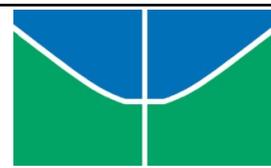


Universidade de Brasília – UnB

Programa de Pós Graduação em Química

Laboratório de Pesquisa em Polímeros – LabPol



**ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE NANOCOMPÓSITOS
AMIDO/MONTMORILONITA, UTILIZANDO ÓLEOS VEGETAIS
COMO PLASTIFICANTES**

TESE DE DOUTORADO

DANIELA SCHLEMMER

Orientadora: Profa. Dra. Maria José Araújo Sales

Brasília – Junho de 2011

AGRADECIMENTOS

À minha família, pelo exemplo, confiança e apoio em todos os sentidos da palavra.

Ao Felipe, pelo amor e companheirismo incondicionais. Pela presença constante e felicidade que proporciona à minha vida.

À professora Maria José Araújo Sales, pela orientação, ensinamentos, disponibilidade e amizade.

Ao professor Júlio Lemos de Macedo, pelos espectros de IV e UV-Vis, e pelas valiosas contribuições.

Ao professor Rômulo Simões Angélica, pela aquisição e discussão dos difratogramas de DRX.

À professora Inês Sabioni Resck, pela aquisição dos espectros de RMN.

À Ana Cristina Mendes, pela aquisição das micrografias de MEV.

Aos alunos de IC Tamillis Mariana, Saulo Marques da Cunha e Tiago Rodrigues, que tanto contribuíram com esse trabalho.

À Jussara, Roseany, Nizamara, Felipe, Viviane, Breno, Cayssa e Leandro, pela companhia tão agradável nesses anos de LabPol. A Drica, em especial, pela amizade e parceria.

Às amigas Grace, Andréia e Patrícia. Pelas conversas, amizade e momentos inesquecíveis. Ao Alexandre, Rafael B., Natália, Alessandra, Rafael... pela amizade e carinho de tanto tempo.

À Marina, pelo apoio e compreensão, e por ter tornado a reta final dessa tese muito mais fácil.

A todos que de alguma forma contribuíram com esse trabalho.

RESUMO

A preocupação com o desenvolvimento sustentável tem levado muitos pesquisadores a buscar alternativas para plásticos de vida útil curta. O amido é um dos candidatos mais promissores para o desenvolvimento de novos materiais, por ser renovável, barato e biodegradável. Porém, os filmes de amido são sensíveis à umidade e possuem baixa resistência mecânica. O amido acetilado apresenta maior estabilidade e menor absorção de umidade do que o amido nativo, e pode ser transformado em um termoplástico através da desestruturação e plastificação. Os óleos de buriti (OB), macaúba (OM) e pequi (OP), oriundos do Cerrado brasileiro, foram utilizados como plastificantes nessa pesquisa. As propriedades mecânicas dos filmes de amido podem ser melhoradas através da incorporação de nanocargas, como a montmorilonita (MMT), formando nanocompósitos. A MMT possui elevada área superficial e há possibilidade de intercalação e/ou delaminação das suas camadas pela matriz polimérica. A MMT também pode ser tratada com modificadores orgânicos para melhorar a interação com o polímero. A MMT e a MMT organofilizada (MMT-O) com um sal quaternário de amônio, foram caracterizadas por diversas técnicas para comprovar a eficiência da modificação. Testes de inchamento mostraram que a MMT possui melhor interação com a água, e a MMT-O possui inchamento superior em solventes orgânicos. Foi encontrado teor de umidade médio de 15% para a MMT e 4% para a MMT-O. A FRX indicou a presença de bromo na MMT-O. A MMT-O apresentou, por DRX, um aumento na distância interlamelar, quando comparada com a MMT, confirmando a organofilização. Os amidos termoplásticos (TPS) foram produzidos com amido acetilado e OB, OM e OP, e as caracterizações realizadas indicaram que o TPSOP apresentou menor T_a , menor absorção de água e maior estabilidade térmica, ou seja, o OP se comportou como um plastificante mais eficiente para o TPS, promovendo melhor interação com o amido acetilado. Foram preparados nanocompósitos a partir do TPSOP, com 1, 3, 5 e 10% de MMT ou MMT-O. Os difratogramas de DRX indicaram que a adição de menores quantidades da argila (até 5%) ao TPSOP levou à formação de nanocompósitos delaminados, e maiores quantidades de argila favoreceram a intercalação. Os espectros de UV-Vis mostraram que os materiais com 1 e 3% de MMT-O são transparentes, apresentando maior quantidade de radiação transmitida do que o TPSOP. Os nanocompósitos absorveram menos água do que o TPSOP puro, sendo que os materiais com MMT-O absorveram uma quantidade um pouco menor de água do que os com MMT. O TPSOP com 1% de MMT-O apresentou um aumento de aproximadamente 15 °C em sua estabilidade térmica, por TG/DTG, em relação ao TPSOP puro. O estudo cinético da decomposição térmica mostrou que houve aumento do valor da E_a , em relação ao TPSOP puro, independentemente do teor de argila. De acordo com os dados de TMA, a adição de menores teores de argila aumentou a resistência termomecânica do TPSOP. De modo geral, os resultados das técnicas de caracterização sugeriram que a argila MMT-O possui melhor interação com o amido acetilado, e que o TPSOP1MO apresentou os melhores resultados para as propriedades térmicas, mecânicas e de barreira.

ABSTRACT

Sustainable development concerns have led many researchers to study alternatives to plastics with short life time. Starch has been considered one of the most promising candidates as a new material because it is renewable, inexpensive and biodegradable. However, starch films present high moisture sensitivity and poor mechanical properties. Acetylated starch is more stable and less sensitive to water absorption than the native one. It can be transformed into a thermoplastic after disruption and plasticization of native starch. In this study, buriti (OB), macauba (OM) and pequi (OP) oils obtained from the Brazilian Cerrado were applied as plasticizers in this study. The mechanical properties of the films were improved through the incorporation of nanoclays, such as montmorillonite (MMT), to generate nanocomposites. MMT clay has a high surface area and it is possible to observe that polymer intercalation and/or exfoliation occurred into the silicate galleries. The MMT was also modified with long-chain organic cations to improve the interaction with the polymer. MMT and organophilic MMT (MMT-O) were characterized by several techniques to prove the efficiency of modification. Swelling tests showed that MMT had better interaction with water, and MMT-O had greater swelling in organic solvents. The average moisture content was 15% to MMT and 4% to MMT-O. XRF indicated the presence of bromine in MMT-O. By XRD, the MMT-O showed an increase in the interlayer distance compared with MMT, confirming the MMT organophilization. Thermoplastic starches (TPS) were produced with acetylated starch and OB, OM or OP. Characterization techniques applied for TPSOP indicated that T_a value decreases, water absorption decreases and thermal stability increases, *i.e.*, OP is a more efficient plasticizer for TPS, providing a better interaction with acetylated starch. Nanocomposites were prepared from TPSOP with 1, 3, 5 and 10 wt% of MMT or MMT-O. XRD diffractograms indicated that the addition of smaller amounts of clay (≤ 5 wt%) to TPSOP led to the formation of delaminated nanocomposite, but larger amounts of clay facilitated the formation of intercalated ones. UV-Vis analysis showed that the materials at 1 and 3% of MMT-O are transparent, with a higher amount of radiation transmitted than TPSOP. Nanocomposites absorbed less water than pure TPSOP, and TPS/MMT-O nanocomposites absorbed a smaller amount of water than TPS/MMT. TPSOP with 1% of MMT-O showed an increase of approximately 15 °C in thermal stability by TG/DTG, compared to pure TPSOP. A kinetic study of the thermal decomposition showed an increase in the E_a value, when compared to pure TPSOP, regardless of clay content. According to the TMA data, the addition of small amounts of clay increased the thermomechanical strength of TPSOP. The results obtained suggested that the MMT-O clay has better interaction with acetylated starch, and the addition of 1 wt% of MMT-O enhanced the thermal, mechanical and barrier properties of this material.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	III
RESUMO	IV
ABSTRACT	V
ÍNDICE DE FIGURAS	X
ÍNDICE DE TABELAS	XV
ÍNDICE DE ESQUEMAS E EQUAÇÕES	XVII
LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS	XVIII
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO –	1
1.1. INTRODUÇÃO	2
1.2. OBJETIVOS DO TRABALHO	3
1.1.1. OBJETIVOS GERAIS	3
1.1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
1.3. ESTRUTURA DO TRABALHO	4
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA –	6
2.1. AMIDO	7
2.1.1. AMIDO ACETILADO	15
2.1.2. AMIDO TERMOPLÁSTICO (TPS)	17
2.2. PLASTIFICANTES	19
2.2.1. ÓLEOS VEGETAIS	20
2.2.1.1. Óleo de Buriti (<i>Mauritia flexuosa</i>)	23
2.2.1.2. Óleo de Macaúba (<i>Acrocomia aculeata</i>)	25
2.2.1.3. Óleo de Pequi (<i>Caryocar brasiliense</i>)	26
2.3. NANOCOMPÓSITOS	28
2.3.1. MONTMORILONITA (MMT)	30
2.3.1.1. Modificação da MMT	33
CAPÍTULO 3 – PARTE EXPERIMENTAL –	36
3.1. MATERIAIS	37
3.1.1. REAGENTES	37
3.1.2. EQUIPAMENTOS	38
3.2. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE PARTIDA	39
3.2.1. CROMATOGRAFIA GASOSA (CG)	39
3.2.2. ÍNDICE DE ACIDEZ	40

3.2.3. ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO	40
3.2.4. ÍNDICE DE PERÓXIDO	41
3.2.5. MATÉRIA INSAPONIFICÁVEL	41
3.2.6. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO (RMN ¹ H)	42
3.2.7. RMN ¹³ C NO ESTADO SÓLIDO	43
3.2.8. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV)	43
3.2.9. TEOR DE UMIDADE	44
3.2.10. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	44
3.2.11. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	45
3.2.12. TERMOGRAVIMETRIA (TG) / TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (DTG)	46
3.2.13. CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	46
3.3. PREPARAÇÃO DOS TPS	477
3.4. CARACTERIZAÇÃO DOS TPS	47
3.4.1. DRX	48
3.4.2. MEV	48
3.4.3. IV	48
3.4.4. RMN	48
3.4.5. ABSORÇÃO DE ÁGUA	49
3.4.6. TG / DTG	49
3.4.7. DSC	50
3.4.8. ANÁLISE TERMOMECÂNICA (TMA)	50
3.5. ORGANOFILIZAÇÃO DA ARGILA	50
3.6. CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS	51
3.6.1. GRAU DE INCHAMENTO	51
3.6.2. TEOR DE UMIDADE	51
3.6.3. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)	52
3.6.4. ANÁLISE ELEMENTAR DE CARBONO, HIDROGÊNIO E NITROGÊNIO (CHN)	52
3.6.5. DRX	52
3.6.6. IV	52
3.6.7. MEV	53

