

Blendas Compatíveis de Amido Termoplástico e Polietileno de Baixa Densidade Compatibilizadas com Ácido Cítrico

Vinicius R. Miranda

Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, UFSCar - Sorocaba

Antonio J. F. Carvalho

Departamento de Engenharia de Materiais, USP

Resumo: Blendas de polietileno de baixa densidade (PEBD) e amido termoplástico (TPS) modificado foram preparadas via extrusão reativa (REX) e caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), absorção de umidade em ambiente com 53% de umidade relativa e difração de raios-X. Em uma primeira etapa, foi preparado o TPS- modificado, via REX a partir de uma mistura de amido de milho, ácido cítrico e glicerol. As blendas TPS-PEBD foram preparadas pelo processamento de uma mistura do TPS modificado e PEBD, ambos em peletes, em uma extrusora de rosca simples. Foi observado um significativo efeito de compatibilização, atribuído especialmente à redução da viscosidade da fase TPS e consequente redução da tensão interfacial entre as fases de TPS e PEBD. Os espectros de FTIR apresentaram deslocamentos de bandas de absorção do amido confirmando o efeito de compatibilização pelo ácido cítrico. Observou-se também significativa alteração da morfologia das blendas, especialmente para as blendas preparadas com adição de 1,0 – 1,5 % de ácido cítrico, que apresentaram estrutura da fase dispersa mais fina e homogênea.

Palavras-chave: Amido termoplástico, blendas biodegradáveis, polietileno, extrusão reativa, compatibilização.

Compatible Blends of Thermoplastic Starch and Low Density Polyethylene Compatibilized with Citric Acid

Abstract: Blends of citric acid-modified thermoplastic starch (TPS) and low density polyethylene (LDPE) were prepared by reactive extrusion (REX) and characterized by scanning electron microscopy (SEM) of the fragile fracture surfaces, Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), water absorption in 53% relative humidity environment and by X-ray diffraction. The modified TPS was prepared by the reactive extrusion of a mixture of corn starch, citric acid and glycerol (30%). TPS-LDPE blends were then prepared by the processing of TPS and PEBD both in pellets in a single screw extruder. It was observed an important compatibilization effect, attributed to the reduction of TPS melt viscosity and consequently the reduction of the interfacial tension between TPS and PEBD phases. The FTIR spectra showed shifting of starch bands confirming the compatibilization effect of citric acid. Important change on blend morphology as function of the TPS modification were observed, in particular for the blends prepared with the addition of 1,0 – 1,5% AC which showed a more homogeneous and finer dispersed phase.

Keywords: Thermoplastic starch, biodegradable blends, polyethylene, reactive extrusion, compatibilization.

Introdução

O desenvolvimento de novos materiais poliméricos derivados de fontes renováveis tem motivado um grande número de estudos recentemente. O amido é um dos materiais mais promissores para essa finalidade, pois é produzido em grandes quantidades em praticamente todas as regiões do mundo, tem baixo custo e pode ser utilizado tanto na produção de insumos químicos básicos como diretamente na composição de polímeros termoplásticos^[1-6]. O Brasil ocupa papel de destaque na produção de amido sendo o segundo produtor mundial de mandioca, ficando atrás apenas da Nigéria e terceiro produtor mundial de milho, ficando atrás dos Estados Unidos da América e da China^[7]. Portanto, o desenvolvimento de novos materiais a partir do amido, com maior valor agregado é de grande interesse acadêmico, social e tecnológico^[8].

Dentre as diversas possibilidades para a utilização do amido tem se destacado o amido termoplástico (TPS), que envolve a à desestruturação do amido com a consequente destruição da sua estrutura de grânulo, dando origem a um material amorfo que pode se ressecular parcialmente^[9] após o processamento ou durante estocagem.

Embora o amido seja um material promissor, sua aplicação é ainda limitada devido a sua elevada fragilidade e susceptibilidade à água. Essas características associadas à recristalização após o processamento^[9] e elevada viscosidade do material fundido tem impedido um maior crescimento do seu uso. Uma das formas encontradas para melhorar as propriedades do amido e que tem sido empregada com sucesso na produção de produtos industriais é a composição do amido com outros polímeros para dar origem a blendas poliméricas^[5, 10-16]. Comparada ao desenvolvimento de novos materiais, as blendas apresentam baixo custo, e conferem grande versatilidade à indústria de transformação de plástico. As blendas de TPS com outros polímeros têm como objetivo melhorar ou modificar as propriedades do TPS, além de reduzir o seu custo, uma vez que o amido é um dos materiais mais baratos disponíveis^[10-12].

O segundo maior empecilho para o desenvolvimento de blendas contendo TPS está relacionado à baixa compatibilidade entre o amido e a maioria dos polímeros sintéticos disponíveis. Recentemente verificou-se um aumento do interesse em blendas de amido e polímeros sintéticos não degradáveis, uma vez que a redução da quantidade de material de fonte não renovável

Autor para correspondência: Antonio J. F. Carvalho, Departamento de Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo – USP, Av. Trabalhador São-carlense, 400, Centro, CP 359, CEP 13566-590, São Carlos, SP, Brasil, e-mail: toni@sc.usp.br

já representa um grande avanço no desenvolvimento de novos materiais. Adicionalmente, diversos estudos têm demonstrado que as poliolefinas, por exemplo, quando fragmentadas podem ser metabolizadas, levando assim a sua completa biodegradação^[17-19]. Dentre os polímeros de maior interesse para formar blendas com o TPS se destaca o polietileno de baixa densidade, (PEBD) que apresenta baixo custo, sendo um dos materiais mais empregados na produção de filmes para embalagens, filmes para agricultura e outras aplicações onde características tais como biodegradabilidade e um maior conteúdo de material renovável são desejáveis^[20].

Embora o polietileno seja um dos polímeros de grande potencial para formar blendas com o amido termoplástico, a sua baixa polaridade leva a blendas de baixa compatibilidade e diversos estudos têm sido realizados com o objetivo de melhorar as características dessas blendas. Dentre esses estudos, se destaca a utilização de agentes compatibilizantes, tais como o poli(etileno-*g*-anidrido maleico) (PE-*g*-MA)^[21, 22], poli(etileno-*co* -vinil álcool) (EVOH)^[23], poli(etileno-*co*-ácido acrílico) (EAA), poli(etileno-*co* -metacrilato de glicidila) (PEGMA)^[24-26]. Particularmente a compatibilização reativa, tem sido empregada mais recentemente e tem levado a resultados promissores^[21-27].

Em trabalho recente, demonstramos que os ácidos orgânicos, como o ácido ascórbico e o ácido cítrico podem ser utilizados diretamente no processamento do amido termoplástico gerando materiais com menor viscosidade no estado fundido^[28], abrindo novas possibilidades para a modificação do amido termoplástico. A diminuição da viscosidade no estado fundido pode reduzir significativamente a tensão interfacial entre o TPS e outros polímeros contribuindo assim para melhorar a compatibilidade entre esses materiais^[26].

