

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DOS MATERIAIS

**BLENDAS DE POLI (ÁCIDO LÁTICO) E AMIDO DE MILHO PROCESSADO
POR EXTRUSÃO COM GLICEROL/EPI/ÁGUA**

Luciano de Jesus Ferreira Peixoto

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, Maio de 2015.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DOS MATERIAIS

**BLENDAS DE POLI (ÁCIDO LÁTICO) E AMIDO DE MILHO PROCESSADO
POR EXTRUSÃO COM GLICEROL/EPI/ÁGUA**

Luciano de Jesus Ferreira Peixoto

Dissertação realizada sob a orientação da Profa. Dr. Rosane M. D. Soares, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, Maio de 2015.

DEDICATÓRIA

Este trabalho é dedicado aos meus pais Nilton Santos Peixoto e Juçara Ferreira Peixoto que foram as pessoas que sempre me apoiaram e incentivaram a estudar. Também devem ser considerados neste contexto a minha esposa Letícia da Silva Kaspper, meus filhos Amanda da Silva Kaspper Peixoto e Murilo da Silva Kaspper Peixoto que são a razão principal da minha vida, bem como a todos os meus familiares.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por mais uma realização pessoal atingida com o término do curso e que vai contribuir com minhas aspirações profissionais.

Agradeço ao Professor Dr. Ricardo Vínicius Bof de Oliveira que foi responsável por direcionar as primeiras atividades deste trabalho.

Agradeço a Professora Dr. Rosane M. D. Soares por aceitar me orientar na finalização deste estudo dando dicas valiosas.

Agradeço aos colegas de laboratório K-208A, principalmente a Eliane Neves e Felipe Ornaghi, que me apoiaram na realização de ensaios necessários à complementação deste trabalho.

Agradeço ao colega César Pedrini que auxiliou na produção dos corpos de prova a partir da utilização do processo de injeção de termoplásticos.

Agradeço a UFRGS pela estrutura disponibilizada, bem como a todos os professores do PGCIMAT.

Agradeço a Carmen Maria O. Müller que disponibilizou via doação o PLA utilizado nesta pesquisa.

Agradeço aos meus pais Nilton Santos Peixoto e Juçara Ferreira Peixoto que são os responsáveis diretos pelas minhas conquistas, contribuindo e estando disponíveis em qualquer momento.

Agradeço a minha esposa Letícia da Silva Kasper que sempre me deu apoio para as tomadas de decisão.

Agradeço aos meus filhos Amanda da Silva Kasper Peixoto e Murilo da Silva Kasper Peixoto, bem como a toda a minha família.

“Fracassar não é cair; é recusar-se a levantar.”

Provérbio chinês.

SUMÁRIO

RESUMO.....	6
ABSTRACT.....	7
LISTA DE ABREVIATURAS	8
1 INTRODUÇÃO.....	10
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1 POLI (ÁCIDO LÁCTICO).....	14
2.2 AMIDO.....	19
2.3 MODIFICAÇÃO DO AMIDO	22
2.4 BLENDS DE PLA/TPS	27
3 SITUAÇÃO PROBLEMA.....	29
4 OBJETIVOS	29
4.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	29
5 EXPERIMENTAL	30
5.1 MATERIAIS	30
5.2 MÉTODOS.....	32
5.2.1 PREPARAÇÃO DO AMIDO DE MILHO PARA SER UTILIZADO COMO CARGA (TPSR)	33
5.2.2 PREPARAÇÃO DAS BLENDS DE PLA/TPSR.....	33
5.2.3 INJEÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	33
5.2.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	34
5.2.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	34
5.2.6 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).....	35
5.2.7 ANÁLISE TERMO-DINÂMICO MECÂNICA	35
5.2.8 ENSAIO DE IMPACTO IZOD.....	36
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES	37
6.1 AMOSTRAS OBTIDAS NO REÔMETRO DE TORQUE E EXTRUSORA	37
6.2 MORFOLOGIA DO PLA E DAS BLENDS OBTIDAS	39
6.3 PROPRIEDADES TÉRMICAS	43
6.3.1 ANÁLISE DE TGA	43
6.3.2 ANÁLISE DE DSC.....	49
6.4 PROPRIEDADES MECÂNICAS	55
6.4.1 PROPRIEDADES VISCOELÁSTICAS.....	55
6.4.2 RESISTÊNCIA AO IMPACTO.....	59
7 CONCLUSÕES.....	61
8 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS.....	62
9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63

RESUMO

A primeira etapa deste estudo foi o processamento de amido de milho com diferentes proporções de glicerol, água e epicloridrina (EPI) utilizando reômetro de torque. Após a avaliação visual das amostras obtidas, definiu-se pela proporção com 30 g de amido, 24g de glicerol, 6g de água e 0,6g de EPI para ser produzida em extrusora reativa. O material resultante foi denominado como TPSR sendo posteriormente utilizado como carga para ser dispersa em matriz poli (ácido láctico) (PLA) para a obtenção de blendas de PLA/TPSR. As blendas de PLA/TPSR foram preparadas por extrusão com proporções de 5%,10% e 30% de TPSR em relação à quantidade de massa da matriz PLA e que neste estudo são denominadas respectivamente como PLA/TPSR5, PLA/TPSR10 e PLA/TPSR30. A morfologia, propriedades térmicas e propriedades mecânicas das blendas obtidas foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termogravimétrica (TGA), análise termo-dinâmico mecânica (DMA) e ensaio de impacto IZOD. As blendas apresentaram em sua morfologia poros, cavidades e grânulos de amido residual aumentando sua presença em função da quantidade de TPSR, o que indica um baixo nível de interação entre PLA e TPSR e que pode ser relacionado à diminuição da resistência ao impacto. Resultados de calorimetria exploratória diferencial (DSC) permitiram verificar que a T_g e T_m das misturas diminuiu com o acréscimo da carga TPSR na matriz PLA. A mesma tendência foi observada nas curvas de TGA que revelaram que as blendas de PLA/TPSR decompõem-se mais facilmente e a menores faixas de temperatura. O módulo de armazenamento aumentou para blendas com 5% e 10% de TPSR e diminuiu drasticamente para PLA/TPSR30.

Palavras chave: Amido, PLA, TPSR, Blendas.

ABSTRACT

The first step of this study was corn starch processing with different proportions of glycerol, water and epichlorohydrin (EPI) using a torque rheometer. After the visual evaluation of the samples, the proportion defined was 30 g of starch, 24 g of glycerol, 6 g of water and 0.6 g of EPI to be produced in reactive extruder. The resulting material was designated as TPSR subsequently used as filler to be dispersed in matrix poly (lactic acid) (PLA) to obtain PLA / TPSR blends. The blends of PLA / TPSR were prepared by extrusion with proportions of 5%, 10% and 30% of TPSR with relation to the amount of mass of the PLA array and that in this study are respectively referred as PLA / TPSR5, PLA / TPSR10 and PLA / TPSR30. The morphology, thermal properties and mechanical properties of the resulting blends were evaluated by scanning electron microscopy (SEM), differential scanning calorimetry (DSC), thermal gravimetric analysis (TGA), thermo-dynamic mechanical analysis (DMA) and IZOD impact test. The blends had pores, cavities and residual starch granule in its morphology, increasing its presence due to the amount of TPSR, which indicates a low level of interaction between PLA and TPSR and that can be related to a decrease in impact resistance. Differential scanning calorimetry results (DSC) helped confirm that the T_g and T_m of the mixtures decreased with TPSR load increase in PLA matrix. The same trend was observed in the TGA curves that showed that the blends of PLA / TPSR decompose more easily and at lower temperature ranges. The storage modulus increased in blends with 5% and 10% and dramatically decreased to TPSR PLA / TPSR30.

Keywords: Starch, PLA, TPSR, Blends.

LISTA DE ABREVIATURAS

DMA: Análise termo-dinâmico mecânica.

DSC: Calorimetria exploratória diferencial.

EPI: Epicloridrina.

GPa: Gigapascal.

HDPE: Polietileno de alta densidade.

Hz: Hertz.

J: Joule.

MEV: Microscopia eletrônica de varredura.

Min: Minuto.

mL: Mililitro.

MPa: Megapascal.

° C: Graus centígrados.

PBAT: Poli (butileno adipato-co-tereftalato).

PCL: Prolicaprolactona.

PE: Polietileno.

PET: Polietileno tereftalato.

PHB: Polihidroxibutirato.

PLA: Poli (ácido láctico).

PLAE: PLA extrusado uma única vez.

PM: Peso molecular.

PP: Polipropileno.

PS: Poliestireno.

ROP: Polimerização por abertura de anel.

rpm: Rotação por minuto.

Sn(Oct)₂: Octoato de estanho

T_c: Temperatura de cristalização.

T_{end set}: Temperatura final de degradação.

T_g: Temperatura de transição vítrea.

TGA: Análise termogravimétrica.

T_m: Temperatura de fusão.

T_{max}: Temperatura máxima de degradação.

$T_{on\ set}$: Temperatura inicial de degradação.

TPS: Amido Termoplástico.

TPSR: Amido de milho processado com glicerol/EPI/água.

X_c = Grau de cristalinidade do polímero.

ΔH_m° : Entalpia de fusão.

1 INTRODUÇÃO

Quando se considera os polímeros de origem petroquímica, verifica-se que estes são matérias-primas utilizadas na produção de itens como embalagens e materiais de engenharia que são de suma importância no cotidiano durante o uso do produto, bem como após a sua utilização devido ao longo período de decomposição no meio ambiente.

O aumento dos preços do petróleo e das atividades em relação à prevenção da poluição ambiental levaram à investigação e desenvolvimento de polímeros biodegradáveis utilizando recursos renováveis e suas possibilidades de combinação, redução de custos e atendimento das necessidades do mercado ^[1].

Materiais sintéticos como poliolefinas contribuem para o volume crescente de resíduos de plástico ^[2] e encontrar destinação adequada para resíduos poliméricos descartados é uma necessidade atual ^[3]. Portanto, reciclagem e a degradação destes materiais abrangem questões importantes devido às razões ambientais e econômicas ^[4,5].

A degradação dos polímeros ocorre principalmente por meio da cisão da cadeia principal ou das cadeias laterais das moléculas induzidas por sua ativação térmica, oxidação, fotólise, radiólise, ou hidrólise e alguns polímeros sofrem degradação em ambientes biológicos (solos, mares, rios, lagos) quando células vivas ou micro-organismos estão presentes no mesmo ambiente ^[6].

A reutilização pós-consumo de materiais poliméricos reduz o consumo de plásticos virgens e o impacto ambiental a partir de uma eficiente coleta, separação e sistema de reciclagem ^[7] contribuindo para o gerenciamento sustentável dos resíduos, aliviando as pressões da sociedade sobre questões relacionadas ao meio ambiente e reduzindo a demanda por recursos finitos ^[8].

O aumento do uso de bioplásticos e biocompósitos pode ter sérias implicações para a indústria de plásticos reciclados se forem considerados os casos em que são rentáveis as operações de reciclagem, de contaminação dos plásticos convencionais e do impacto no processamento, sendo essencial o desenvolvimento de processos de recuperação viáveis tecnológica e economicamente sem comprometer os sistemas de reciclagem existentes ^[9].

Isto ratifica a importância de estratégias destinadas ao gerenciamento de resíduos sólidos municipais, pois torna-se necessário superar os desafios de recursos limitados, do crescimento da população, da rápida urbanização e industrialização.

Outra forma de minimizar efeitos adversos ao meio ambiente é através do desenvolvimento de blendas de polímeros derivados de petróleo em conjunto com polímeros biodegradáveis ou blendas de polímeros completamente biodegradáveis.

Amido, um polímero natural, pode ser misturado com polímeros sintéticos para diminuir o custo do produto final, sem diminuir a resistência do material, pois numerosos estudos têm demonstrado que a adição de grânulos de amido seco ao polietileno de baixa densidade aumenta o módulo e diminui a elongação ^[10].

Polímeros parcialmente biodegradáveis obtidos por mistura de polímeros biodegradáveis e comerciais como PP (polipropileno), podem reduzir o volume de resíduos de plástico por degradação parcial do polímero de origem petroquímica, sendo mais úteis do que os completamente biodegradáveis devido às vantagens econômicas e propriedades superiores, provocados pelo polímero comercial utilizado como um componente da mistura ^[11].

Polímeros de recursos renováveis são classificados geralmente em polímeros naturais (amido, proteína, celulose), polímeros sintéticos derivados de monômeros naturais (PLA), polímeros de origem microbiana (polihidroxibutirato - PHB) e como os numerosos polímeros derivados de petróleo podem ter muitas propriedades melhoradas através de mistura e formação de compósito ^[12].

Polímeros biodegradáveis têm sua degradação resultante da ação de micro-organismos e em última análise o material é convertido em água, dióxido de carbono (no caso de degradação aeróbica) e /ou metano (no caso de degradação anaeróbica) e nova biomassa celular ^[13].

Durante o processo de biodegradação, os micro-organismos e suas enzimas utilizam o polímero como fonte de nutrientes em condições normais de umidade, temperatura e pressão ^[14] exigindo o controle do ambiente em que os produtos originados destes materiais serão utilizados como forma de prevenir a sua degradação prematura devido à característica hidrofílica, à rápida taxa de degradação e, em alguns casos, às propriedades mecânicas insatisfatórias principalmente em ambientes úmidos ^[12].

O Poli (ácido lático) (PLA) e o amido são polímeros biodegradáveis importantes, pois derivam de fontes renováveis, contribuindo com a sustentabilidade e no âmbito de processos e produtos ambientalmente ecológicos, representam o melhor substituto para vários polímeros que originam-se do petróleo devido à renovabilidade, à biodegradabilidade, à biocompatibilidade e às boas propriedades termomecânicas ^[15].

Encontrar alternativas que contribuam com a viabilidade da aplicação de materiais biodegradáveis apresenta-se como algo imprescindível devido à diminuição das reservas de petróleo e às consequentes vantagens resultantes ao meio ambiente.

Amido é um material potencial para misturar com PLA não somente pela biodegradabilidade completa, mas também por ser abundante na natureza, por ser insolúvel na maioria dos solventes, ser altamente hidrofílico e por apresentar fortes redes de ligação de hidrogênio ^[16].

O amido nativo com elevado grau de pureza pode ser prontamente modificado por processos químicos, físicos ou enzimáticos para gerar produtos com funcionalidade melhorada e consequentemente serem utilizados em diversas aplicações ^[17].

Neste sentido, há a opção da produção de blendas moldadas por extrusão e injeção que são processos vantajosos, pois utilizam maquinários tradicionalmente usados na indústria de transformação de polímeros.

O processo de extrusão é fundamental no processamento de material polimérico sendo empregado na produção de produtos em diversos setores industriais ^[18]. Este processo pode ser usado na combinação de polímeros ou blendas poliméricas com materiais de diferente natureza para a obtenção de blendas com altos níveis de produtividade.

Estas blendas obtidas por extrusão podem ser utilizadas posteriormente no processo de injeção de polímeros desde que o material extrudado tenha sido previamente granulado.

O processo de moldagem por injeção de plástico é um processo cíclico onde o polímero fundido é injetado dentro da cavidade de um molde e posteriormente solidificado para formar uma peça plástica ^[19], sendo um dos métodos mais amplamente empregados para produzir produtos poliméricos ^[20].

O objetivo deste estudo é a obtenção de blendas de polímeros biodegradáveis utilizando matriz PLA e como carga amido de milho processado conjuntamente com glicerol/EPI/água em extrusora com dupla rosca.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os polímeros sintéticos têm uma ampla variedade de propriedades mecânicas, durabilidade, desempenho, sendo extensivamente empregados nas necessidades diárias da sociedade contemporânea ^[13].

Os plásticos contribuem para nossa vida diária em muitos aspectos, estando presentes em embalagens, no vestuário, em aparelhos e equipamentos elétricos, isolamentos, nas aplicações industriais, automotivas e aeroespaciais ^[21].

A extensa dependência em polímeros leva a consideráveis esforços científicos e de engenharia dedicada à descoberta, desenvolvimento e modificação destes materiais devendo aumentar à medida que polímeros substituam outros materiais convencionais como vidro, metais entre outros ^[22].

Desta forma, torna-se relevante considerar os fatores relacionados ao pós-consumo para que estes materiais possam continuar a serem produzidos e utilizados de forma a prover menores agressões ambientais e problemas à sociedade.

Uma ampla variedade de polímeros sintéticos é produzida no mundo em quantidades notáveis e são descartados no ecossistema apesar da alta resistência contra o ataque microbiano ^[23], devido ao seu curto período de tempo presente na natureza, inviabilizando a projeção de novas estruturas enzimáticas capazes de agir na degradação do polímero ^[24].

O gerenciamento da fração de plástico é uma das questões mais debatidas em discussões sobre a integração de sistemas de resíduos sólidos urbanos, sendo que a recuperação de energia e material pode ser realizada a partir do fluxo de resíduos e diferentes processos de coleta seletiva que podem ser implementados ^[25].

As organizações públicas e privadas estão sob pressão crescente para avaliar seus processos, a fim de identificar e reduzir as potenciais fontes de resíduos através das suas cadeias de suprimento ^[26].

Nos recentes anos, uma alternativa sustentável que são os plásticos biodegradáveis tem sido desenvolvida para substituir termoplásticos commodities ^[27] como resultado de novas legislações destinadas ao desenvolvimento de sistemas de produção que sejam ambiental e economicamente viáveis propiciando o crescimento do mercado de biopolímeros e biocompósitos ^[28].

Os polímeros biodegradáveis têm uma ampla variedade de aplicações como, por exemplo, a área biomédica, agrícola, de embalagens e o mais comum dos materiais

biodegradáveis são as misturas de amido termoplástico e poliéster aromático/alifático como poli (ácido lático) (PLA), prolicaprolactona (PCL), poli (butileno adipato-co-tereftalato) e polihidroxibutirato (PHB) ^[9].

Alguns polímeros não podem ser aplicados como matéria-prima de determinados produtos em função de limitações do ambiente que estes materiais serão utilizados demandando desta forma a necessidade de pesquisas e desenvolvimento tecnológico que devem considerar os aspectos ambientais na concepção e discussão de novos projetos.

2.1 POLI (ÁCIDO LÁTICO)

No mercado de polímeros biodegradáveis, poli (ácido lático) (PLA) é, sem dúvida, um dos candidatos mais promissores considerados para futuros desenvolvimentos industriais ^[29].

PLA serve em algumas aplicações biomédicas tais como parafuso de osso e materiais de sutura, sendo os monômeros derivados de poliésteres biodegradáveis comumente utilizados clinicamente por ter um tempo de degradação que varia de dias a anos dependendo da sua formulação e peso molecular inicial ^{[30],[31]}.

Poli (ácido lático) (PLA) é um poliéster alifático bem conhecido pertencendo à classe de compostos que não são tóxicos aos aterros sanitários ^[1] e foi obtido pela primeira vez por Carothers em 1932 como um produto de baixo peso molecular, por aquecimento do ácido lático no vácuo ^[30]. O Poli (ácido lático) (PLA), é obtido pela poli-condensação do ácido lático ou pela abertura catalítica do anel do grupo lático ^[28].

O ácido lático é uma das menores moléculas opticamente ativas caracterizando-se por ser um composto orgânico encontrado em muitos produtos de origem natural, sendo produzido por animais, plantas e micro-organismos presentes na natureza ou por síntese química ou fermentação ^{[23],[28],[32],[33]}.

PLA é um polímero compostável derivado de fontes renováveis (principalmente amido e açúcar) e seu bloco de construção que é o ácido lático determina variadas propriedades do material obtido em função das proporções de enantiômeros opticamente ativos (L ou D), meso ou mistura racêmica (L e D) permitindo a produção de uma ampla variedade de polímeros PLA para atender os requerimentos de desempenho ^{[15],[22],[34],[35]}. Na Figura 1 há um exemplo destes enantiômeros.