3.6.8. TG / DTG.....	53
3.7. PREPARAÇÃO DOS TPS COM MMT E MMT-O.....	53
3.8. CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS COM MMT E MMT-O	54
3.8.1. DRX	54
3.8.2. MEV	54
3.8.3. ANÁLISE DA TRANSPARÊNCIA.....	55
3.8.4. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR NO ULTRAVIOLETA/VISÍVEL (UV-Vis)	55
3.8.5. IV.....	55
3.8.6. ABSORÇÃO DE ÁGUA	55
3.8.7. TG / DTG.....	56
3.8.8. CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA	56
3.8.9. TMA	56
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES –	57
4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE PARTIDA.....	58
4.1.1. CG E CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DOS ÓLEOS.....	58
4.1.2. RMN.....	61
4.1.3. IV.....	70
4.1.4. TEOR DE UMIDADE	73
4.1.5. DRX	73
4.1.6. MEV	77
4.1.7. TG / DTG.....	79
4.1.8. DSC	82
4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS TPS	86
4.2.1. DRX	86
4.2.2. MEV	87
4.2.3. IV.....	88
4.2.4. RMN.....	90
4.2.5. ABSORÇÃO DE ÁGUA	91
4.2.6. TG/DTG	96
4.2.7. DSC	97
4.2.8. TMA	100

4.3. CARACTERIZAÇÃO DA MMT E DA MMT-O.....	102
4.3.1. GRAU DE INCHAMENTO	102
4.3.2. TEOR DE UMIDADE	104
4.3.3. FRX.....	104
4.3.4. CHN	105
4.3.5. DRX	106
4.3.6. IV.....	108
4.3.7. MEV	109
4.3.8. TG.....	110
4.4. CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS COM MMT E MMT-O	112
4.4.1. DRX	112
4.4.2. MEV	118
4.4.3. TRANSPARÊNCIA.....	120
4.4.4. UV-VIS	122
4.4.5. IV.....	125
4.4.6. ABSORÇÃO DE ÁGUA.....	128
4.4.7. TG/DTG	134
4.4.8. CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA.....	137
4.4.9. TMA	147
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES –	151
5.1. CONCLUSÕES	152
5.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	154
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	155
ANEXOS	160

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Representação genérica da molécula de amido. _____	9
Figura 2. Representação genérica da molécula de amilose. _____	9
Figura 3. Representação da estrutura helicoidal da amilose. _____	10
Figura 4. Representação genérica da molécula de amilopectina. _____	11
Figura 5. Representação esquemática da amilopectina pelo modelo de clusters. _____	12
Figura 6. Esquema da estrutura do grânulo de amido: duplas hélices da amilopectina originam lamelas cristalinas; pontos de ramificação constituem as regiões amorfas. _____	12
Figura 7. Desenho esquemático da organização lamelar do amido. _____	13
Figura 8. Fórmulas estruturais de alguns ácidos graxos C ₁₈ : (a) esteárico, (b) oléico, (c) linoléico e (d) linolênico. _____	23
Figura 9. Imagens digitais do buritizeiro e dos seus frutos. _____	24
Figura 10. Fotos da flor e dos frutos da macaúba. _____	25
Figura 11. Imagens digitais do pequi, de suas flores e seus frutos. _____	27
Figura 12. Representação esquemática da estrutura da MMT, com adaptações. _____	30
Figura 13. Empilhamento de camadas ao longo do eixo c: (a) ordenado e (b) desordenado. _____	31
Figura 14. Morfologia de nanocompósitos formados por polímero e argila, com adaptações. _____	32
Figura 15. Representação esquemática de uma reação de troca iônica na MMT. _____	34
Figura 16. Descrição esquemática do índice de cristalinidade. _____	45
Figura 17. Estrutura de um triglicerídeo com alguns hidrogênios em destaque. _____	62
Figura 18. Espectro de RMN ¹ H do OB. _____	63
Figura 19. Espectro de RMN ¹ H do OM. _____	63
Figura 20. Espectro de RMN ¹ H do OP. _____	64
Figura 21. Fragmento do triglicerídeo. _____	65

Figura 22. Espectro de CP/MAS RMN ^{13}C , no estado sólido, do amido de mandioca. _____	68
Figura 23. Espectro de CP/MAS RMN ^{13}C , no estado sólido, do amido de mandioca acetilado. _____	69
Figura 24. Espectro na região do IV para o amido acetilado. _____	71
Figura 25. Espectros na região do IV para os óleos: OB, OM e OP. _____	72
Figura 26. Difratoograma de DRX do amido nativo. _____	75
Figura 27. Difratoograma de DRX do amido acetilado. _____	76
Figura 28. Micrografia por MEV para o amido nativo (x1000). _____	78
Figura 29. Micrografia por MEV para o amido acetilado (x1000). _____	78
Figura 30. Curvas TG/DTG para o amido nativo e para o amido acetilado. _____	80
Figura 31. Curvas TG/DTG para os óleos: OB, OM e OP. _____	81
Figura 32. Curva DSC para o amido acetilado. _____	83
Figura 33. Curvas DSC para os óleos: OB, OM e OP. _____	85
Figura 34. Difratoogramas de DRX para o amido acetilado, TPSOB, TPSOM e TPSOP. _____	86
Figura 35. Micrografias por MEV para: (a) TPSOB, (b) TPSOM e (c) TPSOP. _____	87
Figura 36. Espectros na região do IV para o amido acetilado e para os TPSOB, TPSOM e TPSOP. _____	88
Figura 37. Espectros de RMN ^{13}C , no estado sólido, dos TPS com OB, OM e OP. _____	90
Figura 38. Curvas de absorção de água em função do tempo para TPSOB, TPSOM e TPSOP. _____	91
Figura 39. Linearização dos dados de absorção de água obtidos para TPSOB, TPSOM e TPSOP. _____	93
Figura 40. Curvas de cinética de sorção para TPSOB, TPSOM e TPSOP. _____	94
Figura 41. Curvas TG/DTG para: TPSOB, TPSOM e TPSOP. _____	96
Figura 42. Curvas DSC para os TPSOB, TPSOM e TPSOP. _____	98
Figura 43. Curvas TMA, no modo penetração, para os TPSOB, TPSOM e TPSOP. _____	101
Figura 44. Comportamento das argilas em solventes: (a) MMT em água, (b) MMT em clorofórmio, (c) MMT-O em água e (d) MMT-O em clorofórmio. _____	102

Figura 45. Inchamento de Foster para a MMT e a MMT-O. _____	103
Figura 46. Difratoformas de DRX da MMT e da MMT-O. _____	107
Figura 47. Espectro na região do IV para a MMT e a MMT-O. _____	108
Figura 48. Micrografia obtida por MEV da MMT (ampliação: 500x). ____	109
Figura 49. Micrografias obtidas por MEV da MMT-O (ampliação: (a) 200x e (b) 500x). _____	110
Figura 50. Curvas TG para a MMT, MMT-O e Cetremide. _____	111
Figura 51. Ilustrações dos diferentes tipos de dispersão da MMT em polímeros e seus respectivos difratogramas de DRX (adaptado de Paul et. al) _____	113
Figura 52. Difratoformas de DRX para os TPSOP com 1, 3, 5 e 10% de argila MMT. _____	114
Figura 53. Difratoformas de DRX para os TPSOP com 1, 3, 5 e 10% de argila MMT-O. _____	116
Figura 54. Micrografias por MEV para: (a) TPSOP1M, (b) TPSOP3M, (c) TPSOP5M e (d) TPSOP10M (Ampliação: 500x). _____	118
Figura 55. Micrografias por MEV para: (a) TPSOP1MO, (b) TPSOP3MO, (c) TPSOP5MO e (d) TPSOP10MO (Ampliação: 500x). _____	119
Figura 56. Fotografias digitais dos materiais: (a) TPSOP, (b) TPOP1M, (c) TPSOP3M, (d) TPSOP5M e (e) TPSOP10M. _____	120
Figura 57. Fotografias digitais dos materiais: (a) TPOP1MO, (b) TPSOP3MO, (c) TPSOP5MO e (d) TPSOP10MO. _____	121
Figura 58. Espectros UV-Vis do TPSOP e dos materiais com TPSOP e MMT. _____	122
Figura 59. Espectros UV-Vis do TPSOP e dos materiais com TPSOP e MMT-O. _____	124
Figura 60. Espectros na região do IV dos materiais TPSOP com MMT. _	126
Figura 61. Espectros na região do IV dos materiais TPSOP com MMT-O.	127
Figura 62. Curvas de absorção de água em função do tempo para o TPSOP e para os nanocompósitos com 1, 3, 5 e 10% de MMT. _____	129
Figura 63. Curvas de absorção de água em função do tempo para o TPSOP e para os nanocompósitos com 1, 3, 5 e 10% de MMT-O. _____	130