Recentemente, Ning e colaboradores^[29] descreveram o uso do ácido cítrico na compatibilização do TPS com o polietileno linear de baixa densidade, empregando um processo de extrusão em um único estágio. Esses autores observaram uma melhora considerável nas propriedades dos materiais produzidos, com relação ao material processado na ausência de ácido cítrico.

No presente trabalho, foi estudada a compatibilização do amido com o polietileno de baixa densidade realizando o processamento em dois estágios. Na primeira etapa, foi produzido o amido termoplástico modificado por extrusão reativa na presença de ácido cítrico e de glicerol como plastificante. Na segunda etapa, o amido modificado produzido na forma de peletes foi processado juntamente com o PEBD para dar origem a blendas TPS-PEBD. O processamento dos materiais foi realizado em uma extrusora monorroscas L/D 40 dotada de um misturador de elevado cisalhamento do tipo "abacaxi". Os materiais produzidos foram caracterizados por meio de microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia na região do infravermelho, difração de raios-X e testes de absorção de umidade.

Experimental

Materiais

Foi utilizado amido de milho híbrido regular com 28% de amilose fornecido pela Corn Products Brasil, glicerol PA bidistilado e ácido cítrico PA ambos fornecidos pela Shynth, Brasil. Os reagentes foram utilizados como recebidos, sem prévia purificação. O polietileno de baixa densidade (PEBD) utilizado, fornecido pela Braskem apresenta índice de fluidez de IF = 0,281 g/10 min e densidade 0,923 g.cm⁻³.

Processamento dos materiais

Tanto as reações para modificação do amido como para a obtenção das blendas TPS-PE foram realizadas em uma extrusora monorroscas de 16 mm L/D 40 marca AX- Plásticos, dotada de um

elemento de mistura intensiva em 2/3 do comprimento da rosca do tipo abacaxi e cabeçote com um orifício de 3 mm. A alimentação foi realizada por meio de alimentação forçada usando um funil com rosca sem fim do tipo "crammer".

Em uma primeira etapa foi produzido o amido termoplástico pelo processamento do amido, glicerol e ácido cítrico. Para isso os componentes foram misturados e o material obtido foi peneirado em malha com abertura de 1 mm de modo que fosse obtida uma mistura homogênea na forma de pó. Essa mistura foi processada com o seguinte perfil de temperatura da zona de alimentação até a cabeça de extrusão: 95, 120, 120 e 110 °C, com velocidade de rosca de 30 rpm. A temperatura do material fundido oscila entre 140 e 150 °C. O material foi resfriado ao ar e granulado (grânulos com 4 × 5 mm). Para os teores mais elevados de ácido cítrico observou-se tendência de aglomeração do material peletizado, o que limitou a sua utilização em 3%

As blendas com polietileno foram obtidas em uma segunda etapa de extrusão, por meio do processamento da mistura dos peletes de polietileno e de amido termoplástico modificado. As blendas foram processadas com o perfil de temperatura das zonas da alimentação para o cabeçote de 100, 110, 120 e 110 °C e rotação de 30 rpm.

As composições estudadas e os códigos adotados para designar cada uma das blendas são apresentados na Tabela 1.

Caracterização dos materiais

Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia das superfícies de fratura frágil, obtidas em nitrogênio líquido, foi analisada em um microscópio eletrônico de varredura Carl Zeiss modelo DSM 960 operando em 20 kV com aumentos de 360, 1000 e 3000 X. Foram analisadas as amostras como fraturadas e no caso das blendas PEBD-TPS após extração do TPS por imersão em água em ebulição por 10 minutos para remoção seletiva da fase de TPS. As amostras foram previamente recobertas com uma fina camada de aproximadamente 20 nm de ouro e secas em estufa à vácuo a 40 °C por 24 horas.

Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros no infravermelho foram obtidos em um equipamento Nicolet Nexus 470 com resolução de 4 cm⁻¹ operando com 64 varreduras para a tomada dos espectros, equipado com um acessório de reflexão total atenuada (ATR) Nicolet Specular-

Tabela 1. Composição e código adotado para cada composição de amido modificado e blenda TPS/PEBD.

Amostra	Teor de glicerol na fase TPS (% m/m)	Teor de ácido cítrico na fase TPS (% m/m)	Teor de PEBD na blenda (% m/m)
TPSAC0	30	0	0
TPSAC0,5	30	0,5	0
TPSAC1,0	30	1,0	0
TPSAC1,5	30	1,5	0
TPSAC2,0	30	2,0	0
TPSAC2,5	30	2,5	0
TPSAC3,0	30	3,0	0
TPSAC0/PE	30	0,0	50
TPSAC0,5/PE	30	0,5	50
TPSAC1,0/PE	30	1,0	50
TPSAC1,5/PE	30	1,5	50
TPSAC2,0/PE	30	2,0	50
TPSAC2,5/PE	30	2,5	50
TPSAC3,0/PE	30	3,0	50

ATR module dotado de cristal de seleneto de zinco (45°). Foram utilizados filmes com aproximadamente 0,5 mm de espessura, preparados por prensagem do material produzido em uma prensa com placas aquecidas a 140°C , entre filmes de Kapton (blendas TPS-PE) ou teflon (TPS).

Difração de raios-X

Os diagramas de difração de raios-X foram obtidos a partir das amostras na forma de placas de aproximadamente 0,5 mm de espessura, pré-condicionadas em ambiente com 53% de umidade relativa por pelo menos 10 dias, tempo suficiente para que os processos lentos de cristalização se completem. As análises foram realizadas à temperatura ambiente, no intervalo angular de $4-40^\circ$ (2θ) em um difratômetro Rigaku Rotaflex, Modelo RU200B com anodo de Cu operando a 40 kV e 80 mA, a uma velocidade de $1,0^\circ/\text{min}$.

Absorção de umidade

Para a realização do ensaio de absorção de umidade, os materiais foram prensados a 140°C em placas de 1,5 mm de espessura. Essas placas foram cortadas em corpos de prova quadrados com área de 10×10 mm. Os corpos de prova foram previamente secos em estufa à temperatura de 105°C , por 24 horas, pesados e colocados em recipientes com a umidade relativa controlada em 53% por meio de solução saturada de MgNO_3 . A temperatura foi mantida entre $23-25^\circ\text{C}$. A massa dos corpos de prova foi monitorada em função do tempo, por meio da pesagem destes com uma balança de precisão, com exatidão de 0,1 mg. As medidas prosseguiram até que se observasse a estabilização da massa, correspondendo à absorção de água em equilíbrio. A absorção de água foi expressa em percentual de água absorvida com relação à massa inicial da amostra.

Resultados e Discussão

Obtenção do amido termoplástico modificado pelo processamento reativo com ácido cítrico

Com o objetivo de comprovar a desestruturação do amido nativo, a morfologia das superfícies criofraturadas das amostras de TPS-AC foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura. As micrografias obtidas com 3000X de aumento são apresentadas na Figura 1.

