



## ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BLENDA BIODEGRADÁVEIS A BASE AMIDO DE MILHO COM POLIHIDROXIBUTIRATO (PHB)

Jennifer Paola Flórez Cristancho

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadora: Renata Antoun Simão

Rio de Janeiro  
Fevereiro de 2017

ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BLENDA BIODEGRADÁVEIS A  
BASE AMIDO DE MILHO COM POLIHIDROXIBUTIRATO (PHB)

Jennifer Paola Flórez Crisancho

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO  
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA  
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE  
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE  
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

---

Prof. Renata Antoun Simão, D.Sc.

---

Prof. Rossana Mara da Silva Moreira Thiré, D.Sc.

---

Prof. Marcos Lopes Dias, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

FEVEREIRO DE 2017

Cristancho, Jennifer Paola Flórez

Elaboração e Caracterização de blendas biodegradáveis a base amido de milho com Polihidroxibutirato (PHB)/ Jennifer Paola Flórez Cristancho. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2017.

XIII, 54 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadora: Renata Antoun Simão

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2017.

Referências Bibliográficas: p. 49-52.

1. Blendas biodegradáveis. 2. Amido  
3. Polihidroxibutirato. 4. Plasma. I. Simão, Renata  
Antoun. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE,  
Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

## DEDICATÓRIA

*A Dios porque soy la niña de sus ojos,  
A mis padres Anibal y Elda por su apoyo y amor,  
A mi tía Ahilen por ese amor que no sabemos explicar,  
A mi familia por ser siempre mi motor.*

## **AGRADECIMENTOS**

Gostaria de agradecer de forma mais profunda a pessoa que enxerga e ressalta o melhor nos outros e através disso desempenha trabalhos incríveis como orientadora. Renata Antoun Simão você é única, obrigada por me orientar durante esses dois anos, por me receber e acolher no Brasil e no tema de pesquisa.

Aos meus colegas do laboratório superfícies e filmes finos, aos técnicos e em especial à pesquisadora Márcia Sader quem admiro muito e agradeço a sua ajuda incondicional.

Aos amigos da sala de pós-graduação do METALMAT, e em especial Javier Sanchez, Samuel da Silva, Iveth Ortiz, Leilane Cirilo, Thays Obando, Cinthya Blois.

Jéssica Pinheiro obrigada pela tua incondicionalidade e companhia, você tem muito crédito nesta vitória.

À empresa Ingredion Brasil pelo fornecimento do amido, e, ao Dipl.-Chem. Tobias Hartmann da Chemnitz University of Technology.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE/UFRJ, e aos professores pelo conhecimento transmitido.

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

## ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BLENDA BIODEGRADÁVEIS A BASE AMIDO DE MILHO COM POLIHIDROXIBUTIRATO (PHB)

Jennifer Paola Flórez Cristancho

Fevereiro/2017

Orientadora: Renata Antoun Simão

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O presente trabalho aborda o estudo do efeito da adição de polihidroxibutirato (PHB) como carga em amido de milho termoplástico (TPS) produzido por moldagem por compressão térmica. Inicialmente, avaliou-se o efeito de diferentes quantidades do plastificante glicerol (25, 30 e 35 % p/p) nas propriedades físico-químicas do TPS. Posteriormente, blendas com 35 % de glicerol e diferentes concentrações de PHB (10, 20 e 30 % p/p) foram preparadas. Adicionalmente, neste trabalho a superfície dos grânulos de PHB foi modificada por tratamento de plasma usando ar atmosférico e o gás hexafluoreto de enxofre ( $SF_6$ ). A fim de avaliar a influência da quantidade de PHB antes e após o tratamento por plasma as blendas foram caracterizadas através dos ensaios de FTIR, TGA, DSC, DRX, MEV e ensaios de tração. Os grânulos de PHB mostraram uma distribuição homogênea na matriz de TPS e os maiores teores de PHB apresentaram um aumento nas propriedades mecânicas. Por outro lado, as micrografias das blendas usando o PHB tratado por plasma evidenciaram aglomerados na matriz de amido que representaram concentradores de esforços, e mostraram fraca adesão interfacial relacionada à baixa resistência mecânica e a pequena deformação na ruptura. As análises termogravimétricas das blendas com PHB tratado por plasma mostraram uma maior estabilidade térmica até uma perda de massa de 20% quando comparada com blendas de TPS com PHB sem tratamento por plasma.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF BIODEGRADABLE BLENDS  
OF CORN STARCH WITH POLYHYDROXIBUTIRATE (PHB)

Jennifer Paola Flórez Cristancho

February/2017

Advisor: Renata Antoun Simão

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The present work aims to study the effect of addition of polyhydroxybutyrate (PHB) as filler in thermoplastic corn starch (TPS) produced by thermal compression-molded. Initially, the effect of different amounts of the plastificant glycerol (25, 30 and 35 wt%) was evaluated in the physico-chemical properties of TPS. After that, blends with 35 % glycerol and different PHB contents (10, 20 and 30 wt%) were prepared. Additionally, in this work the surface of the PHB granules was modified by plasma treatment using atmospheric air and sulfur hexafluoride ( $\text{SF}_6$ ) gas. In order to evaluate the influence of the PHB contents before and after the plasma treatment, the blends were characterized by FTIR, TGA, DSC, XRD, SEM and mechanical tests. The PHB granules showed a homogeneous distribution in the TPS matrix and the higher PHB contents presented an increase in the mechanical properties. On the other hand, the micrographs of the blends using plasma treated PHB showed agglomerates in the starch matrix, which represented stress concentrators, and showed weak interfacial adhesion related to the low mechanical strength and the small deformation at the break. The thermogravimetric analysis of the blends with PHB treated by plasma showed a higher thermal stability up to a loss of mass of 20 % when compared with blends of TPS and PHB without plasma treatment.

## Sumário

1. Introdução .....	1
2. Objetivos .....	3
2.1. Objetivo geral.....	3
2.2. Objetivos específicos .....	3
3. Fundamentação teórica.....	4
3.1. Amido.....	4
3.1.1. <i>Estrutura granular</i> .....	4
3.1.2. <i>Cristalinidade do amido</i> .....	5
3.1.3. <i>Propriedades físico-químicas</i> .....	5
3.1.4. <i>Amido termoplástico (TPS)</i> .....	6
3.2. Plastificante - Glicerol.....	7
3.3. Polihidroxibutirato- PHB .....	8
3.3.1. <i>Estrutura granular</i> .....	8
3.3.2. <i>Cristalinidade do PHB</i> .....	8
3.3.3. <i>Propriedades físico-químicas</i> .....	9
3.4. Blendas de amido com PHB .....	9
3.5. Modificação superficial por plasma. ....	11
4. Materiais e Métodos .....	14
4.1. Condições dos tratamentos de Plasma .....	14
4.2. Preparação das blendas por moldagem por compressão .....	15
4.3. Estudo dos parâmetros de processamento .....	16
4.4. Técnicas de caracterização. ....	16
4.4.1. <i>Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i> .....	16
4.4.2. <i>Difração de raios-X (DRX)</i> .....	17
4.4.3. <i>Análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivativa (DTG)</i> ....	18
4.4.4. <i>Calorimetria diferencial de varredura (DSC)</i> .....	18
4.4.5. <i>Ensaio mecânico- Tração</i> .....	18
4.4.6. <i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i> .....	19
5. Resultados e discussão .....	20

5.1	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	20
5.1.1.	<i>Materiais de partida TPS e PHB</i> .....	20
5.1.2.	<i>Blendas TPS/PHB</i> .....	22
5.2	Difração de raios-X (DRX) .....	26
5.2.1.	<i>Materiais de partida TPS e PHB</i> .....	26
5.2.2.	<i>Blendas TPS/PHB</i> .....	27
5.3	Análise Termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivativa (DTG) .....	31
5.3.1	<i>Materiais de partida TPS e PHB</i> .....	31
5.3.2	<i>Blendas TPS/PHB</i> .....	31
5.4	Calorimetria diferencial de varredura (DSC) .....	34
5.4.1	<i>Materiais de partida TPS e PHB</i> .....	34
5.4.2	<i>Blendas TPS/PHB</i> .....	34
5.5	Ensaio de tração .....	38
5.6	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	43
5.6.1	<i>Materiais de partida TPS e PHB</i> .....	43
5.6.2	<i>Blendas TPS/PHB</i> .....	44
6	Conclusões .....	46
7	Sugestões para trabalhos futuros .....	48
8	Referências bibliográficas .....	49
Anexos	.....	53

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Número de publicações contendo o termo “ <i>biodegradable</i> ” em todos os documentos. Fonte de pesquisa: <a href="http://www.sciencedirect.com">www.sciencedirect.com</a> .....	1
Figura 2- Estrutura da (a) amilopectina (b) amilose.....	4
Figura 3- Difrátogramas de Raios X de diferentes tipos de cristalinidade para os amidos granulares .....	5
Figura 4- Estrutura polihidroxibutirato (PHB). .....	8
Figura 5- Aplicações de Biopolímeros. ....	10
Figura 6- Esquema de Plasma .....	12
Figura 7- (a) Representação esquemática do reator indutivo. (b) Reator indutivo.....	14
Figura 8- Etapas do processo de moldagem por compressão para a elaboração das blendas (a) Pré-mistura homogeneizada manualmente, (b) Massa fundida no misturador, (c) Blenda de amido/PHB obtida na prensa automática. ....	16
Figura 9-Perfil de difração de raios-X exibindo as contribuições amorfas e cristalinas para a determinação da %C. ....	17
Figura 10- Corpos de prova para o ensaio de tração (a) Blenda elaborada por moldagem por compressão, (b) CPs cortados seguindo ISO 527, (c) Acondicionamento dos CPs. ....	19
Figura 11- Espectro na região de infravermelho do amido de milho variando as concentrações de Glicerol.....	21
Figura 12- Espectro na região de infravermelho do PHB em pó.....	22
Figura 13-Espectro na região de infravermelho das blendas de amido de milho com diferentes concentrações de PHB .....	23
Figura 14- Relação de altura com a concentração de PHB das bandas (a) 1722, (b)1226, e (c) 1279 $\text{cm}^{-1}$ .....	24
Figura 15- Espectro de FTIR das blendas amido/PHB para (a) 10 %, (b) 20 %, e (c) 30 % (p/p) de PHB tratado por plasma de Ar e SF <sub>6</sub> e sem tratamento. ....	25
Figura 16- Relação de altura com a concentração de PHB tratado por plasma de Ar das bandas (a) 1722, (b)1226, e (c) 1279 $\text{cm}^{-1}$ . ....	25
Figura 17- Relação de altura com a concentração de PHB tratado por plasma de SF <sub>6</sub> das bandas (a) 1722, (b)1226, e (c) 1279 $\text{cm}^{-1}$ .....	25
Figura 18- Difrátograma de Raios-X do amido de milho TPS.....	26
Figura 19- Difrátograma de Raios-X do PHB (amostra em pó).....	27

Figura 20- Difractogramas de raios-X para o amido TPS e as blendas amido/PHB variando o conteúdo de PHB.....	28
Figura 21- Difractogramas de raios-X para o amido TPS e as blendas amido/10PHB com e sem plasma.....	29
Figura 22- Curvas TGA e DTG para (a) PHB Puro (b) Amido de milho TPS .....	31
Figura 23- Curvas TGA e DTG para o amido TPS e as blendas amido/PHB variando o conteúdo de PHB .....	32
Figura 24- Curvas TGA e DTG para as blendas de TPS/ 10 PHB com e sem plasma. .	33
Figura 25- Curvas TGA e DTG para as blendas de TPS/ 30 PHB com e sem plasma. .	33
Figura 26- Curva DSC para (a) Amido TPS com 35% de glicerol e (b) PHB pó .....	34
Figura 27- Curvas DSC para o amido TPS, PHB e blendas TPS/PHB no primeiro aquecimento.....	35
Figura 28- Curvas DSC para o amido TPS, PHB e blendas TPS/PHB no segundo aquecimento.....	36
Figura 29- Curvas DSC para o amido TPS e as blendas de amido com 10 % PHB com e sem tratamento de plasma no segundo aquecimento.....	37
Figura 30- Resistência à tração e Módulo elástico do amido de milho TPS com diferentes concentrações de glicerol.....	39
Figura 31- Alongamento na ruptura do amido de milho TPS com diferentes concentrações de glicerol. ....	39
Figura 32- Resistência à tração e Módulo elástico das blendas de amido TPS com diferentes concentrações de PHB .....	40
Figura 33- Alongamento na ruptura das blendas de amido TPS com diferentes concentrações de PHB .....	40
Figura 34- Resistência à tração e Módulo elástico das blendas de amido TPS com diferentes concentrações de PHB (com sem tratamento de plasma de Ar).....	41
Figura 35- Resistência à tração e Módulo elástico das blendas de amido TPS com diferentes concentrações de PHB (com sem tratamento de plasma de SF <sub>6</sub> ).....	42
Figura 36- Alongamento na ruptura do amido TPS com diferentes concentrações de PHB com sem tratamento de plasma de SF <sub>6</sub> (a) e Ar (b). ....	42
Figura 37- Micrografias dos grânulos de amido de milho (a) e de PHB (b). ....	43
Figura 38- Micrografias das superfícies de fratura após o ensaio de tração do amido TPS variando-se as concentrações de glicerol: (a) 25 %, (b) 30 % e (c) 35 % (p/p). ....	44

Figura 39- Micrografias das superfícies de fratura das blendas amido TPS/PHB variando-se a quantidade de PHB: (a) 10 % (p/p), (b) 20 % (p/p) e (c) 30 % (p/p).....	45
Figura 40- Micrografias das superfícies de fratura das blendas amido TPS/PHB tratado com plasma de ar variando-se a quantidade de PHB: (a) 10 % (p/p), (b) 30 % (p/p)....	45
Figura 41- Amido_25Glicerol (% p/p) .....	53
Figura 42- Amido_30Glicerol (% p/p) .....	53
Figura 43- Amido_35Glicerol ( % p/p) .....	53
Figura 44- Amido_10PHB (% p/p) .....	53
Figura 45- Amido_20PHB (% p/p) .....	53
Figura 46- Amido_30PHB (% p/p) .....	53
Figura 47- Amido 20PHB_Plasma.....	54
Figura 48- Amido 30PHB_PlasmaAr.....	54
Figura 49- Amido 10PHB_PlasmaAr .....	54
Figura 50- Amido 10PHB_PlasmaSF <sub>6</sub> .....	54
Figura 51- Amido 20PHB_PlasmaSF <sub>6</sub> .....	54
Figura 52- Amido 30PHB_PlasmaSF <sub>6</sub> .....	54

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

CP – Corpo de prova

DTG - Termogravimetria Derivativa

DRX – Difração de raios-X

DSC – Calorimetria exploratória diferencial

FTIR- Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

ISO – Organização Internacional para Padronização

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

PHA – Poli (hidroxialcanoato)

PHB – Poli ( $\beta$ -hidroxibutirato)

PHBV - Poli ( $\beta$ -hidroxibutirato-co-valerato)

RF – Radio Frequência

RPM - Rotações por minuto

SF<sub>6</sub> – Hexafluoreto de enxofre

TG – Termogravimetria

TPS – Amido Termoplástico

TPS/PHB – Blenda de amido Termoplástico e PHB

UR – Umidade relativa

## **LISTA DE SÍMBOLOS**

I<sub>a</sub> – Área sob o halo amorfo

I<sub>c</sub> – Área dos picos cristalinos

%C – Grau de cristalinidade

T<sub>G</sub> – Temperatura de gelatinização

T<sub>f</sub> – Temperatura de fusão

$\sigma$  – Tensão máxima

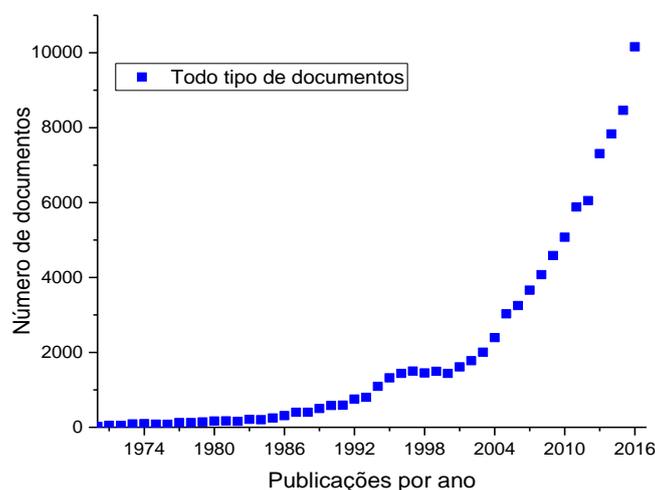
$\varepsilon$  – Deformação máxima

$\Delta H_f$  – Entalpia de fusão

$2\theta$  – Ângulo de Bragg

## 1. Introdução

A fabricação de objetos a partir de plásticos sintéticos por serem derivados do petróleo gera uma dependência inevitável deste recurso não renovável, além de representar um impacto negativo para o meio ambiente devido ao seu volume e ao seu longo tempo para decomposição após o uso. Por esses motivos, o interesse em desenvolver materiais termoplásticos compostos que façam parte do ciclo da vida continua no auge. Na figura 1 podemos ver o crescimento do interesse científico nesse campo baseado no aumento do número de publicações com o termo “*biodegradable*” (biodegradável) no título das pesquisas, ou palavras chaves relacionadas. O maior aumento no número de pesquisas foi a partir de 1990 e esse aumento é exponencial. Há um grande campo de aplicações para uso dos biopolímeros como embalagens de alimentos, produtos de higiene pessoal, como elementos ou filmes na indústria de agricultura que não necessitam ser coletadas após o uso, e peças nos equipamentos de pesca que podem ser liberados no oceano ou rios sem causar perigo para a vida dos peixes e mamíferos.



**Figura 1-** Número de publicações contendo o termo “*biodegradable*” em todos os documentos. Fonte de pesquisa: [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

Neste trabalho foi elaborado e caracterizado um material composto por dois biopolímeros: amido de milho usado como matriz e polihidroxibutirato (PHB) agregado como carga em menores quantidades 10, 20 e 30 % p/p. Estes dois polímeros são

completamente degradados por micro-organismos produzindo dióxido de carbono, água, metano, compostos inorgânicos e biomassa. No entanto, o fato de serem imiscíveis dificulta o emprego a nível industrial. Quando misturados formam blendas heterogêneas mostrando pobre compatibilidade como reportam vários autores (VISAKH e LONG 2016, REIS *et al.*, 2008, e YU, *et al.*, 2006).

Para melhorar as propriedades das blendas Amido/PHB foi proposto um procedimento de moldagem por compressão a 70 °C, sendo as diferentes formulações previamente misturadas manualmente. Por outro lado, foi usada a tecnologia de plasma para modificar a superfície dos grânulos de PHB com o intuito de verificar a possibilidade de compatibilizar as partículas com a matriz e melhorar as interações interfaciais entre os dois polímeros. No tratamento de plasma, os elétrons energizados, íons, átomos e moléculas excitados presentes no gás de trabalho (ar e SF<sub>6</sub>) são responsáveis por iniciar reações químicas e físicas causando alterações nas propriedades superficiais dos grânulos de PHB. A introdução e produção dessas blendas biodegradáveis no mercado combinariam as vantagens dos dois polímeros auxiliando a sustentabilidade ambiental, além de resultar em um material de baixo custo quando empregada uma fonte de grande abundância como matriz - no caso o amido de milho.

## 2. Objetivos

### 2.1. Objetivo geral

Produzir e caracterizar blendas biodegradáveis de matriz amido de milho usando como carga grânulos de polihidroxibutirato (PHB), não modificados e modificados por plasma.