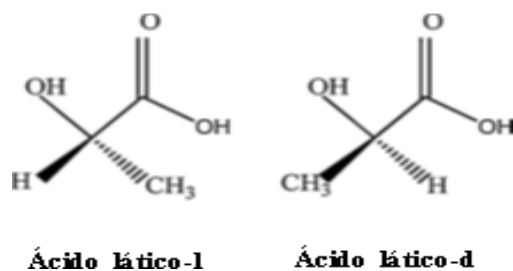


Figura 1: Monômeros ópticos de ácido láctico ^[22].

O PLA obtido por condensação fornece polímero vítreo, quebradiço e de baixo peso molecular que não pode ser utilizado para algumas aplicações a não ser que agentes de acoplamento sejam utilizados para aumentar o peso molecular do polímero a ser obtido ^{[36], [37]}. Por causa das desvantagens da policondensação direta, a produção comercial do PLA geralmente envolve a polimerização por abertura de anel ^[22].

O PLA obtido por abertura de anel geralmente é utilizado para aplicações de grande escala onde vários processos são utilizados para obter altos pesos moleculares surgindo assim estudos sobre diferentes tipos de catalisadores com o objetivo de aumentar a produtividade da reação, ^[38] o que permite a produção econômica de PLA de elevado peso molecular para variadas aplicações ^[1].

PLA de alto peso molecular é produzido pela Cargill Dow, onde na primeira etapa é feita a remoção de água obtendo-se um pré-polímero de baixo peso molecular submetido à despolimerização catalítica para obter ácido láctico que é purificado e polimerizado por abertura de anel (ROP - *ring opening polymerization*) sem solvente sendo posteriormente processado em *pellets* de ácido polilático ^[39]. Na Figura 2 há um exemplo simplificado de ROP com a utilização de catalizador organometálico octoato de estanho Sn(Oct)₂.

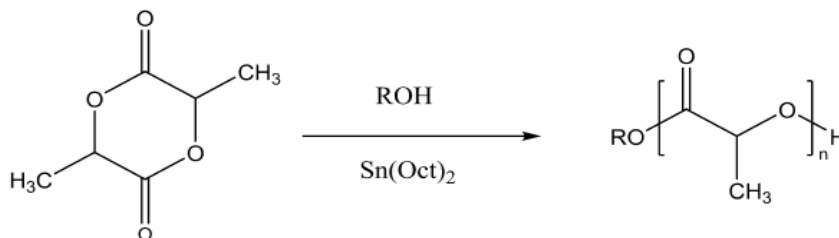


Figura 2: Esquema simplificado de polimerização por abertura de anel do ácido láctico ^[15].

Devido a sua capacidade de biodegradação, PLA apresenta a grande vantagem de entrar no ciclo natural, implicando seu retorno a biomassa ^[40]. O ciclo de vida do PLA é mostrado na Figura 3.

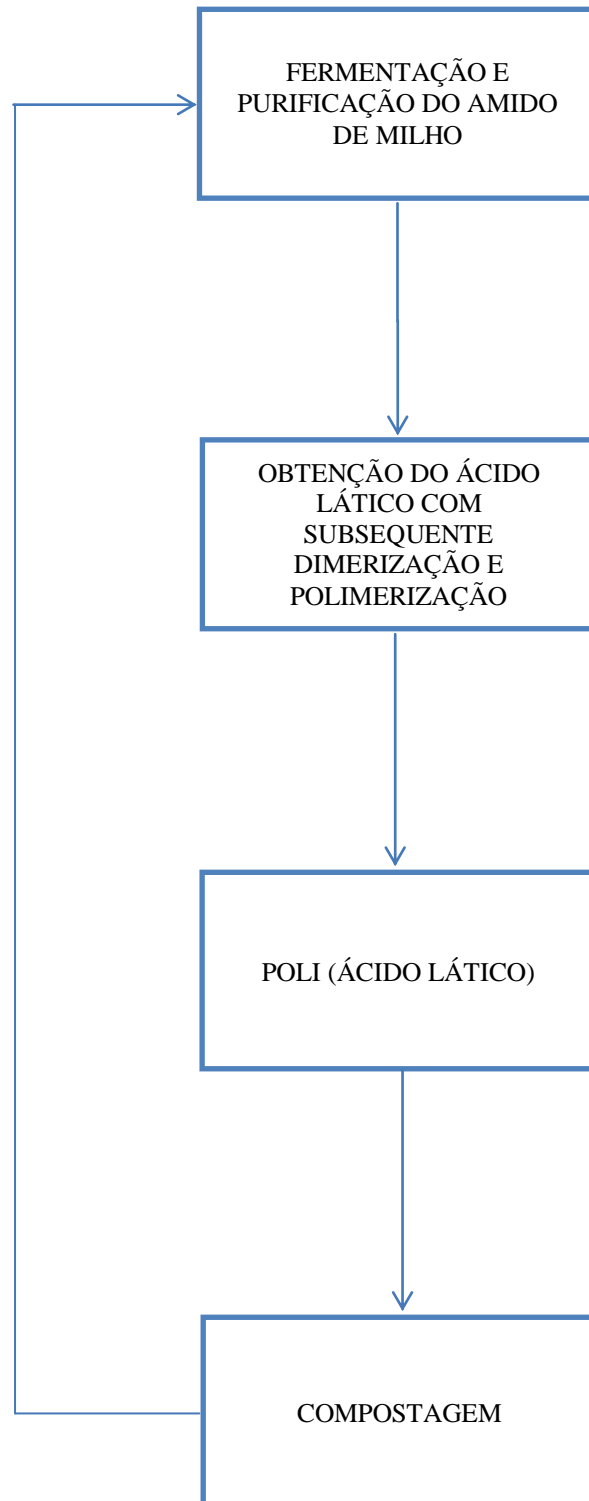


Figura 3: Ciclo de vida do PLA ^[40].

A empresa Cargill Inc. tem sido a mais ativa no desenvolvimento de PLA e sua produção comercial de polímeros está encontrando um enorme número de aplicações em áreas tecnologicamente importantes ^[30] gerando interesses científicos e industriais especialmente por causa de suas propriedades mecânicas que são equivalentes ou mesmo superiores as dos polímeros tradicionais ^[33].

O PLA tem razoavelmente boas propriedades ópticas, físicas e de barreira em comparação com polímeros existentes à base de petróleo ^{[34], [41]}, tendo alta resistência à tração, no entanto, é rígido e quebradiço à temperatura ambiente devido a sua baixa densidade de entrelaçamento entre as cadeias limitando desta forma o seu desempenho mecânico ^[42].

PLA tem temperatura de fusão cerca de 175 °C e temperatura de transição vítrea entre 55 e 60 °C. Exibe um módulo de elasticidade próximo a 3 GPa e resistência à tração entre 50 e 70 MPa, fornecendo desta forma propriedades mecânicas atraentes para substituir outros polímeros commodities. No entanto, sua principal limitação é a baixa resistência ao impacto ^[15].

Melhorias em termos de flexibilidade para PLA podem aumentar a sua aplicação e a adição de plastificantes é investigada a fim de diminuir a fragilidade e aumentar o alongamento de ruptura ou elasticidade ^[40]

Para melhorar a ductilidade dos materiais à base de PLA, muitas investigações têm sido realizadas através da plastificação, no entanto, um grande número de variáveis como a natureza da matriz do PLA, o tipo e a percentagem ótima de agente plastificante, a estabilidade térmica e a temperatura de processamento devem ser considerados ^[42].

Uma forma proposta para melhorar as propriedades mecânicas é implementar um balanço entre fase amorfa e cristalina do PLA com a adição de um agente nucleante capaz de acelerar a cristalização, pois reduz a barreira de energia livre da superfície para a nucleação, resultando em uma taxa de velocidade de cristalização mais rápida ^[16].

A adição de plastificantes é uma abordagem geralmente usada para aumentar a resistência ao impacto de polímeros, mas apresenta algumas desvantagens tais como a diminuição das propriedades de resistência à tração, temperatura de transição vítrea e em alguns casos a estabilidade térmica do PLA plastificado pode diminuir devido à volatilidade e à quantidade de alguns plastificantes que são incorporados na matriz poliéster ^[29].

O PLA possui baixa estabilidade ao aquecimento sendo hidrolisado facilmente na presença de água, particularmente a temperaturas elevadas limitando a sua janela de aplicação ^[43], portanto sendo grande a necessidade de melhorar as propriedades térmicas e mecânicas ^[44].

Várias desvantagens tendem a limitar a aplicabilidade do PLA tais como o elevado custo, fragilidade, baixa temperatura de deformação e resistência ao calor de modo que se faz necessário à modificação de PLA por copolimerização ou mistura física ^[35].

O PLA também é inflamável e esta característica restringe sua utilização na indústria eletrônica sendo necessário melhorar as propriedades retardante a chama, mas a mistura torna mais difícil as propriedades de processamento e o material mais frágil sendo necessário avançar simultaneamente ^[45].

O PLA como a maioria dos termoplásticos, pode ser moldado em frascos e recipientes através do processo de moldagem por injeção, moldagem por sopro ou ser extrudado em fibras e filmes ^{[9], [41]}. As propriedades dos produtos moldados por injeção ou extrusão vão depender das condições na operação de moldagem, orientação das cadeias poliméricas, proporção de fases amorfa / cristalina e tratamento térmico usado após o processamento ^[46].

O processo de mistura de polímeros fundidos em geral é um processo ecológico devido ao uso limitado de solvente, sendo utilizado para preparar novos materiais e pelas vantagens em termos de custo apresentando-se como possibilidade de expandir a aplicação de PLA e diminuir os impactos ambientais ^[31].

Uma ampla variedade de polímeros compostáveis e ecológicos estão atualmente disponíveis e entre eles o PLA tem grande potencial para substituir polímeros baseados em petróleo por causa de seu elevado módulo, mas apesar das propriedades promissoras obtidas os bioplásticos raramente cumprem os requisitos da indústria automotiva e conseqüentemente soluções são investigadas para melhorar o desempenho mecânico destes materiais ^[41].

PLA é semelhante em muitos aspectos ao poli (tereftalato de etileno) (PET) caracterizando-se como um material altamente transparente e rígido, com uma taxa de cristalização relativamente baixa e com boas propriedades de barreira a aromas ^[47].

Por exemplo, os coeficientes de permeabilidade do PLA a gases e vapores (CO₂, O₂, N₂, e H₂O) são menores do que para o poliestireno (PS), mas maior do que o poli (tereftalato de etileno) (PET) ^[34] sendo uma alternativa para substituir estes polímeros

convencionais. A Tabela 1 demonstra uma comparação de algumas propriedades físicas do PLA com polímeros commodities.

Tabela 1: Comparação de propriedades físicas do PLA e polímeros commodities^[47].

Propriedade física	PLA	PS	PP	PET
Densidade relativa (g.cm ⁻¹)	1,24	1,04 - 1,06	0,91	1,37
Claridade	Transparente	Transparente	Translúcido	Transparente
Resistência à tração (MPa)	48 - 110	34 - 46	21 - 37	47
Módulo de tensão (GPa)	3,5 - 3,8	29 - 3,5	1,1 - 1,5	3,1
Alongamento a tensão (%)	2,5 - 100	3 - 4	20 - 800	50 - 300
Impacto Izod (J/m)	13		72	79
Temperatura de transição vítrea (°C)	60	95	0	75
Temperatura de fusão (°C)	153		163	250

Uma das mais graves limitações para substituir polímeros comuns por PLA é o seu custo notavelmente superior e por esta razão é executado a mistura com biopolímeros mais baratos^[48], pois PLA apresenta valores relativamente baixos de resistência à tração e resistência ao impacto^[49] apresentando-se como alternativa as blendas com polímeros ou oligômeros flexíveis para minimizar os efeitos da dureza^[50].

As propriedades de longo prazo dos materiais renováveis são também muito importantes, especialmente se os produtos não têm aplicação única^[51] e embora o PLA seja compatível com muitas técnicas atuais de transformação tem como desvantagem a sua temperatura de transição vítrea ($T_g \approx 58$ °C) que conduz para fragilidade dos produtos finais^{[42], [52]}.

Os principais métodos para o processamento de PLA são baseados na sua fusão e arrefecimento visando desta forma a estabilização das suas dimensões e moldagem conforme a forma desejada, sendo importante a compreensão de aspectos relacionados ao comportamento térmico, reológico e de cristalização do polímero^[34].

2.2 AMIDO

Amido é um dos polímeros naturais mais promissores por ser abundante, barato, biodegradável e oferece possíveis alternativas para polímeros tradicionais não

biodegradáveis, especialmente em aplicações de curto tempo de vida e quando sua reciclagem é difícil e/ou não econômica ^[1].

Na natureza, o amido é o principal carboidrato reserva em plantas sendo utilizado em produção de papel, adesivos, fluídos para perfuração de petróleo e, mais recentemente, tem sido utilizado para a produção de bioetanol como um suplemento de combustível automotivo ^[53] e está presente em diversos alimentos ^[54]. As espécies de amido extraídas de fontes diferentes são quimicamente similares, porém seus grãos são heterogêneos no que diz respeito a seu tamanho, forma, e grau de ramificações ^[55].

O amido é formado por dois tipos de polímeros de glicose que são a amilose e a amilopectina (Figura 4) que possuem estruturas e funcionalidade diferentes apresentando certo grau de organização molecular conferindo assim um caráter parcialmente cristalino ^[14] podendo ser misturado com polímeros sintéticos, a fim de diminuir a quantidade relativa e reduzir o custo do produto final ^[10].

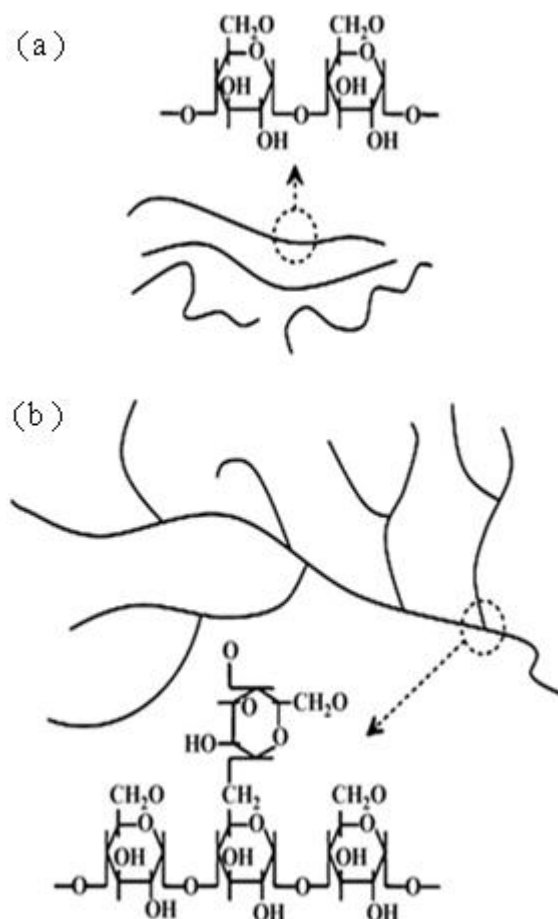


Figura 4: Estrutura química da amilose (a) e amilopectina (b) ^[56].

A amilose apresenta uma estrutura linear de unidades de glicose α -1,4 ligadas e demonstra um comportamento mais próximo de polímeros sintéticos convencionais e a amilopectina é uma estrutura altamente ramificada de cadeias curtas α -1,4 unidas por ligações α -1,6 ^[56].

A estrutura muito complexa dos grânulos de amido armazenado evolui intracelularmente para atender as necessidades das plantas e a maior parte dos amidos disponíveis comercialmente estão isolados na forma de grãos ^[56] e presente em cereais, legumes, tubérculos e raízes ^{[14], [57]}.

As propriedades físico-químicas dos amidos ditam a sua funcionalidade nas várias aplicações e isto tem estimulado pesquisas para investigar as propriedades físico-químicas e funcionais de amidos isolados de diferentes fontes botânicas e um exemplo esta relacionado ao baixo teor de amilose do amido que facilita a gelatinização produzindo pastas claras que possibilitam sua utilidade na indústria de fabricação de papel ^[58].

A abundância de grupos hidroxila faz com que a amilose tenha comportamento hidrofílico e a cadeia linear com natureza constante permite a cristalização em soluções em estado semi-sólido, filmes e revestimentos ^[54].

Grânulos de amido exibem propriedades hidrofílicas e forte associação intermolecular via pontes de hidrogênio formada por grupos hidroxila presentes na superfície do grânulo e devido a sua hidroflicidade a morfologia, interação interna, temperatura de transição vítrea, propriedades mecânicas e aspectos dimensionais são facilmente modificados por moléculas de água ^[59].

Uma das características únicas de polímeros à base de amido são as propriedades de processamento térmico que são mais complexas que as dos polímeros convencionais uma vez que múltiplas transformações químicas e físicas podem ocorrer durante o processamento, como difusão de água, expansão granular, gelatinização, decomposição, fusão e cristalização ^[56].

Além disso, a combinação macromolecular natural entre a amilose e a amilopectina não permite que o amido seja processado como um material termoplástico por que o amido se decompõe antes da fusão ^[60] sendo necessárias alternativas que viabilizem o seu processamento a partir de sua modificação.

2.3 MODIFICAÇÃO DO AMIDO

O amido puro não é uma boa escolha para substituir os plásticos à base de petroquímicos principalmente por ser solúvel em água, difícil de processar, quebradiço quando utilizado sem a adição de um plastificante e apresentar propriedades mecânicas que são muito sensíveis ao teor de umidade^[12].

Além disto, a característica semicristalina do amido dificulta o seu processamento via extrusão, pois possui maior rigidez estrutural que um polímero sintético convencional^[14].

A funcionalidade restrita do amido para aplicação em tecnologias avançadas^[54] gera a necessidade de melhorar as suas características e isto pode ser feito através da preparação de compósitos ou misturas com outros materiais como fibras, nanoargilas ou polímeros biodegradáveis^[61]

A derivatização química tem sido estudada como uma maneira de resolver esses problemas como forma de produzir materiais modificados e conseqüentemente alternativos para reduzir estes inconvenientes atingindo propriedades mais apropriadas durante a sua utilização como produto^{[59], [62], [63], [64], [65], [66]}. Neste sentido a introdução de ligações cruzadas é um mecanismo bastante empregado em amidos de diferentes fontes botânicas, como os de milho e batata^[14].

Tratamento químico para modificar o amido pode ser suficiente para melhorar as suas propriedades a fim de superar limitações como a sua baixa resistência a retrogradação, baixa estabilidade térmica, baixa transparência e estabilidade da pasta sem reduzir a biodegradabilidade^[67].

Além de melhorias nas propriedades do amido através de modificação química ou física outra possibilidade é por meio da manipulação da biossíntese do amido na própria planta ou por meio de transformação genética^[68].

Os grupos hidroxila em polissacarídeos são a fonte mais óbvia de modificação química que tem sido explorada por mais de um século, principalmente na preparação de ésteres e éteres de celulose^[69].

A adição de água ao amido é conhecida por ter um forte efeito de plastificação, causando uma grande diminuição da temperatura de transição vítrea (T_g). Nestas condições quando o amido é geralmente aquecido na presença de água à estrutura

cristalina é interrompida e este um fenômeno conhecido como gelatinização ^{[14], [70]}. Um exemplo deste mecanismo consta na Figura 5.