Figura 64. Barreira à permeação imposta pela modificação da matriz polimérica com nanocarga ¹⁰⁷ . _____	131
Figura 65. Curvas de cinética de sorção para os nanocompósitos TPSOP/MMT. _____	132
Figura 66. Curvas de cinética de sorção para os nanocompósitos TPSOP/MMT-O. _____	133
Figura 67. Curvas TG e DTG para os materiais TPSOP com MMT. ____	134
Figura 68. Curvas TG e DTG para os materiais TPSOP com MMT-O. __	136
Figura 69. Curvas TG nas diferentes taxas de aquecimento para o TPSOP. _____	139
Figura 70. Gráfico $\log \beta$ versus $1/T$ para o TPSOP. _____	139
Figura 71. Mecanismo da reação de degradação para o TPSOP. _____	140
Figura 72. (a) Curvas TG nas diferentes taxas de aquecimento e (b) gráfico $\log \beta$ versus $1/T$ para o TPSOP com 1% MMT. _____	141
Figura 73. (a) Curvas TG nas diferentes taxas de aquecimento e (b) gráfico $\log \beta$ versus $1/T$ para o TPSOP com 3% MMT. _____	141
Figura 74. (a) Curvas TG nas diferentes taxas de aquecimento e (b) gráfico $\log \beta$ versus $1/T$ para o TPSOP com 5% MMT. _____	142
Figura 75. (a) Curvas TG nas diferentes taxas de aquecimento e (b) gráfico $\log \beta$ versus $1/T$ para o TPSOP com 10% MMT. _____	142
Figura 76. (a) Curvas TG nas diferentes taxas de aquecimento e (b) gráfico $\log \beta$ versus $1/T$ para o TPSOP com 1% MMT-O. _____	144
Figura 77. (a) Curvas TG nas diferentes taxas de aquecimento e (b) gráfico $\log \beta$ versus $1/T$ para o TPSOP com 3% MMT-O. _____	144
Figura 78. (a) Curvas TG nas diferentes taxas de aquecimento e (b) gráfico $\log \beta$ versus $1/T$ para o TPSOP com 5% MMT-O. _____	145
Figura 79. (a) Curvas TG nas diferentes taxas de aquecimento e (b) gráfico $\log \beta$ versus $1/T$ para o TPSOP com 10% MMT-O. _____	145
Figura 80. Variação da E_a com o teor de argila. _____	146
Figura 81. Curvas TMA, no modo penetração, para os TPSOP com 1, 3, 5 e 10% de MMT. _____	148

Figura 82. Curvas TMA, no modo penetração, para os TPSOP com 1, 3, 5 e 10% de MMT-O. _____ 149

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Ácidos graxos mais comuns em óleos vegetais.....	22
Tabela 2. Composição média dos principais ácidos graxos presentes no óleo de buriti.	24
Tabela 3. Composição média dos principais ácidos graxos presentes no óleo de macaúba.	26
Tabela 4. Composição média dos principais ácidos graxos presentes no óleo de pequi.	27
Tabela 5. Classificação dos silicatos.....	29
Tabela 6. TPS obtidos e sua denominação nesse trabalho.	47
Tabela 7. Nanocompósitos obtidos e sua denominação nesse trabalho.	54
Tabela 8. Composição percentual (%) dos principais ácidos graxos encontrados nos OB, OM e OP.....	59
Tabela 9. Propriedades físico-químicas dos OB, OM e OP.	60
Tabela 10. Deslocamentos químicos do espectro de RMN ¹ H de um óleo vegetal.	62
Tabela 11. Massas molares dos OB, OM e OP, calculadas por RMN ¹ H. ...	66
Tabela 12. Principais bandas de absorção no IV dos OB, OM e OP.	72
Tabela 13. Variação do tamanho e forma dos grânulos de amido de diferentes origens botânicas (adaptado de Cereda et. al e Buléon et. al)....	77
Tabela 14. T _d e perda de massa para os óleos: OB, OM e OP.....	82
Tabela 15. Bandas de absorção no IV do amido acetilado puro e dos TPSOB, TPSOM e TPSOP.	89
Tabela 16. Valores do expoente de difusão para os TPSOB, TPSOM e TPSOP (53% de umidade relativa).	93
Tabela 17. Valores do coeficiente de difusão para TPSOB, TPSOM e TPSOP (53% de umidade relativa).	95
Tabela 18. T _d e perdas de massa para os TPS.	97
Tabela 19. Valores das T _a para os TPS estudados.	101
Tabela 20. Composição química da MMT e da MMT-O obtida por FRX....	105
Tabela 21. Resultados da análise elementar de CHN, com número de grupos intercalados (N _f) e relação C/N experimental e teórica.	106

Tabela 22. Dados de DRX para os TPSOP com MMT.	115
Tabela 23. Dados de DRX para os TPSOP com MMT-O.	117
Tabela 24. Altura dos picos relativos ao TPSOP ($2\theta \cong 20^\circ$), em relação aos valores de intensidade (u.a.).....	117
Tabela 25. Números de onda (cm^{-1}) das bandas referentes ao estiramento – OH, do TPSOP, MMT e seus respectivos nanocompósitos.....	126
Tabela 26. Números de onda (cm^{-1}) das bandas referentes ao estiramento – OH, do TPSOP, MMT-O e seus respectivos nanocompósitos.....	128
Tabela 27. Valores do expoente de difusão para os nanocompósitos de TPSOP com MMT ou MMT-O (53% de umidade relativa).	132
Tabela 28. Valores de D para os nanocompósitos (53% de umidade relativa).	133
Tabela 29. Valores das T_d para os TPSOP com MMT.....	135
Tabela 30. Valores das T_d térmica para os TPSOP com MMT-O.	136
Tabela 31. Valores dos parâmetros cinéticos para o TPSOP e para os TPSOP com MMT, determinados pelo método não-isotérmico de Ozawa.	143
Tabela 32. Valores dos parâmetros cinéticos para o TPSOP e para os TPSOP com MMT-O, determinados pelo método não-isotérmico de Ozawa.	146
Tabela 33. Valores das T_a , com desvio padrão, para o TPSOP e para os nanocompósitos TPSOP com 1, 3, 5 e 10% de MMT.....	148
Tabela 34. Valores das T_a , com desvio padrão, para o TPSOP e para os nanocompósitos TPSOP com 1, 3, 5 e 10% de MMT-O.	150

ÍNDICE DE ESQUEMAS E EQUAÇÕES

Esquema 1. Representação esquemática da reação de acetilação do amido.....	16
Esquema 2. Representação da formação de um triglicerídeo, onde os grupos R são cadeias de ácidos graxos.	21
Eq. (1)	42
Eq. (2)	44
Eq. (3)	44
Eq. (4)	49
Eq. (5)	49
Eq. (6)	64
Eq. (7)	66
Eq. (8)	74
Eq. (9)	92
Eq. (10)	94
Eq. (11)	95
Eq. (12)	138
Eq. (13)	138
Eq. (14)	138

LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS

- %A – Absorção de água
- %C – Índice de cristalinidade
- A – Fator de frequência
- Å – Ângstrom ($1\text{Å} = 10^{-10}\text{m}$)
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
- AOCS – *The American Oil Chemists' Society*
- ASTM – *American Society for Testing and Materials*
- CENARGEN – Centro Nacional de Pesquisa de Recursos Genéticos e Biotecnologia
- CG – Cromatografia Gasosa
- CP/MAS – Polarização Cruzada/Rotação no Ângulo Mágico (*Cross-polarization/magic angle spinning*)
- D – Coeficiente de difusão (ver outros)
- DMA – Análise dinâmico-mecânica
- DRIFTS – *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy*
- DRX – Difração de Raios X
- DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial
- DTG – Termogravimetria Derivada
- E_a – Energia de ativação
- EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa e Agropecuária
- FID – *Free Induction Decay*
- FRX – Fluorescência de Raios X
- GS – Grau de substituição
- HMB – Hexametilbenzeno
- IQ-UnB – Instituto de Química da Universidade de Brasília
- IV – Espectroscopia na Região do Infravermelho
- LabCat – Laboratório de Catálise
- LabPol – Laboratório de Pesquisa em Polímeros
- LAPAC – Laboratório de Pesquisas e Análises de Combustíveis
- MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

M_0 – Massa antes da exposição a um ambiente com umidade relativa controlada

M_t - massa após um tempo “t” de exposição a um ambiente com umidade relativa controlada

M_∞ – Massa da amostra no equilíbrio

MMT – Argila montmorilonita

MMT-O – Argila montmorilonita organicamente modificada

n – Ordem de reação

OB – Óleo de buriti

OM – Óleo de macaúba

OP – Óleo de pequi

ppm – Parte por milhão

PS – Poliestireno

PVC – Poli(cloreto de vinila)

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

T – Transmitância

T_d – Temperatura máxima de decomposição

T_f – Temperatura de fusão

T_g – Temperatura de transição vítrea

TG – Termogravimetria

T(G) – Temperatura de Gelatinização

TMA – Análise Termomecânica

TPS – Amido termoplástico

TPSOB – Amido termoplástico com óleo de buriti

TPSOM – Amido termoplástico com óleo de macaúba

TPSOP – Amido termoplástico com óleo de pequi

TPSOP1M – TPSOP com 1% de argila montmorilonita

TPSOP3M – TPSOP com 3% de argila montmorilonita

TPSOP5M – TPSOP com 5% de argila montmorilonita

TPSOP10M – TPSOP com 10% de argila montmorilonita

TPSOP1MO – TPSOP com 1% de argila montmorilonita organofílica

TPSOP3MO – TPSOP com 3% de argila montmorilonita organofílica

TPSOP5MO – TPSOP com 5% de argila montmorilonita organofílica

TPSOP10MO – TPSOP com 10% de argila montmorilonita organofílica

UFPA – Universidade Federal do Pará

UnB – Universidade de Brasília

Univille – Universidade da região de Joinville

UV-Vis – Espectroscopia na região do ultravioleta-visível

CAPÍTULO 1
– INTRODUÇÃO –

1.1. INTRODUÇÃO

Os plásticos ocupam papel de destaque na sociedade moderna, sendo que grande parte da produção brasileira é destinada a indústria de embalagens e descartáveis. Como esses materiais apresentam boa estabilidade estrutural, resistência química, física e à deterioração biológica, o seu descarte pode causar sérios problemas ambientais, já que podem levar centenas de anos para serem biodegradados. Além disso, a maioria dos plásticos de embalagem, geralmente descartados após um único uso, é de origem petroquímica, o que também pode contribuir para a exaustão do petróleo como recurso natural.

Baseado nisso, tem havido grande interesse na produção de novos materiais termoplásticos que não envolvam o uso de componentes tóxicos ou nocivos em sua manufatura, que possuam desempenho semelhante aos plásticos convencionais e que possam ser degradados naturalmente, diminuindo, assim, o impacto ambiental causado pelos seus resíduos.

O amido atende a expectativa de um material com durabilidade durante o uso e degradabilidade após o descarte. É um polímero natural, barato, renovável e biodegradável, podendo ser considerado, assim, um candidato promissor para produção de plásticos biodegradáveis.

O amido é um polímero que forma filmes quebradiços. Para que o amido se transforme em um plástico flexível, é necessária a adição de um plastificante. Nesse trabalho, óleos vegetais do cerrado foram investigados como possíveis plastificantes para o amido, gerando o amido termoplástico (TPS).