### 2.2. Objetivos específicos

- ✓ Determinar a influência do plastificante glicerol sobre as propriedades físico-químicas do amido TPS através dos ensaios de tração e por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).
- ✓ Elaborar blendas de Amido/PHB através da técnica de moldagem por compressão com diferentes formulações de PHB, investigando as modificações das propriedades físico-químicas e térmicas das blendas.
- ✓ Modificar os grânulos de polihidroxibutirato (PHB) utilizando tratamentos por plasma empregando ar atmosférico e SF<sub>6</sub> como gases de trabalho, sob condições controladas de pressão, tempo e potência.
- ✓ Estudar o efeito dos tratamentos de plasma a partir dos resultados das propriedades físico-químicas, térmicas e mecânicas das blendas elaboradas com PHB tratado e sem tratamento de plasma.

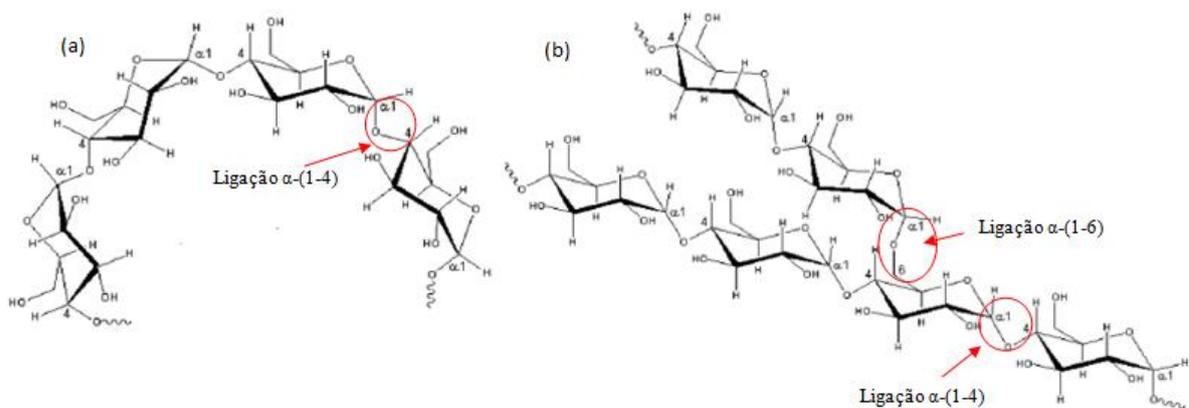
### 3. Fundamentação teórica

#### 3.1. Amido

O amido é um polímero natural sintetizado nas folhas das plantas, acumulando-se durante o dia e servindo como fonte principal para a síntese de sacarose durante a noite. Deste modo é transportado para os órgãos de armazenamento das plantas como sementes, frutas, tubérculos e raízes (VANDEPUTTE e DELCOUR, 2004). Por encontrar-se em diversas fontes botânicas, o amido é um dos carboidratos mais abundantes na natureza com função de reserva energética.

##### 3.1.1. *Estrutura granular*

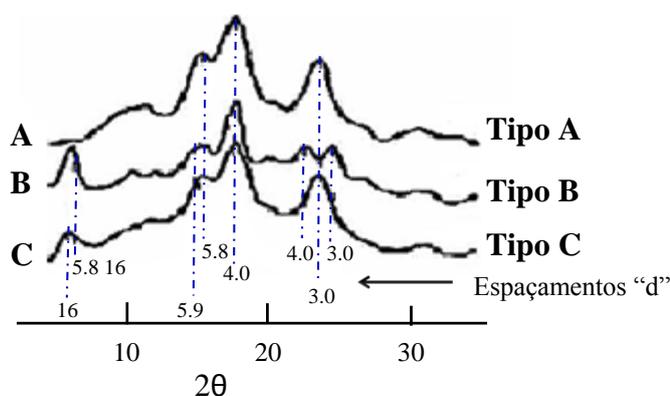
Esse polissacarídeo ocorre em grânulos semicristalinos constituídos de duas macromoléculas de massas molares elevadas: a amilose essencialmente linear ou levemente ramificada formada por unidades de  $\alpha$ -D-glicose ligada em  $\alpha$ -(1,4) (Fig. 2 a), e a amilopectina que possui mais ligações  $\alpha$ -(1,6) as quais geram ramificações (Fig. 2 b) que convertem esta molécula funcional na mais importante das duas frações, pois sozinha é capaz de formar estruturas helicoidais que cristalizam como ocorre com amido proveniente de fontes pobres de amilose. Geralmente, os teores de amilose e amilopectina são cerca de 10 a 20 % e 80 a 90 %, respectivamente, dependendo do tipo de amido (VANDEPUTTE e DELCOUR, 2004).



**Figura 2-** Estrutura da (a) amilopectina (b) amilose (modificado de RAMÍREZ, 2011).

### 3.1.2. Cristalinidade do amido

Em geral, a cristalinidade do amido nativo está no intervalo 15-45 %, sendo considerado parcialmente cristalino. Usando a técnica de difração de Raios-X (DRX) e dependendo da fonte botânica podem ser obtidos diferentes padrões que correspondem as poliformas “A” que ocorrem na maioria dos cereais (milho, arroz, trigo, aveia); em “B” (tubérculos, frutas, arroz com alto teor de amilose e amido retrogradado) ou uma forma intermediária “C” sendo próprio de certas raízes e sementes, por exemplo, a ervilha lisa. Esses padrões cristalinos do amido são definidos com base nos espaços interplanares “d” e na intensidade das linhas de difração de Raios-X. Os difratogramas dos diferentes padrões cristalinos são apresentados na Fig. 3 (RAMÍREZ, 2011).



**Figura 3-** Difratogramas de Raios X de diferentes tipos de cristalinidade para os amidos granulares (adaptado de RAMÍREZ, 2011).

### 3.1.3. Propriedades físico-químicas

A gelatinização é o processo que acontece sob aquecimento, agitação e em excesso de água. Nesse processo os grânulos de amido inicialmente incham e rompem a estrutura cristalina, perdendo a organização estrutural. A temperatura em que acontece a gelatinização está em torno de 60 a 75 °C dependendo da fonte botânica do amido, começando, portanto, nas regiões amorfas devido à fragilidade das ligações de hidrogênio, expandindo-se para a periferia. À medida que os grânulos se expandem, ocorre a lixiviação da amilose dando início ao conjunto de mudanças irreversíveis nas propriedades do amido. Por outro lado, quando o amido é aquecido em presença de pequenas quantidades de água ocorre o fenômeno que indica o rompimento de seus grânulos conhecido como fusão. (VANDEPUTTE e DELCOUR, 2004.)

O processo de gelatinização do amido de milho foi estudado por SOUZA *et al.*, 2000, mostrando que os grânulos sofreram inchamento e se romperam em presença de água superior a 40 % e quando o teor de água é menor a temperatura deve ser maior para conseguir o rompimento dos grânulos. O trabalho confirma experimentalmente a influência das variáveis temperatura, teor de água, velocidade de rotação no processo de Gelatinização e posterior elaboração dos filmes de amido assim como nas propriedades finais dos mesmos.

A retrogradação acontece após a gelatinização. O amido amorfo ou com baixo grau de ordenação independente do teor de água começa a se reassociar em um estado mais ordenado. Esta reassociação culmina na formação de hélices duplas ou simples, resultando no entrelaçamento entre as moléculas promovendo a cristalização. O aumento gradual na cristalinidade com o tempo vem acompanhado por mudanças no comportamento mecânico, tais como: aumento do módulo de tração, aumento da tensão máxima de ruptura e uma considerável diminuição do alongamento máximo do material. Essas mudanças nas propriedades mecânicas entre outras que ocorrem no amido em função do tempo são observadas durante o armazenamento ou durante seu uso, pois ocorre o envelhecimento do material por variações na umidade do ambiente. O comportamento de recristalização de amido nativo tipo *waxy* e modificado por tratamento mecânico e/ou hidrólise ácida foi estudado por ELFSTRAND *et al.*, 2004.

#### 3.1.4. Amido termoplástico (TPS)

O amido granular não possui comportamento termoplástico devido às ligações de hidrogênio intra e intermolecular entre os grupos hidroxila das macromoléculas. No entanto, para conseguir um termoplástico a estrutura do grânulo de amido precisa ser destruída para obter uma matriz polimérica homogênea e essencialmente amorfa por meio de métodos convencionais, como por evaporação de solvente (*casting*) ou por processo de extrusão utilizando diferentes tipos de plastificantes, tais como a água e o glicerol. (SOUZA *et al.*, 2000, e THIRÉ *et al.*, 2003). A água tem as funções de agente desestruturante do grânulo rompendo as ligações de hidrogênio entre as cadeias, e também como agente plastificante do processo. Contudo, é necessária a adição de mais um plastificante tal como o glicerol, que aumentará a mobilidade das cadeias

macromoleculares e permitirá a obtenção de um material maleável com características termoplásticas.

### 3.2. Plastificante - Glicerol

Os plastificantes são aditivos com massa molecular menor em relação ao polímero e são muito empregados e de grande importância para aumentar a flexibilidade e melhorar a processabilidade do amido. Durante o processo da gelatinização, a água contida no amido e os plastificantes adicionados formam ligações de hidrogênio com o amido, substituindo as fortes interações entre os grupos hidroxila das moléculas do amido, formando assim o amido termoplástico (TPS). Na maioria dos estudos sobre o TPS, os polióis são frequentemente utilizados como plastificantes, tais como glicerol ( $C_3H_8O_3$ ), sorbitol ( $C_6H_{14}O_6$ ) e ureia ( $CH_4N_2O$ ), e outros como, formamida ( $CH_3NO$ ), sulfóxido de dimetila (DMSO) e açúcares de baixo peso molecular. (VISAKH *et al.*, 2016).

O glicerol é o plastificante mais comumente utilizado. Este contém três grupos hidroxila, o que permite que ele seja solúvel em água e tenha uma natureza higroscópica. A sua eficácia na produção de blendas biodegradáveis a partir de TPS é provavelmente devido ao seu pequeno tamanho, o que lhe permite ser mais facilmente inserido entre as cadeias do polímero e conseqüentemente exercer mais influência nas propriedades mecânicas.

LI e HUNEAULT, 2011 compararam as propriedades termoplásticas de blendas de TPS/ PLA obtidas por extrusão, usando como plastificantes sorbitol, glicerol e misturas de glicerol/sorbitol. Eles verificaram que a razão glicerol/sorbitol tem um efeito importante nas propriedades da mistura, e, constataram que as blendas plastificadas com sorbitol geraram morfologias mais homogêneas com maior resistência à tração e módulo, no entanto, com menor taxa de cristalização.

TAN *et al.*, 2004 investigaram o processo de gelatinização do amido de milho numa gama de concentrações de água-glicerol. Os resultados revelaram que a adição de glicerol aumentou a temperatura no início da gelatinização com uma variação que dependia do teor de água no sistema. Além disso, a adição de glicerol promoveu a gelatinização do amido a baixo teor de água.

Sabendo isso, o TPS para uso como plástico biodegradável apresenta duas limitações principais: altamente higroscópico e baixo desempenho quanto as suas

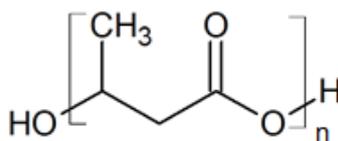
propriedades mecânicas. Essas limitações constituem um potencial de grande interesse nas pesquisas, abrindo campos de trabalho com o objetivo de superar essas dificuldades e acrescentar o uso desse promissório recurso natural como matéria prima.

### 3.3. Polihidroxibutirato- PHB

O biopolímero mais simples da família dos poli-hidroxicanoatos (PHAs) é o poli-3-hidroxibutirato ou PHB, além de ser um dos mais estudados. Os PHAs são poliésteres biodegradáveis sintetizados por bactérias a partir de matérias primas renováveis e são usados no armazenamento de carbono e de energia por uma variedade de microorganismos. Por outro lado, a produção em grande escala do PHB acontece por um processo de fermentação de bactérias como *Alcaligenes eutrophus*, as quais produzem até 90 % do seu peso seco de PHB e cristalinidade superior a 80 %. (HASIRCI *et al.*, 2003, URTUVIA, *et al.*, 2014).

#### 3.3.1. *Estrutura granular*

O PHB é um homopolímero de 3-hidroxibutirato com alto peso molecular, parcialmente cristalino e com uma temperatura de fusão elevada. Possui cadeia linear (Fig. 4), com sua massa molar variando de 10.000 a 3.000.000 g.mol<sup>-1</sup>, dependendo do micro-organismo, da fonte de carbono e das condições de purificação (BAILLIE, 2004).



**Figura 4-** Estrutura polihidroxibutirato (PHB).

O arranjo destes átomos na molécula do PHB pode originar três configurações: isotático, sindiotático, atático, sendo o primeiro de maior uso comercial por ser o mais comum. As configurações sindiotática e atática são obtidas no laboratório.

#### 3.3.2. *Cristalinidade do PHB*

Devido ao seu elevado grau de cristalinidade (aproximadamente 80 %), o PHB possui uma janela estreita de processabilidade. Embora seja termoplástico, o PHB é

rígido e tem um comportamento frágil o que faz ter aplicações limitadas. Ele possui temperatura de transição vítrea -5 e 9 °C e uma temperatura de fusão cristalina de 178 °C, com o ponto de fusão muito próximo à temperatura de degradação. Conforme foi estudado por EL-HADI *et al.*, 2002 a fragilidade dos PHAs e em particular o PHB é atribuída à cristalização secundária da fase amorfa na temperatura ambiente e baixa densidade de nucleação, o que promove o surgimento de esferulitos “grandes” entre as lamelas.

### 3.3.3. *Propriedades físico-químicas*

Industrialmente o PHB é muito atrativo por ser biodegradável, biocompatível e não tóxico. Possui boa resistência química e pode ser processado como termoplástico (HASIRCI *et al.*, 2003). Sendo hidrofóbico conta com boa resistência ao vapor e a umidade e, portanto, tem bom comportamento em ambientes normais de armazenamento e uma vida útil longa de aproximadamente quatro anos. Contudo, quando depositado em ambientes ricos em bactérias sofre biodegradação.

As propriedades do PHB e do seu copolímero poli (3-hidroxi butirato-co-3-hidroxi valerato) (PHBV) são por vezes comparadas as do polipropileno (PP). Alguns investigadores sugeriram que as propriedades destes polímeros podem ser semelhantes devido às suas morfologias (MOHANTY *et al.*, 2005). Existem numerosas referências aos estudos sobre as propriedades mecânicas de polímeros à base de PHB, especialmente do PHBV. AVELLA, *et al.*, 2000 estudaram a correlação entre a porcentagem de hidroxi valerato (HV) no copolímero PHBV e as propriedades deste polímero quando é usado em blendas e compósitos como poliéteres, poliésteres, polivinilacrilatos e polissacáridos. As propriedades físico-químicas das blendas são determinadas pela polaridade, pela geometria, pela estereoquímica e pela mobilidade segmentar de suas cadeias.

### 3.4. Blendas de amido com PHB

A mistura de dois ou mais polímeros com características configuracionais diferentes forma uma blenda polimérica. A produção de blendas é uma forma de obter novos materiais poliméricos com desempenhos diferentes sem haver a necessidade de

investir no desenvolvimento de novos monômeros ou de novas rotas de síntese de polímeros. Embora sejam as blendas amplamente usadas e estudadas, ainda não são muito bem compreendidos os efeitos da mistura de polímeros em seus processos de degradação e estabilização. (DE PAOLI, 2008).

As blendas podem ser miscíveis, imiscíveis ou parcialmente miscíveis. A miscibilidade relaciona-se com a capacidade de dois ou mais componentes se misturarem em nível molecular, resultando numa mistura homogênea. No caso de uma blenda imiscível, o grau de interação química entre os seus componentes e a compatibilidade podem ser controlados usando agentes compatibilizantes. Por outro lado, os compósitos são outra classe de materiais poliméricos, onde temos uma mistura completamente imiscível de dois ou mais componentes (IMRE & PUKÁNSZKY, 2013).

Sabendo isso, existem muitas aplicações para materiais poliméricos biodegradáveis (Fig. 5). Por exemplo, o encapsulamento de sementes, a liberação controlada de defensivos agrícolas, o recobrimento de plantações, a contenção de encostas para evitar erosão e, principalmente, as embalagens descartáveis. Para manter a biodegradabilidade, o amido tem sido “blendado” com diferentes polímeros biodegradáveis tais como poliésteres, pectinas entre outros.



**Figura 5-** Aplicações de Biopolímeros.

ZHANG, *et al.*, 2009 examinaram as propriedades do PHB quando “blendado” com dois tipos de amido com diferentes conteúdos de amilose. Os resultados mostraram que os grânulos de amido nas blendas PHB/Amido atuaram como nucleantes, reduzindo

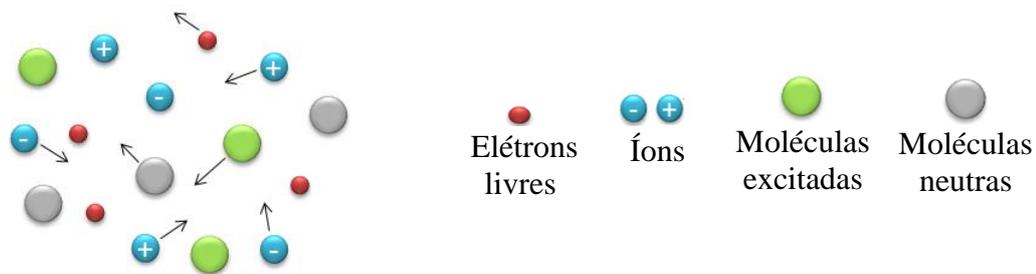
os esferulitos de PHB, enquanto as propriedades térmicas, reológicas e mecânicas foram melhoradas para o amido com maior conteúdo de amilose.

REIS *et al.*, 2008 elaboraram por (*casting*) blendas de PHBV com diferentes conteúdos de amido, caracterizando as suas propriedades morfológicas, óticas e mecânicas. Os autores encontraram que PHBV e o amido são imiscíveis não havendo interações intermoleculares entre os dois polímeros, uma vez que não foi observada alguma alteração nas bandas de absorção no espectro de FTIR das blendas. Além disso, as micrografias das blendas não mostraram fusão completa e sim uma falta de adesão interfacial com uma dispersão heterogênea de grânulos de amido sobre a matriz rica em PHBV.

THIRÉ *et al.*, 2006 elaboraram blendas de PHB/Amido de milho por moldagem por compressão, variando o peso do amido 0-50 % p/p. As caracterizações mostraram que o comportamento da degradação térmica foi similar aos filmes de PHB puros. As blendas mostraram um decaimento no alongamento à ruptura e à tensão máxima. No entanto, o melhor resultado que os autores obtiveram foi com a incorporação de 30 % de amido que exibiram comportamento mecânico similar aos filmes de PHB puro, enquanto aumentou a sua hidrofiliabilidade contribuindo, portanto, com a aceleração da biodegradação.

### 3.5. Modificação superficial por plasma.

O Plasma é um gás ionizado composto por uma coleção de partículas carregadas se movimentando livremente, como representa a Fig. 6, e, em média, é eletricamente neutro. Pode ser gerado a partir do fornecimento de energia para átomos e moléculas de um gás, seja por aumento de temperatura, aplicação de uma diferença de potencial elétrico ou ondas eletromagnéticas, permitindo que essas espécies absorvam energia até que seus elétrons sejam emitidos pelos átomos de forma que esse sistema passe a ser constituído de elétrons livres, espécies ionizadas e espécies neutras. (GOLDSTON & RUTHERFORD, 1995). Quando exposto ao plasma, um substrato pode interagir com as espécies nele presentes e com os produtos voláteis eventualmente formados na superfície do material, que passam a fazer parte desse sistema. (KASÁLKOVÁ, *et al.*, 2014). Diversos parâmetros são controlados durante o tratamento por plasma, como pressão de gases, potência elétrica e tensão de autopolarização.