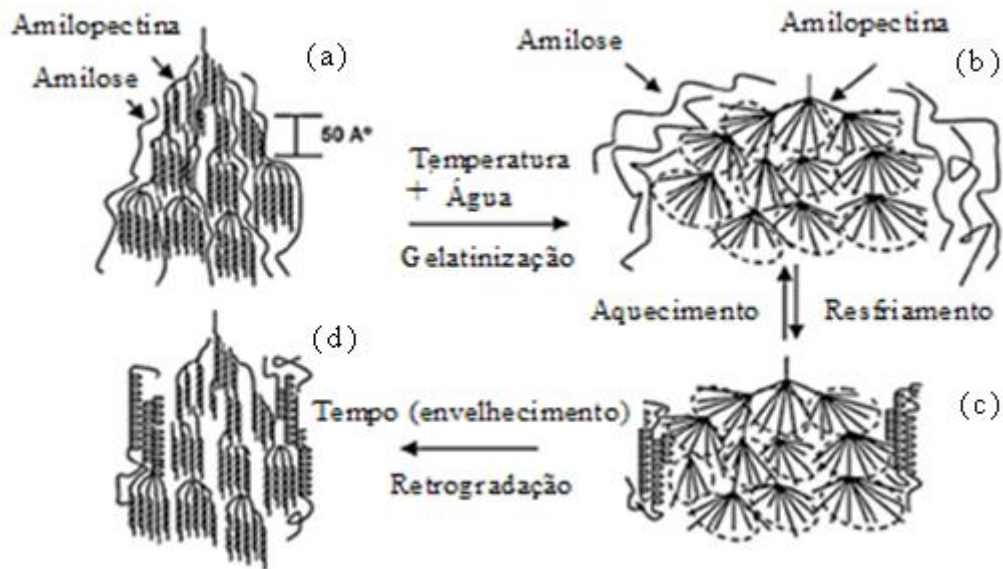


Figura 5: Representação esquemática das transições de fase de amido durante o processamento térmico e envelhecimento ^[56].

A gelatinização é a transformação irreversível do amido granular em uma pasta viscoelástica ocorrendo na presença de excesso de água, mas quando o amido é aquecido na presença de pequenas quantidades de água, este fenômeno é conhecido como fusão o qual necessita de temperaturas bem maiores ^[14].

A estrutura cristalina do amido desaparece quando este é sujeito a temperaturas maiores que 90 °C na presença de plastificantes (água ou glicerol) e este processo gera alguma redução de peso molecular podendo ser facilmente conseguido utilizando a tecnologia de extrusão, que proporciona um ambiente pressurizado com calor e tensão de cisalhamento suficientes para romper a estrutura cristalina do amido semicristalino, torná-lo completamente amorfo e em condições de ser utilizado como um polímero sintético ^[47].

O ponto de fusão do amido nativo é mais elevado do que a temperatura de decomposição térmica e por consequência há uma fraca estabilidade térmica do amido nativo gerando desta forma a necessidade de conversão destes materiais para obter um melhor perfil de propriedades ^[1].

O processamento do amido como um material plástico é bastante difícil sem degradá-lo devido à elevada temperatura de fusão e ao fato da mistura de amido com outros polímeros sempre enfrentar o problema da separação de fases. A modificação dos grupos hidroxila com o grupo hidrofóbico é empregada para obter compatibilidade com outros polímeros ^[16].

Diferentes abordagens têm sido produzidas para usar o amido como um biopolímero natural, na produção de termoplásticos biodegradáveis, através do processamento sob temperatura controlada e elevada pressão, gerando desestruturação, plastificação e homogeneização do amido nativo ^[71].

Durante a extrusão do amido em conjunto com plastificante a combinação de cisalhamento e temperatura permite produzir um material termoplástico pelo rompimento da estrutura cristalina granular gerando a plastificação do amido nativo durante o processo de fusão ^{[72], [73]}.

Para processar o amido é necessário destruir os seus grânulos com a adição de plastificantes (por exemplo, glicerol), sob condições de grande tensão de cisalhamento e alta temperatura resultando num material como gel chamado de amido termoplástico (TPS) ^[23].

Extrusoras de dupla rosca, em particular, podem ser usadas para produzir os amidos modificados em um processo contínuo, com uma qualidade do produto mais consistente tendo a vantagem de ser um excelente dispositivo de mistura particularmente adequado ao processamento de fluidos muito viscosos (por exemplo, amido gelatinizado) exibindo boas características de transferência de calor ^[64].

Na Figura 6 há uma representação esquemática de etapas do processo de extrusão para obter amido plastificado (TPS) após colocação dos materiais (grânulos de amido, água e polióis) no funil e posterior fluxo provocado pela rosca.

A proporção de plastificante e sua natureza química influenciam fortemente as propriedades físicas do amido processado em relação ao controle da sua despolimerização, desestruturação e propriedades finais do material obtido, como por exemplo, temperatura de transição vítrea e módulo ^[75].

O plastificante penetra nos grânulos de amido rompendo a estrutura cristalográfica inicial e devido à temperatura e às forças de cisalhamento o material passa por um processo de fusão e forma uma massa amorfa contínua que não exhibe mais difração ^[76] podendo ser utilizada nas técnicas de processamento de plásticos convencionais ^[60].

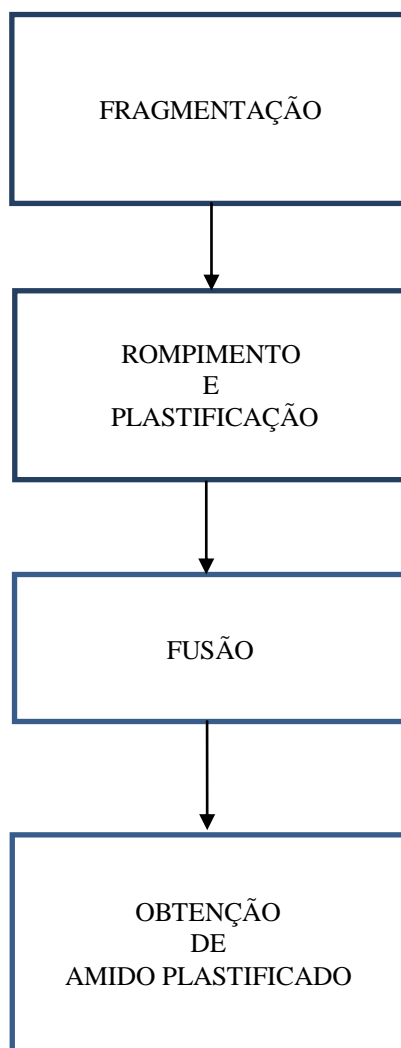


Figura 6: Representação da obtenção pelo processo de extrusão do amido plastificado (TPS) ^[74].

Quanto mais difícil é para o plastificante penetrar nas regiões amorfas do amido, que é afetada pelo tamanho e tipo de plastificante maior será a energia térmica e / ou mecânica necessária para as cadeias de amido obterem mobilidade suficiente para quebrar a estrutura cristalina ^[77].

Plastificantes são utilizados para auxiliar no processamento e modificar as propriedades do produto final ^[63], sendo geralmente materiais de baixo peso molecular e não voláteis os quais, conseqüentemente, podem migrar para fora do produto formado a partir do polímero ^[78].

Quando o amido é tratado com reagentes multifuncionais ocorre a reticulação que introduz pontes intermoleculares ou ligações cruzadas entre as moléculas,

aumentando significativamente o peso molecular médio em função do conteúdo de grupos hidroxila do amido ^[54].

O agente de reticulação pode ser qualquer produto químico contendo dois ou mais grupos funcionais capazes de reagir com pelo menos dois dos grupos hidroxila na molécula de amido ^[79] adicionando ligações químicas em locais aleatórios do grânulo ^[80].

As propriedades químicas e físicas alcançadas com o amido de ligação cruzada dependem, por exemplo, da natureza química do agente de reticulação, do grau de substituição, do tipo de amido, da concentração de reagentes, do tempo de reação e da temperatura ^[80].

Modificação por reticulação é uma abordagem usada para aumentar a resistência do amido à água ^[81] e a epiclorigrina é um dos agentes de reticulação mais comuns do amido sendo processados por extrusão reativa e investigados no contexto da produção de espumas microcelulares à base de amido ^[64].

Um exemplo da reação de amido com epiclorigrina é demonstrada na ilustração da Figura 7. Uma ampla gama de agentes de derivatização pode ser usado para efetuar a ligação cruzada, tal como eterificante bifuncional e / ou agentes de esterificação ^[54].

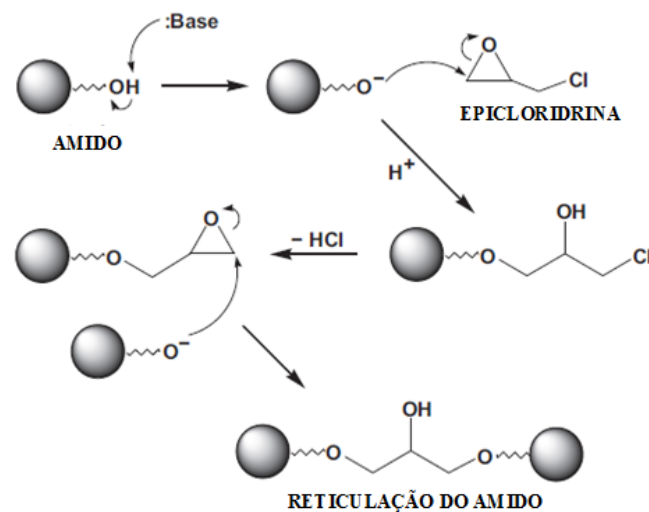


Figura 7: Reticulação do amido com epiclorigrina ^[54].

A reação de reticulação do amido com reagentes bi ou polifuncionais são amplamente utilizados em várias aplicações industriais como na preparação de adesivos resistentes à água através do reforço das ligações de hidrogênio já presentes nos grânulos com novas ligações covalentes que resultam em ligações cruzadas ^[65] gerando

um amido reticulado que é mais resistente a ácido, aquecimento e cisalhamento do que o amido nativo ^[81].

Além disso, amido de ligação cruzada é o método mais comum usado na química de polissacarídeo possuindo baixo custo, sendo resistente ao baixo pH melhorando a viscosidade e propriedades de textura do amido nativo ^{[82], [83]}.

O mercado do amido reticulado e substituído está relacionado ao uso de formulação de produtos congelados devido à estabilidade e resistência à retrogradação de suas pastas e em utilização não alimentar como, por exemplo, extensor de sangue ^[69].

Amidos usados na indústria alimentar são frequentemente modificados para superar mudanças indesejáveis na textura do produto e na aparência causada pela retrogradação ou quebra do amido durante processamento e armazenamento ^[81].

2.4 BLENDA DE PLA/TPS

A necessidade de aplicação de polímeros biodegradáveis ambientalmente favoráveis está aumentando, especialmente os provenientes de fontes renováveis e, além disso, estes materiais são utilizados amplamente na indústria de embalagem e no campo da medicina sendo que para destinarem-se a aplicações de engenharia estes polímeros requerem várias modificações ^[69].

As primeiras misturas de PLA/amido foram obtidas pela incorporação de amido seco no PLA e neste caso o amido agiu como um enchimento aumentando a rigidez do material e a fragilidade intrínseca do PLA ^[47], pois um problema das misturas baseadas em amido é a sua imiscibilidade com muitos polímeros ^{[59], [85]}.

A hidrofobicidade do amido gera pobre compatibilidade com o PLA, agindo como enchimento e, geralmente, reduzindo significativamente as propriedades mecânicas em função do aumento do seu conteúdo na blenda ^[86]. A superação destes inconvenientes nas misturas de PLA com amido tem por um dos objetivos a redução de custos com matéria-prima ^{[59], [61]}.

Muitos estudos têm sido realizados para modificar as propriedades de polímeros biodegradáveis como poli (ácido lático) e sua mistura com outros materiais (policaprolactona, poliolefinas e amido) é uma das escolhas mais usuais, sendo essencial para melhorar as suas propriedades, compatibilidade e adesão entre as 2 matrizes poliméricas ^[87].

Agentes de acoplamento interfacial reativos são frequentemente usados para formar ligações covalentes entre o amido e PLA ^[16] melhorando o controle da morfologia e propriedades interfaciais das misturas, pois a forte fratura interfacial é devido à baixa interdifusão de moléculas necessária para criar emaranhamento das cadeias na interfase entre PLA e amido ^[88].

PLA e TPS (amido termoplástico) são geralmente considerados como materiais imiscíveis, no entanto, várias estratégias têm sido utilizadas para melhorar a miscibilidade, tais como a utilização de agentes de compatibilização, agentes de acoplamento e emprego de técnicas de mistura por fusão ^[89].

O processo de extrusão tem sido proposto para a preparação de amido termoplástico uma vez que permite a incorporação de materiais de natureza diferente ^[61], sendo uma opção para mistura com PLA como forma de superar algumas deficiências e melhorar suas propriedades.

O uso de uma extrusora como um reator químico permite manipular polímeros de elevada viscosidade na ausência de solventes originando grande flexibilidade operacional ^{[64], [90]} incluindo como vantagens adicionais a elevada eficiência, taxas aceleradas de processamento e menor quantidade de resíduo ^[91].

PLA e amido podem ser combinados através de mistura reativa com alguns agentes como peróxidos, durante o processo de extrusão e quando comparado com o processo de mistura química verifica-se que não é necessário nenhum solvente resultando em misturas com boa compatibilidade e propriedades mecânicas devido às reações de ligação cruzada ou de acoplamento entre os multicomponentes ^[86].

3 SITUAÇÃO PROBLEMA

PLA tem muitas possibilidades de aplicação, mas possui limitações quanto a resistência ao impacto ^{[15], [40], [42]} sendo essencial o desenvolvimento de tecnologias que permitam otimizar as suas propriedades e utilização em nível industrial.

Neste sentido a utilização do processo de extrusão para misturar PLA e amido/glicerol/EPI/água vai resultar em melhorias na resistência ao impacto e de propriedades térmicas dos materiais que serão obtidos? Quais fatores permitem a melhoria ou redução destas características mecânicas e térmicas avaliadas no sistema de mistura proposto neste trabalho?

4 OBJETIVOS

O objetivo deste estudo é a obtenção de blendas de polímeros biodegradáveis utilizando matriz PLA e como carga amido de milho processado conjuntamente com glicerol/EPI/água em extrusora com dupla rosca.

4.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter amostras de amido de milho processado com glicerol/EPI/água;
- Obter amido de milho processado com glicerol/EPI/água (TPSR) para ser utilizado como carga nas blendas de PLA/TPSR;
- Preparar blendas de PLA/TPSR;
- Avaliar as propriedades térmicas do TPSR, PLA e das blendas de PLA/TPSR;
- Avaliar e comparar a morfologia do PLA e das blendas de PLA/TPSR;
- Avaliar as propriedades mecânicas do PLA e das blendas de PLA/TPSR.

5 EXPERIMENTAL

5.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados para a produção das amostras avaliadas neste estudo foram:

- PLA Ingeo™ Biopolymer 3251D e algumas propriedades deste material constam na Tabela 2.

Tabela 2: Propriedades físicas do PLA Ingeo™ Biopolymer 3251D.

Propriedade física	PLA Ingeo 3251D	Método ASTM
Gravidade específica	1,24	D792
Índice de fluidez, g/10 min (210 °C, 2,16 Kg)	80	D1238
Índice de fluidez, g/10 min (190 °C, 2,16 Kg)	35	D1239
Temperatura de fusão cristalina (°C)	155 – 170	D3418
Temperatura de transição vítrea (°C)	55 – 60	D3419
Claridade	Transparente	
Resistência à tração (Mpa)	62	D638
Alongamento	3,5	D639
Impacto Izod (J/m)	0,3	D256
Resistência à flexão (Mpa)	108	D790
Temperatura de distorção ao calor (°C)	55	E2092

Os parâmetros do perfil de temperatura de processamento de extrusão e injeção do polímero PLA Ingeo™ Biopolymer 3251D foram definidos levando-se em consideração as informações do catálogo técnico da NatureWorks LLC que constam na Tabela 3.

Tabela 3: Parâmetros para o processamento do PLA Ingeo™ Biopolymer 3251D.

Temperaturas de processamento	
Temperatura de fusão	188 - 210 ° C
Funil de alimentação	20 ° C
Zona de alimentação	166 - 177 ° C
Zona de compressão	182 - 193 ° C
Matriz	188 - 205 ° C
Molde	25 ° C

- Amido de milho Amisol 3408 Corn Products Brasil comprado da empresa Ingredion;
- Glicerina - $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$; PM: 92,09 e teor: 99,7%;
- Epicloridrina pura - $\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO}$; P.M: 92,53; teor: 99,0% e densidade 1,180 - 1,183 a 20°C ;
- Água deionizada.

5.2 MÉTODOS

A primeira etapa consistiu na execução de testes e processamento dos materiais em um reômetro de torque localizado no Laboratório de Processamento de Polímeros do Instituto de Química/UFRGS, conforme as proporções que constam na Tabela 4.

Tabela 4: Proporção de materiais usados na execução dos testes com amido de milho.

Material	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5	Amostra 6
Amido de milho	45g	30g	30g	30g	30g	30g
Glicerol	12g	24g	24g	24g	24g	24g
Água	3g	6g	6g	6g	6g	6g
EPI (Epicloridrina)	0g	0	0,15g	0,3g	0,6g	1,2g

O teste inicial foi executado com as proporções da Amostra 1 e a temperatura utilizada no reômetro foi de 120°C com uma rotação de 90 rpm e um intervalo de 10 minutos previstos para processamento.

Como a Amostra 1 foi rígida e quebradiça, optou-se por dobrar a quantidade dos plastificantes (glicerol e água) a fim de minimizar esta situação, obtendo-se a Amostra 2 e definindo-a como a proporção padrão para continuar os testes com a variação da quantidade de EPI para obter as Amostras 3,4,5 e 6. Foram utilizadas as mesmas condições de processamento da Amostra 1.

Os percentuais de EPI que é um agente de reticulação usado para o amido^[64], foram definidos em relação à quantidade de amido da Amostra 2 e são de 0,5%, 1%, 2% e 4% para as Amostras 3, 4, 5 e 6, respectivamente.

A partir de avaliação visual definiu-se a proporção da Amostra 5 (em função de sua rigidez) para obtenção em extrusora com dupla rosca da carga (TPSR) para ser utilizada na produção das amostras de blendas de PLA/TPSR não sendo utilizado nenhum teste específico para efetivar esta escolha.

Também foi executado o processamento do PLA puro por extrusão, a fim de verificar a influência de 1 ciclo deste processo nas amostras obtidas.

5.2.1 PREPARAÇÃO DO AMIDO DE MILHO PARA SER UTILIZADO COMO CARGA (TPSR)

O processamento do amido de milho em conjunto com glicerol/EPI/água e denominado neste estudo como TPSR foi executado em uma extrusora Haake Rheomex PTW16/25 de dupla rosca co-rotacional com L/D de 25, disponível no Laboratório de Processamento de Polímeros do Instituto de Química/UFRGS.

A alimentação da extrusora foi executada de forma manual devido à característica viscosa da mistura de glicerol/EPI/água. Efetuou-se o processamento com 150 rpm e as temperaturas nas 5 zonas de aquecimento foram programadas com um perfil que variou entre 80°C e 100°C.

O amido de milho utilizado para a produção da carga (TPSR) foi previamente seco em estufa durante 24 horas a uma temperatura de 80°C antes da mistura manual com água, glicerol e EPI para posteriormente ser processado na extrusora. Este procedimento foi efetuado para garantir a quantidade de água, conforme o que consta na Tabela 4.

5.2.2 PREPARAÇÃO DAS BLENDA DE PLA/TPSR

As blendas de PLA/TPSR foram preparadas na mesma extrusora descrita no item 5.2.1. As programações das zonas de aquecimento foram executadas com as temperaturas de 155 ° C, 155 ° C, 155 ° C, 160 ° C, 160 ° C, 160 ° C e utilizou-se a rotação de 150 rpm para execução do processamento. As blendas de PLA/TPSR foram definidas com 5%, 10% e 30% de TPSR dispersos na matriz PLA e foram denominadas neste estudo como PLA/TPSR5, PLA/TPSR10 e PLA/TPSR30, respectivamente.