Não se observa a presença de grânulos de amido nativo ($10-25\ \mu\text{m}$) nas superfícies de fratura, o que demonstra a completa desestruturação do amido. Em todos os casos a fratura apresenta uma única fase, com superfície rugosa característica de materiais semicristalinos. Para obter as fraturas frágeis, foi utilizado o material extrudado com perfil cilíndrico. A fratura foi realizada no sentido transversal da amostra, contudo é difícil assegurar que a fratura tenha ocorrido exatamente a 90° do sentido longitudinal da amostra, o que pode explicar as diferenças de rugosidades observadas. Durante a extrusão é possível que ocorra orientação de estruturas que levem à cristalização preferencial em um determinado sentido do material processado^[30,31].

Durante o processamento, observou-se claramente a progressiva diminuição da viscosidade do extrudado em função do aumento do teor de ácido cítrico, bem como um aumento da característica adesiva das amostras, o que já foi relatado anteriormente para TPS processados na presença de ácidos orgânicos^[28]. Com teores de ácido cítrico superiores a 3% não foi possível fazer o corte dos materiais em peletes, devido à natureza semi-sólida do material e elevado poder de adesão. No caso das demais amostras, com

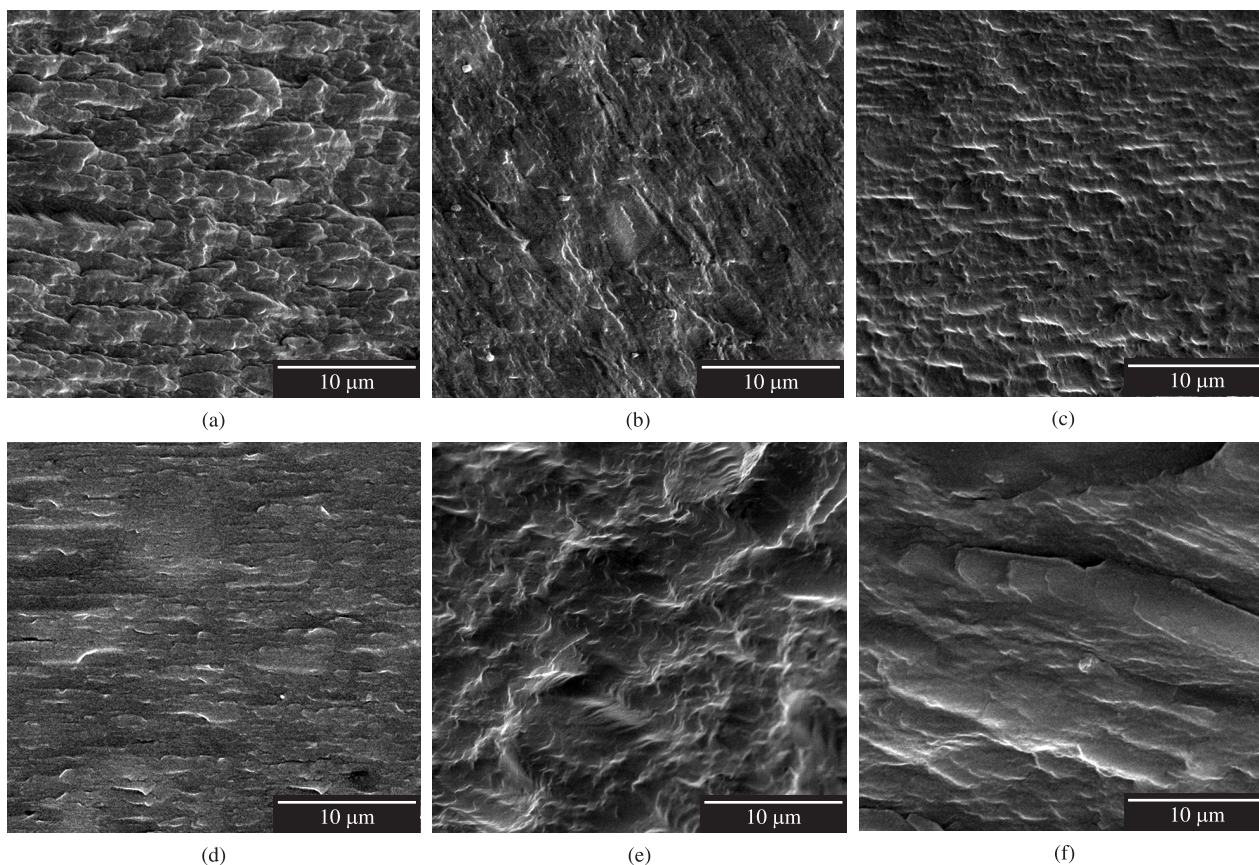


Figura 1. Superfície de fratura frágil obtida em nitrogênio líquido das amostras de amido termoplástico: a) não modificada e modificadas pelo processamento com ácido cítrico nas proporções de; b) 0,5; c) 1,0; d) 2,0; e) 2,5; e f) 3,0% em massa com relação a massa total amido + glicerol.

teores iguais ou inferiores a 3% os materiais foram peletizados sem problema. A Figura 2 apresenta o aspecto dos peletes obtidos. Os



Figura 2. Aspecto dos peletes obtidos de amido termoplástico modificado com ácido cítrico.

peletes se apresentaram com forma regular e com baixa tendência de aglomeração, o que não ocorre quando a adição de ácido cítrico supera 3,0% em massa.

Espectroscopia na região do Infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada com o objetivo de analisar as possíveis modificações químicas nos materiais processados na presença de ácido cítrico. Na Figura 3 são apresentados os espectros de FTIR obtidos para os amidos termoplásticos modificados.

O efeito mais importante do ácido cítrico sobre o amido termoplástico é a hidrólise ácida das macromoléculas do amido^[28], que leva a redução da massa molar e em consequência à redução da viscosidade do fundido. Contudo, pode ocorrer também a esterificação do amido e do glicerol durante o processo de extrusão.