**Figura 6-** Esquema de Plasma. (Adaptado de LIEBERMAN, 2003).

As descargas luminescentes (“*glow discharge*”) são plasmas bastante utilizados na indústria e nos laboratórios, além de serem descargas que utilizam baixa pressão. No seu mecanismo, a energia do campo eletromagnético aplicado se transfere quase por completo ao gás em forma de energia cinética para as espécies que desencadearão uma cascata de processos. Normalmente, este tipo de plasma usa um baixo grau de ionização, menor que 1 %. Isso significa que em um dado momento apenas uma fração de todas as moléculas e de átomos no gás são ionizadas. Os elétrons livres adquirem energia rapidamente e perdem mediante uma sequência de colisões, e em pouco tempo os elétrons adquirem suficiente energia para ionizar ou dissociar. Esses elétrons possuem temperatura muito maior do que dos íons e demais partículas cujo processo é chamado “Plasma-frio”.

Ao expor a superfície de um material ao plasma podem ocorrer várias reações químicas e físicas simultaneamente. Os processos associados à modificação por plasma são citados por CORDEIRO, 2016. Entre eles encontramos a limpeza por *sputtering* ou ataque químico das impurezas superficiais; remoção de material fibroso, o qual resulta normalmente em superfícies mais ásperas que podem promover maior interação mecânica com a matriz; modificação química superficial incorporando átomos ou grupos funcionais no próprio material. Além disso, a polimerização por plasma, a qual forma revestimentos superficiais a partir de reações dos gases utilizados quando estes têm uma tendência para a polimerização (por exemplo, hidrocarbonetos).

HASIRCI, *et al.*, 2003 realizaram tratamento de plasma usando oxigênio no copolímero poli-3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato (PHBV) com 8 % HV. Os resultados mostraram uma redução da hidrofobicidade do material com o aumento da potência de plasma pela introdução de grupos funcionais contendo oxigênio, o que foi comprovado por análises de XPS.

KASÁLKOVÁ, *et al.*, 2014 estudaram a influência do tratamento de plasma de Argônio e subsequentemente usaram banho de acetona/água para mudar as propriedades superficiais do PHB. Os autores encontraram que essas mudanças na composição química da superfície, morfologia e rugosidade após os dois tratamentos dependeram fortemente dos parâmetros da modificação. O ângulo de contato das amostras tratadas por plasma e posteriormente submetidas a “*wet etching*” diminuiu imediatamente após os tratamentos, entretanto, com o passar do tempo o ângulo de contato aumentou devido à falta de estabilidade da superfície. A saturação e a estabilização da superfície do PHB foram observadas durante 7-20 dias a partir da modificação.

SANTOS 2011 alterou o inerente caráter hidrofílico exibido pela superfície de amido termoplástico (TPS), expondo filmes de amido a plasma via “*glow discharge*” utilizando como gases precursores hexafluoreto de enxofre (SF<sub>6</sub>), hexametildissiloxano (HMDSO) e acetileno (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>). Os resultados obtidos pela autora mostraram que a microestrutura criada na superfície dos filmes por meio do tratamento por plasma juntamente com a mudança química superficial resultou em filmes hidrofóbicos. No entanto, os filmes tratados com SF<sub>6</sub> ou SF<sub>6</sub>/HMDSO, apresentaram os maiores ângulos de contato devido à reticulação da superfície e à incorporação de átomos de flúor.

Em pesquisas recentes, estudos têm sido realizados sobre as propriedades de compósitos biodegradáveis elaborados com amido e reforçado com fibras naturais. CORDEIRO 2016 desenvolveu um compósito usando matriz de amido com fibras de coco como reforço avaliando as propriedades mecânicas antes e depois do tratamento de plasma nas fibras. Os resultados mostraram uma efetiva modificação na superfície das fibras que aumentaram a rugosidade e, portanto, levaram uma melhor interação com a fibra matriz, aumentando as suas propriedades mecânicas.

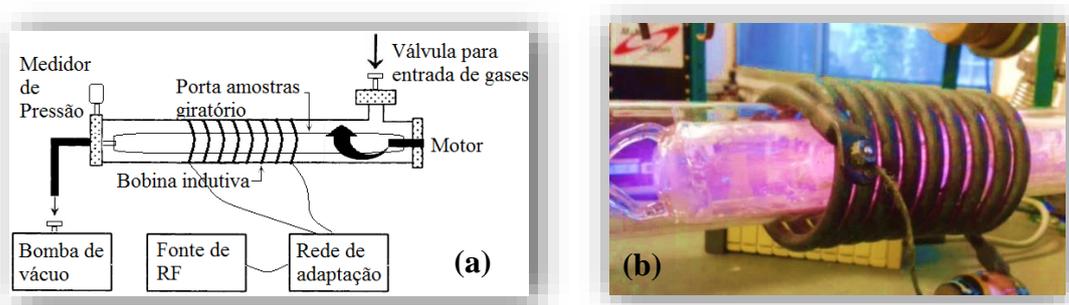
#### 4. Materiais e Métodos

O amido de milho regular conhecido comercialmente como Amidex 3001 foi fornecido pela empresa Ingredion Brasil Ing. Ind. Ltda. O PHB puro em pó não comercial foi adquirido do Biomer®P Bioplastik Alemanha. E por fim, o plastificante empregado foi glicerol fabricado pela Vetec Química, Brasil.

##### 4.1. Condições dos tratamentos de Plasma

O tratamento de plasma foi realizado usando um reator indutivo construído no Laboratório de Superfícies e Filmes Finos da COPPE/UFRJ. O esquema do reator é apresentado na Fig. 7a. Ele é composto por um sistema de radio frequência (RF) usando uma bobina indutiva ao redor de uma câmara tubular de vidro borossilicato. Dentro da câmara é introduzido o porta-amostras de vidro contendo o PHB em pó, e, para obter maior homogeneidade no contato da superfície dos grânulos com o plasma, o porta-amostras é conectado a um motor para garantir a rotação das partículas. A atmosfera na câmara é controlada por uma bomba de vácuo mecânica num extremo, e, do outro o fluxo de gás controlado através de uma válvula e de um medidor de pressão.

Como gases de trabalho foram empregados inicialmente o ar atmosférico, caracterizado pela cor rosa apresentada na Fig. 7b. A potência foi fixada em 60 Watts e o tempo do tratamento foi 60 minutos baseada em experimentos prévios no reator. No entanto para o segundo gás de trabalho hexafluoreto de enxofre ( $\text{SF}_6$ ) realizou-se uma variação do tempo de tratamento diminuindo para 30 minutos.



**Figura 7-** (a) Representação esquemática do reator indutivo. (b) Reator indutivo.

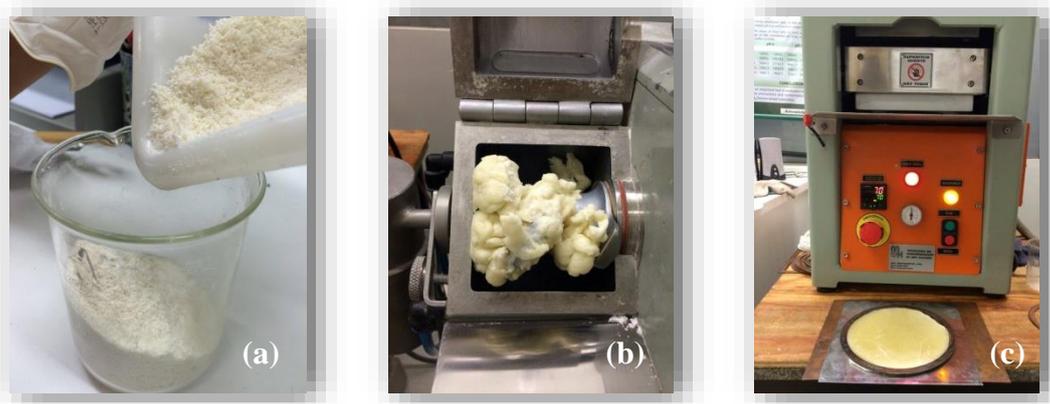
#### 4.2. Preparação das blendas por moldagem por compressão

A fim de obter uma blenda eficiente na misturadora foram necessárias um mínimo de 60 gramas de amostra seguindo as formulações apresentadas na Tabela 1. Realizou-se manualmente a pré-mistura do amido com o glicerol e as diferentes formulações de PHB usando um bastão de vidro num Becker de 200 ml (Fig. 8a). Para alcançar a homogeneidade da mistura, foi utilizada uma peneira e posteriormente foi introduzido na câmara do misturador MH-50-H de MH Equipamentos LTDA, Brasil. Na operação do misturador foi inicialmente ativada a primeira rotação (1800 RPM) por 20 segundos e, em seguida, na segunda rotação (3600 RPM) mantida por 5 segundos contada uma vez que elevasse a amperagem. Neste tempo, a mistura é fundida e se torna necessário um aumento de corrente para manter a rotação do motor do equipamento.

**Tabela 1-** Composições das blendas TPS/PHB

<b>Amido (g)</b>	<b>Glicerol (g)</b>	<b>PHB (g)</b>
60	15	-
60	18	-
60	21	-
54	21	6
48	21	12
42	21	18

Após a obtenção da massa fundida no misturador (Fig. 8b), a mistura é colocada imediatamente na prensa automática de MH Equipamentos LTDA, Brasil, a 70 °C com 8 T de força, por 3 min. Usando a técnica de moldagem por compressão foram gerados discos de aproximadamente 3 mm de espessura, como apresentado na Fig. 8 (c).



**Figura 8-** Etapas do processo de moldagem por compressão para a elaboração das blendas (a) Pré-mistura homogeneizada manualmente, (b) Massa fundida no misturador, (c) Blenda de amido/PHB obtida na prensa automática.

#### 4.3. Estudo dos parâmetros de processamento

Para definir o tempo e a temperatura de processamento das amostras no misturador foram realizados alguns estudos e testes com as blendas, como a variação do tempo de permanência na segunda velocidade e a temperatura da prensa.

#### 4.4. Técnicas de caracterização.

Os materiais de partida (amido de milho, PHB) assim como as blendas elaboradas foram caracterizados quanto ao comportamento químico, térmico, morfológico, cristalino e mecânico empregando-se as seguintes técnicas: FTIR, TGA-DTG, DSC, MEV, DRX, e ensaio de tração.

##### 4.4.1. *Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)*

Para a identificação e determinação de grupos funcionais das estruturas das macromoléculas e comparações das absorções das blendas biodegradáveis foram realizadas análises de FTIR com o espectrômetro THERMO SCIENTIFIC, USA no intervalo de  $4000$  a  $600\text{ cm}^{-1}$ , usando o software OMNIC Spectra. Os espectros foram obtidos em absorbância - modo ATR X resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  e 64 scans.

#### 4.4.2. Difração de raios-X (DRX)

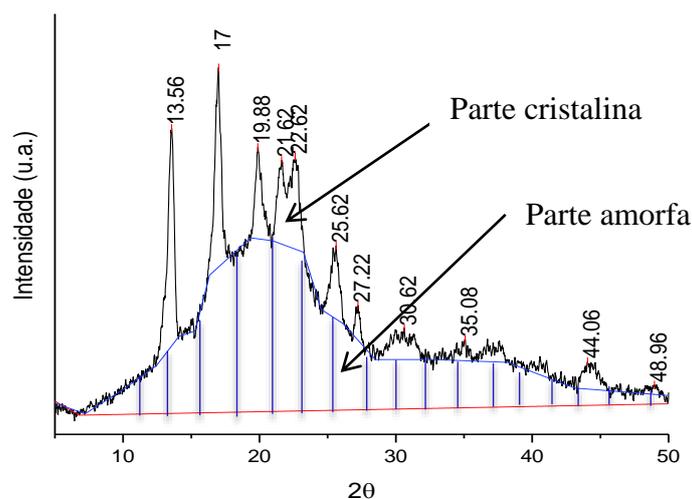
A técnica de difração de raios-X permitiu identificar e determinar a cristalinidade (fração percentual) nas blendas poliméricas e sua modificação com a variação nas formulações do PHB e pelo tratamento de plasma nos grânulos de PHB. Utilizou-se o difratômetro de raios X (XRD 6000, Shimadzu, Japão), tubo Cobre (Cu) do Laboratório Multiusuário de caracterização de Materiais - PEMM/COPPE/ UFRJ. As análises das amostras foram realizadas a temperatura ambiente no intervalo angular  $2\theta$  de 5 a 50 ° em modo de scan contínuo, operando com potência de 30kV/30 mA a uma velocidade 2 °/min.

O grau de cristalinidade relativa das blendas foi determinado como a razão entre a área dos picos cristalinos e a área de difração total. Foi empregado o método descrito por OLIVEIRA, *et al.*, 2006, através da equação 1:

$$\%C = \left[ \frac{I_c}{I_c + I_A} \right] \times 100 \% \quad \text{Equação 1.}$$

Onde o %C é a fração cristalina,  $I_c$  é o resultado da integração da difração dos picos,  $I_A$  a área correspondente à fase amorfa (halo amorfo em relação à linha base e a área correspondente aos picos cristalinos).

A Figura 9 representa uma curva analisada estabelecendo a linha base e integrando com ajuda do software *OriginPro 2016* as áreas: amorfa (área ressaltada de cor azul) e cristalina (área entre a curva preta e a curva azul) do difratograma.



**Figura 9**-Perfil de difração de raios-X exibindo as contribuições amorfas e cristalinas para a determinação da %C.

#### 4.4.3. *Análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivativa (DTG)*

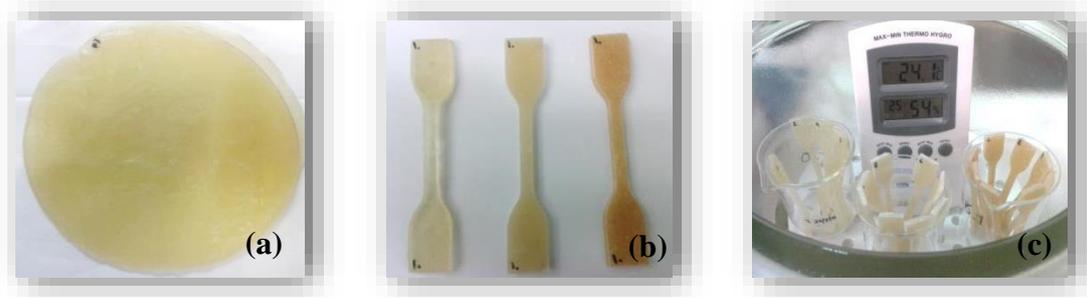
A temperatura de decomposição assim como a determinação da estabilidade térmica das blendas de amido foi avaliada através da termogravimetria (TGA) e a sua derivada (DTG) usando atmosfera de Nitrogênio, vazão de 50 ml.min<sup>-1</sup>, porta amostras de alumina e taxa de aquecimento 10 °C/min numa varredura de temperatura de 45 a 600°C. O equipamento utilizado foi da marca Shimadzu, modelo TGA-50, Japão do Laboratório Multiusuário de caracterização de Materiais - PEMM/COPPE/ UFRJ.

#### 4.4.4 *Calorimetria diferencial de varredura (DSC)*

Através da técnica calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi possível medir a variação de entalpia de fusão ( $\Delta H_f$ ) entre as amostras das blendas e uma amostra de referência em função da temperatura, além de vários eventos térmicos, tais como: temperatura de fusão ( $T_f$ ) e temperatura inicial de fusão (onset). O equipamento usado foi da marca Perkin Elmer - modelo DSC 8000, do Laboratório Multiusuário de caracterização de Materiais - PEMM/COPPE/ UFRJ. Todos os testes foram realizados com taxa de aquecimento de 10 °/min em atmosfera de N<sub>2</sub>.

#### 4.4.5 *Ensaio mecânico- Tração*

O comportamento mecânico das blendas foi determinado pela resposta que as mesmas apresentaram quando submetidas ao ensaio de tração, o qual consiste em submeter o material a um esforço que tende a alongá-lo até que ocorra a ruptura. A partir dos discos com as diferentes formulações foram cortados corpos de prova (CPs) com dimensões padronizadas 12,5 mm x 4 mm x 3,5mm de acordo a norma ISO 527 específica para a determinação das propriedades de tensão em materiais plásticos (Fig. 10 a e b). Cinco corpos de prova (CP) foram empregados para a realização dos ensaios de tração. Os CPs foram preparados com molde numa prensa hidráulica CARVER. As amostras foram acondicionadas a 50 % de umidade relativa e 23 °C seguindo a norma (Fig. 10c). O equipamento para realizar os ensaios de tração foi o INSTRON 5582, USA do laboratório de Polímeros - PEMM/COPPE/ UFRJ. Usando carga de 50 kN com velocidade de carga 10 mm/min.



**Figura 10-** Corpos de prova para o ensaio de tração **(a)** Blenda elaborada por moldagem por compressão, **(b)** CPs cortados seguindo ISO 527, **(c)** Acondicionamento dos CPs.

#### 4.4.6. *Microscopia eletrônica de varredura (MEV)*

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi usada para avaliar as mudanças na morfologia da superfície das blendas, assim como o mecanismo de fratura e o efeito do tratamento por plasma na superfície dos grânulos. As amostras foram colocadas sobre suportes metálicos com fitas adesivas de carbono, para posterior recobrimento com ouro. O recobrimento foi realizado em um metalizador Emitec K550. As micrografias foram obtidas utilizando o microscópio JSM6460LV de JEOL, USA do Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica e Microanálise do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFRJ, operando com aceleração de 20 KV.

## 5. Resultados e discussão

### 5.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

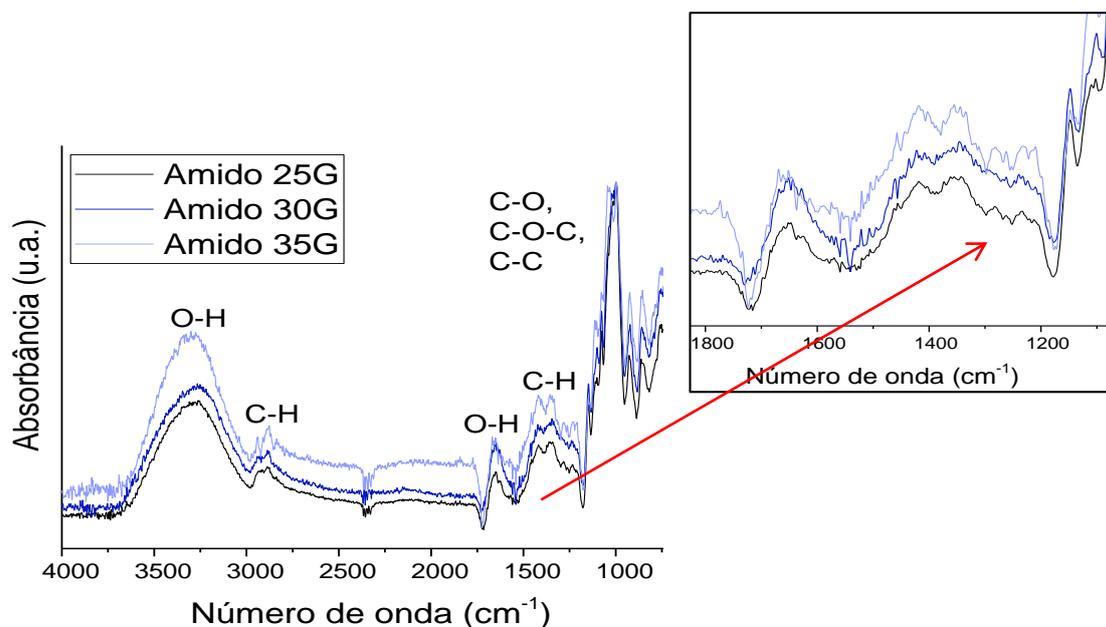
A avaliação da miscibilidade dos componentes nas blendas poliméricas pode ser realizada verificando os deslocamentos das bandas de absorção no infravermelho em relação ao número de onda, devido às interações entre grupos funcionais. Para tanto, foram caracterizados os materiais de partida amido TPS e PHB. A fim de comparação, tanto os espectros dos materiais de partida, quanto os espectros das diferentes blendas TPS/PHB foram normalizados pela intensidade de absorbância de uma banda considerada como padrão característico do amido em  $1012\text{ cm}^{-1}$  a qual é atribuída às deformações de tensão da ligação C-O-C.

