



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
INSTITUTO DE QUÍMICA

VANESSA FREITAS MATEUS HELIODORO

ESTUDO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE
FILMES DE AMIDO E BLENDA AMIDO/LÁTEX:
PROPRIEDADES TÉRMICAS E DE TRANSPORTE DE VAPOR
DE ÁGUA

Uberlândia/MG
2013

VANESSA FREITAS MATEUS HELIODORO

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE
FILMES DE AMIDO E BLENDS AMIDO/LÁTEX: PROPRIEDADES
TÉRMICAS E DE TRANSPORTE DE VAPOR DE ÁGUA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal de Uberlândia como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof^a. Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção

Uberlândia
2013



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Ata da defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia
DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO, NÚMERO 178/COPGQ.

DATA: 25/10/2013

DISCENTE: Vanessa Freitas Mateus Heliodoro

MATRÍCULA: 11112QMI017

TÍTULO DO TRABALHO: Estudo das propriedades físico-químicas de filmes de amido e blends amido/látex: propriedades térmicas e de transporte de vapor de água.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

LINHA DE PESQUISA: Físico-Química de Macromoléculas e Coloides

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Desenvolvimento de novos materiais.

Às nove horas do dia vinte e cinco de outubro do ano dois mil e treze, no Auditório II, no Campus do Pontal, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Hernane da Silva Barud, da Universidade Estadual de São Paulo, Anizio Marcio de Faria, da Faculdade de Ciências Integradas do Pontal/UFU e Rosana Maria Nascimento de Assunção, do Instituto de Química da UFU, professor(a) orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas na Norma Interna nº 03/2013/PPQUI. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(a) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em sequência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e A provou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será SEM ALTERAÇÃO

Esta defesa de Dissertação de Mestrado Acadêmico é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 12 horas e 05 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

Prof. Dr. Hernane da Silva Barud - UNESP

Prof. Dr. Anizio Marcio de Faria –
FACIP/UFU

Orientador(a): Profª Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção – IQUFU

Dedico este trabalho ao meu mestre
“Senhor Jesus”, autor da vida e o principal
responsável pela oportunidade para que eu
pudesse conseguir realizar este trabalho e por
ter feito possível à concretização de mais um
sonho na minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por existir, pela graça de trilhar os meus passos na doutrina do Senhor Jesus Cristo, pela saúde, pela família maravilhosa que ele tem me presenteado e pela oportunidade de aprender a aprender.

Ao meu esposo Luciano Heliodoro Silva, pelo incentivo, apoio, carinho, dedicação e amor que tem dispensado à nossa família e especialmente quero agradecer por nos momentos difíceis ter me encorajado não permitindo que desistisse jamais dos meus sonhos chegando abrir mãos dos seus para que eu pudesse conquistar os meus objetivos. Amor quero te dizer que nunca esquecerei do quanto você têm feito por mim e para mim você um exemplo de superação, persistência e amor. “Eu te amo”.

A minha filha Emilly Gabrielly Freitas Heliodoro, minha chiquitita você é a verdadeira tradução para mim das palavras “felicidade, amor e carinho”. Filha é impossível dizer com palavras à gratidão que tenho a Deus por ter você na minha vida. Você é a razão por qual eu sempre vou persistir e lutar em prol da paz e da felicidade.

Ao meu bebê que Deus tem neste momento de lutas e conquistas me presenteado com mais esta dádiva de poder estar gerando uma criança que se tornou mais uma razão para mim de viver a vida com mais amor, persistência e dedicação.

Aos meus pais Nivalda Freitas Borges e Maurílio Lopes Mateus pelos cuidados que tiveram comigo mesmo longe, sempre motivando e depositando confiança em mim.

Aos meus Irmãos Isaque Freitas Mateus e Tiheily Freitas Silva pelo carinho e pela confiança que me faz crescer e sentir importante na vida.

Aos meus avós Clarismindo Tomaz Borges e Maria Abadia de Freitas Borges por ensinar os valores da vida e pela educação e carinho que me deram desde a infância.

A minha sogra Dinamar Divina da Silva e meu sogro Ailton Heliodoro Silva que tem sido uma mãe e um pai presente no meu cotidiano, me ajudando em todas as dificuldades e lutas que passamos.

As minhas sobrinhas Daphyne Freitas Franco e Leile Cristinny Silva Freitas Heliodoro que tem me trazido muita alegria.

As minhas cunhadas e cunhados que estimo muito Daiane, Eliel, Linéia, Joniere e Sérgio.

Aos meus tios e tias que tiveram presente na minha infância e que sempre foram minha expiração de conquista e que muito me ensinaram com as suas experiências de vida.

À minha professora orientadora professora. Rosana Maria Nascimento de Assunção por ter acreditado em minha pessoa, pelo incentivo, apoio e pela orientação para realização deste trabalho.

À minha companheira do “Grupo de Biocombustível da FACIP” Andressa Tironi Vieira pelo seu empenho e colaboração imprescindível na etapa de experimentos deste trabalho, muito obrigada.

Ao professor Daniel Pasquini, por contribuições que colaboraram para o desenvolvimento desta pesquisa.

Aos professores Helder Eterno da Silveira, Sandra Terezinha de Farias e Silvana Guilardi da Universidade Federal de Uberlândia que de uma forma especial todos colaboraram para o meu ingresso no programa de pós-graduação.

As colegas do grupo de polímeros Júlia Gracielle, Sabrina Ribeiro e a Francielle pela colaboração nos ensaios de caracterização dos filmes.

A minha amiga Maria Teresa que tem dado sua colaboração também na concretização deste trabalho.

"Tudo o que é verdadeiro, tudo o que é honesto, tudo o que é justo, tudo o que é puro, tudo o que é amável, tudo o que é de boa fama, se há alguma virtude, se há algum louvor, nisso pensai"

Filipenses 4:8

Sumário

Lista de Figuras	10
Lista de Tabela	12
Resumo	13
Abstract	14
1.INTRODUÇÃO.....	15
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	19
2.1. Amido.....	19
2.2. Látex	22
2.3. Blendas poliméricas	25
3. OBJETIVOS.....	29
4.1. Materiais.....	30
4.2. Preparação do Amido termoplástico com e sem glicerol	30
4.3. Preparação do filme de látex e látex/glicerol 2%.....	31
4.3.1. Determinação de sólidos da suspensão de látex.....	31
4.4. Preparação das blendas de Amido/Látex e Amido/Látex/Glicerol.....	31
4.5. Caracterizações do Amido granular e dos filmes: Amido termoplástico, Látex e das Blendas Amido/Látex com e sem glicerol.	32
4.5.1. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier – FTIR	32
4.5.2. Análise Termogravimétrica – TGA.....	32
4.5.3. Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC	33
4.5.4. Difração de raios-X - DRX.....	33
4.5.5. Permeabilidade ao vapor d'água	34
4.5.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	35
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1. Caracterizações dos materiais de partida, dos filmes de amido e das blendas. 36	
5.1.1. Investigação das estruturas químicas dos materiais de partida e avaliação dos filmes de amido pela Espectroscopia na região do Infravermelho.....	36
5.1.2. Avaliação das interações Polímero – Polímero na blenda amido/látex por Espectroscopia na região do Infravermelho.....	42
5.1.3. Avaliação da cristalinidade do amido, filmes de amido e blendas amido/Látex por difração de raios – x.	47
5.1.4. Fluxo e permeação ao vapor de água através dos filmes de Amido, Amido/Glicerol e Látex.....	53

5.1.5. Fluxo e permeação ao vapor de água através dos filmes de Amidos, Látex e para as blendas.	55
5.1.6. Microscopia Eletrônica de Varredura do filme de Amido e Amido/Glicerol 2%	61
5.1.7. Avaliação da microscopia eletrônica de varredura das blendas amido/Látex.	63
5.1.8. Análise térmica dos filmes de amido.	67
5.1.9. Análise térmica das blendas de amido/Látex	70
5.2. Síntese dos resultados	77
6. CONCLUSÃO	79
REFERÊNCIAS	81

Lista de Figuras

Figura 1. Distribuição percentual mundial da produção de polímeros sintéticos.	15
Figura 2. Estrutura química da amilose (a) e amilopectina (b)	20
Figura 3. Estrutura do grânulo de Amido: (a) classificação das cadeias de amilopectina A, B e C; (b) Representação das regiões cristalinas e amorfas e (c) Modelo da estrutura interna do grânulo de amido com a visualização dos anéis de crescimento e centro do hélium	21
Figura 4. Fórmula estrutural do cis-1,4-isopreno.....	23
Figura 5. Ilustração da obtenção do índice de cristalinidade para as amostras na forma de pó dos amidos.	34
Figura 6. Célula de pesagem (Copo de Payne) para as medidas de fluxo de vapor de água. 1) borda interna para selagem do filme polimérico; 2) anéis de borracha; 3) anel de alumínio; 4) tampa do copo.	35
Figura 7. Espectro na região do Infravermelho: (a) amido granular e (b) filme de Látex estabilizado com Hidróxido de amônio.....	37
Figura 8. Espectro na região do infravermelho para o filme de Amido granular, filme de amido, filme de amido/glicerol 2% e filme de amido/glicerol 22%.	39
Figura 9. Fotos de filme de amido termoplástico: produzido a partir de amido plastificado em água (a), plastificado com água e glicerol (2%) e (c) plastificado com água e glicerol (22%).	42
Figura 10. Espectros na região do infravermelho para os materiais puros e as blendas produzidas: Espectros na região entre 4000 a 350 cm^{-1} e destaques.....	43
Figura 11. Espectros na região do infravermelho para os materiais com diferentes teores de látex e glicerol produzidos: (a) Espectro na região do infravermelho 4000 a 350 cm^{-1} , (b) Região entre 3800 e 2600 cm^{-1} e (c) Região 1800 e 400 cm^{-1}	45
Figura 12. Fotos dos filmes das blendas Amido/Látex: (a) A25/L75; (b) A25/L73/G2, (c) A50/L50 e (d) A50/L48/G2.....	47
Figura 13. Padrão de difração de raios – X para o amido granular (a) e para o filme de amido sem glicerol (b).....	48
Figura 14. Difratoograma de raios-X do filme de amido e das blendas de amido/látex.	50
Figura 15. Difratoogramas de raios-X do filme de amido e das blendas de amido/látex com glicerol 2%.	52
Figura 16. Representação gráfica de massa de água transportada através do filme polimérico em função do tempo.....	54
Figura 17. Representação gráfica de Δm em função do tempo para o filme de amido, para as blendas amido/Látex e para o filme de Látex.	56

Figura 18. Representação gráfica de Δm em função do tempo para o filme de amido/glicerol, para as blendas amido/Látex/glicerol e para o filme de Látex/glicerol.	57
Figura 19. Representação gráfica da Δm de água em função do teor de látex para diferentes amostras de amido com e sem glicerol.....	59
Figura 20. Representação gráfica da Δm de água em função do teor de látex para diferentes amostras de amido com e sem glicerol.....	62
Figura 21. Microscopias eletrônicas de varredura. (a) Blenda Amido 50/Látex 50, superfície; (b) Blenda Amido 50/Látex 50, espessura; (c) Blenda Amido 25/Látex 75, superfície.	63
Figura 22. Microscopias Eletrônicas de Varredura para as espessuras das blendas A75/L25(a) e (b) e A50/L50(c) e (d).	64
Figura 23. Micrografia dos filmes de A25/L73/G2 (a), A50/L48/G2 (b) e do A75/L23/G2(c).	66
Figura 24. Curvas de termogravimetria para filmes de amido e amido/glicerol 2%.	67
Figura 25. Curva de DTA para filmes de amido com e sem glicerol 2%.	68
Figura 26. Curva de Calorimetria Exploratória Diferencial para os filmes de amido e amido/glicerol2%	69
Figura 27. Curvas termogravimétricas para os polímeros puros e blendas de Amido/Látex.	70
Figura 28. Curva de DSC para as blendas: A75/25; A50/L50 e A25/L75, (a) Região entre -100 a 200°C, (b) Região entre -100 a 0°C e (c) Destaque para calculo das temperaturas de transição vítrea do Látex e temperatura de relaxação do amido.....	72
Figura 29. Curvas de DSC para as blendas: amido75/Látex23/Glicerol2; amido50/Látex48/Glicerol2 e amido25/Látex73/Glicerol2, com regiões diferentes de temperaturas: (a) Região entre -100 a 200°C e (b) Região entre -100 a 0°C.	75
Figura 30. Curva de $\tan \delta$ em função da temperatura para o filme de amido termoplástico preparado em solução aquosa sem glicerol.....	76

Lista de Tabela

Tabela 1. Denominações das blendas conforme as composições das amostras.....	32
Tabela 2. Índice de Cristalinidade estimado a partir do método de Hulleman.	53
Tabela 3. Dados do transporte de água através dos filmes.	54
Tabela 4. Propriedades de transporte: Fluxo e permeabilidade ao vapor d'água.....	58
Tabela 5. Dados de permeabilidade experimental e através dos modelos em paralelo e em série.....	60
Tabela 6. Valores das temperaturas iniciais e finais dos respectivos filmes poliméricos.....	71
Tabela 7. Correlação entre as propriedades observadas para as blendas.....	77

Resumo

Neste trabalho filmes de amido e blendas de amido/látex foram produzidas e caracterizadas através de propriedades físico-químicas e da avaliação da Permeação ao vapor de água. As técnicas de caracterização empregadas foram a Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR), Difração de Raios – X (DRX), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os espectros na região do infravermelho das blendas apresentaram mudanças no perfil e deslocamentos das bandas de absorção próximas a 3500 cm^{-1} , quando comparados as filmes de amido. Estas mudanças estão relacionadas a alterações no padrão das ligações de hidrogênio com a adição do látex e do glicerol nas blendas com plastificante devido ao processo de mistura. Estas alterações são mais significativas para as blendas amido/Látex 50/50 (m/m) (A50/L50) e amido/Látex/glicerol 50/48/2 (m/m) (A50/L50/G2). Os resultados dos ensaios de permeação ao vapor de água mostraram uma redução da permeação através das blendas sendo que este valor foi reduzido em cerca de 50% na blenda A50/L50, aspecto esperado uma vez que as blendas são mais hidrofóbicas com a inserção da borracha natural. A aplicação do modelo de previsão dos valores de permeabilidade de blendas imiscíveis em paralelo foi o mais adequado ao sistema, sendo que os valores experimentais foram próximos dos valores teóricos, principalmente para as blendas com glicerol. As blendas preparadas sem o glicerol apresentam desvios que estão associadas à formação de estruturas porosas, decorrentes do processo de mistura e possível segregação de fase, que facilitam o transporte de água através das blendas. Este aspecto foi confirmado a partir da avaliação das MEV. As micrografias mostraram separação de fase para filmes com elevada porcentagem de látex. Para teores mais elevados de amido, as blendas são mais uniformes. Os resultados observados a partir das curvas de DRX e de DSC mostram que o amido sofre modificações na presença do látex devido a presença de componentes hidrofílicos. A borracha natural, por sua vez, mantém o mesmo valor para a temperatura de transição vítrea, T_g , aspecto que indica pouca interação entre os polímeros na blenda. Entretanto, a adição da borracha natural leva a um aumento da estabilidade térmica e uma redução da absorção de água. Os resultados apresentados mostraram que a blenda A50/L50 com e sem glicerol, apresenta as propriedades físicas desejadas sendo, portanto compatível. Desta forma, a blenda em questão é o ponto de partida para melhorar o desempenho destes sistemas

Palavras-Chave: Amido, Látex, Blendas Poliméricas, Materiais biodegradáveis

Abstract

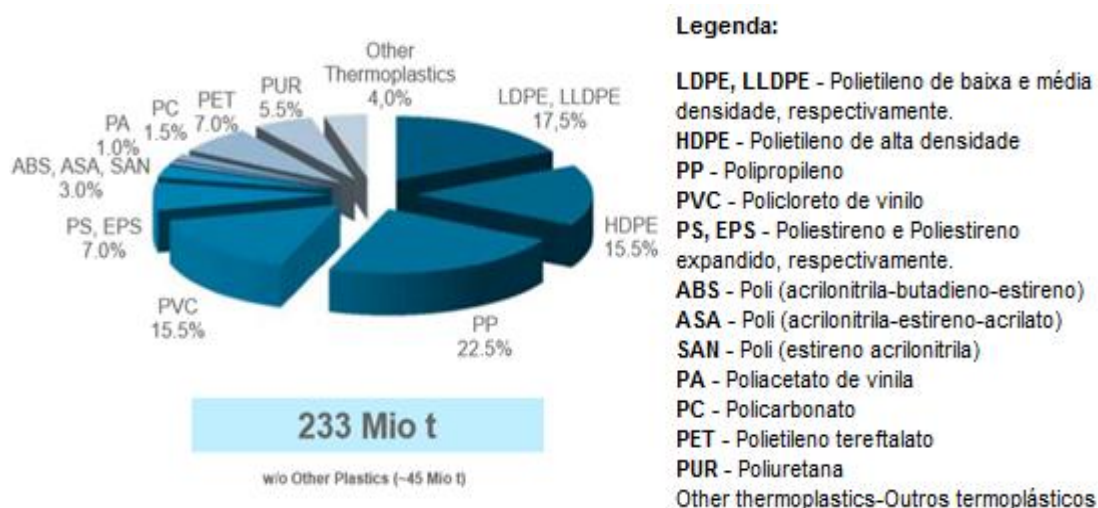
In this work, films of starch and blends of starch/natural rubber latex were produced and characterized by physicochemical properties and evaluation of the water Vapor Permeation. The characterization techniques used were Fourier Transformed Infrared spectroscopy (FTIR), X-Ray Diffraction (XRD), Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The spectra in the infrared region of the blends showed changes in the profile and displacement of the absorption bands near 3500 cm^{-1} when compared to starch films. These modifications are related to changes in the pattern of hydrogen bonds with the addition of latex and glycerol in blends with plasticizer due to the mixing process. These changes are more significant for the blends starch/Latex 50/50% (m/m) (A50/L50) and starch/latex /glycerol 50/48/2 (m/m) (A50/L48/G2). The water permeation results showed a reduction in permeation of the blends and this amount was reduced by about 50% in the blend A50/L50 aspect expected since the blends are more hydrophobic by inserting natural rubber. The application of Parallel Model for immiscible blends for prediction water permeability was best suited to the system since the experimental values were close to the theoretical values, especially for the blends with glycerol. The blends prepared without glycerol present deviations that are associated with the formation of porous structures resulting from the mixing process and possible phase segregation, which facilitate the transport of water by the blend. This was confirmed from the evaluation of the SEM. The micrographs showed phase separation for films with a high percentage of latex. For higher starch content, the blends are more uniform. The DRX and DSC results show that starch undergoes changes in the mixture with latex due to the presence of hydrophilic components. The natural rubber, in other hand, maintain the same value of glass transition temperature, T_g , this aspect indicates low interaction of this polymer with starch and other components of the blend. However, the addition of natural rubber leads to an increased thermal stability and reduced water absorption. The results showed that the A50/L50 blend with and without glycerol, displays the desired physical properties and is therefore compatible. Thus, the blend in question is the starting point for improving the performance of these systems.

Key Words: Starch, Latex, Polymer Blends, Biodegradable Polymer.

1.INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas polímeros naturais biodegradáveis têm sido amplamente estudados como alternativas para a substituição parcial de polímeros sintéticos. Estes estudos têm sido incentivados devido à necessidade de encontrar formas de minimizar o descarte indiscriminado de polímeros sintéticos no meio ambiente e reduzir o emprego de fontes de energia não renováveis que são matéria prima para a confecção da maior parte destes materiais. Atualmente, segundo dados do PlasticsEurope Market ResearchGroup (PEMRG)são produzidos 233 milhões de toneladas de polímeros no mundo todo, como pode ser observado na figura 1. Segundo a PEMRG/Consultic Marketing &IndustrieberatungGmbH(2013), é previsto para o final de 2015 a produção de cerca de 328 milhões de toneladas de polímeros sintéticos.

Figura 1. Distribuição percentual mundial da produção de polímeros sintéticos.



Fonte: Plastics Europe Market Research Group (PEMRG)/Consultic Marketing &Industrieberatung GmbH, 2013.

Os dados apresentados na figura 1 mostram a distribuição percentual na produção de plásticos na Europa de acordo com a pesquisa realizada pelo Plastics Europe Market Research Group (PEMRG). A maioria destes plásticos sintéticos é obtida a partir da indústria petroquímica com algumas exceções como as poliuretanas. Uma grande parte destes materiais apresenta baixa velocidade de biodegradação ou são considerados não biodegradáveis uma vez que o processo de decomposição destes é muito lento do ponto de vista ambiental.

A preocupação com um futuro, onde existe a possibilidade de decréscimo nas quantidades de petróleo com limitação das fontes de matéria prima não renováveis e

os problemas ambientais ocasionados devido à baixa biodegradabilidade dos polímeros sintéticos, têm exigido dos pesquisadores a busca de materiais alternativos (AMASS W., AMASS A., TIGHE B., 1998; BONA, J.C., 2007; FERREIRA JÚNIOR, M.F., 2009; TEIXEIRA, E.M., 2007; SILVA, A. H., 2012). No desenvolvimento destes materiais alternativos os pesquisadores vêm investindo na busca por novas fontes de matéria prima, principalmente aquelas que permitem a extração de polímeros naturais e a preparação de matrizes biodegradáveis. De acordo com VERT et al.(2002); ROUILLY; RIGALI & GILBERT(2004), estas duas características combinadas devem permitir a preparação de matrizes que apresentem desempenho igual ou superior aos polímeros que estas venham a substituir.

Polímeros obtidos a partir de fontes renováveis podem ser classificados em três grupos: i) polímeros naturais, como amido, proteínas, látex e celulose; ii) polímeros sintéticos a partir de monômeros naturais, como o ácido polilático (PLA); e iii) polímeros obtidos a partir de fermentação microbológica, tais como o polihidroxibutirato (PHB)(YU; DEAN; LI, 2006).

Os polímeros citados são todos biodegradáveis, um dos aspectos desejáveis comercial e ambientalmente. Entretanto, existem desvantagens na utilização destes como matrizes poliméricas. O amido, embora seja um material barato e abundante e tenha boa capacidade de processamento, absorve grandes quantidades de água, tornando os filmes quebradiços e inapropriados para aplicação como membranas ou filmes para embalagens; o PLA e o PHB, devido principalmente ao custo do processamento, tornam-se inviáveis para produção na escala industrial. O amido é um dos polímeros naturais que vem sendo utilizados na produção de plásticos biodegradáveis, uma vez que este é completamente biodegradável em vários ambientes, podendo ser hidrolisado em glicose por microorganismos ou enzimas e, então, metabolizado em dióxido de carbono e água. (LU; XIAO; XU, 2009). Os estudos referentes ao uso deste polímero natural vêm sendo realizado desde a década de 70, sendo motivado pelos seguintes aspectos: (a) o amido é um polímero natural abundante e biodegradável podendo ser obtido de diversas fontes agroindustriais (ex.: o milho, a mandioca, o cara, etc.); (b) é um material de baixo custo em comparação com uma série de polímeros sintéticos e outros polímeros biodegradáveis; (c) é um material que pode ser modificado quimicamente para mudar as suas propriedades superficiais e assim ampliar as possibilidades de uso, e (d) é um material facilmente processável na forma de filmes, como amido termoplástico. (CURVELO; CARVALHO; AGNELLI, 2001).

O amido nativo não apresenta propriedades termoplásticas sem a adição de agentes plastificantes como a água, glicerol, sorbitol, entre outros (HULLEMAN, et al.,

1999; SMITS, et al., 2003; TEIXEIRA, 2007; ZHANG, Y.; HAN, J.H., 2010). Materiais produzidos a partir do amido nativo são muito quebradiços, sendo de pouca aplicabilidade. Este comportamento é observado em ambiente seco devido às fortes interações de hidrogênio entre as cadeias macromoleculares de amilose e a amilopectina (MA; YU; WANG, 2007). Entretanto, o amido pode ser processado como um termoplástico na presença de plastificantes e em elevada temperatura, nesta condição com ruptura da estrutura dos grânulos, fazendo com que o amido apresente fluidez suficiente para a confecção de materiais por extrusão, injeção e por espalhamento de soluções (*casting* de solução).

