção de polímeros e copolímeros. Na modificação de  $\beta$ -ciclodextrina com ácido itacônico, para aplicação de novos derivados de algodão na indústria têxtil, Nazi, Malek e Kotek (2012) propõem que, na presença de um iniciador, os grupos vinílicos do ácido itacônico possam sofrer reações de polimerização, via formação de radical livre.

Três questões devem ser consideradas sobre a hipótese da polimerização do ácido itacônico: (1) a concentração de AI empregada no presente trabalho não parece ser suficiente para uma polimerização; (2) a polimerização do AI sugere que na blenda existem três polímeros, e não dois (amido e PBAT), e este polímero de ácido itacônico também poderia responder pelo aumento na resistência à tração dos filmes, e (3) essa polimerização apenas aconteceria na presença de HFS.

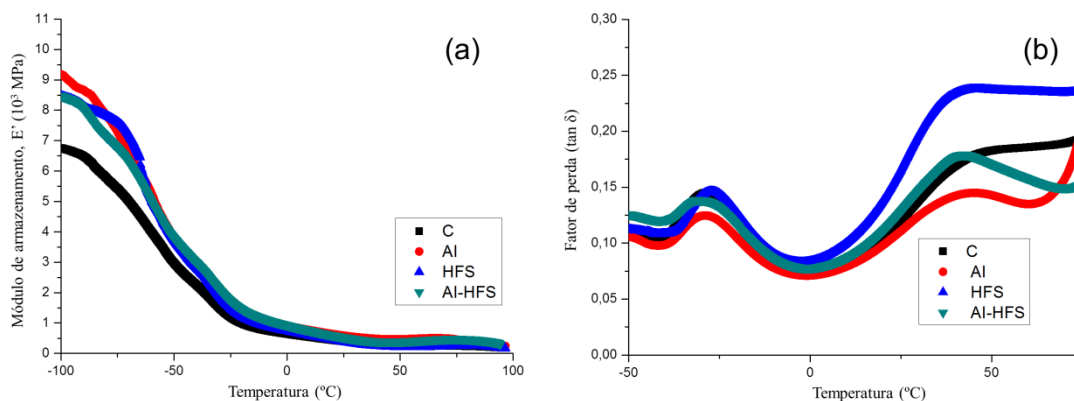
No entanto, na presença de HFS observa-se o desaparecimento do pico  $2\theta = 18,8^\circ$ , sugerindo que o HFS inibe a polimerização do ácido itacônico, enquanto que também é possível observar o maior valor de índice de cristalinidade do filme AI (38,4%) em comparação ao filme AI-HFS (33,3%).

#### 7.3.3.5 Análise Dinâmico Mecânica - DMA

Os experimentos de DMA possibilitam a análise do comportamento viscoelástico dos materiais, em função da temperatura ou da frequência. A partir da análise de DMA, é possível determinar o valor de módulo de armazenamento ( $E'$ ), módulo de perda ( $E''$ ) ou fator de perda ( $\tan\delta$ ).

As curvas de módulo de armazenamento ( $E'$ ) e fator de perda ( $\tan\delta$ ) dos filmes C, AI, HFS e AI-HFS estão apresentadas na Figura 7.7.

**Figura 7.7** – Análise dinâmico-mecânica dos filmes C, AI, HFS e AI-HFS: (a) Módulo de armazenamento ( $E'$ ) e (b) Fator de perda ( $\tan \delta$ ).



Todas as formulações apresentaram maior valor de módulo de armazenamento em relação ao controle (Figura 7.7a). A ação conjunta de AI e HFS parece diminuir o módulo de armazenamento dos filmes, quando comparado aos filmes produzidos somente com AI ou HFS. Dessa forma, é provável que a maior contribuição para o aumento do módulo de armazenamento seja do ácido itacônico, uma vez que o filme AI apresentou maior valor para esta variável, em relação às demais formulações. Um maior valor de módulo de armazenamento está relacionado com a maior capacidade do material em suportar a deformação mecânica durante o aquecimento.

Olivato et al. (2013) ao produzirem por extrusão filmes de amido e PBAT compatibilizados com ácido tartárico, observaram que a adição de compatibilizante resultou em filmes com maior módulo de armazenamento, sugerindo que a adesão interfacial entre as fases poliméricas foi melhorada.

Os picos do fator de perda ( $\tan \delta$ ) normalmente são empregados para indicar as temperaturas de transição vítrea. As curvas de  $\tan \delta$  apresentadas na Figura 7.7b indicam duas relaxações térmicas, característico de blendas imiscíveis.

A primeira transição, próxima a  $-25^{\circ}\text{C}$ , pode ser atribuída à temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) da fase rica em PBAT, e, a segunda, próxima acima temperatura ambiente (aproximadamente  $40^{\circ}\text{C}$ ), corresponde à temperatura de transição vítrea da fase rica em amido termoplástico, conforme também observado por Olivato et al. 2013.

A ação conjunta de AI-HFS nos filmes diminui a  $T_g$  do material. Este comportamento pode estar relacionado com as múltiplas funções do AI: (1) agente

esterificante e compatibilizante, melhorando a interação interfacial entre as fases poliméricas e (2) agente hidrolítico e plastificante, interferindo na dispersão e homogeneização entre os polímeros.

Este comportamento foi também observado por Olivato et al. (2013) em filmes de amido/PBAT produzidos por extrusão empregando ácido tartárico como compatibilizante, que promoveu a redução na Tg.

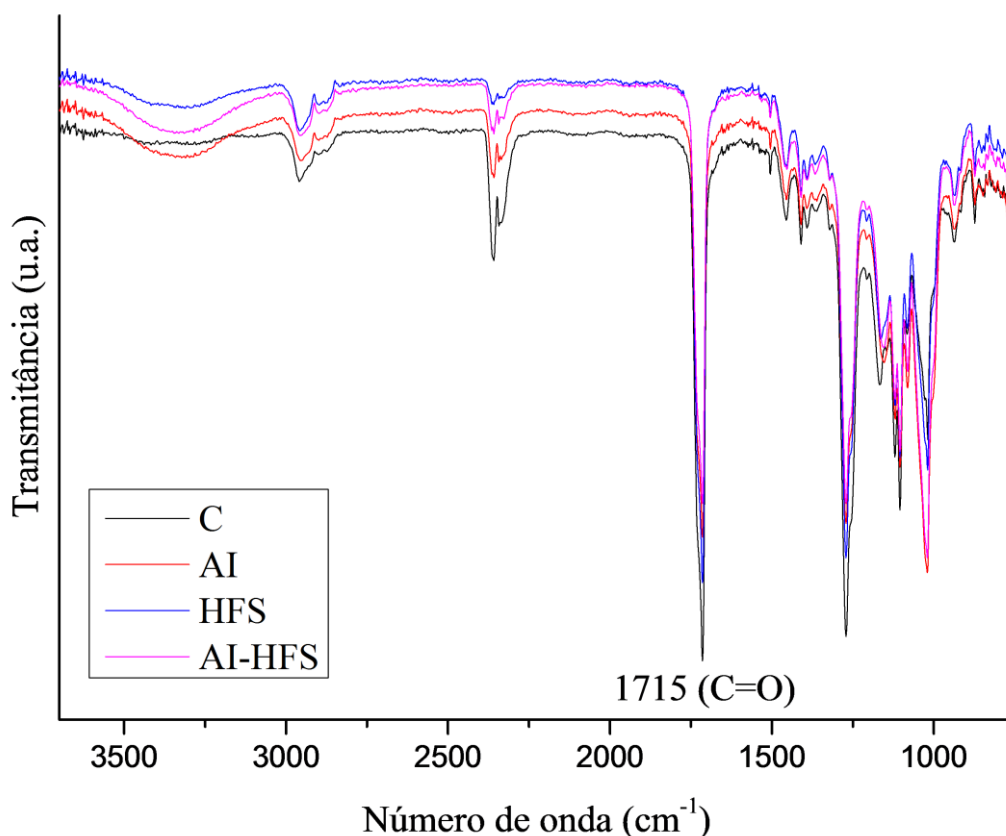
O maior módulo de armazenamento e a redução na Tg, em razão de uma melhor interação interfacial decorrente, entre outros fatores, da ação hidrolítica e plastificante do AI, pode contribuir na justificativa dos valores de propriedades mecânicas e permeabilidade ao vapor de água, que também foram relacionados com a formação de uma estrutura mais homogênea e compacta, observada pelas micrografias dos filmes.

Ao modificar  $\beta$ -ciclodextrina, utilizando ácido itacônico como agente de esterificação e HFS como catalisador, Nazi, Malek e Kotek (2012) observaram que a temperatura de decomposição da  $\beta$ -ciclodextrina e do itaconoato de  $\beta$ -ciclodextrina, foi de 330,22 e 321,88°C, respectivamente. De acordo com os dados termogravimétricos, houve uma redução na estabilidade térmica da  $\beta$ -ciclodextrina após reação com ácido itacônico, o que, segundo os autores, pode estar relacionado com a degradação dos grupos itaconoatos polimerizados.

#### 7.3.3.6 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier com Refletância Total Atenuada (FT-IR-ATR)

Os espectros de FT-IR-ATR dos filmes de amido/PBAT produzidos com e sem compatibilizante (AI) e catalisador (HFS) estão apresentados na Figura 7.8.

A banda de absorção na região de  $1715\text{ cm}^{-1}$  é referente ao estiramento da ligação  $\text{-C=O}$  (grupo carbonílico) conjugado com anel aromático (PAVIA ET AL., 2010).

**Figura 7.8** – Espectros de FT-IR-ATR dos filmes.

Em razão de todas as formulações conterem PBAT (co-poliéster aromático alifático), a identificação de novas ligações éster por FT-IR fica comprometida.

As bandas de absorção na região de número de onda entre  $3400\text{-}3300 \text{ cm}^{-1}$  podem ser relacionadas às interações de hidrogênio entre os grupos hidroxila: amido/glicerol, amido/ácido itacônico e/ou glicerol/ácido itacônico, conforme observado por Garcia (2010) em filmes de amido/PBAT compatibilizados com ácido cítrico.

A redução observada para a intensidade da banda de absorção referente à presença de grupos  $\text{-OH}$ , próximo a  $3500 \text{ cm}^{-1}$ , no filme AI-HFS quando comparado ao filme AI, sugere que na presença do HFS mais grupos hidroxila podem ter reagido para formação de ligações éster.

Tais ligações éster responderiam pelo aumento na compatibilidade entre as fases de amido e PBAT, o que justificaria os resultados de propriedades mecânicas, de barreira e térmicas discutidas anteriormente.

Conforme discutido anteriormente, o AI é um ácido dicarboxílico com presença de grupo metileno (-CH<sub>2</sub>), que quando não encoberto por outras absorções, pode ser identificado pela análise, na região de número de onda de 1465 cm<sup>-1</sup> (PAVIA et al., 2010). Nos espectros dos filmes AI e AI-HFS, nenhuma nova ligação foi detectada, inclusive na região de absorção de grupos metilenos (-CH<sub>2</sub>). Embora a hipótese de polimerização do AI, via grupo vinílico, na presença de HFS, proposta no item 7.4.3.4, seja razoavelmente aceitável, a ausência de bandas de absorção referente a tais grupos não pode ser usada para confirmar tal hipótese, uma vez que tais absorções podem estar encobertas pelas bandas de absorção referentes a vibrações C=C do anel aromático (PBAT), na região de número de onda entre 1600 – 1475 cm<sup>-1</sup>.

## CAPÍTULO 8

**8 ÁCIDO SUCCÍNICO E ANDRIDO SUCCÍNICO NA COMPATIBILIZAÇÃO DE FILMES TUBULARES DE AMIDO E POLIÉSTER: EFEITO DA ADIÇÃO DE CATALISADORES**

## 8.1 INTRODUÇÃO

A compatibilização entre polímeros com polaridades diferentes, como amido – hidrofílico e PBAT (poli(adipato co-tereftalato de butileno)) – hidrofóbico, tem por finalidade melhorar a interação interfacial entre as fases poliméricas a fim de produzir um material com propriedades mais desejáveis.

O princípio do método de compatibilização baseia-se na modificação inicial de um dos polímeros presentes na mistura. Os compatibilizantes com grupos funcionais tais como, ácido carboxílico e anidrido, podem reagir com os grupos hidroxila (-OH) do amido para formar uma mistura com uma morfologia estável, via reações de esterificação que aumentam a compatibilidade com o poliéster (RIVERO; BALSAMO; MÜLLER, 2009; BONA 2007; GARCIA et al., 2011). Para serem eficazes, os compatibilizantes devem estar localizados na interface entre os domínios de fase da mistura imiscível, conforme sugerido por Ren et al. (2009). Entretanto, o grau de compatibilização em um sistema particular depende da reatividade do agente de compatibilização empregado (RIVERO; BALSAMO; MÜLLER, 2009). Os compatibilizantes mais comumente utilizados são ácidos carboxílicos (SHI et al., 2007; NING et al., 2007; SHI et al., 2008; GARCIA et al., 2011; OLIVATO et al., 2012; GARCIA et al., 2014) e anidridos (TITA; PAIVA; FROLLINI, 2002; MA; YU; ZHAO, 2006; THUNWALL et al., 2008; OLIVATO et al., 2012). Compostos pertencentes à função orgânica anidrido (RCOOOCR) são mais reativos que os ácidos carboxílicos (-COOH), e ambos reagem com álcoois (-OH) para formar ésteres (-COOR) através de uma reação de condensação conhecida como esterificação (SOLOMONS; FRYHLE, 2012). Olivato et al. (2012b) produziram filmes de amido de mandioca e PBAT compatibilizados com anidrido maleico e ácido cítrico por extrusão-sopro, e observaram que embora o anidrido maleico seja mais reativo, em condições similares de concentração e produção dos filmes, sua eficiência como agente de ligação cruzada, via

reações de esterificação, foi menor (menores valores de resistência à tração), quando comparado ao ácido cítrico. Na literatura está bem documentando que os compostos ditos compatibilizantes exercem diferentes funções além da compatibilização tais como: hidrólise e plastificação. Além da reatividade, o fator concentração também interfere na ação de tais compostos. Conforme proposto por Shi et al. (2008), e observado por outros autores (GARCIA et al., 2011; OLIVATO et al., 2012a, 2012b), o ácido cítrico, em razão de sua estrutura multicarboxílica pode, dependendo da concentração empregada, atuar como: agente de ligação cruzada e compatibilizante, nestes casos via reações de esterificação, plastificante externo (grupos carboxila formam ligações de hidrogênio com as cadeias de amido) ou plastificantes internos por impedimento estérico de monoésteres enxertados, e agentes hidrolíticos, uma vez que são grupos ácidos.

Conforme comentado nos capítulos anteriores, a modificação de amido via reações de esterificação para compatibilização de blendas com poliéster, parece requerer o emprego de aditivos que exerçam a função de catalisadores ou iniciadores.