#### 5.1.1. *Materiais de partida TPS e PHB*

A Figura 11 apresenta as principais bandas do amido de milho TPS - após o processo de moldagem por compressão - produzido com diferentes concentrações de glicerol 25, 30 e 35 % p/p. O espectro apresentou semelhança ao ilustrado por RAMÍREZ, 2011 que descreve uma banda larga na região de 3000 e 3500  $\text{cm}^{-1}$  correspondente às vibrações de deformações dos grupos hidroxila associadas às ligações de hidrogênio intra e intermoleculares. As bandas entre 2825 e 2980  $\text{cm}^{-1}$  são associadas ao estiramento assimétrico C-H. Em 1645  $\text{cm}^{-1}$  a banda é atribuída à deformação angular de O-H ( $\text{H}_2\text{O}$ ). As bandas 1415 e 1350  $\text{cm}^{-1}$  fazem referência à deformação angular da ligação C-H. O conjunto de bandas entre 900 e 1150  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas ao estiramento das ligações C-O com contribuições C-C (ligações glicosídicas C-O-C). REIS *et al.*, 2008 e RAMÍREZ, 2011 também confirmaram as principais bandas observadas para a amostra de amido.

Em geral, foi observado um aumento na intensidade das bandas com o aumento do glicerol, podendo ser atribuída à quantidade do glicerol no amido. O plastificante tem baixo peso molecular e entra nas hélices do amido desestruturando as ligações intermoleculares entre as cadeias poliméricas e formando ligações de hidrogênio de natureza diferente com o amido. As principais diferenças nas bandas verificadas entre as amostras de amido plastificado (TPS) com diferentes conteúdos de glicerol estão na intensidade da banda 3298  $\text{cm}^{-1}$  indicando o aumento das ligações de hidrogênio no

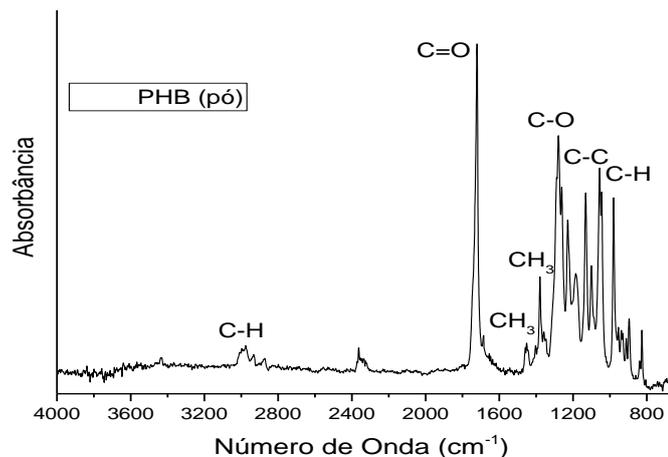
sistema TPS (amido/Glicerol). Outra diferença entre as amostras foi a intensidade da banda em  $1645\text{ cm}^{-1}$ , relacionada à deformação angular do grupo O-H da água. Observa-se na área em destaque da Figura 11 o conjunto de bandas entre  $1200$  e  $1450\text{ cm}^{-1}$  em que ocorrem alterações relacionadas com as deformações envolvendo ligações HCH e  $\text{CH}_2\text{OH}$  presentes nas macromoléculas do amido.



**Figura 11-** Espectro na região de infravermelho do amido de milho variando as concentrações de Glicerol

O espectro de FTIR obtido para o PHB em pó (Fig. 12) ilustra bandas de absorção características dos poliésteres as quais são bem intensas. Em particular destaca-se a deformação axial da carbonila  $\text{C}=\text{O}$  no comprimento de onda em  $1724\text{ cm}^{-1}$  também reportado por ZHANG, *et al.*, 2009. Os picos em  $2976$  e  $2933\text{ cm}^{-1}$  correspondem às deformações axiais das ligações C-H assimétrica e simétrica, respectivamente. Por outro lado em  $1454\text{ cm}^{-1}$  encontra-se a banda atribuída à deformação angular assimétrica do  $\text{CH}_3$  e em  $1381\text{ cm}^{-1}$  à deformação angular simétrica do  $\text{CH}_3$ . Já a banda localizada em  $1278\text{ cm}^{-1}$  é associada à deformação axial da ligação C-O, e finalmente as bandas na região entre  $1500$  e  $800\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas ao estiramento das ligações C-C e C-O-C e às flexões das ligações  $\text{CH}_3$  e CH. A análise da cristalinidade das bandas nessa região é de grande utilidade para o monitoramento das propriedades morfológicas do PHB nas blendas, pois o estado amorfo de PHB nas

misturas é confirmado pelo desaparecimento destas bandas de estiramento C-C (REIS *et al.*, 2008).



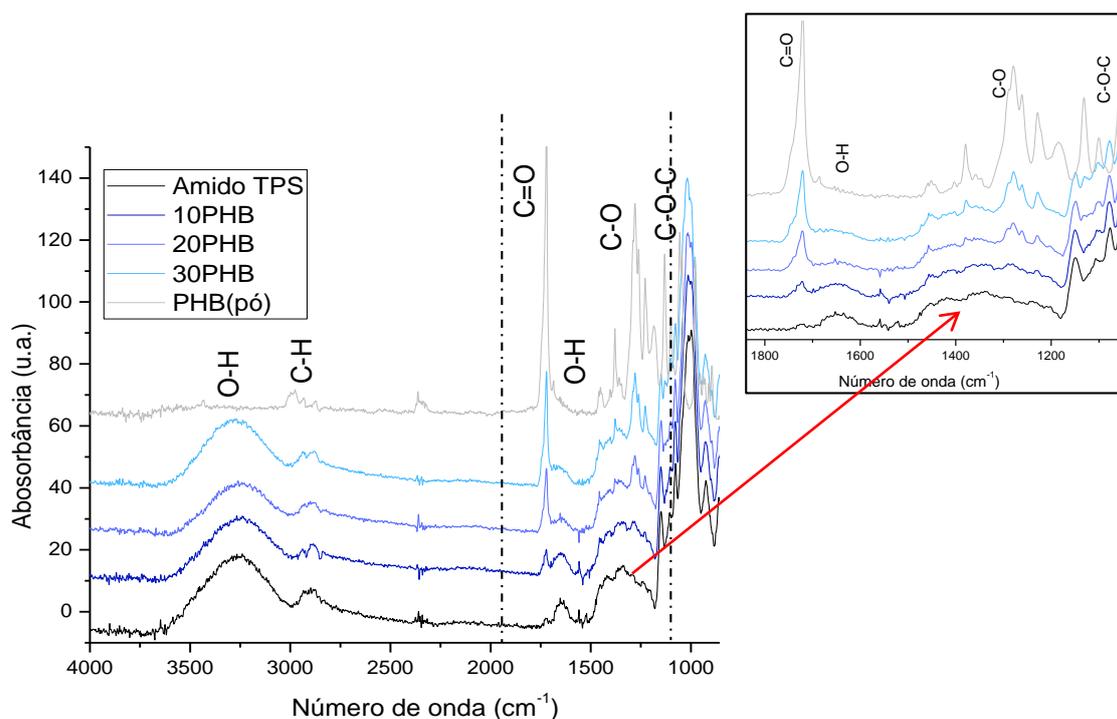
**Figura 12-** Espectro na região de infravermelho do PHB em pó

### 5.1.2. *Blendas TPS/PHB*

Os espectros de FTIR das blendas de amido TPS/PHB aumentando o conteúdo de PHB em 10, 20 e 30 % p/p são mostrados na Figura 13. Em todos os espectros é visível a banda entre 3000 e 3500  $\text{cm}^{-1}$ , a qual diminui a intensidade com a adição do PHB. No caso da banda 1645  $\text{cm}^{-1}$ , também relacionada com os grupamentos OH, nota-se a redução quase total quando o PHB é adicionado. Um fator a ser considerado é que a força da ligação de hidrogênio nas espécies não se limita ao ambiente químico dentro das moléculas. A força de ligação também pode ser afetada por outros ambientes físicos tais como: a cristalinidade e as estruturas amorfas. Uma estrutura cristalina causará uma maior mudança dos espectros de absorção devido à energia extra, necessária para superar a vibração / alongamento. Na região de aumento à direita da Figura 13 a adição de PHB promove a aparição e o crescimento dos picos 1722 (C=O), 1279 (C-O), e 1226  $\text{cm}^{-1}$  atribuído à conformação helicoidal da cadeia, e é associado à fase cristalina por FARIA & FRANCHETTI 2010. REIS *et al.*, 2008 também mencionam as bandas a 1226 e 1279  $\text{cm}^{-1}$  como bandas sensíveis à cristalinidade sendo estas bandas características da ligação C-O-C.

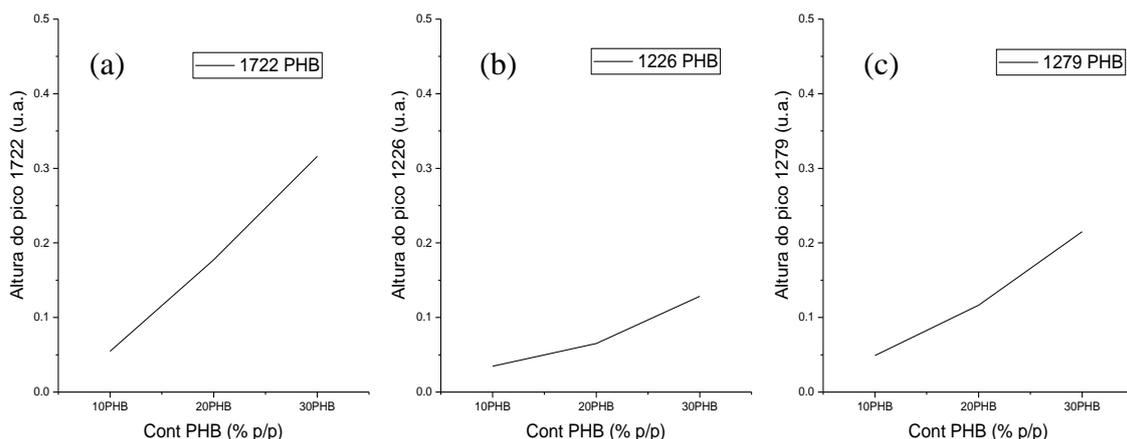
A variação da absorção é afetada pelo número e força das ligações de hidrogênio. Dependendo do ambiente químico, a ligação de hidrogênio irá absorver em comprimentos de onda ligeiramente diferentes. A formação da ligação de hidrogênio enfraquece a ligação O-H, o que irá provocar o alongamento da ligação e conduzir a

uma menor frequência de estiramento / vibração O-H. Esse fenômeno é conhecido como "Red shift" e pode causar uma variação de até centenas no comprimento de onda. Esta mudança fornece informações óbvias e significativas sobre a formação de ligações de hidrogênio dentro das espécies (HE, *et al.*, 2004).



**Figura 13**-Espectro na região de infravermelho das blendas de amido de milho com diferentes concentrações de PHB

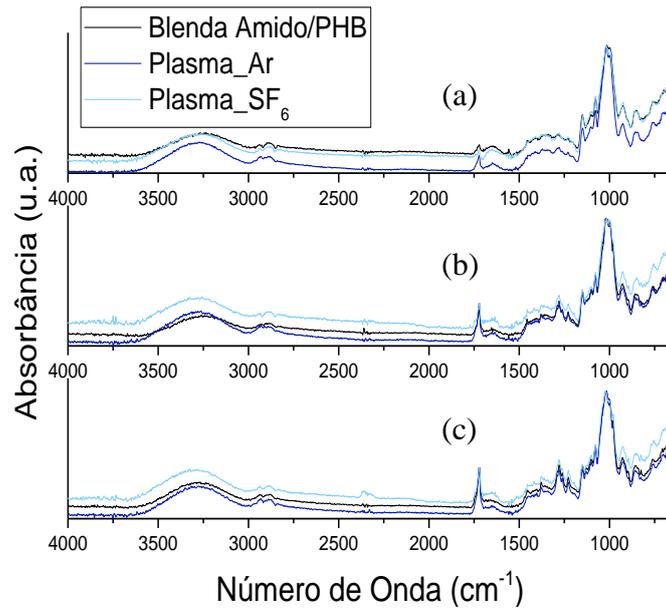
A fim de analisar as bandas em destaque em 1722, 1279 e 1226  $\text{cm}^{-1}$  em relação à contribuição do aumento do PHB nas blendas, foi subtraído o espectro do amido TPS para cada espectro das blendas, e plotada na Figura 14 as alturas dos picos mencionados em função da % de PHB. É visível que o aumento na altura do pico 1722 (Fig. 14a) tem uma tendência linear acompanhando o aumento do PHB, sendo este pico o característico do grupamento éster, para a maior concentração de PHB (30%) a altura é maior. Por outro lado, o pico em 1226  $\text{cm}^{-1}$  relacionado com a conformação helicoidal do PHB tem um aumento reduzido na altura (Fig. 14 b), que pode estar gerado pelas interações amido/PHB, que diminuem a cristalinidade do PHB quando adicionado a matriz. Finalmente o pico em 1279  $\text{cm}^{-1}$  na (Fig. 14c), que corresponde à deformação axial da ligação C-O apresenta um termo médio no aumento da altura em relação aos dois picos mencionados.



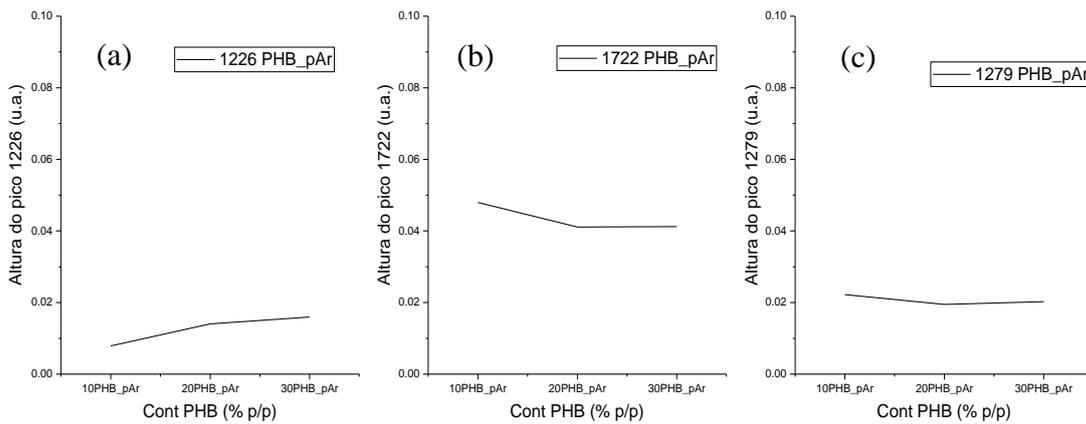
**Figura 14-** Relação de altura com a concentração de PHB das bandas (a) 1722, (b) 1226, e (c) 1279  $\text{cm}^{-1}$ .

Os espectros de absorção das blendas Amido/PHB usando o PHB não tratado e tratado por plasma de Ar e  $\text{SF}_6$  são comparados na Fig. 15. Os tratamentos de plasma não provocaram mudanças significativas apreciáveis nos espectros. Portanto, realizou-se a análise da altura dos picos de forma similar à realizada para as blendas com o PHB sem tratamento. Essa variação nas alturas das bandas em: 1226 1722 e 1279  $\text{cm}^{-1}$ , já relacionada às ligações anteriormente, é apresentada nas Fig. 16 e 17 para o plasma de Ar e  $\text{SF}_6$ , respectivamente. Em geral, as alturas dos picos permanecem constantes com os diferentes tratamentos de plasma, indicando não ter mudanças significativas pelo plasma. No entanto, ao estarem esses valores no eixo positivo dos gráficos significa que o plasma aumenta a altura desses picos, e, portanto a intensidade para as ligações apresentam-se maiores nas blendas com plasma em relação às blendas com PHB não tratado.

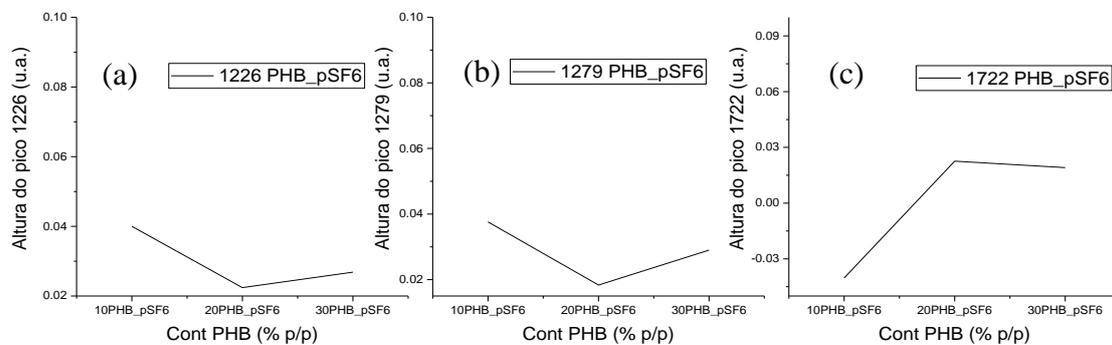
Como o plasma de  $\text{SF}_6$  não levou a modificações significativas na superfície dos grânulos, e os resultados foram similares ao plasma de ar, as outras análises não foram realizadas para este plasma, apenas para o plasma de ar. No caso dos ensaios mecânicos foram testados os dois plasmas.



**Figura 15-** Espectro de FTIR das blendas amido/PHB para (a) 10 %, (b) 20 %, e (c) 30 % (p/p) de PHB tratado por plasma de Ar e SF<sub>6</sub> e sem tratamento.



**Figura 16-** Relação de altura com a concentração de PHB tratado por plasma de Ar das bandas (a) 1722, (b)1226, e (c) 1279 cm<sup>-1</sup>.

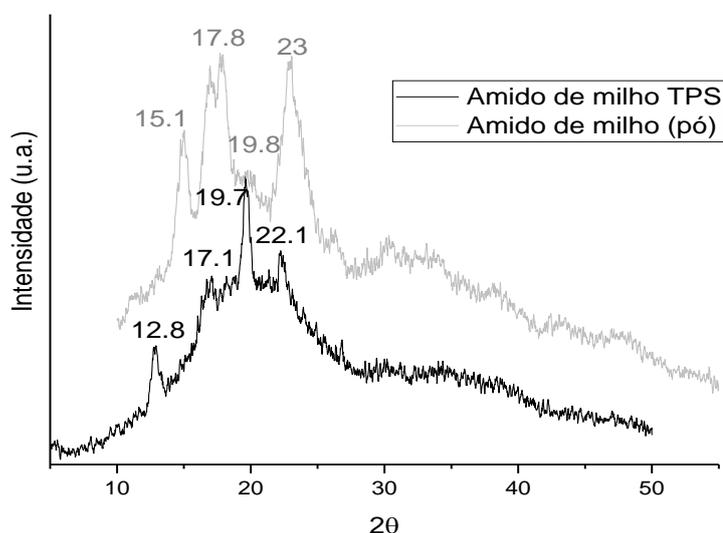


**Figura 17-** Relação de altura com a concentração de PHB tratado por plasma de SF<sub>6</sub> das bandas (a) 1722, (b)1226, e (c) 1279 cm<sup>-1</sup>.