O emprego do amido, entretanto, é limitado devido a algumas desvantagens como solubilidade em água, aspecto que altera a estabilidade dimensional dos filmes com a produção de filmes com propriedades mecânicas inferiores. Um caminho para suplantar estas dificuldades é a preparação de misturas poliméricas do amido com polímeros sintéticos ou naturais e/ou a modificação química do amido. Neste sentido, várias propostas como as blendas de amido com borracha natural; blendas de amido com polietileno; compósitos de amido com fibras de celuloses; compósitos de amido e borracha natural modificada quimicamente; nanocompósitos de amido contendo hidróxidos duplos; filmes de amido com diferentes tipos de plastificantes vêm sendo pesquisadas em relação ao emprego do amido em formulações com polímeros sintéticos, sendo que um caminho alternativo para melhorar as propriedades de polímeros obtidos de fontes renováveis é a mistura destes com outros polímeros naturais ou sintéticos, visando à produção de compósitos ou blendas com propriedades que não são encontradas em um único polímero (ARVANITOYANNIS, et al., 1997; BONA, J.C., 2007; CARVALHO, et al., 2003; FEIRA, J.M.C., 2010).

Neste sentido, o emprego de polímeros naturais associados a polímeros sintéticos e a investigação quanto ao processamento e as propriedades finais destes sistemas, tem sido um aspecto importante para a aplicação comercial. Uma das propostas nestes trabalhos é buscar alternativas que reúnam bom desempenho, biodegradabilidade e emprego de matérias primas renováveis. Diante deste aspecto, a preparação de blendas poliméricas visando à associação de polímeros e o estudo das propriedades físico-químicas destes sistemas é importante no sentido de encontrar materiais de bom desempenho.

As blendas poliméricas são misturas físicas de dois ou mais polímeros. Neste tipo de mistura, na maioria dos casos, interações estabelecidas entre as cadeias poliméricas são predominantemente intermoleculares. Estes sistemas são estudados quanto ao processo de mistura, a miscibilidade dos componentes e quanto às aplicações, levando em consideração a compatibilidade da blenda, ou seja, o quanto

as propriedades da blenda são aditivas e sinérgicas. Os dois aspectos podem caminhar juntos (miscibilidade e compatibilidade), mas é importante ressaltar que blendas imiscíveis podem ser compatíveis e alcançar, neste caso, importância tecnológica (JACOB, 2006).

Uma blenda que vem sendo estudada, a partir de dois polímeros naturais é a blenda Amido/Látex de Borracha Natural (LU; XIAO; XU, 2009) devido ao seu potencial quanto à biodegradabilidade e quanto à possibilidade de se obter materiais mais hidrofóbicos, com maior resistência à umidade, mais trabalháveis e flexíveis (ROUILLY; RIGAL; GILBERT, 2004; WATCHARAKUL, 2012; CARVALHO et al., 2003). O látex de borracha natural é uma dispersão coloidal aquosa, fato que facilita a mistura com o amido em solução. Este sistema é estabilizado pela presença de lipídios e proteínas os quais podem ser agentes compatibilizantes da blenda Amido/Látex.

O látex de borracha natural é obtido da *hevea brasiliensis*, uma árvore nativa da floresta amazônica. O Látex obtido é composto por um complexo material nanoestruturado, formado por poli(cis-1,4-isopreno) (borracha natural), proteínas, fosfolipídios e vários componentes minerais minoritários (RIPPEL, M. M., GALEMBECK, F., 2009).

Considerando os aspectos expostos acima, o objetivo deste trabalho é a preparação e caracterização das propriedades de blendas Amido/Látex com e sem o uso do plasticizante glicerol processadas pela técnica de espalhamento *casting*desolução. A morfologia das blendas produzidas foi estudada através do transporte de penetrantes moleculares, particularmente vapor de água e a microscopia eletrônica de varredura (MEV). As propriedades físico-químicas das blendas foram avaliadas em relação às interações intermoleculares através da técnica de espectroscopia na região do infravermelho (IV), a estabilidade térmica das mesmas foi analisada através da termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC); e em relação à cristalinidade utilizou-se a técnica de difração de raios-x (DRX), em que se obtém o grau de cristalinidade, pois este parâmetro influencia nas propriedades mecânicas da blenda.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Amido

Os polissacarídeos representam a maior fonte de biopolímeros do mundo, sendo a celulose, a quitina e o amido seus principais representantes. Uma grande quantidade de polímeros naturais e polímeros derivados destes existem disponíveis para uma série de aplicações nas indústrias de alimentos, têxteis, cosméticos, plásticos, adesivos, papéis e farmacêuticos (YU; DEAN; LI, 2006; RODRIGUES FILHO et al., 2000; RODRIGUES FILHO et al., 2007).

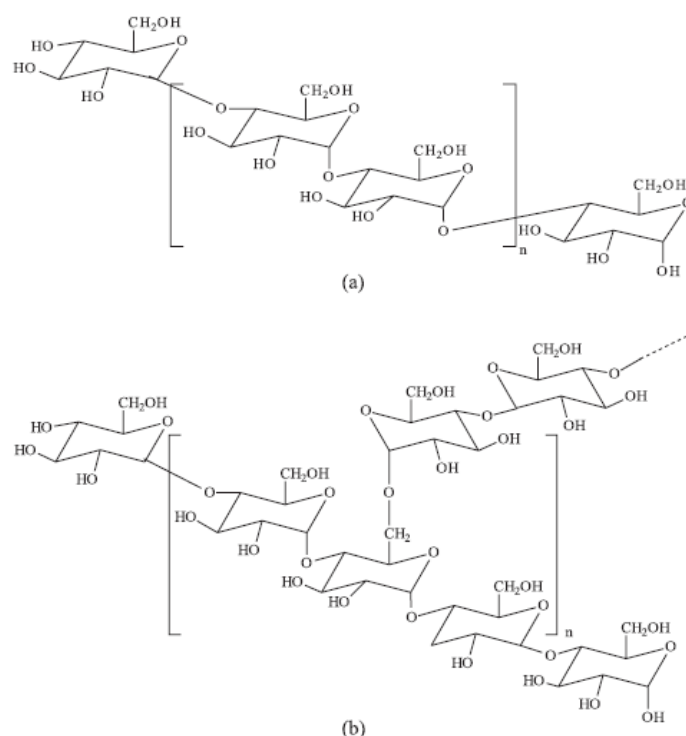
As principais vantagens no emprego destes materiais estão associadas ao fato de serem baratos disponíveis e biodegradáveis. A biodegradabilidade é uma das propriedades mais desejáveis destes sistemas, entretanto, a grande maioria dos polímeros biodegradáveis naturais apresenta como desvantagens o caráter hidrofílico dominante, rápido processo de degradação e, em muitos casos, fragilidade nas propriedades mecânicas, principalmente, em condições de elevada umidade (YU; DEAN; LI, 2006).

Estes aspectos são observados fortemente no caso do amido, um polímero natural que apresenta elevado potencial de aplicação, considerando a possibilidade de modificar de forma significativa seu caráter altamente hidrofílico e as pobres propriedades mecânicas dos filmes de amido termoplástico. Considerando o elevado potencial do amido na produção de utensílios descartáveis e sua utilização como embalagens, vários trabalhos vêm sendo propostos no sentido de encontrar formas de aplicar comercialmente este polímero. Para isto, o conhecimento da estrutura do amido original e do amido termoplástico é importante para o desenvolvimento deste trabalho.

O amido é um polímero natural, armazenado nas plantas na forma de grânulos, formado por moléculas de D-glicose que constituem as macromoléculas dos dois principais constituintes, a amilose e a amilopectina (RIPPEL; GALEMBECK, 2009).

A amilose é composta por cerca de 250 a 300 unidades de glicose em ligações α -1,4-glicosídicas, apresentando cadeia linear, e a amilopectina contém em torno de 1000 unidades de glicose, tendo a cada 25 unidades uma ramificação com ligação α -1,6 glicosídicas e apresentando assim cadeia ramificada. Na Figura 2 observa-se a estrutura química da amilose e da amilopectina.

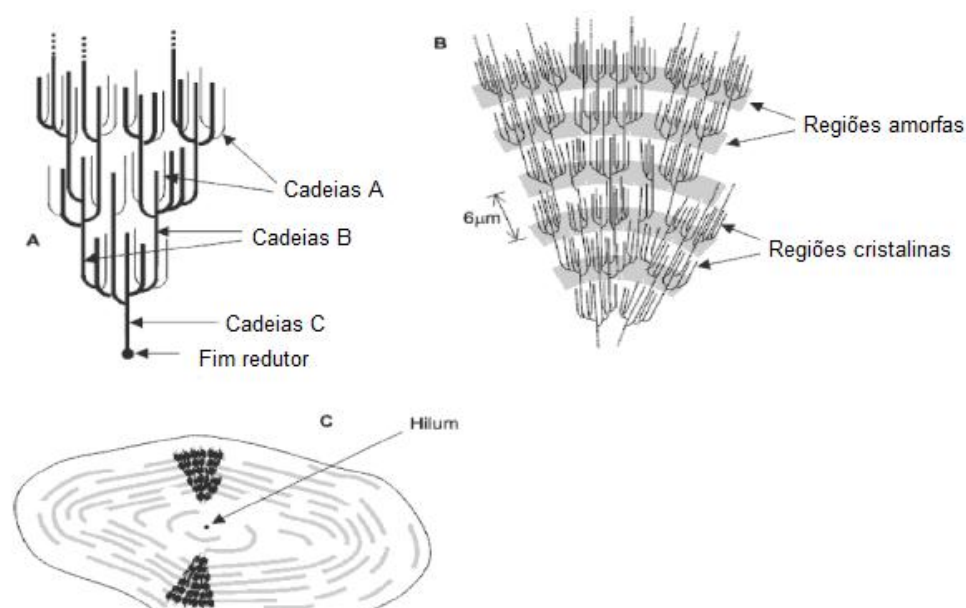
Figura 2. Estrutura química da amilose (a) e amilopectina (b)



Fonte:CORRADINI Et al. (2005).

Os grânulos do amido se desenvolvem a partir de diminutos pontos (hílum) nas plantas e crescem em camadas estratificadas até atingirem características particulares (TEIXEIRA, 2007). Estes grânulos apresentam certo grau de organização molecular que leva à formação de regiões cristalinas principalmente associadas às moléculas de amilopectina. Estas moléculas apresentam parte linear que formam estruturas helicoidais duplas, estabilizadas por ligações de hidrogênio entre as hidroxilas, sendo as regiões amorfas predominantemente formadas por cadeias de amilose (FEIRA, 2010). Embora a amilose seja linear, a conformação assumida pelas macromoléculas dificulta o empacotamento regular e, portanto, não favorece a formação de estrutura cristalina. A figura 3 apresenta um arranjo do grânulo de amido considerando sua estrutura hierárquica.

Figura 3. Estrutura do grânulo de Amido: (a) classificação das cadeias de amilopectina A, B e C; (b) Representação das regiões cristalinas e amorfas e (c) Modelo da estrutura interna do grânulo de amido com a visualização dos anéis de crescimento e centro do hílio



O empacotamento das duplas hélices pode ocorrer de duas formas: a chamada estrutura cristalina do tipo A, predominante nos amidos de cereais, e a estrutura cristalina do tipo B, mais comum em raízes e tubérculos. Os cristais do tipo A são mais compactos, possuindo 8 moléculas de água por célula unitária; o empacotamento do tipo B é mais aberto, tendo 36 moléculas de água por célula unitária, num arranjo hexagonal. O chamado amido tipo C, presente em leguminosas e em alguns tubérculos é considerado uma mistura das formas alomórficas A e B (SILVA, 2012).

O milho é a fonte de amido mais comercializada no mundo, enquanto no Brasil o amido de mandioca tem grande atenção, devido à ampla disponibilidade, à baixa temperatura de gelatinização e a boa estabilidade do gel. Filmes bem formados são produzidos principalmente quando a fonte de amido possui elevado conteúdo de amilose, uma vez que estas macromoléculas são responsáveis pela capacidade de formação dos filmes de amido (MALI et al., 2006).

A preparação do filme (amido termoplástico) ocorre a partir da destruição da estrutura semicristalina dos grânulos, com adição de um plastificante como água, glicerina, sorbitol, ou outro. Em altas temperaturas e em meio cisalhante, o amido amolece e flui, e passa a ter comportamento de um termoplástico, sendo possível até mesmo ser processado por métodos convencionais que são utilizados na moldagem de plásticos a partir do polímero fundido como injeção, extrusão e moldagem (FEIRA,

2010). Entretanto, a formação de estruturas cristalinas no amido termoplástico pode ocorrer durante o resfriamento, após o processamento ou durante o armazenamento, devido à recristalização da amilopectina e cristalização da amilose (CURVELO, 2005).

Os filmes de amido preparados desta forma se constituem em matrizes poliméricas contínuas e homogêneas. Entretanto devido às baixas temperaturas de degradação, pobres propriedades mecânicas e a elevada susceptibilidade a umidade estes filmes não possuem boa aplicabilidade. Para vencer estas dificuldades os filmes de amido vêm sendo processados com o uso de aditivos com a finalidade de tornar os filmes menos quebradiços e mais flexíveis através da redução da intensidade das ligações de hidrogênio entre as cadeias poliméricas e o aumento do volume livre (MALI et al., 2006). Além do uso de plastificantes, um caminho alternativo para modificação das características dos filmes de amido é a mistura com outros polímeros como citado anteriormente. Uma dessas misturas do amido que vem sendo estudada é a blenda Amido/Látex.

2.2. Látex

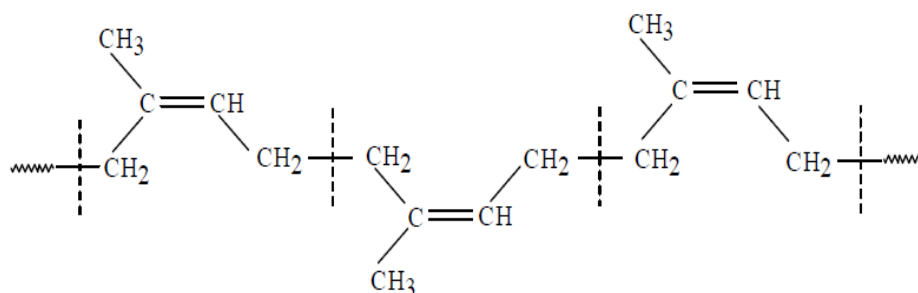
O látex, empregado neste trabalho, é uma dispersão aquosa de borracha natural conhecida desde meados do século XIX e se transformou na base da economia do norte do Brasil, sendo exportado para grandes indústrias de automóvel em diversos países, como Estados Unidos e países da Europa. Entretanto, devido à doença causada pelo fungo "*Microcyclus ulei*", causador do mal das folhas da seringueira e ao contrabando de sementes de seringueira para Ásia, o Brasil perdeu o posto como maior produtor de borracha natural, posto ocupado atualmente por países do sudeste asiático que produzem 90% da produção mundial de borracha natural (RIPPEL, M. M., GALEMBECK, F., 2009).

A borracha natural é obtida pela coagulação do látex, um líquido branco leitoso recolhido da seiva da árvore "*Hevea brasiliensis*" através do processo conhecido por sangria que se divide em ascendente ou descendente. Se o látex não for imediatamente processado após o processo de sangria, pode coagular, e para evitar a coagulação espontânea deve adicionar a ele uma pequena quantidade de uma solução básica, geralmente hidróxido de amônio. O látex da Hevea é um sistema polidisperso, no qual estão suspensas partículas de vários tamanhos carregadas negativamente em solução. O látex extraído pode apresentar uma concentração de borracha natural entre 30-60% em massa, tornando o produto viável economicamente para ser transportado e com qualidades apropriadas para uso em muitos processos

industriais. Os principais constituintes do látex, além da borracha, são proteínas (1%), fosfolipídios (3%) e traços de K, Mg e Cu (ALVES, 2003). Os métodos mais utilizados para concentrar o látex são: evaporação, *creaming*, eletrodecantação e centrifugação. O látex pode ser utilizado na fabricação de produtos por imersão, moldagem ou *casting* (RIPPEL, 2009).

A borracha natural é um biopolímero, formado através da ligação química dos monômeros *cis* 1,4-isopreno, na qual as unidades monoméricas são arranjadas na combinação cabeça-cauda, como mostradas na Figura 4. Devido à conformação das cadeias existem inúmeras possibilidades de melhorar as propriedades mecânicas das blendas preparadas principalmente em relação à resistência mecânica à tração (ROUILLY; RIGAL; GILBERT, 2004).

Figura 4. Fórmula estrutural do *cis*-1,4-isopreno.



Van Beilen, J. B., Poirier, Y.,

As propriedades excelentes da borracha natural como sua resiliência, alta elasticidade, flexibilidade às baixas temperaturas, resistência à abrasão, ao impacto, à corrosão, à sua impermeabilidade a líquidos e gases, fácil adesão a tecidos e aço, as propriedades isolantes de eletricidade, capacidade de dispersão de calor e maleabilidade a baixas temperaturas são fatores que agregam valores econômicos à sua utilização nas mais diversas aplicações. Dentre as várias aplicações pode-se citar o uso da borracha natural como adesivos, pneumáticos, luvas descartáveis, materiais cirúrgicos, preservativos, pisos, revestimentos, impermeabilização de fios e tecidos (RIPPEL, M. M., GALEMBECK, F., 2009).

Tendo em vista as propriedades da borracha natural e do amido, a produção das blendas (misturas poliméricas) visa reunir propriedades que melhore o desempenho da blenda em comparação aos polímeros isolados. Assim, a preparação de misturas poliméricas visa à obtenção de matrizes com propriedades que não são

encontradas em um único polímero ou a minimização de aspectos negativos de uma determinada propriedade, ampliando a possibilidade de aplicação destes sistemas.

Considerando este aspecto, neste trabalho, o amido foi misturado com o látex de borracha natural, no sentido de se obter novas informações deste sistema, uma vez que possui poucos estudos na literatura. A escolha do látex de borracha natural está relacionada ao fato que este está disperso em solução aquosa na presença de proteínas e fosfolipídios e compatibilizada por amônia (ROUILLY; RIGAL; GILBERT, 2004), neste caso, a mistura com o amido pode ser realizada com maior facilidade devido à presença de moléculas que podem facilitar a compatibilização do sistema Amido/Látex.

Na literatura, observam-se alguns trabalhos que apresentam estas possibilidades em misturas de amido e borracha natural e ainda com outros polímeros como o álcool polivinílico e poliésteres biodegradáveis como o poli-caprolactona, poli-hidroxicanoato, poli-esteramida e poli- butilenosuccinato (AVÉROUS, 2004; WANG; YANG; WANG, 2003; AMASS; AMASS; TIGHE, 1998; YU; DEAN; LI, 2006; ARVANITOYANNIS et al., 1997; ROUILLY; RIGAL; GILBERT, 2004; CARVALHO et al., 2003).

Alguns destes trabalhos apresentam resultados promissores no desenvolvimento de blendas. Arvanitoyannis et al. (1997) prepararam blendas de amido com Poli (trans-1,4-isopreno) (guta percha) a partir do processamento no estado fundido, com e sem plastificante. Estes pesquisadores observaram o aumento da biodegradabilidade promovido pela presença do amido e o aumento da porcentagem de elongação nas blendas com plastificante. No entanto, a blenda apresentou redução da resistência à tração. Rouilly et al. (2004) produziram blendas de Amido/Látex (borracha natural) com e sem a modificação do látex processados por espalhamento de solução aquosa do amido, látex (sem modificação e com modificação) e glicerol. A borracha natural foi modificada pela enxertia de metacrilato de dimetil-amino-etila (DMAEMA), para formar um látex polimérico catiônico solúvel em água, com ramificações de poli - DMAEMA, que provavelmente forma ligações de hidrogênio com o amido. O látex não modificado atuou apenas como um enchimento nas películas de amido, entretanto o látex modificado promoveu mudanças significativas nas propriedades mecânicas dos filmes. O módulo de elasticidade foi diminuído significativamente e a deformação na ruptura aumentou consideravelmente. A mudança da temperatura de transição vítrea na blenda para valores maiores (-48°C para -32°C) indicou segundo os autores, uma melhora na compatibilização deste sistema.

Carvalho et al.(2003) investigaram a mistura de grânulos de amido nativo e látex de borracha natural, através do processamento a partir do material fundido, empregando água e um plastificante para produzir o amido termoplástico. As misturas foram preparadas num misturador a 150°C, com o emprego de teores de borracha natural de 2, 5 e 20%. Os autores observaram por microscopia eletrônica de varredura que a dispersão foi estável e apresentou boa aderência entre os dois polímeros naturais sendo estas observações atribuídas, em parte, a presença de substâncias no látex que favoreceram os fenômenos observados. Para as blendas em questão foram avaliadas as propriedades mecânicas através das curvas de tensão – deformação, os resultados mostraram uma redução no módulo de Young e da resistência à tração. Um aspecto importante do ponto de vista da trabalhabilidade é que as blendas apresentaram menor fragilidade e foram menos quebradiças que o amido termoplástico sozinho. Observou-se para algumas composições, a separação de fases associadas à proporção entre borracha natural e glicerol (plastificante), neste sentido, o aumento da quantidade de plastificante favoreceu a adição de maior quantidade de borracha natural.

Na mistura de dois polímeros busca-se pela ação conjunta dos dois materiais de forma a produzir um efeito positivo nas propriedades. Esta alternativa é na maioria dos casos economicamente viável se comparado ao desenvolvimento e síntese de um novo polímero.

2.3. Blendas poliméricas

As blendas poliméricas são materiais multicomponentes, em que ocorre a combinação de dois ou mais polímeros, que apresentam cadeias poliméricas com características de constituição e configuração diferentes, que não estão ligados um ao outro (SPERLING, 2006).

Quando são eleitos dois polímeros para a produção da blenda polimérica dois aspectos são desejáveis: miscibilidade e compatibilidade.

O termo miscibilidade se refere à produção de um sistema homogêneo em que ocorre a mistura das cadeias poliméricas em nível molecular. Para que isto ocorra, um dos requisitos esperado termodinamicamente é que a energia livre de Gibbs de mistura seja menor que zero:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T.\Delta S_m \quad (\text{equação 1})$$

$$\Delta G_m < 0$$

sendo T a temperatura absoluta e ΔG_m , ΔH_m , ΔS_m são as variações na energia livre, entalpia e entropia da mistura (m), respectivamente.

O termo compatibilidade é muitas vezes empregado do ponto de vista comercial que leva em consideração o desempenho da blenda, ou seja, se a mistura apresenta propriedades melhores que os polímeros puros originais. Estes sistemas podem apresentar miscibilidade total, miscibilidade parcial e até imiscibilidade desde que, as propriedades finais observadas sejam superiores àquelas observadas nos materiais originais. Desta forma, quando o sistema atinge valores superiores em uma ou mais propriedades de desempenho, a blenda é considerada compatível. Neste sentido, o termo compatibilidade está ligado às condições de desempenho.

Do ponto de vista termodinâmico, para que uma blenda seja miscível além de se buscar uma condição em que a variação de energia livre de Gibbs seja negativa, a equação 2 deve ser maior que zero.

$$(\partial^2 \Delta G_m / \partial \phi_i^2)_{P, T} \text{ (equação 2)}$$

Onde ϕ_i é a fração molar do componente i .

Assim, a primeira expressão (equação 1) se refere aos sinais e valores de ΔH_m , e ΔS_m , enquanto o segundo termo (equação 2) se refere à metaestabilidade do sistema considerando o processo de segregação de fase (PASSADOR; PESSAN; RODOLFO JR, 2006).

A miscibilidade total de uma mistura polimérica é um evento raro, uma vez que o processo depende fortemente do sinal e valor do ΔH_m e, conseqüentemente, da intensidade das interações intermoleculares, uma vez que os valores de ΔS_m são bem pequenos considerando a mistura de macromoléculas ao invés de moléculas pequenas. Assim, a espontaneidade da mistura depende do valor do ΔH_m (SPERLING, 2006).

Considerando estes aspectos a maioria das blendas é parcialmente miscível ou imiscível. Em blendas miscíveis, ambos os componentes da blenda perdem parte de sua identidade e, geralmente, as propriedades finais representam uma média das propriedades de ambos os componentes da blenda. As blendas imiscíveis são sistemas heterogêneos, nos quais as propriedades dos componentes que constituem a blenda estão presentes. Dependendo da forma de preparação e proporção entre os constituintes da blenda, algumas propriedades de um dos componentes, podem ser mascaradas e outras podem ser ressaltadas, este aspecto pode ser aplicado para produção de materiais com boas propriedades para aplicações práticas. Embora estes sistemas possam ser imiscíveis, propriedades dos dois polímeros podem ser

agregadas ao novo sistema, sendo um aspecto desejado. Para melhor aproveitamento destes sistemas, no sentido de otimizar as propriedades das blendas, normalmente são adicionados agentes compatibilizantes que visam melhorar as interações intermoleculares na interface entre as cadeias poliméricas de ambos os polímeros (SERLING, 2006; PASSADOR; PESSAN; RODOLFO JR, 2006).