Executou-se o processo de secagem de PLA e TPSR, antes de efetuar a mistura manual para posteriormente executar a extrusão dos materiais e obter as blendas de PLA/TPSR.

5.2.3 INJEÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Foi utilizado à injetora Battenfeld Plus 350 do Laboratório de Processamento de Polímeros do Instituto de Química/UFRGS, para preparar as amostras que foram

posteriormente submetidas aos ensaios de MEV, DMA e impacto Izod. Os materiais a serem injetados foram secos em estufa a uma temperatura de 80°C durante 24 horas. As temperaturas programadas na injetora foram de 170°C e 180°C, e o molde foi mantido a 25°C.

5.2.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A caracterização da morfologia do PLA, PLAE e das blendas de PLA/TPSR foi executada com o equipamento JEOL JSM - 5800 do Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS utilizando 10 kV como potencial de aceleração do feixe de elétrons. As amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido e metalizadas com liga de ouro-paládio.

5.2.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

O aparelho para realização do ensaio foi um SDT Q600 produzido pela TA Instruments e que se encontra nas dependências do LAMAT/UFRGS. Para realização dos ensaios o perfil de temperatura variou de 25 ° C a 600 ° C e foi utilizado gás nitrogênio ultra-puro a uma vazão 100 mL /min. As massas das amostras analisadas estão na Tabela 5.

Tabela 5: Massa das amostras submetidas ao ensaio de TGA

Amostras	Massa (mg)
Amido	4,909
Amido seco	5,480
TPSR	5,579
TPSR seco	7,057
PLA	6,111
PLA seco	5,171
PLAE	6,276
PLA/TPSR5	5,718
PLA/TPSR10	5,473
PLA/TPSR30	13,607

5.2.6 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

As transições térmicas (T_g , T_c e T_m) e as entalpias relacionadas ao PLA foram determinadas usando calorimetria exploratória diferencial. A realização da análise das amostras por DSC foram executadas no aparelho DSC Q20 TA Instruments localizado no LAMAT/UFRGS.

Foi utilizado gás nitrogênio ultra-puro a uma vazão de 50mL/min e as amostras foram colocadas em panelinhas do tipo Tzero Aluminium. Para realizar o ensaio de DSC foi utilizada uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Executou-se o aquecimento das amostras da temperatura ambiente até 220 °C, resfriando-as em seguida até - 20 °C e aquecendo-se posteriormente até 220 °C.

O grau de cristalinidade do polímero foi calculado pela equação:

$$X_c = (\Delta H_m / \Delta H_m^\circ) \times 100 \%$$

Onde ΔH_m e ΔH_m° são respectivamente a entalpia de fusão do PLA nas misturas e do PLA puro ($\Delta H_m^\circ = 93,6 \text{ J.g}^{-1}$)^{[89],[92],[93]}.

5.2.7 ANÁLISE TERMO-DINÂMICO MECÂNICA

Utilizou-se a análise de DMA para verificar a resposta viscoelástica das amostras após serem submetidas à deformação. Para realizar o ensaio das amostras de PLA, PLAE e blendas de PLA/TPSR utilizou-se o aparelho TA Instruments modelo QA 800 DMA operando em modo “single cantilever”.

O tipo de ensaio foi *multifrequency strain* e a amplitude de deformação foi de 0,1%. As amostras preparadas a partir de corpos de prova injetados foram submetidas ao ensaio de DMA e o equipamento foi programado nas seguintes condições:

- Temperatura com variação de - 20° até 120 °;
- Taxa de aquecimento de 3°C/min;
- 1Hz de frequência;
- As dimensões dos corpos de prova submetidas ao ensaio de DMA apresentavam 18 ± 0,1 mm, 12 ± 0,1 mm, 3,20 ± 0,1 mm.

5.2.8 ENSAIO DE IMPACTO IZOD

A Máquina de Impacto Izod Ceast Impactor II disponível no Laboratório de Materiais Poliméricos (LaPol/UFRGS) foi utilizada com o martelo de 0,5 J para verificar a quantidade de energia associada a ruptura das amostras de PLA, PLAE e blendas de PLA/TPSR.

A preparação dos corpos de prova para a realização do ensaio de impacto foi de acordo com norma ASTM D256 que prevê o acondicionamento por 48 h em temperatura e umidade controladas.

Os corpos de provas das amostras apresentavam dimensões de $64 \pm 0,1$ mm, $12 \pm 0,1$ mm, $3,20 \pm 0,1$ mm sendo posicionados verticalmente e fraturados por uma única oscilação pendular na região entre o meio da amostra e a sua extremidade superior.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 AMOSTRAS OBTIDAS NO REÔMETRO DE TORQUE E EXTRUSORA

A Figura 8 representa as amostras de amido/glicerol/EPI/água obtidas durante o processamento com reômetro de torque, conforme proporções definidas na Tabela 6.

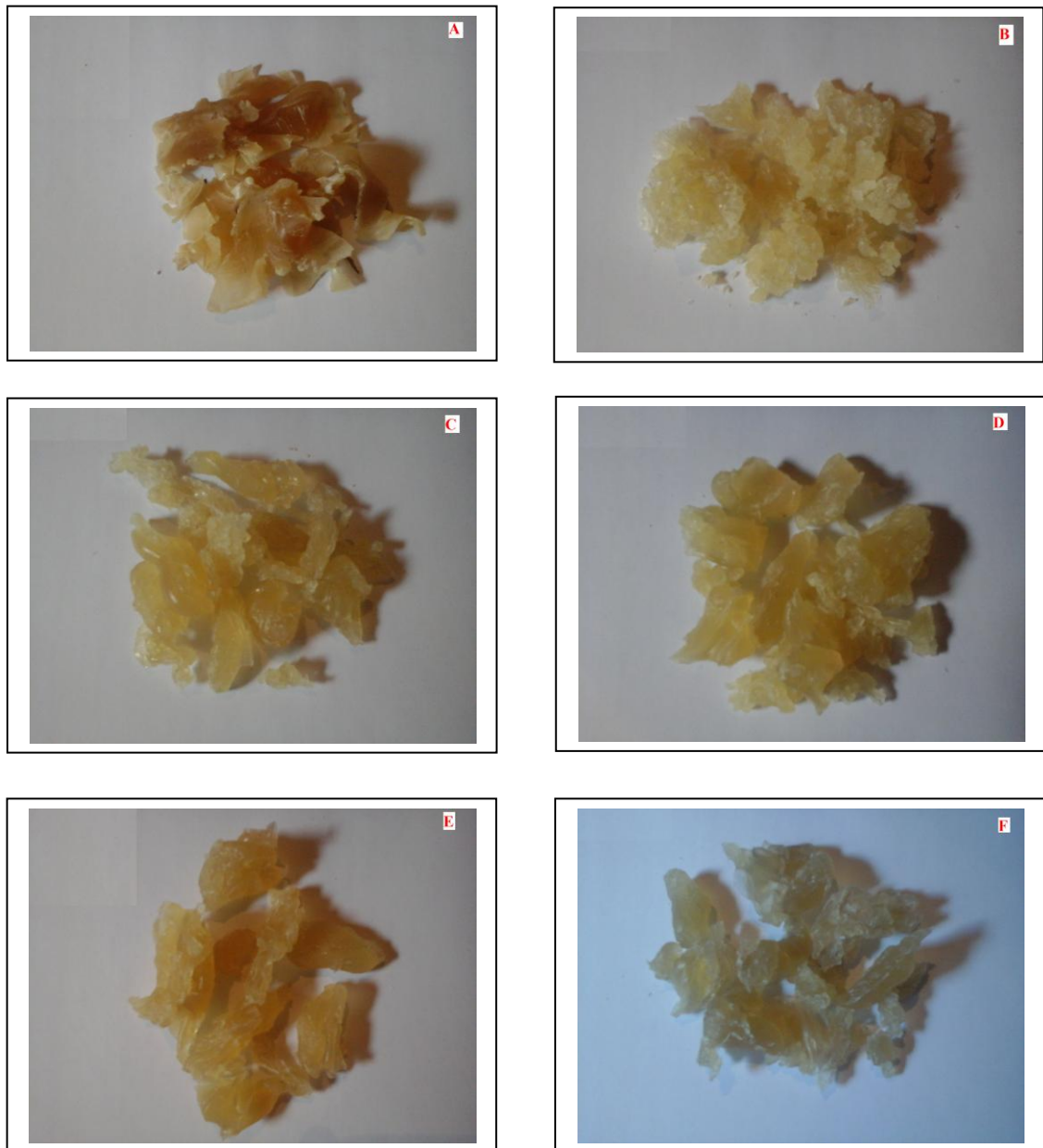


Figura 8: Amostras de amido/glicerol/EPI/água processadas em reômetro de torque.

Tabela 6: Proporção das Amostras A, B, C, D, E e F processadas no reômetro.

MATERIAL	AMIDO DE MILHO	GLICEROL	ÁGUA	EPI (Epicloridrina)
A	45g	12g	3g	0g
B	30g	24g	6g	0g
C	30g	24g	6g	0,15g
D	30g	24g	6g	0,3g
E	30g	24g	6g	0,6g
F	30g	24g	6g	1,2g

Após misturar-se as proporções que constam na Tabela 6 relacionadas à Amostra E obteve-se um material pastoso que dificultou a alimentação da extrusora, sendo necessário fazer este procedimento manualmente para garantir que o material não aderisse ao funil e obstruísse a sua passagem ao cilindro que contém as roscas da máquina extrusora.

A densidade aparente dos *pellets* de TPSR (Figura 9) obtidos facilitou a sua mistura com a matriz PLA permitindo, desta forma a utilização de um alimentador automático anexado ao funil da extrusora para efetivar a dosagem dos materiais a serem processados para obtenção das blendas de PLA/TPSR.



Figura 9: *Pellets* de amido/glicerol/EPI/água (TPSR) obtidos por extrusão.

Cabe salientar que o TPSR obtido foi colocado em um recipiente com PLA antes da extrusão com as proporções de 5%, 10% e 30% em massa em relação ao total de cada amostra e um exemplo do resultado obtido após o processamento destes materiais consta na Figura 10.



Figura 10: Blenda de PLA/TPSR30 obtida por extrusão.

6.2 MORFOLOGIA DO PLA E DAS BLENDA OBTIDAS

A Figura 11 demonstra a influência do processamento (extrusão e injeção) na morfologia do PLA e PLAE (PLA extrusado uma vez).

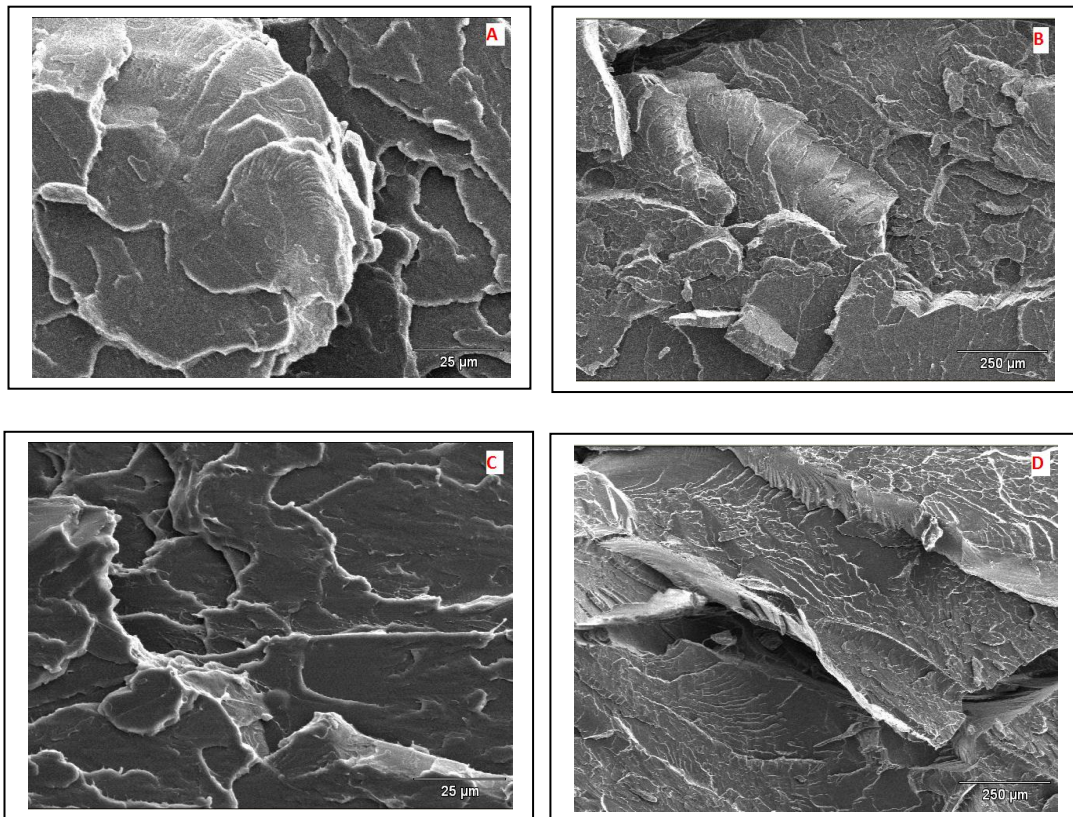


Figura 11: Fotomicrografia de MEV das amostras de PLA (A e B) e PLAE (C e D).

É possível visualizar na Figura 11 que a morfologia das amostras de PLA e PLAE (PLA extrusado uma vez) possuem semelhanças quanto às características da superfície fraturada indicando a homogeneidade da sua composição.

Os resultados estão de acordo com Pluta ^[29] et al. e Gao et al. ^[94] que destacaram em seus estudos que o PLA puro possui uma superfície de fratura bastante lisa. Esta característica é atribuída a uma falha frágil que possui pouca contribuição da deformação plástica que é característica de um polímero semicristalino ^[29].

A fim de comparar a influência da carga TPSR nas blendas obtidas de PLA/TPSR fez-se análise de MEV e os resultados constam na Figura 12.

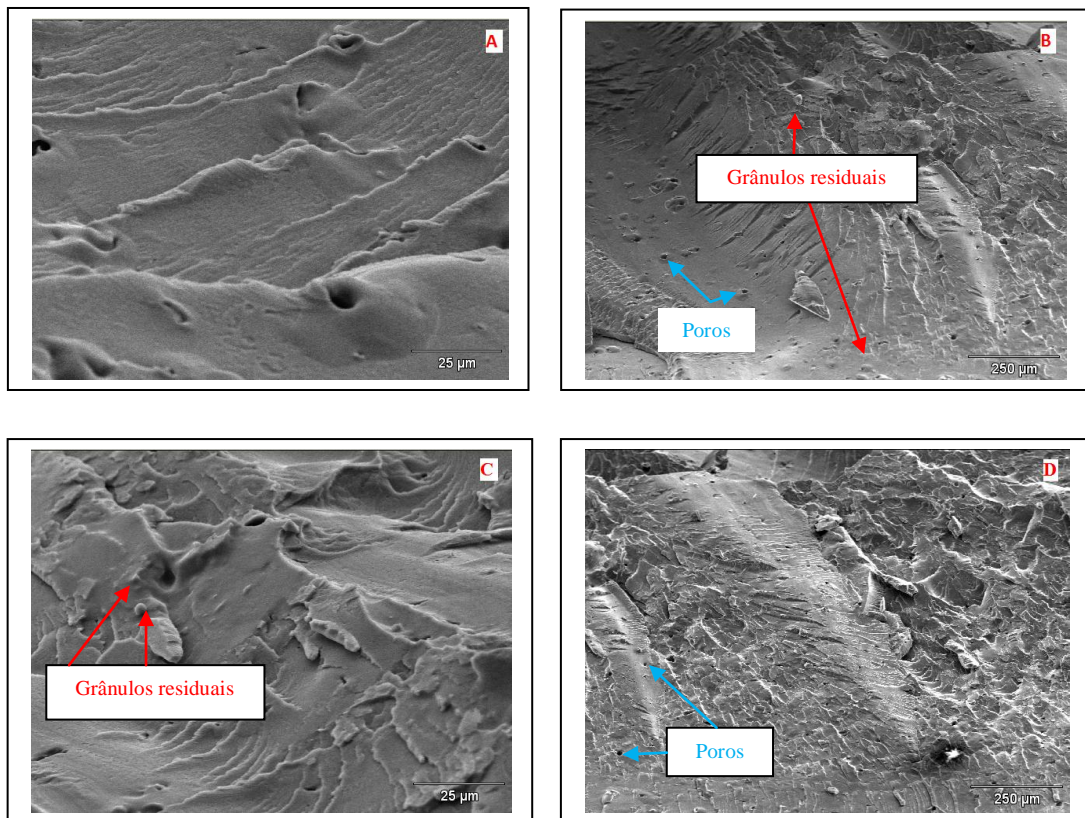


Figura 12: Fotomicrografia de MEV da blenda PLA/TPSR5 (A, B, C, D).

Pode-se verificar que a morfologia da blenda PLA/TPSR5 mantém as características da matriz PLA, mas é possível perceber alguns indícios de poros e grânulos residuais de amido que aparecem em pequena quantidade, sendo provocados provavelmente em função da adição da carga de TPSR.

A morfologia das misturas de PLA/TPSR10 e PLA/TPSR30 podem ser observadas na Figura 13 demonstrando que há um aumento da presença de poros e grânulos residuais de amido na matriz PLA à medida que o conteúdo de TPSR aumenta nas amostras. Gao ^[94] et al. atribuem a presença de grânulos residuais ao tratamento químico que não mudou a estrutura do amido completamente durante o processamento.

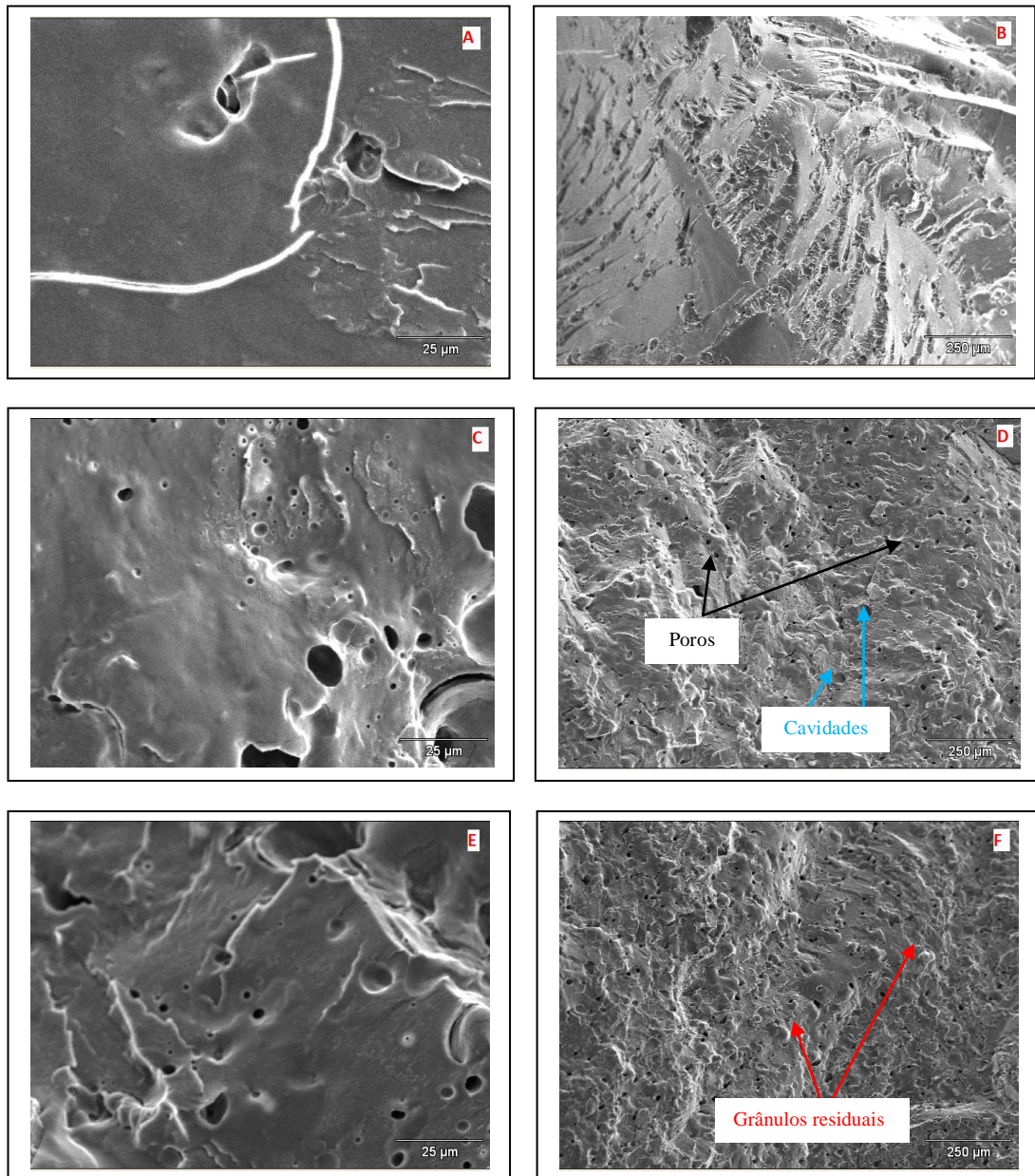


Figura 13: Fotomicrografia das blendas PLA/TPSR10 (A, B) e PLA/TPSR30 (C, D,E,F).