Uma dificuldade da utilização de polímeros biodegradáveis, como o amido, na produção de plásticos é que algumas propriedades que os tornam úteis como embalagens são contrárias às propriedades que permitem a sua biodegradação. Os materiais produzidos a partir do TPS possuem duas principais desvantagens, em relação aos plásticos petroquímicos de

embalagem: apresentam pobres propriedades mecânicas e alta sensibilidade à umidade.

Esses inconvenientes podem ser amenizados através da preparação de nanocompósitos, uma nova classe de materiais que apresenta melhores propriedades térmicas, mecânicas e de barreira com a adição de baixos níveis de carga.

Nesse trabalho, foi investigada a adição de argila montmorilonita (MMT) como carga, para a preparação de nanocompósitos poliméricos com melhores propriedades e maior resistência à umidade. Além disso, a interação e, conseqüentemente, as propriedades desses materiais, podem ser incrementadas pela modificação orgânica da argila com sais quaternários de amônio.

1.2. OBJETIVOS DO TRABALHO

1.1.1. OBJETIVOS GERAIS

Este trabalho tem como objetivo geral a produção e caracterização de nanocompósitos TPS/MMT utilizando óleos vegetais do Cerrado brasileiro como plastificantes.

1.1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

– Caracterizar os materiais de partida, amido acetilado e óleos vegetais, por diversas técnicas.

– Preparar os TPS, utilizando amido acetilado e três diferentes óleos vegetais do Cerrado como plastificantes: óleo de buriti (OB), óleo de macaúba (OM) e óleo de pequi (OP).

- Caracterizar os três TPS produzidos por DRX, MEV, IV, RMN no estado sólido, absorção de água, TG/DTG, DSC e análise termomecânica (TMA).
- Realizar a organofilização da argila utilizada no estudo, a MMT, através da modificação com um sal quaternário de amônio.
- Caracterizar a argila MMT e a argila organofílica produzida (MMT-O) por grau de inchamento, teor de umidade, fluorescência de raios X (FRX), análise elementar de CHN, DRX, IV, MEV e TG/DTG.
- Escolher o TPS com as melhores características para a preparação dos nanocompósitos.
- Preparar nanocompósitos TPS/MMT e TPS/MMT-O, com diferentes proporções (1, 3, 5 e 10%) de argila.
- Caracterizar os nanocompósitos obtidos por DRX, MEV, análise da transparência, espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), IV, absorção de água, TG/DTG, cinética de decomposição térmica e TMA, a fim de avaliar a influência da adição de argila nas propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas dos nanocompósitos.

1.3. ESTRUTURA DO TRABALHO

Essa tese é composta por cinco capítulos. O primeiro capítulo traz uma breve introdução, os objetivos e a estrutura do trabalho.

No segundo capítulo, é feita uma revisão bibliográfica sobre os temas pertinentes ao trabalho, na qual é fornecida uma visão geral sobre o amido, em especial o amido acetilado, e o amido termoplástico. Também é feita uma abordagem sobre plastificantes, com ênfase nos óleos vegetais, especialmente os óleos de buriti, macaúba e pequi. Em seguida, a revisão

bibliográfica trata dos nanocompósitos, da montmorilonita e de sua modificação.

O capítulo três contempla a parte experimental, onde são detalhados os materiais utilizados, bem como as metodologias experimentais adotadas. São também descritas as técnicas experimentais utilizadas para a caracterização dos materiais.

O capítulo quatro trata dos resultados obtidos e das discussões sobre os mesmos.

O quinto e último capítulo apresenta as conclusões finais deste trabalho e, também, são sugeridos temas para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2
– REVISÃO BIBLIOGRÁFICA –

2.1. AMIDO

O setor de embalagens tem sido uma das áreas de maior expansão na indústria de plásticos. Entre os fatores que alavancaram esse crescimento estão a conveniência, a segurança, o baixo preço e as boas qualidades estéticas do plástico para a manufatura de embalagens. Dados de 2009¹ mostraram que a produção de plásticos no Brasil ultrapassou a marca de 5 toneladas. Desse total, 32% foram usados na indústria de embalagens.

As embalagens plásticas são geralmente produzidas a partir de poliolefinas, poliestireno (PS), poli(cloreto de vinila) (PVC), etc¹. Essas matérias-primas são, em sua maioria, produzidas a partir de combustíveis fósseis, consumidas e descartadas no ambiente, terminando como lixo não degradável.

A crescente preocupação com o desenvolvimento sustentável tem levado os pesquisadores a buscar alternativas para resolver os problemas causados pelos resíduos plásticos, principalmente os descartados após um único uso. No momento, há inúmeras pesquisas relacionadas à produção de plásticos biodegradáveis, especialmente os obtidos através de fontes naturais renováveis².

Os biopolímeros têm sido considerados muito promissores para este propósito, uma vez que existem abundantemente e possibilitam a produção de novos materiais, a preservação dos recursos naturais não renováveis, a redução do volume de lixo e a proteção do clima através da redução do dióxido de carbono liberado²⁻⁴. Podem ser usados em aplicações onde ser biodegradável e/ou derivar de recursos naturais agrega valor, particularmente para substituir plásticos petroquímicos na produção de materiais com vida útil curta, ou quando a reciclagem é difícil ou não econômica⁵.

Entre os biopolímeros, o amido tem sido considerado como um dos candidatos mais promissores para o desenvolvimento desses materiais,

possuindo, além das vantagens já citadas, atrativa combinação de disponibilidade e preço^{4,6,7}.

O amido constitui, juntamente com a celulose, uma das mais abundantes fontes de carboidratos. É um polissacarídeo de reserva, o produto final do processo fotossintético. Seus grânulos apresentam uma fissura, denominada hilo, que é o ponto de nucleação em torno do qual o grânulo se desenvolve e cresce, em camadas estratificadas, até atingir características particulares. A formação do amido ocorre através da união dos resíduos de glicose gerados durante o processo de fotossíntese. Essas glicoses, que são unidas pela ação de enzimas, na presença de ATP, formam as cadeias longas do amido⁸.

Uma macromolécula de amido é formada pela adição de várias unidades de monossacarídeos ou de seus derivados, unidas entre si por meio de ligações glicosídicas alfa⁸⁻¹¹. As principais fontes de amido na natureza são os cereais, legumes, tubérculos e raízes.

No Brasil, de acordo com as Normas Técnicas da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos¹², esses polissacarídeos de reserva podem ser classificados em amidos ou féculas. Amido é o produto amiláceo extraído das partes aéreas comestíveis dos vegetais, como sementes, frutos, etc. Fécula é o produto amiláceo extraído das partes subterrâneas comestíveis dos vegetais, como tubérculos, raízes e rizomas. Em todas as plantas, o amido é produzido na forma de grânulos, que variam em tamanho, forma e composição (α -glicosídeos, umidade, proteínas, lipídeos e minerais) de acordo com a sua origem botânica^{10,13}.

O amido (Figura 1) é depositado nos cloroplastos das células vegetais na forma de grânulos insolúveis e apresenta estrutura granular semicristalina. Apresenta dois importantes grupos funcionais: o grupo $-OH$, que possui caráter nucleofílico e é suscetível a sofrer reações de substituição; e a ligação glicosídica $C-O-C$, que é suscetível à quebra de cadeia. Através de reações com os grupos $-OH$, várias propriedades podem ser modificadas^{9,14}.

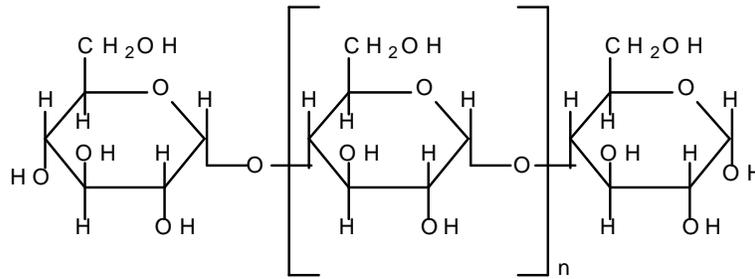


Figura 1. Representação genérica da molécula de amido.

Do ponto de vista estrutural, os grânulos de amido são compostos, principalmente, por dois tipos de polissacarídeos: a amilose e a amilopectina, cuja proporção também varia em função da origem botânica do grânulo. A amilose (Figura 2) é uma molécula quase totalmente linear, com massa molar entre 10^1 - 10^2 Kg/mol, constituída por ligações glicosídicas $\alpha(1\rightarrow4)$. Apresenta-se na forma helicoidal (Figura 3) e constitui a parte amorfa do grânulo^{13,15}.

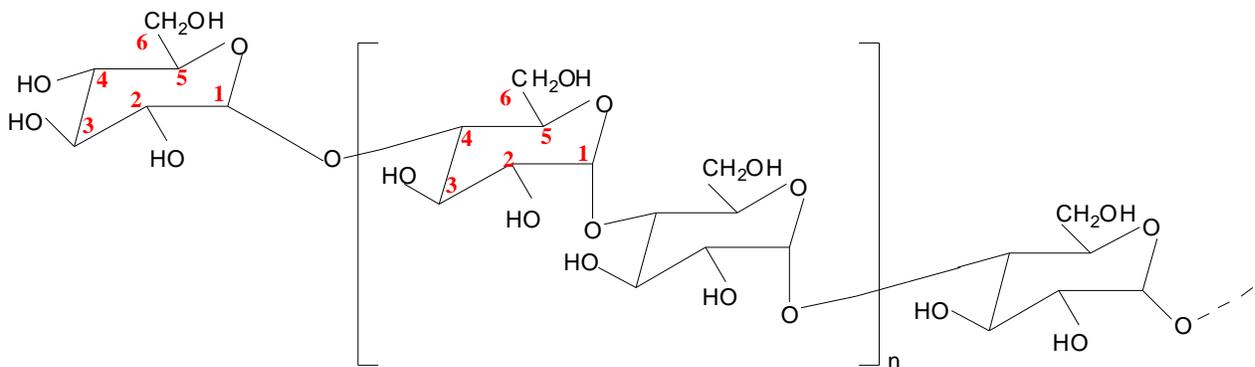


Figura 2. Representação genérica da molécula de amilose.

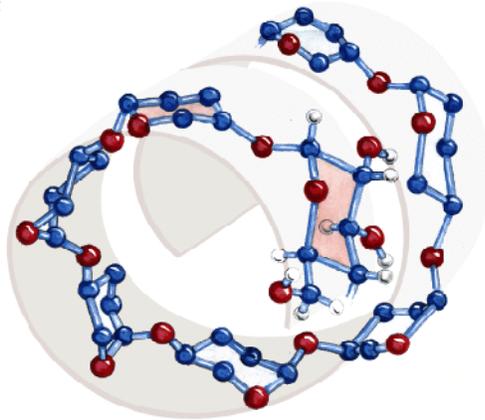


Figura 3. Representação da estrutura helicoidal da amilose¹³.