As blendas poliméricas podem ser produzidas a partir de termoprensagem, casting de solução ou espalhamento de solução, mistura mecânica e térmica, entre outros. Neste trabalho, as blendas foram produzidas a partir da técnica de *Casting* de solução.

As principais técnicas utilizadas para avaliar a miscibilidade e a compatibilidade de uma blenda polimérica são a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e a Análise Dinâmico Mecânica (DMA), uma vez que estas técnicas permitem determinar a temperatura de transição vítrea, T_g , dos polímeros puros e das blendas.

A avaliação do valor da temperatura de transição vítrea, T_g para estes sistemas está baseada no fato de que o processo de mistura pode levar a alterações de propriedades do sistema final sendo a T_g uma destas propriedades que podem ser alteradas. Quando dois polímeros são misturados dois comportamentos limites podem ser observados: i) os polímeros, após a mistura, formam um sistema que apresenta uma única fase, produzindo uma blenda miscível e ii) a mistura entre os dois polímeros apresenta separação de fase e a blenda neste caso é imiscível. No primeiro caso, a equação de Fox (Equação 3), pode ser utilizada para estimar o valor da T_g da blenda produzida. No segundo caso, os polímeros devem manter parcialmente suas características originais, neste caso, mantendo os valores das T_g s originais (SPERLING, 2006).

A maior parte das blendas miscíveis apresenta valores de T_g que dependem da composição de acordo com a Equação de Fox (SPERLING, 2006).

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \text{ (equação 3)}$$

sendo w_1 , w_2 , T_{g1} e T_{g2} as frações em massa e temperaturas de transição vítrea, respectivamente, e os índices 1 e 2 a indicação de cada componente da mistura.

As blendas imiscíveis apresentam mais de uma transição vítrea, sendo que estas apresentam as temperaturas iguais às T_g dos componentes puros. No caso de blendas parcialmente miscíveis também se observam duas T_g s, entretanto estas aparecem deslocadas em relação às T_g dos componentes puros.

A temperatura de transição vítrea, T_g , pode ser obtida por meio da técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) que será empregada neste trabalho devida sua rapidez, disponibilidade e versatilidade.

3. OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho foram investigar e avaliar as alterações nas propriedades dos filmes de amido, látex e das blendas de amido/látex processados pela técnica de “casting” de solução considerando os seguintes aspectos:

- i) As mudanças nas interações intermoleculares na produção das blendas avaliadas através da técnica de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR);
- ii) As propriedades térmicas das blendas avaliadas através da termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) e a cristalinidade e o grau de cristalinidade através da difração de raios-x (DRX), onde estes parâmetros influenciam a estabilidade térmica e as propriedades mecânicas das blendas;
- iii) A mudança dos valores de permeação do vapor de água através das blendas com o aumento da proporção de látex;
- iv) As alterações da morfologia das blendas em função da proporção dos constituintes da blenda e do plastificante avaliadas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- v) Correlação entre as propriedades avaliadas com a finalidade de encontrar a composição das blendas em que exista maior compatibilidade do sistema a fim de fornecer informações que permitam ampliar a utilização do amido na confecção de embalagens e utensílios descartáveis.

Neste sentido, este trabalho visa contribuir na produção de misturas poliméricas (blendas poliméricas) com a finalidade de otimizar o desempenho quanto as propriedades de barreiras e propriedades mecânicas dos filmes produzidos a partir de fontes naturais e biodegradáveis.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

O Amido de Milho empregado neste estudo (Amilogill 2100) contem baixo teor de amilose, sendo a relação amilose:amilopectina igual a 25:75, segundo dados fornecido pelo fornecedor a empresa “CARGILL AGRÍCOLA S.A.”, Uberlândia-MG. O látex de borracha natural utilizado neste trabalho foi coletado de diferentes árvores de seringueira (*hevea brasiliensis*) no município de Frutal, através do processo de sangria, estabilizado com hidróxido de amônio e armazenado a uma temperatura de aproximadamente 5°C. O Glicerol branco bidestilado farmacêutico foi adquirido na Farmácia Cruzeiro em Ituiutaba-MG, com procedência do laboratório All Chemistry produtos naturais & farmacêuticos, Brasil, Fórmula Molecular: $C_3H_8O_3$ e teor de glicerol de 99,7%, foi utilizado como plastificante. Os materiais foram utilizados sem qualquer tratamento prévio.

4.2. Preparação do Amido termoplástico com e sem glicerol

Inicialmente, para converter o amido granular em amido termoplástico foram necessários vários procedimentos para encontrar as condições mais adequadas na combinação das energias térmicas e mecânicas para a desestruturação do grânulo e consequentemente, obtenção de uma fase contínua (AVÉROUS; BOUQUILLON, 2004).

A preparação das amostras de amido termoplástico com e sem glicerol consistiu no preparo de soluções contendo 6g de massas totais para 80 mL de solução aquosa, que foram gelatinizadas a 80°C sob agitação por 30 minutos. Em seguida, vertidas em placa de vidro recoberta por filme de poliéster, sendo posteriormente levada para secagem em estufa por 48 horas a 60°C. Foram preparadas amostras com adição de 2% e 22% de glicerol sobre a massa de amido seca.

Os valores citados foram definidos a partir de ensaios preliminares, nos quais verificou-se a influência das variáveis: concentração, temperatura, tempo e superfície para secagem, para obtenção de filmes com melhores trabalhabilidade e facilidade de desprendimento da placa. Todos os filmes foram produzidos pelo método *casting*.

Todos os filmes que não aderiram à superfície foram retirados das mesmas e armazenados em papel absorvente e colocados dentro de um dessecador com a finalidade de evitar exposição à umidade.

Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que os filmes com maior trabalhabilidade e flexibilidade foram alcançados com o emprego de glicerol. Optou-se, portanto, pela adição de baixa (2%) e alta concentração (22%) de glicerol, visando analisar o efeito do glicerol como elemento de compatibilização, devido à adição de látex nas formulações das blendas ou o efeito de plastificante, aumentando assim a flexibilização dos filmes.

4.3. Preparação do filme de látex e látex/glicerol 2%.

Colocou-se 10 mL da suspensão aquosa de látex para secagem, conforme condições especificadas para o filme de látex/glicerol 2%, para obter o filme de látex. O filme de látex/glicerol foi obtido pela adição de 2% de glicerol na suspensão aquosa de látex (10mL) a partir de uma mistura manual com bastão de vidro. Logo após, colocou-se sobre uma placa de vidro recoberta com filme de poliéster na estufa aproximadamente à 60°C por 2 horas para secagem.

4.3.1. Determinação de sólidos da suspensão de látex

Com uma alíquota da suspensão amoniaca de látex calculou-se o teor de sólidos totais a partir da secagem da mesma em estufa aproximadamente a 60°C até peso constante. O valor encontrado foi de $43,0 \pm 0,5\%$ (massa/massa).

4.4. Preparação das blendas de Amido/Látex e Amido/Látex/Glicerol

Foram preparadas as blendas a partir do amido termoplástico como processado na etapa 4.2, sendo que a adição do glicerol ocorre nesta etapa e após o processamento adiciona-se a suspensão aquosa de látex conforme as proporções apresentadas na tabela 1. As composições das blendas consistiram no preparo de misturas contendo 6g de massas totais para 80mL de solução (Amido Termoplástico com ou sem glicerol + Suspensão de Látex). Após o preparo, as amostras foram vertidas em placa de vidro recoberta por filme de poliéster e levada para secagem em estufa por 48 horas a 60°C. O poliéster foi utilizado como superfície para deposição da dispersão polimérica e remoção do filme seco, uma vez que o poliéster minimiza a adesão do polímero comparado ao vidro como substrato (redução da molhabilidade).

Tabela 1. Denominações das blendas conforme as composições das amostras

Denominação	Composição das amostras
A75L25	Amido75%/Látex25%
A50L50	Amido50%/Látex50%
A25L75	Amido25%/Látex75%
A75L23G2	Amido75%/Látex23%/Glicerol2%
A50L48G2	Amido50%/Látex48%/Glicerol2%
A25L73G2	Amido25%/Látex73%/Glicerol 2%
A58L20G22	Amido58%/Látex20%/Glicerol 22%

Org.: HELIODORO, 2013.

4.5. Caracterizações do Amido granular e dos filmes: Amido termoplástico, Látex e das Blendas Amido/Látex com e sem glicerol.

Os materiais de partida e as blendas foram caracterizados de acordo com as técnicas descritas a seguir.

4.5.1. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier – FTIR

As amostras foram caracterizadas por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) em equipamento FT/IR - 4200 da JASCO. Os materiais foram preparados na forma de pastilhas através da prensagem de uma mistura dos polímeros na forma de pó misturados com KBr na proporção de 1:100 (m/m), para a observação da evolução das modificações químicas do polímero. Os espectros foram registrados de 400 a 4000 cm^{-1} , com 32 varreduras e uma resolução de 2 cm^{-1} .

4.5.2. Análise Termogravimétrica – TGA

As curvas foram obtidas em um equipamento Shimadzu DTG –60, em que os materiais de partida e os filmes de amido e blendas foram selados em um cadinho de alumínio. Os ensaios foram realizados em atmosfera de nitrogênio a uma vazão de 30 mL/ min. A rampa de temperatura foi de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e a perda de massa foi registrada de 25 a 600 $^{\circ}\text{C}$.

4.5.3. Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC

As análises foram realizadas em um equipamento TA Instruments DSC – Q20 em que cerca de cinco miligramas dos materiais de partida e dos filmes de amido e das blendas foram selados em um cadinho de alumínio. Os ensaios foram realizados em atmosfera inerte de nitrogênio a uma vazão de 50,0 mL/min. A taxa de aquecimento foi de 10 °C/ min e o fluxo de calor foi registrado de -90,0°C à 200,0°C.

4.5.4. Difração de raios-X - DRX

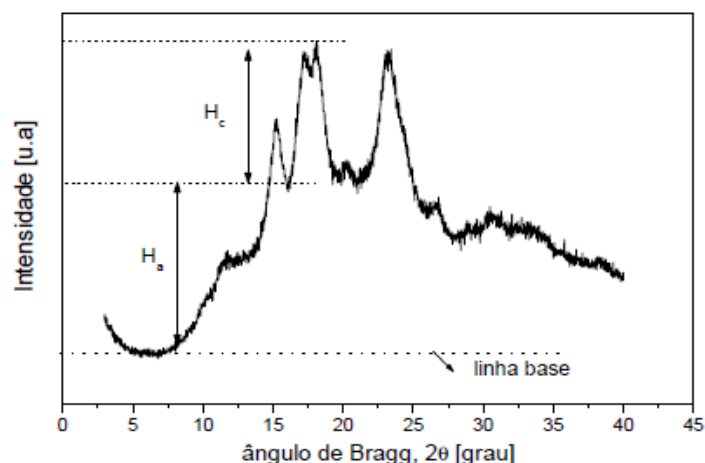
Os difratogramas foram obtidos diretamente das blendas. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente, com intervalo de 2θ de 5 a 60°, velocidade de varredura de 4°min⁻¹. O aparelho utilizado foi um difratômetro XRD-6000 da Shimadzu, operando a uma potência de 40 kV com 30 mA de corrente e radiação K α do Cu (1,5406 Å) e filtro de Ni.

O índice de Cristalinidade (Xc) foi obtido a partir do método de Hulleman et al.(1999). Neste método o Xc foi determinado a partir do emprego da equação 4.

$$X_c = \frac{H_c}{H_c + H_a} \text{ (equação 4)}$$

Onde Ha representa a altura correspondente à fase amorfa em relação à linha de base e Hc corresponde a altura dos picos cristalinos com $2\theta \sim 17^\circ$ pico que se refere a amilopectina e entre 18 e 19° pico relacionado com a amilose.

Figura 5. Ilustração da obtenção do índice de cristalinidade para as amostras na forma de pó dos amidos.



Fonte: (TEIXEIRA, 2007).

4.5.5. Permeabilidade ao vapor d'água

Os ensaios de permeabilidade foram realizados após o armazenamento de uma semana dos filmes de amido, látex e das blendas, sob temperatura de $25 \pm 3^\circ\text{C}$ em ambiente com $\pm 53\%$ umidade relativa (u.r). O fluxo de vapor de água através das membranas foi medido usando um sistema do copo de Payne representado pela Figura 7. Os filmes de Amido e as blendas foram cortadas na forma de disco, com o mesmo diâmetro dos copos de Payne e suas espessuras foram previamente medidas utilizando-se um micrômetro Pantec (resolução 0,001 mm). A água destilada foi adicionada aos copos e as membranas foram colocadas no suporte dos mesmos. O sistema foi pesado e colocado em um dessecador contendo pentóxido de fósforo como agente secante. A perda de massa do sistema foi acompanhada a cada hora, sendo feitas nove medidas até que a relação $\frac{\Delta m}{\Delta t}$ fosse constante, atingindo a condição de estado estacionário. O fluxo de água (J) e a permeação ao vapor de água (P) foram calculados por meio das Equações 5 e 6, respectivamente (FERREIRA, 2009).

$$J = \frac{\Delta m}{\Delta t} \cdot \frac{1}{A} \quad (5)$$

$$P_{\text{Água}} = \frac{J \cdot L}{\Delta P_{\text{Água}}} \quad (6)$$

Onde: $\frac{\Delta m}{\Delta t}$ é o coeficiente angular do gráfico.

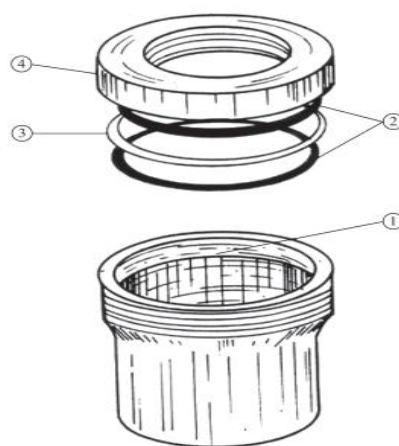
A é a área dos copos de Payne.

L é a espessura do filme.

ΔP é a variação da pressão

$\Delta P = 23,76 \text{ mm Hg}$ a 298,15K.

Figura 6. Célula de pesagem (Copo de Payne) para as medidas de fluxo de vapor de água. 1) borda interna para selagem do filme polimérico; 2) anéis de borracha; 3) anel de alumínio; 4) tampa do copo.



Fonte: Morelli; Ruvolo, 2010.

4.5.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens morfológicas dos filmes foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura Carl Zeiss, modelo EVO MA 10. Os filmes foram depositados sobre fita adesiva dupla face, fixada em suporte metálico. A placa metálica foi recoberta com ouro em um sptter coater Emitech K500, operando a 5mA e 50Kv, fornecendo uma cobertura de aproximadamente 10 μm .

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterizações dos materiais de partida, dos filmes de amido e das blendas.

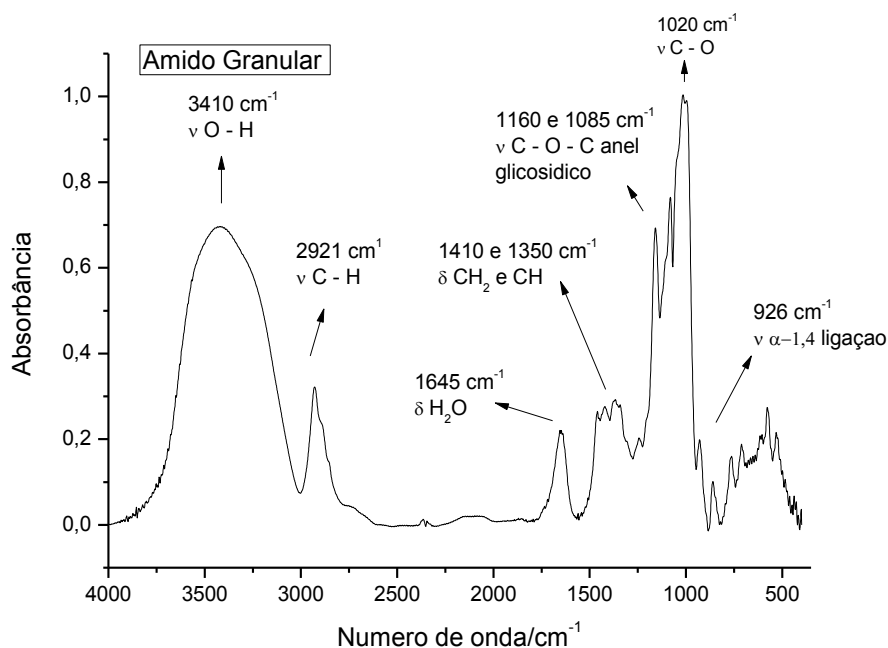
5.1.1. Investigação das estruturas químicas dos materiais de partida e avaliação dos filmes de amido pela Espectroscopia na região do Infravermelho

Para a preparação das blendas estudadas neste trabalho foram utilizados como materiais de partida o Amido de Milho e o Látex de seringueira (*Hevea brasiliensis*). O Amido de Milho (Amilogill 2100) possui, segundo informações do fornecedor, baixo teor de amilose em comparação a amilopectina sendo esta proporção de aproximadamente 25:75 (m/m). Com a finalidade de investigar a estrutura química dos materiais de partida, empregou-se a espectroscopia na região do infravermelho.

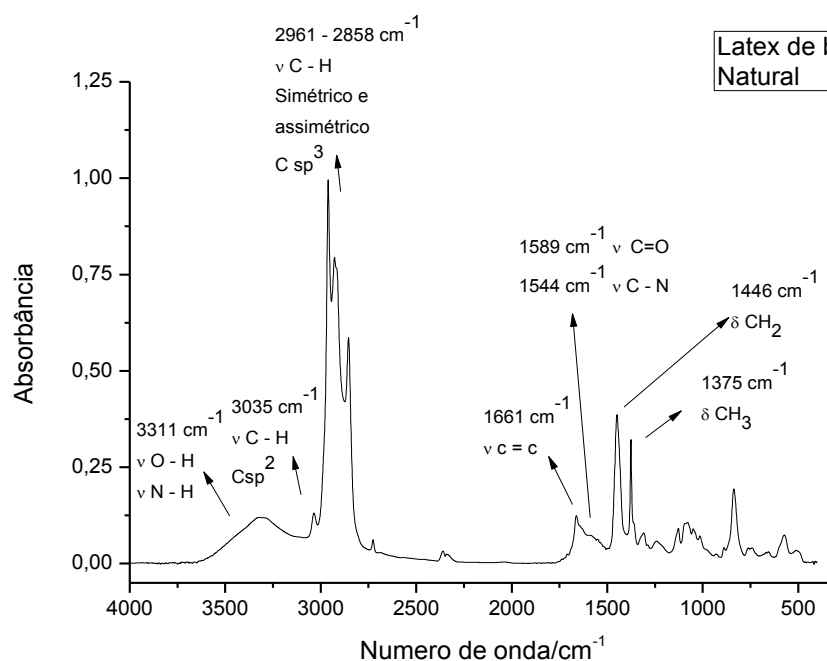
A figura 7 apresenta os espectros na região do Infravermelho para o amido de milho (granular) (a) e para o filme de látex (b).

O perfil do espectro de infravermelho do amido de milho (figura 7 (a)) é típico de polissacarídeos sendo que as principais absorções observadas são as bandas em 3410 cm^{-1} atribuída ao estiramento do grupo O – H (livre e associado à ligação de hidrogênio intra e intermoleculares); as bandas na região entre 3000 a 2800 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento C-H; a banda em 1645 cm^{-1} atribuída à deformação angular da água; a região entre 1410 e 1350 cm^{-1} , atribuída a duas bandas de deformação angular dos grupos CH_2 e CH; a região entre 1200 e 1100 cm^{-1} atribuída aos estiramentos C – O e C – OH; as bandas entre 1100 e 900 cm^{-1} que podem ser atribuídas às deformações angulares dos grupos C – OH e CH_2 ; as bandas em 1150 e 1085 cm^{-1} associada à ligação éter do anel glicosídico C – O – C, e; as bandas em aproximadamente 930 e 760 cm^{-1} , atribuídas respectivamente ao estiramento da ligação glicosídica α -1,4 e as vibrações do anel glicosídico (RINDILAV; HULLEMAN; GATENHOLM, 1997; MUSCAT; ADHIKARI; CHAUDHARY, 2012).

Figura 7. Espectro na região do Infravermelho: (a) amido granular e (b) filme de Látex estabilizado com Hidróxido de amônio.



(a)



(b)

Org.: HELIODORO, 2013.

A figura 7 (b) apresenta o espectro na região do infravermelho para o filme de látex de seringueira, borracha natural. As principais absorções presentes no 1,4-poliisopreno e no material protéico presente no Látex são: 3311 cm^{-1} atribuída ao

estiramento N – H presente nas proteínas e ao estiramento O – H devido a presença de NH_3 (NH_4OH) utilizado para estabilização do Látex; 3035 cm^{-1} , atribuído ao estiramento $=\text{C} - \text{H}$; 2961 , 2922 e 2858 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento $- \text{C} - \text{H}$, assimétrico do grupo CH_3 , assimétrico do grupo CH_2 e simétrico do grupo CH_2 ; 1661 cm^{-1} , atribuída ao estiramento $\text{C}=\text{C}$; 1582 cm^{-1} que pode ser atribuído estiramento do grupo $\text{C}=\text{O}$ de proteínas (COO^-); 1544 cm^{-1} atribuída ao estiramento $\text{C} - \text{N}$ e a deformação N-H; 1446 cm^{-1} atribuída à deformação do grupo CH_2 ; 1375 cm^{-1} atribuída a deformação do grupo CH_3 ; 1311 e 1240 cm^{-1} atribuída a torção (“twist”) do grupo CH_2 ; 1127 cm^{-1} atribuída a flexão (“bending”) $\text{C} - \text{H}$ no plano ou sacudida (“wag”) do grupo CH_2 , e; 837 cm^{-1} atribuída á deformação $\text{C}=\text{C} - \text{H}$ (GANIANIL, 2010).

A avaliação das estruturas químicas apresentadas nas figuras 2 e 3 e dos espectros na região do infravermelho mostra nitidamente que os dois materiais apresentam características estruturais e químicas muito distintas. Estas diferenças determinam o comportamento dos polímeros no processo de mistura na preparação da blenda com consequências nos valores observados para algumas propriedades físico-químicas. Estes aspectos serão abordados nos próximos tópicos.

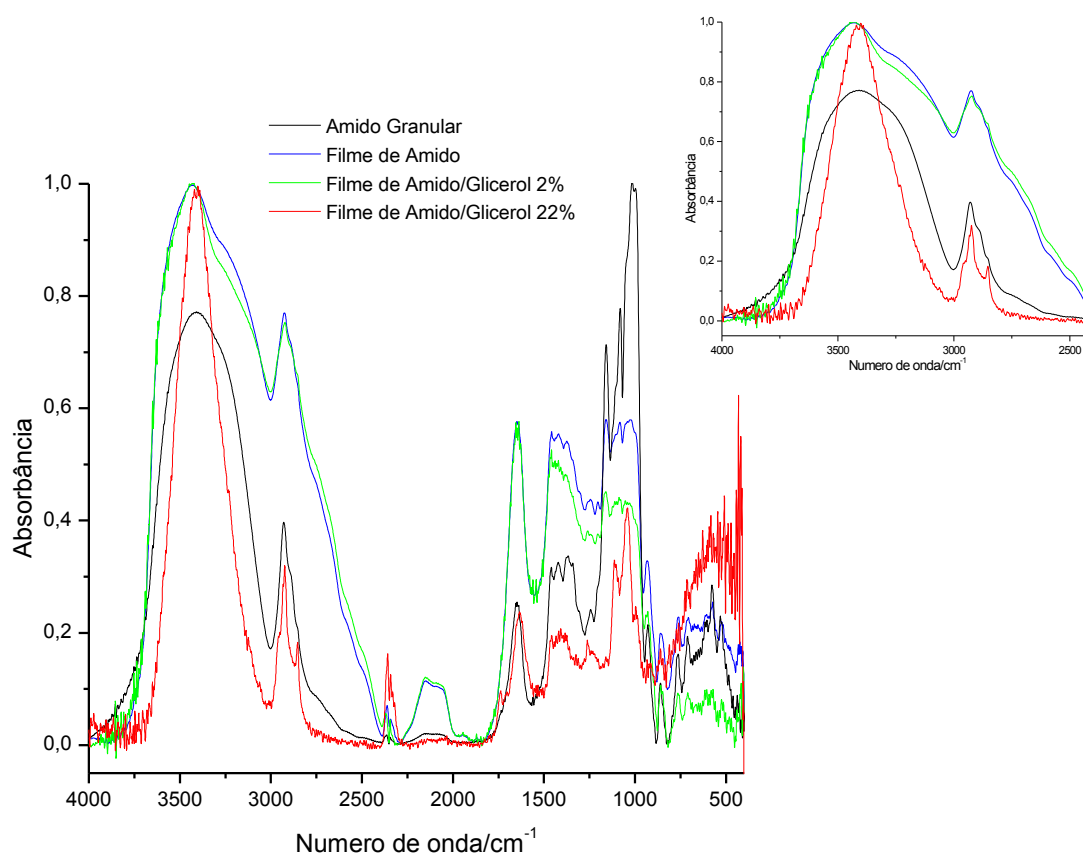
Para formação dos filmes de amido termoplástico ou amido plastificado é necessário que ocorra a desestruturação da estrutura semicristalina do amido granular na presença de um plastificante (que pode ser a água), onde sob o efeito das forças de cisalhamento e o aumento de temperatura durante o processamento na faixa de 80°C a 180°C , ocorre: a fragmentação dos grânulos do amido; a ruptura das ligações de hidrogênio entre as macromoléculas e redução da cristalinidade e da massa molecular (BLANSHARD, 1987). Este processo leva a mudança do perfil dos espectros na região do infravermelho do amido plastificado em relação ao amido granular. Este fato pode ser observado uma vez que durante ou após o resfriamento do amido termoplástico pode ocorrer o processo de recristalização devido à reorganização da amilopectina e a cristalização da amilose, apesar desta última não apresentar cristalinidade em seu estado nativo (CORRADINI et al., 2005).