Teixeira ^[89] et al. não visualizaram nenhum grânulo residual de amido nas amostras resultantes da microscopia eletrônica de varredura (MEV) sugerindo que a estrutura granular do amido foi totalmente destruída durante o processamento de extrusão.

A razão para a formação de poros na matriz não é clara e para Ferrarezi ^[95] et al. as explicações possíveis podem ser atribuídas ao ar retido no polímero ou água e outros compostos voláteis liberados durante o processamento da mistura. Esta situação também pode estar associada aos produtos da degradação do PLA originado pela presença de água.

Teixeira ^[89] et al. verificaram a presença de pequenos poros ou vazios dispersos através da matriz PLA e os autores não associaram os mesmos com os grânulos de amido devido ao seu pequeno tamanho. Esta situação pode ser observada para a amostra 13D e 13F quando compara-se os grânulos residuais e poros.

Na Figura 13D nota-se a presença de cavidades que diferem no seu formato em relação aos poros bem como em função da causa do seu surgimento nas amostras obtidas das blendas de PLA/TPSR.

A presença de cavidades e poros verificados na Figura 13D são associados à pobre adesão interfacial entre as fases que também é caracterizada pela presença de lacunas formadas entre o amido e a matriz PLA ^{[95], [96], [97], [98], [99]}.

A falta de afinidade entre as fases é atribuída ao caráter hidrofóbico do PLA e hidrofílico do amido sendo esta a razão para a incompatibilidade termodinâmica não ser superada por mistura simples ^[100].

Wang ^[99] et al. em seus estudos com amido e PLA visualizaram claramente duas fases relatando que no processo de fratura, muitos grânulos de amido foram puxados para fora a partir da matriz gerando grandes espaços vazios.

Orozco et al. ^[100] destacaram em seus estudos que quando não há ocorrências de cavidades apresentando superfície lisa, a fase de amido é quebrada ao longo da interface com a matriz de amido indicando uma compatibilização.

Além disto, a presença de grânulos residuais de amido e cavidades da Figura 13F podem ser fatores relacionados a pouca miscibilidade obtida nas amostras de blendas de PLA/TPSR.

6.3 PROPRIEDADES TÉRMICAS

6.3.1 ANÁLISE DE TGA

Avaliando-se a Figura 14 verifica-se uma diferença na perda de massa inicial do amido e amido seco devido ao conteúdo de umidade, sendo possível visualizar comportamento similar quando é feita a comparação entre TPSR e TPSR seco.

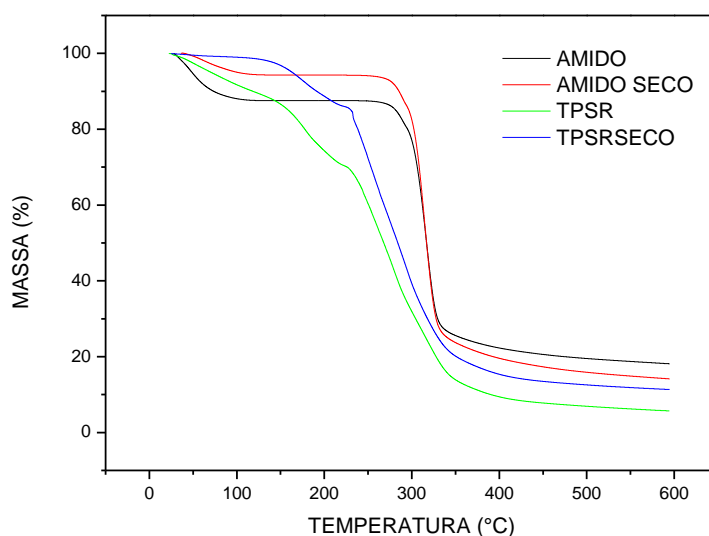


Figura 14: TGA de amostras de amido e TPSR.

Nota-se uma clara diferença de comportamento em relação à estabilidade térmica das amostras quando se comparam amido e TPSR sendo que esta diferença pode estar relacionada à evaporação de voláteis associados ao glicerol, EPI e a mínima tendência de reticulação do amido processado na extrusora com glicerol/EPI/água.

O amido termoplástico (TPS) que é um tipo de amido modificado apresenta três estágios de perda de massa com processo de degradação primeiramente sendo associado à perda de água, compostos voláteis e decomposição do glicerol seguido pela degradação do amido com temperatura inicial que é cerca de 173 °C ^{[101],[102]}.

Há dois estágios de perda de massa para o amido, sendo o primeiro associado à evaporação/desidratação que começa imediatamente após o aumento de temperatura e finalizando em 100 °C (água livre e água ligada) e uma segunda fase de perda de massa correspondente à decomposição térmica do amido que começa a cerca de 300 °C ^{[56],[103]}.

Na Figura 15 é possível verificar os picos que representam à máxima taxa de degradação para o amido, amido seco, TPSR e TPSR seco. O amido e amido seco apresentam respectivamente valores de temperatura máxima de degradação de 316 °C e 314 °C com a perda de massa de ambos ocorrendo em duas etapas.

Em comparação ao amido, TPSR e TPSR seco apresentam mais etapas de degradação, sendo que a temperatura máxima de degradação ocorre nas temperaturas de 279 °C e 251°C, respectivamente.

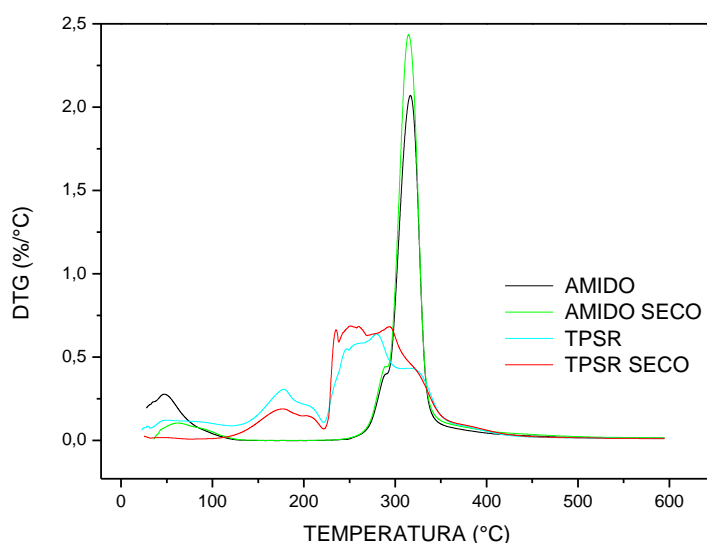


Figura 15: DTG de amostras de amido e TPSR.

Os dados da temperatura inicial de degradação do amido e amido seco estão na Tabela 7 e possuem valores aproximadamente iguais a 298 °C apresentando o final da degradação ocorrendo nas temperaturas de 330 °C e 331 °C respectivamente.

Tabela 7: $T_{on\ set}$, $T_{end\ set}$, T_{max} do amido, amido seco, TPSR e TPSR seco.

	$T_{on\ set}$ (°C)	$T_{end\ set}$ (°C)	T_{max} (°C)
Amido	298	330	316
Amido Seco	298	331	314
TPSR	127	357	279
TPSR Seco	129	357	251

As curvas de TGA do PLA, PLAE das blendas de PLA/TPSR estão na Figura 16 e revelam o comportamento térmico destes materiais. Visualiza-se claramente que a estabilidade térmica do PLA e do PLAE (que foi submetido a 1 ciclo de extrusão) é mais elevada que das blendas de PLA/TPSR que decompõem-se mais facilmente e a menores faixas de temperatura em função do aumento do percentual de TPSR na mistura.

Isto pode ser um indicativo da pouca adesão da matriz PLA e a carga TPSR demonstrando uma falta de interação entre os componentes desta mistura e consequentemente resultando em menor estabilidade térmica das blendas de PLA/TPSR.

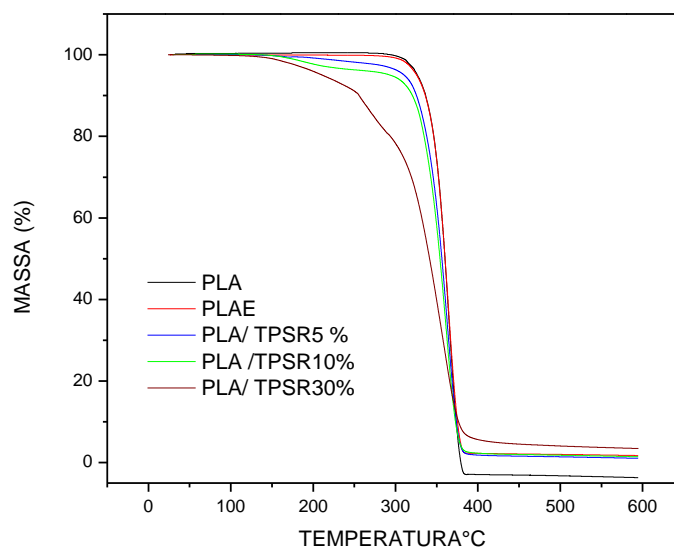


Figura 16: TGA de amostras de PLA e blendas de PLA/TPSR.

Há também uma pequena diferença entre o comportamento térmico do PLA em relação ao PLAE e uma diminuição mínima na temperatura para o início da decomposição térmica do PLA que variou de aproximadamente 344°C para 343 °C após a efetivação do processo de extrusão.

Esta mudança pode ser originada pela degradação das cadeias longas do polímero que leva à presença de curtas cadeias ^[104] e que são induzidas termomecanicamente pelo processamento de extrusão ^{[105],[106]}.

Também é possível verificar somente uma etapa no processo de perda de massa demonstrando que não houve qualquer perda de umidade para o PLA e PLAE.

Os perfis dos picos de DTG refletem a máxima taxa de decomposição dos materiais ^[107] e estão demonstrados na Figura 17 para as amostras de PLA, PLAE e blendas de PLA/TPSR.

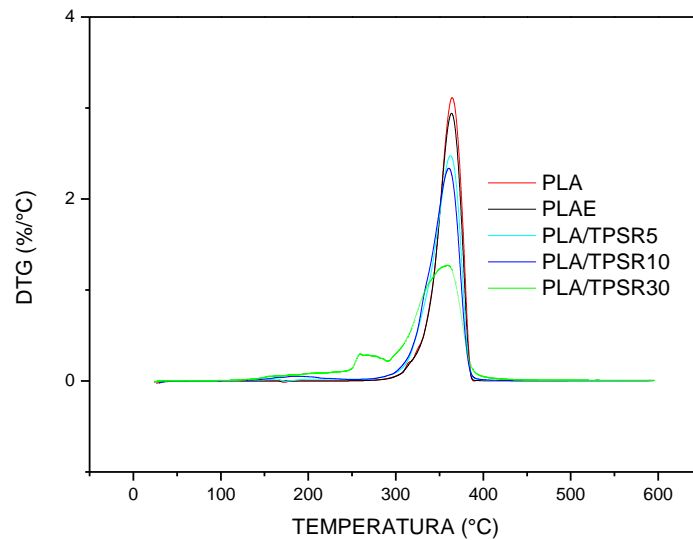


Figura 17: DTG de amostras de PLA e blendas de PLA/TPSR.

A máxima taxa de decomposição para as amostras de PLA, PLAE, PLA/TPSR5 estão na Tabela 8. Os valores de temperaturas são de aproximadamente 364°C, 363°C e 362°C, diminuindo muito pouco em função do processamento de extrusão aplicado e da referida quantidade de carga (5%) misturada ao PLA.

Tabela 8: $T_{on\ set}$, $T_{end\ set}$, T_{max} do PLA, PLAE e blendas de PLA/TPSR.

	$T_{on\ set}$ (°C)	$T_{end\ set}$ (°C)	T_{max} (°C)
PLA seco	344	376	364
PLAE	343	376	363
PLA/TPSR5	336	376	362
PLA/TPSR10	332	374	360
PLA/TPSR30	302	376	358

Quando se considera as blendas PLA/TPSR10 e PLA/TPSR30 observa-se que as máximas taxas de decomposição ocorrem nas temperaturas de 360°C e 358°C, respectivamente.

Para cada uma destas amostras (PLA/TPSR10 e PLA/TPSR30) observa-se na Figura 17 a presença de dois picos evidenciando que a decomposição térmica completa destes compostos não ocorreu em uma única etapa.

A degradação térmica do PLA é muito complexa e vários mecanismos têm sido postulados, incluindo várias reações radiculares e sem radicais, reações de cisão aleatória da cadeia, despolimerização, degradação oxidativa, transesterificação intermolecular e intramolecular e eliminação pirolítica ^[47].

A decomposição térmica do PLA é realizada por cisões de cadeias específicas ou aleatórias e ocorre porque a sua estrutura repetida de éster alifático é relativamente fácil de hidrolisar e quebrar ^[95].

A tendência de diminuir a temperatura necessária para iniciar a decomposição térmica das blendas de PLA/TPSR pode ser justamente pela menor estabilidade térmica do TPSR e que está demonstrada na Figura 14 através dos gráficos resultantes do ensaio de TGA.

O PLA processado no estado fundido apresenta como desvantagem a tendência a sofrer degradação térmica que depende da temperatura aplicada no processo e do tempo de residência em extrusoras e câmaras quentes ^[104].

Bigg ^[108] menciona o efeito da temperatura na degradação do PLA sugerindo que há rápida perda de sua estabilidade com aquecimento acima de seu ponto de fusão ocorrendo um nível significativo de degradação molecular.

Carrasco ^[47] et al. estudaram os parâmetros de degradação do PLA injetado e injetado/extrusado, demonstrando uma relação linear entre a sua estabilidade térmica e peso médio molecular, relatando que a degradação do PLA ocorre devido aos processos de injeção e de extrusão.

Desta forma, para o PLA ser processado em linhas de produção de grande escala como injeção, sopro, termoformagem e extrusão, o polímero deve ter estabilidade térmica adequada para evitar a degradação, manter o peso molecular e as suas propriedades ^[37].

T₅, T₅₀ e T₉₅ são definidas respectivamente como temperaturas em que 5, 50 e 95% da massa total é volatilizada ^[54] e os valores relacionados ao PLA, PLAE e blendas de PLA/TPSR constam na Tabela 9.

Tabela 9: Quantidade de perda de massa em função da temperatura para PLA, PLAE, PLA/TPSR5, PLA/TPSR10 e PLA/TPSR30.

Amostras	T5(°C)	T50(°C)	T95(°C)
PLA	326	359	371
PLAE	327	360	372
PLA/TPSR5	310	356	371
PLA/TPSR10	293	354	369
PLA/TPSR30	210	341	370

A perda de 5% de massa para o PLA puro e PLAE ocorre nas temperaturas de 326°C e 327°C respectivamente. Considerando estes parâmetros para as blendas de PLA/TPSR com percentuais de 5%, 10%, e 30% dispersos na matriz PLA, os valores de T₅ ocorreram respectivamente a 310°C, 293°C e 210°C diminuindo a temperatura necessária à perda de massa à medida que o teor de TPSR aumenta.

Alguns estudos sobre misturas de PLA/TPS demonstram que o aumento do conteúdo de amido termoplástico diminui a estabilidade térmica das blendas ^{[109], [110]} e esta situação também ficou evidenciada neste estudo com os dados referente à análise termogravimétrica do PLA e das blendas de PLA/TPSR.

Neste sentido, Lv et al. ^[107] observam que as cadeias dos polímeros sofrem uma intensa força de cisalhamento durante o processo de preparação de blendas de PLA/amido por extrusão que levam para fragmentação molecular em cadeias curtas, emergindo desta forma uma menor estabilidade térmica.

Para os valores associados a 50 % de perda de massa há uma diferença que não é tão acentuada quanto a T5 e que se torna muito pequena quando o índice considerado é em relação a T95. Esta tendência pode ocorrer pela decomposição térmica do conteúdo da carga de TPSR adicionada à blenda antes de atingir as faixas de temperaturas consideradas para 50% e 95% de perda de massa.

A degradação térmica do PLA pode ser atribuída ao conteúdo de umidade ou água residual dentro da matriz polimérica que ativam reações de hidrólise implicando na cisão das ligações éster em álcool e ácido carboxílico ^{[104], [111], [112], [113]}. Para as blendas de PLA/TPSR esta é uma situação possível devido proporção de água utilizada na mistura processada por extrusão para obtenção da carga TPSR.

Pequenas moléculas como CO, CO₂, H₂O, CH₄, C₂H₄, e CH₂O, são produzidas enquanto o amido se decompõe termicamente desencadeando uma cisão da cadeia de PLA quando se consideram as blendas formadas por estes dois materiais, conforme Liu et al. [114].

6.3.2 ANÁLISE DE DSC

Os resultados de DSC do primeiro ciclo de aquecimento em relação às amostras de amido, amido seco, TPSR e TPSR seco constam na Figura 18 e os valores dos picos de temperatura estão na Tabela 10.

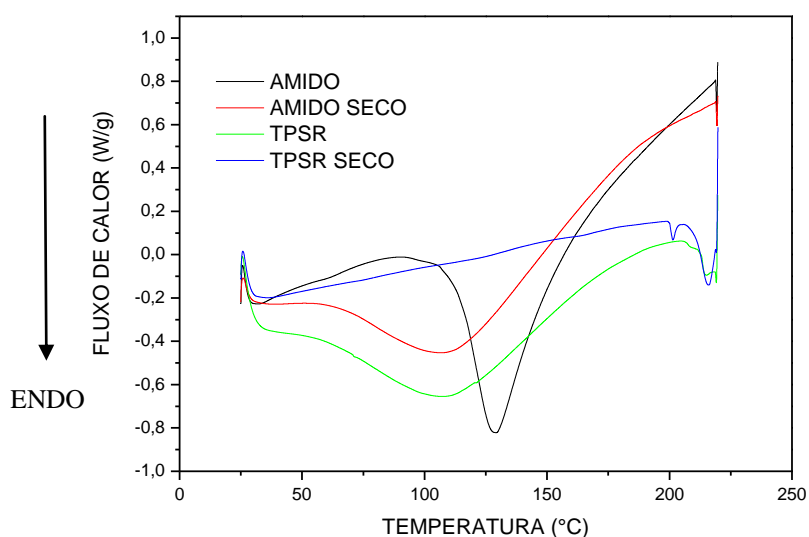


Figura 18: Termograma de DSC do primeiro aquecimento das amostras de amido, amido seco, TPSR e TPSR seco.