Na Figura 3, são apresentados os espectros de infravermelho das amostras de amido modificado com diferentes teores de ácido cítrico. Foi observado o aparecimento de uma banda em 1722 cm^{-1} e um aumento discreto de intensidade da banda em 1205 cm^{-1} , que ocorre no TPS. Essas bandas estão relacionadas ao grupamento

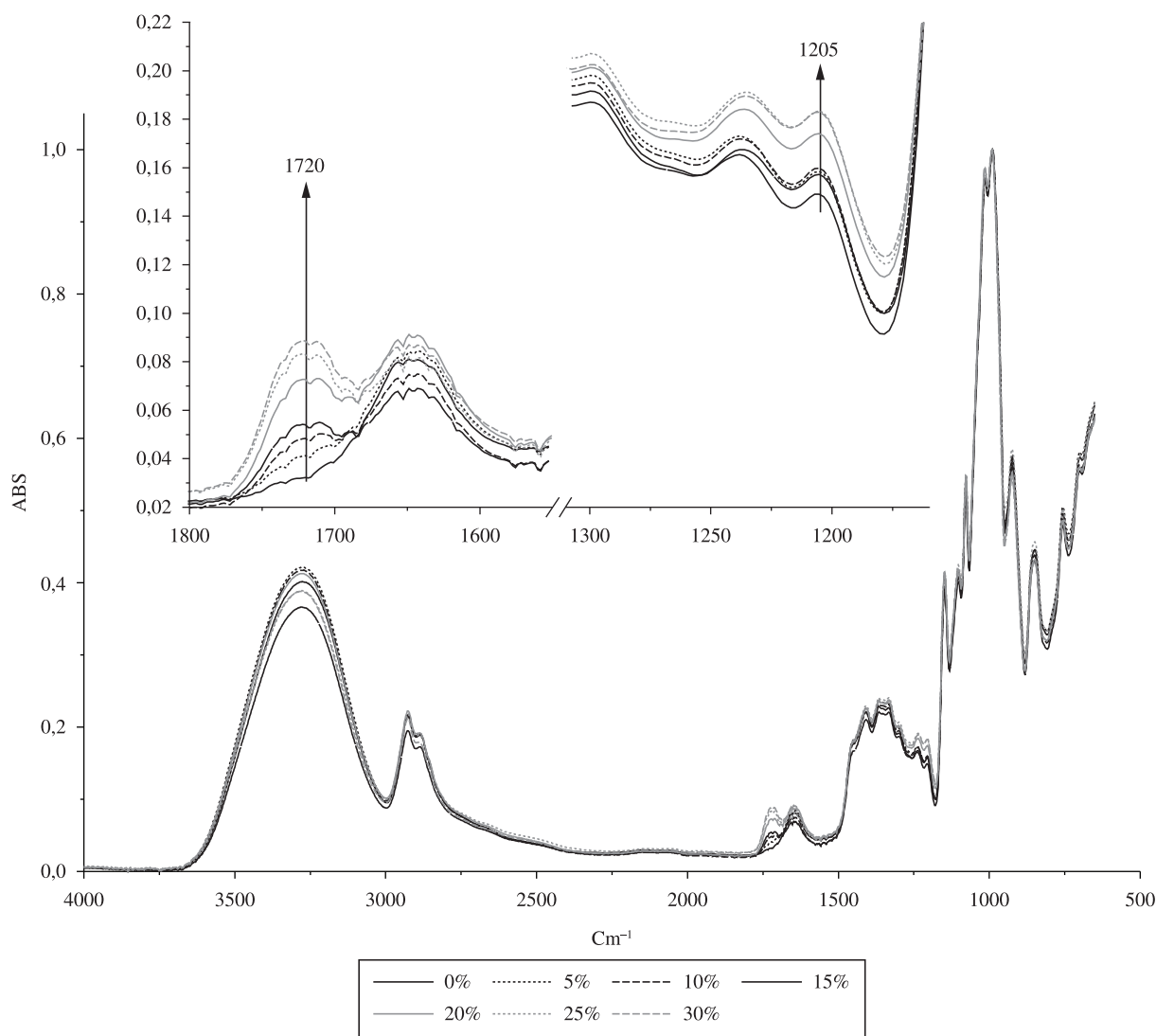


Figura 3. Espectros de FTIR apresentados em absorvância normalizada para as amostras extrudadas de amido termoplástico com teores variáveis de ácido cítrico. Na inserção são apresentadas em detalhes as regiões entre 1800 e 1500 cm^{-1} e entre 1300 a 1100 cm^{-1} . As setas indicam um aumento da intensidade dos picos de absorção em 1720 e 1205 cm^{-1} .

éster, sendo a primeira em 1722 cm^{-1} devido ao estiramento da ligação $\text{C}=\text{O}$ e a segunda mais discreta devido à deformação axial (ou estiramento assimétrico) da ligação $\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}$. A banda em 1205 cm^{-1} coincide com uma banda em $\sim 1202\text{ cm}^{-1}$ do amido, e por esse motivo apresenta pouca variação com o aumento do teor de AC. As regiões de ocorrência dessas bandas são apresentadas em detalhe na inserção apresentada na Figura 3.

As demais bandas que ocorrem no espectro de TPS relacionadas com o amido são: 848 cm^{-1} (C-O-C anel glicopirranose), 924 cm^{-1} (C-O-C ligação glicosídica α -1,4), pico duplo $987,5/1013,5\text{ cm}^{-1}$ (estiramento C-OH), 1077 cm^{-1} (C-O-C anel glicopirranose), 1150 cm^{-1} (C-O-C ligação glicosídica α -1,4) e os picos em 1366 e 1407 cm^{-1} devido à deformação das ligações CH_2 e CH .

Na região da banda em 1722 cm^{-1} ocorre um segundo pico também presente na amostra sem adição de ácido cítrico em 1642 cm^{-1} devido a deformação da água, presente no composto. Esse pico permanece inalterado com o aumento do teor de ácido cítrico nas amostras. O ácido cítrico apresenta absorções em 1139 , 1179 , 1217 , 1241 , 1359 , 1388 , 1429 , 1703 , 1744 , 2854 , 2924 e na região entre 3200 e 3500 cm^{-1} . Essas bandas não provocaram alterações nos espectros das amostras de amido modificado, devido à baixa concentração desse componente. Em particular, as bandas intensas em 1744 e 1703 cm^{-1} não coincidem com as bandas de éster observadas nas amostras de amido modificado. Os picos relacionados ao grupamento éster observados e evidenciados na Figura 3 demonstram que o ácido cítrico além de provocar a cisão molecular do amido, provoca a sua esterificação. Embora as temperaturas de controle das zonas da extrusora sejam da ordem de $150 - 160\text{ }^\circ\text{C}$, a temperatura do material fundido pode atingir valores bem superiores em função do calor gerado pelas forças de cisalhamento, fato que justificaria a ocorrência das reações de esterificação, tipicamente observadas acima de $170/180\text{ }^\circ\text{C}$.

Blendas TPS-PEBD

Os materiais na forma de peletas (PEBD e TPS-AC) misturados na proporção de 1:1 foram processados para a obtenção das blendas TPS/PEBD. Foi necessário subir a temperatura devido à temperatura de processamento do polietileno. O material processado foi parcialmente recolhido na forma de macarrão, e pelletizado.

Espectroscopia na região do infravermelho das blendas

Os espectros do polietileno, do amido termoplástico não modificado e da blenda TPS/PEBD com TPS não modificado, são apresentados na Figura 4.