A figura 8 apresenta os espectros na região do infravermelho para o amido granular (não modificado) e para filmes de amido, amido glicerol (2%) e amido glicerol (22%).

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho permite à observação de dois aspectos: a mudança do perfil de algumas bandas de absorção quanto à posição e a intensidade. No estudo realizado, a avaliação do perfil da banda centrada em aproximadamente 3500 cm^{-1} , atribuída ao estiramento da ligação O – H é importante na análise das interações intermoleculares entre as cadeias do polímero e entre estas e as moléculas de água e glicerol. Estas interações são responsáveis pela

integridade da estrutura do amido granular, sendo estas alteradas no processo de formação dos filmes de amido termoplástico. Isto ocorre uma vez que na preparação das soluções a estrutura dos grânulos é destruída, a solução é espalhada e o solvente é evaporado para a formação do filme. Neste processo observa-se a restauração das ligações de hidrogênio, em geral, assumindo um novo padrão nos filmes devido a processo de precipitação com possível cristalização da amilose e recristalização da amilopectina.

Figura 8. Espectro na região do infravermelho para o filme de Amido granular, filme de amido, filme de amido/glicerol 2% e filme de amido/glicerol 22%.



Os espectros de infravermelho, na região de 3800 a 2250 cm^{-1} , mostram nitidamente a modificação da estrutura do amido antes e após processo de formação dos filmes. O perfil das bandas é mais alargado, com menor simetria, nos filmes poliméricos, quando comparados ao espectro do amido granular original. Estas alterações estão relacionadas à mudança no perfil das interações intermoleculares no filme, particularmente ligações de hidrogênio, entre a cadeia polimérica e a água, e o glicerol quando este é adicionado à mistura.

Desta forma se estabelecem as seguintes interações possíveis: polímero – polímero e polímero – água (ou polímero – água – glicerol). A predominância de uma ou outra depende da composição da mistura e da concentração de cada componente.

Neste sentido, as ligações de hidrogênio entre as cadeias são enfraquecidas durante o processo de inchamento devido ao aumento da interação entre o plastificante e as hidroxilas livres da cadeia polimérica.

As ligações de hidrogênio e outras ligações secundárias são responsáveis por alterações na constante de força de algumas ligações provocando o deslocamento de bandas associadas a processos vibracionais relacionados às ligações de interesse. Este aspecto permite avaliar a formação dos filmes e do processo de mistura das blendas poliméricas sendo que a extensão do deslocamento de alguns picos de absorção está relacionada à intensidade das interações intermoleculares (MUSCAT; ADHIKARI; CHAUDHARY, 2010). Observam-se nitidamente diferenças no perfil da banda associada ao estiramento da ligação O-H: para o amido granular se observa um pico largo, praticamente simétrico centrado em 3414 cm^{-1} , diferente do observado para os filmes de amido e de amido/glicerol 2%, onde a banda apresenta um aumento de intensidade, deslocamento para maiores frequências(filme de amido banda centrada em 3432 cm^{-1} , com ombro em 3272 cm^{-1} e filme de amido/glicerol 2% a banda centrada em 3424 cm^{-1} com ombro em 3310 cm^{-1}) e a presença de um ombro que muda toda simetria da banda.

O filme de amido/glicerol 2% apresenta um pequeno deslocamento da posição de absorção da banda atribuída ao grupo O-H, para menores valores de número de onda (filme de amido a banda está centrada em 3432 cm^{-1} e para o filme amido/glicerol 2% a banda está centrada em 3424 cm^{-1}). A diminuição do número de onda para o filme amido/glicerol 2% em relação ao observado para o filme de amido, indica que as ligações de hidrogênio glicerol/amido são favorecidas quando comparadas as ligações de hidrogênio intra e intermolecular no filme de amido/água(MUSCAT; ADHIKARI; CHAUDHARY, 2010).

A adição de proporções maiores de glicerol (superiores a 15%) altera o perfil do espectro de infravermelho. Na região de estiramento do grupo O – H para o filme de Amido/Glicerol 22% observa-se um deslocamento da banda para 3408 cm^{-1} em relação ao filme de amido que apresenta a mesma banda em 3432 cm^{-1} , o deslocamento para valores inferiores de número de onda está relacionado à modificação da intensidade das interações do glicerol com o polímero e com a água do meio que modifica o padrão das ligações de hidrogênio de forma significativa. Estas alterações provavelmente estão de acordo com a mudança do fenômeno de antiplastificação que ocorre em filmes com baixas porcentagens de glicerol para um início de plastificação

que se inicia com o aumento da proporção de glicerol. Este fenômeno pode levar ao aumento da flexibilidade das cadeias com uma melhora nas propriedades mecânicas dos filmes.

O pico em 1641 cm^{-1} está associado à deformação O – H das moléculas de água que estão associadas ao polissacarídeo, devido sua natureza hidrofílica. Este pico pode ser observado no espectro na região do infravermelho de todas as amostras. Observa-se, no entanto, que o filme amido/glicerol 22% apresenta um pico de menor intensidade nesta região, sendo este fato atribuído às interações mais intensas do par glicerol-amido em relação às interações água-amido.

Na literatura, o uso do glicerol como plastificante para o amido, vem sendo apresentado de forma sistemática, sendo reportado aumento de flexibilidade, com a produção de filmes menos quebradiços, com o emprego de elevadas concentrações (superiores a 20%) de glicerol na formulação (MUSCAT; ADHIKARI; CHAUDHARY, 2010; ZHANG; HAN, 2010). No uso de baixas concentrações, o glicerol favorece o processo de mistura, entretanto este atua como um anti-plastificante (ZHANG; HAN, 2010; SMITS et al., 2013).

Neste trabalho, iniciou-se um estudo com o uso do glicerol como plastificante em duas condições diferentes: 2% e 22% de glicerol. A escolha destas duas condições foi baseada em estudos preliminares onde foi observado que o emprego de elevadas porcentagens de glicerol (superiores a 30%) e água, durante a preparação das blendas levavam a produção de um material pouco uniforme e de difícil manipulação. Uma possível explicação para este fenômeno é a possível segregação de fase dos constituintes da blenda.

Neste trabalho, para a preparação das blendas com glicerol foi escolhida a proporção de 2% (m/m), uma vez que os filmes preparados desta forma apresentam uma melhora tanto no processo de mistura dos componentes como na formação dos filmes. Além disto, o efeito antiplasticizante do glicerol, nesta composição, pode ser compensado pela presença do látex na blenda, uma vez que este polímero é um elastômero natural e pode aumentar assim a flexibilidade da blenda. As blendas preparadas com a adição de 22% de glicerol apresentaram boa flexibilidade, boa trabalhabilidade (fácil de manipular) e uniformidade do ponto de vista macroscópico, entretanto, os ensaios de permeação ao vapor de água mostraram que estas blendas apresentam valores de permeação cerca de duas vezes superiores aos filmes produzidos na mesma condição com a inserção de 2% de glicerol. Um dos aspectos investigados, com o emprego do látex com um dos polímeros da blenda, é a redução da permeação ao vapor de água, considerando futuras aplicações no setor de embalagens e utensílios descartáveis.

A Figura 9 apresenta as fotos dos filmes de amido produzido neste trabalho com e sem plastificante glicerol.

Figura 9. Fotos de filme de amido termoplástico: produzido a partir de amido plastificado em água (a), plastificado com água e glicerol (2%) e (c) plastificado com água e glicerol (22%).



Org.: HELIODORO, 2013.

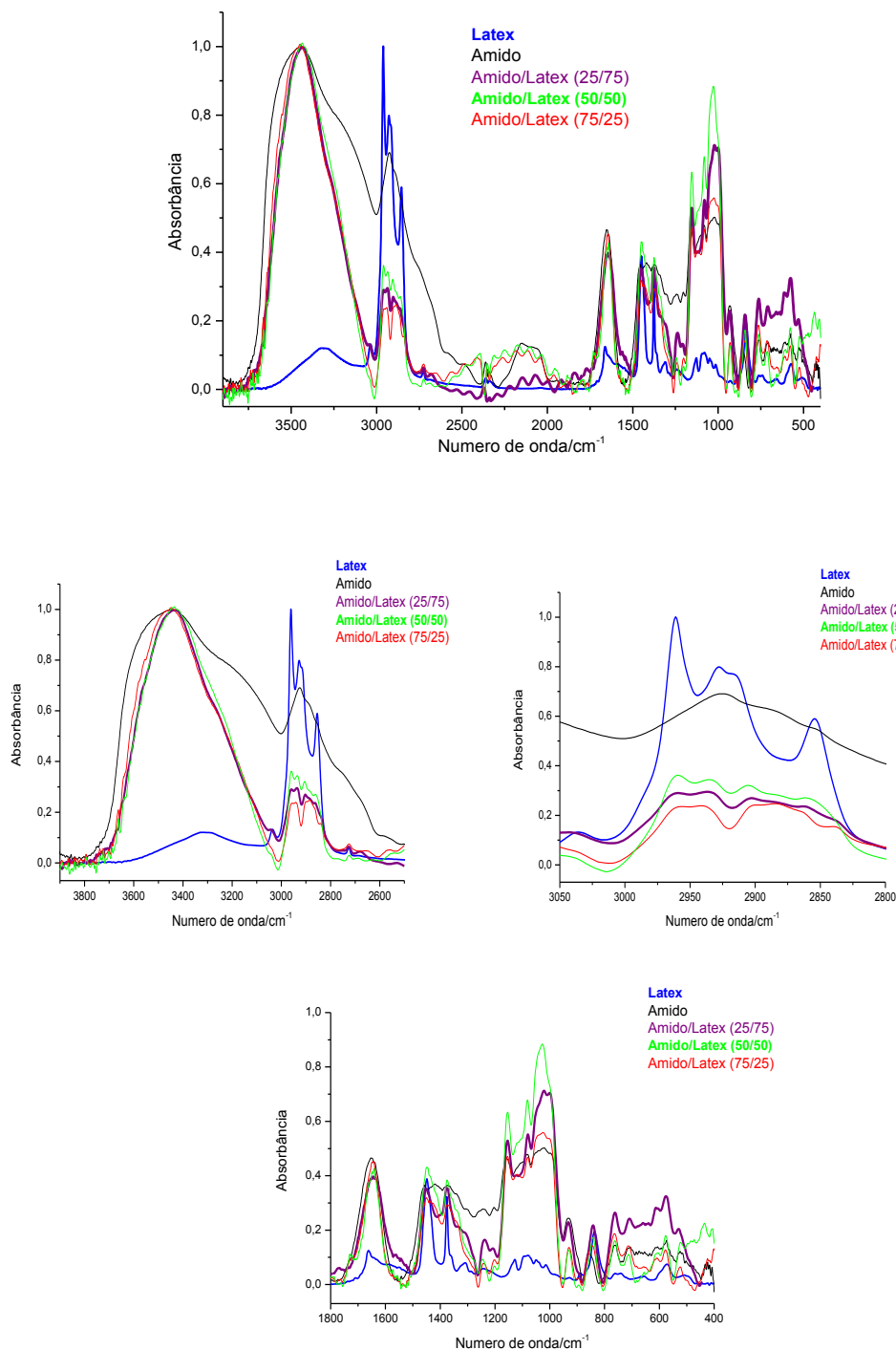
Os filmes (a) e (b) apresentaram uma estrutura macroscópica contínua, com aspecto levemente opaco e uniforme. A trabalhabilidade dos filmes de amido depende fortemente do processamento e da superfície no qual o material foi preparado. Os materiais preparados em substrato de vidro são de difícil remoção, sendo fortemente tensionado, resultando em um filme com várias fraturas. Muscatet al., 2012 cita em seu trabalho que a obtenção de filmes integrais e intactos foi alcançada a partir do emprego de uma superfície de poliestireno com uma folha de alumínio. O emprego de outros substratos melhora a remoção e a trabalhabilidade final do filme além de ter um efeito positivo em relação ao aumento da transparência. Neste trabalho, foram empregados como substratos superfícies recobertas por polímeros sintéticos como o cloreto de polivinila (PVC), poliésteres, acrílico entre outras. Os melhores resultados foram obtidos em superfície recoberta com filme de poliéster.

5.1.2. Avaliação das interações Polímero – Polímero na blenda amido/látex por Espectroscopia na região do Infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho fornece uma medida das interações específicas que ocorrem entre os segmentos de polímero. Esta técnica pode ser utilizada na avaliação da miscibilidade entre os polímeros da blenda através da formação de ligações de hidrogênio ou interações intermoleculares dipolo-dipolo do ponto de vista qualitativo e quantitativo (KUO; LUI; CHANG, 2005). Este aspecto pode ser observado a partir do deslocamento para frequências mais baixas ou mais altas de algumas bandas atribuídas a grupos funcionais importantes na constituição dos polímeros que fazem parte da blenda (SPERLING, 2006).

A figura 10 apresenta os espectros na região do infravermelho para o filme de amido e as blendas amido/látex sem plastificante glicerol.

Figura 10. Espectros na região do infravermelho para os materiais puros e as blendas produzidas: Espectros na região entre 4000 a 350 cm^{-1} e destaques.



Org.: HELIODORO, 2013.

A banda associada ao estiramento da ligação O-H, apresenta um pequeno deslocamento para menores valores de número de onda que acompanha o aumento

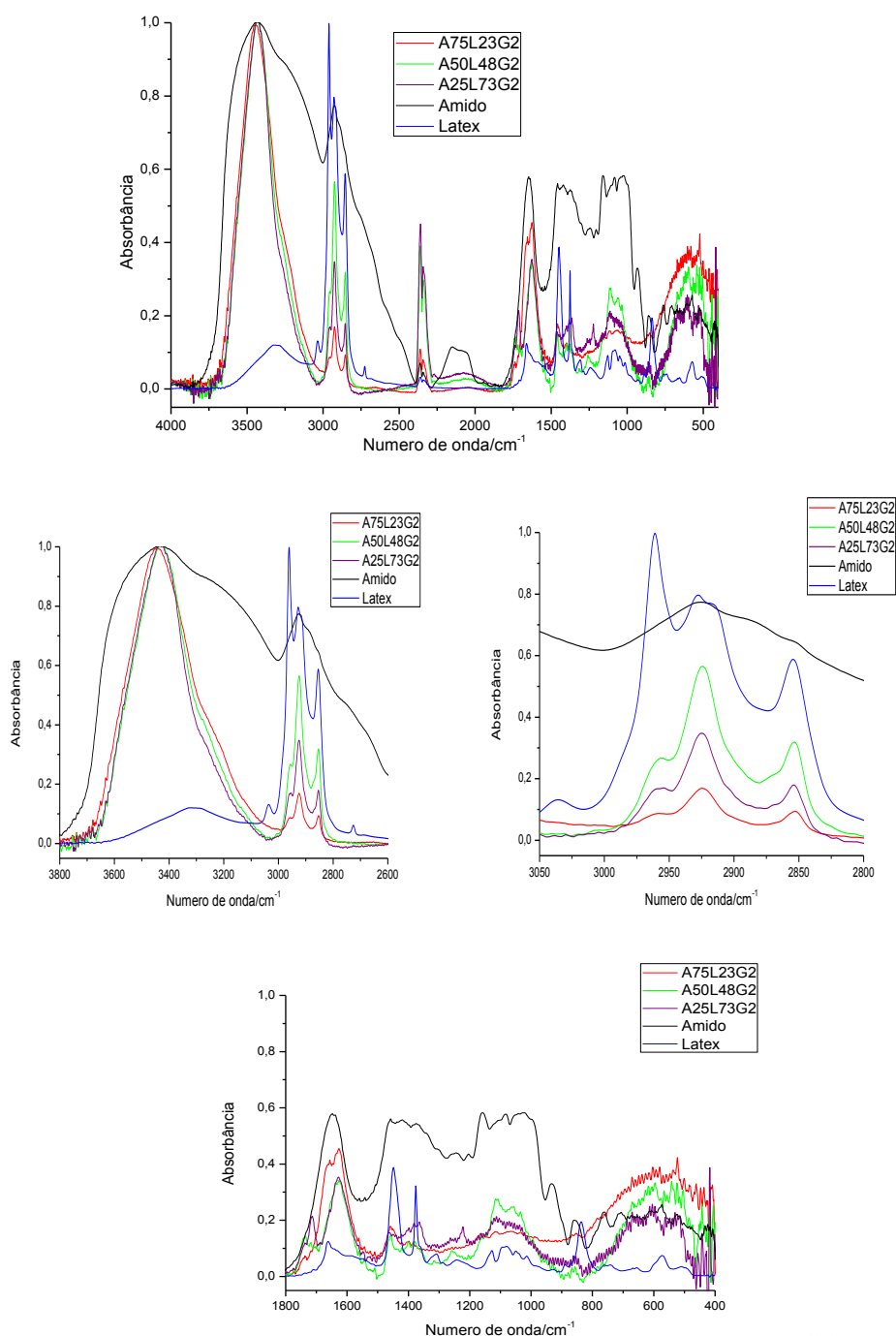
da proporção de látex na mistura. Para as blendas Amido/Látex 50/50 e 25/75 as variações de número de onda (deslocamento das bandas) $\Delta\nu$ são respectivamente $14,0\text{ cm}^{-1}$ e $19,7\text{ cm}^{-1}$. Na literatura (MUSCAT; ADHIKARI; CHAUDHARY, 2010; ZHANG; HAN, 2010), a variação de deslocamento no número de onda ($\Delta\nu$) associado ao estiramento da ligação O – H é uma informação relevante para avaliar a força média das interações intermoleculares e avaliar a distribuição das ligações de hidrogênio no sistema. O pequeno deslocamento observado mostra que a presença do Látex praticamente não muda a padrão das ligações de hidrogênio no sistema e se alguma interação é modificada, ocorre no sentido de intensificar as ligações de hidrogênio entre os segmentos da macromolécula de amido. Entretanto, a região entre 3000 e 2800 cm^{-1} , associada ao estiramento simétrico e assimétrico dos grupos C-H é claramente modificada nas blendas em comparação ao amido, ficando neste caso, mais evidente o padrão observado para o látex, mas com a contribuição do amido no que se refere ao estiramento da ligação C-H do grupo CH_2 . Neste caso, é possível observar no espectro em detalhe que existe uma pequena mudança no perfil das curvas que pode indicar interações intermoleculares, forças de van der Waals associadas a pequenos segmentos das macromoléculas com predominância dos grupos CH_3 , CH_2 e CH de ambas as macromoléculas. Este fenômeno pode em pequena escala favorecer miscibilidade parcial e em certas condições favorecer a compatibilização da blenda dependendo da proporção entre os polímeros empregados na mistura.

A banda associada à deformação angular das moléculas de água adsorvidas nos filmes, particularmente, no filme de amido apresenta um ligeiro deslocamento de 1654 cm^{-1} para 1643 cm^{-1} nas blendas. Esta mudança mostra que a associação das moléculas de água nas blendas é ligeiramente modificada devido à presença do látex.

A região entre 1800 e 400 cm^{-1} apresenta uma sobreposição entre várias bandas de absorção do látex e do amido devido a deformações angulares de ligações C – H e O – H entre outras. As características de cada um dos materiais aparecem de forma significativa nas blendas A25/L75 e na A75/L25, considerando que estes estão em proporções bem diferentes nas blendas. Para a A50/L50 os espectros apresentam uma sobreposição das bandas em que não se observa a predominância de um polímero no espectro. Esta condição não indica miscibilidade da blenda, uma vez que algumas bandas podem ser nitidamente observadas, entretanto os pequenos deslocamentos de posição podem indicar que existem interações localizadas entre grupos funcionais de mesma natureza cuja intensidade é pequena. A intensidade (natureza) e o número destas interações pode ser um fator positivo na compatibilização deste sistema. A inserção de um plastificante tende a melhorar a

compatibilização do sistema dependendo das porcentagens examinadas. Este aspecto pode ser observado na figura 11, para blends preparadas com 2% glicerol.

Figura 11. Espectros na região do infravermelho para os materiais com diferentes teores de látex e glicerol produzidos: (a) Espectro na região do infravermelho 4000 a 350 cm^{-1} , (b) Região entre 3800 e 2600 cm^{-1} e (c) Região 1800 e 400 cm^{-1} .



(b)

Org.: HELIODORO, 2013.

Na região entre 3800 a 3000 cm^{-1} , a banda associada ao estiramento da ligação O-H apresenta um pequeno estreitamento e redução do ombro em 3267 cm^{-1} para as blendas com amido com inserção de 2% de glicerol. O deslocamento destas bandas foi pouco significativo ocorrendo entre 3443 e 3436 cm^{-1} . Estas alterações podem estar relacionadas a interações intermoleculares entre as hidroxilas da cadeia polimérica (amido) com as hidroxilas do glicerol.

Uma avaliação na região entre 3000 e 2800 cm^{-1} associada ao estiramento simétrico e assimétrico da ligação C-H dos grupos CH_2 e CH_3 , mostram a presença de bandas mais definidas com perfil semelhante entre o Látex e o amido que demonstra uma melhora na interação entre os polímeros na blenda mediada pela presença do plastificante glicerol.

A região entre 1800 a 400 cm^{-1} apresenta um deslocamento ainda maior da banda associada à deformação angular da molécula de água para 1637 cm^{-1} para as blendas com glicerol, o que pode ser associado com uma melhor interação entre os componentes da blenda polimérica pela inserção do glicerol.

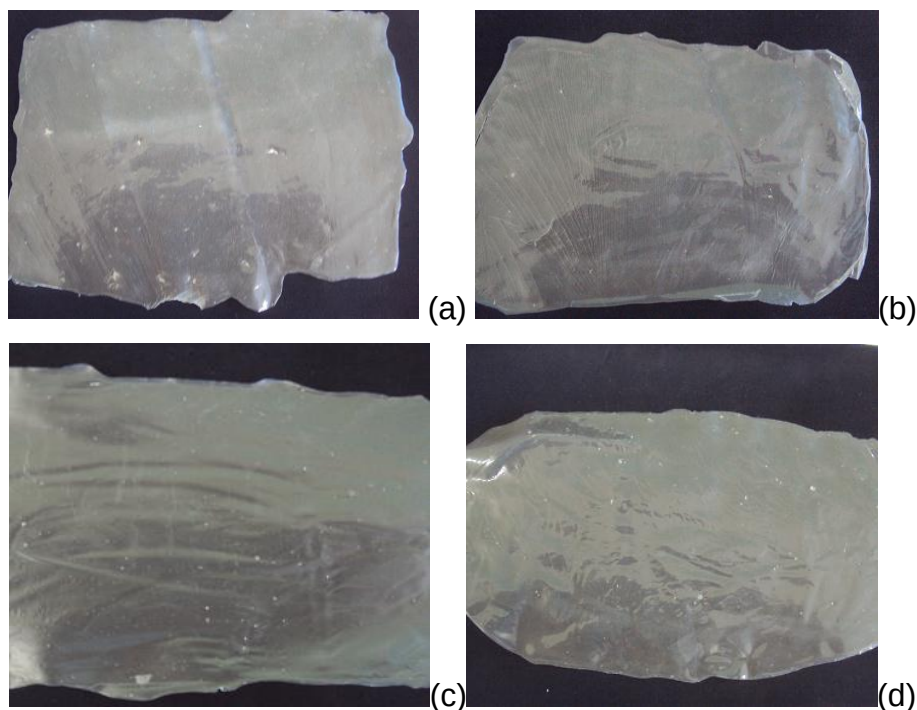
Observa-se que mesmo com a adição de menor teor de glicerol, as blendas Amido/Látex não apresentam o efeito de anti-plasticizante, por este ser minimizado e compensado pela presença do látex, uma vez que este polímero é um elastômero natural e faz com que melhore a flexibilidade do filme desde que seja uma mistura compatível.