## 5.2 Difração de raios-X (DRX)

### 5.2.1. *Materiais de partida TPS e PHB*

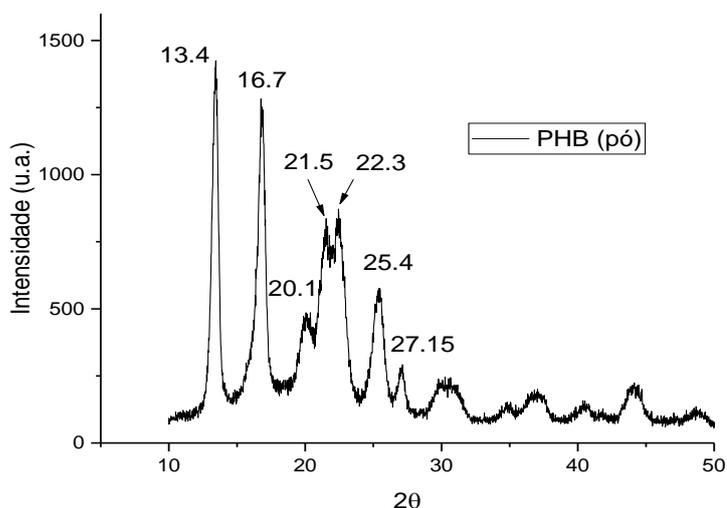
O perfil de difração de raios-X (DRX) do amido de milho em pó e termoplástico (TPS) obtido por moldagem por compressão é apresentado na Fig. 18. Os grânulos de amido de milho possuem padrão cristalino tipo-A (característico dos cereais) como foi visto no item 3.1.2., exibindo os principais picos em  $2\theta$  igual  $15,1^\circ$ ,  $17,8^\circ$  (pico duplo),  $19,8^\circ$ , e  $23^\circ$ . A alteração na estrutura cristalina do amido após o processamento com glicerol é claramente visível. Este promove a desestruturação dos grânulos de amido com o plastificante, levando à perda da organização natural. No difratograma do amido TPS predomina a cristalinidade tipo B, com o pico característico  $2\theta = 17,1^\circ$ , e tipo Vh em  $2\theta = 12,8^\circ$ ,  $19,7^\circ$  e  $22,1^\circ$ . Os resultados concordam com os perfis reportados por GIRONÈS *et al.*, 2012 e THIRÉ *et al.*, (2006). As mudanças nos padrões cristalinos do amido TPS são normalmente atribuídas à retrogradação da amilose ou às interações estabelecidas entre o amido e o glicerol. O complexo tipo V pode ser identificado como Va (anidro) e Vh (hidratado). O primeiro padrão está presente em materiais armazenados em ambiente com baixa umidade relativa.



**Figura 18-** Difratograma de Raios-X do amido de milho TPS.

O perfil de difração do PHB obtido neste trabalho (Fig.19) é similar ao reportado por OLIVEIRA, *et al.*, 2006 e THIRÉ *et al.*, (2006). Os picos apresentados no difratograma foram correlacionados aos seus planos cristalográficos de acordo com

ZHANG e THOMAS 2009. Os picos mais intensos localizados em  $2\theta = 13,4^\circ$  e  $16,7^\circ$  correspondem aos planos (020) e (110), respectivamente. Já os picos de baixa e meia intensidade em  $2\theta = 20,1^\circ$ ,  $21,5^\circ$ ,  $22,3^\circ$ ,  $25,4^\circ$  e  $27,1^\circ$  estão associados aos planos (021), (101), (111), (121), (040), respectivamente. A cristalinidade do PHB puro (pó) foi calculada segundo o método descrito no item 4.4.3., obtendo 71,8%.



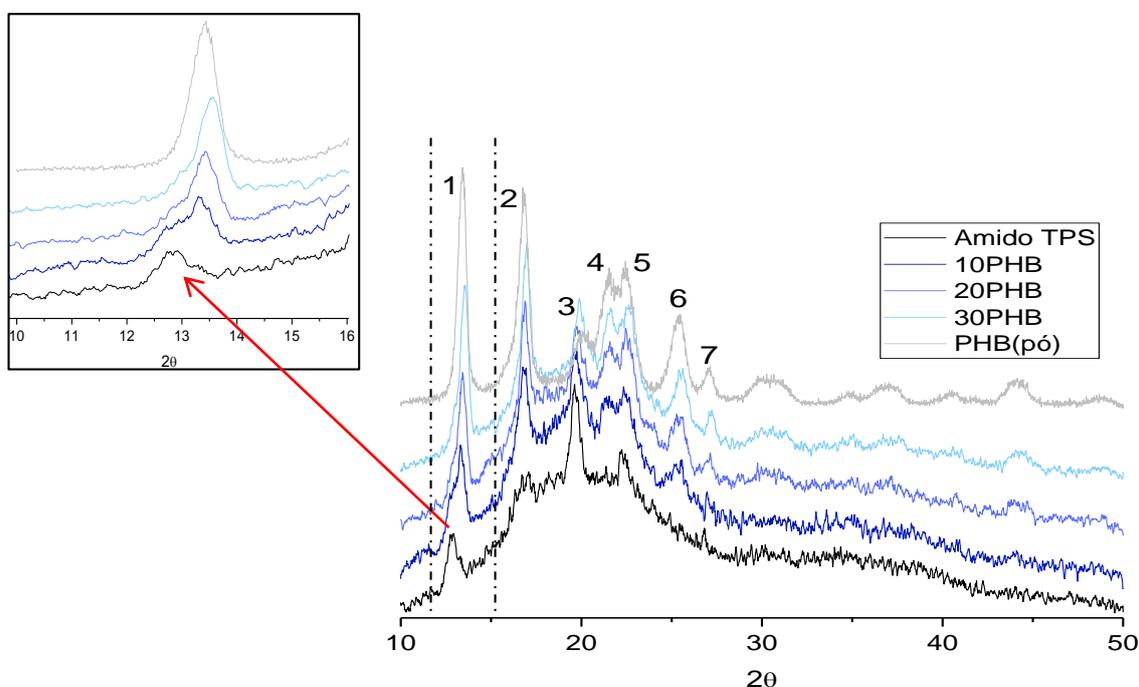
**Figura 19-** Difratograma de Raios-X do PHB (amostra em pó)

### 5.2.2. *Blendas TPS/PHB*

De acordo com a Fig. 20 observam-se no difratograma das blendas TPS/PHB 7 sinais ou picos. Um aumento de intensidade dos picos principais do PHB ( $13,5$  e  $16,7^\circ$ ) ocorre à medida que a quantidade de PHB nas blendas aumenta. Pode-se observar um leve deslocamento para a direita ( $0,7^\circ$ ) do pico principal do espectro (1) quando adicionado 30 % de PHB à blenda, detalhe na Fig. 23. O aumento da intensidade do pico  $2\theta = 17^\circ$  (110), pico 2, foi associado ao aumento das concentrações de PHB nas blendas. O pico a  $2\theta = 19,9^\circ$  (3) corresponde a contribuição do amido, e mantém-se quase inalterado com o aumento da adição de PHB. Os picos  $2\theta = 21,5^\circ$  e  $22,4^\circ$  (4 e 5) ficam mais bem definidos indicando um aumento de cristalinidade com a incorporação de PHB à blenda.

De um modo geral, o aumento do PHB nas formulações causou uma tendência nos difratogramas das blendas de assemelhar-se aos padrões do PHB com picos mais bem resolvidos e de maior intensidade. Além disso, foi promovido o aumento na cristalinidade observado na Tabela 2. O índice de cristalinidade para a adição de 10, 20

e 30 % de PHB foi aumentado em 27, 60 e 137 % em relação ao índice de cristalinidade do TPS. Em todos os cálculos a cristalinidade das blendas foi calculada de acordo com o método citado por OLIVEIRA, *et al.*, 2006. O cálculo das áreas cristalinas e amorfas foram feitas usando a ferramenta do programa *OriginPro 2016*.

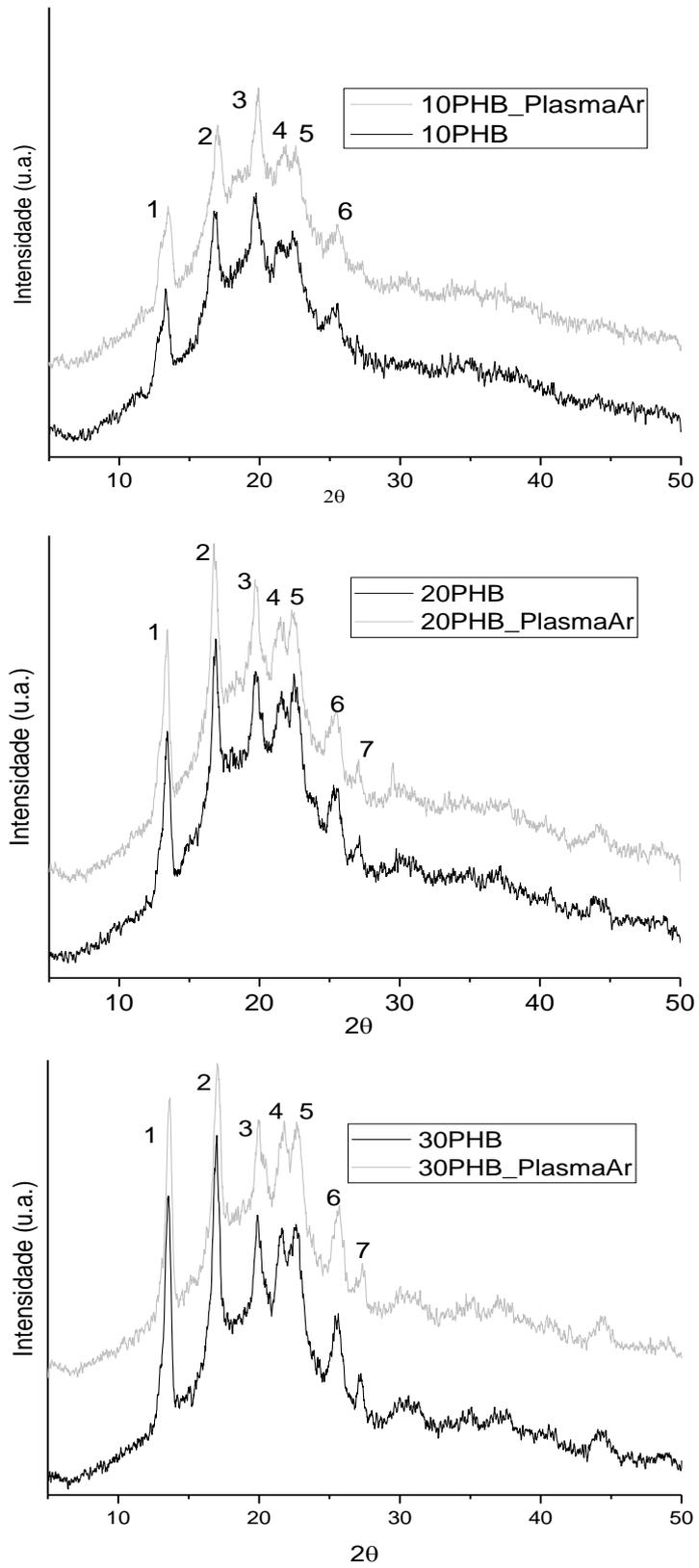


**Figura 20-** Difratoformas de raios-X para o amido TPS e as blendas amido/PHB variando o conteúdo de PHB.

**Tabela 2-** Grau de cristalinidade (%C) do amido TPS e das blendas TPS/PHB

Amostra	% Cristalinidade
Amido TPS	7,75
10PHB	9,86 (↑27%)
20PHB	12,42 (↑60%)
30PHB	18,41 (↑137%)
PHB (pó)	71,8

A Figura 21 apresenta os difratogramas de raios-X para as blendas amido/PHB com os diferentes conteúdos de PHB, e, de maneira comparativa apresenta-se o comportamento dos seus homônimos com o tratamento de plasma de Ar. As mostras foram acondicionadas a umidade relativa de  $50\% \pm 10$  de umidade relativa e  $23 \pm 3$  °C para todos os testes realizados.



**Figura 21-** Difratomogramas de raios-X para o amido TPS e as blendas amido/10PHB com e sem plasma

Esses resultados permitem observar que o aumento do PHB nas blendas promovem picos melhor definidos, e com maior intensidade, lembrando que quanto maior cristalinidade do material, mais intensos e estreitos serão os picos de difração de raios X. Por outro lado, o tratamento de plasma não ocasionou alterações significativas na percentagem de cristalinidade para as blendas TPS/PHB (Tabela 3). Portanto, calculou-se a relação entre as áreas sob os picos mais intensos  $2\theta = 13^\circ$  e  $17^\circ$  dos difratogramas das blendas. Essa relação  $I_{(020)}/I_{(110)}$  calculada para o PHB em pó e as blendas é mostrada na Tabela 4. Notou-se que o tratamento de plasma no PHB levou a um incremento na relação  $I_{(020)}/I_{(110)}$ , indicando que o plasma esta favorecendo a orientação do plano  $I_{(020)}$ .

**Tabela 3-** Grau de cristalinidade (%C) para as blendas TPS/PHB com e sem plasma de Ar

Amostra	%C (sem plasma)	%C (com Plasma de Ar)
<b>10PHB</b>	9,86	9,45
<b>20PHB</b>	12,42	15,06
<b>30PHB</b>	18,41	18,28

**Tabela 4-** Relação  $I(020)/I(110)$  nas blendas Amido/PHB

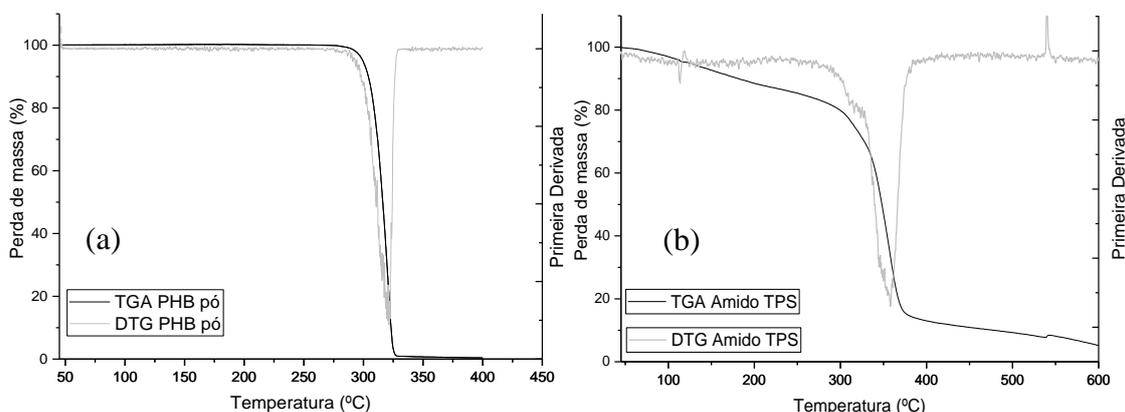
Amostra	$I(020)/I(110)$
<b>10PHB</b>	1,25
<b>10PHB_Plasma</b>	1,45
<b>20PHB</b>	1,19
<b>20PHB_Plasma</b>	1,55
<b>30PHB</b>	1,16
<b>30PHB_Plasma</b>	1,26

### 5.3 Análise Termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivativa (DTG)

#### 5.3.1 *Materiais de partida TPS e PHB*

O termograma do PHB (Fig. 22a) apresenta uma única temperatura de degradação 290°C visualizada como um único pico na curva de DTG, indicando que a máxima taxa de perda de massa foi alcançada em 320°C. No termograma do PHB, não foi identificado perda inicial de massa sugerindo ausência de água.

Na Figura 22b, o termograma do amido TPS apresenta três eventos térmicos. O primeiro sugere a perda de massa inicial correspondente à evaporação de voláteis: água na estrutura do amido e o plastificante usado glicerol. Nesse evento, a perda de massa de 15% foi alcançada entre as temperaturas de 45 e 249°C. O segundo processo é uma perda de massa mais intensa entre aproximadamente 299 - 372°C, na qual acontece a degradação dos polímeros. Finalmente, o último evento do termograma associado ao produto dos resíduos de carbono a 600 °C, onde ocorre uma perda de massa de 95%. O pico na DTG reportado também por THIRÉ *et al.*, 2006 e RAMÍREZ 2011 não é um pico único, devido às diferentes taxas de degradação da amilopectina e da amilose. Supõe-se que a amilose degrada primeiro devido a sua estrutura linear.

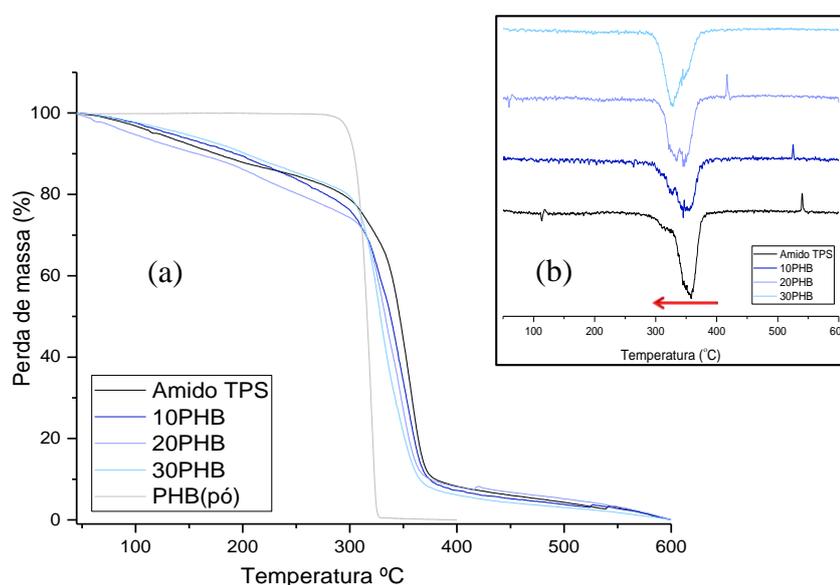


**Figura 22-** Curvas TGA e DTG para (a) PHB Puro (b) Amido de milho TPS

#### 5.3.2 *Blendas TPS/PHB*

A Figura 23 mostra as curvas de perda de massa em função da temperatura com taxa de aquecimento de 10°C/min para o amido TPS e suas blends com as diferentes

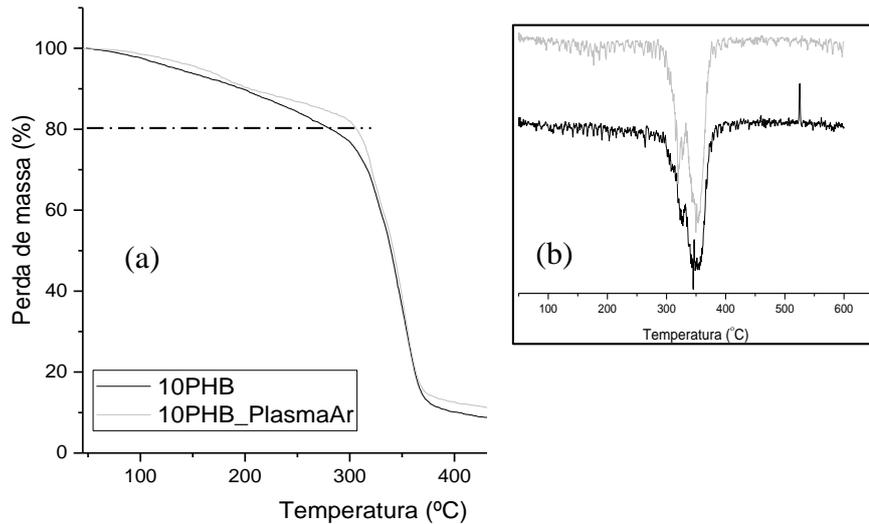
concentrações de %PHB p/p. Os perfis termogravimétricos das blendas TPS/PHB apresentaram os três estágios de forma similar que o Amido TPS. No começo da curva e com o aumento da temperatura observa-se a perda de massa gradual que ocorre pela liberação da água na estrutura do amido e do glicerol. As curvas não apresentaram uma mudança significativa no início da temperatura de degradação das blendas com a adição do PHB, pois todas as blendas estiveram próximas a 302°C. No entanto, a taxa de degradação acompanhou o aumento do PHB nas blendas. Como é observado na curva DTG (Fig. 23 b), o pico que indica a temperatura em que foi alcançada a máxima taxa de perda de massa é deslocado para temperaturas mais baixas indicando uma decomposição mais rápida.