Embora a amilose seja considerada uma molécula linear, sua estrutura apresenta um pequeno número de ramificações α -1,6. Sua classificação como molécula linear se deve à sua susceptibilidade em sofrer hidrólise pela enzima β -amilase pura, que somente é capaz de quebrar ligações α -1,4. As ramificações α -1,6 apenas são sensíveis à hidrólise se houver uma combinação de β -amilase e β -amilólise^{9,10}. O comportamento distinto da amilose e da amilopectina em solução confirma a diferente natureza de suas ramificações. Em solução, as moléculas de amilose apresentam a mesma reação com o iodo (formam um complexo azul, devido à inserção de uma cadeia linear de iodo-iodeto no interior da hélice), enquanto que as ramificações presentes na amilopectina formam um complexo avermelhado com o iodo^{9,11}.

Em função da amilose apresentar linearidade, mobilidade e possuir grupos hidroxila, as moléculas tendem a orientar-se de modo paralelo, aproximando suas cadeias a uma distância suficiente para permitir a formação de ligações hidrogênio entre os grupos hidroxila das moléculas adjacentes. Assim, são originadas hélices simples¹⁶. O interior das hélices contém átomos de hidrogênio, enquanto que os grupos hidroxila permanecem na parte externa das mesmas. O teor médio de amilose no

amido pode variar de quase zero a, aproximadamente, 75%. O valor típico fica entre 20 e 25%¹⁶.

A estrutura da amilopectina é apresentada na Figura 4.

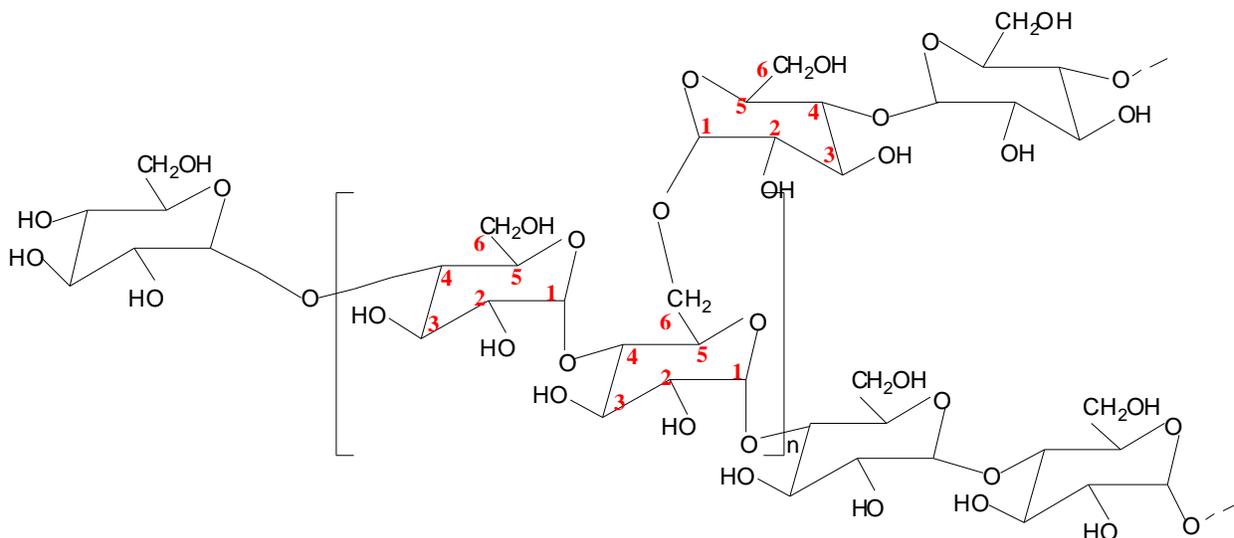


Figura 4. Representação genérica da molécula de amilopectina.

A amilopectina é constituída, principalmente, de resíduos de glicose unidos por ligações glicosídicas $\alpha(1\rightarrow4)$, sendo, porém, uma molécula ramificada, com pontos de ramificação em $\alpha(1\rightarrow6)$ a cada 24 a 30 resíduos de glicose. As moléculas de amilopectina podem conter até 10^6 resíduos de glicose, o que as classifica como as maiores moléculas presentes na natureza¹³.

Por ser muito grande e possuir natureza ramificada, a amilopectina tende a reduzir a mobilidade do amido, tornando bastante difícil a existência de orientação suficiente para permitir níveis significativos de ligações hidrogênio².

Em solução aquosa, a amilopectina pode ser reconhecida e caracterizada por sua alta viscosidade, transparência, estabilidade e possibilidade de formação de gel com alta resistência². Alguns modelos

complexos foram propostos com o objetivo de descrever a estrutura da amilopectina, sendo que o mais citado pela literatura é conhecido como modelo de *clusters* (Figura 5).

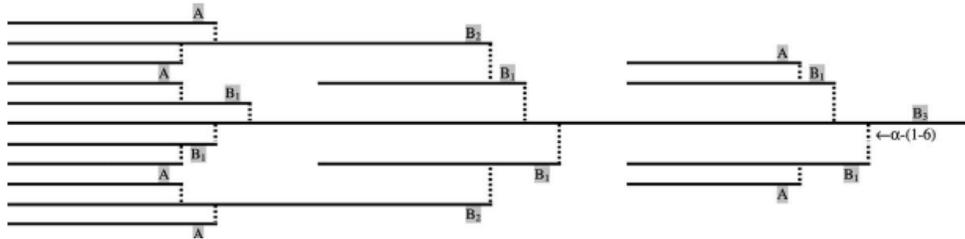


Figura 5. Representação esquemática da amilopectina pelo modelo de clusters¹⁰.

Nesta proposta, a molécula de amilopectina é descrita como sendo constituída por cadeias longas e curtas, sendo que as ramificações (“A”, com cerca de 15 resíduos de glicose) estão relacionadas a outros tipos de cadeias que formam clusters (“B”, com cerca de 40 resíduos de glicose), originando domínios de cadeias orientadas (cristalinas)¹⁵. A organização de domínios amorfos e cristalinos alternados na estrutura gera camadas concêntricas. Dessa forma, a amilopectina estaria radialmente orientada no grânulo de amido, com o grupo terminal redutor direcionado para o centro (Figura 6). Nas regiões cristalinas, os pares de cadeias vizinhos formam duplas hélices com seis unidades de glicose, o que explica porque a amilopectina, que compreende cerca de 75% da composição do grânulo, é predominantemente responsável pela cristalinidade do amido⁹⁻¹¹.

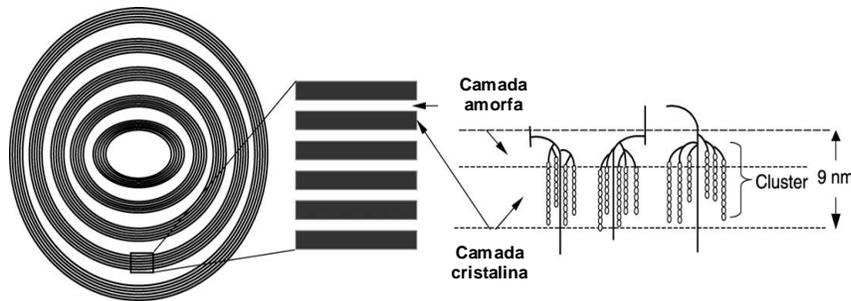


Figura 6. Esquema da estrutura do grânulo de amido: duplas hélices da amilopectina originam lamelas cristalinas; pontos de ramificação constituem as regiões amorfas¹⁰.

Os grânulos de amido possuem cristalinidade variando de 15 a 45%. São formados na natureza como um mosaico, composto por partes rígidas e por partes flexíveis, que podem ser porosas em algumas regiões e mais resistentes em outras¹⁷. Os grânulos menores e mais densos apresentam cristalinidade maior do que os grânulos maiores e menos densos⁹. Há evidências de que a cristalinidade é formada alternando a parte amorfa, predominantemente formada pela amilose, e a parte cristalina, composta principalmente pela amilopectina, em lamelas de 9 a 10 nm de espessura aproximadamente (Figura 7)^{17,18}.

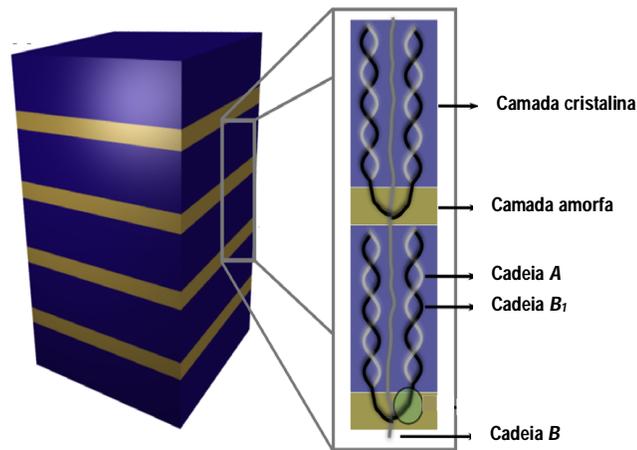


Figura 7. Desenho esquemático da organização lamelar do amido¹⁸.

São as regiões cristalinas do amido que mantêm a estrutura do grânulo, controlam seu comportamento na presença de água e sua resistência aos ataques enzimáticos ou químicos. A fase amorfa dos grânulos é a região menos densa e que absorve mais água em temperaturas abaixo da temperatura de gelatinização T(G). A gelatinização é o processo no qual a água, na presença de aquecimento, é incorporada à estrutura dos grânulos e, componentes mais solúveis, como a amilose, se dissociam e difundem-se para fora dos mesmos^{15,19,20}.

Em sua forma nativa, os grânulos de amido são praticamente insolúveis em água fria, devido às fortes ligações hidrogênio que mantêm suas cadeias unidas. Abaixo da T(G), os grânulos de amido absorvem água e sofrem inchamento, mas ainda mantêm sua ordem e cristalinidade¹⁹. Acima da T(G), há o favorecimento da entrada de água nas regiões amorfas dos grânulos de amido e seu inchamento irreversível pode levar à desestruturação das regiões cristalinas, acompanhada pelo desenrolamento das duplas hélices. Entre 60 e 75 °C, a estrutura dos grânulos é parcialmente ou completamente destruída, resultando em um amido gelatinizado^{14,21}.