A principal alteração observada nos espectros ocorre nos picos duplos em $987,5$ e $1013,5\text{ cm}^{-1}$ do amido termoplástico devido ao estiramento da ligação C-OH. A primeira alteração que se observa é a inversão de intensidade desses na blenda TPS/PEBD. Essa alteração ocorre mesmo sem a modificação com ácido cítrico e pode estar relacionada à formação de complexo entre o amido e o PEBD. Com a adição de ácido cítrico, a inversão de intensidade entre os picos se acentua e ocorre o deslocamento da banda em 1014 cm^{-1} para comprimentos de onda maiores, indo a 1015 cm^{-1} para a blenda com TPS não modificado e para 1020 cm^{-1} para a blenda com TPS modificado pela adição de 3% de ácido cítrico. A região de 1200 a 900 cm^{-1} é apresentada na Figura 5. As alterações observadas nos picos de absorção do TPS em função do aumento da concentração de AC indicam um efeito compatibilizante do ácido cítrico na blenda TPS/PEBD.

Morfologia das blendas

A morfologia das blendas foi analisada por meio de microscopia eletrônica de varredura realizada nas superfícies de fratura frágil

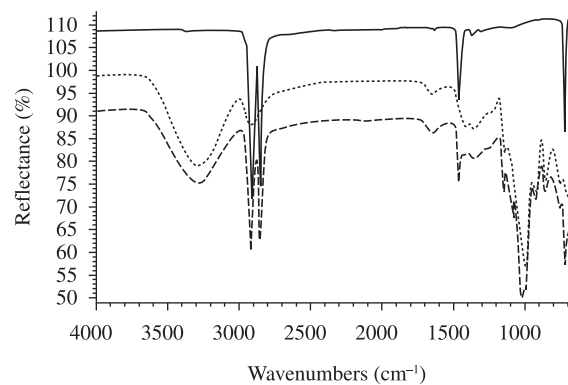


Figura 4. Espectros de FTIR do PEBD, TPSAC0 e TPSAC0/PE.

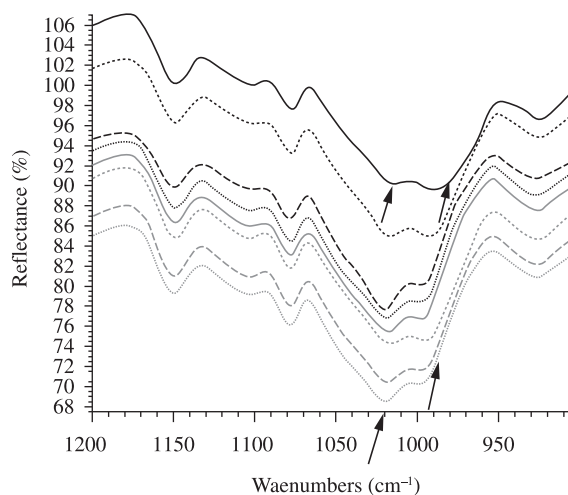


Figura 5. Espectros de FTIR da região entre 1000 e 1500 cm^{-1} , das blendas TPS/PEBD. De cima para baixo em ordem crescente de concentração de ácido cítrico, 0, 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 e 3,0%, com respeito a massa total amido + glicerol (mistura amido/glicerol 70/30).

diretamente e após extração da fase de TPS com água em ebulição. A Figura 6 apresenta as micrografias do material fraturado antes da extração.

As blendas TPS/PEBD são blendas imiscíveis devido à grande diferença de polaridade entre a fase polar de TPS e a fase apolar de polietileno. Como a densidade do amido termoplástico utilizado é de aproximadamente $1,6\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ e a densidade do PEBD é de $0,923\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, a razão volumétrica entre as fases TPS:PEBD (50:50 m/m) será de aproximadamente 1:1,8 (v/v), ou seja a fase de PEBD deve representar quase o dobro do volume da fase de TPS. Portanto, é provável que o TPS constitua a fase dispersa do sistema estudado. A observação das imagens de MEV evidencia claramente um sistema imiscível, com fases distintas. Pela observação da Figura 6 pode-se notar que os materiais preparados sem a adição de ácido cítrico e com a menor concentração de ácido cítrico, 0,5 %, apresentam fases com formato irregular, sendo possível observar também nessas amostras cavidades devido à remoção de uma das fases, o que indica baixa adesão interfacial TPS/PEBD. A partir de 1% de ácido cítrico na fase TPS observa-se uma fase com forma globular de maior regularidade em relação às amostras com 0,5% e 0% de ácido cítrico, bem como a ausência de cavidades, evidenciando uma melhor adesão entre as fases de TPS e PEBD. A fase globular da blenda TPSAC1,0/PE com 1% de ácido cítrico apresenta diâmetro de aproximadamente 5 a $10\text{ }\mu\text{m}$. Com o aumento do teor de ácido cítrico além de 1%, na