Ao produzirem filmes de amido de milho reticulados com ácido cítrico, Reddy e Yang (2010) observaram melhorias nas propriedades mecânicas e térmicas dos filmes, que foram produzidos empregando hipofosfito de sódio (HFS) como catalisador, entretanto, essas melhorias não foram relacionadas com a presença deste reagente.

Jyothi et al. (2005) produziram succinato de amido de mandioca em meio aquoso, empregando anidrido succínico como agente esterificante. Os autores avaliaram o efeito do tempo e do pH, e observaram que os valores máximos de grau de substituição e eficiência da reação foram alcançados empregando 3% de AnS em pH entre 9,0-9,5 por 1 hora.

Moad (2011) propôs que nas reações de esterificação, tendo como agente esterificante substâncias pertencentes ao grupo funcional anidrido, empregando-se um catalisador básico, a proporção agente esterificante:catalisador deve ser estequiométrica.

Neste contexto, é possível que hidróxido de sódio possa atuar como catalisador nas reações de esterificação tendo anidrido succínico como reagente, enquanto que o hipofosfito de sódio exerça a função de catalisador nas reações de esterificação entre terminal carboxílico de ácido succínico e grupos hidroxila (amido).

O objetivo do presente capítulo foi avaliar o efeito da incorporação de hipofosfito de sódio e hidróxido de sódio, como catalisadores, respectivamente, em filmes de amido e PBAT compatibilizados com ácido succínico e anidrido succínico.

## 8.2 MATERIAL E MÉTODOS

### 8.2.1 Material

Para a produção dos filmes foi utilizado amido de mandioca (Indemil, Guaíra, Brasil) e poli (adipato co-tereftalato de butileno) (PBAT - Ecoflex®) (BASF, Ludwigshafen, Alemanha). O plastificante empregado foi o glicerol (Dinâmica, Diadema, Brasil) glicerol ( $C_3H_8O_3$  – 92,09 g mol<sup>-1</sup> - Dinâmica, Brasil). Ácido succínico ( $C_4H_6O_4$  – 118,09 g mol<sup>-1</sup> - Isofar, Duque de Caxias, Brasil) ou anidrido succínico ( $C_4H_4O_3$  – 100,07 g mol<sup>-1</sup> - Vetec, Duque de Caxias, Brasil) como compatibilizantes, e como catalisadores o hidróxido de sódio (NaOH – 39,99 g mol<sup>-1</sup>-Vetec, Duque de Caxias, Brasil) ou hipofosfito de sódio ( $NaH_2PO_2$  – 87,98 g mol<sup>-1</sup> - Synth, Duque de Caxias, Brasil).

### 8.2.2 Métodos

#### 8.2.2.1 Produção dos filmes

Os filmes foram produzidos em duas etapas. Glicerol, compatibilizante, catalisador, PBAT e amido foram misturados manualmente (nesta ordem, conforme indicado no fluxograma da Figura 4.1), e a mistura foi então processada com auxílio de uma extrusora dupla-rosca (BGM-D20, D = 20 mm, L = 34D), com perfil de temperatura de 90-120-120-120-120°C e velocidade de 100 rpm, para produção dos *pellets*. Então, os *pellets* foram novamente processados para produção dos filmes tubulares, em extrusora mono-rosca (BGM-EL25, D = 25 mm, L = 26D), usando perfil de temperatura de 90-120-120-130°C para as quatro primeiras zonas de aquecimento e 130°C na matriz de formação de filmes, com diâmetro de 50 mm, e rotação da rosca de 40 rpm. As condições de processamento foram determinadas em testes preliminares. A pressão no interior do balão foi ajustada para produzir filmes com a menor espessura possível, a fim de se obter um processo estacionário para todas as formulações. A espessura média dos filmes variou de 143,56 a 191,11 μm.

As concentrações de ácido succínico (AcS) e anidrido succínico (AnS) foram estabelecidas em testes preliminares, em que foi avaliado o efeito de duas concentrações (0,75 e 1,50 g 100g<sup>-1</sup>) destes compostos. A formulação que apresentou os melhores resultados de propriedades mecânicas (1,5 g 100 g<sup>-1</sup> para o AnS e 0,75 g 100 g<sup>-1</sup> para o

AcS) foi escolhida para otimização com adição de catalisador. Para o ácido succínico, o catalisador empregado foi o HFS (hipofosfito de sódio), enquanto que para o anidrido succínico, foi utilizado o hidróxido de sódio (NaOH). Duas concentrações de catalisador foram empregadas: (1) 1:1 (quantidade estequiométrica de compatibilizante e catalisador, conforme sugerido por Moad (2012)) e (2) 1:½ (catalisador correspondendo à metade da concentração de compatibilizante, conforme sugerido por Reddy e Yang (2010)). Com base nos resultados apresentados nos Capítulos anteriores, em que os ácidos cítrico e itacônico mostraram efeito plastificante, nas formulações contendo ácido succínico a concentração de ácido adicionada foi subtraída da de glicerol. Já para o anidrido succínico, considerando os resultados de testes preliminares, foram produzidas formulações em que a concentração de glicerol foi mantida constante. Assim, a concentração de plastificante, considerando glicerol e ácido succínico ou somente glicerol, para todas as formulações foi fixada em 12% (m/m), em relação à mistura total. A proporção amido:PBAT foi fixada em 3:2, para todas as formulações, e uma formulação controle (sem compatibilizante e sem catalisador) também foi processada. Como no Capítulo 7 foi observada que a presença de HFS, sem o compatibilizante, não exerceu influência nas propriedades de filmes de amido e PBAT, filmes somente com catalisadores não foram produzidos. As proporções dos componentes em cada formulação estão apresentadas na Tabela 8.1.

**Tabela 8.1** – Concentração dos componentes dos filmes.

Formulação <sup>a</sup>	GLI	Reagentes <sup>b</sup> (g 100g <sup>-1</sup> )			
		AcS	AnS	NaOH	HFS
C	12,00	-	-	-	-
AnS	12,00	-	1,50	-	-
1AnS: 1NaOH	12,00	-	1,50	0,60	-
1AnS: ½NaOH	12,00	-	1,50	0,30	-
AcS	11,25	0,75	-	-	-
1AcS:1 HFS	11,25	0,75	-	-	0,70
1AcS: ½HFS	11,25	0,75	-	-	0,35

**Notas:**

<sup>a</sup>AcS: ácido succínico; AnS: anidrido succínico; HFS: hipofosfito de sódio; NaOH: hidróxido de sódio.

<sup>b</sup>Concentrações de catalisadores em quantidades estequiométricas, porém expressas como g 100g<sup>-1</sup>. Em todas as formulações, a *q.s.p.* completar 100% correspondem à mistura amido:PBAT (3:2).

Os resultados de propriedades mecânicas dos filmes com diferentes concentrações de ácido ou anidrido succínico (0,75 e 1,50 g 100g<sup>-1</sup>), obtidos em testes

preliminares, mostraram que, quanto à resistência à tração, não houve diferenças significativas ( $p \geq 0,05$ ).

Entretanto, o filme com  $0,75 \text{ g } 100 \text{ g}^{-1}$  apresentou maior valor de alongamento na ruptura (341,24 %) quando comparado ao filme com  $1,50 \text{ g } 100 \text{ g}^{-1}$  (258,66 %). Portanto, considerando o ganho significativo no alongamento da ruptura a formulação com  $0,75 \text{ g } 100 \text{ g}^{-1}$  de ácido succínico foi escolhida para adição de HFS. Já para tratamento com NaOH, a formulação contendo  $1,5 \text{ g } 100 \text{ g}^{-1}$  (635,31%) de anidrido foi escolhida, pois apresentou maior valor de alongamento na ruptura se comparada à de  $0,75 \text{ g } 100 \text{ g}^{-1}$  (449,24%).

#### 8.2.2.2 Caracterização dos filmes

Os filmes foram caracterizados quanto ao estiramento transversal, opacidade aparente, propriedades mecânicas (resistência à tração, alongamento na ruptura e módulo de Young), permeabilidade ao vapor de água (PVA), microscopia eletrônica de varredura (MEV), Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier e Refletância Total Atenuada (FT-IR-ATR) e Análise Dinâmico-Mecânica (DMA), conforme detalhado no Capítulo 4.

#### 8.2.3 Análise Estatística

Os resultados foram avaliados empregando o software STATISTICA 7.0 (StatSoft, Inc. Tulsa, OK, USA) para Análise de Variância (ANOVA) e teste de média (Teste Tukey e Teste Duncan) ao nível de 5% de significância.

### 8.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

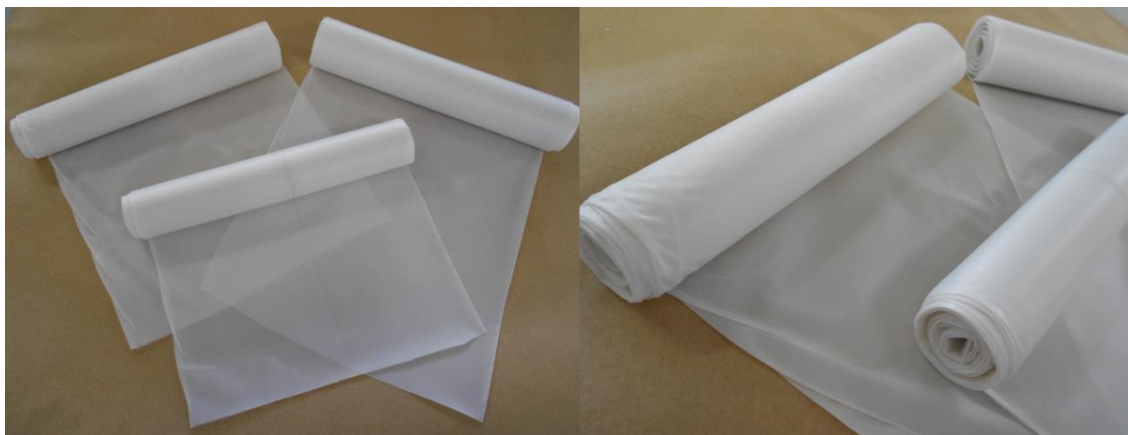
#### 8.3.1 Características Gerais e Opacidade Aparente

De maneira geral, os filmes produzidos no presente trabalho apresentaram boa processabilidade e manuseabilidade, sem aderência ou presença de bolhas.

A estabilidade do processo de extrusão se manteve constante para todos os filmes, a julgar pelos valores de estiramento transversal que variou de 4,6 a 4,7 e não apresentou

diferenças significativas entre as formulações, assim, incluindo o controle, todos os filmes apresentaram o mesmo padrão de aparência, e formulações ao acaso foram selecionadas para a foto apresentada na Figura 8.1.

**Figura 8.1** – Fotos dos filmes.



Conforme observado na Tabela 8.2, a presença de compatibilizante, independente da função orgânica, com ou sem catalisador, formou filmes mais opacos que o filme C (controle). Os filmes Ans e AcS apresentaram valores de opacidade aparente de 0,971 e 1,031 %  $\mu\text{m}^{-1}$ , respectivamente, significativamente maiores comparados ao do filme sem compatibilizante (0,824 %  $\mu\text{m}^{-1}$ ). Em qualquer proporção estequiométrica (1:1 ou 1:½), a adição de NaOH provocou uma redução nos valores de opacidade aparente, quando comparado aos filmes produzidos apenas com compatibilizante (AnS). Já para os filmes compatibilizados com AcS, a presença de HFS contribuiu para a formação de filmes significativamente mais opacos.

De maneira resumida, conforme mencionado nos capítulos anteriores e considerando as informações de Ghanbarzadeh, Almasi e Entezami (2011) e Da-Roz et al. (2011), o efeito hidrolítico do ácido succínico pode contribuir para formação de estruturas mais lineares, com padrão de orientação molecular, originando estruturas mais compactas que justificariam os maiores valores de opacidade aparente observados para os filmes com AcS (com ou sem HFS).

Entretanto, além do efeito hidrolítico, a ação plastificante do ácido succínico possivelmente contribuiu para os maiores valores de opacidade aparente observados para estes filmes em relação ao filme C, o mesmo podendo ser estendido para o anidrido convertido em ácido. O efeito plastificante de ácidos carboxílicos em filmes de amido,

também foi observado por outros autores (SHI et al., 2008; GARCIA et al., 2011; OLIVATO et al., 2012a, OLIVATO et al., 2013), e foi explorado nos capítulos anteriores.

Há de se considerar ainda que parte do anidrido succínico, dadas as condições de temperatura e pressão fornecidas pelo processo de extrusão, pode ser convertida em ácido succínico e, como tal, contribuiria, em razão do efeito hidrolítico, para um aumento na opacidade dos filmes. Tal hipótese foi sugerida por Tita, Paiva e Frollini (2002) e será discutida, com mais detalhes, nas propriedades mecânicas.

**Tabela 8.2** – Opacidade aparente e propriedades mecânicas dos filmes.

Formulação	Y (% $\mu\text{m}^{-1}$ )	$\sigma$ (MPa)	$\varepsilon$ (%)	E <sub>0</sub> (MPa)
C	0,82 ± 0,03 <sup>e</sup>	4,67 ± 0,34 <sup>b,c</sup>	165,86 ± 27,81 <sup>c</sup>	43,33 ± 6,79 <sup>a</sup>
AnS	0,97 ± 0,02 <sup>c</sup>	5,47 ± 0,36 <sup>a</sup>	825,60 ± 79,69 <sup>a</sup>	27,06 ± 2,39 <sup>b</sup>
1AnS: 1NaOH	0,86 ± 0,01 <sup>d,e</sup>	4,59 ± 0,13 <sup>b</sup>	637,50 ± 107,68 <sup>b</sup>	23,69 ± 1,88 <sup>b,c</sup>
1AnS: ½NaOH	0,92 ± 0,02 <sup>c,d</sup>	4,53 ± 0,31 <sup>b</sup>	675,16 ± 102,71 <sup>b</sup>	21,85 ± 2,02 <sup>c</sup>
AcS	1,03 ± 0,01 <sup>b</sup>	5,12 ± 0,44 <sup>a,c</sup>	678,40 ± 93,17 <sup>b</sup>	23,11 ± 1,89 <sup>b,c</sup>
1AcS: 1HFS	1,21 ± 0,06 <sup>a</sup>	5,11 ± 0,26 <sup>a,c</sup>	690,87 ± 40,16 <sup>b</sup>	21,24 ± 4,17 <sup>c</sup>
1AcS: ½HFS	1,18 ± 0,01 <sup>a</sup>	5,50 ± 0,42 <sup>a</sup>	696,12 ± 40,75 <sup>b</sup>	24,20 ± 1,15 <sup>b,c</sup>

**Notas:**

Y: opacidade aparente;  $\sigma$ : resistência à tração;  $\varepsilon$ : alongamento na ruptura e E<sub>0</sub>: módulo de Young.