O amido nativo pode ser classificado, por difração de raios X, em três padrões cristalinos principais (A, B ou C), de acordo com o empacotamento em duplas hélices das cadeias ramificadas da amilopectina¹¹. Os padrões de cristalinidade são definidos com base nos espaços interplanares e intensidades relativas das linhas de difração de raios X¹⁷. O padrão de cristalinidade A é característico do amido de cereais e apresenta um arranjo monoclinico. O padrão de cristalinidade B é encontrado em amido de tubérculos e de frutas e possui ramificações longas. O padrão C é considerado uma mistura de A e B^{10,11,19}. A fécula da mandioca classifica-se, em geral, no tipo C, constituída por 90% de cristalinidade do tipo A e 10% do tipo B. As variações estão relacionadas com a origem botânica, com o raio da cadeia, com o comprimento e abundância das cadeias longas e curtas e com a forma de distribuição dos seus constituintes²².

O amido possui como principais características: baixa estabilidade sob tensão, ausência de plasticidade, hidrofiliçidade e sensibilidade térmica. Isto pode ser explicado pelas fortes associações intermoleculares (ligações hidrogênio) que ocorrem devido à presença dos grupos hidroxila na superfície dos grânulos. Dessa forma, tem-se um polímero que possui temperatura de fusão cristalina maior do que a sua temperatura de decomposição térmica e cujo processamento somente é possível após a plastificação²³.

Adicionalmente, os filmes de amido apresentam algumas limitações: são sensíveis à umidade e possuem pobre resistência mecânica, quando comparados aos polímeros sintéticos. Uma das alternativas atualmente utilizadas para superar essas desvantagens é realizar uma modificação química do amido²⁴.

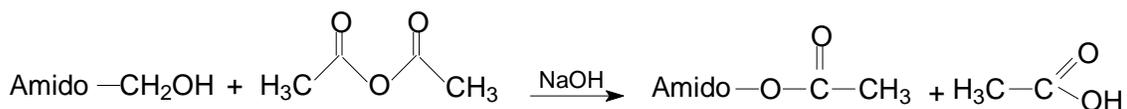
2.1.1. AMIDO ACETILADO

A natureza hidrofílica do amido é uma de suas maiores desvantagens, o que limita o desenvolvimento de novos materiais dele originados. Algumas modificações químicas, também chamadas de derivatizações, têm sido estudadas na tentativa de resolver ou amenizar esse problema, pois podem aumentar o grau de hidrofobicidade e, conseqüentemente, a resistência do amido à água. Na maioria dessas modificações químicas, a forma granular se mantém inalterada e os grupos hidroxila são parcialmente substituídos, produzindo éteres ou ésteres de amido, assim como amidos aniônicos ou catiônicos. Com isso, espera-se observar no amido modificado uma tendência à redução na formação de estruturas fortemente unidas por ligações hidrogênio, possibilitando, dessa forma, um aumento na flexibilidade dos filmes^{25,26}. Outros tipos de derivatização química incluem a oxidação, ligações cruzadas e enxertia, entre outros⁸.

A ocorrência de modificações químicas no amido depende dos grupos reativos na molécula de glicose, que é o monômero do polímero amido. Sabe-se que os grupos mais facilmente reativos são também os mais suscetíveis de sofrer modificação química. Foi observado que as possibilidades de substituição da hidroxila nos carbonos C-2, C-3 e C-5 nos resíduos da glicose são equivalentes²⁷. Baseado nesse entendimento, o grau de modificação é expresso em porcentagem de grupamentos que foram substituídos por outros, conceituando o que se chama de grau de

substituição (GS), que pode ser determinado pela intensidade da banda em 1680 cm^{-1} no espectro de infravermelho²⁸.

O amido acetilado é um éster de amido que tem sido extensivamente estudado nas duas últimas décadas^{24,29-31}. Neste tipo de amido modificado, uma parte dos grupos hidroxila é convertida em grupos acetil. Com a introdução de grupos acetil deve ocorrer uma diminuição da temperatura de gelatinização, enquanto que o inchamento dos grânulos e a solubilidade aumentam. As suas propriedades variam de acordo com o grau de substituição. Amidos altamente acetilados, com alto GS (2 a 3), não se mostraram viáveis comercialmente, por não poderem competir com derivados similares de celulose em custos e elasticidade. Já os amidos com baixos graus de acetilação, com GS de 0,01 a 0,2, preservam a estrutura granular após a reação de derivação, possuindo grande interesse comercial. São geralmente obtidos a partir da esterificação do amido nativo com anidrido acético em meio aquoso, na presença de catalisador alcalino (Esquema 1)²⁸.



Esquema 1. Representação esquemática da reação de acetilação do amido.

A reação pode ser interrompida pela acidificação em pH entre 5,5 e 6,5, seguida de centrifugação ou filtração, lavagem e secagem do produto²⁸. Para a reação de acetilação, a legislação brasileira³² permite o uso de até 10% de anidrido acético e produto final com máximo de 2,5% de grupos acetil.

A acetilação do amido é uma reação bem conhecida e relativamente fácil de ser conduzida. O grau de acetilação pode ser controlado, permitindo que os polímeros sejam produzidos com faixas determinadas de

hidrofobicidade. O acetato de amido é consideravelmente menos hidrofílico do que o amido nativo, e tem apresentado melhor retenção das propriedades de tensão em meio aquoso. O amido acetilado apresenta maior estabilidade e facilidade de formação de filmes a partir de solventes simples, quando comparado ao amido nativo. Além disso, os filmes formados são mais claros e apresentam maior flexibilidade e alongação na ruptura^{14,28}.

Assim, o amido nativo ou o amido quimicamente modificado podem ser transformados em polímeros termoplásticos após o processo de desestruturação e plastificação.

2.1.2. AMIDO TERMOPLÁSTICO (TPS)

Para a obtenção de um plástico de amido é necessário que haja a destruição da estrutura semicristalina original dos seus grânulos, com a consequente formação de uma fase contínua. Isto pode ser conseguido por meio de uma combinação de energia mecânica, energia térmica e adição de plastificantes. Dessa forma, o amido não é um verdadeiro termoplástico, mas na presença de um plastificante (água, glicerol ou outro poliol), altas temperaturas (90 a 180 °C) e cisalhamento, ele derrete e flui, permitindo seu uso em equipamentos de injeção, extrusão e sopro^{16,33}.

O amido termoplástico (TPS) é considerado um dos mais atrativos materiais para substituição dos plásticos oriundos do petróleo, principalmente os que possuem vida útil curta. O TPS é biodegradável e se decompõe totalmente em resíduos não tóxicos, é derivado de recursos renováveis e é relativamente barato³³.

É sabido que a massa molecular, a conformação das cadeias e a cristalinidade são características que afetam as propriedades funcionais dos filmes de amido. Além disso, foi reportado que essas propriedades intrínsecas são afetadas pelos diferentes métodos de preparação^{16,34-36}.

Maior tempo de gelatinização e lenta taxa de evaporação do solvente resultam em uma rede mais sólida e grau de cristalinidade maior. Quando sistemas de amido são gelatinizados em menor tempo, com rápida taxa de aquecimento, mas com lenta evaporação do solvente, os filmes apresentam baixa elasticidade. Ao contrário, quando é realizada uma rápida evaporação do solvente, há a produção de uma matriz menos organizada e, conseqüentemente, mais amorfa^{34,35}.

Além disso, já foi comprovado que pastas de amido que ainda contêm grânulos remanescentes (preparados com baixa velocidade de agitação e temperatura inferior a 100 °C) produzem filmes com uma distribuição amilose–amilopectina mais homogênea e com melhores propriedades mecânicas. Isso acontece porque, quando o processo de gelatinização é realizado em temperaturas inferiores a 90 °C, a estrutura original dos grânulos ainda está presente. Acima dessa temperatura, pode ocorrer separação de fases, quando temperatura e/ou agitação rigorosas são aplicadas, resultando em filmes com propriedades mecânicas pobres³⁵.

A água também deve ser adicionada à formulação do TPS, pois atua como um agente de processo, possibilitando o inchamento e a subsequente desestruturação do grânulo através da quebra de ligações hidrogênio entre as cadeias³⁷. Apesar da água ser um bom plastificante para o TPS, há a necessidade de introdução de outro tipo de plastificante, para tornar os filmes mais flexíveis e facilitar a processabilidade³⁸.

Como a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de fusão (T_f) dos grânulos de amido são mais altas do que a sua temperatura de decomposição (T_d), o plastificante atua evitando a decomposição dos grânulos antes da sua desestruturação. Durante o processamento, as moléculas do plastificante adentram os grânulos de amido, substituindo algumas das ligações hidrogênio inter e intramoleculares existentes por novas ligações entre as cadeias de amido e o plastificante, o que acarreta na destruição da cristalinidade granular³⁹.

2.2. PLASTIFICANTES

Plastificantes são aditivos muito empregados em alguns tipos de materiais poliméricos para melhorar a processabilidade e aumentar a flexibilidade. Em termos práticos, a plastificação de um polímero consiste em adicionar plastificantes para alterar a viscosidade do sistema, aumentando a mobilidade das macromoléculas. Isto ocorre em função da redução das forças intermoleculares das cadeias poliméricas, ou seja, o plastificante atua como um agente de lubrificação, permitindo que as cadeias do polímero deslizem umas sobre as outras livremente⁴⁰.

Os plastificantes geralmente são líquidos, com massa molecular relativa menor que a do polímero. Quando adicionados à matriz polimérica, formam um material aparentemente homogêneo, mais macio, flexível e fácil de processar do que o respectivo polímero puro. O material plastificado apresenta T_g menor e maior volume livre do que o polímero sem plastificante. A T_f também é reduzida, e as propriedades mecânicas e físicas do material são alteradas. Entretanto, a natureza química das macromoléculas não sofre nenhum tipo de modificação^{40,41}.

Além de miscível no polímero, o plastificante deve ser compatível e permanecer no sistema. Também, deve-se ter o cuidado de escolher um plastificante com massa molecular alta o suficiente para que esse não seja vaporizado, durante o processamento, e nem cause uma difusão acentuada⁴⁰. Em polímeros semicristalinos, a plastificação afeta primeiramente as regiões amorfas e de imperfeições cristalinas, de forma que, quanto maior o grau de cristalinidade menor a aceitação de plastificantes⁴¹.