A região entre 1200 e 900 cm^{-1} apresenta uma mudança significativa em relação às blendas sem glicerol, observa-se que diminuíram as intensidades dos picos e também não são picos definidos, o que pode ser atribuído ao enfraquecimento das deformações de ligações C-O pelo aumento das forças de interações O-H.

As características dos materiais são distintas e aparecem de forma significativa nas blendas A25/L75 e na A75/L25, como foi observado para a blenda A50/L50 onde as características de cada polímero ainda estão presentes, mas quando se adiciona o glicerol observa-se que as características individuais dos polímeros são mais mascaradas que nas blendas anteriores. Estas mudanças podem estar relacionadas a um melhor processo de dispersão e uniformização da blenda em questão. Entretanto é importante salientar que este aspecto não indica miscibilidade da blenda, uma vez que as bandas de cada polímero ainda podem ser reconhecidas.

Visualmente, o filme de amido e as blendas amido/Látex apresentam predominantemente uma matriz contínua como pode ser observado na figura 12.

Figura 12. Fotos dos filmes das blendas Amido/Látex: (a) A25/L75; (b) A25/L73/G2, (c) A50/L50 e (d) A50/L48/G2.



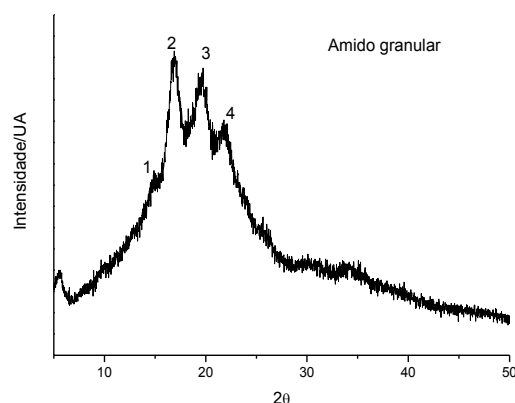
Org.: HELIODORO, 2013.

As blendas amido/látex mostradas na figura 12 apresentam boa trabalhabilidade e flexibilidade macroscopicamente quando comparadas aos filmes de amido puro, apresentados na figura 9. A matriz é predominantemente contínua, embora apresente algumas regiões em que é possível observar separação de fase devido à formação de agregados de borracha natural. A adição de 75% de Látex torna o material predominantemente elastomérico, sendo que a presença do glicerol acentua estas características e aparentemente favorece a formação de um filme contínuo e mais uniforme que a mesma blenda sem glicerol. O mesmo aspecto pode ser observado para as blendas com 50% de látex. Um aspecto que pode também ser observado qualitativamente através das fotografias é que o filme com glicerol também apresenta menor opacidade.

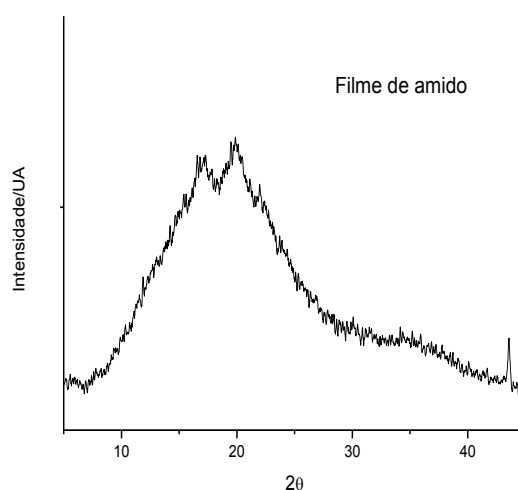
5.1.3. Avaliação da cristalinidade do amido, filmes de amido e blendas amido/Látex por difração de raios – x.

A Figura 13 apresenta os difratograma de raios – x para o amido granular e para o filme de amido termoplástico. O padrão observado na figura é típico para materiais semicristalinos.

Figura 13. Padrão de difração de raios – X para o amido granular (a) e para o filme de amido sem glicerol (b).



(a)



(b)

Org.: HELIODORO, 2013.

O amido de milho granular, material de partida, apresenta padrão de cristalinidade do tipo A, onde são observados picos de intensidade nos ângulos de difração 2θ em aproximadamente $15,3^\circ$; $17,1^\circ$; $18,2^\circ$ e $23,5^\circ$ (VAN SOEST, et al., 1995). Na literatura são observadas três tipos de morfologia para os grânulos de amido, que depende da sua forma e estrutura cristalina: os amidos de estrutura cristalina tipo A (apresentam picos de intensidade nos ângulos de difração 2θ em aproximadamente $15,3^\circ$; $17,1^\circ$; $18,2^\circ$ e $23,5^\circ$), B (em $5,6^\circ$, $14,4^\circ$; $17,2^\circ$; $22,2^\circ$ e 24°) e C (em $5,6^\circ$, $15,3^\circ$; $17,3^\circ$ e $23,5^\circ$) (RINDILAV; HULLEMAN; GATENHOLM, 1997; VAN SOEST et al., 2003). Os padrões observados dependem da relação entre

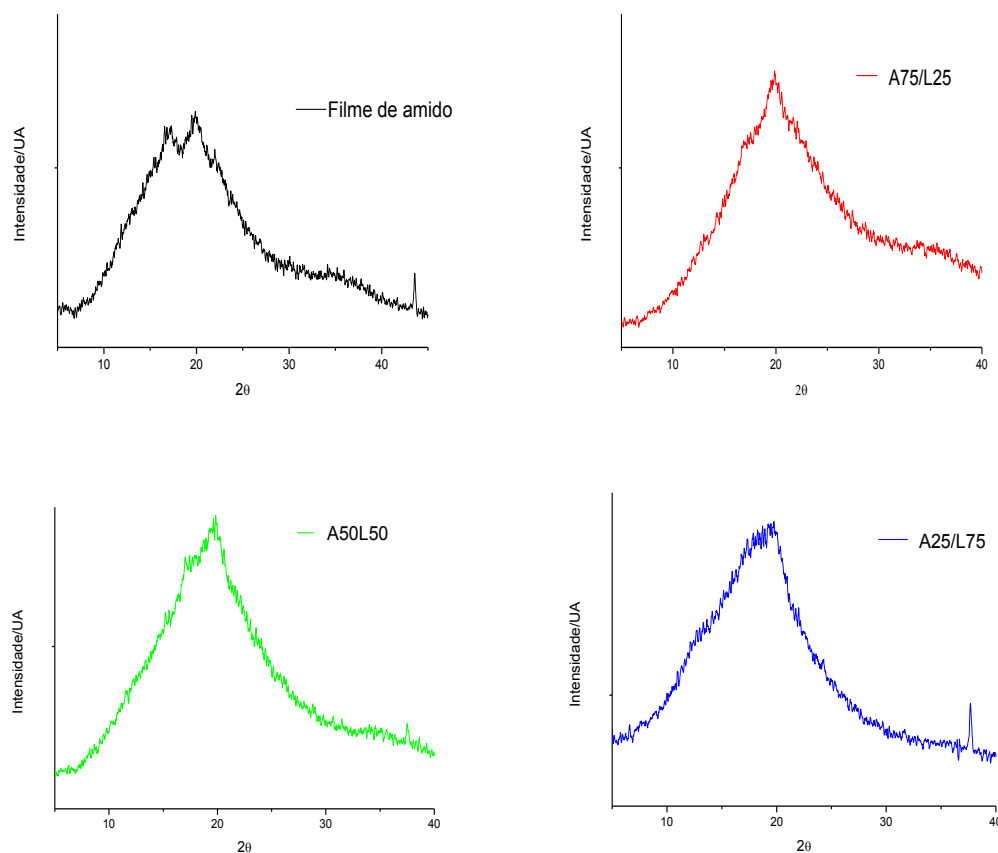
amilose/amilopectina e da presença de água na estrutura dos grânulos. O padrão do difratograma de raios – x observado na figura 13 (a) para o amido granular apresenta os picos nos ângulos de difração 2θ em aproximadamente (1) $15,01^\circ$, (2) $16,99^\circ$, (3) $19,80^\circ$ e (3) $22,18^\circ$, sendo compatível com o padrão esperado para estrutura cristalina do tipo A.

O filme de amido, preparado a partir da técnica de *casting* de solução, apresenta a padrão de difração de raios – X mostrado na figura 13(b). O padrão deste difratograma indica uma redução na cristalinidade do filme em relação ao material de partida, fato observado através do aumento da largura a meia altura dos picos e aumento da área relativa ao espalhamento dos raios-x indicando maior contribuição das regiões amorfas. Este aspecto pode ser explicado em decorrência do processo de formação dos filmes.

Durante a formação dos filmes de amido ocorre o processo de gelatinização que ocorre devido ao inchamento do grânulo que leva a ruptura das ligações de hidrogênio inicialmente nas regiões amorfas que são mais acessíveis, com a exposição das hidroxilas do amido ocorre grande absorção de água e uma expansão significativa do grânulo. Com o aumento da temperatura durante o processo, todas as regiões amorfas estão desestruturadas restando às regiões cristalinas que começam a se desestruturar com dissolução do amido. O processo de gelatinização é eficiente quando realizado em temperaturas suficientemente altas, superiores a 70°C . Neste trabalho, filmes de amido foram produzidos na temperatura de 80°C .

A figura 14 apresenta o perfil das curvas de difração de raios-x para os filmes de amido e blendas amido/látex.

Figura 14. Difratoograma de raios-X do filme de amido e das blendas de amido/látex.



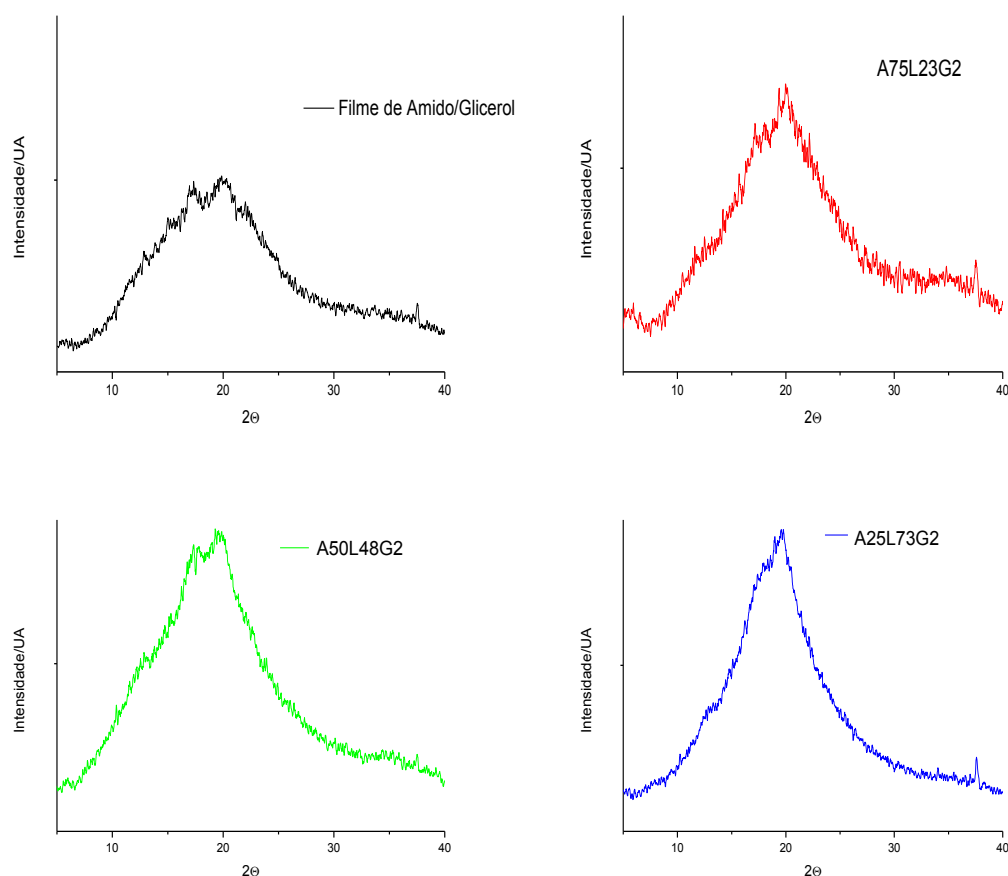
Org.: HELIODORO, 2013.

Os filmes de amido termoplásticos preparados neste trabalho apresentam um pico de difração de pequena intensidade em 2θ igual a $15,18^\circ$ e dois picos de maior intensidade em 2θ igual a $17,10^\circ$ e $19,93^\circ$. Os picos em 2θ igual a $17,10^\circ$ e $19,93^\circ$ estão associados a planos cristalinos presentes na amilopectina que recristaliza durante a formação dos filmes e a cristalização da amilose, respectivamente. O pequeno pico em 2θ igual a $15,18^\circ$ está associado à presença de grânulos de amido nativo que podem ainda estar presentes. Os filmes de amido termoplásticos preparados com glicerol apresentam padrão semelhante (figura 15), a principal diferença está associada ao aparecimento de um ombro em 2θ igual a $12,81^\circ$. O aparecimento deste ombro se deve à cristalização da amilose, formando um complexo entre esta macromolécula e outras espécies presentes durante a preparação do filme. Corradini (2004) observou que o ombro em questão está associado ao complexo da amilose com lipídios. Entretanto, para a amostra de amido termoplástico, a única substância adicionada foi o glicerol que provavelmente deve estar associado ao complexo macromolecular formado.

A borracha natural é um polímero amorfo que associado ao amido provoca mudanças nos padrões de difração de raios-x, como observado na figura 14 para as blendas amido/látex. Um aspecto dos aspectos que podem ser observados para as amostras processadas sem glicerol é a redução do pico em 2θ igual a $17,0^\circ$. Este aspecto indica que a inserção do látex pode influir na associação das macromoléculas de amilopectina. Entretanto, observa-se que a cristalização da amilose ocorre praticamente sem influência da presença do látex. Para a blenda com maior proporção de látex (A25L75) observa-se um ombro em 2θ aproximadamente igual a $12,8^\circ$, neste caso, a presença de outras substâncias no látex como lipídios e proteínas pode estimular a formação do complexo da amilose com estas substâncias. Estas mudanças nos padrões de difração de raios-X indicam que as interações intermoleculares destes componentes podem mudar as características da blenda. Este aspecto é importante, pois estas interações podem possivelmente ser responsáveis pela compatibilização da blenda e são aquelas que podem resultar em mudanças de deslocamento e intensidade das bandas de absorção na região do infravermelho observadas no item 5.1.2.

O mesmo efeito é observado para as blendas amido/látex/glicerol apresentados na figura 15. Sendo que o aparecimento do pico em 2θ igual a $12,8^\circ$ e o desaparecimento do pico em 2θ igual a $17,52^\circ$ são mais significativos, sendo este comportamento ressaltado provavelmente devido à presença do glicerol.

Figura 15. Difratomogramas de raios-X do filme de amido e das blendas de amido/látex com glicerol 2%.



Org.: HELIODORO, 2013.

O pico 2θ igual a 19° apresenta um ligeiro aumento de intensidade que pode estar relacionada à presença de glicerol que, por sua vez, favorece a cristalização da amilose.

O perfil dos difratogramas de raios – X das blendas foi modificado quando comparado ao filme de amido. O mesmo aspecto foi observado em relação ao índice de cristalinidade das blendas estimado através da equação 4.

Os valores foram estimados considerando os picos em 2θ em aproximadamente 17° e $19,9^\circ$. Os dois picos estão relacionados à contribuição da fase cristalina da amilopectina e da amilose, respectivamente. Os valores do índice de cristalinidade estão apresentados na tabela 2.

Tabela 2. Índice de Cristalinidade estimado a partir do método de Hulleman.

Amostras – Filmes	Xc ($2\theta = 17^\circ$ Amilopectina)	Xc ($2\theta = 19,5^\circ$ Amilose)
Amido	0,17	0,18
Amido 75% Látex 25%	0,09	0,22
Amido 50% Látex 50%	0,11	0,18
Amido 25% Látex 75%	0,11	0,19
Amido Glicerol 2%	0,16	0,15
Amido 75% Látex 23% Glicerol 2%	0,13	0,20
Amido 50% Látex 48% Glicerol 2%	0,13	0,18
Amido 25% Látex 73% Glicerol 2%	0,09	0,16

Org.: HELIODORO, 2013.

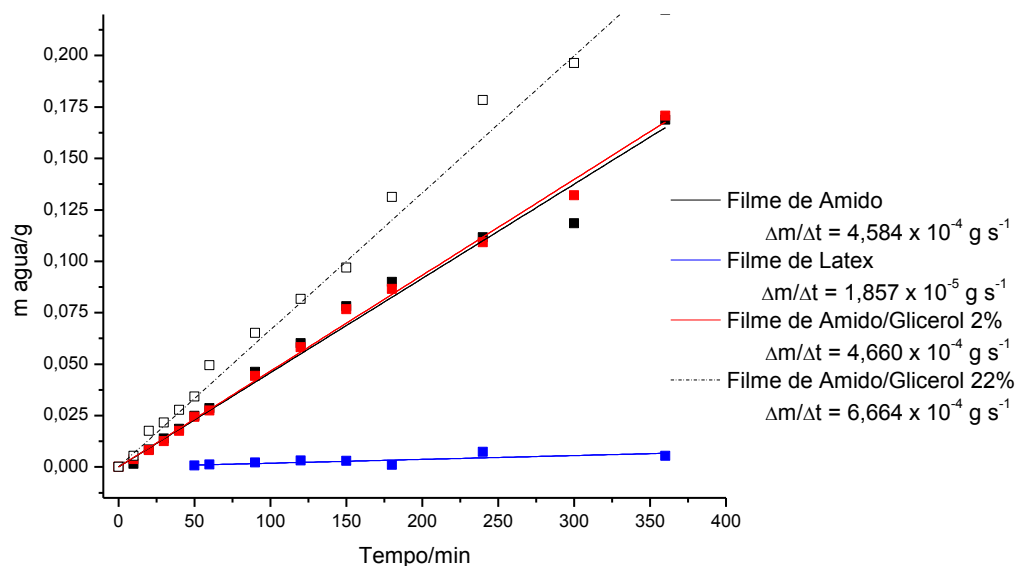
Os valores observados mostram que a adição do látex de borracha natural modifica as intensidades dos picos em 17° e $19,5^\circ$, estas alterações ocorrem devido a sobreposição dos padrões de raios-x dos dois polímeros na blenda, uma vez que o látex apresenta um padrão amorfo (difratograma não apresentado), que se sobrepõem ao padrão amorfo do amido e as picos de difração das regiões cristalinas formadas pela amilopectina e pela amilose. Embora esta sobreposição possa modificar a região de espalhamento do amorfo e deformar os picos cristalinos, observa-se as mudanças de perfil e intensidade dos picos em análise.

Para as blends produzidas com glicerol foi observada uma redução da intensidade do pico em 2θ igual a 17° e do índice de cristalinidade em relação aos filmes de amido/glicerina 2%. Nos filmes de amido/látex/glicerol, a redução do grau de cristalinidade está relacionada à adição de 2% de glicerol. A interação do plastificante com o látex e deste com a amiloectina pode possivelmente provocar uma redução da movimentação molecular das cadeias da amilopectina desfavorecendo sua recristalização.

5.1.4. Fluxo e permeação ao vapor de água através dos filmes de Amido, Amido/Glicerol e Látex.

A figura 16 apresenta o gráfico de variação da massa de água em função do tempo no ensaio de permeação ao vapor de água.

Figura 16. Representação gráfica de massa de água transportada através do filme polimérico em função do tempo.



Org.: HELIODORO, 2013.

Observa-se nitidamente que os filmes de amido, como esperado, apresentam elevado fluxo de água quando comparados ao filme de látex. A partir dos valores da inclinação das curvas de perda de massa de água apresentadas na figura 16, obtidas a partir do ajuste linear dos dados experimentais foram calculados os valores de fluxo e permeação ao vapor de água. Os valores do fluxo e permeação ao vapor de água estão apresentados na tabela 3.

Tabela 3. Dados do transporte de água através dos filmes.

Amostras – Filmes	J (fluxo) / $10^{-5} \text{ g min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$	P / $10^{-8} \text{ g min}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ mmHg}^{-1}$
Amido	5,9958	2,7758
Amido/Glicerol 2%	6,0952	2,8218
Amido/Glicerol 22%	8,7164	5,8696
Látex	0,2429	0,1329

Org.: HELIODORO, 2013.

Os resultados apresentados na tabela 3 mostram que o filme de amido e amido/glicerol 2% apresentam na forma que foram produzidos, aproximadamente o mesmo comportamento quanto à permeação ao vapor de água. A inserção de 2% de

glicerol na mistura para produção do filme de amido promove uma ligeira melhora na trabalhabilidade dos filmes produzidos, facilitando seu manuseio e remoção do substrato recoberto por poliéster. Esta mudança é muito pequena para modificar os parâmetros de transporte de água através dos filmes, uma vez que os valores de fluxo e permeação ao vapor de água são praticamente os mesmos para o filme de amido e para o filme de amido/glicerol2%. Entretanto, os valores de fluxo e permeação ao vapor de água para o filme amido/glicerol22% são cerca de duas vezes maiores que os valores apresentados anteriormente. Este aspecto pode estar relacionado à presença de porcentagem maior de glicerol (22%) no filme. A presença do glicerol em maior quantidade muda a relação entre as interações intermoleculares do sistema aumentando a competição entre água (plastificante na formação do filme) e glicerol na interação com a matriz polimérica e enfraquecendo as interações entre a matriz, de tal forma, que leva a um aumento da mobilidade do sistema e com isto aumentando a permeação ao vapor de água. Outro aspecto que pode ser considerado é que estas mudanças das interações de hidrogênio do sistema também levam à exposição das hidroxilas da matriz polimérica melhorando sua interação com a água que está permeando através dos filmes. Este resultado mostra que o aumento da porcentagem de glicerol na mistura aumenta a tendência do aditivo funcionar como um plastificante. O mesmo efeito vem sendo observado na literatura em que o glicerol pode atuar como um antiplastificante em baixas porcentagens de glicerol, provocando um efeito negativo nas propriedades mecânicas dos filmes ou como plastificante em elevadas porcentagens (ÀNGLES, 2000).

O filme de látex, como esperado apresenta menor permeação ao vapor de água devido principalmente à estrutura química responsável por sua hidrofobicidade.

Devido a este aspecto, o látex foi utilizado neste trabalho para alterar as características dos filmes de amido produzidos, sendo este estudo importante quanto a dois aspectos: compreender o processo de mistura dos componentes da blenda em relação à porcentagem de Látex adicionado e fazer uma avaliação crítica quanto à aplicabilidade destes sistemas.

5.1.5. Fluxo e permeação ao vapor de água através dos filmes de Amidos, Látex e para as blends.

As medidas do fluxo e permeabilidade ao vapor de água permitem avaliar as propriedades de barreira de um determinado material. Várias propriedades dos materiais poliméricos podem influenciar o transporte de penetrantes moleculares

através de matrizes poliméricas, tais como a estrutura química; a distribuição de massa molar; cristalinidade; a existência de grupos polares; de ligações cruzadas; o efeito de volume livre; entre outros. Na mistura de dois polímeros, além destes fatores, as características de cada polímero acrescidas das mudanças ocasionadas no processo de mistura influem diretamente nas propriedades de transporte das blendas.

A figura 17 apresenta as curvas de perda de massa de água que atravessa os filmes no ensaio de permeação ao vapor de água.

Figura 17. Representação gráfica de Δm em função do tempo para o filme de amido, para as blendas amido/Látex e para o filme de Látex.