Resultados expressos em (média ± desvio padrão).

<sup>a,b,c</sup> Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas pelo Teste Tukey ( $p \leq 0,05$ ) para propriedades mecânicas e Teste Duncan's ( $p \leq 0,05$ ) para opacidade aparente.

### 8.3.2 Propriedades Mecânicas

Olivato et al. (2012b) produziram filmes de amido de mandioca e PBAT compatibilizados com anidrido maleico e ácido cítrico, por extrusão, e concluíram que embora o anidrido maleico seja mais reativo, em condições similares de concentração e produção dos filmes, sua eficiência como agente de ligação cruzada foi menor (menores valores de resistência à tração) quando comparado ao ácido cítrico.

No presente trabalho, conforme observado na Tabela 8.2 o filme compatibilizado com anidrido succínico apresentou maior resistência à tração (5,47 MPa) se comparado ao filme controle (4,67 MPa) e similar ao compatibilizado com ácido succínico (5,12 MPa), o que implicaria na hipótese de que as características finais do material não dependem apenas da reatividade da função orgânica principal (ácido carboxílico ou anidrido), mas da estrutura do compatibilizante como um todo, visto que o anidrido maleico difere do anidrido succínico pela presença de uma insaturação (carbonila conjugada com dupla ligação C-C).

Tita, Paiva e Frollini (2002) modificaram fibras para preparar matrizes termofixas utilizando bagaço de cana-de-açúcar e anidrido succínico. Os autores sugeriram que durante a modificação da fibra, em condições de alta temperatura, ocorre a abertura do anel do anidrido succínico, com formação de um grupo (-COOH).

Embora um ácido dicarboxílico saturado, como o ácido succínico, teoricamente não possa fazer ligações cruzadas, nem mesmo na presença de HFS, esta hipótese não pode ser descartada, uma vez que o ácido succínico possui dois sítios de reatividade (-COOH) capazes de interagir com as hidroxilas do amido por meio de reações de esterificação, tais ligações poderiam responder pelo aumento na resistência à tração e redução na capacidade de alongamento dos filmes.

Além disso, o enxerto de grupos ésteres, originando o succinato de amido (Figura 8.2), responsáveis pelo aumento na compatibilidade entre as fases poliméricas de amido e PBAT, também contribui para a formação de filmes mais resistentes.

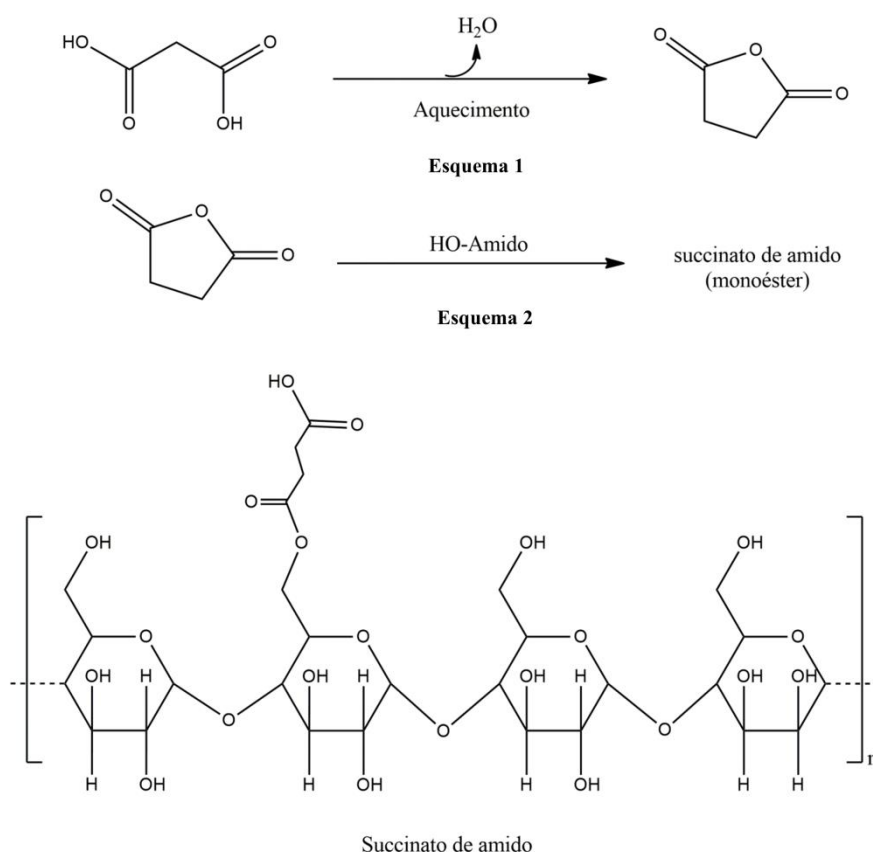
Os grupos carboxílicos livres ou enxertados nas cadeias de amido podem atuar como plastificante externo ou interno, o que responderia pelo aumento do alongamento na ruptura observado para os filmes com adição de compatibilizante, independente da função orgânica. Shi et al., (2008), Garcia et al. (2011), Olivato et al. (2012a,b) e Olivato et al. (2013), também observaram a ação plastificante de ácidos carboxílicos em filmes de amido, conforme discutido nos capítulos anteriores.

Conforme observado na Tabela 8.2, a adição de hidróxido de sódio (NaOH), em qualquer proporção estequiométrica, provocou a redução dos valores de resistência à tração de 5,47 MPa, no filme sem catalisador, para 4,59 - 4,53 MPa, nos filmes com maior e menor proporção de catalisador, respectivamente.

Em Bruce (2006), está descrito que a hidrólise de ésteres pode ser catalisada pela presença de íons hidróxidos, originando novos ésteres (reações de transesterificação). Possivelmente, mais do que atuar como catalisador das reações de esterificação, o NaOH pode ter promovido a hidrólise do PBAT e/ou do próprio succinato de amido, o que justificaria, tanto a redução nos valores de resistência à tração, quanto os de alongamento na ruptura.

Em relação ao controle, o aumento nos valores de resistência à tração e alongamento na ruptura dos filmes compatibilizados com AcS, com ou sem HFS, pode ser atribuído principalmente às múltiplas funções do ácido, uma vez que a incorporação de HFS não provocou nenhum efeito adicional, diferente do observado para os filmes discutidos nos capítulos 5, 6 (ácido cítrico) e 7 (ácido itacônico).

**Figura 8.2** – Representação esquemática do succinato de amido.



Nos capítulos anteriores, detalhamos a proposta do mecanismo de dupla desidratação de ácidos policarboxílicos, conforme sugerido por outros autores como Wing (1996), Garcia et al. (2011) e Olivato et al. (2012a,b).

Assim como o ácido itacônico (Capítulo 7), o ácido succínico é um ácido dicarboxílico e, portanto, não é capaz de formar o segundo anidrido cíclico com anel de cinco membros, conforme sugerido inicialmente por Wing (1996) para o ácido cítrico. Desta forma, o ácido succínico não formaria ligações cruzadas via reações de esterificação, sugerindo a necessidade de combinação com um ativador/catalisador, como o HFS, para tornar possíveis essas ligações.

Entretanto, esse mecanismo proposto por Yang et al. (2010) e aplicado para a reação entre o ácido itacônico e o HFS (Capítulo 7), parece não ser ideal para interpretar a ação do ácido succínico no presente trabalho. A ausência de uma insaturação, uma vez que o ácido succínico é dicarboxílico saturado, impossibilita reação de adição eletrofílica, em que o HFS atua como doador de eletrófilo. Assim, nem mesmo por intermédio do HFS, o ácido succínico seria capaz de formar ligações cruzadas, uma vez que não possui estrutura condizente para tal.

Desta forma, o ácido succínico formaria apenas ligações monoéster, originando o succinato de amido com grupo carboxílico livre (-COOH), que atuaria como plastificante interno (Shi et al., 2008), o que explicaria os maiores valores de alongamento na ruptura observados para os filmes com AcS.

A presença de compatibilizante e/ou catalisador provocou uma redução significativa nos valores de Módulo de Young ( $E_0$  – Tabela 8.2) se comparado ao do filme C (controle). Essa redução na rigidez do material pode estar relacionada com o grande aumento do alongamento na ruptura provocado principalmente pela presença de compatibilizante (AnS ou AcS). Entretanto, esta redução não era esperada considerando que, de maneira geral, materiais em que ocorre maior compatibilidade apresentam um aumento proporcional na resistência, resultando em maior Módulo de Young.

De maneira análoga ao observado na resistência à tração, a presença de NaOH, qualquer que seja a proporção estequiométrica, reduziu o Módulo de Young dos filmes compatibilizados com AnS. Além disso, o filme AnS (27,06 MPa) apresentou Módulo de Young menor que o observado para o filme controle (43,33 MPa), entretanto similar e não significativamente diferente ao observado para o filme compatibilizado com AcS (23,11 MPa).

Há duas informações importantes que devem ser contextualizadas acerca das implicações observadas nas propriedades mecânicas destes filmes: (1) a concentração de anidrido foi maior ( $1,5 \text{ g } 100\text{g}^{-1}$ ) que a de ácido succínico ( $0,75 \text{ g } 100\text{g}^{-1}$ ), fazendo com que a disponibilidade de grupos reativos seja maior, e (2) os filmes compatibilizados com AcS tiveram a concentração de glicerol diminuída, assim, a dispersão das fases poliméricas pode ter sido, em parte, comprometida.

Ma, Yu e Zhao (2006) produziram compósitos de PPC e amido de milho, sem e com AnS. As formulações de PPC:amido (70:30) e PPC:amido:AnS (70:30:1) processadas com auxílio de extrusora mono rosca apresentaram um aumento na resistência à tração, de 11 para 14 MPa e no alongamento na ruptura de 80 para 160%, respectivamente. O módulo de Young foi maior para o compósito PPC:amido:AnS (1400 MPa) se comparado ao compósito PPC:amido (1000 MPa). Os autores atribuíram as melhorias nas propriedades mecânicas a melhor interação entre PPC e amido provocada pela presença do AnS. Nos compósitos de PPC: amido (50:50), o aumento na resistência à tração de 10 para 15MPa e no alongamento na ruptura de 30 para 50% foram atribuídos à melhor adesão interfacial provocada pelo aumento da compatibilidade quando na presença de AnS.

Ao produzirem filmes de amido e PBAT por extrusão, empregando ácido cítrico e anidrido maleico como compatibilizantes, em um planejamento de misturas, Olivato et al. (2012b) observaram que a adição de 0,75 e 1,5% (m/m) de anidrido maleico provocou um aumento na resistência à tração de 4,321 para 5,268 e 6,575 MPa, respectivamente, enquanto o filme com as mesmas concentrações de ácido cítrico apresentou valores de resistência à tração de 5,599 (0,75%) e 5,512 (1,5%). Entretanto, dadas condições de concentração e processo, bem como os resultados observados para as demais propriedades dos filmes produzidos, os autores consideraram que o ácido cítrico foi ainda mais eficiente quanto a função de agente de ligação cruzada quando comparado ao anidrido maleico.

Para avaliar o efeito global da reatividade de diferentes funções orgânicas em filmes de amido e PBAT é preciso considerar as demais propriedades que são apresentadas na sequência.

### 8.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

O filme C (sem compatibilizante) apresentou grânulos de amido intactos em sua estrutura, conforme pode ser observado na micrografia da Figura 8.3a. De maneira geral, os filmes com compatibilizantes (com ou sem catalisador) apresentaram fraturas com superfície compacta e homogênea, sem a presença de grânulos de amido intactos ou “*donuts*”, conforme observado por Garcia et al. (2011).

Os filmes AnS e 1AnS:½NaOH, Figuras 8.3b e 8.3d, apresentaram estruturas esbranquiçada na região de fratura, que possivelmente podem ser atribuídas a resíduos do nitrogênio líquido. O filme 1AnS:1NaOH (Figura 8.3c) apresentou superfície mais homogênea, se comparada à dos demais filmes com AnS. Pequenos poros podem ser observados no filme 1AnS:½NaOH (Figura 8.3d), enquanto o filme 1AnS:1NaOH apresentou rachaduras sutis (Figura 8.3c).

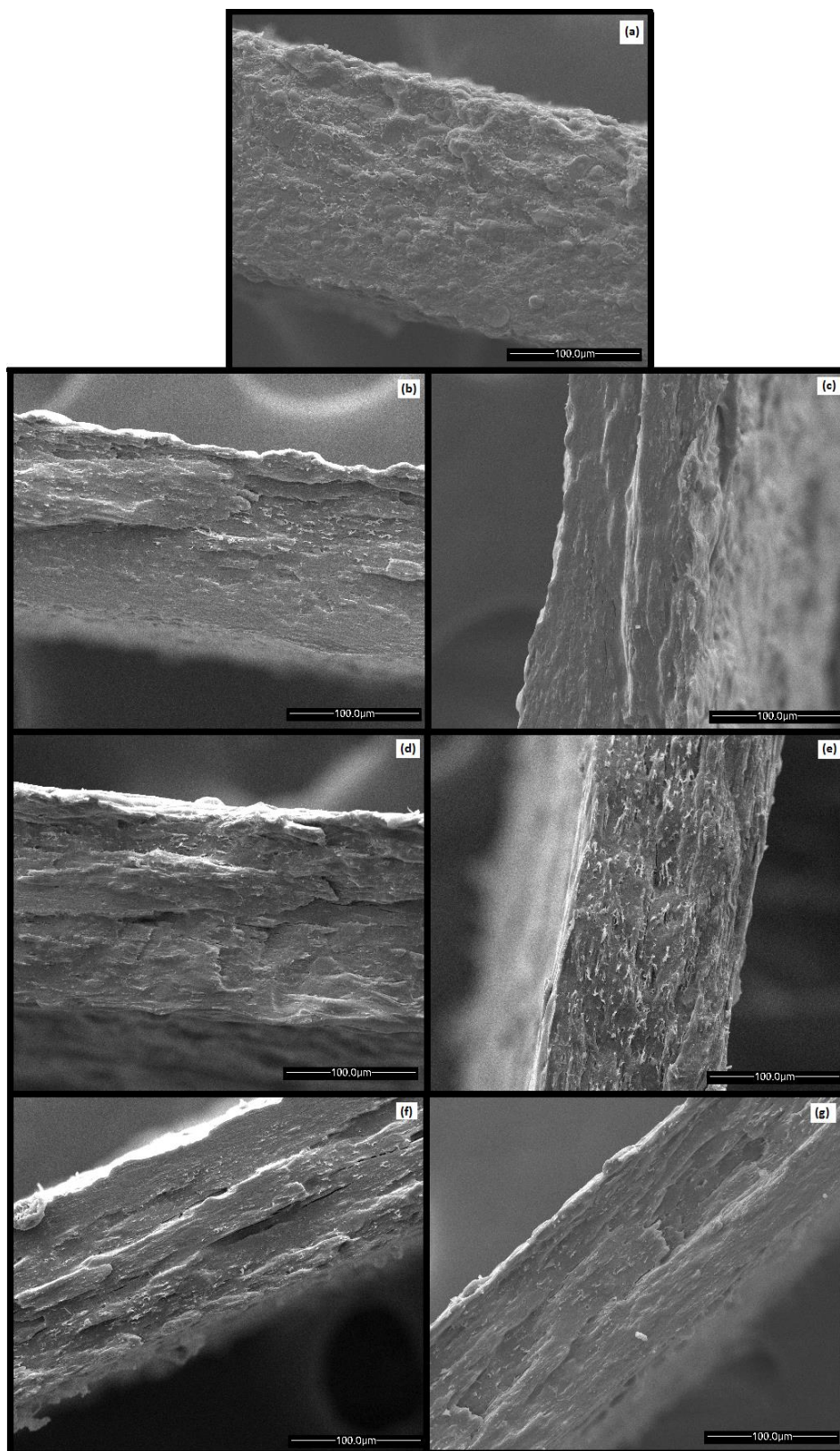
As estruturas esbranquiçadas também estão presentes no filme AcS (Figura 8.3e), porém os filmes compatibilizados com AcS na presença de HFS não apresentaram tais estruturas.