Os plastificantes adicionados aos polímeros atuam como solventes, provocando a separação entre as macromoléculas e, assim, a dissolução. O efeito final é a diminuição da energia necessária para os movimentos moleculares, caracterizando então a flexibilidade⁴⁰.

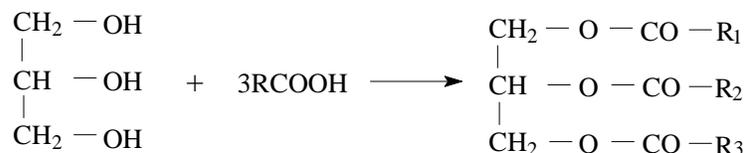
No amido, é comum acontecer um fenômeno conhecido como retrogradação. Após a gelatinização, as moléculas de amido começam a se reassociar, favorecendo uma estrutura mais ordenada, e o amido volta a ser insolúvel em água fria. Considera-se que a retrogradação ocorre por que as moléculas, ou grupo de moléculas de amido dissolvido, têm a tendência de se unirem umas às outras por ligações hidrogênio, formando agregados de maior tamanho, na tentativa de cristalização de moléculas grandes e pesadas que, por essa razão, precipitam⁸. É quimicamente aceito que os plastificantes diminuem o número de ligações cruzadas entre as cadeias de amido, retardando a taxa de retrogradação⁴².

A maioria dos trabalhos recentes com o TPS utiliza sorbitol, etilenoglicol ou, principalmente, glicerol como plastificante^{5,6,16,21,35,37}. Nos últimos anos, vem se tornando frequente o uso de óleos vegetais como aditivos de materiais poliméricos⁴³⁻⁴⁸. Estudos recentes mostraram que o óleo de buriti (*Mauritia flexuosa* L.), quando misturado a polímeros de origem petroquímica como o PS, proporciona materiais fotoprotetores e fotoluminescentes, mais flexíveis e com excelente estabilidade térmica⁴⁸. Fang *et al.*⁴³ usaram um derivado de ácido graxo (C18:1, Z) como plastificante e observaram que a incorporação de cadeias laterais ao polímero provoca um impacto significativo na plasticidade do material. Pimentel *et al.*⁴⁵ e Schlemmer *et al.*^{44,47} verificaram que o óleo de buriti pode agir como plastificante de filmes de amido.

2.2.1. ÓLEOS VEGETAIS

O uso de óleos vegetais junto à tecnologia de materiais poliméricos tem se intensificado nos últimos tempos, principalmente na aplicação de óleos naturais e epoxidados como plastificantes e estabilizantes térmicos^{31,44,46,48-50}.

A palavra 'óleo' é frequentemente utilizada para triglicerídeos que são líquidos à temperatura ambiente. Um triglicerídeo (ou triacilglicerol) é um éster formado a partir de uma molécula de glicerol e de três moléculas de ácidos graxos (Esquema 2).



Esquema 2. Representação da formação de um triglicerídeo, onde os grupos R são cadeias de ácidos graxos.

Os óleos mais comuns contêm ácidos graxos com comprimento variando de 14 a 22 átomos de carbono, podendo ser saturados ou apresentar de 1 a 3 duplas ligações^{13,51,52}.

Os triglicerídeos têm sido usados na indústria de alimentos, e também para produzir revestimentos, tintas, plastificantes, lubrificantes e agroquímicos. Em geral, os óleos secantes, que podem polimerizar no ar formando um resistente filme elástico, são os óleos mais usados pela indústria, ainda que os óleos semisecantes, que endurecem parcialmente quando expostos ao ar, também encontrem uso em algumas aplicações. Os polímeros obtidos de óleos naturais são, na maioria das vezes, biodegradáveis e não tóxicos⁵².

Os ácidos graxos contribuem com aproximadamente 95% do peso total de uma molécula de triglicerídeo. A maioria dos ácidos graxos possui um número par de átomos de carbono, pois são biossintetizados pela associação de unidades C₂ via acetilcoenzima A¹³. Os ácidos graxos mais comuns na composição dos óleos vegetais estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Ácidos graxos mais comuns em óleos vegetais¹³.

Notação	Nome comum	Nome sistemático	Fórmula	T _f (°C)
C12:0	Ácido láurico	Ácido dodecanóico	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH	44
C14:0	Ácido mirístico	Ácido tetradecanóico	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH	52
C16:0	Ácido palmítico	Ácido hexadecanóico	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	63
C18:0	Ácido esteárico	Ácido octadecanóico	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	69
C18:1	Ácido oléico	Ácido 9-octadecenóico	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	13
C18:2	Ácido linoléico	Ácido 9,12-octadecadienóico	CH ₃ (CH ₂) ₄ (CH=CHCH ₂) ₂ (CH ₂) ₆ COOH	-9
C18:3	Ácido linolênico	Ácido 9,12,15-octadecatrienóico	CH ₃ CH ₂ (CH=CHCH ₂) ₃ (CH ₂) ₆ COOH	-17
C20:0	Ácido araquídico	Ácido ecosanóico	CH ₃ (CH ₂) ₁₈ COOH	75

Número de átomos de carbono : Número de ligações duplas

Como mostrado, alguns ácidos graxos são saturados e outros insaturados. Por causa de suas diferenças estruturais, cada ácido graxo tem diferentes propriedades físicas^{13,51}. O ponto de fusão dos ácidos graxos saturados é superior ao dos insaturados correspondentes. Isso ocorre porque os ácidos graxos saturados interagem de forma mais compacta que os insaturados, que possuem uma dobra rígida de 30° em sua cadeia devido às duplas ligações *cis*¹³.

A primeira ligação dupla de um ácido graxo insaturado ocorre, geralmente, entre os carbonos C₉ e C₁₀, contando a partir do carbono da carboxila. Em ácidos graxos poli-insaturados, as ligações duplas, geralmente com configuração *cis*, tendem a ocorrer a cada três carbonos e, assim, não são conjugadas (Figura 8).

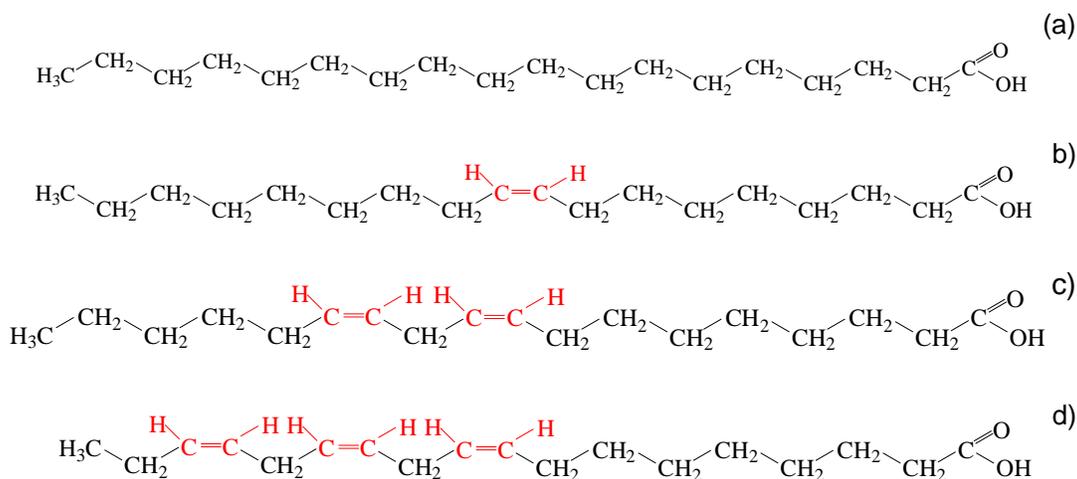


Figura 8. Fórmulas estruturais de alguns ácidos graxos C₁₈: (a) esteárico, (b) oléico, (c) linoléico e (d) linolênico.

O Cerrado brasileiro é um bioma único. Localizado na região central do país, é constituído por uma enorme variedade de espécies vegetais, muitas delas ricas em óleo, que podem oferecer novas perspectivas para a produção de novos materiais aliada ao desenvolvimento sustentável da região.

2.2.1.1. Óleo de Buriti (*Mauritia flexuosa*)

O buritizeiro é uma palmeira abundante no Cerrado e na região Amazônica, podendo atingir mais de 25 m de altura. Seu fruto, o buriti, possui alto valor nutritivo, sendo uma das maiores fontes de vitamina A que a natureza oferece (Figura 9)⁵³.



Figura 9. Imagens digitais do buritizeiro e dos seus frutos⁵⁴.

A polpa do buriti é apreciada por seu sabor agridoce. Possui consistência oleosa e envolve um endocarpo esponjoso. O fruto é composto de, aproximadamente, 20% de casca e polpa, 30% de uma camada de celulose e 50% da semente da fruta⁵⁵.

O óleo de buriti é líquido à temperatura ambiente e apresenta uma coloração vermelho-alaranjada. Seu maior componente é o ácido oléico, e a composição média de seus ácidos graxos é encontrada na Tabela 2.

Tabela 2. Composição média dos principais ácidos graxos presentes no óleo de buriti^{47,56}.

Ácido graxo	Quantidade (%)
Palmítico (C16:0)	16
Esteárico (C18:0)	2
Oléico (C18:1)	76
outros	6

O óleo de buriti é também rico em Vitamina A (18.339 ± 389 ppm em 100 g) e apresenta grande quantidade de carotenoides (1.706 ± 54 ppm). O óleo de buriti é a maior fonte vegetal de β -caroteno que se tem conhecimento, possuindo cerca de dez vezes mais desse carotenoide que os óleos de palma e dendê^{47,48,55,56}.

2.2.1.2. Óleo de Macaúba (*Acrocomia aculeata*)

A macaúba é uma palmeira extensamente difundida na América tropical e subtropical, desde o sul do México até o sul do Brasil. Atinge, aproximadamente, 15 m de altura, sendo o pedúnculo do cacho recoberto por espinhos finos. O fruto é composto de uma polpa amarela oleosa recobrendo um caroço de cor preta com uma amêndoa (Figura 10).



Figura 10. Fotos da flor e dos frutos da macaúba⁵⁸.