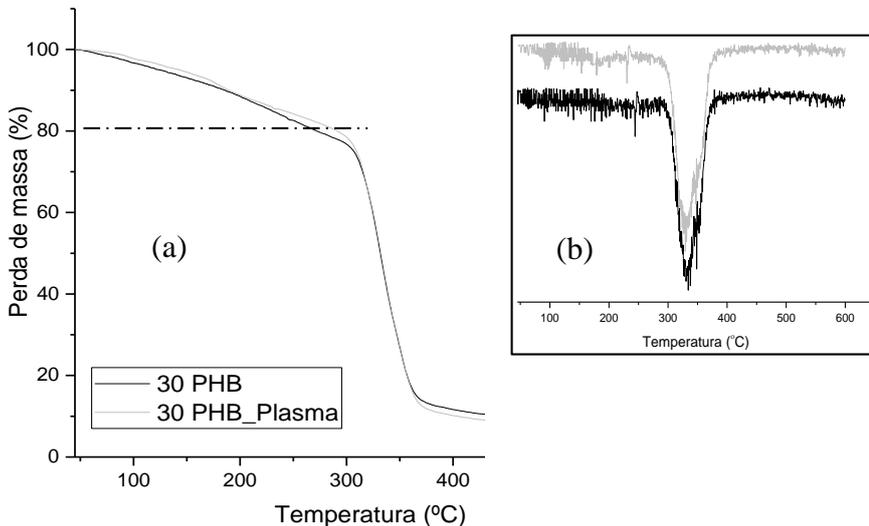
**Figura 23-** Curvas TGA e DTG para o amido TPS e as blendas amido/PHB variando o conteúdo de PHB

As Figuras 24 e 25 correspondem aos termogramas das blendas de amido TPS com 10 e 30 % p/p de PHB com e sem tratamento de plasma de Ar atmosférico, respetivamente. No primeiro evento notou-se uma perda de massa de 20 % (linhas tracejadas). Para a blenda de TPS com 10 % (p/p) PHB essa perda de massa ocorreu à temperatura de 281°C e para a mesma concentração de PHB tratado por plasma a perda se deu a 307 °C. De forma similar observou-se a perda de massa de 20 % nas temperaturas 265 e 292 °C, respetivamente na curva TG da blenda com 30 %PHB sem e com tratamento de plasma. Esses deslocamentos observados nos termogramas indicam um aumento na estabilidade térmica promovido pelo tratamento de plasma.

As curvas TG foram sobrepostas, apreciadas na mesma região de pirolises (a qual ocorre no segundo evento), tanto para as blendas de TPS com 10 % PHB com e sem plasma quanto para as blendas TPS com 30 % PHB, com e sem plasma. As curvas DTG Fig. 24 b e 25b corresponde a sobre posição das curvas das blendas antes e após o tratamento de plasma. Verificou-se que o tratamento de plasma não influencia significativamente na temperatura de decomposição máxima das blendas.



**Figura 24-** Curvas TGA e DTG para as blendas de TPS/ 10 PHB com e sem plasma.

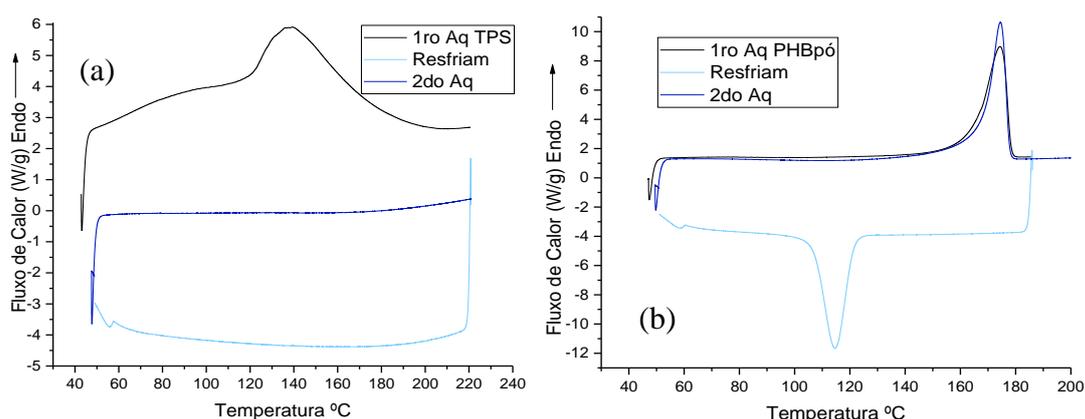


**Figura 25-** Curvas TGA e DTG para as blendas de TPS/ 30 PHB com e sem plasma.

## 5.4 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

### 5.4.1 *Materiais de partida TPS e PHB*

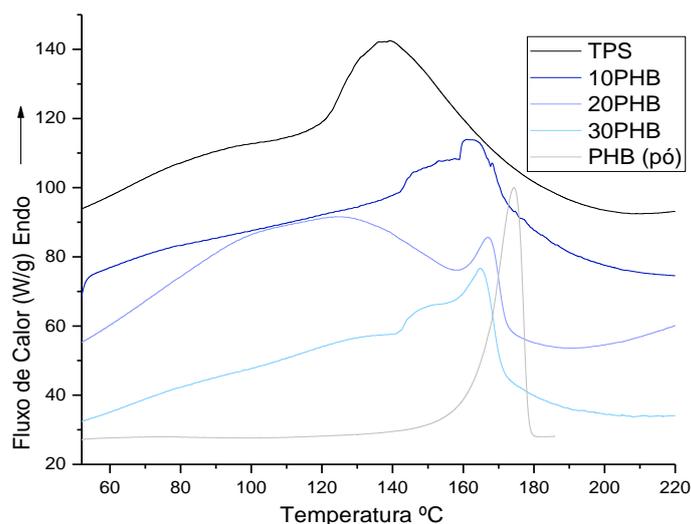
A Figura 26a ilustra a curva de DSC para a amostra TPS plastificada com 35 % de glicerol. Com a ausência da endoterma de fusão no segundo aquecimento do DSC é evidente que não ocorreu recristalização substancial do amido. A curva do primeiro aquecimento apresentou um pico endotérmico entre 106 – 180 °C. Este evento está relacionado com a saída de água e do glicerol. Essas observações são justificadas nos resultados de TGA. Por outro lado, para o PHB (Fig. 26b), a curva tanto do primeiro quanto do segundo aquecimento apresentam o pico fusão de fusão cristalina ( $T_f$ ) entre 167 - 179 °C é possível observar no segundo aquecimento o pico de fusão maior, devido à cristalização alcançada pela boa cinética no resfriamento.



**Figura 26-** Curva DSC para (a) Amido TPS com 35% de glicerol e (b) PHB pó

### 5.4.2 *Blendas TPS/PHB*

Pelas medidas de DSC foram observados para as blendas de amidoTPS/PHB (Fig. 27) que o primeiro evento endotérmico está relacionado aos voláteis água e plastificante. O segundo evento foi relacionado com a fusão dos polímeros amido e PHB. Apresentam-se as características térmicas na tabela 5 para o primeiro aquecimento. Observou-se um deslocamento para valores maiores nas temperaturas de fusão ( $T_f$ ) com o aumento do PHB nas blendas se aproximando à  $T_f$  do PHB. Além disso, nas blendas, esse pico de fusão se apresentou multifásico devido às contribuições dos dois polímeros.



**Figura 27-** Curvas DSC para o amido TPS, PHB e blendas TPS/PHB no primeiro aquecimento.

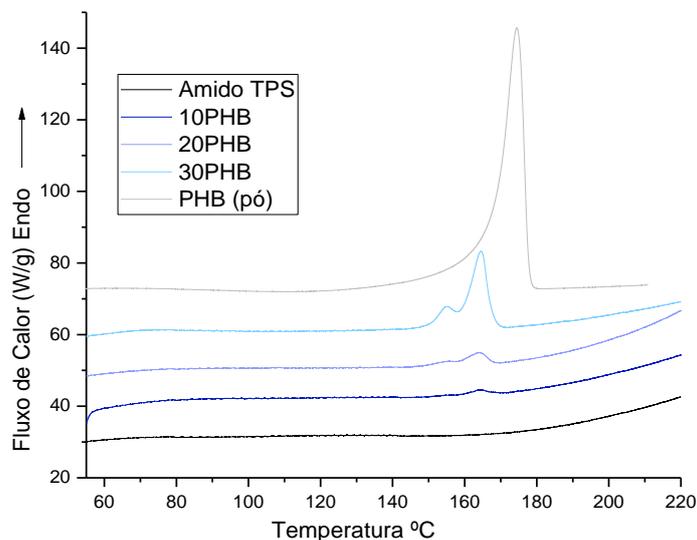
**Tabela 5-** Características térmicas para as blendas TPS/PHB no primeiro aquecimento

Amostra	Onset (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	ΔH <sub>f</sub> (J/g)
<b>Amido TPS</b>	119.59	139.35	75.51
<b>10PHB</b>	156.78	163.3	41.07
<b>20PHB</b>	159.62	167.41	9.13
<b>30PHB</b>	153.51	165.05	38.94
<b>PHB pó</b>	167.75	174.47	85.67

O amido é constituído por estruturas de amilose e amilopectina. Estas estruturas são originalmente formadas a partir da unidade D-glucose com grupos hidroxila (-OH) que são dirigidos para fora do anel. Quando o amido e o PHB são misturados em conjunto, a presença de grupos hidroxila (-OH) tendem a formar forte ligação de hidrogênio entre as moléculas e subsequentemente levar a uma estabilidade sinérgica e a uma melhor integridade do sistema. As interações entre o amido e o PHB são evidenciadas pelo DSC ao observar o deslocamento do pico de fusão das blendas em relação aos dos materiais de partida.

A Figura 28 ilustra o DSC (segundo aquecimento) das blendas TPS/PHB. A adição do PHB nas blendas levou a um incremento do pico de fusão envolvendo uma maior quantidade de calor no processo (ΔH<sub>f</sub>) como se observa na Tabela 6. Além do incremento do pico de fusão com a adição do PHB, foi observado o deslocamento do

*onset* para temperaturas menores e aparição de um segundo pico que pode ser atribuído à cristalização induzida pelas interações dos dois polímeros promovidas pelo processamento.



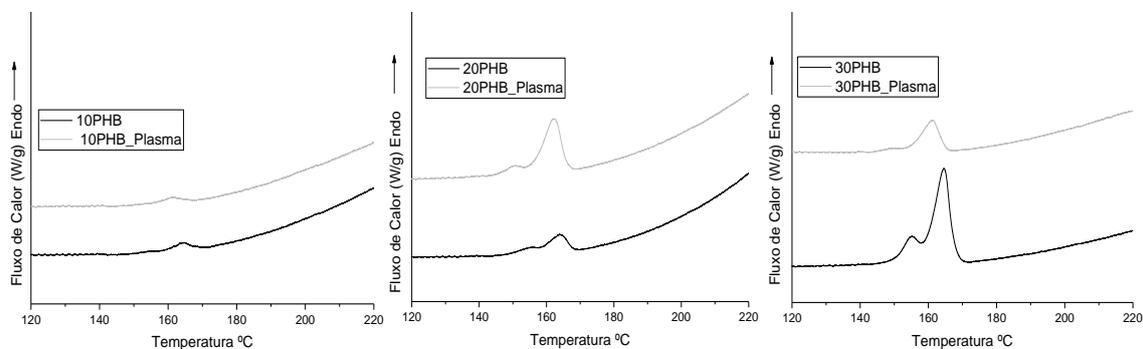
**Figura 28-**Curvas DSC para o amido TPS, PHB e blendas TPS/PHB no segundo aquecimento.

**Tabela 6-** Características térmicas para as blendas TPS/PHB no segundo aquecimento.

Amostra	Onset (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	ΔH <sub>f</sub> (J/g)
<b>10PHB</b>	162,06	164,68	0,27
<b>20PHB</b>	160,26	163,95	0,93
<b>30PHB</b>	159,2	164,55	8,78
<b>PHB pó</b>	167,65	174,47	85,67

Foram realizadas análises calorimétricas para as blendas de TPS/PHB tratado por plasma de ar apresentadas na Fig. 29, apresentando o mesmo comportamento do que as blendas não tratadas. A adição de PHB levou ao aparecimento e crescimento do pico de fusão endotérmica multifásico no segundo aquecimento. No entanto, esse crescimento e entalpia de fusão envolvida não foi proporcional com o aumento do PHB como foi para o caso das blendas não tratadas, é dizer, o pico de fusão endotérmica para a adição de 30% de PHB foi menor do que para a adição de 20% de PHB. Esse fato pode ser atribuído à toma da amostra para o teste, pois a aparição dos aglomerados de PHB apresentados no MEV pode ter levado a uma alteração e interferência nos resultados.

Na Tabela 7 são apresentadas as características térmicas das blendas com e sem plasma para os segundo aquecimento, observa-se o deslocamento do onset em todos os casos das blendas tratadas por plasma.



**Figura 29-** Curvas DSC para o amido TPS e as blendas de amido com 10 % PHB com e sem tratamento de plasma no segundo aquecimento.

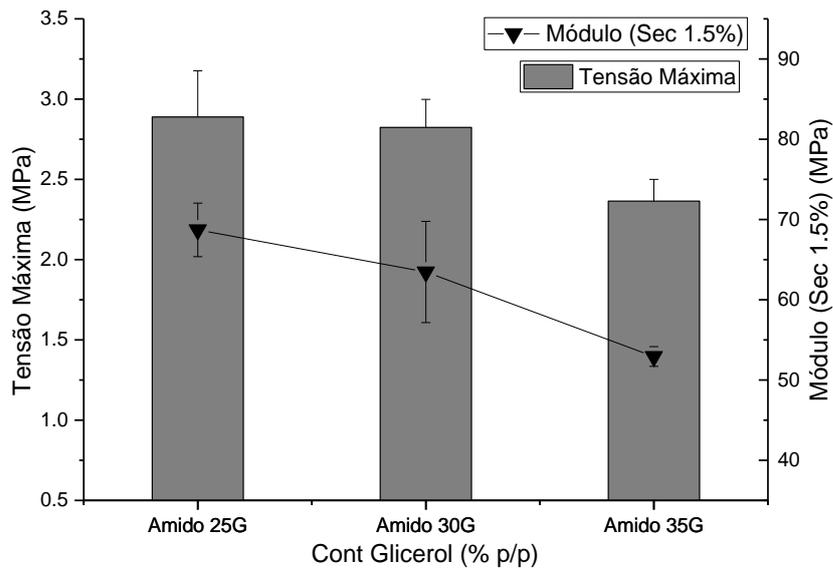
**Tabela 5-** Características térmicas para as blendas Amido/PHB sem e com tratamento por plasma de Ar no segundo aquecimento

Amostra	Onset (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	ΔH <sub>f</sub> (J/g)
<b>10PHB</b>	162,06	164,68	0,27
<b>10PHB_Plasma</b>	157,52	161,3	0,122
<b>20PHB</b>	160,26	163,95	0,93
<b>20PHB_Plasma</b>	156,64	162,1	3,43
<b>30PHB</b>	159,2	164,55	8,78
<b>30PHB_Plasma</b>	155,78	161,28	1,78

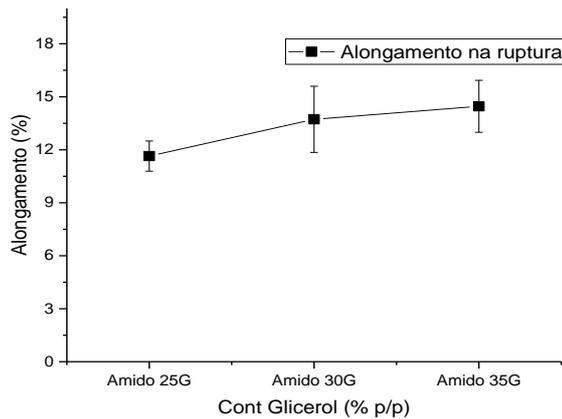
## 5.5 Ensaio de tração

Neste trabalho foram determinadas as características mecânicas de tensão máxima ( $\sigma$ ), deformação máxima ( $\epsilon$ ) e módulo elástico secante calculado em 1,5% da deformação, tanto para o amido termoplástico quanto para as blendas. As amostras foram mantidas em ambiente controlado de temperatura e umidade ( $23\pm 2$ )°C e ( $50\pm 10$ ) % U.R. antes do ensaio. Os resultados do ensaio de tração foram obtidos a partir da média de cinco corpos de provas (CPs) e seus respectivos desvios padrões. Os resultados da tensão máxima estão representados em diagrama de barras e do módulo elástico encontram-se no eixo da abcissa em MPa.

A Figura 30 mostra o efeito da variação na concentração do glicerol nas propriedades mecânicas do amido termoplástico. Uma diminuição na quantidade glicerol de 35 a 25 % gerou um aumento na tensão máxima de 2,3 para 2,9 MPa e no caso do módulo elástico o aumento foi de 53 para 69 MPa. Pelo contrario, o alongamento na ruptura foi reduzido 15 para 12 % com diminuição do glicerol como é apresentado na Fig. 31, obtendo um material baseado em TPS mais rígido e forte. Esse comportamento demonstra que as propriedades do TPS são influenciadas pela adição de glicerol que em maiores concentrações acentua o afastamento das cadeias de amido dando-lhes maior mobilidade. Essa mobilidade é causada pela troca das ligações de hidrogênio entre as macromoléculas do amido e o glicerol promovendo assim alterações conformacionais. Desta forma, é obtido um aumento na deformação com maior elasticidade, além de ter uma tendência no decaimento das duas propriedades - tensão máxima e módulo elástico. Os resultados obtidos no presente estudo concordam com os publicados por GIRONÈS *et al.*, 2012.



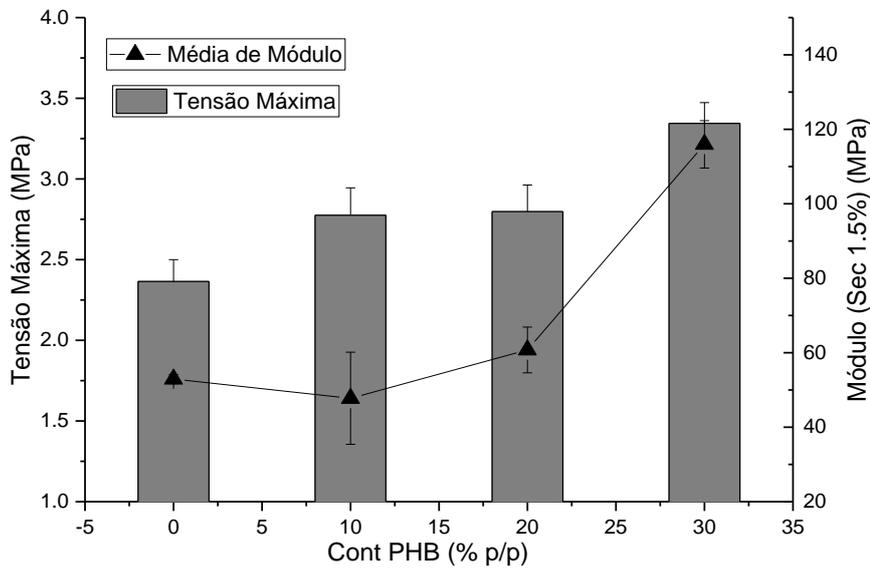
**Figura 30-** Resistência à tração e Módulo elástico do amido de milho TPS com diferentes concentrações de glicerol



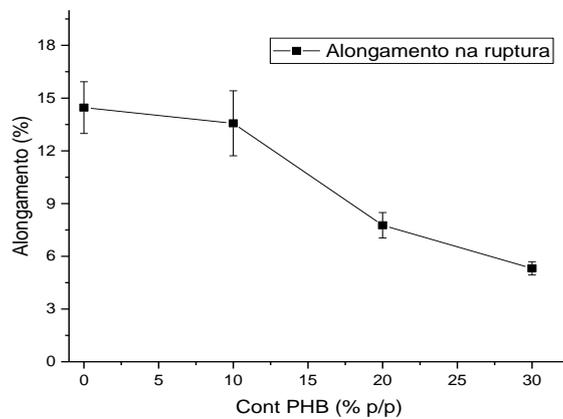
**Figura 31-** Alongamento na ruptura do amido de milho TPS com diferentes concentrações de glicerol.