O filme 1AcS: ½HFS (Figura 8.3g) apresentou pequenos poros e, embora o filme 1AcS:1HFS (Figura 8.3f) tenha apresentado pequenas rachaduras, sua estrutura foi mais compacta, se comparada à dos filmes AcS (Figura 8.3e) e 1AcS:½HFS (Figura 8.3g).

Nos compósitos de PPC:amido:AnS, produzidos por Ma, Yu e Zhao (2006), a separação de fases característica de baixa compatibilidade polimérica, não foi observada e a adesão interfacial foi atribuída a interações químicas e físicas entre amido e PPC que, em razão do aumento da compatibilidade, diminui a tensão interfacial, respondendo por melhorias nas propriedades mecânicas.

Quando AnS (1% m/m) foi adicionado às blendas de PPC: ATp (25:75) no trabalho de Ma et al. (2008), estas mesmas interações químicas e físicas entre as cadeias poliméricas, sugeridas por Ma, Yu e Zhao (2006) foram responsáveis pela melhor adesão interfacial observada.

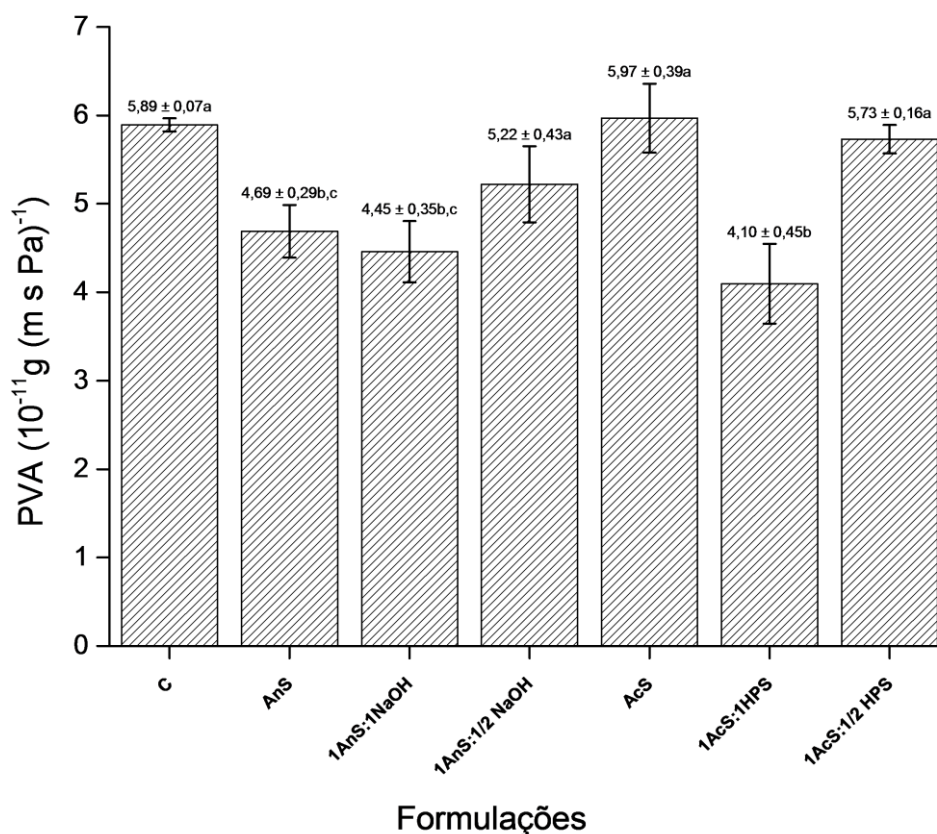
**Figura 8.3** – Micrografias de fratura (800 x) dos filmes produzidos por extrusão: (a) C, (b) AnS, (c) 1AnS:1NaOH, (d) 1AnS:½NaOH, (e) AcS, (f) 1AcS:1HFS e (g) 1AcS:½HFS.



### 8.3.4 Permeabilidade ao Vapor de Água - PVA

Conforme observado na Figura 8.4, entre os filmes produzidos com anidrido succínico, apenas as formulações AnS e 1AnS:1NaOH apresentaram permeabilidade ao vapor de água significativamente ( $p \leq 0,05$ ) menores que a do filme C ( $p \leq 0,05$ ). O enxerto de grupos ésteres nas cadeias de amido promove a substituição de grupos hidrofílicos (-OH) por grupos hidrofóbicos (-COOR), e, associado à redução do caráter hidrofílico, a formação de ligações éster responde pelo aumento na compatibilidade entre as fases de amido e PBAT, o que contribuiria não somente para a redução nos valores de permeabilidade ao vapor de água, como também explicaria os maiores valores de propriedades mecânicas (resistência à tração e alongamento na ruptura) observados para o filme AnS. O maior valor de permeabilidade ao vapor de água observado para o filme 1AnS:  $\frac{1}{2}$ NaOH pode ser em parte atribuído a presença de pequenos poros observados na microestrutura da Figura 8.3d.

Para os filmes com ácido succínico, apenas a formulação 1AcS: 1HFS formou filmes com resistência à umidade significativamente ( $p \leq 0,05$ ) maior quando comparado ao filme C (Figura 8.4). Nos filmes com HFS, o excesso de compatibilizante com caráter essencialmente hidrofílico em razão da presença dos grupos carboxilas poderia justificar, em conjunto com a presença de pequenos poros na microestrutura observada na Figura 8.3f, o maior valor de permeabilidade ao vapor de água observado para o filme 1AcS:  $\frac{1}{2}$ HFS em comparação com o filme 1AcS:1HFS.

**Figura 8.4** – Permeabilidade ao vapor de água dos filmes.**Notas:**

<sup>a,b,c</sup> Letras diferentes indicam diferenças significativas ao nível de 5% de significância de acordo com o Teste Duncan ( $p \leq 0,05$ ).

Desconsiderando a presença de catalisador (NaOH ou HFS), o anidrido succínico apresentou menor permeabilidade ao vapor de água que o ácido succínico, no entanto, conforme mencionado anteriormente, a quantidade disponível de agente esterificante é maior no filme AnS (1,5 g 100g<sup>-1</sup>) que no filme AcS (0,75 g 100g<sup>-1</sup>), assim o número de hidroxilas (hidrofílicas) substituídas por grupos éster (menos hidrofílicas) é maior, e conseqüentemente o material final possui caráter menos hidrofílico.

Além disso, a possível ação do ácido succínico como plastificante pode responder por um aumento na mobilidade molecular facilitando a difusão das moléculas de água pela matriz do filme, conforme sugerido por Olivato et al. (2012a), resultando em valor de permeabilidade ao vapor de água significativamente superior para o filme AcS em comparação com o AnS.

### 8.3.5 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier e Refletância Total Atenuada (FT-IR-ATR)

Conforme mencionado nos capítulos anteriores (5 e 7), as reações de esterificação entre compatibilizante, neste caso anidrido ou ácido succínico, com um dos componentes presentes nas blendas, glicerol ou amido, não pode ser confirmada por meio dos espectros de FT-IR, pois nenhuma nova banda de absorção ou deslocamento de frequência de bandas, além daquelas já conhecidas, foi observada (Figura 8.5).

A banda de absorção na região de  $1715\text{ cm}^{-1}$  ocorre como resultado do estiramento da ligação C=O de grupos éster conjugados com anéis aromáticos (PAVIA et al., 2010), presentes no PBAT e, portanto, está presente em todos os espectros. Ainda que novas ligações éster tenham ocorrido, pelo fato de ser possível a formação de succinatos de amido ou de glicerol, as bandas referentes à ligação C=O podem estar sobrepostas à da ligação C=O do PBAT.

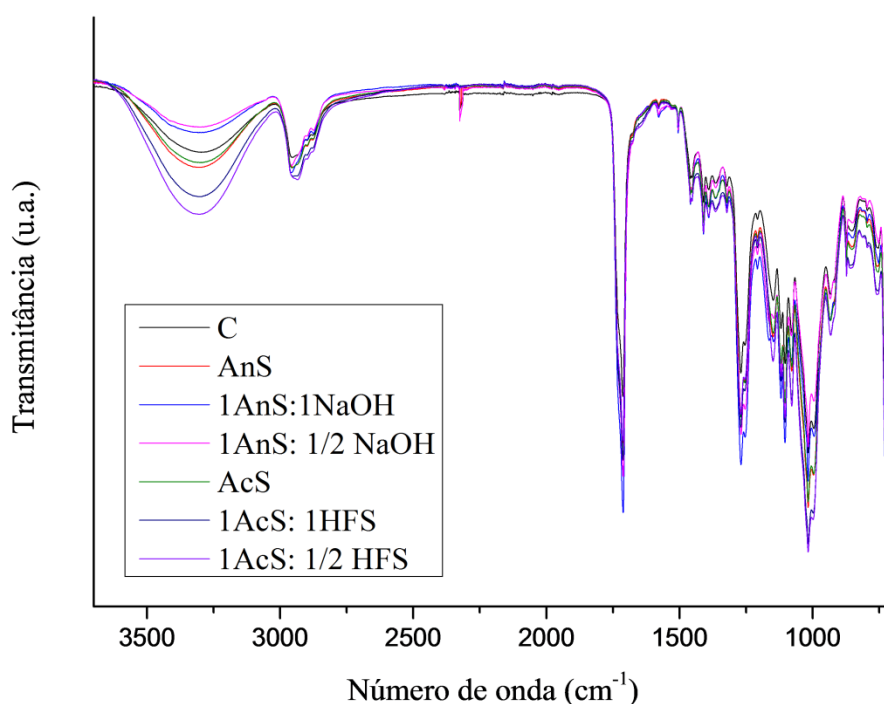
A presença de anidrido succínico (sem NaOH) e de ácido succínico (com ou sem HFS) provocou um aumento na quantidade de grupos (-OH), conforme observado pela intensidade nas bandas de absorção na região de número de onda entre  $3100$  e  $3600\text{ cm}^{-1}$ . Este resultado está coerente com esperado uma vez que o ácido carboxílico adicionado ou obtido a partir da abertura do anel do anidrido possui grupos carboxilas que podem contribuir para a soma total de grupos (-OH).

O estiramento da ligação -C=O de anidridos sempre tem duas bandas com intensidade relativa variável em  $1830-1800\text{ cm}^{-1}$  e  $1775-1740\text{ cm}^{-1}$ . Anidridos simples com anéis de cinco membros têm bandas próximas de  $1860$  e  $1780\text{ cm}^{-1}$  (PAVIA et al., 2010). Essas bandas de absorção não puderam ser observadas nos espectros de infravermelho dos filmes contendo AnS, sobretudo em razão da sobreposição da banda de éster na região de  $1715\text{ cm}^{-1}$ . No entanto, a proposta de abertura do anel com formação do ácido succínico, sugerida por Tita, Paiva e Frollini (2002), não pode ser descartada, e poderia explicar, em conjunto com a formação de ligações éster, o porquê da ausência de bandas de absorção características de anidridos para estes filmes.

No filme AnS, tanto o número de grupos (-OH) quanto de ligações (-C=O) parecem aumentaram se comparado ao filme C (maior intensidade da banda de absorção). Com base nos resultados apresentados anteriormente, não é possível afirmar que houve a formação de ligações cruzadas, porém, considerando a concentração de anidrido utilizado, é aceitável pressupor que parte do anidrido reagiu com os

componentes da blenda (majoritariamente com amido) formando monoésteres (succinato de amido – Figura 8.2) responsáveis pelo aumento da compatibilidade entre as fases poliméricas, o que explicaria os resultados de resistência à tração e permeabilidade ao vapor de água. Em contrapartida, o excesso de anidrido pode ter permanecido livre na forma de ácido e atuando como plastificante e agente hidrolítico contribuiu para o alongamento na ruptura e a formação de uma microestrutura mais compacta e homogênea.

**Figura 8.5** – Espectros de FT-IR-ATR dos filmes.



Ma, Yu e Zhao (2006) também não observaram formação de novas bandas de absorção, referentes a novas ligações, tampouco a presença de bandas de absorção características de anidrido, de forma similar ao presente trabalho. Entretanto, o deslocamento da banda de absorção referente ao estiramento da ligação C=O de 1747,5 para 1739,5  $\text{cm}^{-1}$ , dos compósitos PPC:amido e PPC:amido:AnS, respectivamente, foi atribuído, pelos autores, à interação entre PPC e amido modificado com AnS.

### 8.3.6 Análise Dinâmico-Mecânica - DMA

Como os filmes com diferentes proporções de catalisadores (NaOH ou HFS) não indicaram diferenças significativas nos valores de propriedades mecânicas, a análise dinâmico mecânica foi realizada apenas com as formulações 1:½(compatibilizante: catalisador).

A Figura 8.6 apresenta a análise dinâmico mecânica dos filmes de amido/PBAT com ou sem compatibilizante e catalisador. O filme AnS apresentou maior módulo de armazenamento quando comparado ao dos filmes C, 1AnS: NaOH e AcS. Este maior módulo de armazenamento ( $E'$ ) pode ser atribuído ao aumento da compatibilidade entre as fases de amido e PBAT provocado pela presença de anidrido succínico, provavelmente devido ao enxerto de grupos ésteres nas cadeias de amido. Conforme comentado anteriormente, em conjunto com a formação de uma estrutura mais compacta observada por microscopia de varredura, este aumento na compatibilidade (maior  $E'$ ) possivelmente contribuiu para a redução significativa dos valores de permeabilidade ao vapor de água do filme AnS quando comparado aos filmes C, AnS: NaOH e AcS .