Tabela 10: Picos endotérmicos das amostras de amido, amido seco, TPSR e TPSR seco obtidas por DSC.

Amostras	1º pico Temperatura (° C)	2º pico Temperatura (° C)	3º pico Temperatura (° C)
Amido	129		
Amido seco	107		
TPSR	107		
TPSR seco	201		216

Para amostras de amido, amido seco, TPSR e TPSR seco observa-se picos endotérmicos. Estes picos endotérmicos relacionados ao amido de milho representam transições multifase ^[115]. Liu ^[116] et al. observaram para amostras de amido de milho picos endotérmicos entre 250 °C e 300 °C que ocorreram a menores temperaturas e tornaram-se mais largos com o aumento do conteúdo de umidade impedindo desta forma a visualização de outros picos de transição de fase, como gelatinização e de fusão.

No caso do presente estudo, o pico mais amplo ocorreu para a amostra de amido com menor conteúdo de água. Os resultados relatados de ensaios de DSC nem sempre são consistentes e algumas vezes há controvérsias, devido não somente à complexidade do comportamento térmico do amido, mas também às diferentes condições de mensuração utilizadas sendo também influenciado pela preparação da amostra e tipo de panela usada no seu acondicionamento ^[117].

Na Figura 19 observa-se semelhança no comportamento de amido e amido seco com as amostras de TPSR e TPSR seco, sendo que as últimas apresentaram comportamentos iguais.

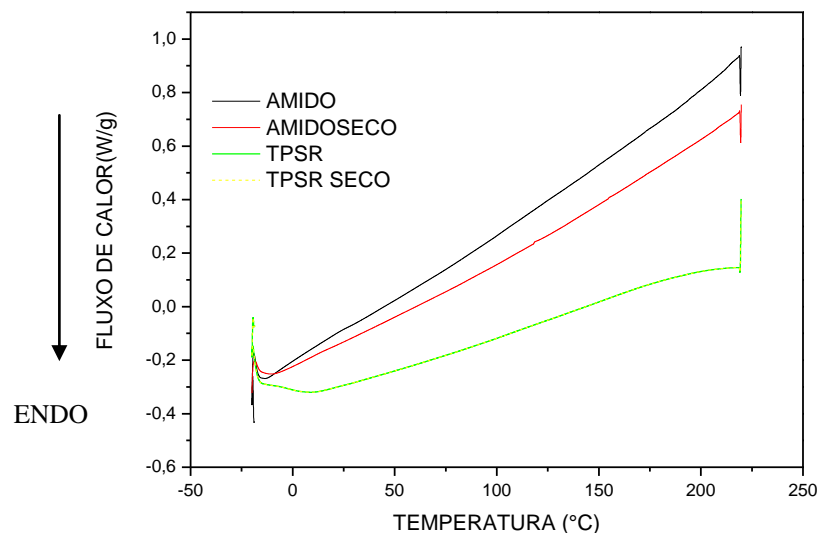


Figura 19: Termograma de DSC do segundo aquecimento das amostras de amido, amido seco, TPSR e TPSR seco.

Não foi possível identificar as temperaturas de fusão e transição vítrea para estas amostras e pode-se sugerir que neste caso não houve tempo suficiente para uma reorganização molecular do amido e TPSR com a taxa de aquecimento (10 °C/min)

utilizada na realização do ensaio de DSC. Neste sentido, Yu e Christie ^[117] comentam que o DSC é uma resposta térmica de macromoléculas resultante de eventos cinéticos, onde os parâmetros mensurados dependem da taxa de aquecimento/ resfriamento que influenciam na relaxação das cadeias polimérica que são dependentes do tempo.

A medição da T_g por DSC para o amido é difícil uma vez que a mudança da capacidade calorífica ou o sinal do fluxo de calor é geralmente mais fraco em comparação com os polímeros convencionais ^{[118],[119]}.

Outra situação que dificulta determinação da T_g são as múltiplas transições de fase que o amido sofre durante o aquecimento bem como a instabilidade gerada pela evaporação do conteúdo de umidade ^{[116],[117],[120]}.

Alguns pesquisadores ^{[121],[122],[123]} consideram que o DSC pode não ser adequado para estudar a T_g do amido, porque a capacidade de calor de transição é muito fraca e frequentemente é mascarado pelos picos endotérmicos de gelatinização.

As propriedades térmicas do PLA puro, PLAE e das blendas de PLA/TPSR foram avaliadas por DSC e constam na Figura 20.

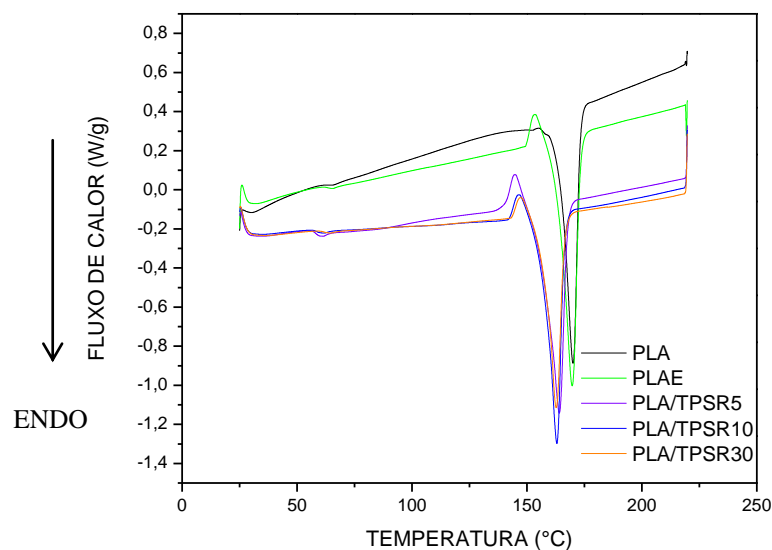


Figura 20: Termograma de DSC do primeiro aquecimento das amostras PLA, PLAE e blendas de PLA/TPSR.

O valor da temperatura de fusão do PLA puro é de aproximadamente 170 °C sendo praticamente igual ao valor obtido para o PLAE que foi de 169,69 °C demonstrando a pouca influência do processo de extrusão que foi aplicado (para obtenção da amostra de PLAE) em relação variável que esta sendo considerada.

Os valores de T_g do PLA e PLAE foram aproximadamente iguais a 60 °C e para as blendas de PLA/TPSR5, PLA/TPS10 e PLA/TPS30 as temperaturas são respectivamente de 56 °C, 56 °C e 57 °C. Estes resultados estão de acordo com Nyambo ^[124] et al. que verificaram para o PLA puro não processado a presença de uma temperatura de transição vítrea próxima a 60 °C e um amplo pico de fusão próximo a 170 °C.

De forma geral, após o acréscimo da carga TPSR é visível um pequeno deslocamento para menores valores da temperatura de transição vítrea e fusão das blendas obtidas de PLA/TPSR em relação ao PLA.

Quando se compara as temperaturas de fusão das blendas de PLA/TPSR5, PLA/TPSR10 e PLA/TPSR30 entre si observa-se pouca diferença. Os valores obtidos foram respectivamente iguais a 165 °C, 163 °C e 163 °C, para blendas de PLA/TPSR compostas de 5%, 10% e 30% em massa de carga TPSR.

Geralmente um primeiro ciclo de aquecimento e resfriamento é utilizado para eliminar o efeito histórico do processo e comparar todas as amostras em igualdade de condições após o segundo aquecimento ^[125]. A Figura 21 possui os resultados de DSC do segundo ciclo de aquecimento das amostras de PLA, PLAE e das blendas de PLA/TPSR5, PLA/TPSR10 e PLA/TPSR30.

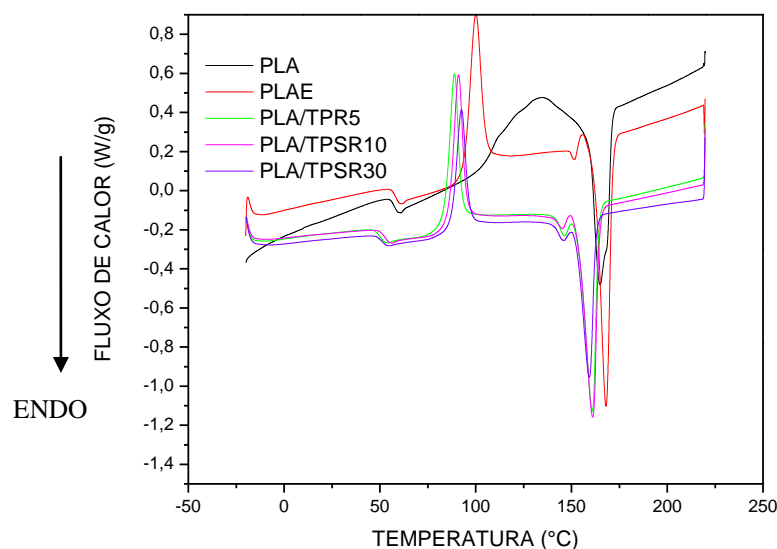


Figura 21: Termograma de DSC do segundo aquecimento das amostras de PLA, PLAE e blendas de PLA/TPSR.

Destaca-se a presença de temperaturas de cristalização relativas aos picos exotérmicos com valores de aproximadamente, 100 °C, 88 °C, 91 °C e 92 °C e referem-se respectivamente ao PLAE, PLA/TPSR5, PLA/TPSR10, PLA/TPSR30.

Lin ^[45] et al. atribuem estes picos exotérmicos à reorganização dos cristalitos (reorganização cristalina) durante o aquecimento. Li e Huneault após aplicarem a moldagem por extrusão e injeção do PLA puro e PLA/TPS também observaram o surgimento de um pico exotérmico durante o aquecimento e sugeriram que isto pode ter ocorrido devido à mudança na estrutura molecular do PLA durante o processamento ^[125].

Pode-se também sugerir que o fato da adição do TPSR diminuir a temperatura de cristalização a frio do PLA puro demonstra uma menor necessidade de energia para o empacotamento dos cristais tanto para as blendas PLA/TPSR, quanto para o PLAE sendo este fator um indicativo do aumento na taxa de cristalização ^{[37], [43]}.

As moléculas de PLA podem sofrer alguma degradação em função do cisalhamento e hidrólise quando misturadas a temperaturas elevadas aumentando a proporção de cadeias curtas que podem diminuir a temperatura de cristalização para menores valores tornando mais fácil à cristalização e aumentando desta forma a cristalinidade ^[99].

Isto está relacionado com a melhor mobilidade das cadeias em favor do empacotamento dos segmentos de cadeias em uma estrutura cristalina, necessitando de um menor nível de energia ^[126].

Menor temperatura de cristalização a frio e aumento da cristalinidade das misturas de PLA/TPS pode ocorrer pela migração do glicerol para a matriz e/ou a presença de domínios que podem agir como agente nucleação ^[95] sendo esta uma possibilidade que pode ocorrer para as amostras das blendas de PLA/TPSR.

Os dados relacionados ao grau de cristalinidade do PLA, PLAE e blendas de PLA/TPSR constam na Tabela 11 e demonstram que o processo de extrusão e a composição das amostras feitas neste estudo influenciam a capacidade de cristalizar da matriz PLA.

O aumento da cristalinidade pode ser causado pelo amido que desempenha o papel de agente de nucleação e em função da degradação das cadeias de polímeros durante o processamento de extrusão ^[96].

Neste sentido Halász e Csóka ^[127] sugeriram que a cristalização do PLA ocorre mais facilmente a menores temperaturas em função da melhor mobilidade das cadeias

na fase amorfa devido à presença de poli (etileno glicol) (PEG) que age como um plastificante.

Tabela 11: T_m , ΔH_m e X_c do PLA, PLAE e blendas de PLA/TPSR obtidas por análise de DSC.

Amostras	T_m (°C)	ΔH_m (J.g ⁻¹)	X_c (%)
PLA	165	35	37
PLAE	168	52	56
PLA/TPSR5	160	39	42
PLA/TPSR10	161	44	47
PLA/TPSR30	159	28	30

O grau de cristalinidade do PLA em relação às amostras de PLAE e blendas de PLA/TPSR5 e PLA/TPSR10 aumentou, mas diminuiu para o PLATPSR30. O grau de cristalinidade obtido para a blenda de PLA/TPSR30 pode ser em função da presença de grânulos residuais de amido que podem restringir o movimento molecular da matriz PLA resultando desta forma em uma diminuição da cristalinidade^[99].

Os resultados de DSC relacionados à amostra de PLAE estão conforme Pillin^[93] et al. que verificaram um aumento da cristalização durante o resfriamento atribuindo a elevada mobilidade das cadeias devido a cisões que ocorrem no processamento de injeção.

Quando há o aumento do tempo ou da temperatura de fusão durante o processamento, o peso molecular pode diminuir resultando no aumento do grau de cristalinidade das amostras obtidas após o resfriamento^[128] devido à aceleração da cristalização do PLA^[129].

Na Figura 21 é possível verificar que os valores de T_g foram próximos a 61 ° C, 61° C, 54 ° C, 56 ° C, 55 ° C e os dados estão relacionados respectivamente a PLA puro, PLAE, PLA/TPSR5, PLA/TPSR10 e PLA/TPSR30.

A T_g do PLA e PLAE verificadas no segundo aquecimento são praticamente iguais, mas os valores relativo as blendas de PLA/TPSR diminuiram minimamente independentemente do percentual de TPSR.

Como utilizou-se glicerol para auxiliar na modificação do amido usado na produção do TPSR o decréscimo da T_g do PLA pode ser em função de uma possível

difusão do plastificante no interior das moléculas de PLA, conforme destacam alguns estudos relacionados a blendas de PLA/TPS^{[95], [130]}.

A diminuição da temperatura de transição vítrea do PLA ocorre devido ao agente de plastificação fornecer mais flexibilidade as cadeias de polímeros^[126] em função da redução das forças intermoleculares^[14].

A diminuição na T_g implica um acréscimo na mobilidade das cadeias e a diminuição da temperatura de cristalização sugere fácil empacotamento das cadeias^[52].

Isto pode ser um indicativo de pouca miscibilidade entre PLA e TPSR, pois os valores de T_g (Figura 21) das blendas de PLA/TPSR diminuiram minimamente relação à T_g do PLA puro estando tal fator de acordo com a separação de fases (PLA e grão de amido residual) verificada na morfologia das blendas de PLA/TPSR que constam na Figura 13.

Os valores de T_m das blendas de PLA/TPSR obtidos na segunda curva de aquecimento demonstram uma diminuição da temperatura de fusão com mínima variação em relação ao PLA possibilitando sugerir que as blendas necessitam de níveis iguais de energia térmica para empacotamento dos cristais, mas que é um pouco menor que a energia necessária ao PLA puro e extrusado.

A diminuição da temperatura de fusão propõe uma maior mobilidade das cadeias macromoleculares induzidas por uma diminuição do comprimento de cadeia com o número de ciclos de injeção^[93].

Carrasco^[47] et al. em seus estudos com PLA extrusado/injetado e PLA/injetado demonstraram após executar sequências de processamentos que a temperatura de fusão foi praticamente igual sugerindo que neste caso a estabilidade termodinâmica dos cristais não foi afetada pelas etapas definidas de reprocessamento.

6.4 PROPRIEDADES MECÂNICAS

6.4.1 PROPRIEDADES VISCOELÁSTICAS

A tabela 12 apresenta dados relacionados ao módulo de armazenamento, módulo de perda e a tan delta do PLA, PLAE e blendas de PLA/TPRS em função da temperatura.

Tabela 12: Módulo de armazenamento, módulo de perda e tan delta do PLA, PLAE e blendas de PLA/TPSR.

	E' (Mpa)				E'' (Mpa)				Tan delta			
	-20 °C	-10 °C	25 °C	60 °C	-20 °C	-10 °C	25 °C	60 °C	-20 °C	-10 °C	25 °C	60 °C
PLA	2104	2092	2037	38,96	45,77	46,06	52,61	68,08	0,0218	0,022	0,0258	1,748
PLAE	2475	2459	2346	41,96	44,43	44,03	47,54	78,04	0,0179	0,0179	0,0203	1,868
PLA/TPSR5	2159	2150	2136	18,85	47,87	48,29	52,55	25,87	0,0217	0,022	0,0248	1,788
PLA/TPSR10	2380	2367	2263	17,38	54,49	55,4	64,65	30,01	0,0229	0,0234	0,0286	1,726
PLA/TPSR30	1958	1905	1641	10,71	72,37	70,86	42,97	15,77	0,0396	0,0372	0,0262	1,472

Pode-se verificar em relação ao PLA puro um aumento do módulo de armazenamento para as amostras de PLAE, PLA/TPSR5 e PLA/TPSR10 indicando um aumento na rigidez destes materiais.

O efeito da temperatura no módulo de armazenamento das amostras de PLA puro e blendas de PLA/TPSR são demonstrados na Figura 22.

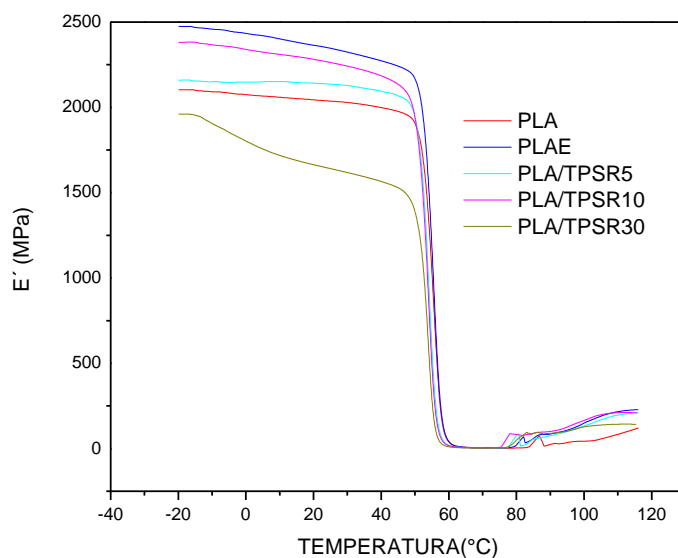


Figura 22: Curvas do módulo de armazenamento do PLA, PLAE e Blendas de PLA/TPSR5, PLA/TPSR10 E PLA/TPSR30 obtidas por análise de DMA.

Ao considerar somente o PLAE é possível verificar a influência dos processamentos de extrusão e injeção no valor do módulo de armazenamento, pois este demonstra maior valor comparado às demais amostras.

O módulo de armazenamento das blendas PLA/TPSR5 e PLA/TPSR10 é maior em relação ao PLA demonstrando neste caso maior capacidade de recuperar e armazenar energia em um ciclo de deformação conferindo um efeito de reforço do material de enchimento nestas blendas ^[131].

As blendas deste estudo tem uma tendência de diminuir o módulo de armazenamento com o aumento da temperatura, mas para PLA/TPSR30 isto ocorre com mais intensidade demonstrando que é necessário menor quantidade de energia para a movimentação das cadeias moleculares.

Estes resultados estão de acordo com Pothan ^[132] et al. que relacionaram o módulo de armazenamento com as forças intermoleculares e a forma de empacotamento das cadeias de polímeros.

A tendência de diminuir o módulo de armazenamento esta de acordo com os valores do grau de cristalinidade (Tabela 11) que foram de 42%, 47 % e 30 % e estão relacionados respectivamente às blendas de PLA/TPSR5, PLA/TPSR10 e PLA/TPSR30.