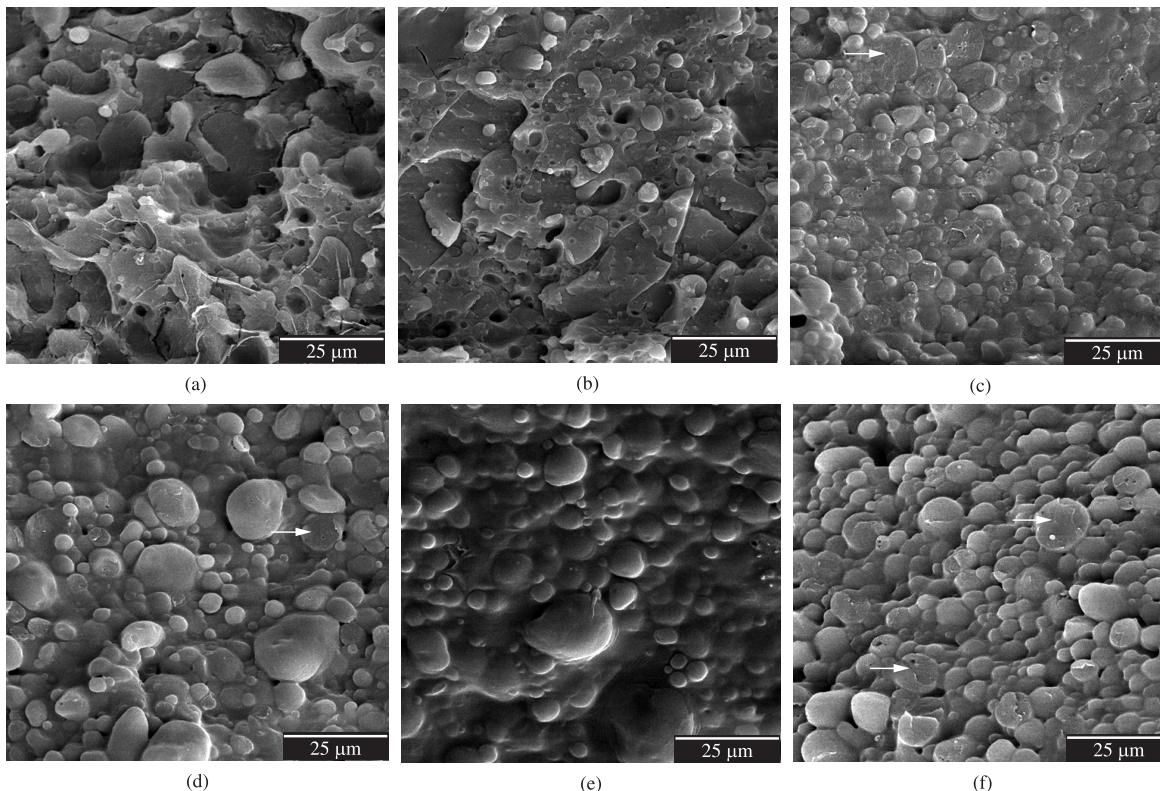


Figura 6. Imagens de MEV das superfícies de fratura frágil das blendas TPS-PEBD obtidas em nitrogênio líquido não tratadas, com aumento de 1000X. Amostras das blendas obtidas com amido modificado com adição de concentrações crescentes de ácido cítrico, com as concentrações: a) 0; b) 0,5; c) 1,0; d) 2,0; e) 2,5 e f) 3,0 % em massa com relação a matriz amido + glicerol.

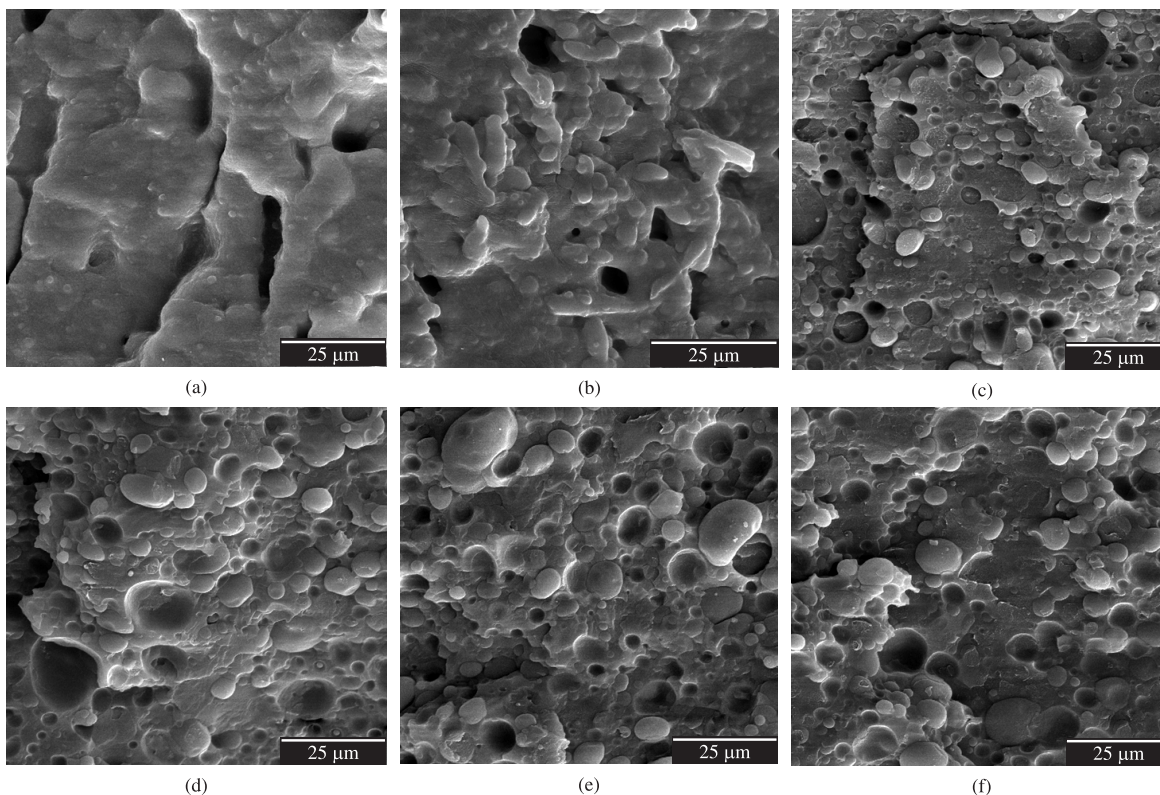


Figura 7. Imagens de MEV das superfícies de fratura frágil das blendas TPS-PEBD obtidas em nitrogênio líquido extraídas com água em ebulição com aumento de 1000X. Amostras obtidas com amido modificado por adição de concentrações crescentes de ácido cítrico, com as concentrações: a) 0; b) 0,5; c) 1,0; d) 2,0; e) 2,5; e f) 3,0% em massa com relação a matriz amido + glicerol.

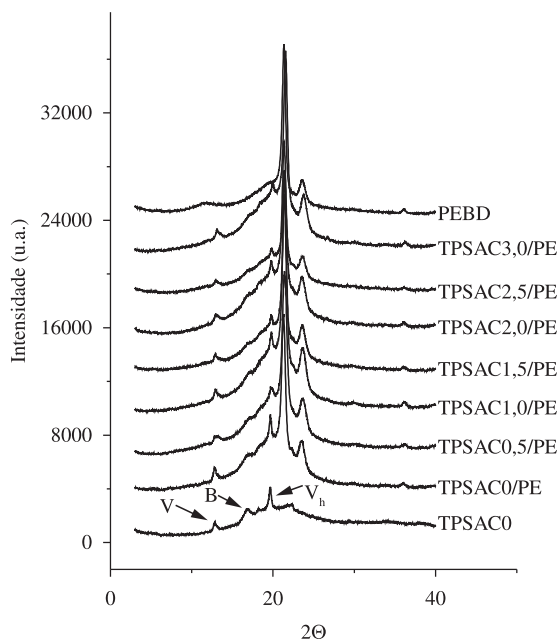


Figura 8. Difratoogramas de raios-X das blendas PEBD/TPS 50/50 cujo TPS foi modificado pela adição de ácido cítrico. De baixo para cima, a primeira curva é do amido termoplástico 70/30 não modificado e as demais curvas são das blendas com TPS modificado respectivamente com 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 e 3,0% de AC em massa.

fase de amido observa-se uma menor regularidade das dimensões da fase de PEBD, com variações de 5 a 20 μm . A regularidade e baixa dimensão da fase globular na blanda TPSAC1,0/PE com 1% de AC demonstra uma relação de viscosidade entre as fases ótima entre os componentes da blanda. Outro fator que contribui para a redução de dimensão e regularidade da fase dispersa é a diminuição da tensão interfacial devido à ação do AC^[26, 32]. Como demonstrado por Favis^[26], a diminuição da viscosidade da fase dispersa de TPS reduz o tamanho dos glóbulos de PE. Um aspecto importante observado em algumas das micrografias, e indicado com setas, é a ruptura da fase globular, indicando uma ótima adesão desta à matriz, um forte sinal de compatibilidade da blanda.