Por outro lado, a inclusão do catalisador em AnS:NaOH, anulou o efeito do AnS em relação ao módulo de armazenamento, possivelmente em razão da ação hidrolítica sobre as cadeias poliméricas de amido e/ou PBAT.

A presença de AcS, com e sem HFS, provocou um aumento no módulo de armazenamento dos filmes, quando comparado ao filme C (Figura 8.6a).

Entre as formulações avaliadas pelo DMA, a ação conjunta de HFS e AcS produziu filmes com maior módulo de armazenamento (maior  $E'$ ) quando comparado ao controle e aos demais filmes (AnS e AnS:NaOH). Ainda que o ácido succínico não seja policarboxílico insaturado, a possibilidade de formação de ligações cruzadas via HFS não pode ser totalmente desconsiderada, embora o enxerto de grupos éster nas cadeias de amido pareça ser o maior responsável pelo aumento na compatibilidade entre as fases poliméricas e o maior módulo de armazenamento observado para o filme AcS: HFS.

Os picos do fator de perda ( $\tan \delta$ ) normalmente são empregados para indicar as temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ). As curvas de  $\tan \delta$  apresentadas na Figura 8.6b indicam duas relaxações térmicas, característico de blendas imiscíveis.

Para este tipo de material, conforme observado também por Olivato et al. (2013), a primeira transição, próxima a  $-25^{\circ}\text{C}$ , pode ser atribuída à Tg da fase rica em PBAT e, a segunda, acima da temperatura ambiente (aproximadamente  $40^{\circ}\text{C}$ ), à Tg da fase rica em amido termoplástico.

Tanto o filme AcS quanto o filme AcS:HFS apresentaram menores Tg (Figura 8.6b) quando comparado ao filme C. Conforme mencionado anteriormente, esta redução na Tg sugere uma ação plastificante para o ácido succínico, o que contribuiria para justificar os maiores valores de alongamento na ruptura dos filmes compatibilizados com AcS, em relação ao controle.

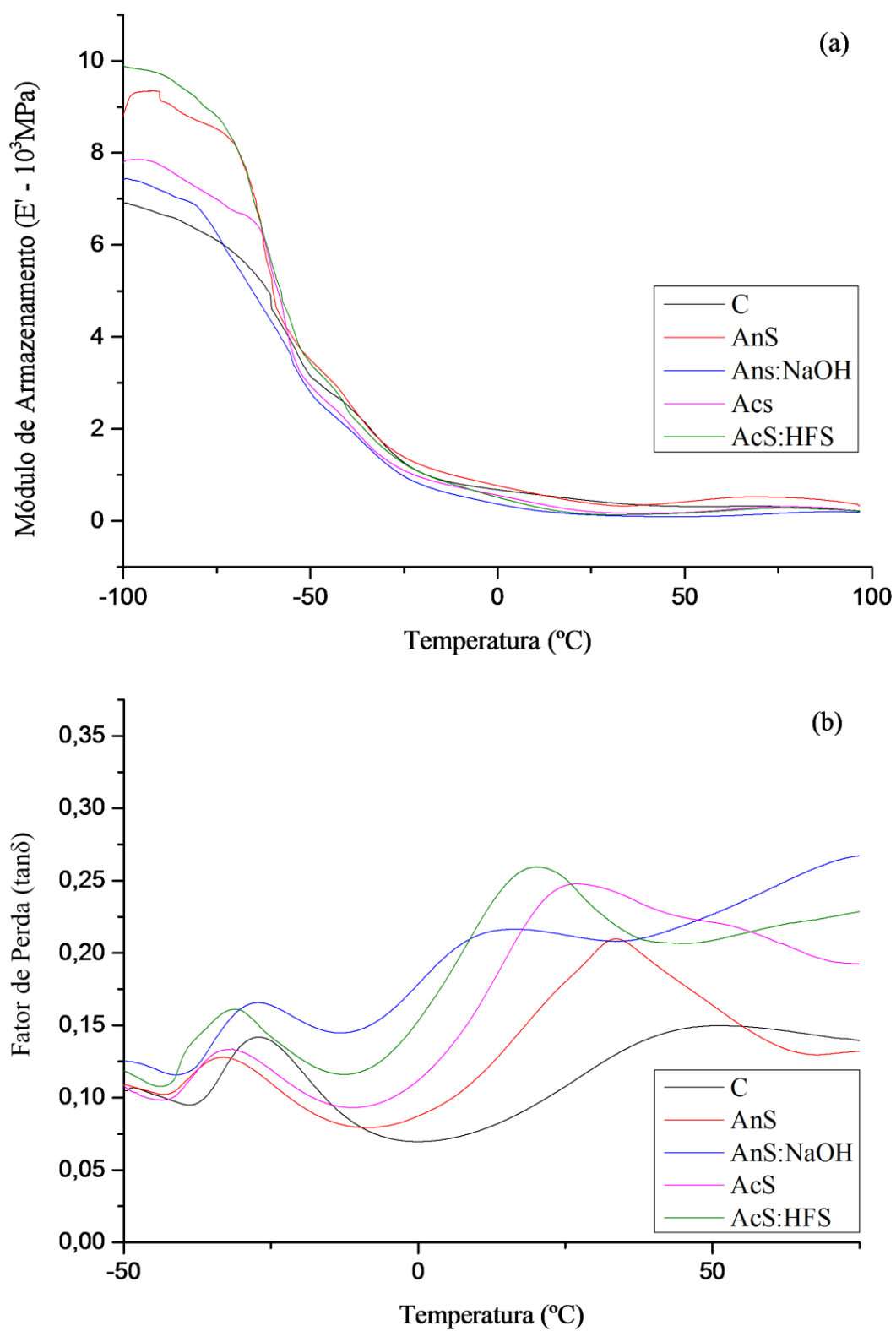
Conforme observado na Figura 8.6b, a presença de anidrido succínico sem NaOH (filme AnS) diminuiu ligeiramente a Tg do material, possivelmente em razão do efeito hidrolítico e plastificante externo ou interno (succinato de amido) do ácido succínico formado a partir da abertura do anel do anidrido. Tais suposições também justificariam os resultados anteriormente mencionados de propriedades mecânicas, de barreira e morfológicos.

Estes resultados estão de acordo com os observados por Ma et al. (2008). A Tg da fase rica em ATp, observada por estes autores, foi de  $50$  e  $45^{\circ}\text{C}$  para os compósitos PPC:amido(50:50) e PPC:amido:AnS (50:50:1), respectivamente.

A presença de NaOH parece ter contribuído para a succilação do amido (maior substituição). O impedimento estérico provocado pelos grupos éster enxertados impediu a aproximação entre as cadeias poliméricas de amido-PBAT reduzindo assim os valores de resistência à tração e a Tg dos filmes compatibilizados com AnS.

Quando a concentração de NaOH nos filmes compatibilizados com AnS foi reduzida à metade, não provocou efeito na resistência à tração, enquanto provocou um aumento nos valores de PVA dos filmes (Figura 8.4), sugerindo que menos grupos hidroxila foram substituídos por grupos éster que são levemente mais hidrofóbicos (menos sítios para formação de ligações de hidrogênio com a água).

**Figura 8.6** – Análise dinâmico-mecânica dos filmes C, Ans, AnS:NaOH, AcS e AcS:HFS: (a) Módulo de armazenamento ( $E'$ ) e (b) Fator de perda ( $\tan \delta$ ).



## CAPÍTULO 9

### **9 FILMES DE AMIDO/PBAT PRODUZIDOS POR EXTRUSÃO-SOPRO: AÇÃO COMPATIBILIZANTE DA SERICINA**

#### 9.1 INTRODUÇÃO

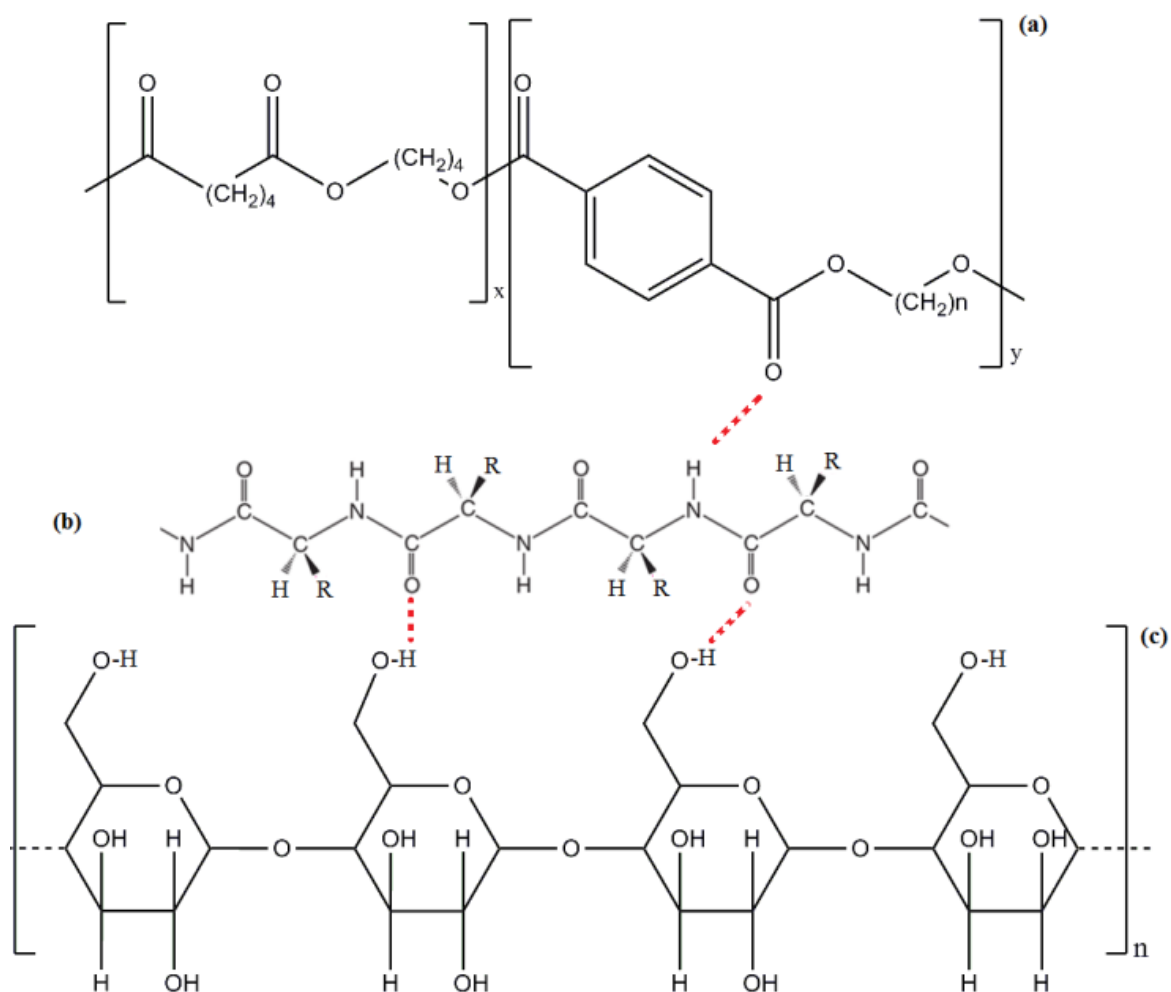
Conforme descrito no item 3.4 do Capítulo 3, os compatibilizantes empregados na produção de filmes para fins alimentícios devem apresentar uma estrutura multifuncional a fim de reagir com no mínimo um dos polímeros presentes na blenda melhorando a interação interfacial entre fases poliméricas de polaridades diferentes (amido hidrofílico, PBAT essencialmente hidrofóbico). Normalmente, moléculas pequenas de compostos orgânicos, como no caso do presente trabalho (AC, AI, AcS e AnS), são empregadas no intuito de reagirem com as hidroxilas do amido, via reações de esterificação. Os grupos ésteres enxertados nas cadeias de amido interagem (interação dipolo-dipolo) com os grupos ésteres do PBAT aumentando a adesão interfacial entre as cadeias poliméricas, e conseqüentemente melhorando as propriedades do material.

A definição de compatibilização não pode se restringir apenas à formação de novas ligações, pois assim como discutido ao longo do presente trabalho, a ação plastificante ou mesmo hidrolítica dos compostos ditos compatibilizantes contribuem para uma melhor interação entre fases poliméricas. Portanto, a expressão “*aumento da compatibilidade*” deve estar associada às melhorias observadas nas propriedades do material produzido. Desta maneira, a exigência de que o compatibilizante precisa ser uma molécula pequena deve ser repensada.

Alguns autores já avaliaram o efeito da incorporação de polímeros enxertados como compatibilizantes em blendas de amido e polímeros sintéticos, como no caso de Raquez et al. (2008), em que maleato de amido foi produzido por extrusão reativa do amido termoplástico com anidrido maleico em diferentes concentrações. O amido enxertado foi posteriormente empregado como compatibilizante em blendas com poliéster biodegradável.

Portanto, a sericina, uma macromolécula, ser empregada como compatibilizante em filmes de amido/PBAT produzidos por extrusão, se justifica. Por ser uma proteína, a desnaturação da sericina pelo processo de extrusão (calor e cisalhamento) é esperado e pode até ser desejado. Na forma nativa, as proteínas adotam uma conformação que é mantida por interações intermoleculares. Quando submetidas ao tratamento térmico, a cadeia polipeptídica desnatura, apresentando-se na forma de cadeia distendida. A interação entre as cadeias laterais dos aminoácidos que constituem a sericina, ou mesmo dos átomos dos grupos peptídicos, na forma desnaturada/distendida com os polímeros amido e PBAT pode contribuir para melhorar a compatibilidade. A ideia central é a de que a cadeia polipeptídica da sericina se aloje entre as cadeias do amido e do PBAT, conforme esquematizado na Figura 9.1.

**Figura 9.1** – Esquema da interação entre fragmentos de: (a) PBAT, (b) sericina e (c) amido, onde R corresponde a cadeias laterais dos resíduos de aminoácidos da sericina.



O objetivo do presente capítulo foi avaliar a ação compatibilizante da sericina, em diferentes concentrações, nas propriedades de filmes de amido/PBAT produzidos por extrusão-sopro.

## 9.2 MATERIAL E MÉTODOS

### 9.2.1 Material

Os filmes foram produzidos utilizando amido de mandioca (Indemil, Guaíra, Brasil) e PBAT (Poli(Butileno Adipato co-Tereftalato)), comercialmente conhecido como Ecoflex® (BASF, Ludwigshafen, Alemanha). O plastificante empregado foi o glicerol (Dinâmica, Diadema, Brasil) ( $C_3H_8O_3$  – 92,09g mol<sup>-1</sup> - Dinâmica, Brasil). A sericina extraída dos casulos do bicho da seda (Fiação de Seda Bratac, Mandaguaçu, Brasil) foi empregada como compatibilizante.