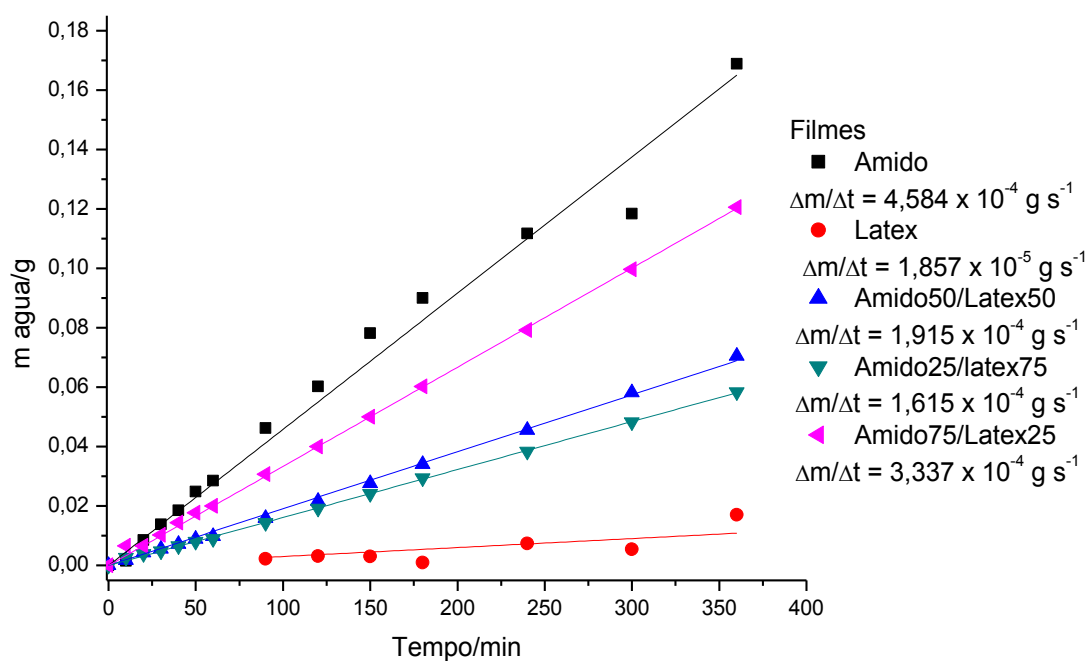
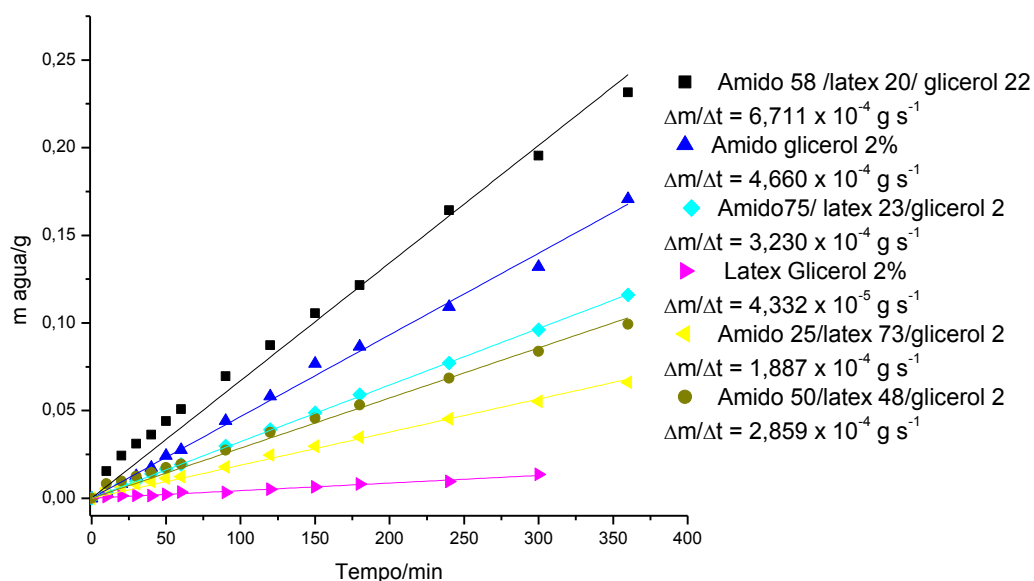


Figura 18. Representação gráfica de Δm em função do tempo para o filme de amido/glicerol, para as blendas amido/Látex/glicerol e para o filme de Látex/glicerol.



Org.: HELIODORO, 2013.

Na figura 17 observa-se que a permeabilidade de água diminuiu com a adição de látex para todas as amostras sem glicerol analisadas. Para as blendas preparadas com glicerol, apresentadas na figura 18, a permeabilidade é maior, com exceção da amostra com 75% de látex que apresenta praticamente o mesmo valor de permeação ao vapor de água comparada a mesma blenda sem glicerol (A25/L75). A adição de glicerol nos filmes de amido pouco altera o valor de permeação ao vapor de água, diferente do que se observa para a adição de glicerol no látex que aumenta significativamente a permeação de água através do filme. Este aspecto pode ser explicado através de um processo de criação de poros nos filmes de látex devido a inserção de uma substância muito polar que atua como um não solvente durante a coalescência do filme. Um fato interessante é que a amostra de amido e amido/glicerol possui valores similares enquanto as amostras de látex e látex/glicerol 2% apresenta uma grande diferença, o glicerol aumenta a mobilidade das cadeias e por consequência o volume livre da amostra, favorecendo então a uma maior permeabilidade ao vapor de água.

Segundo Carvalho *et al.*, 2003 as proteínas (polares) do látex seriam os compatibilizantes interfaciais entre o amido e a borracha natural. Esta interação com os grupos hidrofóbicos da borracha natural acarretam em uma redução do caráter

hidrofílico (Teixeira, 2007), conforme a tabela 4 quanto maior o teor de látex a blenda torna-se mais impermeável ao vapor de água.

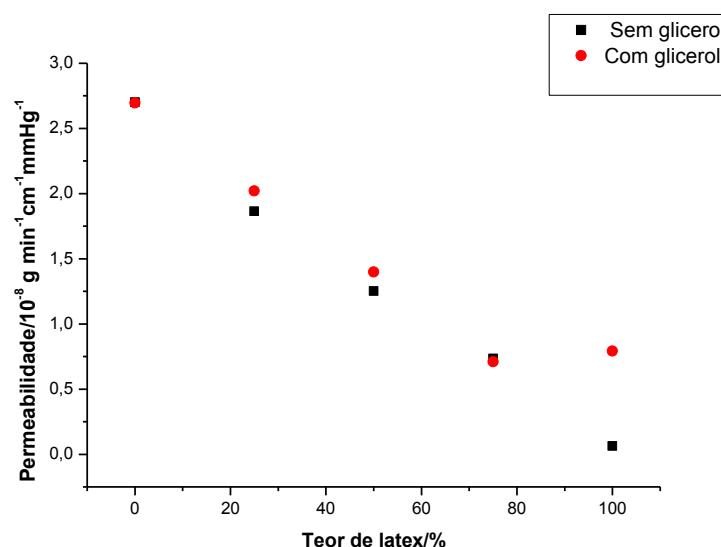
A tabela 4 apresenta os valores de fluxo e de permeabilidade em água dos filmes de amido e das blendas.

Tabela 4. Propriedades de transporte: Fluxo e permeabilidade ao vapor d'água.

Amostras – Filmes	$J / 10^{-5} \text{ g min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$	$P / 10^{-8} \text{ g min}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ mmHg}^{-1}$
Amido	5,9958	2,7758
Amido 75% Látex 25%	4,3647	2,0207
Amido 50% Látex 50%	2,5048	1,3795
Amido 25% Látex 75%	2,1124	0,8890
Látex	0,2429	0,1329
Amido Glicerol 2%	6,0952	2,8218
Amido 75% Látex 23% Glicerol 2%	4,2248	2,3115
Amido 50% Látex 48% Glicerol 2%	3,7395	1,7313
Amido 25% Látex 73% Glicerol 2%	2,4680	0,9349
Látex Glicerol 2%	0,5666	0,9539
Amido Glicerol 22%	8,7164	5,8696
Amido 58% Látex 20% Glicerol 22%	8,7778	5,9110

A figura 19 apresenta a relação entre os valores de permeabilidade ao vapor de água para todos os filmes avaliados neste trabalho em função da composição da mistura.

Figura 19. Representação gráfica da Δm de água em função do teor de látex para diferentes amostras de amido com e sem glicerol.



Org.: HELIODORO, 2013.

Pode-se verificar que a permeabilidade de água pelos filmes foi dependente do conteúdo de látex presente nos mesmos e também apresentou dependência significativa do glicerol.

Quanto maior o teor de glicerol maior a permeação ao vapor de água, aspecto que pode ser observado na tabela 4 para os filmes e blendas com 22% de glicerol. A possível explicação para este fenômeno é o aumento da mobilidade das cadeias e a formação de uma estrutura mais porosa durante a formação dos filmes.

A miscibilidade da blenda pode também ser avaliada através da análise dos valores de permeação de penetrantes moleculares na matriz polimérica. A permeabilidade da blenda pode ser predita a partir dos valores de permeação dos polímeros puros e os valores teóricos obtidos são comparados com os valores experimentais. Neste sentido, são avaliadas condições limites considerando blendas miscíveis e imiscíveis.

A equação chave para prever a permeabilidade de blendas miscíveis é:

$$\ln P_b = \phi_1 \ln P_1 + \phi_2 \ln P_2 \quad (\text{equação 7})$$

Onde P_b , P_1 e P_2 são as permeabilidades da blenda e dos polímeros 1 e 2, respectivamente, ϕ_1 e ϕ_2 são as frações volumétricas dos polímeros 1 e 2 na blenda.

No caso de blendas imiscíveis duas situações limites podem ser observadas: limite superior em que os polímeros nas blendas estão organizados em paralelo,

$$P_b = \phi_1 P_1 + \phi_2 P_2 \text{ (Equação 8)}$$

No limite inferior onde os polímeros na blenda estão organizados em série.

$$P_b = \frac{P_1 P_2}{\phi_1 P_1 + \phi_2 P_2} \text{ (Equação 9)}$$

A tabela 5 apresenta os dados de fração volumétrica, permeabilidade obtida experimentalmente e permeabilidade das blendas através dos dois modelos.

Tabela 5. Dados de permeabilidade experimental e através dos modelos em paralelo e em série.

Amostras – Filmes	Fração volumétrica, ϕ_a e ϕ_L	$P/10^{-8} \text{ g min}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ mmHg}^{-1}$	$P/10^{-8} \text{ g min}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ mmHg}^{-1}$ Eq.7	$Pb/10^{-8} \text{ g min}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ mmHg}^{-1}$ Eq. 8	$Pb/10^{-8} \text{ g min}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ mmHg}^{-1}$ Eq. 9
Amido	-----	2,7758	-----	-----	-----
Amido 75% Látex 25%	$\phi_a=0,65 \phi_L=0,35$	2,0207	0,9580	1,8508	0,1993
Amido 50% Látex 50%	$\phi_a=0,38 \phi = 0,62$	1,3795	0,4231	1,1372	0,3247
Amido 25% Látex 75%	$\phi_a= 0,17 \phi_L=0,83$	0,8890	0,2228	0,5827	0,6331
Látex	-----	0,1329	-----	-----	-----
Amido Glicerol 2%	-----	2,8218	-----	-----	-----
Amido 75% Látex 23% Glicerol 2%	$\phi_a=0,67 \phi_L=0,33$	2,3115	1,9815	2,2053	1,2206
Amido 50% Látex 48% Glicerol 2%	$\phi_a=0,39 \phi = 0,61$	1,7313	1,4561	1,6824	1,6000
Amido 25% Látex 73% Glicerol 2%	$\phi_a= 0,18 \phi_L=0,82$	0,9349	1,1638	1,2901	2,0864
Látex Glicerol 2%	-----	0,9539	-----	-----	-----
Amido Glicerol 22%	-----	5,8696	-----	-----	-----
Amido 58% Látex 20% Glicerol 22%	$\phi_a=0,65 \phi_L=0,35$	5,9110		2,2340	1,2049

- Densidades: $\rho_{\text{amido}}=1,50 \text{ g cm}^{-3}$ $\rho_{\text{látex}} = 0,93 \text{ g cm}^{-3}$

A tabela 5 apresenta os dados de permeabilidade considerando o modelo para blendas miscíveis e imiscíveis em paralelo e em série. Os resultados experimentais apresentam a mesma tendência observada nas previsões realizadas através dos modelos de blendas miscíveis e blendas imiscíveis em paralelo, onde se observa o decréscimo da permeabilidade como aumento do teor de látex. O modelo em série não representa adequadamente este sistema mostrando uma tendência contrária à observada nos resultados experimentais e no modelo em paralelo.

Embora a tendência observada no modelo para blendas miscíveis seja a mesma observada nos resultados experimentais de permeação ao vapor de água das blendas estudadas, este modelo não descreve adequadamente o sistema. A redução dos valores de permeação observados experimentalmente é menor que a redução prevista através do modelo, mostrando que um processo de mistura mais eficiente levaria a uma redução ainda mais significativa da permeação ao vapor de água das blendas. Entretanto, as blendas produzidas apresentam redução da permeação ao vapor de água que aumenta com o aumento da proporção de látex e apresenta comportamento semelhante ao previsto no modelo de blendas imiscíveis em paralelo.

A previsão dos resultados através deste modelo é adequada ao sistema estudado sendo que os resultados obtidos para as blendas com glicerol são ainda mais próximos àqueles previstos através do modelo. Estes resultados possivelmente indicam que as blendas apresentam maior compatibilidade devido à presença do glicerol. Os desvios observados podem estar relacionados à morfologia das blendas. Durante a formação dos filmes são criadas regiões ricas e pobres em polímeros como resultado da separação de fase, neste processo pode haver a geração de poros em toda estrutura da blenda que favorecem o transporte de vapor de água. A morfologia das blendas foi estudada por Microscopia Eletrônica de Varredura, nos próximos tópicos deste trabalho.

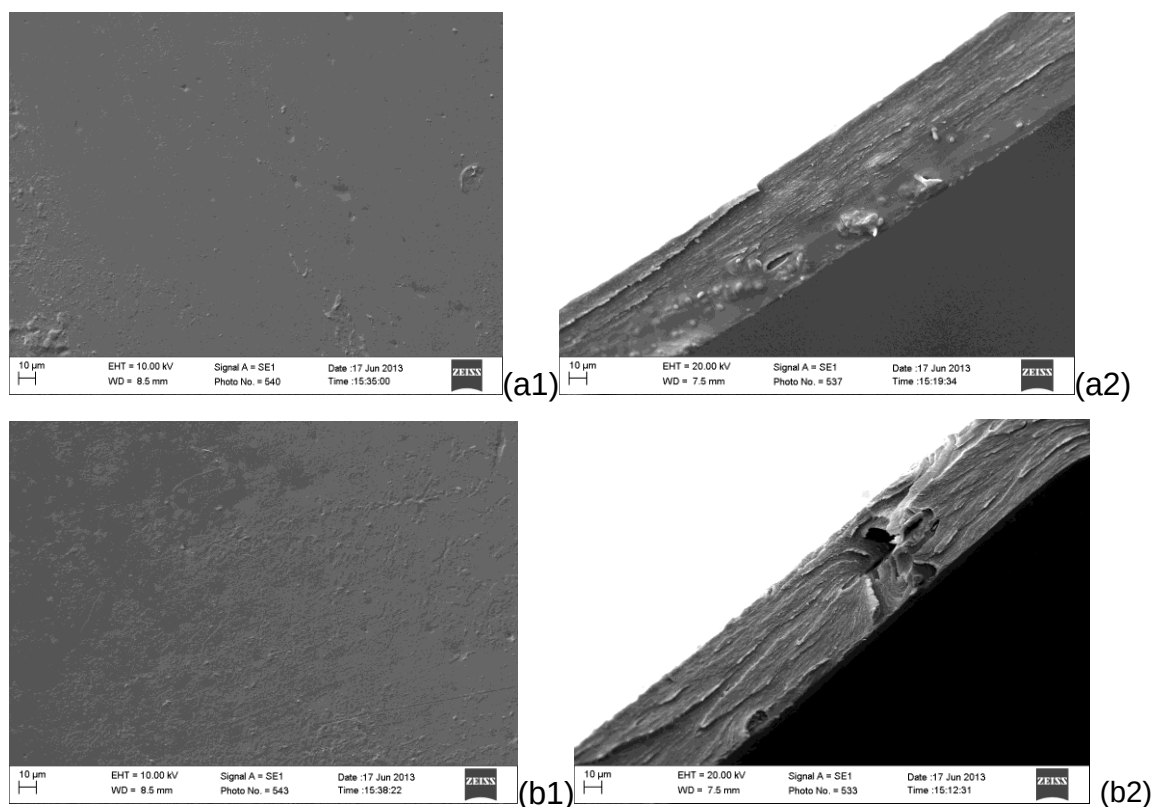
5.1.6. Microscopia Eletrônica de Varredura do filme de Amido e Amido/Glicerol 2%

A morfologia dos filmes de amido pode ser avaliada de forma qualitativa por meio da análise das microscopias eletrônicas de varredura (MEV). A formação do filme polimérico pode ser investigada através desta técnica uma vez que o processo de gelatinização e evaporação do solvente induz a formação da estrutura que depende da concentração das espécies na dispersão. A figura 20 apresenta as micrografias obtidas por MEV das superfícies dos filmes de amido (amido/água) e amido/glicerol 2% (amido/água/glicerol 2%).

Os filmes apresentaram superfícies praticamente lisas e contínuas observadas através das micrografias apresentadas na figura 20 (a1) e (b1). Alguns agregados são observados e podem estar relacionados a regiões do filme em que o grânulo de amido ainda mantém parcialmente sua estrutura, este aspecto é bem discreto nos filmes. Não são observados poros na matriz que apresenta aparência contínua fato que confirma a formação do filme de amido termoplástico. As mesmas observações podem ser feitas para o filme de amido com glicerol 2%. Nesta condição de processamento, com exceção ao aparecimento de pequenos grânulos em

pequenas regiões dos filmes, o filme não apresenta separação de fase, este aspecto era esperado uma vez que nesta proporção o glicerol não provocaria este efeito.

Figura 20. Representação gráfica da Δm de água em função do teor de látex para diferentes amostras de amido com e sem glicerol.



Org.: HELIODORO, 2013.

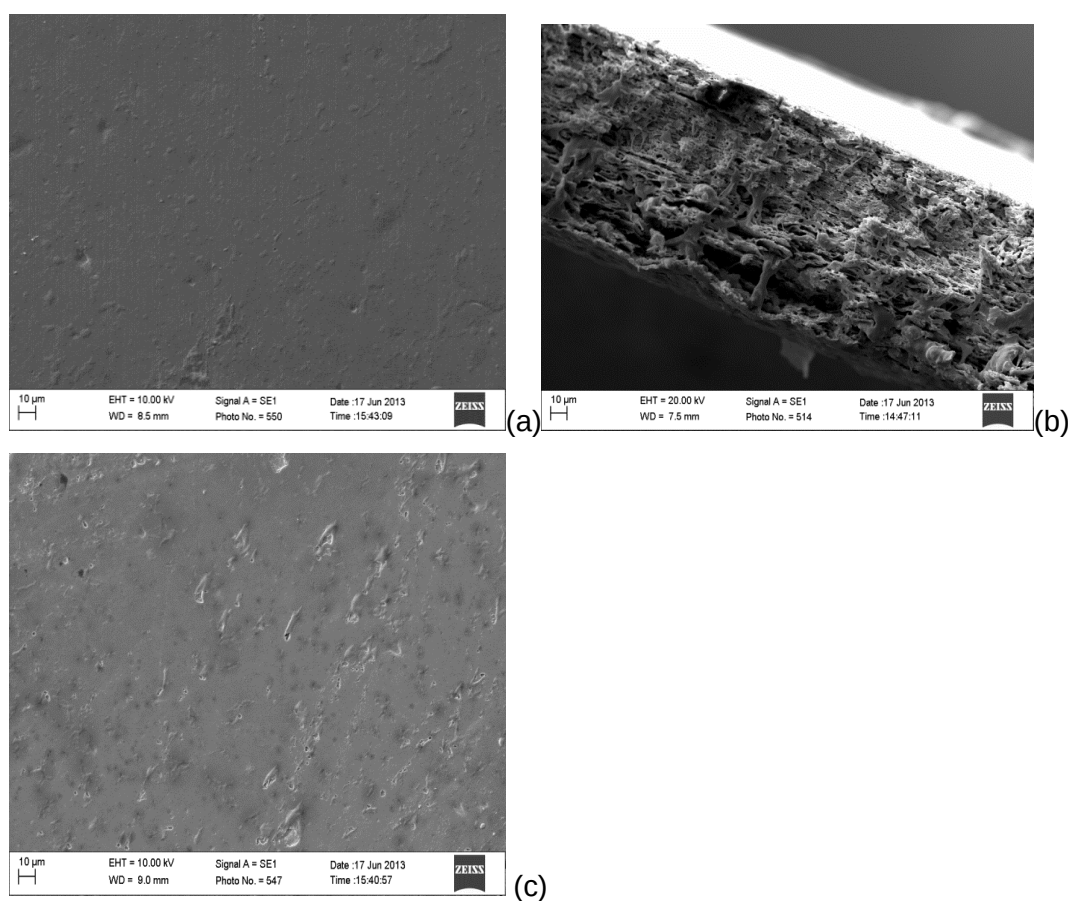
Os corte transversais, figura 20 (a2) e (b2), apresentam em sua maior parte estrutura homogênea sendo esta tendência modificada pela presença de alguns grânulos não desestruturados no filme de amido, o que não se observa para o filme amido/glicerol 2%. Não se observam poros nem rachaduras evidentes, a não ser a pequena rachadura apresentada no filme b2 que é devido à preparação da amostra para realização do ensaio. De forma geral estes resultados mostram que os filmes produzidos com amido e água e com amido/água/glicerol, apresentam estrutura contínua praticamente homogênea. Desta forma, o transporte de água através dos filmes ocorre inicialmente através do processo de difusão/dissolução da espécie penetrante (água) na matriz polimérica. Os valores encontrados de fluxo e permeação ao vapor de água estão relacionados aos processos de solubilização e difusão da água na matriz, aspecto facilitado pela elevada hidrofiliicidade, sendo o valor de permeabilidade uma resposta que leva em consideração estes dois fatores. A

estrutura química dos filmes é, neste caso, o aspecto fundamental uma vez que a maior permeabilidade ao vapor de água nos filmes de amido é evidente quando comparado com o filme de látex que apresenta valores inferiores de permeabilidade ao vapor de água.

5.1.7. Avaliação da microscopia eletrônica de varredura das blendas amido/Látex.

A figura 21 apresenta as microscopias eletrônicas de varredura das blendas de amido/Látex, superfície e espessura, para algumas amostras para avaliação da morfologia das blendas produzidas.

Figura 21. Microscopias eletrônicas de varredura. (a) Blenda Amido 50/Látex 50, superfície; (b) Blenda Amido 50/Látex 50, espessura; (c) Blenda Amido 25/Látex 75, superfície.



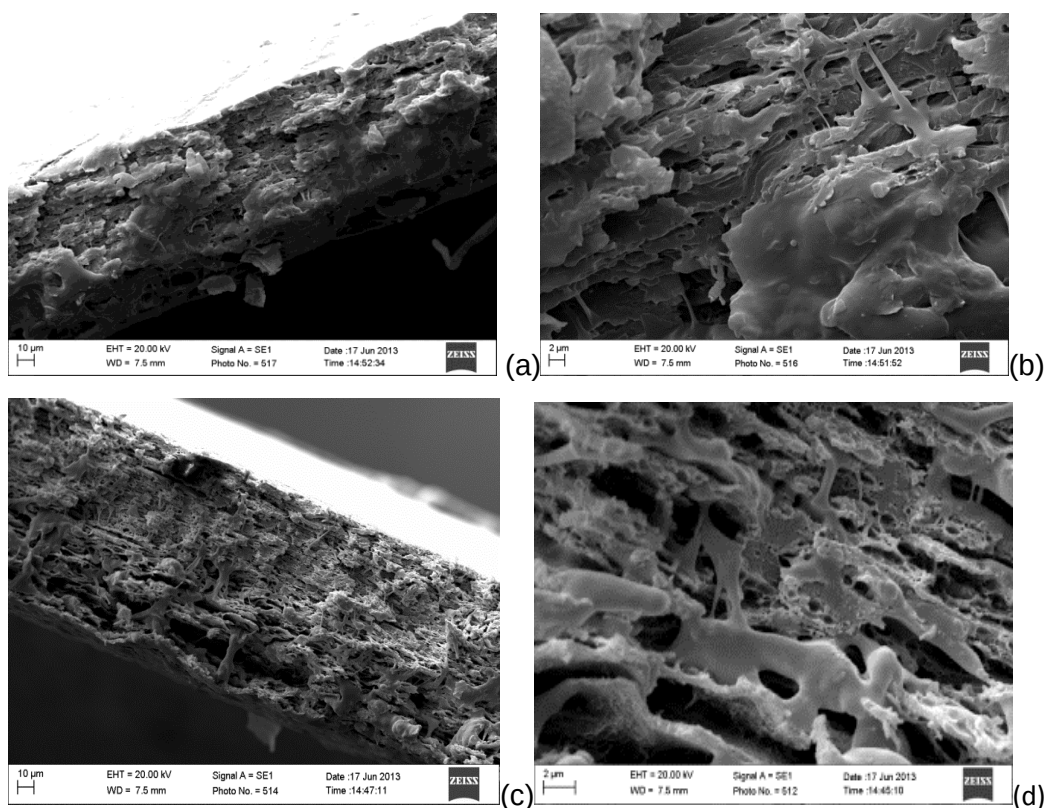
Org.: HELIODORO, 2013.