O comportamento mecânico das blendas variando a concentração de PHB sem tratamento de plasma é apresentado na Figura 32. A adição de PHB nas blendas aumentou tanto resistência à tração quanto ao módulo elástico. Isto pode ser atribuído principalmente à boa interação conseguida pelo processamento de moldagem por compressão térmica a qual promoveu a formação retardada de rachaduras e microfissuras levando a uma melhor adesão entre a carga e a matriz. Essa boa adesão mostrada nas micrografias de MEV foi ratificada com as propriedades mecânicas das blendas as quais aprimoraram pela adição do PHB como carga. Considerando que o módulo do PHB puro é maior do que o TPS dependendo da quantidade do plastificante

e perda de partes cristalinas esperava-se que a adição do PHB ao TPS aumentasse o módulo de elasticidade dos sistemas. No entanto, pesquisas usando estes dois polímeros têm sido reportadas como imiscíveis com adesão fraca entre o amido e PHB (VISAKH e LONG 2016, REIS *et al.*, 2008, e YU, *et al.*, 2006). Além disso, esses grânulos de PHB podem aumentar o módulo de tração como cargas sólidas. Isto é devido à natureza frágil de PHB e amido. A Figura 32 exibe os resultados do alongamento na ruptura com a adição de PHB. No caso da adição de 30 % de PHB o alongamento diminui para 5,8 %, sendo o alongamento para o TPS de 14,5 %. É possível concluir que a adição do PHB à matriz de TPS levou ao enrijecimento da blenda.



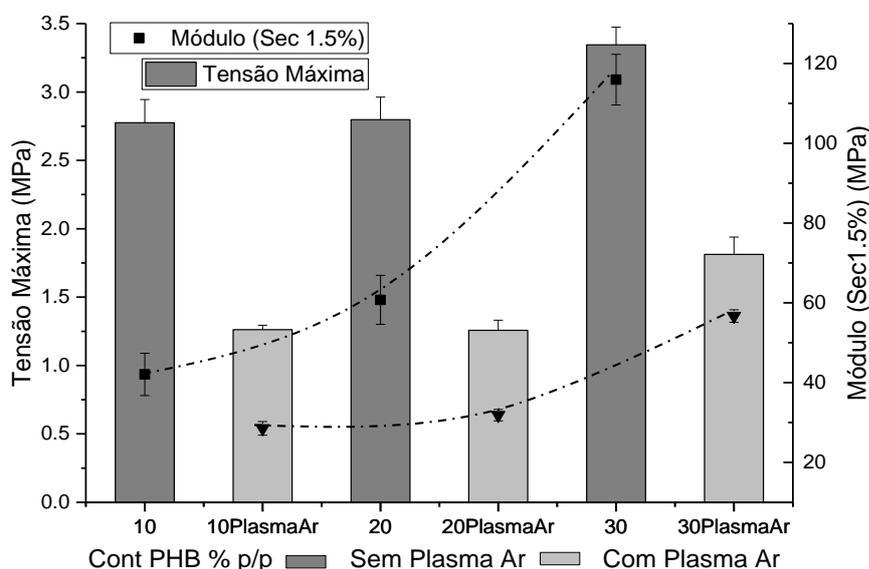
**Figura 32-** Resistência à tração e Módulo elástico das blendas de amido TPS com diferentes concentrações de PHB



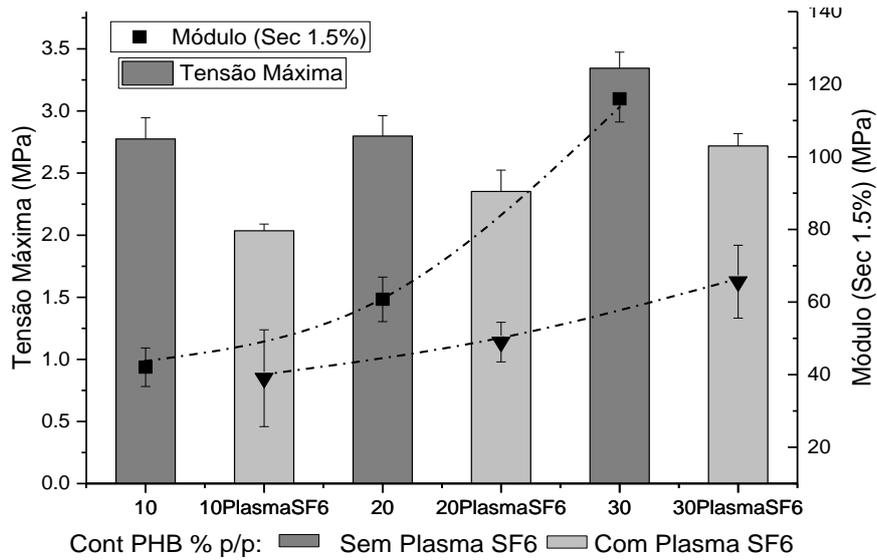
**Figura 33-** Alongamento na ruptura das blendas de amido TPS com diferentes concentrações de PHB

Finalmente, nas Figuras 33 e 34 são relacionadas às propriedades mecânicas das amostras de amido com adição de PHB sem tratamento (cor azul) e as amostras de amido contendo o PHB tratado por plasma (cor verde). As blendas com PHB tratado por plasma usando tanto ar atmosférico quanto SF<sub>6</sub> apresentaram menor resistência à tração devido à separação das fases. Embora tanto a tensão máxima quanto o módulo elástico diminuíssem com o tratamento de plasma, aprecia-se a tendência em ambas às condições no aumento das propriedades entre si. Entretanto, estes resultados mecânicos diminuíssem quando comparadas com as blendas elaboradas a partir do PHB sem tratamento.

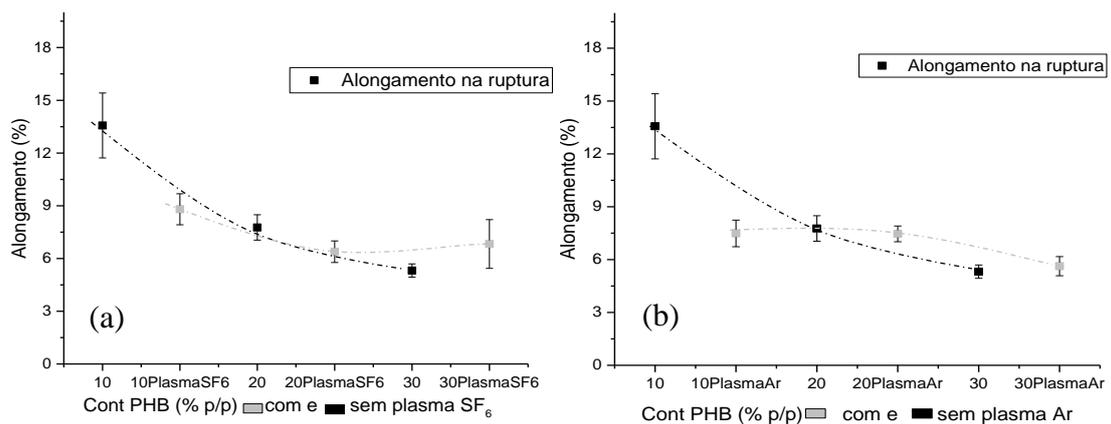
A tendência do alongamento na ruptura foi de certa forma semelhante para as mesmas condições de plasma como se observa na Fig. 35. Os valores de alongamento na ruptura para as blendas com PHB tratado por plasma de Ar na (Fig. 35b) foi de aproximadamente 6,9 % e para as blendas com PHB tratado por plasma usando SF<sub>6</sub> na (Fig. 35a) foi aproximadamente 7,3%. Aqui nas duas condições a razão do declínio quando comparados às blendas com PHB sem tratamento pode ser devido à geração de aglomerados observados nas micrografias de MEV que promove a separação de fases e atua como locais de defeito reduzindo o alongamento à ruptura.



**Figura 34-** Resistência à tração e Módulo elástico das blendas de amido TPS com diferentes concentrações de PHB (com sem tratamento de plasma de Ar)



**Figura 35-** Resistência à tração e Módulo elástico das blendas de amido TPS com diferentes concentrações de PHB (com sem tratamento de plasma de SF6)

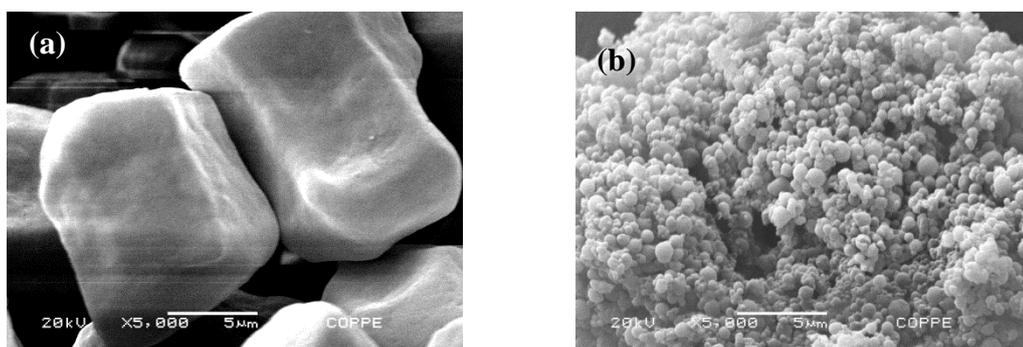


**Figura 36-** Alongamento na ruptura do amido TPS com diferentes concentrações de PHB com sem tratamento de plasma de SF<sub>6</sub> (a) e Ar (b).

## 5.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

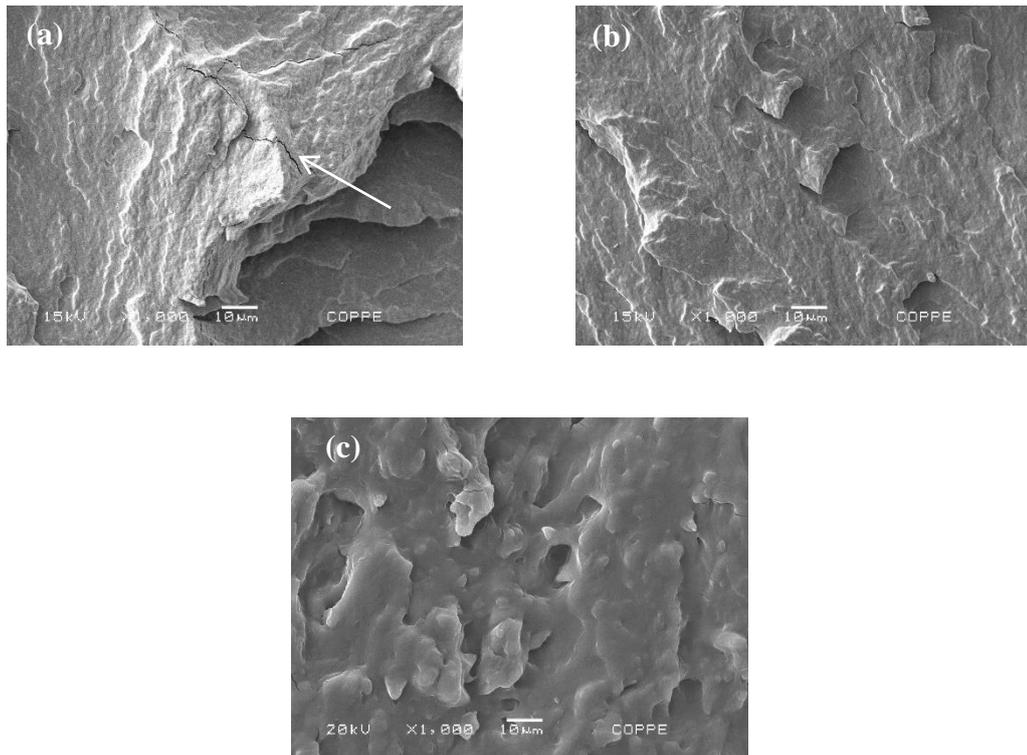
### 5.6.1 *Materiais de partida TPS e PHB*

As características dos grânulos de amido como a forma (redondo, oval, poliédrico), o tamanho de partícula, assim como diferentes aspectos de qualidade, composição e cristalinidade dependem da fonte botânica que biossintetiza e estoca os grânulos de amido (VANDEPUTTE & DELCOUR, 2004). O amido de milho indicado na Fig. 37 (a) apresenta forma poliédrica com superfície plana e com algumas estrias e de tamanhos diferentes (~ 5 a 20  $\mu\text{m}$ ). Em contrapartida, a morfologia dos grânulos de PHB apresentada na Fig. 37 (b) exibe grânulos mais arredondados e com tamanhos menores da ordem de 1  $\mu\text{m}$ .



**Figura 37-** Micrografias dos grânulos de amido de milho (a) e de PHB (b).

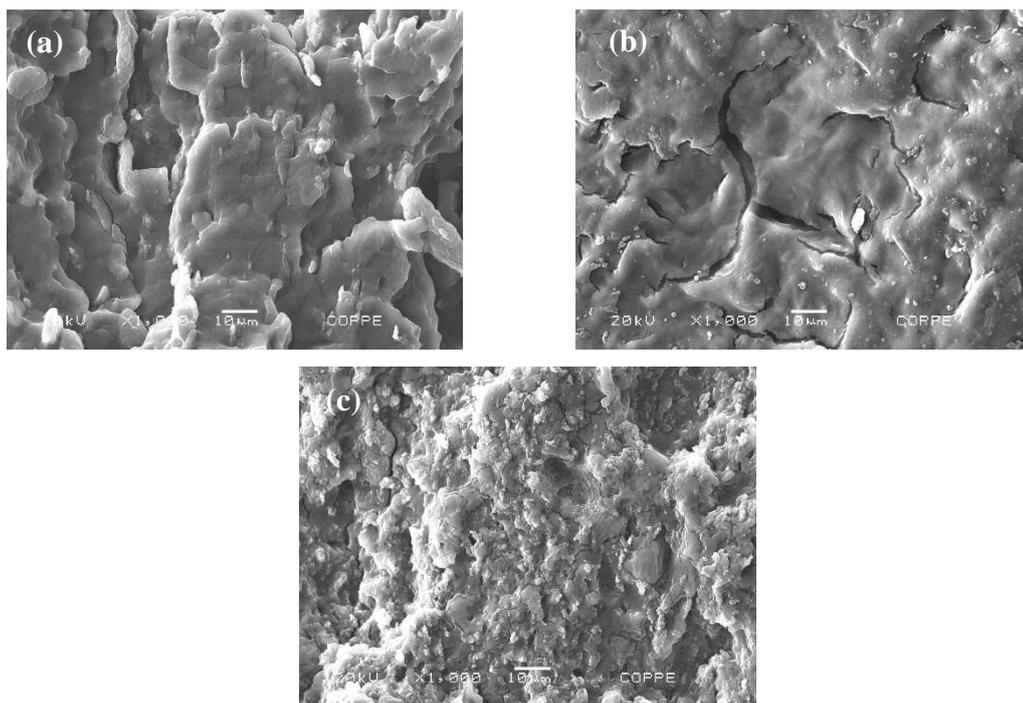
As Figuras 37 (a), (b) e (c) ilustram as superfícies de fratura do ensaio de tração para os corpos de prova elaborados com amido de milho plastificado usando 25, 30 e 35 % (p/p) de glicerol, respectivamente. Observa-se nelas que com o aumento do plastificante as deformações plásticas ocorridas durante a fratura aumentaram. Para a amostra com 25% (p/p) foram detectadas fissuras na superfície, contrariamente ao amido plastificado com 35 % (p/p) que exibiu um comportamento mais dúctil e uma superfície mais homogênea. Estas imagens indicaram que o processamento no misturador foi capaz de promover o rompimento dos grânulos de amido apresentado na Fig. 36 (a) dando origem a uma matriz termoplástica.



**Figura 38-** Micrografias das superfícies de fratura após o ensaio de tração do amido TPS variando-se as concentrações de glicerol: (a) 25 %, (b) 30 % e (c) 35 % (p/p).

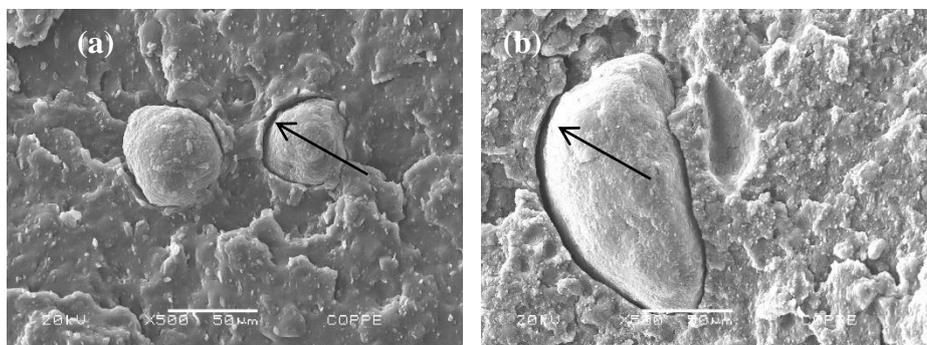
### 5.6.2 *Blendas TPS/PHB*

A análise das morfologias é fundamental para compreender o comportamento do sistema de blendas poliméricas, pois a estrutura está relacionada geralmente com outras propriedades. A Fig. 38 (a), (b) e (c) apresenta as micrografias da superfície das fraturas no ensaio de tração para as diferentes blendas de TPS com 35 % de glicerol e variando o PHB em 10, 20 e 30 %. As blendas apresentaram morfologia bimodal dos grãos equiaxiais e alongados do PHB dispersos na matriz de amido. Na Figura 38 (a), em amostras produzidas com 10 % de PHB, observa-se que o PHB se apresenta bem disperso na superfície de fratura da blenda a qual exibe deformações plásticas. Por outro lado, para a maior concentração de PHB (30 %) a fratura exibe menos deformações plásticas com a presença de algumas rachaduras.



**Figura 39-** Micrografias das superfícies de fratura das blendas amido TPS/PHB variando-se a quantidade de PHB: (a) 10 % (p/p), (b) 20 % (p/p) e (c) 30 % (p/p).

A morfologia das blendas Amido/PHB com 10 e 30 % de PHB tratado por plasma apresentadas na Fig. 39 (a) e (c) revelaram, além dos grânulos de PHB dispersos, aglomerados que podem ter promovido deficiência na adesão com a matriz de amido como ressaltado com setas nas figuras. Isto pode ser devido ao aquecimento durante o tratamento de plasma que, mesmo sem levar à degradação do PHB, pode promover a união de grânulos e gerar os aglomerados. Esses aglomerados representam concentradores de esforço que levam a obter uma superfície com menos deformações plásticas induzindo a ruptura da amostra sem alongamento, caracterizando um material mais frágil.



**Figura 40-** Micrografias das superfícies de fratura das blendas amido TPS/PHB tratado com plasma de ar variando-se a quantidade de PHB: (a) 10 % (p/p), (b) 30 % (p/p).

## 6 Conclusões

Blendas de amido plastificado com glicerol (TPS) e com adição de polihidroxibutirado (PHB) foram produzidas com sucesso em câmara de mistura e moldagem por compressão.

No estudo da quantidade do plastificante para a elaboração do amido TPS empregando a técnica de moldagem por compressão, o melhor resultado em relação às propriedades mecânicas do TPS foi obtido pela redução da quantidade do plastificante a 20% (p/p).

Os resultados de DRX mostraram a desestruturação dos grânulos e a alteração da estrutura cristalina inicial do amido de milho. A cristalinidade dos grânulos mudou do tipo A para o tipo B e tipo V durante o processamento.

Além disso, blendas de amido com PHB foram elaboradas com adições de 10, 20 e 30 % (p/p) de PHB.