A Figura 7 apresenta as micrografias de MEV das superfícies de fratura frágil após extração com água quente. É possível observar com maior clareza a forma da fase de TPS extraída por dissolução em água. Nas amostras TPSAC0/PE e TPSAC0,5/PE, a fase extraída apresenta forma irregular e alongada. Já para a blanda TPSAC1,0/PE, com 1% de ácido cítrico, a fase extraída é esférica e apresenta diâmetro muito regular entre 5 e 10 μm . Já nas demais blendas embora a fase extraída seja esférica, a dispersão das suas dimensões é maior, variando de 5 a 20 μm , como observado nas micrografias das amostras não extraídas com água quente.

Os diagramas de difração de raios-X das blendas TPS/PEBD são apresentados na Figura 8. Os padrões de cristalinidade V , V_h e B de difração do TPS são indicados. É possível notar que o padrão de difração não se altera significativamente, contudo duas observações importantes podem ser feitas. A mais notável está relacionada ao pico

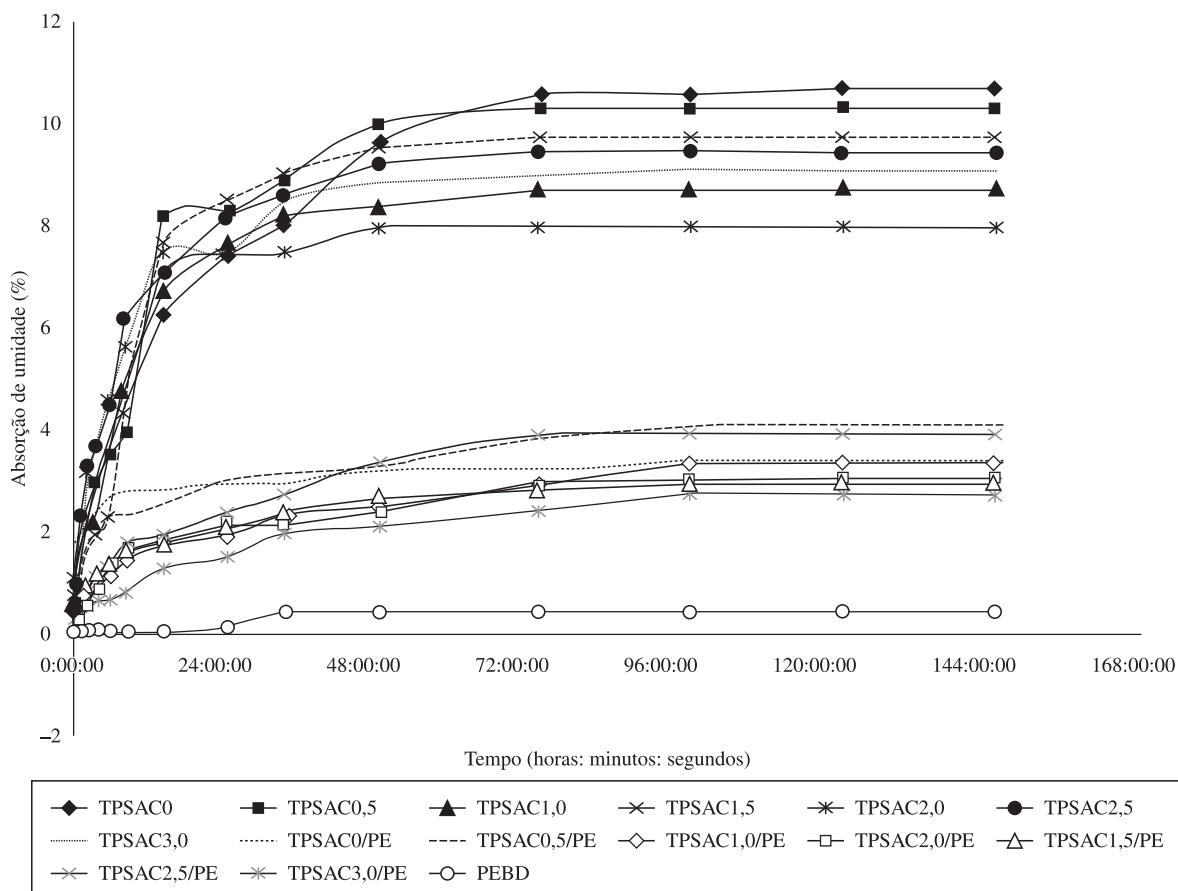


Figura 9. Absorção de umidade das composições de amido termoplástico modificado com ácido cítrico e das blendas TPS/PEBD em função do tempo quando condicionadas em ambiente com 53% de umidade relativa.

de difração B do TPS que apresenta redução de intensidade significativa nas blendas com PEBD. A adição de ácido cítrico reduz ainda mais a intensidade desse pico. Esse efeito está correlacionado com a interação do TPS e o PEBD, podendo indicar maior compatibilidade entre as fases. A outra observação importante é o aumento relativo dos picos relacionados aos complexos de inclusão, V e V_h, que aparece bastante intenso nas blendas apesar destas conterem 50% de amido em relação a amostra TPSAC0. Os padrões V estão relacionados a formação de complexos de inclusão em geral devido à amilose. Esses complexos podem se formar com as cadeias de copolímeros de etileno e álcool vinílico, etileno e ácido acrílico e lipídeos no centro da hélice^{33,34}. O polietileno em geral forma uma fase imiscível, contudo aumentando a miscibilidade pode levar a formação de complexos de PE/amido, em especial com fragmentos curtos de cadeia. O aumento da intensidade do pico de complexo V pode também ser interpretado como um indicador da compatibilização entre o TPS e o PEBD.

Os ensaios de absorção de umidade realizados em ambiente condicionado a 53% de umidade relativa são apresentados na Figura 9. Três grupos distintos são observados, o polietileno com absorção de 0,4%, as blendas com absorção média de 3,3% e as matrizes de amido com absorção média de 9,4%. Pode-se observar que embora as blendas sejam compostas por 50% em massa de TPS, a absorção de água das blendas representa aproximadamente apenas 30% da absorção das amostras de TPS modificado, inferior a média ponderal entre o TPS e o PEBD. A absorção de água observada nas blendas, ao redor de 3% pode ser considerada relativamente baixa, sendo, por exemplo, similar à verificada na poliamida 6 e 6,6.

Conclusões

Composições de amido termoplástico modificado por extrusão reativa com ácido cítrico foram preparadas e caracterizadas. Blendas de amido termoplástico modificado e polietileno de baixa densidade foram preparadas em uma extrusora de rosca simples. O emprego de amido modificado permitiu a preparação de blendas compatíveis, que apresentaram morfologia dependente do grau de modificação do amido. A adição de 0,5 a 1,0% em massa de ácido cítrico mostrou-se muito efetiva na compatibilização. Foi verificado por FTIR a esterificação do amido pelo ácido cítrico nas condições de processamento empregadas. As blendas de amido termoplástico/polietileno 1/1 apresentaram absorção de umidade da ordem de 3%, valor similar à absorção de umidade de poliamidas como a 6 e 6,6. Foi demonstrado um processo em duas etapas, versátil e eficaz na compatibilização de blendas de amido e polietileno.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP pelo financiamento concedido, a Dra. Debora Tereza Balogh pelas discussões e pelo possibilidade de uso do FTIR, ao Sr. Lúcio e a Dra. Alessandra Luzia da Roz, pelo auxílio na realização dos ensaios de absorção de umidade.