A blenda A50/L50 apresenta uma estrutura relativamente homogênea quando comparada com a micrografia da superfície da blenda A25/L75. Não é claramente observada uma distinção entre o amido e a borracha natural nas micrografias

particularmente do A50/L50, na micrografia de A25/L75, no entanto, observa-se claramente a formação de regiões de separação de fase, em que o amido pode estar aglomerado na superfície da matriz de Látex. Embora a superfície da blenda A50/L50 seja aparentemente contínua na micrografia em questão, a espessura do filme apresenta uma estrutura porosa, como pode ser observado na figura 22. A redução da permeação ao vapor de água é um aspecto esperado em decorrência da inserção de borracha natural, entretanto, os valores observados de permeação de água são maiores que os previstos pelo modelo em paralelo. Este aspecto pode estar relacionado a influencia da morfologia da blenda, neste caso, a estrutura porosa é responsável pelo aumento da permeação da água. A blenda A25/L75 apresenta separação de fase evidente ocorrendo a formação de uma estrutura laminar que pode ser observada na microscopia da espessura.

A figura 22 apresenta a microscopia eletrônica de varredura para a espessura da blenda A75/L25.

Figura 22. Microscopias Eletrônicas de Varredura para as espessuras das blendas A75/L25(a) e (b) e A50/L50(c) e (d).



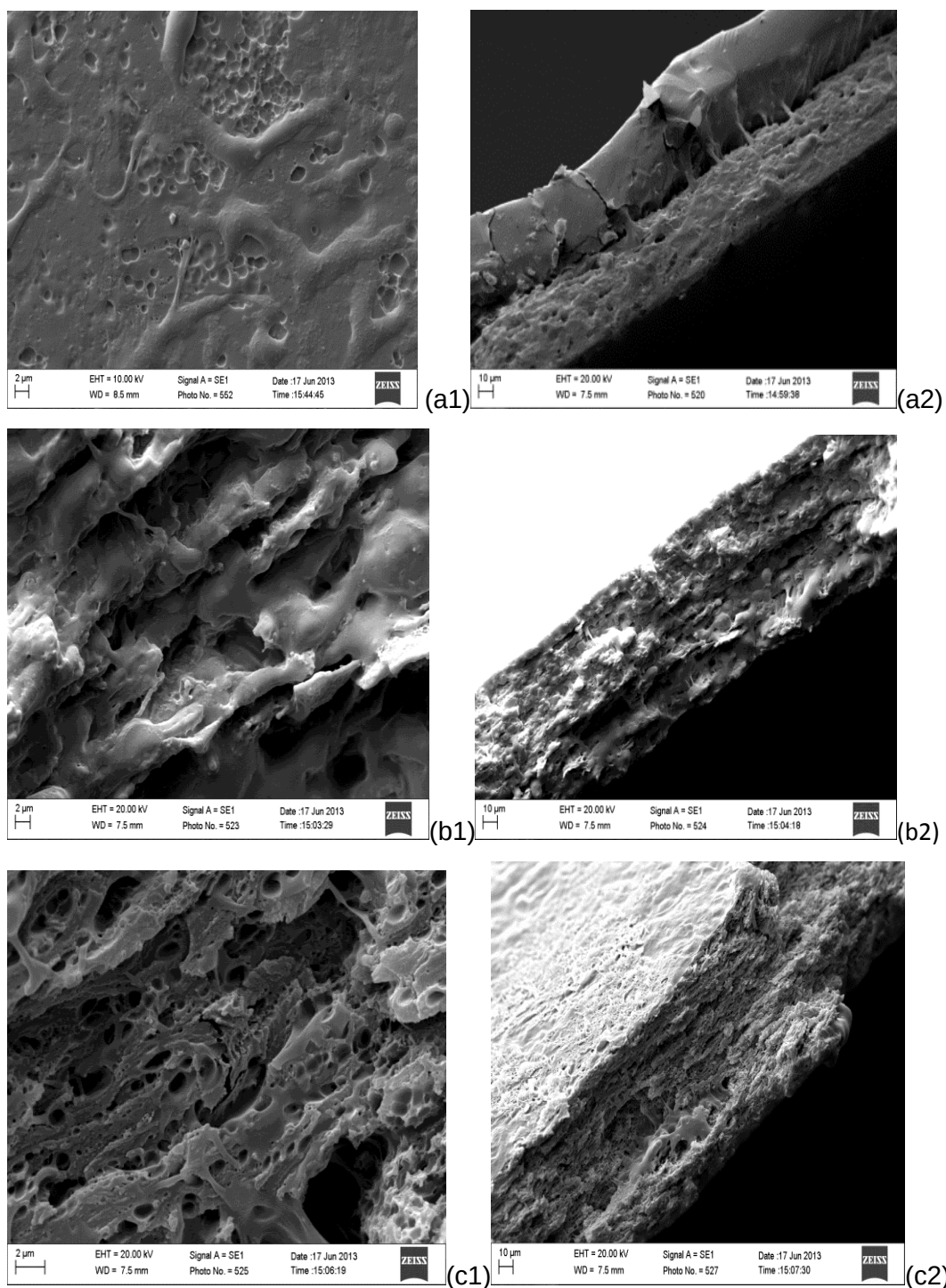
As micrografias dos cortes transversais das blendas A75/L25 e A50/L50 apresentadas na figura 22, mostram que as blendas apresentam uma estrutura porosa, sendo que visualmente, a distribuição e dimensões dos poros está relacionada

com a proporção de amido nas blendas e consequentemente com o processo de dispersão dos componentes. Devido a maior proporção de amido, a blenda A75/L25 apresenta regiões mais densas e contínuas e outras bem porosas, as primeiras provavelmente relacionadas a formação do filme de amido. Observa-se segregação de fase nas ampliações para as duas blendas, sendo mais evidente para a blenda A75/L25. Nesta blenda é possível ver claramente camadas distintas, separadas em que é possível se observar a contribuição da borracha natural. Este efeito é menos acentuado na blenda A50/L50.

A permeação de vapor de água nestes filmes é menor que a observada para os filmes de amido, mesmo com a maior porosidade das blendas em comparação aos filmes de amido, aspecto observado na figura 20. Dois fatores podem ser os responsáveis pela diminuição do fluxo de água através dos filmes, i) o aumento do teor de látex nas blendas e a ii) a formação de uma estrutura em camada, pois estas camadas são perpendiculares ao fluxo de massa, e atuam como possível barreira.

A figura 23 apresenta as microscopias eletrônicas de varredura para as blendas preparadas com glicerol.

Figura 23. Micrografia dos filmes de A25/L73/G2 (a), A50/L48/G2 (b) e do A75/L23/G2(c).



Todas as micrografias apresentam as espessuras dos filmes, nas quais se observam a formação de filmes com maior porosidade devido à separação de fase entre a borracha natural e o amido, sendo que para a blenda A25/L75 observa-se nitidamente este processo com o aparecimento de duas estruturas separadas por uma

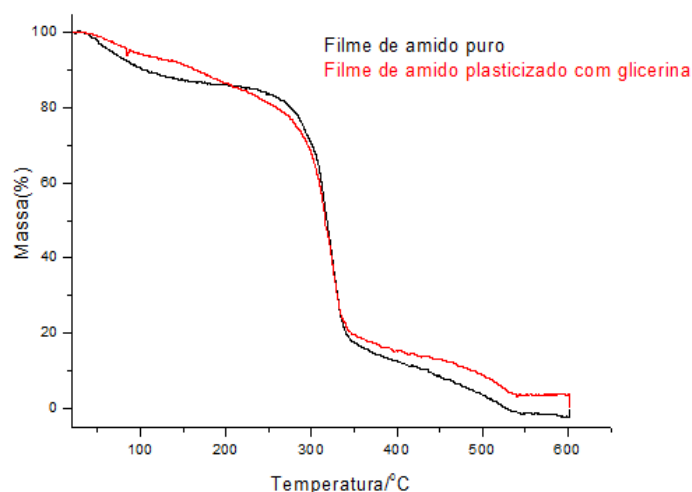
ruptura, na forma de estrutura laminar. Este resultado mostra pequena adesão entre os componentes da blenda para esta composição. Para as outras composições este efeito é menos intenso e o com melhora no processo de dispersão dos componentes da blenda. A presença de glicerol nesta condição parece melhorar a adesão entre os componentes da blenda, no entanto, para avaliar este efeito de forma significativa maiores quantidades de glicerol devem ser adicionadas.

Para os filmes A75/L23/G2 e A50/L48/G2, a estrutura obtida é mais uniforme e pode indicar maior compatibilidade. Este aspecto é importante do ponto de vista das aplicações quanto às propriedades mecânicas e quanto à modificação da permeação ao vapor de água, em que se observa uma redução na permeação de água em cerca de 50% para a blenda A50/L50 quando comparada ao filme de amido e de cerca de 38% para a blenda A50/L48/G2.

5.1.8. Análise térmica dos filmes de amido.

A estabilidade térmica dos filmes de amido foi avaliada através das curvas termogravimétricas apresentadas na figura 24.

Figura 24. Curvas de termogravimetria para filmes de amido e amido/glicerol 2%.



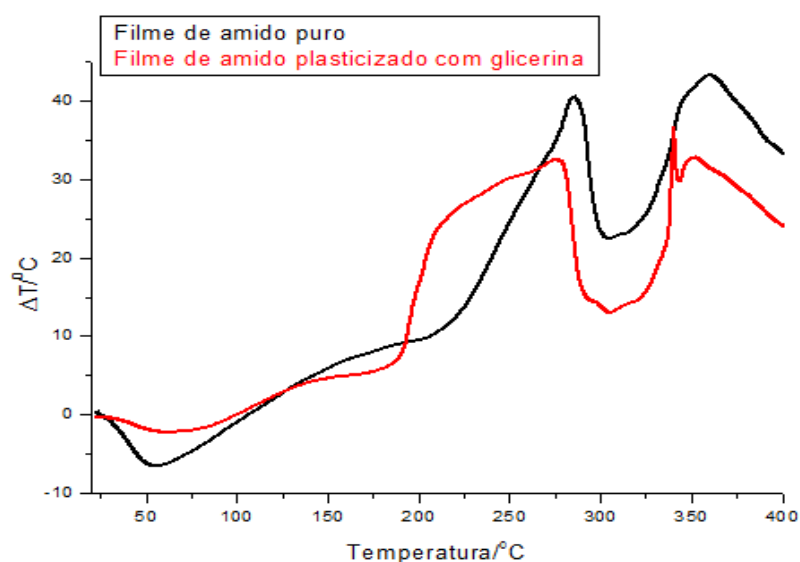
Org.: HELIODORO, 2013.

Para o filme de amido observam-se 3 eventos principais: (a) processo de desidratação da matriz polimérica que ocorre entre 25 e 180°C, com perda de massa devido à volatilização de cerca de 12% de água; (b) processo de decomposição térmica do polímero, nesta etapa ocorre a maior perda de massa do processo, as ligações químicas são rompidas com o aumento da temperatura, inicialmente as ligações mais frágeis são atacadas, neste caso, particularmente a amilopectina. Com o

aumento da temperatura outras ligações são atacadas e observa-se grande redução da massa do polímero com uma perda de massa neste evento de 70% e; (c) no último processo, acima de 320°C, observa-se a propagação da decomposição de material residual.

O filme de amido/glicerol2% apresentou estabilidade térmica semelhante ao filme de amido sem glicerol. Diferenças significativas são observadas apenas durante o primeiro estágio com o aumento da temperatura entre 25 e 200°C, em que o processo de volatilização de água ocorre acompanhado pela evaporação do glicerol em cerca de 190°C. Este aspecto é evidenciado através das curvas de análise térmica diferencial (DTA), observadas na figura 25.

Figura 25. Curva de DTA para filmes de amido com e sem glicerol 2%.



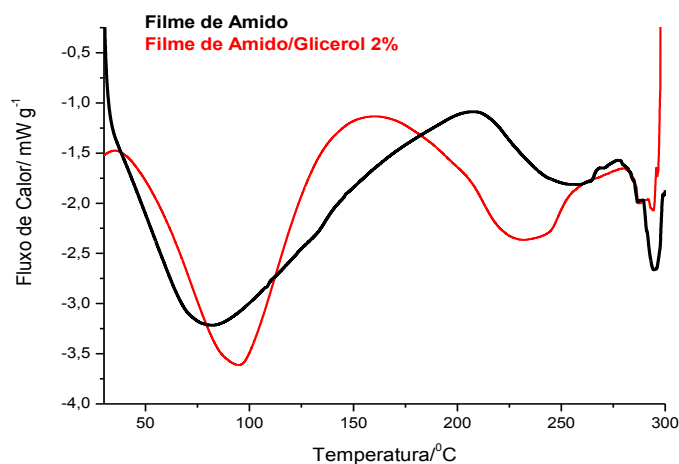
Org.: HELIODORO, 2013.

Na curva DTA para o filme de amido, observou-se uma endoterma na região entre 25 e 125°C atribuída à evaporação da água ligada à estrutura polimérica do polissacarídeo. A associação da água à estrutura do amido ocorre por interações mais superficiais desta e por interações mais intensas associadas à própria organização do filme, sendo de difícil remoção e, portanto provocando o início do processo de degradação com sua saída. Observa-se nesta região, um comportamento distinto para a endoterma do filme de amido comparado a endoterma no filme amido/glicerol2%, tanto o perfil da endoterma como a posição e a área dos picos são diferentes. A endoterma de saída de água para o filme de amido está centrada em 55,2°C e para o filme amido/glicerol2% esta endoterma aparece em 64,5°C. O perfil da endoterma, quanto à área e a posição central estão associadas às interações entre a matriz

polimérica e a água. As diferenças observadas mostram que existe uma competição entre a água e o glicerol pelas ligações de hidrogênio uma vez que fortalecem a interação da água com a matriz polimérica no caso do filme amido/glicerol 2% de forma que a endoterma se encontra centrada em temperatura mais elevada indicando que é mais difícil remover a água deste filme comparado ao filme de amido. Embora este aspecto não tenha sido estudado, a relação de forças entre as interações amido-glicerol, amido-água, água-glicerol, pode mudar com o aumento da concentração de glicerol alterando o perfil e a posição desta endoterma.

Com a finalização do processo de saída de água observa-se na curva DTA o aparecimento de um novo processo com mudança da linha de base acima da temperatura de 180°C. Este evento está associado ao início do processo de decomposição térmica do amido sendo coerente com o processo de perda de massa observado na curva termogravimétrica na figura 24. O processo de pirólise do amido é complexo devido às características dos produtos formados, fato que pode ser observado na figura 26 que apresenta a curva de calorimetria exploratória diferencial (DSC) para o filme de amido e amido/glicerol 2%.

Figura 26. Curva de Calorimetria Exploratória Diferencial para os filmes de amido e amido/glicerol 2%



Org.: HELIODORO, 2013.

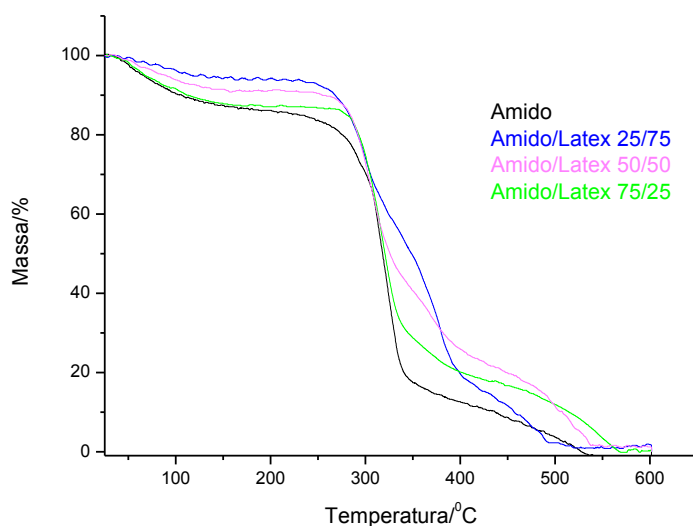
A curva DSC foi realizada em primeira varredura para análise da região da endoterma de volatilização da água, uma vez que esta região é importante para a avaliação da interação entre amido/água e amido/água/glicerol na formação dos filmes de amido e será também avaliada na formação das blendas amido/látex. O mesmo padrão observado para as curvas de DTA foram observados para a curva de DSC para menor faixa de temperatura. Devido à melhor resolução do equipamento de DSC,

observa-se que os picos endotérmicos na região associada à evaporação da água ligada a matriz polimérica aparecem em temperaturas mais elevadas, mantendo, no entanto, a mesma lógica observada anteriormente. Observa-se, no entanto, mais nitidamente o formato e a área dos picos na região de estudo. Aparentemente a inserção do glicerol parece diminuir a estabilidade térmica do filme de amido/glicerol 2%, uma vez que a temperatura do pico endotérmico de decomposição térmica do amido aparece em 233,4^oC enquanto o mesmo pico para o filme de amido aparece em 255,6^oC. Entretanto, outros dados são necessários para ampliar esta discussão que não é o objetivo central deste trabalho, uma vez que o processamento dos filmes é realizado em temperaturas bem inferiores a temperatura de decomposição do amido e no processo de “casting” de solução.

5.1.9. Análise térmica das blendas de amido/Látex

A figura 27 apresenta as curvas termogravimétricas dos filmes de amido puro e blendas de amido látex.

Figura 27. Curvas termogravimétricas para os polímeros puros e blendas de Amido/Látex.



O processamento das blendas amido/látex não altera significativamente a estabilidade térmica das mesmas quando estas são comparadas aos filmes de amido puro. Este aspecto pode ser observado na tabela 6. O processo de perda de massa associado a ruptura de ligações da cadeia polimérica se inicia próximo à temperatura de 200^oC para o filme de amido e acima de 250^oC para todas as blendas. Observa-se uma mudança no perfil da curva térmica relacionada à presença do látex na região do segundo evento térmico, que representa para os materiais avaliados, a região em que

ocorre a ruptura das ligações covalentes mais frágeis do sistema acompanhadas de despolimerização e fragmentação das macromoléculas em pequenas moléculas. O perfil da curva muda com a inserção do Látex como pode ser observado para as blendas A50/L50 e A25/L75. O padrão observado apresenta características de ambos os polímeros em que é possível destacar as características de cada um. Para a blenda A75/L25 este aspecto não é tão acentuado e pequena compatibilidade pode ser inferida.

A tabela 6 apresenta a temperatura inicial de degradação da blenda e o valor da final de degradação no segundo evento (decomposição amido/Látex).

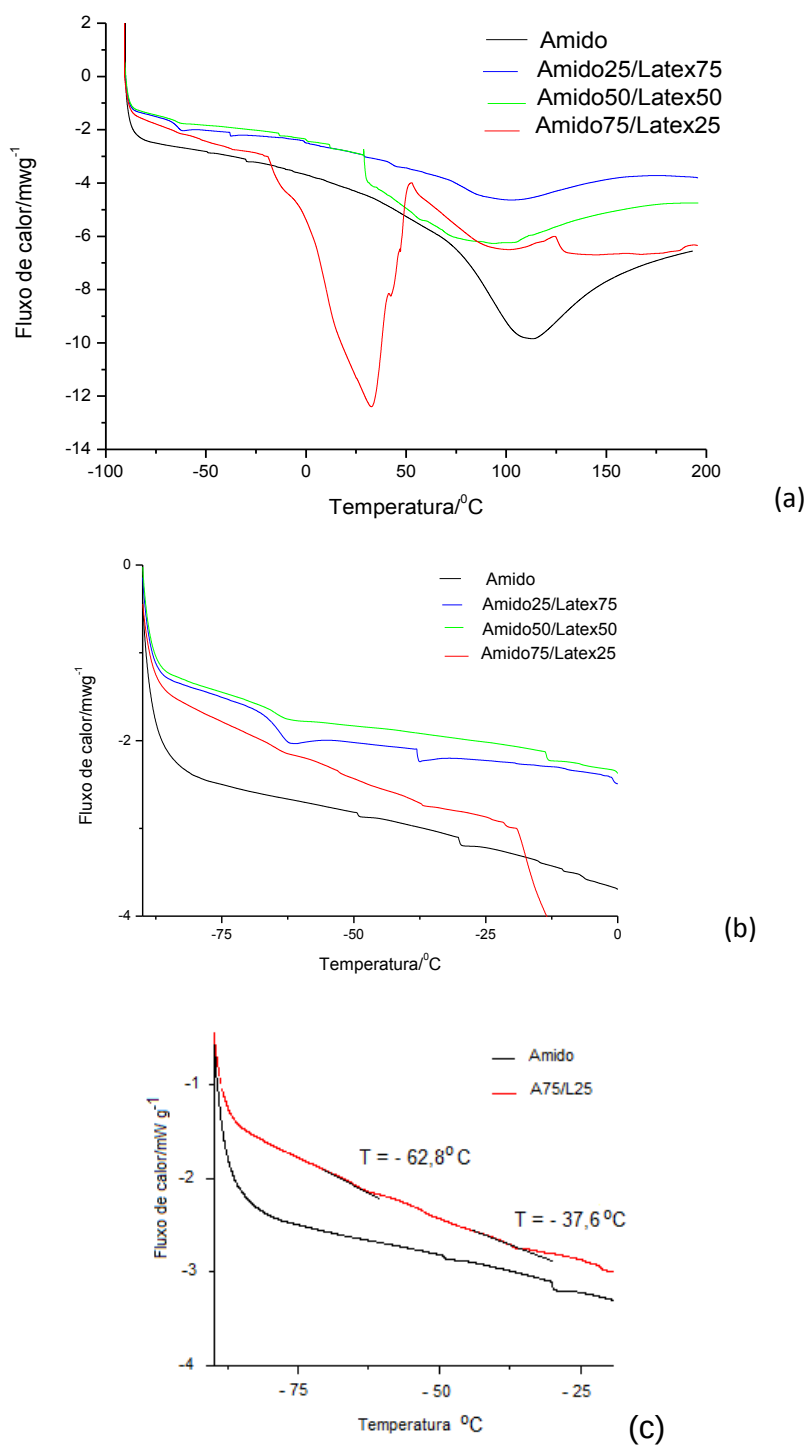
Tabela 6. Valores das temperaturas iniciais e finais dos respectivos filmes poliméricos.

Filmes poliméricos	Temperatura inicial (°C)	Temperatura final (°C)
A100	205,06	342,90
A75/L25	281,18	345,49
A50/L50	271,94	336,96
A25/L75	266,91	330,13

O aumento do teor de látex até 50% (m/m) melhora a estabilidade térmica das blendas com aumento no valor da temperatura inicial de degradação de acordo com os dados apresentados na tabela 6. A blenda A50/L50 apresenta boa estabilidade térmica apresentando resultados intermediários entre a blenda A25/L75 e A75/L25.

A figura 28 apresenta a curva de DSC para algumas das blendas estudadas sem o emprego de glicerol como plastificante.

Figura 28. Curva de DSC para as blendas: A75/25; A50/L50 e A25/L75, (a) Região entre -100 a 200°C, (b) Região entre -100 a 0°C e (c) Destaque para calculo das temperaturas de transição vítrea do Látex e temperatura de relaxação do amido.



Observam-se nitidamente as diferenças entre as blendas a partir do perfil das curvas de DSC. Existe uma clara influencia no processo de gelatinização do amido

com a presença do látex. Para as amostras com menor porcentagem de látex é possível observar que o pico antes centrado próximo a 100°C para o amido puro se desloca para menores valores, sendo estas mudanças significativas para a amostra A75/L25. Estas mudanças podem estar associadas a interações entre os componentes da blenda considerando a presença também de substâncias como proteínas e lipídios. Estas substâncias possivelmente atuam entre as duas fases favorecendo a compatibilização do sistema.