### 9.2.2 Métodos

#### 9.2.2.1 Sericina

Para extração, precipitação e liofilização da sericina foi empregada a metodologia detalhada no item 4.2.1 do Capítulo 4.

#### 9.2.2.2 Produção dos filmes

Os filmes foram produzidos em duas etapas. Glicerol, sericina, PBAT e amido foram misturados manualmente (nesta ordem, conforme indicado no fluxograma da Figura 4.1), e a mistura foi então processada com auxílio de uma extrusora dupla-rosca (BGM-D20, D = 20 mm, L = 34D), com perfil de temperatura de 90-120-120-120-120°C e velocidade de 100 rpm, para produção dos *pellets*. Então, os *pellets* foram novamente processados para produção dos filmes tubulares, em extrusora mono-rosca (BGM-EL25, D = 25 mm, L = 26D), usando perfil de temperatura de 90-120-120-130°C para as quatro primeiras zonas de aquecimento e 130°C na matriz de formação de

filmes, com diâmetro de 50 mm, e rotação da rosca de 40 rpm. As condições de processamento foram determinadas em testes preliminares. A pressão no interior do balão foi ajustada para produzir filmes com a menor espessura possível, a fim de se obter um processo estacionário para todas as formulações. A espessura média dos filmes variou de 180,40 a 247,67  $\mu\text{m}$ .

Nos testes preliminares, os filmes de amido/PBAT produzidos com sericina (2 e 5% m/m em relação à mistura total) apresentaram-se aderentes, sugerindo que a sericina possa atuar também como agente plastificante, e que concentrações acima de 2% podem comprometer a produção e as propriedades do material final. Portanto, novos filmes foram produzidos, nos quais a concentração de sericina foi limitada a um valor máximo de 1,5% (m/m em relação à mistura total), conforme indicado na Tabela 9.1. A concentração de glicerol foi descontada da de sericina a fim de manter constante a concentração de plastificante em 13% (m/m em relação à mistura total). A proporção de amido:PBAT para todas as formulações foi fixada em 70:30. Uma formulação controle, sem adição de sericina, também foi preparada (Tabela 9.1).

**Tabela 9.1** - Concentração de glicerol e sericina nos filmes.

Formulação	Concentração ( $\text{g } 100\text{g}^{-1}$ ) <sup>a</sup>	
	GLI	SER
C	13,0	-
0,5SER	12,5	0,5
1,0SER	12,0	1,0
1,5SER	11,5	1,5

**Notas:**

C: Controle; GLI: Glicerol; SER: Sericina;

<sup>a</sup> Em relação a massa total da mistura, os 87% restantes correspondem ao amido de mandioca e PBAT na proporção de 70:30.

### 9.2.2.3 Caracterização dos filmes

Os filmes foram caracterizados quanto às propriedades mecânicas (resistência à tração, alongamento na ruptura e módulo de Young), permeabilidade ao vapor de água (PVA), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier e Refletância Total Atenuada (FT-IR-ATR), conforme detalhado no Capítulo 4.

### 9.2.3 Análise Estatística

Os resultados foram avaliados empregando o software STATISTICA 7.0 (StatSoft, Inc. Tulsa, OK, USA) para Análise de Variância (ANOVA) e teste de média (Teste Tukey e Teste Duncan) ao nível de 5% de significância.

## 9.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 9.3.1 Características Gerais e Propriedades Mecânicas

Os filmes de amido-PBAT, com e sem sericina, apresentaram boa manuseabilidade, processabilidade, flexibilidade e homogeneidade, com superfície lisa, livre de bolhas e com baixa aderência. Os valores de opacidade aparente, resistência à tração, alongamento na ruptura e Módulo de Young estão apresentados na Tabela 9.2.

**Tabela 9.2** – Propriedades mecânicas dos filmes.

Formulação	T (MPa)	$\epsilon$ (%)	E <sub>0</sub> (MPa)
C	4,76 ± 0,16 <sup>c</sup>	252,22 ± 18,13 <sup>a</sup>	18,64 ± 2,44 <sup>d</sup>
0,5SER	5,75 ± 0,16 <sup>b</sup>	95,49 ± 16,24 <sup>b</sup>	66,33 ± 4,54 <sup>c</sup>
1,0SER	6,41 ± 0,31 <sup>a</sup>	83,05 ± 29,95 <sup>b</sup>	90,88 ± 10,58 <sup>b</sup>
1,5SER	6,59 ± 0,28 <sup>a</sup>	45,79 ± 16,02 <sup>c</sup>	132,71 ± 12,97 <sup>a</sup>

**Notas:**

C: controle; SER: sericina.

Y: opacidade aparente; T: resistência à tração;  $\epsilon$ : alongamento na ruptura; E<sub>0</sub>: Módulo de Young.

Resultados expressos em (média ± desvio padrão).

<sup>a,b,c,d</sup> Diferentes letras na mesma coluna indicam diferenças significativas ( $p \leq 0,05$ ) de acordo com o teste Tukey.

A adição de sericina, em qualquer concentração, provocou um aumento significativo ( $p \leq 0,05$ ) nos valores de resistência à tração dos filmes. Embora não tenham diferido entre si, os filmes 1,0SER e 1,5SER apresentaram os maiores valores para esta variável, quando comparados aos filmes C e 0,5SER.

O Módulo de Young foi significativamente ( $p \leq 0,05$ ) maior para os filmes contendo sericina, em qualquer concentração, quando comparados ao controle. À medida que a concentração de sericina foi aumentada, a rigidez do material aumentou, enquanto o alongamento na ruptura diminuiu.

Estes resultados indicam que a mobilidade molecular das cadeias de amido e PBAT foi reduzida pela presença de sericina. A composição de aminoácidos da sericina, sugere que ela possa atuar de modo similar à de um agente emulsificante, de maneira que as cadeias laterais dos resíduos de aminoácido com caráter mais hidrofóbico (glicina) e as de caráter mais hidrofílico (serina, aspartato e asparagina) interajam com PBAT e amido, respectivamente. Assim, uma vez localizada na interface entre as fases poliméricas, a sericina criaria sítios de adesão, via interações moleculares, tornando o material mais resistente e menos flexível.

### 9.3.2 Permeabilidade ao Vapor de Água

Os valores de PVA dos filmes estão apresentados na Tabela 9.3. Os filmes com diferentes concentrações de sericina não apresentaram valores de permeabilidade ao vapor de água significativamente diferentes entre si apenas o filme 1,5SER ( $5,94 \times 10^{-11} \text{ g (m s Pa)}^{-1}$ ) mostrou uma redução significativa nos valores desta variável quando comparado ao filme C ( $7,55 \times 10^{-11} \text{ g (m s Pa)}^{-1}$ ).

**Tabela 9.3** – Permeabilidade ao vapor d'água dos filmes

Formulação	PVA ( $\times 10^{-11} \text{ g (m s Pa)}^{-1}$ )
C	$7,55 \pm 0,72^a$
0,5SER	$6,80 \pm 0,56^{a,b}$
1,0SER	$6,91 \pm 0,67^{a,b}$
1,5SER	$5,94 \pm 0,21^b$

**Notas:**

C: controle; SER: sericina.

PVA: permeabilidade ao vapor da água.

Resultados expressos em (média  $\pm$  desvio padrão).

<sup>a,b</sup> Diferentes letras na mesma coluna indicam diferenças significativas ( $p \leq 0.05$ ) de acordo com o teste Tukey.

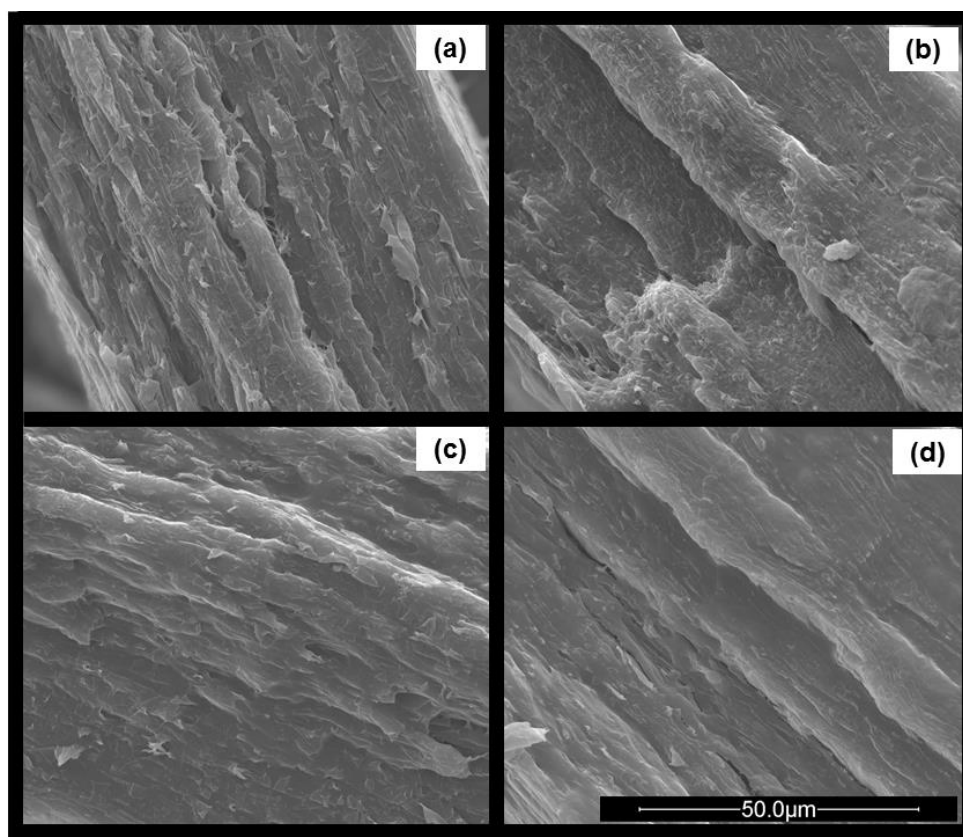
Os filmes produzidos por Al-Hassan e Norziah (2012) apresentaram valores de PVA entre 4,99 e 6,93 ( $\times 10^{-11} \text{ g (m s Pa)}^{-1}$ ). A permeabilidade ao vapor de água dos filmes de amido plastificados com glicerol foi reduzida com a adição de gelatina. No entanto, à medida que a concentração de gelatina foi aumentada, a PVA também aumentou. Os autores atribuíram este efeito ao fato de que a gelatina contém muitos resíduos de aminoácidos hidrofílicos capazes de interagir com mais moléculas de água.

Os resultados de PVA do presente trabalho estão em desacordo com os de Al-Hassan e Norziah (2012), mas em função das diferenças na concentração de proteína utilizada, os efeitos devem ser diferentes. O menor valor de permeabilidade foi observado para o filme 1,5SER (maior concentração de proteína) e pode ser atribuído à interação entre as cadeias poliméricas amido-sericina-PBAT que dificulta a difusão de moléculas de água pela matriz. Além disso, esta melhor interação contribui para formação de uma estrutura mais compacta e homogênea observada para este filme 1,5SER na Figura 9.2d, que também colabora para redução no valor de PVA.

### 9.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias de fratura dos filmes de amido-PBAT-sericina estão apresentadas na Figura 9.2.

**Figura 9.2** – Micrografias de fratura (1600x) dos filmes: (a) C, (b) 0,5 SER, (c) 1,0 SER e (d) (1,5 SER).



Observa-se que a adição de sericina parece aumentar a homogeneidade da estrutura dos filmes de amido/PBAT. O filme C (Figura 9.2a) apresentou pequenas estruturas pontiagudas, em formatos triangulares, que também estão presentes no filme 1,0SER (Figura 9.2c). No entanto, estas estruturas não foram visualizadas nas micrografias dos filmes 0,5SER e 1,5SER, Figuras 9.2b e 9.2d, respectivamente.

À medida que a concentração de sericina foi aumentada, observou-se a formação de uma estrutura mais compacta, que pode responder pelos maiores valores de resistência à tração e Módulo de Young discutidos no item 9.3.1, bem como pela redução nos valores de permeabilidade ao vapor de água (item 9.3.2) dos filmes produzidos com sericina quando comparados ao controle (sem sericina).

Como em testes preliminares foi admitido que a sericina teria propriedades plastificantes, é possível que a mesma, quer seja compatibilizante ou plastificante, contribua para uma maior dispersão e interação entre as fases de amido-PBAT, originando uma estrutura mais homogênea e compacta.

Al-Hassan e Norziah (2012) observaram poros nas superfícies dos filmes, os quais foram relacionados à formação de canais por onde as moléculas de água poderiam permear. Estes poros também podem ser observados na microestrutura do filme 0,5 SER (Figura 9.2b), o que explicaria os maiores valores de PVA para este filme quando comparado ao filme 1,5SER (Figura 9.2d). Este não apresentou poros, porém foram observadas pequenas fraturas na micrografia, as quais não comprometeram a homogeneidade do material.

#### 9.3.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier e Refletância Total Atenuada (FT-IR-ATR)

Os espectros de FT-IR-ATR dos filmes de amido-PBAT-sericina estão apresentados na Figura 9.3.

As possíveis ligações de hidrogênio entre as cadeias laterais dos aminoácidos que constituem a sericina, ou os grupos peptídicos da cadeia polipeptídica, com amido, ou PBAT, pode responder pela redução na intensidade da banda de absorção observada na região de número de onda de  $3500-3000\text{ cm}^{-1}$  referente à presença de grupos hidroxila (-OH).

Jun (2000) sugeriu que uma redução na intensidade relativa das bandas referentes à absorção de grupos hidroxilas (OH) possa ser um indicativo da interação de alguns grupos -OH do amido com os outros grupos funcionais.