Referências Bibliográficas

- Röper, H. & Koch H. - *Starch/Stärke*, **42**, p.123 (1990). <http://dx.doi.org/10.1002/star.19900420402>
- Griffin, G. J. L. - *Polym. Degrad. Stab.*, **45**, p.241 (1994). [http://dx.doi.org/10.1016/0141-3910\(94\)90141-4](http://dx.doi.org/10.1016/0141-3910(94)90141-4)
- Bastioli, C. - *Starch/Stärke*, **53**, p.351 (2001).
- Carvalho, A. J. F.; Curvelo, A. A. S. & Agnelli, J. A. M. - *Carbohydr. Polym.*, **45**, p.189 (2001).
- Schwach, E. & Avérous, L. - *Polym. Int.*, **53**, p.2115 (2004). <http://dx.doi.org/10.1002/pi.1636>
- Corradini, E.; Lotti, C.; Medeiros, E. S.; Carvalho, A. J. F.; Curvelo, A. A. S. & Mattoso, L. H. C. - *Polímeros*, **15**, p.268 (2005).
- Food and Agriculture Organization of the United Nations – FAO. – “FAOSTAT Statistical database Agriculture”, FAO, Rome, Italy (2007).
- Carvalho, A. J. F. - “*Starch: Sources, Properties and Applications*” in: *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, cap.15, Mohamed N. Belgacem; Alessandro Gandini (ed.), Elsevier, Oxford (2008). <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-045316-3.00015-6>
- van Soest, J. J. G.; Julleman, S. H. D. & Vliegthart, J. F. G. - *Ind. Crops. And Prod.*, **5**, p.11 (1996). <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.03.002>
- Yu, L.; Dean, K. & Li, L. - *Prog. Polym. Sci.*, **31**, p.576 (2006).
- Wang, X. L.; Yang, K. K. & Wang, Y. Z. - *J. Macromol. Sci., Part C*, **C43**, p.385 (2003).
- Amass, W.; Amass, A. & Tighe, B. - *Polym. Int.*, **47**, p.89 (1998). [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0126\(199810\)47:2%3C89::AID-PI86%3E3.0.CO;2-F](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1097-0126(199810)47:2%3C89::AID-PI86%3E3.0.CO;2-F)
- Carvalho, A. J. F.; Job, A. E.; Alves, N.; Curvelo, A. A. S. & Gandini, A. - *Carbohydr. Polym.*, **53**, p.95 (2003). [http://dx.doi.org/10.1016/S0144-8617\(03\)00005-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0144-8617(03)00005-5)
- Corradini, E.; De Medeiros, E. S.; Carvalho, A. J. F.; Curvelo, A. A. S. & Mattoso, L. H. C. - *J. Appl. Polym. Sci.*, **101**, p.4133 (2006). <http://dx.doi.org/10.1002/app.23570>
- Russell, P.L. - *J. Cereal Sci.*, **6**, p.133 (1987). [http://dx.doi.org/10.1016/S0733-5210\(87\)80050-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0733-5210(87)80050-4)
- Willett, J. L. - *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, p.1685 (1994). <http://dx.doi.org/10.1002/app.1994.070541112>
- Scott, G. & Wiles, D.M. - *Biomacromolecules*, **2**, p.615 (2001). PMID:11710012. <http://dx.doi.org/10.1021/bm010099h>
- Wiles, D. & Scott, G. - *Polym. Degrad. Stab.*, **91**, p.1581 (2006). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.09.010>
- Scott, G. - *Polym. Degrad. Stab.*, **29**, p.135 (1990). [http://dx.doi.org/10.1016/0141-3910\(90\)90026-4](http://dx.doi.org/10.1016/0141-3910(90)90026-4)
- Griffin, G. J. L. - “*Gelatinised Starch Products*”, in: *Chemistry and Technology of Biodegradable Polymers*, cap.7, G.J.L. Griffin (ed.), Blackie Academic & Professional, London (1994).
- Bikiaris, D. & Panayiotou, C. - *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, p.1503 (1998). [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19981121\)70:8%3C1503::AID-APP9%3E3.0.CO;2-%23](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19981121)70:8%3C1503::AID-APP9%3E3.0.CO;2-%23)
- Sailaja, R. R. N. & Chandra, M. - *J. Polym. Mater.*, **17**, p.165 (2000).
- Sailaja, R. R. N. & Chandra, M. - *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, p.3126 (2002). <http://dx.doi.org/10.1002/app.11340>
- Sailaja, R. R. N.; Reddy, A.P. & Chandra, M. - *Polym. Int.*, **50**, p.1352 (2001). <http://dx.doi.org/10.1002/pi.787>
- Sailaja, R. R. N. - *J. Polym. Int.*, **54**, p.286 (2005). <http://dx.doi.org/10.1002/pi.1669>
- Taguet, A.; Huneault, M. A. & Favis, B. D. - *Polymer*, **50**, p.5733 (2009). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2009.09.055>
- Yu, L.; Dean, K.; Yuan, Q.; Chen, L. & Zhang, X. - *J. Appl. Polym. Sci.*, **103**, p.812 (2007). <http://dx.doi.org/10.1002/app.25184>
- Carvalho, A. J. F.; Zambon, M. D.; Curvelo, A. A. S. & Gandini, A. - *Carbohydr. Polym.*, **62**, p.387 (2005). <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.08.025>
- Ning, W.; Jiugao, Y.; Xiaofei, M. & Ying, W. - *Carbohydr. Polym.*, **67**, p.446 (2007). <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.06.014>
- Bretas, R. E. S.; Branciforti, M. C. & Silva, L. B. - *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, p.2241 (2006). <http://dx.doi.org/10.1002/app.24395>
- Almeida, M. A.; Branciforti, M. C. & Bretas, R. E. S. - *Polímeros*, **17**, p.28 (2007). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282007000100009>
- Favis, B. D. - *Polymer*, **35**, p.1552 (1994). [http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861\(94\)90358-1](http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861(94)90358-1)
- Bastioli, C. *Polym. Degrad. Stab.*, **59**, p.263 (1998). [http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910\(97\)00156-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910(97)00156-0)
- Rodriguez-Gonzalez, F. J.; Ramsay B. A. & Favis, B. D. - *Polymer*, **44**, p.1517 (2003). [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00907-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00907-2)

Enviado: 16/10/10
Reenviado: 11/01/11
Aceito: 01/03/11

DOI: 10.1590/S0104-14282011005000067