Por DRX, observou-se que a adição de 10, 20 e 30 % (p/p) de PHB nas blendas de matriz amido levou ao aumento na cristalinidade de 27, 60 e 138% em relação com a cristalinidade do TPS.

Os espectros de FTIR indicaram bandas de absorção específicas que foram alteradas pela adição de PHB nas blendas principalmente as relacionadas às ligações OH, às características do PHB C=O, C-O, e à conformação helicoidal da cadeia.

As propriedades térmicas mostraram que a taxa de decomposição aumentou em função da adição do PHB. No entanto, a temperatura de decomposição permaneceu constante.

As blendas de amido/PHB apresentaram propriedades mecânicas aprimoradas em relação ao amido TPS. A resistência à tração e o módulo de elasticidade das blendas mostraram tendência de aumentar, enquanto o alongamento à ruptura de se reduzir com o acréscimo da concentração do PHB. No caso de 30 % (p/p) PHB o alongamento na ruptura reduziu em 50% em relação ao TPS.

Blendas foram preparadas também com PHB tratados por plasma de ar atmosférico e de SF<sub>6</sub>. Análises de FTIR não mostraram mudanças significativas apreciáveis nos espectros quando comparados com as blendas com PHB sem tratamento.

Os estudos térmicos das blendas com PHB tratados pelos diferentes tratamentos de plasma exibiram no primeiro evento do TGA uma estabilidade maior do que as blendas com PHB sem tratamento.

O teste de DRX das blendas com PHB tratado evidenciou a influência do plasma no aumento da relação dos planos característicos do PHB  $I_{(020)}/I_{(110)}$ .

Os tratamentos de plasma realizados no PHB em pó usado para elaboração das blendas apresentaram valores menores nas propriedades mecânicas em relação às blendas com PHB não tratado. No entanto, foi visível a tendência de aumento da resistência à tração e do módulo de elasticidade como nas blendas elaboradas com PHB não tratado. O alongamento à ruptura se manteve constante com a concentração de PHB.

As micrografias para as blendas com PHB não tratado mostraram uma distribuição homogênea do PHB na matriz termoplástica. Entretanto, as micrografias de MEV da superfície de fratura das blendas com PHB tratado por plasma evidenciaram também a formação de aglomerados de PHB com fracas interações interfaciais com a matriz e microfissuras que levaram a um decréscimo nas propriedades mecânicas das blendas.

Portanto, mesmo havendo dificuldades reportadas na literatura para realização da mistura do amido e o PHB (VISAKH e LONG 2016, REIS *et al.*, 2008, e YU, *et al.*, 2006) foi possível obter um resultado eficiente na utilização dos dois materiais biodegradáveis na fabricação de blendas, deixando-as com distribuição homogênea. As propriedades mecânicas aprimoradas das blendas de matriz amido e reforçadas com PHB foram devidas principalmente nas alterações dos espectros de FTIR e da cristalinidade do DRX acarretadas pelo processamento. Desta forma, o trabalho proporcionou uma elaboração de um material polimérico com exigências ambientais.

## **7 Sugestões para trabalhos futuros**

- Desenvolver diferentes metodologias no tratamento de plasma/desenho do reator que evite os aglomerados de PHB e, portanto, nas blendas de amido/PHB.
- Acompanhar a cristalinidade avaliando as amostras durante o tempo de envelhecimento.
- Utilizar concentrações de PHB maiores a 30% para avaliar os resultados obtidos.
- Realizar testes de Análise termo-dinâmico-mecânica (DMA)
- Realizar testes de absorção de água e ângulo de contato.
- Estudar as características de biodegradação das blendas de Amido/PHB

## 8 Referências bibliográficas

AVELLA, M., MARTUSCELLI, E., RAIMO, M., 2000. “Properties of blends and composites based on poly(3-hydroxy)butyrate (PHB) and poly(3-hydroxybutyrate-hydroxyvalerate) (PHBV) copolymers”. *Journal of Materials Science* v. 35 pp. 523–545.

BAILLIE, C., 2004. *Green composites Polymer composites and the environment*. Cambridge England, Woodhead Publishing Limited.

CORDEIRO, R., 2016, *Plasma Treatment of Natural Fibers to Improve Fiber-Matrix Compatibility*. Tese de D.Sc., Federal University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brazil.

DE PAOLI, M. A., 2008. *Degradação e estabilização de Polímeros*. 2ª ed., versão on-line disponível em: <http://bookzz.org/book/2378857/ac8e6d> Acesso em 30 mai. 2016.

ELFSTRAND, L., FRIGARD, T., *et al.*, 2004 “Recrystallisation behaviour of native and processed waxy maize starch in relation to the molecular characteristics” *Carbohydrate Polymers*. v. 57, pp. 389–400.

EL-HADI, A., SCHNABEL, R., *et al.*, 2002. “Correlation between degree of crystallinity, morphology, glass temperature, mechanical properties and biodegradation of poly (3-hydroxyalkanoate) PHAs and their blends”. *Polymer Testing* v. 2, pp. 665–674.

FARIA, A. U., FRANCHETTI, S. M. M., 2010. “Biodegradação de Filmes de Polipropileno (PP), Poli(3-hidroxibutirato) (PHB) e Blenda de PP/PHB por Microrganismos das Águas do Rio Atibaia”. *Polímeros*, v. 20, n 2, pp. 141-147.

GIRONÈS J., LÓPES J.P., *et al.*, 2012. “Natural fiber-reinforced thermoplastic starch composites obtained by melt processing”. *Composites Science and Technology* v. 72, pp. 858–863

GOLDSTON, R.J, RUTHERFORD, P. H., 1995. *Introduction to Plasma Physics*, 1 ed., Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia.

HASIRCI, V., TEZCANER, A.; HASIRCI, N. 2003. "Oxygen Plasma Modification of Poly (3hydroxybutyrate-co- 3-hydroxyvalerate) Film Surfaces for Tissue Engineering. Journal of Applied". *Polymer Science*, v. 87, pp. 1285–1289.

HE, Y., ZHU, B., INOUE, Y., 2004. "Hydrogen bonds in polymer blends". *Prog Polym Sci*. v. 29, pp. 1021–51.

IMRE, B., PUKÁNSZKY, B., 2013. "Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends". *Polymer Journal*, v. 49, pp. 1215–1233.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. Plastics Determination of tensile properties. ISO 527-2:2012, Second edition.

KASÁLKOVÁ, S., SLEPICKA, P., *et al.*, 2014. "Surface changes of biopolymers PHB and PLLA induced by Ar<sup>+</sup> plasma treatment and wet etching". *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* v.332, pp. 63–67.

LI H., HUNEAULT M.A., 2011. "Comparison of Sorbitol and Glycerol as Plasticizers for Thermoplastic Starch in TPS/PLA Blends". *Journal of Applied Polymer Science*, v.119, pp. 2439–2448

LIEBERMAN M. A., 2003. *A Mini-Course on the Principles of Plasma Discharges*.

MOHANTY A.K., MISRA, M., DRZAL, L. T., 2005. "Natural fibers, Biopolymers, and biocomposites". Taylor & Francis Group, USA.

OLIVEIRA, L. M., ARAÚJO E. S., GUEDES S. M. L., 2006. "Gamma irradiation effects on poly(hydroxybutyrate)". *Polymer Degradation and Stability* v. 91, pp. 2157-2162. Brazil.

RAMÍREZ M. G., 2011 Desenvolvimento de Biocompósitos de amido termoplástico reforçados por fibra de coco Verde. Tese de D.Sc., Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Brasil

REIS, K.C., PEREIRAA, J., *et al.*, 2008. “Characterization of polyhydroxybutyrate-hydroxyvalerate (PHB-HV)/maize starch blend films”. *Journal of Food Engineering* v. 89. pp. 361–369. Brazil.

SANTOS, A. E., 2011, Estudo De Filmes Biodegradáveis De Amido De Milho Modificados Por Plasma De Sf6, Hmdso E Acetileno. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SOUZA, C. R., ANDRADE, C.T., 2000. “Investigação dos Processos de Gelatinização e Extrusão de Amido de Milho”. *Polímeros -Ciência e Tecnologia*, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, v. 10, n 1, pp. 24-30

STURROCK, P. A. 1994. *Plasma Physics*. 1 ed. Published by the Press Syndicate of the University of Cambridge.

TAN, I., WEE, C.C., *et al.*, 2004. “Investigation of the starch gelatinisation phenomena in water–glycerol systems: application of modulated temperature differential scanning calorimetry”. *Carbohydrate Polymers*, v. 58 pp. 191–204

THIRÉ, R.M.S.M., SIMÃO, R.A., ANDRADE, C.T., 2003, “High Resolution Imaging of the Microstructure of Maize Starch Films”, *Carbohyd. Polym.* v.54, pp. 149-158.

THIRÉ, R. M. S. M., RIBEIRO, T. A. A., ANDRADE, C. T. 2006. “Effect of Starch Addition on Compression-Molded Poly(3hydroxybutyrate)/Starch Blends”. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 100, pp. 4338–4347.

URTUVIA, V., VILLEGAS, P., *et al.*, 2014. “Bacterial production of the biodegradable plastics polyhydroxyalkanoates”. *International Journal of Biological Macromolecules* v. 70, pp. 208–213.

VANDEPUTTE, G.E.; DELCOUR, J.A. 2004 “From sucrose to starch granule to starch physical behavior: a focus on rice starch”. *Carbohydrate Polymers*, v.58, pp. 245-266.

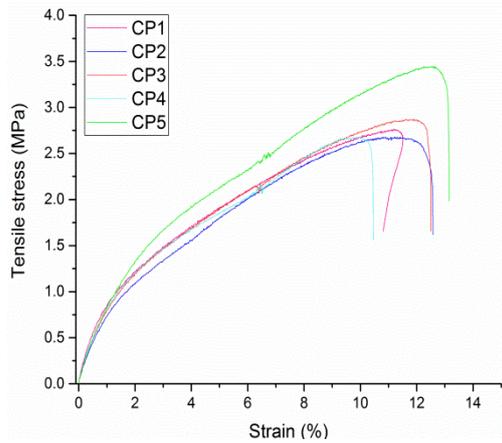
VILASECA, F., MENDEZ, J. A., *et al.*, 2007. “Composite materials derived from biodegradable starch polymer and jute strands”. *Process Biochem.* 42, pp. 329-334  
Espanha.

VISAKH, P. M., LONG, Y. 2016. RSC Green Chemistry: Starch-based Blends, Composites and Nanocomposites. Cambridge CB4 0WF, UK. The Royal Society of Chemistry.

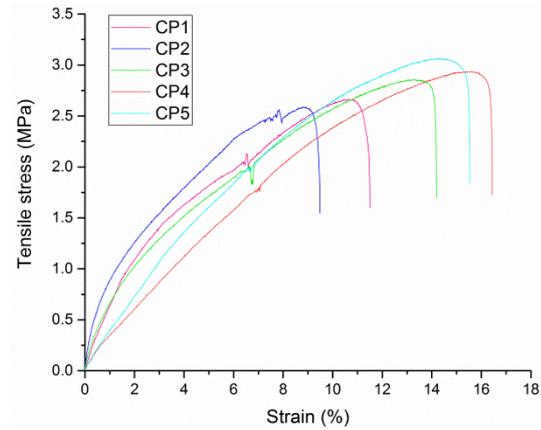
YU, L., DEANA, K., LIN LI, L., 2006. “Polymer blends and composites from renewable resources”. *Prog. Polym. Sci.* v. 31, pp. 576–602.

ZHANG, M., THOMAS, N. L., 2009. “Preparation and Properties of Polyhydroxybutyrate Blended with Different Types of Starch”. United Kingdom. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 116, pp. 688–694.

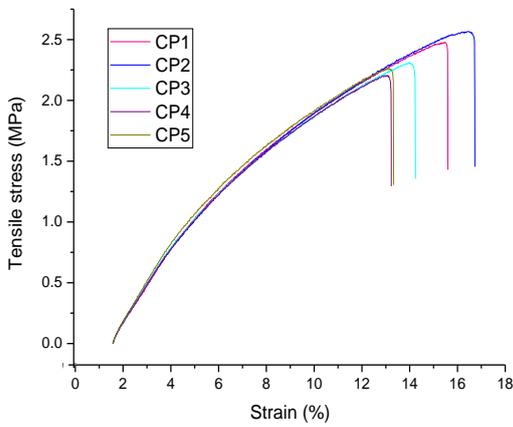
## Anexos



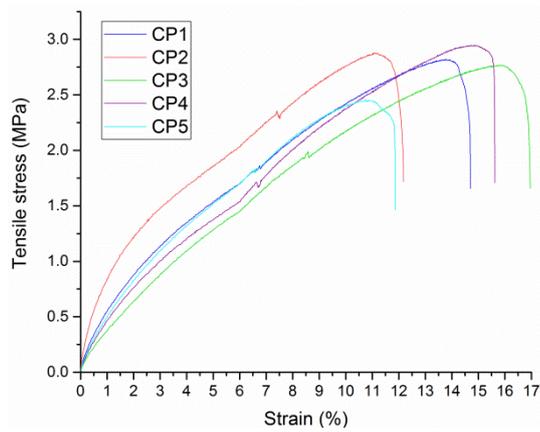
**Figura 41-** Amido\_25Glicerol (% p/p)



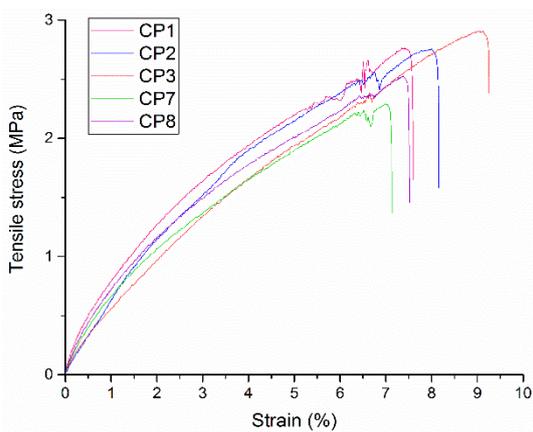
**Figura 42-** Amido\_30Glicerol (% p/p)



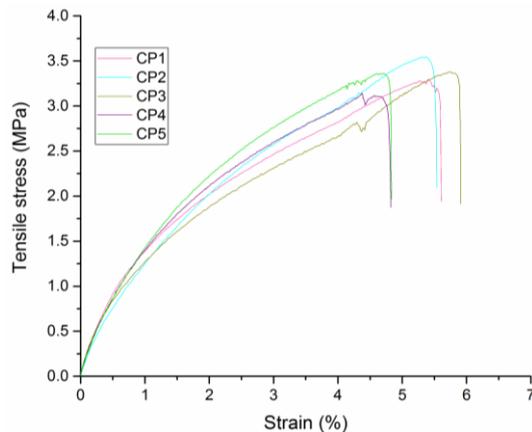
**Figura 43-** Amido\_35Glicerol (% p/p)



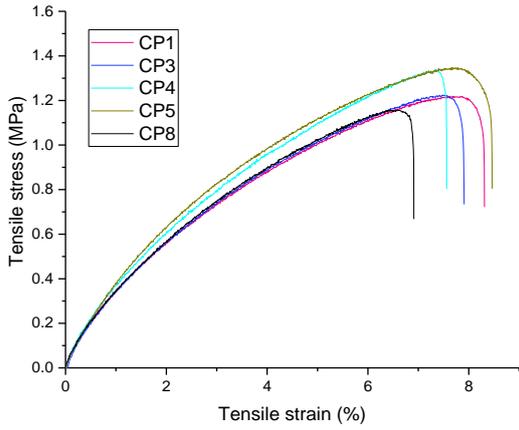
**Figura 44-** Amido\_10PHB (% p/p)



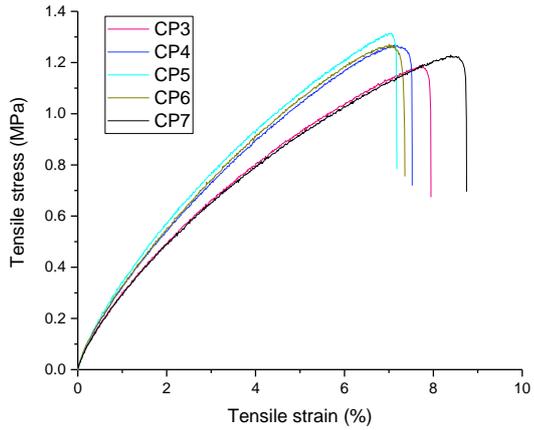
**Figura 45-** Amido\_20PHB (% p/p)



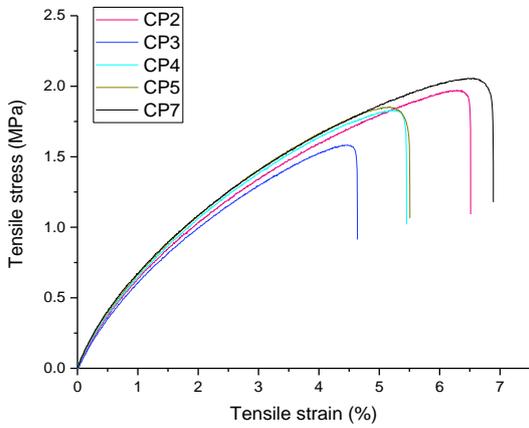
**Figura 46-** Amido\_30PHB (% p/p)



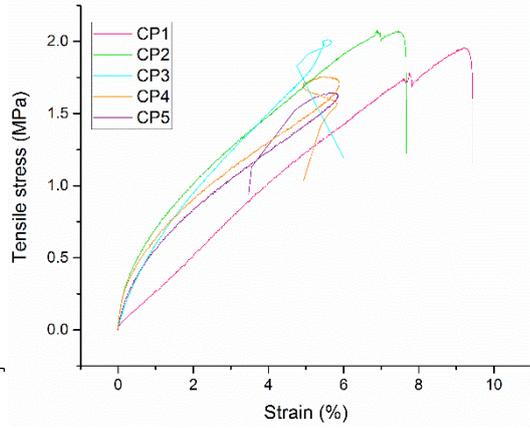
**Figura 47-** Amido 20PHB\_PlasmaAr



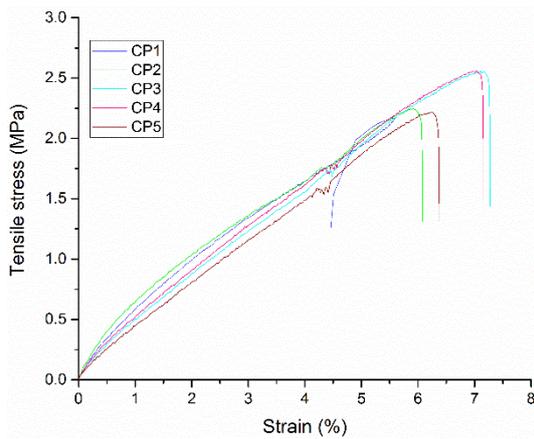
**Figura 48-** Amido 30PHB\_PlasmaAr



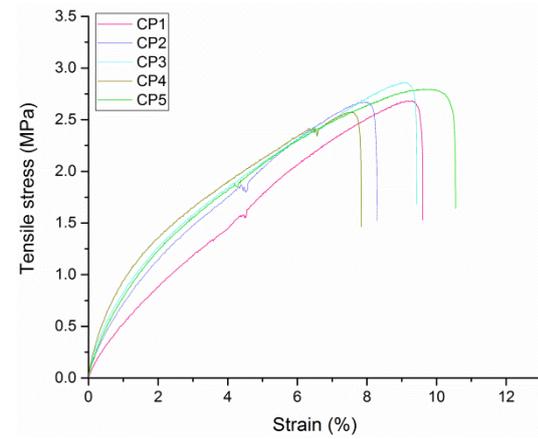
**Figura 49-** Amido 10PHB\_PlasmaAr



**Figura 50-** Amido 10PHB\_PlasmaSF<sub>6</sub>



**Figura 51-** Amido 20PHB\_PlasmaSF<sub>6</sub>



**Figura 52-** Amido 30PHB\_PlasmaSF<sub>6</sub>