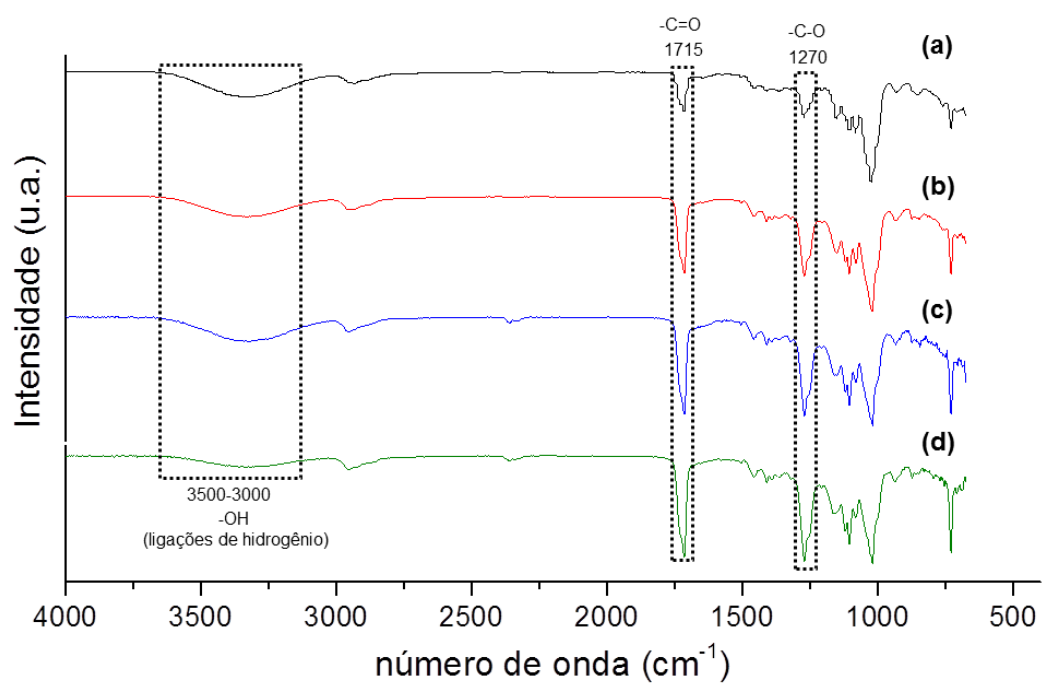
Ao estabelecer ligações de hidrogênio com amido ou PBAT, a sericina atua reforçando a estrutura do material, o que justificaria os resultados de resistência à tração e Módulo de Young. Além disso, uma vez comprometidos com a sericina via ligações de hidrogênio, os grupos hidroxila do amido, ou mesmo a carbonila do PBAT, tornam-se indisponíveis para formação de ligações de hidrogênio com a molécula de água, o que explicaria a redução nos valores de PVA observados.

Em todas as formulações o PBAT, um co-poliéster aromático alifático, esteve presente, e conforme relatado nos capítulos anteriores, a banda de absorção na região de  $1715\text{ cm}^{-1}$  pode ser observado em todas as formulações, uma vez que é referente ao estiramento da ligação  $\text{-C=O}$  do grupo carbonila de éster conjugada com grupo aromático, conforme descrito por Pavia et al. 2010.

Entretanto, à medida que a concentração de sericina é aumentada, observa-se um aumento na intensidade da banda referente ao estiramento da ligação  $\text{-C=O}$  na região de  $1715\text{ cm}^{-1}$ . Tal fato pode estar relacionado ao aumento do número de grupos carbonila  $\text{-C=O}$  na estrutura do filme, uma vez que a sericina, sendo uma proteína, é formada por ligações peptídicas entre aminoácidos, originando grupos amida, caracterizados pela presença de um grupo amina ( $\text{-NH}_2$ ) diretamente ligado ao grupo  $\text{-C=O}$ . Além disso, aspartato e asparagina, dois resíduos de aminoácidos que constituem a sericina, possuem grupos carbonílicos na cadeia lateral que também contribuem para o aumento da intensidade da banda de absorção na região de carbonila ( $1700\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$ ).

De maneira similar, o número de ligações  $\text{-C-O}$  também foi aumentado a medida que mais sericina foi adicionada aos filmes de amido e PBAT, por esta razão a banda de absorção na região de número de onda de  $1270\text{ cm}^{-1}$  também teve intensidade aumentada.

**Figura 9.3** – Espectros de FT-IR dos filmes: (a) C, (b) 0,5SER, (c) 1,0SER e (d) 1,5SER.



## CAPÍTULO 10

**10 CONCLUSÃO**

A extrusão reativa é eficiente para compatibilização de filmes de blendas de amido/PBAT plastificadas com glicerol na presença ou não de catalisadores.

As propriedades dos filmes produzidos tanto com AcS quanto com AnS são similares, portanto, embora os grupos carbonílicos de anidridos e ácidos carboxílicos apresentem diferenças de reatividade frente a grupos hidroxila para reações de esterificação, a maior reatividade do anidrido succínico não é observada na compatibilização de filmes de amido/PBAT.

O HFS exerce o efeito desejado (sinergismo) apenas sobre as propriedades dos filmes de amido/PBAT compatibilizados com AC ou AI. A estrutura dicarboxílica saturada do AcS possivelmente não permite a reação com o HFS.

A presença de NaOH provavelmente provoca hidrólise das cadeias de amido e/ou PBAT, de maneira que as propriedades dos filme de amido/PBAT compatibilizados com AnS são comprometidas.

As condições de processamento, rotação da rosca e temperatura da matriz, interferem significativamente nas propriedades finais dos filmes de amido/PBAT contendo AC-HFS, e as condições para obter filmes com maior estiramento transversal, maior alongamento na ruptura e menor permeabilidade ao vapor de água são temperatura da matriz de 125°C e rotação da rosca de 45 rpm.

O HFS apenas tem efeito sobre as propriedades dos filmes de amido/PBAT quando empregado em conjunto com compatibilizantes (AC e AI), ou seja, os filmes produzidos apenas com amido/PBAT/glicerol e HFS não mostram propriedades desejáveis que os diferenciem do controle, contendo apenas amido/PBAT/glicerol.

De maneira geral, a ordem crescente de eficiência quanto à compatibilização de filmes de amido/PBAT/glicerol produzidos por extrusão-sopro para o presente trabalho pode ser definida como: anidrido succínico < ácido succínico < ácido cítrico < ácido itacônico. Entretanto, há de se considerar que houve diferença no processo de produção dos filmes com ácido cítrico em relação aos demais, quanto à extrusora empregada na fase de pelletização, e que isto dificulta a comparação, no que se refere a esse ácido.

A concentração ideal de HFS, considerando os ganhos nas propriedades mecânicas dos filmes de amido/PBAT/glicerol compatibilizados com ácidos carboxílicos, parece ser a metade da concentração do compatibilizante.

À medida que a concentração de sericina aumenta, os filmes de amido/PBAT apresentam maiores valores de resistência à tração e módulo de Young, e menores valores de permeabilidade ao vapor de água. A presença de sericina produz filmes com estrutura mais compacta e homogênea, com formação de filmes mais resistentes e menos flexíveis.

## CAPÍTULO 11

## Referências

- ABDEL-MOHSEN, ALY, A.S.; HRDINA, R.; MONTASER, A. S.; HEBEISH, A. Biomedical textiles through multifunctionalization of cotton fabrics using methoxypolyethyleneglycol-N-Chitosan graft copolymer. **Journal Polymer Environmental**, v. 20, p. 104-116, 2012.
- ABDILLAHI, H.; CHABRAT, E.; ROUILLY, A.; RIGAL, L. Influence of citric acid on the thermoplastic wheat flour/poly(lactic acid) blends. II. Barrier properties and water vapour sorption isotherms. **Industrial Crops and Products**, v. 50, p. 104-111, 2013.
- ABDORREZA, M. N.; CHENG, L. H.; KARIM, A. A. Effects of plasticizers on thermal properties and heat sealability of sago starch films. **Food Hydrocolloids**, v. 25, p. 56-60, 2011.
- AL-HASSAN, A. A.; NORZIAH, M. H. Starch and gelatin edible films: Water vapor Permeability and mechanical properties as affected by plasticizers. **Food Hydrocolloids**, v. 26, p. 108-117, 2012.
- AL-ITRY, R., LAMNAWAR, K., MAAZOUZ, A. Improvement of thermal stability, rheological and mechanical propertie of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with funcionalized epoxy. **Polymer Degradable and Stable**, v. 97, p. 1898-1914, 2012.
- ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting – D-882-02. In: Annual Book of ASTM Stardands. Philadelphia: ASTM, 2002.
- ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test methods for water transmission of material – E-96-00. In: Annual Book of ASTM Stardands. Philadelphia: ASTM, 2000.
- AVÉROUS, L.. Biodegradable Multiphase Systems Based in Plasticized Starch: A Review. **Journal of Macromolecular Science**, v. C44, n. 3, p. 231-274, 2004.
- BONA, Jaqueline Ceolin. **Preparação e caracterização de filmes biodegradáveis a partir de blendas de amido com polietileno**. Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC- Dissertação de Mestrado em Engenharia de Alimentos. Florianópolis, 2007.
- BONELLI, C. M. C.; ELZUBAIR, A.; SUAREZ, J. C. M. Comportamento Térmico, Mecânico e Morfológico de Compósitos de Polietileno de Alta Densidade Reciclado com Fibra de Piaçava. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, p. 256-260, 2005.
- BRANDELERO, R. P. H.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M. V. E. The effect of surfactant tween 80 on the hydrophilicity, water vapor permeation, and the mechanical

properties of cassava starch and poly(butylenes adipate-co-terephthalate) (PBAT) blend films. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, p. 1102-1109, 2010.

BRUICE, P. Y. **Química orgânica**. 4. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, v. 2, 2006.  
CAMPBELL, M. K.; FARRELL, S. O. **Bioquímica**. Cengage Learning: São Paulo, 2011.

CANEVAROLO, S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo: Artible Editora, 2ed, 277 p., 2006.

CANEVAROLO, S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo : Artible Editora, 2003.

CARVALHO, A. J. F.; ZAMBO, M. D.; CURVELO, A. A. S.; GANDINI, A.  
Thermoplastic starch modification during melting processing: Hydrolysis catalysed by carboxylic acids. **Carbohydrate Polymers**, v. 62, p. 387-390, 2005.

CASTRO, I. A.; SILVA, R. S. F.; TIRAPEGUI, J.; BORSATO, D.; BONA, E.  
Simultaneous optimization of response variables in protein mixtures formulation: constrained simplex method approach. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 38, p. 103-110, 2003.

CHABRAT, E.; ABDILLAHI, H.; ROUILLY, A.; RIGAL, L. Influence of citric acid and water on the thermoplastic wheat flour/poly(lactic acid) blends. I. Thermal, mechanical and morphological properties, **Industrial Crops and Products**, v. 37, p. 238-246, 2012.

CHAMBI, H.; GROSSO, CARLOS. Edible films produced with gelatin and casein cross-linked with transglutaminase. **Food Research International**, v. 39, p. 458-466, 2006.

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

CORRADINI, E.; LOTTI, C.; MEDEIROS, E. S.; CARVALHO, A.; MATTOSO, L. H. C. Estudo comparativo de amidos termoplásticos derivados do milho com diferentes teores de amilose. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, n. 4, p.268-273, 2005.

COSTA, D. L. M. G.. **Produção por extrusão de filmes de alto teor de amido termoplástico de mandioca com poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT)**. 2007. 90f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007.

DA ROZ, A. L.; ZAMBON, M.; CURVELO, A. A. S.; CARVALHO, A. J. F.  
Thermoplastic starch modified during melt processing with organic acids: The effect of molar mass on thermal and mechanical properties. **Industrial Crops and Products**, v. 33, p. 152-157, 2011.

DAI, H.; CHANG, P. R.; GENGA, F.; YUA, J.; MA, X. Preparation and properties of starch-based film using N,N-bis(2-hydroxyethyl)formamide as a new plasticizer. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, p. 306–311, 2010.

EL-SABBAGH, S. H. Compatibility study of natural rubber and ethylene–propylene diene rubber blends. **Polymer Testing**, v. 22, p. 93–100, 2003.

ERMOLOVICH, O.A.; MAKAYERICH, A. V. Effect Compatibilizer additives on the technological and performance characteristics of biodegradable materials based on starch-filled polyethylene. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 79, n. 9, p.1526–1537, 2006.

FANG, J. M.; FOWLER, P. A.; SAYERS, C.; WILLIAMS, P. A. The chemical modification of a range of starches under aqueous reaction conditions. **Carbohydrate Polymer**, v. 55, p. 283–289, 2004.

FEKETE, E.; FOLDES, E.; PUKÁNSZKY, B. Effect of molecular interactions on the miscibility and structure of polymer blends. **European Polymer Journal**, v. 41, p. 727–736, 2005.

FLETCHER, S.I.; RICHMOND, P.; SMITH, A.C. An experimental study of twin-screw extrusion cooking of maize grits. **Journal Food and Engineering**, v. 4, p. 291–312. 1985.

FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C.. Polímeros Biodegradáveis – uma solução parcial para diminuir a quantidade de resíduos plásticos. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 811-816, 2006.

FUKUSHIMA, K.; RASYIDA, A.; YANG, M-C. Characterization, degradation and biocompatibility of PBAT based nanocomposites. **Applied Clay Science**, v. 80, p. 291–298, 2013.

GALDEANO, M.C.; GROSSMANN, M. V. E.; MALI, S.; BELLO-PEREZ, L.A.; GARCIA, M.A.; ZAMUDIO-FLORES, P.B. Effects of production process and plasticizers on stability of films and sheets of oat starch. **Materials Science and Engineering C**, v. 29, p. 492–498, 2009.

GARCIA, P. S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F.; MALI, S.; DALL'ANTONIA, L. H.; BARRETO, W. J. Citric acid as multifunctional agent in blowing films of starch/PBAT. **Química Nova**, v. 34, n. 9, p. 1507-1510, 2011.

GARCIA, Patrícia Salomão. **Ácido cítrico como Compatibilizante entre Amido e Poliéster em Filmes Tubulares Produzidos por Extrusão**. 2010. 66f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2010.

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

- GHANBARZADEH, B.; ALMASI, H.; ENTEZAMI, A. A. Improving the barrier and mechanical properties of corn starch-based edible films: Effect of citric acid and carboxymethyl cellulose. **Industrial Crops and Products**, v. 33, p. 229–235, 2011.
- GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. L. Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. **Journal of Food Science**, v.58, n.1, p.206-211, 1993.
- HABLOT, E.; DEWASTHALE, S.; ZHAO, Y.; ZHIGUAN, Y.; SHI, X.; GRAIVER, D.; NARAYAN, R. Reactive extrusion of glycerylated starch and starch–polyester graft copolymers. **European Polymer Journal**, v. 49, p. 873–881, 2013.
- HATAKEYAMA H. Biodegradable sericin-containing polyurethane and its production. Japan Patent 08-012738A, 1996.
- JEONG, I-J.; KIMB, K.-J. An interactive desirability function method to multiresponse optimization. **European Journal of Operational Research**, v. 195, p. 412–426, 2009.
- JIAO, L; HUANG, C. L.; ZENG, J. B.; WANG, Y. Z.; WANG, X. L. Miscibility, crystallization and mechanical properties of biodegradable blends of poly(l-lactic acid) and poly(butylene succinate-b-ethylene succinate) multiblock copolymer. **Thermochimica Acta**, v. 539, p. 16–22, 2012.
- JIUGAO, Y.; NING, W.; XIAOFEI, M. The effects of citric acid on the properties of thermoplastic starch plasticized by glycerol. **Starch/Stärke**, v. 57, p. 494-504, 2005.
- JUN, H. L. Reactive Blending of Biodegradable Polymers: PLA and Starch. **Journal of Polymer and the Environment**, v.8, n.1, p.33-37, 2000.
- JYOTHI, A. N.; RAJASEKHARAN, K. N.; MOORTHY, S. N.; SREEKUMAR, J. Synthesis and Characterization of low DS Succinate Derivatives of Cassava (*Manihot esculenta* Crantz) Starch. **Starch/Stärke**, v. 57, p. 319–324, 2005.
- KLEMENT, T.; BÜCHS, J. Itaconic acid – A biotechnological process in change. **Bioresource Technology**, v. 135, p. 422–431, 2013.
- KÖKSEL, H.; SAHBAZ, F.; ÖZBOY, Ö. Influence of wheat-drying temperatures on the birefringence and X-Ray diffraction patterns of wet-harvested wheat starch. **Cereal Chemists**, v. 70, n. 4, p. 481-483, 1993.
- KRAVICZ, M. H. **Preparação e caracterização de membranas obtidas a partir de blendas de fibroína de seda e Poli(Álcool Vinílico)**. 2013. 110f. Dissertação (Mestrado em Interunidade Bioengenharia – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013).
- KUMAR, H. M. P. N.; PRABHAKAR, M.N.; PRASAD, C. V.; RAO, K. M.; REDDY, T.V. A. K.; RAO, K. C.; SUBHA, M.C.S. Compatibility studies of chitosan/PVA blend in 2% aqueous acetic acid solution at 30°C. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, p. 251–255, 2010.