Neste caso, o PLA/TPSR30 demonstra pouca capacidade para responder elasticamente a deformação, intensificando-se o decréscimo à medida que a temperatura aproxima-se da Tg do PLA, pois permite-se neste caso maior mobilidade das cadeias com o aumento da temperatura.

Verificou-se através das imagens resultante do ensaio de MEV aplicado às amostras deste estudo grande diferença nas morfologias quando comparou-se as Amostras de PLA e PLA/TPSR estando de acordo com Pluta ^[29] et al. que sugeriram uma dependência do módulo de armazenamento em relação a composição da amostra e sua estrutura de fase.

Neste sentido as cavidades e os poros observados na Figura 13 podem ser um dos fatores que direcionam a tendência de diminuir drasticamente o valor do módulo de armazenamento, para a amostra PLA/TPSR30, pois este fator pode estar associado à falta de adesão do PLA e a carga TPSR.

A Figura 23 apresenta para o PLA, PLAE e misturas de PLA/TPSR o módulo de perda em função da temperatura que representa a mensuração da energia dissipada ^[110] na

forma de calor por ciclo quando os sistemas são diferentes em comparação com a mesma amplitude de deformação ^[132].

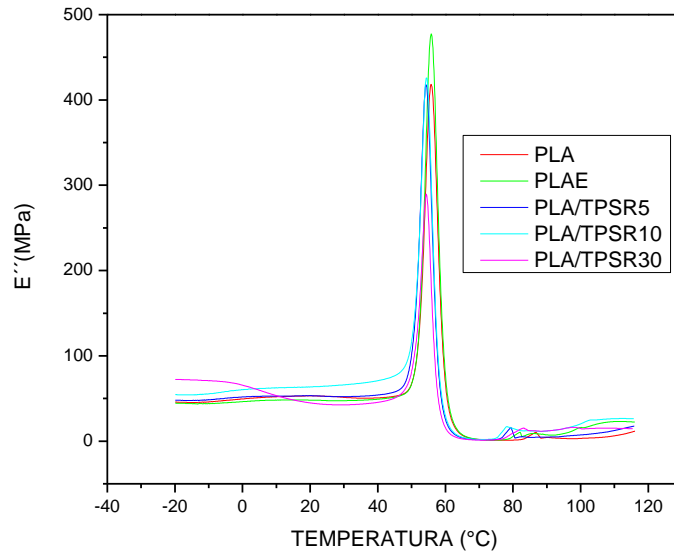


Figura 23: Curvas de módulo de perda do PLA, PLAe e Blendas de PLA/TPSR5, PLA/TPSR10 E PLA/TPSR30 obtidas por análise de DMA.

A blenda PLA/TPSR30 demonstrou o pior desempenho em comparação com o PLA puro que possui valores muito próximos a PLATPSR5 e PLATPSR10.

Chua ^[133] concluiu baseado nos seus estudos que compósitos com pobre ligação da interface tendem a dissipar mais energia e esta situação foi evidenciada para o PLA/TPSR30 nos resultados de microscopia eletrônica de varredura que constam na Figura 13.

Verifica-se também que PLAe possui valor de aproximadamente 478 MPa de módulo de perda, sendo maior em relação a todas as amostras analisadas, estando de acordo com o valor do grau de cristalinidade obtido e que consta na Tabela 11.

A tan delta como função da temperatura é demonstrado na Figura 24. O fator de amortecimento mecânico tan delta está associado à manifestação da anelasticidade na zona de transição de fase térmica ^[99].

As propriedades de amortecimento de uma mistura reforçada com amido são normalmente afetadas pelo teor de amido e quanto maior for o teor de amido menor será o fator de amortecimento e neste caso a mistura é rígida ^{[99],[134]}.

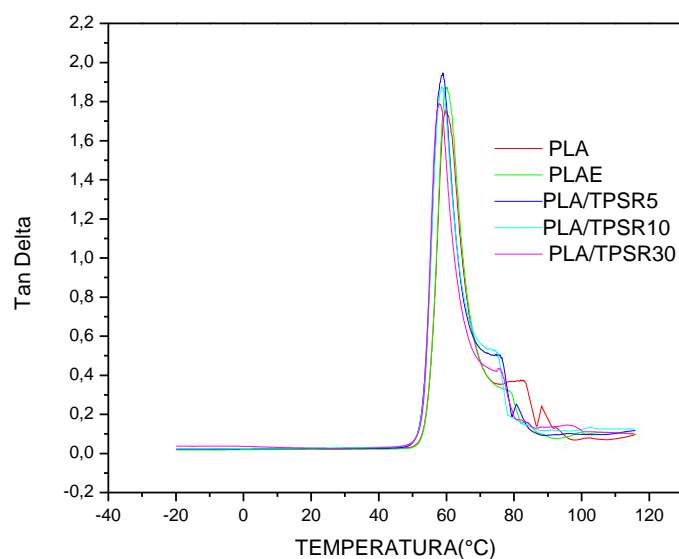


Figura 24: Curvas de tan delta das amostras de PLA, PLA/E e Blendas de PLA/TPSR5, PLA/TPSR10 E PLA/TPSR30 obtidas por análise de DMA.

A diminuição da altura do pico de tan delta em função do aumento de carga é um indicativo da restrição dos movimentos moleculares da matriz do polímero durante a transição térmica que para misturas pode ser associado à boa dispersão da carga na matriz ^{[35], [99], [124], [132]} afetando assim o relaxamento das cadeias de matriz ^[99].

No caso das blendas obtidas neste estudo, a matriz PLA teve a menor intensidade do pico de tan delta comparado às blendas de PLA/TPSR demonstrando que este sistema interage com menos eficiência física com o aumento da carga TPSR nas blendas.

A intensidade do pico de tan delta esta relacionada à energia que o sistema vai dissipar e isto esta de acordo com as características da morfologia das amostras de blendas de PLA/TPSR que sugerem uma fraca adesão entre PLA e TPSR.

6.4.2 RESISTÊNCIA AO IMPACTO

Na Figura 25 é possível a verificação dos dados referentes ao ensaio de impacto para o PLA, PLA/E e blendas de PLA/TPSR com percentuais de 5%, 10% e 30% de TPSR.

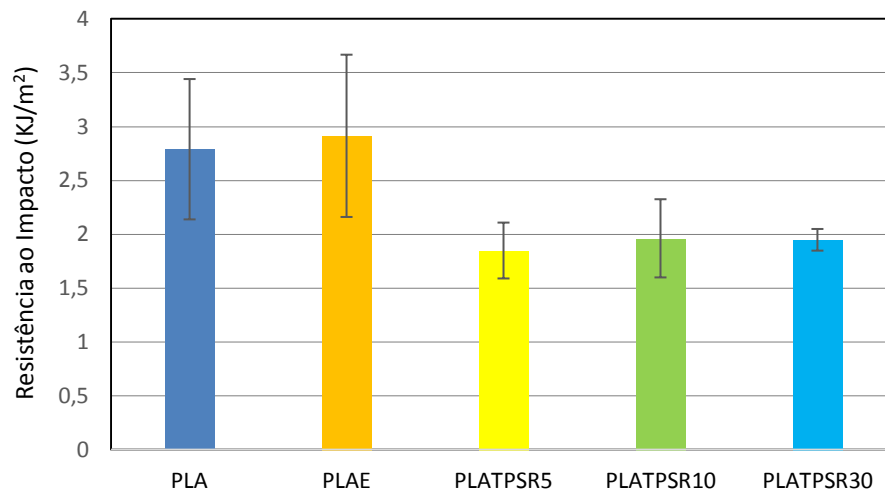


Figura 25: Resistência ao impacto para as amostras obtidas de PLA e blendas de PLA/TPSR

O PLAE apresentou maior valor de resistência ao impacto, com valores próximos ao PLA e isto pode ser em função da mudança na estrutura molecular e cristalinidade do PLA promovido pelo processamento de extrusão e injeção utilizado para a obtenção das amostras.

Verifica-se que as blendas de PLA/TPSR possuem menor resistência ao impacto em relação ao PLA puro e as imagens de MEV (Figura 13) evidenciam a presença de cavidades e poros que podem ter contribuído para reduzir os valores desta propriedade devido a pobre adesão interfacial entre PLA e amido e suas características imiscíveis ^[91].

Neste sentido há exemplos de alguns estudos que atribuem a presença de arestas e cavidades entre grânulos de amido (amplamente distribuídos) na matriz PLA como sendo uma característica típica de blendas incompatíveis que resultam em pobres propriedades mecânicas ^{[88], [96]} e que estão diretamente relacionadas à sua morfologia ^[91].

A elevada temperatura de transição vítrea do PLA (aproximadamente 58 °C) resulta em produtos frágeis ^[135] e neste estudo os dados de Tg das amostras demonstram que o acréscimo de TPSR modificou minimamente a Tg do PLA mantendo desta forma tais características.

7 CONCLUSÕES

Os resultados do ensaio de TGA demonstram que o amido processado em conjunto com glicerol/EPI/água (TPSR) a partir da extrusão reativa possui menor temperatura de decomposição e estabilidade térmica comparada ao amido de milho.

Esta diferença pode estar relacionada à evaporação de voláteis associados água, glicerol, EPI e a mínima tendência de reticulação do amido processado na extrusora com glicerol/EPI/água.

A diminuição da resistência ao impacto observado para as amostras de PLA/TPSR pode ser associada à morfologia das blendas que apresentaram poros e cavidades aumentando a presença em função da quantidade de TPSR indicando um baixo nível de interação entre PLA e TPSR.

As imagens resultantes do ensaio de MEV permitem verificar que há um aumento da rugosidade da superfície das blendas de PLA/TPSR e a presença de cavidades com uma superfície lisa representa um indicativo da falta de adesão entre a matriz PLA e grânulo de amido que ocorrem em função do processo de extrusão que não foi suficiente para modificar totalmente o amido de milho.

Resultados de DSC permitem verificar que a Tg diminuiu muito pouco com o acréscimo da carga na matriz PLA devido a pouca mobilidade das cadeias moleculares provocadas pela influência da carga TPSR e que pode ser um indicativo da pouca miscibilidade entre a matriz PLA e a carga de TPSR.

As curvas de TGA revelaram que as blendas de PLA/TPSR decompõem-se mais facilmente e a menores faixas de temperatura e isto pode estar relacionado à baixa estabilidade das amostras de TPSR e conteúdo de água utilizado na sua produção.

O módulo de armazenamento aumentou para blendas com 5% e 10% de TPSR sugerindo que para estes percentuais há um efeito de reforço da carga TPSR aumentando desta forma a rigidez.

Para a amostra de PLA/TPSR30 houve uma diminuição drástica do módulo de elasticidade que pode ser associada a maior quantidade de poros e cavidades visualizadas nas amostras de MEV em função do aumento do conteúdo da carga.

8 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

Em função da dificuldade em encontrar artigos com informações sobre amido de milho modificado (TPSR) com as proporções utilizadas neste estudo sugerem-se as seguintes propostas de pesquisas:

- Investigar e comparar as propriedades do amido de milho/glicerol/EPI/água (TPSR) a partir da variação da quantidade de EPI;
- Investigar e comparar as propriedades do amido de milho/glicerol/EPI/água (TPSR) proveniente de diferentes fontes de amido;
- Investigar e comparar amido termoplástico com amido de milho/glicerol/EPI/água (TPSR);
- Investigar as propriedades de blendas de TPSR/PLA;
- Processar concomitantemente PLA/amido/glicerol/EPI/água em extrusora reativa e investigar as propriedades da blenda obtida.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Kaseem, M., Hamad, K., Deri, F.; Thermoplastic Starch Blends: A Review of Recent Works. *Polymer Science, Series A*. 2012, 54, 165.
2. Potts, J.E., Clendinning, R. A., Ackart, W.B., Niegisch, W.D.; *Polymer and Ecological Problems*. New York: Plenum Press, 1973, p.61.
3. Vasudevan , R., Sekar, A.R.C., Sundarakannan, B., Velkennedy, R.; A technique to dispose waste plastics in an ecofriendly way – Application in construction of flexible pavements. *Construction and Building Materials*. 2012, 28, 311.
4. Pracella, M., Pazzagli, F., Galeski, A.; Reactive Compatibilization and Properties Of Recycled Poly(Ethylene Terephthalate)/Polyethylene Blends. *Polymer Bull*. 2002, 48, 67.
5. Ishiaku, US., Pang , K.W., Lee, WS., Mohd, Ishak ZA.; Mechanical properties And Enzymatic Degradation Of Thermoplastic And Granular Sago Starch Filled Poly(E-Caprolactone). *Eur. Polym J*. 2002, 38, 393.
6. Ikada, Y., Tsuji, H.; Biodegradable polyesters for medical and ecological applications. *Macromol Rapid Commun*. 2000, 21, 117.
7. Najafi, K.; Use of recycled plastics in wood plastic composites – A review Saeed .*Waste Management* 2013, 33, 1898.
8. Briassoulis , D.; Hiskakis, M.; Babou, E.; Antiohos, S.K.; Papadi, C.; Experimental investigation of the quality characteristics of agricultural plastic wastes regarding their recycling and energy recovery potential. *Waste Management*. 2012, 32, 1075.
9. Soroudi, A., Jakubowicz, I.; Recycling of bioplastics, their blends and biocomposites: A review. *European Polymer Journal*, 2013, 49, 2839.

10. Gonzalez, R.F.J., Ramsay, B.A., Favis, B.D.; High performance LDPE/thermoplastic starch blends: a sustainable alternative to pure polyethylene Polymer. 2003, 44, 1517.
11. Garg, S., Jana, A.K.; Studies on the properties and characteristics of starch–LDPE blend films using cross-linked, glycerol modified, cross-linked and glycerol modified starch. European Polymer Journal, 2007, 43, 3976.
12. YU, L., Dean, K., Li, L.; Polymer blends and composites from renewable resources. Prog. Polym. Sci .2006, 31, 576.
13. Rizzarelli, P., Carroccio, S.; Modern mass spectrometry in the characterization and degradation of biodegradable polymers. Analytica Chimica Acta. 2014, 808, 18.
14. Mali, S., Grossmann, M.V. E., Yamashita, F.; Starch Films: Production, Properties and Potential of Utilization. Seminário: Ciências Agrárias 2010, 31, 137.
15. Raquez, J. M., Habibi, Y., Murariu, Marius., Dubois, P.; Polylactide (PLA) - based nanocomposites. Progress in Polymer Science, 2013.
16. Jariyasakoolroj, P.; Chirachanchai, S.; Silane modified starch for compatible reactive blend with poly (lactic acid). Carbohydrate Polymers. 2014, 106, 255.
17. K. Sriroth, K., Piyachomwan, K., Sangseethong, K., C. Oates.; Modification of Cassava starch. Paper presented at X International Starch Convention, Cracow, Poland, 11–14 June 2002.
18. Abeykoon, C., Martin, P.J., Kelly, A.L., Brown, E.C.; A review and evaluation of melt temperature sensors for polymer extrusion. Sensors and Actuators A. 2012, 182, 16.
19. Hassan,H., Regnier, N., Defaye, G.; A 3D study on the effect of gate location on the cooling of polymer by injection molding. International Journal of Heat and Fluid Flow. 2009, 30,1218.

20. Pantani, R., Coccorullo, I., Speranza, V., Titomanlio, G.; Modeling of morphology evolution in the injection molding process of thermoplastic polymers. *Prog. Polym. Sci.* 2005, 30, 1185.
21. Al-Salem, SM., Lettieri, P., Baeyens, J.; The valorization of plastic solid waste (PSW) by primary to quaternary routes: From re-use to energy and chemicals. *Progress in Energy and Combustion Science.* 2010, 36, 103.
22. Rasal, R.M., Janorkar, Amol V., Hirt, D.E.; Poly(lactic acid) modifications *Progress in Polymer Science* 2010, 35, 338.
23. Mortazavi, S., Ghasemi, I., Oromiehie, A.; Effect of phase inversion on the physical and mechanical properties of low density polyethylene/thermoplastic starch. *Polymer Testing*. 2013, 32, 482.
24. Nampoothiri, K.M., Nair, N.R., John, R.P.; An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresource Technology.* 2010, 101, 8493.
25. Rigamonti, L., Grosso, M., Møller, J., Sanchez, V.M., Magnani, S., Int. J. Production Economics Christensen T.H.; Environmental evaluation of plastic waste management scenarios. *Resources, Conservation and Recycling*, 2014, 85, 42.
26. Accorsi, R., Cascini, A., Cholette, S., Manzini, R., Mora, C.; Economic and environmental assessment of reusable plastic containers: A food catering supply chain case study. *International Journal of Production Economics*, 2013.
27. Makhtar, N.S.M., Rais, M.F.M., Rodhi, M.N.M., Bujang, N., Musa, M., Hamid, K.H.K.; *Tacca Leontopetaloides* Starch: New Sources Starch for Biodegradable Plastic. *Procedia Engineering.* 2013, 68, 385.
28. Shah, A.A., Hasan, F., Hameed, A., Ahmed, S.; Biological degradation of plastics: A comprehensive review. *Biotechnology Advances.* 2008, 26, 246.
29. Pluta, M., Murariu, Marius., Dechief, A.L., Bonnaud, L., Galeski, A., Dubois, P.; Impact-Modified Polylactide – Calcium Sulfate Composites: Structure and Properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 125, 4302.

30. Gupta, B., Revagade, N., Hilborn, J.; Poly(lactic acid) Fiber: An overview Prog. Polym. Sci. 2007, 32, 455.
31. Lai, S.M., Lan, Y.C.; Shape memory properties of melt-blended polylactic acid (PLA)/thermoplastic polyurethane (TPU) bio-based blends. J. Polym. Res. 2013, 20, 140.
32. Anders, S., Stolt, M.; Properties of lactide acid based polymers and their correlation with composition. Prog. Polym. Sci, 2002, 27, 1123.
33. Julien, J.M., Bénézet, J.C., Lafranche, E., Quantin, J.C., Bergeret, A., Lacrampe, M.F., Krawczak, P.; Development of poly(lactic acid) cellular materials: Physical and morphological characterizations. Polymer. 2012, 53, 5885.
34. Lim, L.T., Auras, R., Rubino, M.; Processing technologies for poly (lactic acid) Progress in Polymer Science, 2008 , 33 , 820.
35. Hassan, E., Wei, Y., Jiao, He., Muhuo, Y.; Dynamic Mechanical Properties and Thermal Stability of Poly(lactic acid) and Poly(butylene succinate) Blends Composites. Journal of Fiber Bioengineering and Informatics. 2013, 6, 85.
36. Stridsberg, K. M., Ryner, M., Albertsson, A.C.; Controlled Ring-Opening Polymerization: Polymers with designed Macromolecular Architecture. Advances in Polymer Science 2002, 157, 41.
37. Garlotta, D.; A Literature Review of Poly(Lactic Acid). Journal of Polymers and the Environment. 2001, 9, 63.
38. Yu, Y., Storti, G., Morbidelli, M.; Ind. Kinetics of Ring-Opening Polymerization of L, L-Lactide. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2011, 50, 7927.
39. Vink, E.T.H.; Rábago, K.R.; Glassner, DA., Gruber, P. R.; Applications of life cycle assessment to NatureWorksTM polylactide (PLA) production. Polymer Degradation and Stability. 2003, 80, 403.
40. Hassan, A., Balakrishnan, H., Akbari, A.; (2013). "Polylactic acid based blends, composites and nanocomposites" in: Advances in Natural Polymers, Thomas, S.,

- Visakh, P. M., and Mathew, A. P. (eds.), *Advanced Structural Materials series*, Vol. 18, 361-396.
41. Courgneau, C., Rusu, D., Henneuse., Ducruet, V., Lacrampe, M.F., Krawczak, P.; Characterisation of low-odour emissive polylactide/cellulose fibre biocomposites for car interior. *eXPRESS Polymer Letters* 2013, Vol.7, 787.
42. Hassouna, F., Raquez, J.M., Addiego, F., Toniazzo, V., Dubois, P., Ruch, D.; New development on plasticized poly(lactide): Chemical grafting of citrate on PLA by reactive extrusion. *European Polymer Journal*, 2012, 48, 404.
43. Jo, M.Y., Ryu, Y.J., Ko, J.H., Yoon, J.S.; Hydrolysis and Thermal Degradation of Poly(L-Lactide) in the Presence of Talc and Modified Talc. *J. APPL. POLYM. SCI.* 2013, 29, 1019.
44. Taskin, E., Hazer, B., Besirli, N., Cavus, G.; Synthesis of Some Novel Blends of Polylactide with Polylactide-b-Poly (ethylene glycol) Block Copolymers. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry.* 2012, 49, 164.
45. Lin, H.J., Hana, L.J., Wanga, X.M., Biana, Y.J., Lic, Y.S., Dong, L.S.; Study on the thermal degradation behavior and flame-retardant property of polylactide/ PEDPP blends. *Polym. Adv. Technol.* 2013, 24, 576.
46. Weinhold, A. R., Besseghir, K., Vuaridel, E., Sublet, E., Oudry, N., Kubel, F., Gurny, R.; Injection-molding versus extrusion as manufacturing technique for the preparation of biodegradable implants *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics.* 1999, 48, 113.
47. Carrasco, F., Pagès, P., Pérez, J.G., Santana, O.O., MasPOCH, M.L.; Processing of poly(lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties. *Polymer Degradation and Stability.* 2010, 95, 116.
48. Bocz, K., Szolnoki, B., Marosi, A., Tábi, T., Przybylak, M.W., Marosi, G.; Flax fibre reinforced PLA/TPS biocomposites flame retarded with multifunctional additive system. *Polymer Degradation and Stability*, 2013, 1.