Na figura 28(b) foram observadas para as blendas a presença de duas inflexões da linha de base da curva de DSC, indicando a posição da temperatura de transição vítrea para a borracha natural e um processo de relaxação para o amido. O filme de amido puro apresenta um processo de relaxação na temperatura de -50°C . Este resultado está de acordo com o observado na literatura onde Rouilly et al., 2004, que observaram a existência destas transições para as blendas amido/látex através dos ensaios de Análise Dinâmica Mecânica (DMA). Embora os valores encontrados para as temperaturas de transição encontradas pelas técnicas de DSC e DMA não possam ser comparados diretamente, a verificação das transições na mesma região corrobora os dados obtidos por DSC. Esta técnica é menos sensível no que se refere a processos de relaxação do que o DMA, uma vez que a medida de processos de relaxação como a transição vítrea no DSC se refere a mudança na capacidade calorífica quando o material vítreo é “amolecido”, no DMA a T_g é observada como um fenômeno de relaxação sendo associado a mudança na resposta mecânica da amostra com o aumento de temperatura.

Para borracha natural, a T_g apresenta valor de $-63,4^{\circ}\text{C}$, o resultado foi obtido a partir das curvas de DSC para as blendas de A25/L75 e A50/L50 que apresentam praticamente o mesmo valor, aspecto que indica pouca interação entre os polímeros. Para o amido presente nas blendas observa-se a mudança da posição da temperatura de relaxação de -50°C para -40 a -30°C . O evento em questão é um processo de relaxação das cadeias de amido, sendo este mais sensível as mudanças no meio provocadas pela adição de látex. Este processo é uma relaxação secundária das cadeias e não sendo associado à temperatura de transição vítrea do amido. Este aspecto pode ser confirmado para ensaios de DMA apresentados no trabalho de Teixeira et al. 2007, onde observa-se duas transições no gráfico de $\tan\delta$. Segundo estes autores, a primeira transição é observada próximo a -55°C sendo associada a fase rica em glicerol e a segunda transição é atribuída ao amido plastificado. Entretanto, neste trabalho, ambas as transições são observadas para filmes de amido

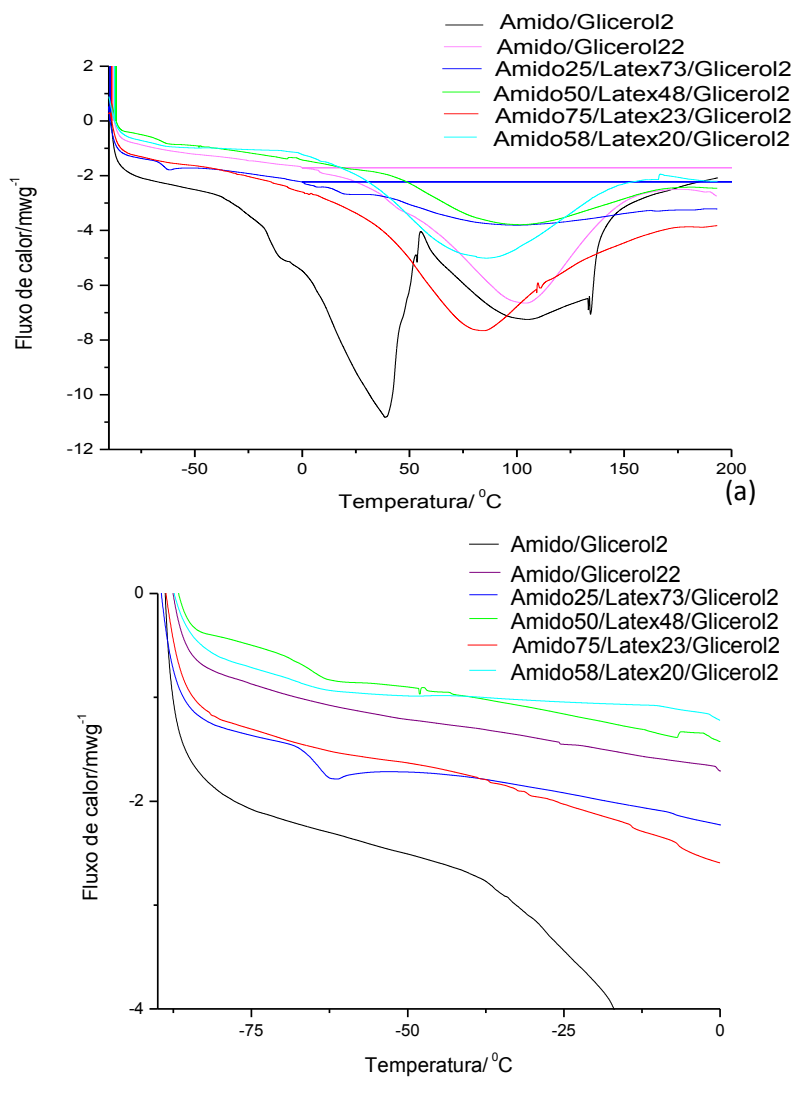
preparados sem plastificante. Neste caso, o processo de relaxação pode estar relacionado a mobilidade de pequenos segmentos de anéis glicosídicos em ramificações, entretanto uma melhor atribuição deste fenômeno deve ser avaliada, não sendo o escopo deste trabalho.

Para a blenda A50/L50 observa-se nitidamente a T_g para o látex e o processo de relaxação para o amido fica mascarado assim como para a blenda A25/L75. Para a blenda com maior teor de amido A75/L25, a curva de DSC apresenta as duas transições como pode ser observado na figura 28 (c).

A segunda transição observada para o amido está coerente com a temperatura de transição vítrea que pode variar entre 50 a 200⁰C, considerando o processo de plasticização do amido com água e/ou com glicerol.

A figura 29 apresenta as curvas de DSC para todas as blendas com glicerol.

Figura 29. Curvas de DSC para as blendas: amido75/Látex23/Glicerol2; amido50/Látex48/Glicerol2 e amido25/Látex73/Glicerol2, com regiões diferentes de temperaturas: (a) Região entre -100 a 200°C e (b) Região entre -100 a 0°C.

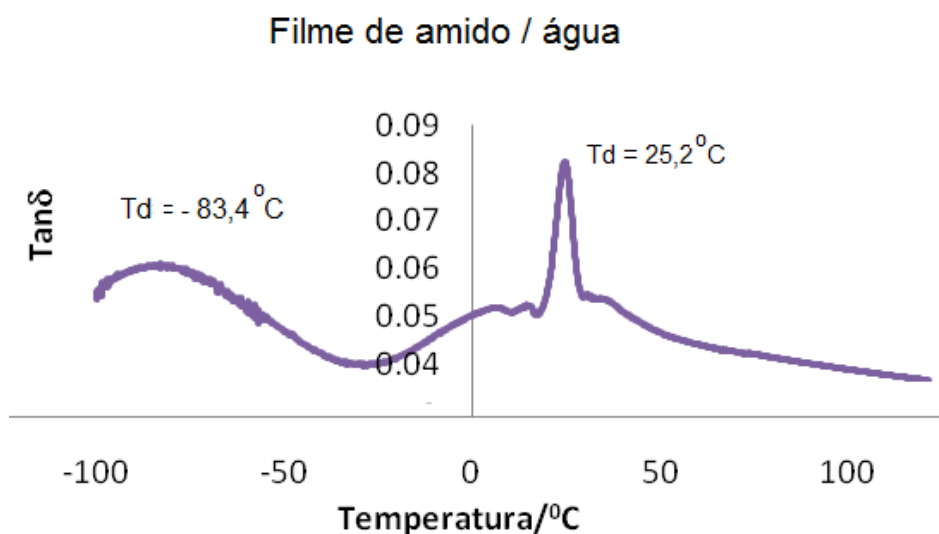


Observa-se praticamente o mesmo perfil das curvas quando comparadas a aquelas das blendas sem glicerol, entretanto algumas diferenças devem ser ressaltadas. Novamente observam-se alterações significativas na posição do pico de gelatinização do amido, estas mudanças estão associadas à presença de látex e glicerol. Para a maioria das amostras, o pico aparece centrado em aproximadamente em 100°C para o amido puro e para as amostras de amido com glicerol observando-se um deslocamento para valores inferiores a este para as amostras com Látex. Este fenômeno pode indicar um enfraquecimento da ligação da água com a estrutura polimérica devido à mudança nas interações intermoleculares locais com a inserção do látex, e de seus componentes que também interagem com o amido (proteínas e lipídios). A possível compatibilização deste sistema devido à presença destas substâncias é um aspecto esperado em alguma proporção na blenda.

Observa-se que a temperatura de transição vítrea do látex aparece nitidamente nas blendas A25L73/G2 e A50/L48/G2 sendo próxima a -65°C . Entretanto para as outras blendas não foi possível por esta técnica, determinar os seus valores da T_g . Aparentemente a inserção do maior teor de amido pode ter mascarado a T_g do Látex.

Na condição de ensaio realizada no DSC a T_g do amido não pode ser determinada, uma vez que o ensaio em primeira varredura apresenta uma endoterma de volatilização da água que mascara, principalmente para as amostras com glicerol, a posição da T_g . O ensaio em segunda varredura poderia ser uma solução, entretanto a remoção da água ligada a estrutura do polímero altera significativamente o resultado obtido. Assim a técnica mais adequada para esta determinação é a análise dinâmico mecânica (DMA). A figura 30 apresenta a curva do ensaio dinâmico mecânico para frequência de 1 Hz para o filme de amido sem glicerol. O resultado apresentado visou corroborar as discussões quanto aos dados obtidos das curvas de DSC.

Figura 30. Curva de $\text{Tan}\delta$ em função da temperatura para o filme de amido termoplástico preparado em solução aquosa sem glicerol.



Na figura 30, são observados nitidamente dois eventos principais (dois picos de $\text{Tan}\delta$), um em cerca de -83°C e outro em 30°C . O primeiro evento possivelmente está relacionado a processos de relaxação devido a mobilidade de pequenos segmentos da cadeia com um número restrito de anéis glicosídicos em ramificações e o segundo provavelmente está associado a T_g do amido plastificado. O primeiro evento não está relacionado a presença de glicerol, no entanto sua presença pode provocar um deslocamento deste pico para temperaturas maiores.

5.2. Síntese dos resultados

Considerando as propriedades avaliadas neste trabalho, as blendas A50/L50 e A50/L48/G2 são aquelas que reúnem possivelmente as melhores características, sendo a medida de permeação ao vapor de água a principal resposta considerando futuras aplicações no setor de embalagens para área alimentícias. A adoção da blenda A50/L50 como o melhor resultado junto com a blenda A50L48/G2 (não apresentada) está baseada na análise resumida na tabela 7.

Tabela 7. Correlação entre as propriedades observadas para as blendas

	Amido	A75/L25	A50/L50	A25/L75	Látex
Propriedades macroscópicas das blendas	Filmes quebradiços e opacos	Filmes menos quebradiço com pequena diminuição da opacidade.	Filme flexível e de fácil manipulação Diminuição da opacidade.	Filme praticamente elastomérico.	Filme elastomérico
Cristalinidade das blendas – DRX	Para todas as blendas observa-se uma diminuição do grau de cristalinidade com o aumento do teor de Látex, o grau de cristalinidade das blendas A50/L50 e A25/L75 é praticamente o mesmo.				
Morfologia – MEV	Filme denso – matriz contínua	Segregação de fase evidente com aparente estrutura laminar	Estrutura porosa, apresentando pequena segregação e um melhor processo de dispersão.	Segregação de fase evidente com aparente estrutura laminar	Filme denso – flexível.
Permeação ao Vapor de água	Elevada permeação ao vapor de água.	Redução da permeação de acordo com o aumento da % de vapor de água.	Redução da permeação ao vapor de água sem alteração significativa em outras propriedades. Redução de cerca de 50% da permeação da blenda em relação ao filme de amido	Redução mais significativa da permeação ao vapor de água, entretanto com o aumento significativo da quantidade de látex na mistura.	Baixa permeação a água.
Biodegradabilidade *	Material biodegradável	Material com redução do potencial degradativo pela presença do amido	Redução gradual da biodegradabilidade	Pequena percentagem de amido com redução do potencial biodegradativo	Material pouco biodegradável
Propriedades térmicas	Estabilidade térmica em temperaturas inferiores a 200°C, Filmes apresentam	Aumento da estabilidade térmica, processo de decomposição se inicia em cerca de 280°C, redução	O material apresenta ainda boa estabilidade térmica, embora inferior a blenda A75/L27. Redução da absorção de água. Embora a Tg da Borracha natural praticamente não se altere, a T	Redução da estabilidade térmica, redução da absorção de água,	Pequena estabilidade térmica, Baixa quantidade de água

	elevada absorção de água, observada na curva TG.	da absorção de água, observada na curva TG.	de relaxação do amido muda em decorrência da interação com os componentes do látex, aspecto que pode indicar alguma compatibilidade.		absorvida.
--	--	---	--	--	------------

*Dado da literatura

Considerando que um dos principais aspectos avaliados foi a redução de absorção de água e a análise da tabela mostra que as blendas A50/L50 reúne a mesma blenda preparada com glicerol apresentam os melhores resultados e, portanto serão materiais que poderão ser estudados de forma mais aprofundada em trabalhos futuros.

6. CONCLUSÃO

As blendas preparadas a partir do amido de milho e de do látex de borracha natural são predominantemente imiscíveis, entretanto, apresentam compatibilidade em algumas composições considerando os seguintes aspectos: i) não exibem separação de fase significativa principalmente na proporção A50/L50 e ii) a propriedades físicas investigadas da blenda apresentam valores desejados como redução da permeação ao vapor de água, redução da absorção de água e aumento da estabilidade térmica.

Embora o conceito de compatibilidade seja subjetivo, as mudanças nestas propriedades podem ser explicadas a partir das interações intermoleculares entre segmentos da cadeia em pequena escala que podem levar a compatibilização do sistema dependendo da proporção dos constituintes da blenda, e da presença de espécies com plastificantes como o glicerol e substâncias naturalmente presentes no látex como lipídios e proteínas.

A presença destas substâncias permite, em pequena escala, que a dispersão mais uniforme dos polímeros ocorra nas blendas A75/L25 e A50/L50 com pequena ou nenhuma separação de fase, favorecendo a obtenção de propriedades sinérgicas interessantes. Um exemplo disto é a clara diminuição da permeabilidade ao vapor de água, observada para todas as blendas, mesmo para aquelas que apresentaram clara separação de fase observada nas micrografias de MEV.

Estes materiais mostraram por espectroscopia na região do infravermelho, calorimetria exploratória diferencial e microscopia eletrônica de varredura separação de fase em um nível que torna possível distinguir os materiais na blenda. Estas técnicas, no entanto, mostraram que para proporções de A50/L50 e para A75/L25, esta distinção começa a ficar menos clara e que materiais mais uniformes são produzidos. A presença do glicerol tende a melhorar a compatibilização, e em testes preliminares, teores superiores a 2% foram utilizados visando avaliar estes efeitos. Estes testes mostram a produção de materiais trabalháveis, entretanto, observa-se um aumento na permeação ao vapor de água que pode ser indesejável dependendo da aplicação.

Os resultados aqui apresentados mostram que estes sistemas ainda têm enorme potencial, mas alguns aspectos ainda precisam ser desenvolvidos para uma aplicação mais efetiva, sendo o processamento um dos aspectos que deve ser controlado.

Neste trabalho, a blenda A50/L50 mostrou as melhores propriedades considerando todo o conjunto de propriedades avaliado sendo que o modelo de fases

em paralelo é o que melhor se adequa na explicação dos resultados de transporte de penetrantes moleculares. Este modelo foi melhor aplicado aos filmes preparados com glicerol.

Em etapas futuras, as propriedades mecânicas destes sistemas serão avaliadas e a investigação do efeito do plastificante intensificado até a proporção de 10%, evitando assim a inserção de grandes quantidades que atuaram negativamente sobre as propriedades de transporte.

REFERÊNCIAS

Amass W., Amass A., Tighe B., A review of biodegradable polymers: Uses, current development in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polyesters and recent advances in biodegradable studies, *Polymer International*, 47, 1998, 89-144.

Àngles, M. N.; Dufresne, A. Plasticized starch/tunicin whiskers nanocompósitos, Structural analysis. **Macromolecules**, 33, 8344-8353. 2000.

Arvanitoyannis I., Kolokuris I., Nakayama A., Aiba S., Preparation and study of novel biodegradable blends based on gelatinized starch and 1,4-trans-polyisoprene (gutta percha) for food packaging or biomedical applications, *Carbohydrate Polymers*, 34, 1997, 291-302.

Avérous L., Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: A review, *Journal of Macromolecular Science, Part C – Polymer Reviews*, C44, 2004, 231-274.

Averous, L.; Bouquillon, N. Biocomposites based on plasticized starch: Thermal and mechanical behaviors. 2004. *Carbohydrate Polymers*, 56, 111-122.

Blanshard, J.M.V. Starch granule structure and function: a physicochemical approach”, in: *Starch: Properties and Potentials*, Galliard, T Chichester, John-Wiley, New York, 16, 1987.

Bona, J.C. **Preparação e Caracterização de Filmes Biodegradáveis a partir de blendas de amido com polietileno**. 2007. Dissertação (Mestrado em Química) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

Carvalho A.J.F., Job A.E., Alves N., Curvelo A.A.S., Gandini A., Thermoplastic starch/natural rubber blends, *Carbohydrate Polymers*, 53, 2003, 95-99.

Coates, J.; in: *Encyclopedia of Analytical Chemistry; Interpretation of infrared spectra – a practical approach*, Editor: Meyers, R.A. John Wiley and Sons Ltd., Chichester, 2000.

Corradini, E.; Lotti, C.; de Medeiros, E.S.; Carvalho, A.J.F.; Curvelo, A.A.S.; Mattoso, L.H.C. Estudo Comparativo de Amidos termoplásticos derivados do milho Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 15, n. 4, 268-273, 2005.

Curvelo, A.A.S.; Carvalho, A.J.F.; Agnelli, J.A.M. Thermoplastic Starch-cellulose fibers composites: preliminares results., 2001. Carbohydrate Polymer 45, 183 – 188.

Feira, J.M.C. **Obtenção de polieletrólito polimérico a partir da modificação química de amido de mandioca.** 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia Minas, Metalúrgicas e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

Ferreira Júnior, M.F. **Reciclagem química do bagaço de cana-de-açúcar para a produção de membranas assimétricas de diacetato de celulose.** 2009. 52 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, 2009.

Galianil, P.D. **Avaliação e caracterização da borracha natural de diferentes clones de seringueira cultivada nos estados de Mato Grosso e Bahia.** 2010. Tese (DOUTORADO) – Instituto de Química de São Carlos. Universidade Federal de São Paulo. São Carlos, 2010.

Hulleman, S.H.D.; Kalisvaart, M. G.; Janssen, F. Feil.; Vliegenthart, J. F. G. Origins of B-type crystallinity in glycerol-plasticised, compression-molded potato starches. Carbohydrate. Polymer, v. 39, n. 4, 351-360,1999.

Jacob, R.F. **Estudo das propriedades de blendas Amido termoplástico/Latex de borracha natural.** 2006. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade do Estado de São Paulo-USP, São Carlos, 2006.

Kacurakova, M.; Mathlouthi, M., FTIR and laser-Raman spectra of oligosaccharides in water: characterisation of the glycosidic bond.,1996. Carbohydrate Research 284, 145–157.

Lu, D.R.; Xiao, C.M.; Xu, S.I. Starch based completely biodegradable polymer material., 2009. Polymer Letters 6, 366-375.

Ma, X.F.; Yu, J.G.; Wang, N. Fly ash reinforced thermoplastic starch composites., 2007. Carbohydrate Polymers 67, 32-39.

Mali, S.; Grossmann, M. V. E.; Garcia, 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, 453-460, 2006.

Mano, E.B., Mendes, L. C. Identificação de Plásticos, Borrachas e Fibras. Ed. Edgard Blucher, v. 1. São Paulo, 2000.

Morelli, F. C.; Ruvolo Filho, A. Nanocompósitos de polipropileno e argila organofílica: Difração de raio X, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e permeação ao vapor d'água. 2010. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* 20, 121-125.

Muscat, D.; Adhikari, B.; Chaudhary, D.S. Comparative Study of film forming behaviour of low and high amylose starches using glycerol and xylitol plasticizers. 2012. *Journal of Food Engineering* 109,189-201.

Parker, R., Ring, S.G., Aspects of the physical chemistry of starch.2001.**Journal of Cereal Science**, v.34, p.1-17.

Passador, F.R.; Pessan, L.A.; Rodolfo Jr., A. Estado de Mistura e Dispersão da Fase Borrachosa em Blendas PVC/NBR, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 16, 2006, 174-181.

Plastics Europe Market. Research Group (PEMRG)/Consultic Marketing e Industrieberatung GmbH, 2013. Disponível em <<http://www.basf.com>>. Acesso em: 20 Fev. 2013.

Quental, A. C.; Carvalho, F. P.; Tada, E. S.; Felisberti, M. I. Blendas de PHB e seus copolímeros: Miscibilidade e Compatibilidade. *Química Nova*, v.33, n.2, 438-446, 2010.

Rindlav, I.; Hullenan, S.H.D.; Gatenholm, P. Formation of starch film with varying crystallinity., 1997. *Carbohydrate Polymers* 34, 25-30.

Rippel, M. M., Galembeck, F., 2009. Nanostructures and adhesion in natural rubber: new era for a classic. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 20, n. 6, 1024-1030.

Rippel, M.M., Bragança, F.C.,2009. Borracha Natural e Nanocompósitos com argila. *Química Nova*, v.32, n.3, 818-826.

Rodrigues Filho, G., Cruz, S. F., Pasquini, D., Cerqueira, D. A., Prado, V.S., Assunção, R. M. N., Water flux through cellulose triacetate films produced from heterogeneous acetylation of sugar cane bagasse. *Journal of Membrane Science*, v. 177, p. 225-231, 2000.

Rouilly, A.; Rigal, L.; Gilbert, R.G. Synthesis and properties of composites of starch and chemically modified natural rubber., 2004. *Polymer* 45, 813-820.

Salvador, L. Lazy rewriting and context-sensitive rewriting. *Electronic Notes in Theoretical Computer Science*, v.64, 234-254, 2001

Silva, A. H. **Nanocompósitos de amido termoplástico contendo hidróxidos duplos**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

Smits, A.L.M.; Kruiskamp, P.H.; Van Soest, J.J.G.; Vliegenthart, J.F.F. The influence of various small plasticizers and malt o-oligosaccharides on the retrogradation of (partly) gelatinized starch. 2003. *Carbohydrate Polymers* 51, 417-427.

SPERLING, L. H., *Introduction to physical polymer science*. Wiley. com, 2006.

Teixeira, E.M. **Utilização de amido de mandioca na preparação de novos materiais termoplásticos**. 2007. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2007.

Teixeira, E.M., Da Róz, A.L., Carvalho, A.J.F., Curvelo, A.A.S. The effect of glycerol/sugar/water and sugar/water mixtures on the plasticization of thermoplastic cassava starch. *Carbohydrate Polymers* V.69, 619–624, 2007.

Tharanathan, R. N. Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. *Trends in Food Science and Technology*, Oxford. v. 14, n.3, 71-78, 2003.

Van Beilen, J. B., Poirier, Y., Establishment of new crops for the production of natural rubber. *Trends Biotechnol.* v. 25, 522-529, 2007.

Van Soest, J.J.G., Tournois, H., De Wit, D., Vliegenthart, J.F.G. Short-range structure in (partially) crystalline potato starch determined with attenuated total reflectance Fourier-Transform IR spectroscopy., 1995. *Carbohydrate Research* 279, 201–214.

Van Soest, J.J.G.; Vliegenthart, J.F.G. Crystallinity in starch plastics: Consequences for material properties. *Trends in Biotechnology* v.15, 208-213, 1997.

Vert, M.; Santos, I.D.; Ponsart, S.; Alauzet, N.; Morgat, J.L.; Garreau, H. Degradable polymers in a living environment: Where do you end up. 2002. *Polymer International* v.51, 840–844.

Wang X.L., Yang K.K., Wang Y.Z., Properties of starch blends with biodegradable polymers, *Journal of Macromolecular Science, Part C – Polymer Reviews*, C43, 2003, 385-409.

Watcharakul, I. Biodegradation of a blended starch/natural rubber foam biopolymer and rubber gloves by *Streptomyces coelicolor* CH13. 2012. *Electronic Journal of Biotechnology* 15.

Yu L., Dean K., Li L., Polymer blends and composites from renewable resources, *Progress in Polymer Science*, 31, 2006, 502-576.

Zhang, Y.; Han, J.H. Crystallization of high-amylose starch by the addition of plasticizers at low and intermediate concentrations. 2010. *Journal of Food Science* 75, 8-16.