LEHMANN, A., VOLKERT, W. Preparing esters from high-amylose starch using ionic liquids as catalysts. *Carbohydrate Polymers*, v. 83, p. 1529–1533, 2011.

LEHNINGER, A. L.; NELSON, D. L.; COX, M. M. **Princípios de bioquímica**. São Paulo: Sarvier, 2011.

LI, RAN; ZHANG, L.; XU, M. Novel regenerated cellulose films prepared by coagulating with water: Structure and properties. *Carbohydrate Polymers*, v. 87, p. 95–100, 2012.

LOBATO, L.P.; ANIBAL, D.; LAZARETTI, M.M., GROSSMANN, M.V.E. Extruded puffed functional ingredient with oat bran and soy flour. *LWT - Food Science and Technology*, v. 44, p. 933-939, 2011.

MA, X.; CHANG, P. R.; YU, J.; WANG, N. Preparation and properties of biodegradable poly(propylene carbonate)/thermoplastic starch dried starch composite. *Carbohydrate Polymers*, v. 71, p.229-234, 2008.

MA, X.; YU, J.; ZHAO, A. Properties of biodegradable poly(propylene carbonate)/starch composites with succinic anhydride. *Composites Science and Technology*, v. 66, p. 2360-2366, 2006.

MALI, S. GROSSMANN, M. V. E.; GARCÍA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources. *Journal of Food Engineering*. v. 75. p. 453-460. 2006.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; GARCIA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Microstructural characterization of yam starch films. *Carbohydrate Polymers*, v. 50, p. 379–386, 2002.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; GARCÍA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. *Carbohydrate Polymers*, v.56, p.129-135, 2004.

MENDIETA-TABOADA, O.; CARVALHO, R. A.; SOBRAL, P. J. A. Análise dinâmico-mecânica: aplicações em filmes comestíveis. *Química Nova*, v. 31, p. 384-393, 2008.

MOAD, G. Chemical modification of starch by reactive extrusion. *Progress in Polymer Science*. v. 36, n. 2, p. 218–237, 2011.

MOSCICKI, L.; MITRUS, M.; WÓJTOWICZ, A.; ONISZCZUK, T.; REJAK, A.; JANSSEN, L. Application of extrusion-cooking for processing of thermoplastic starch (TPS). *Food Research International*, v. 47, p. 291-299, 2012.

MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da Glicerina de produção de biodiesel. *Química Nova*, v. 32, p. 639-648, 2009.

MÜLLER, C. M. O.; LAURINDO, J. B.; YAMASHITA, F. Effect of nanoclay incorporation method on mechanical and water vapor barrier properties of starch-based films. **Industrial Crops and Products**, v. 33, p. 605-610, 2011.

MUSCAT, D.; ADHIKARI, B.; ADHIKARI, R.; CHAUDHARY, D.S. Comparative study of film forming behaviour of low and high amylose starches using glycerol and xylitol as plasticizers. **Journal of Food Engineering**, v. 109, p. 189–201, 2012.

NAZI, M.; MALEK, R. M. A.; KOTEK, R. Modification of  $\beta$ -cyclodextrin with itaconic acid and application of the new derivative to cotton fabrics. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, p. 950-958, 2012.

NING, W.; JIUGAO, Y.; XIAOFEI, M.; YING, W.. The influence of citric acid on the properties of thermoplastic starch/linear low-density polyethylene blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 67, p. 446-453, 2007.

NISHIDA, A.; NAGANUMA, T.; KANAZAWA, T.; TAKASHIMA, Y.; YAMADA, M.; OKADA, H. The characterization of protein release from sericin film in the presence of an enzyme: Towards fibroblast growth factor-2 delivery. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 414, p. 193–202, 2011.

O'BRIEN, S.; WANG, Y-J. Effects of shear and pH on starch phosphates prepared by reactive extrusion as a sustained release agent. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, p. 464–471, 2009.

OLIVATO, J. B.; GROSSMANN, M. V. E.; BILCK, A. P.; YAMASHITA, F. Effect of organic acids as additives on the performance of thermoplastic starch/polyester blown films. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, p. 159-164, 2012a.

OLIVATO, J. B.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F.; EIRAS, D.; PESSAN, L. A. Citric acid and maleic anhydride as compatibilizers in starch/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends by one-step reactive extrusion. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, p. 2614- 2618, 2012b.

OLIVATO, J. B.; NOBREGA, M. M.; MÜLLER, C. M. O.; SHIRAI, M. A.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M. V. E. Mixture design applied for the study of the tartaric acid effect on starch/polyester films. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, p. 1705-1710, 2013.

OLIVEIRA, Vitória M. S. **Síntese e caracterização de dispersões aquosas de poliuretano**. Porto Alegre. 2008. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

OLIVERA, L.; MEINDERSA, M. B. J. Dynamic water vapour sorption in gluten and starch films. **Journal of Cereal Science**, v. 54, p. 409-416, 2011.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. VYVYAN, J. R. **Introdução à espectroscopia**. Tradução da 4<sup>o</sup> ed. norte-americana. Ed. Cengage Learning, 2010.

PELISSARI, F. M.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M. V. E. Extrusion parameters related to starch/chitosan active films properties. **International Journal Food Science and Technology**, v. 46, p. 702-710, 2011.

PENG, H.; YANG, C. Q.; WANG, S. Nonformaldehyde durable press finishing of cotton fabrics using the combination of maleic acid and sodium hypophosphite. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, p. 491– 499, 2012.

QUENTAL, A. C.; CARVALHO, F. P.; TADA, E. S.; FELISBERT, M. I. Blendas de PHB se seus copolímeros: miscibilidade e compatibilidade. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 438-446, 2010.

RAQUEZ, J-M.; NABAR, Y.; SRINIVASAN, M.; SHIN, B-Y; NARAYAN, R.; DUBOIS, P. Maleated thermoplastic starch by extrusion reactive. **Carbohydrate Polymers**, p.1-11, 2008.

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

REN, J.; FU, H.; REN, T.; YUAN, W. Preparation, characterization and properties of binary and ternary blends with thermoplastic starch, poly (lactic acid) and poly (butylenes adipate co-terephthalate). **Carbohydrate Polymer**, v. 77, p. 576-582, 2009.

RIVERO, I.; BALSAMO, V.; MÜLLER, A. J. Microwave-assisted modification of starch for compatibilizing LLDPE/starch blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 75, p. 343–350, 2009.

RUDNIK, E.; MATUSCHEK, G.; MILANOV, N., KETTRUP, A. Thermal properties of starch succinates. **Thermochimica Acta**, v. 427, p. 163–166, 2005.

SEAB (Secretaria de Estado de Agricultura e Abastecimento). Sericultura no Estado do Paraná: Safra 2012/2013. Departamento de Economia Rural (DERAL), 2013.

Disponível em: [file:///F:/Artigo/Sericicultura\\_2012\\_13.pdf](file:///F:/Artigo/Sericicultura_2012_13.pdf)

Acesso em: 26 de abril de 2014.

SABAA, M.W.; MOKHTAR, S.M. Chemically induced graft copolymerization of itaconic acid onto cellulose fibers. **Polymer Testing**, v. 21, p. 337-343, 2002.

SAILAJA, R. R. N.; SEETHARAMU. Itaconic acid – grafted – LDPE as compatibilizer for LDPE – plasticized Tapioca starch blends, **Reactive & Functional Polymers**, v. 68, p. 831–841, 2008.

SEKER, M.; SADIKOGLU, H.; OZDEMIR, M.; HANNA, M.A. Phosphorus binding to starch during extrusion in both single and twin crew extruders with and without a mixing element. **Journal of Food Engineering**, v. 59, p. 355–360, 2013.

SHEKHAWAT, D.; JACKSON, J. E.; MILLER, D. J. Process model and economic analysis of itaconic acid production from dimethyl succinate and formaldehyde. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 342–347, 2006.

SHI, R.; BI, J.; ZHANG, Z.; ZHU, A.; CHEN, D.; ZHOU, X.; ZHANG, L.; TIAN, W. The effect of citric acid on the structural properties and cytotoxicity of the polyvinyl alcohol/starch films when molding at high temperature. **Carbohydrate Polymers**, v. 74, p. 763-770, 2008.

SHI, R.; ZHANG, Z.; LIU, Q.; HAN, Y.; ZHANG, L.; CHEN, D.; TIAN, W. Characterization of citric acid/glycerol co-plasticized thermoplastic starch prepared by melt blending. **Carbohydrate Polymers**, v. 69, p. 748-755, 2007.

SHIRAI, M. A.; OLIVATO, J. B.; GARCIA, P. S.; MÜLLER, C. M. O.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Thermoplastic starch/polyester films: Effects of extrusion process and poly (lactic acid) addition. **Materials Science and Engineering C**, v. 33, p. 4112–4117, 2013.

SOBRAL, P. J. A. Influência da espessura de biofilmes feitos à base de proteínas miofibrilares sobre suas propriedades funcionais. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 35, n. 6, p. 1251-1259, 2000.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**. 10 ed., Rio de Janeiro: LTC Editora, v.2, 2012.

SOTHORNVIT, R.; OLSEN, C. W.; MCHUGH, T. H.; KROCHTA, J. M. Tensile properties of compression-molded whey protein sheets: Determination of molding condition and glycerol-content effects and comparison with solution-cast films. **Journal Food Engineering**, v. 78, p. 855-860, 2007.

TAKASU, Y.; YAMADA, H.; TAMURA, T.; SEZUTSU, H.; MITA, K.; TSUBOUCHI, K. Identification and characterization of a novel sericin gene expressed in the anterior middle silk gland of the silkworm *Bombyx mori*. **Insect Biochemistry and Molecular Biology**, v. 37, p. 1234–1240, 2007.

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

THUNWALL, M.; KUTHANOVÁ, V.; BOLDIZAR, A.; RIGDAHL, M.. Film blowing of thermoplastic starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 71, p. 583-590, 2008.

TITA, S. P. S.; PAIVA, J. M. F.; FROLLINI, E.. Resistência ao Impacto e Outras Propriedades de Compósitos Lignocelulósicos: Matrizes Termofixas Fenólicas Reforçadas com Fibras de Bagaço de Cana-de-açúcar. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, n. 4, p. 228-239, 2002.

TURBIANI, Franciele Rezende Barbosa. **Desenvolvimento e caracterização de filmes biodegradáveis de sericina e PVA reticulados com dimetiloluréia**. Universidade Estadual de Maringá – UEM – Tese de Doutorado em Engenharia Química. Maringá, 2011.

VARGHA, V., TRUTER, P. Biodegradable polymers by reactive blending transesterification of thermoplastic starch with poly(vinyl acetate) and poly(vinyl acetate-co-butyl acrylate). **European Polymer Journal**, v. 41, p. 715–726, 2005.

WANG, H.; SUN, X.; SEIB, P. Effects of Starch Moisture on Properties of Wheat Starch/ Poly(Lactic Acid) Blend Containing Methylenediphenyl Diisocyanate, **Journal of Polymers and the Environment**, v. 10, n. 4, p. 1-6, 2002.

WANG, N.; ZHANG, X., HAN, N.; FANG, J. Effects of water on the properties of thermoplastic starch poly(lactic acid) blend containing citric acid. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 23, p. 19–34, 2010.

WENG, Y-X.; JIN, Y-J.; MENG Q-Y; WANG, L.; ZHANG, M.; WANG, Y-Z. Biodegradation behavior of poly(butylene adipate-coterephthalate) (PBAT), poly(lactic acid) (PLA), and their blend under soil conditions. **Polymer Testing**, v. 32, p. 918–926, 2013.

WING, R. Corn fiber citrate: preparation and ion-exchange properties. **Industrial Crops and products**, v. 5, p. 301-305, 1996.

WOLF, B. Polysaccharide functionality through extrusion processing. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 15, p. 50–54, 2010.

WOLF, K. L.; SOBRAL, P. J. A.; TELIS, V. R. N. Physicochemical characterization of collagen fibers and collagen powder for self-composite film production. **Food Hydrocolloids**, v. 23, p. 1886–1894, 2009.

XIAOFEI, M.; CHANG, P. R.; JIUGAO, Y.; STUMBORG, M.. Properties of biodegradable citric acid–modified granular starch/thermoplastic pea starch composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 75, p. 1-8, 2009.

XIE, F.; YU, L.; LIU, H.; CHEN, L.. Starch modification using reative extrusion. **Starch/Stärke**, v. 58, p. 131-139, 2006.

YANG, C. Q.; CHEN, D.; GUAN, J.; HE, Q. Cross-Linking Cotton Cellulose by the Combination of Maleic Acid and Sodium Hypophosphite. 1. Fabric Wrinkle Resistance. **Industrial Engineering Chemistry Research**, v. 49, p. 8325–8332, 2010.

YAVUZ, H.; BABAÇ, C.. Preparation and biodegradation of starch/polycaprolactone films. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 11, n. 3, p. 107-113, 2003.

YIN, C.; KIETZKE, T.; KUMKE, M.; NEHERA, D.; HÖRHOLDD, H. H. Relation between exciplex formation and photovoltaic properties of PPV polymer-based blends. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 91, p. 411–415, 2007.

ZEPON, M. K.; VIEIRA, L. F.; SOLDI, V.; SALMORIA. G. V.; KANIS, L. A. Influence of process parameters on microstructure and mechanical properties of starch-cellulose acetate/silver sulfadiazine matrices prepared by melt extrusion. **Polymer Testing**, v. 31, p. 1123-1127, 2013.

ZHANG, Y. Q., TAO, M. L., SHEN, W. D., MAO, J. P., CHEN, Y. Application of natural silk protein sericin in biomaterials. **Biotechnology Advances**, v. 20, p. 91-100, 2002.