49. Robertson, M.L., Paxton, J.M., Hillmyer, M.A.; Tough Blends of Polylactide and Castor Oil. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2011, 3, 3402.
50. Jiao, L., Huang, C.L., Zeng, J.B., Wang, Y.Z., Wang, X.L.; Miscibility, crystallization and mechanical properties of biodegradable blends of poly(l-lactic acid) and poly(butylene succinate-b-ethylene succinate) multiblock copolymer. *Thermochimica Acta*. 2012, 539, 16.
51. Shumigin, D., Tarasova, E., Krumme, A., Meier, P.; Rheological and Mechanical Properties of Poly(lactic) Acid/Cellulose and LDPE/Cellulose Composites. *Materials Science (Medžiagotyra)*. 2011, 17, 1392.
52. Phuphuak, Y., Miao, Yong., Zinck, P., Chirachanchai, S.; Balancing crystalline and amorphous domains in PLA through star-structured polylactides with dual plasticizer/nucleating agent functionality. *Polymer*. 2013, 54, 7058.
53. Sarian, F.D., Kaaij, R.M., Kralj, Slavko., Wijbenga, D.J., Binnema, D.J., Maarel, M. J. E. C., Dijkhuizen, Lubbert.; Enzymatic degradation of granular potato starch by *Microbacterium aurum* strain B8.A. *Appl Microbiol Biotechnol*. 2012, 93, 645.
54. Kennedy, J.F., Knill, C. J., L, L., Panesar, P.S.; *Starch and its Derived Products: Biotechnological and Biomedical Applications*. Royal Society of Chemistry 2011, 5.
55. Brito, G. F., Agrawal, P., Araújo, E. M., Mélo, T. J. A., *Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis, Polímeros Verdes*. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*. 2011, 6, 127.
56. Liu, H., Xie, F., Yu, L., b, Chen, L., Li, Lin., Thermal processing of starch-based polymers. *Progress in Polymer Science*. 2009, 34, 1348.
57. Soares, F. C., *Laminados de poli(ácido láctico)/amido termoplástico recobertos com quitosana reticulada: obtenção e avaliação das propriedades físico-químicas*. 2012.
58. Abegunde, O. K., Mu, T.H., Chen, J. W., Deng, F. M.; Physicochemical characterization of sweet potato starches popularly used in Chinese starch industry . *Food Hydrocolloids*, 2013, 33, 169.

59. Imre, B., Pukánszky, B.; Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer Blends. *European Polymer Journal*, 2013, 49, 1215.
60. Carvalho, A. J. F., Job, A. E., Alves, N., Curvelo, A. A. S., Gandini, A.; Thermoplastic starch/natural rubber blends. *Carbohydrate Polymers*. 2003, 53, 95.
61. Müller, C. M. O., Pires, A. T. N., Yamashita, Fabio.; Characterization of Thermoplastic Starch/Poly(Lactic Acid) Blends Obtained by Extrusion and Thermopressing. *J. Braz. Chem. Soc.*, 426-434, 23, 2012.
62. López, O.V., Garcia, M.A., Zaritzky, N.E.; Film forming capacity of chemically modified corn starches. *Carbohydrate Polymers*. 2008, 73, 573.
63. Garcia, T. G., Bustosa, F.M., Arevalo, O. J., Martinez, A.B., Gomez R.I., Martinez ,M.G., Duarte, M. M.; Thermal and microstructural characterization of biodegradable films prepared by extrusion–calendering process. *Carbohydrate Polymers*. 2011, 83, 354.
64. Moad, G.; Chemical modification of starch by reactive extrusion. *Progress in Polymer Science*. 2011, 36, 218.
65. Manoi, K; Rizvi, S.S.H; Physicochemical characteristics of phosphorylated cross-linked starch produced by reactive supercritical fluid extrusion *Carbohydrate Polymers*, 2010, 81, 687.
66. Jyothi, A.N., Moorthy, S.N., Rajasekharan, K. N.; Effect of Cross-linking with Epichlorohydrin on the Properties of Cassava (*Manihot esculenta* Crantz) Starch. *Starch/Stärke*, 2006, 58, 292.
67. Kaewtatip, K., Pongroi, M., Hollo, B., Szécsényi, K. M.; Effects of starch types on the properties of baked starch foams. *J Therm Anal Calorim*. 2014, 115, 833.
68. Ellis, R.P., Cochran, M. P., Dale, M.F.B., Dupus, C.M., Lynn, A., Morrison, I.M., Prentice, R.D.M., Swanston, J.S., Tiller, S. A.; Starch Production and Industrial Use. *J Sci Food Agric*. 1998, 77, 289.

69. Gandini, Alessandro., *Polymers from Renewable Resources: A Challenge for the Future of Macromolecular Materials*. *Macromolecule*. 2008, 24, 41.
70. Sarazin, P., Li, G., Orts, W.J., Favis, B. D.; Binary and ternary blends of polylactide, polycaprolactone and thermoplastic starch. *Polymer* 2008, 49,599
71. Funke, U., Bergthaller, W., Lindhauer, M.G.; Processing and characterization of biodegradable products based on starch. *Polymer degradation and stability*. 1998, 59, 293.
72. Avérous, Luc., Fringant, C., Moro, L.; Starch-Based Biodegradable Materials Suitable for Thermoforming Packaging. *Starch/Stärke*, 2001, 53, 368.
73. Soest, J. J. G., Hulleman, S. H. D., Wit, D., Vliegthart, J.F.G.; Changes in the mechanical properties of thermoplastic potato starch in relation with changes in B-type crystallinity. *Carbohydrate*, 1996, 29, 225.
74. L. Avérous and E. Pollet (eds.), *Environmental Silicate Nano-Biocomposites, Green Energy and Technology*. Springer -Verlag London 2012.
75. Róz, A. L. D., Carvalho, A. J. F., Gandini, A., Curvelo, A. A. S.; The effect of plasticizers on thermoplastic starch compositions obtained by melt processing. *Carbohydrate Polymers*. 2006, 63, 417.
76. Mościcki, Leszek., Mitrus, M., Wójtowicz, A., Oniszczyk, Tomasz., Rejak, Andrzej., Janssen, Leon.; Application of extrusion - cooking for processing of thermoplastic starch (TPS). *Food Research International*. 2012, 47, 291.
77. Taghizadeh, A., Favis, BD.; Effect of high molecular weight plasticizers on the gelatinization of starch under static and shear conditions. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 92, 1799.
78. Dube, M. A.; Salehpour, S.; Applying the Principles of Green Chemistry to Polymer Production Technology. *Macromol. React. Eng.* 2014, 8, 7.
79. Huang, L. Q., Fu, X., Zhang, Yu, L.S.; Preparation and characterisation of crosslinked waxy potato starch Fa-xing. *Food Chemistry*. 2009, 115, 563.

80. Kaur, L., Singh, Jaspreet., Singh, N.; Effect of cross-linking on some properties of potato (*Solanumtuberosum* L.) starches. *Sci Food Agric*. 2006, 86, 1945.
81. Ackar, Du., Babic, J., Šubari, D., Kopjar , M., Milicevic, B.; Isolation of starch from two wheat varieties and their modification with epichlorohydrin. *Carbohydrate Polymers*. 2010, 81, 76.
82. Kittipongpatana, Ornanong S., Kittipongpatana, N.; Physicochemical, in vitro digestibility and functional properties of carboxymethyl rice starch cross-linked with epichlorohydrin. *Food Chemistry*. 2013, 141, 1438.
83. Ayoub, A.S., Rizvi, S.S.H.; An overview on the technology of cross-linking of starch for nonfood applications. *Journal of Plastic Film and Sheeting*. 2009, 25.
84. Zhang, M.J.F, Sun, X.; Mechanical and Thermal Properties of Poly(lactic acid)/Starch Blends with Dioctyl. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 94, 1697.
85. Yang, Xi., Wistrand, A.F., Hakkarainen , M.; Improved dispersion of grafted starch granules leads to lower water resistance for starch-g-PLA/PLA composites. *Composites Science and Technology* 86 (2013) 149–156.
86. Yang, Xi., Wistrand, A.F., Hakkarainen, M.; Improved dispersion of grafted starch granules leads to lower water resistance for starch-g-PLA/PLA composites. *Composites Science and Technology* 86 (2013) 149–156.
87. Leadprathom, J; Suttiruengwong, S; Threepopnatkul, P; Seadan, M.; Compatibilized Polylactic Acid/Thermoplastic Starch by Reactive. *Journal of Metals, Materials and Minerals*. 2010, 3, 90.
88. Zhang, J.F., Sun, Xiuzhi; Mechanical Properties of Poly(lactic acid)/Starch Composites Compatibilized by Maleic Anhydride. *Biomacromolecules* 2004, 5, 1446.
89. Teixeira, E.M., Curvel, A.A.S., Corrêa, Ana C., Marconcini, J. M., Glenn, G. M., Mattoso, L. H. C.; Properties of thermoplastic starch from cassava bagasse and

- cassava starch and their blends with poly (lactic acid). *Industrial Crops and Products*, 2012, 37, 61.
90. Xie, F., Yu, L., Liu, H.; Ling Chena.; Starch Modification Using Reactive Extrusion Starch/Stärke.2006, 58, 131.
91. Qiao, Dongling, Zou, W., Liu¹, X., Yu, L., Chen, L., Liu, H., Zhang, N.; Starch modification using a twin-roll mixer as a reactor. *Starch/Starke* 2012, 64, 821.
92. Miyata, T., Masuko, T.; Crystallization behaviour of poly(L-lactide). *Polymer*, 1998, 39, 5515.
93. Pillin, I., Montrelay, N., Bourmaud, A., Grohens, Y.; Effect of thermo-mechanical cycles on the physico-chemical properties of poly(lactic acid). *Polymer Degradation and Stability*, 2008, 93 321.
94. Gao, H., Hu, S., Su, F., Zhang, J., Tang,G.; Mechanical, Thermal, and Biodegradability Properties of PLA/Modified Starch Blends. *POLYMER COMPOSITES*, 2011.
95. Ferrarezi, M.M.F., Taipina, O. M., Silva, L. C. E., Gonçalves, M.C.; Poly(Ethylene Glycol) as a Compatibilizer for Poly(Lactic Acid)/Thermoplastic Starch Blends. *J Polym Environ*, 2013, 21, 151.
96. Jang, W.Y., Shin, B.Y., Lee, T.J., Narayan, Ramani.; Thermal Properties and Morphology of Biodegradable PLA/Starch Compatibilized Blends. *J. Ind. Eng. Chem*, 2007, 13, 457.
97. Ke, T., Sun, S.X., Seib, P.; Blending of Poly(lactic acid) and Starches Containing Varying Amylose Content. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 89, 3639.
98. Park, J. W., Seung, S.I.; Biodegradable Polymer Blends of Poly(L-lactic acid) and Gelatinized Starch. *Polymer Engineering and Science*, 2000, 40, 12.
99. Wang, Hua., Sun, Xiuzhi., Seib, Paul.; Strengthening blends of poly(lactic acid) and starch with methylenediphenyl diisocyanate. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 82, 1761.

100. Orozco, V. H., Brostow, W., Chonkaew, W., López, B. L.; Preparation and Characterization of Poly(Lactic Acid)- g-Maleic AnhydrideϐStarch Blends. *Macromol. Symp.* 2009, 277, 69.
101. Schlemmer, D., Sales, Maria J. A., Resck, Ines S.; Degradation of different polystyrene/thermoplastic starch blends buried in soil *Carbohydrate Polymers* 2009 . 75, 1, 58.
102. Yokesahachart, C., Yoksan, R., Effect of amphiphilic molecules on characteristics and tensile properties of thermoplastic starch and its blends with poly(lactic acid). *Carbohyd Polym* 2011, 83, 22.
103. Liu, X., Wang, Y., Yu, L., Tong, Z., Chen, L., Liu, H., Li, X.; Thermal degradation and stability of starch under different processing conditions *Starch/Starke* 2013, 65, 48.
104. Taubner, V., Shishoo, R.; Influence of processing parameters on the degradation of poly(l-lactide) during extrusion. *J Appl Polym Sci* 2001, 79, 2128.
105. Liu X, Zou Y, Li W, Cao G, Chen W. Kinetics of thermo-oxidative and thermal degradation of poly(D, L-lactide) (PDLLA) at processing temperature. *Polym Degrad Stab* 2006, 91, 3259.
106. Al-Itry, Racha., Lamnawar, Khalid., Maazouz, A.; Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy. *Polymer Degradation and Stability* 2012, 97, 1898.
107. Lv. S., Gu, J., Cao, J., Tan, H., Zhang, Y.; Effect of annealing on the thermal properties of poly (lactic acid)/starch blends. *International Journal of Biological Macromolecules* 2015, 74, 297.
108. Bigg, D. M. in *Society of Plastics Engineers - Annual Technical Conference*, 1996, 54, 2028.

109. Sirin, H., Tuna, B., Ozkoc, G.; The Effects of Thermomechanical Cycles on the Properties of PLA/TPS Blends. *Advances in Polymer Technology* 2014, 33, 21458.
110. Shi, Q., Chen, C., Gao, L., Jiao, L., Xu, H., Guo, W.; Physical and degradation properties of binary or ternary blends composed of poly(lactic acid), thermoplastic starch and GMA grafted POE. *Polymer Degradation and Stability*, 2011, 96, 175.
111. Anders, S.; Stolt, M.; Properties of lactide acid based polymers and their correlation with composition. *Prog. Polym. Sci*, 2002, 27, 1123.
112. Wang Y, Steinhoff B, Brinkmann C, Alig I. In-line monitoring of the thermal degradation of poly(L-lactic acid) during melt extrusion by UV-vis spectroscopy. *Polymer*, 2008, 49, 1257.
113. Bhat, GS., Gulgunje, P., Desai, K.; Development of structure and properties during thermal calendaring of polylactic acid (PLA) fiber webs. *Express Polym Lett*, 2007, 1, 49.
114. Liu, X., Khor, S., Petinakis, E., Yu, L., Simon, G., Dean, K., Bateman, S.; Effects of hydrophilic fillers on the thermal degradation of poly(lactic acid). *Thermochimica Acta*, 2010, 509,147.
115. Russell, P.L.; Gelatinisation of starches of different amylose/amylopectin content: a study by DSC. *J Cereal Sci* 1987, 6,133.
116. Liu, P., Yu, L., Liu, H., Chen, L., Li, L.; Glass transition temperature of starch studied by a high-speed DSC. *Carbohydrate Polymers*, 2009, 77, 250.
117. Yu, L., Christie, G.; Measurement of starch thermal transitions using differential scanning calorimetry. *Carbohydrate Polymers*, 2001 , 46, 2001.
118. Homer, S., Kelly, M., Day, L.; Determination of the thermo-mechanical properties in starch and starch/gluten systems at low moisture content – A comparison of DSC and TMA *Carbohydrate Polymers*, 2014, 108, 1.
119. Zeleznak, K. L., Hoseney, R. C.; The glass transition in starch. *Cereal Chemistry*, 1987, 64, 121.

120. Liu, P., Yu, L., Wang, X., Li, D., Chen, L., Li, X.; Glass transition temperature of starches with different amylose/amylopectin ratios. *Journal of Cereal Science* 2010, 51, 388.
121. Biliaderis, C. G.; Structures and phase transitions of starch in food systems. *Food Technology*, 1992, 46, 98.
122. Chinachoti, P.; Characterization of thermomechanical properties in starch and cereal products. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 1996, 47, 195.
123. Maurice, T. J., Slade, L., Sirett, R. R., Page, C. M. Polysaccharide-water interactions- Thermal behavior of rice starch. In D. Properties of water in foods 1985, 211.
124. Nyambo, C., Mohanty, A. K., Misra, M.; Polylactide-Based Renewable Green Composites from Agricultural Residues and Their Hybrids. *Biomacromolecules*, 2010, 11, 1654.
125. Li, H., Huneault, M.A.; Effect of Chain Extension on the Properties of PLA/TPS Blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 122, 134.
126. Yang S., Wu, Z.H., Yang, W., Yang, M.B.; Thermal and mechanical properties of chemical crosslinked polylactide (PLA). *Polymer Testing*, 2008, 27, 957.
127. Halász, K., Csóka, L.; Plasticized Biodegradable Poly(lactic acid) Based Composites Containing Cellulose in Micro- and Nanosize. *Journal of Engineering*, 2012, 2013.
128. Wang, Y., Mano, J. F.; Influence of melting conditions on the thermal behavior of poly(L-lactic acid). *European Polymer Journal*, 2005, 41, 2335.
129. Suryanegara, L., Nakagaito, A.N., Yano, H.; The effect of crystallization of PLA on the thermal and mechanical properties of microfibrillated cellulose-reinforced PLA composites. *Composites Science and Technology*. 2009, 69, 1187.

130. Wang, Y., Qin, Y., Zhang, Y., Yuana, M., Li, H., Yuan, M., Effects of N-octyl lactate as plasticizer on the thermal and functional properties of extruded PLA-based films. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2014, 67, 58.
131. Shi, Q., Chen, C., Gao, L., Jiao, L., Xu, H., Guo, W.; Physical and degradation properties of binary or ternary blends composed of poly(lactic acid), thermoplastic starch and GMA grafted POE. *Polymer Degradation and Stability*, 2011, 96, 175.
132. Pothan, L.A., Oommen, Z., Thomas, S.; Dynamic mechanical analysis of banana fiber reinforced polyester composites. *Composites Science and Technology*. 2003, 63, 283.
133. Chua, P.S.; Dynamic analysis studies of interphase. *Poly Comp* 1987, 8, 308.
134. Dufresne, A.; Cavaille J. *J Polym Sci Part B: Polym Phys* 1998, 36, 2211.
135. Saeidlou, Sajjad., Huneault, M. A., Li, H., Park, C. B.; Poly(lactic acid) crystallization *Progress in Polymer Science* 2012, 37, 1657.