Tanto a amêndoa quanto o mesocarpo (polpa) da macaúba apresentam grande quantidade de óleo. A macaúba tem possibilidade de se tornar uma das palmeiras oleaginosas mais importantes comercialmente no contexto brasileiro, pois seus frutos fornecem de 20 a 30% de óleo, 5% de farinha comestível e 35% de tortas forrageiras⁵⁷.

O óleo da amêndoa da macaúba é fino e de cor clara, com propriedades nutricionais semelhantes às do azeite de oliva. O óleo da polpa pode variar de amarelo a marrom claro, sendo os ácidos oléico e palmítico os seus componentes majoritários. A Tabela 3 apresenta a quantidade média dos ácidos graxos presentes em maior quantidade no óleo da polpa de macaúba.

Tabela 3. Composição média dos principais ácidos graxos presentes no óleo de macaúba^{47,57}.

Ácido graxo	Quantidade (%)
Palmítico (C16:0)	12
Palmitoléico (C16:1)	5
Oléico (C18:1)	58
Linoléico (C18:2)	8
outros	17

2.2.1.3. Óleo de Pequi (*Caryocar brasiliense*)

O pequizeiro é uma árvore de até 10 m de altura, com tronco tortuoso e grandes flores amarelas que surgem durante os meses de setembro a dezembro. A polpa, de coloração amarelo-intensa, envolve um caroço duro formado por grande quantidade de pequenos espinhos.

A polpa, que recobre as sementes dos frutos, é amarela, pastosa e oleaginosa. Os óleos da polpa e da amêndoa do pequi são constituídos,

principalmente, por ácido oléico e ácido palmítico⁵⁹, como mostrado na Tabela 4.

A Figura 11 apresenta fotos do pequizeiro e de suas flores e frutos.



Figura 11. Imagens digitais do pequizeiro, de suas flores e seus frutos⁵⁴.

Tabela 4. Composição média dos principais ácidos graxos presentes no óleo de pequi^{46,59}.

Ácido graxo	Quantidade (%)
Palmítico (C16:0)	40
Esteárico (C18:0)	2
Oléico (C18:1)	54
Outros	4

O alto teor de ácidos graxos saturados presentes no óleo de pequi, em comparação com outros óleos vegetais, provavelmente corresponde a uma adaptação evolutiva por parte da planta. Na busca por maior obtenção de energia e aproveitando as elevadas temperaturas das regiões de cultivo

do pequizeiro, os triglicerídeos saturados estão biodisponíveis na forma líquida⁵⁹.

2.3. NANOCOMPÓSITOS

Uma das formas de melhorar as propriedades mecânicas dos polímeros é por meio da incorporação de cargas (carbonato de cálcio, fibras vegetais, vidro, argilominerais, etc.) e, neste caso, o material resultante é chamado de compósito. Compósitos são, por definição, materiais que possuem uma combinação macroscópica de dois ou mais componentes distintos, havendo uma interface reconhecível entre eles⁶⁰.

Desse modo, os compósitos têm, tipicamente, uma ou mais fases descontínuas (carga ou reforço) envolvidas por uma fase contínua (matriz). A fase descontínua é mais rígida e mais resistente do que a fase contínua. Eles atuam em conjunto, criando um efeito sinérgico, que faz com que as propriedades do compósito sejam superiores às de cada constituinte individualmente^{60,61}.

Porém, para que as propriedades mecânicas dos compósitos sejam melhoradas, é necessária a adição de um alto teor de reforço. Isso pode ocasionar algumas desvantagens, como aumento na densidade do produto e perda de tenacidade, devido à possível incompatibilidade interfacial entre o polímero e o reforço⁶².

Quando a fase descontínua do compósito apresenta pelo menos uma dimensão de ordem nanométrica, este passa a ser denominado de nanocompósito. Nesse caso, a adição de níveis mínimos de carga ($\leq 5\%$ em peso) pode melhorar as propriedades mecânicas, térmicas, de barreira, retardância à chama e estabilidade dimensional dos materiais. A eficiência do reforço dos nanocompósitos é igual à de compósitos convencionais com 40 a 50% de carga. Esta melhora é devido à dispersão das nanocargas na

matriz, tendo como resultado uma alta área superficial com boas interações entre as nanocargas e a matriz polimérica^{63,64}.

Nanocompósitos também oferecem benefícios extras tais como baixa densidade, transparência, boa fluidez, melhores propriedades de superfície e reciclagem. Além disso, níveis mais baixos de reforço contribuem para produção de componentes mais leves, o que é um fator desejável em muitas aplicações. O aumento de muitas propriedades reside no comprimento da escala fundamental, dominando a morfologia e as propriedades destes materiais^{65,66}.

Um dos mais promissores sistemas de nanocompósitos é o formado com polímeros e silicatos. A classe dos silicatos é de grande importância, pois quase 40% dos minerais comuns são silicatos. Estes são formados por unidades estruturais extremamente estáveis, contendo tetraedros, representados por SiO_4 . Conforme o arranjo, os silicatos podem ser agrupados em subclasses, como mostra a Tabela 5⁶⁷.

Tabela 5. Classificação dos silicatos⁶⁷.

Classe	Arranjo dos tetraedros SiO_4
Nesosilicatos	Isolados
Sorosilicatos	Duplos
Ciclosilicatos	Anéis
Inossilicatos	Cadeias simples ou duplas
Filosilicatos	Folhas
Tectosilicatos	Estruturas tridimensionais

Dentre as várias classes, a dos filosilicatos é a que possui maior participação no campo da química de materiais. Inseridos nesta classe encontram-se os argilominerais.

2.3.1. MONTMORILONITA (MMT)

A montmorilonita (MMT) é um filossilicato 2:1 (duas folhas tetraédricas de sílica:uma folha octaédrica de alumina) muito usado para a preparação de nanocompósitos poliméricos (Figura 12).

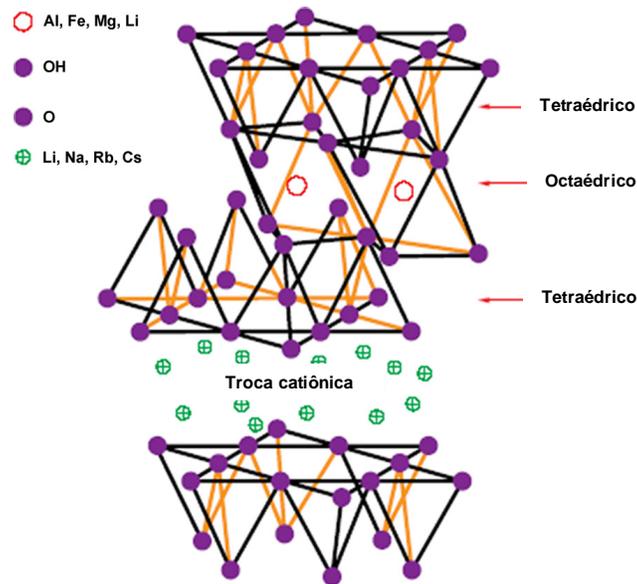


Figura 12. Representação esquemática da estrutura da MMT, com adaptações⁴.

A espessura de cada camada é de aproximadamente 1 nm, e as dimensões laterais podem variar de 200 a 300 nm. A substituição isomórfica dentro das camadas (por exemplo, Al^{3+} substituído por Mg^{2+} ou Fe^{2+}) gera um excesso de cargas negativas, que são neutralizadas por cátions localizados entre as camadas, o que explica o caráter hidrofílico desse argilomineral^{2,4,63,68}. A fórmula química “teórica” da MMT é $(\text{Na,Ca})_{0,33}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$. O plano comum de junção entre as folhas tetraédricas e octaédricas consiste de oxigênios axiais e grupos OH não compartilhados. As camadas crescem nas direções a e b e estão

empilhadas ao longo do eixo c. Esse empilhamento pode ser organizado ou não (Figura 13)^{67,68}.

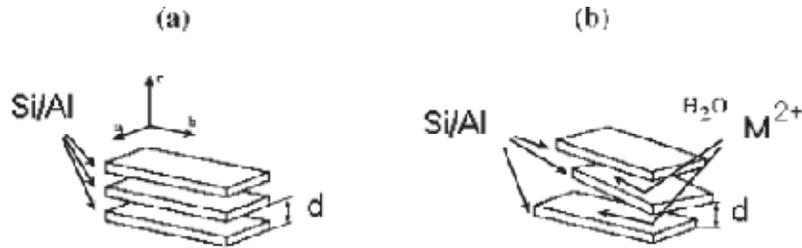


Figura 13. Empilhamento de camadas ao longo do eixo c: (a) ordenado e (b) desordenado⁶⁷.

A espessura da camada 2:1 é da ordem de 8,97 Å e não deve ser confundida com a distância interplanar basal, da ordem de 15,4 Å, que também leva em consideração as dimensões dos cátions intercalados e a presença de moléculas de água⁶⁸.

A MMT tem recebido grande atenção nas últimas décadas como material de reforço para polímeros, devido à sua elevada área superficial e a possibilidade de intercalação e/ou delaminação das camadas do silicato na matriz polimérica. Se propriamente delaminada, a MMT pode levar à produção de uma matriz polimérica com um grande número de partículas finamente dispersas^{2,69}.

A mistura física de um polímero e de um silicato em camadas pode não formar um nanocompósito. Se, durante a síntese de nanocompósitos, as cadeias dos polímeros são incapazes de se posicionar entre as camadas 2:1 do silicato, ocorre a formação de microcompósitos. Esses compósitos apresentam as mesmas propriedades dos compósitos convencionais e não podem ser considerados nanocompósitos. Há inúmeros parâmetros que decidem este grau de difusão: interações polares, massa molecular do polímero, densidade de empacotamento dentro das galerias, concentração da carga, etc.⁷⁰.

Do ponto de vista estrutural, dois tipos de nanocompósitos TPS/MMT são possíveis. Nanocompósitos intercalados ou nanocompósitos delaminados. Porém, na maioria dos casos reais, a situação usual é a obtenção de um material com uma mistura de nanocompósitos intercalados e delaminados⁴.

Em um sistema intercalado, a inserção das moléculas de polímero na estrutura da argila ocorre de uma maneira cristalograficamente regular. O polímero expande as camadas 2:1 de silicato, mas preserva o seu empilhamento organizado. A intercalação pode ser feita pela inserção de monômeros entre as camadas da argila com subsequente polimerização, ou pela inserção direta das cadeias do polímero dentro das camadas a partir de uma solução, ou no estado fundido^{4,64}.

A Figura 14 mostra um esquema dos tipos de compósitos possíveis de serem formados.

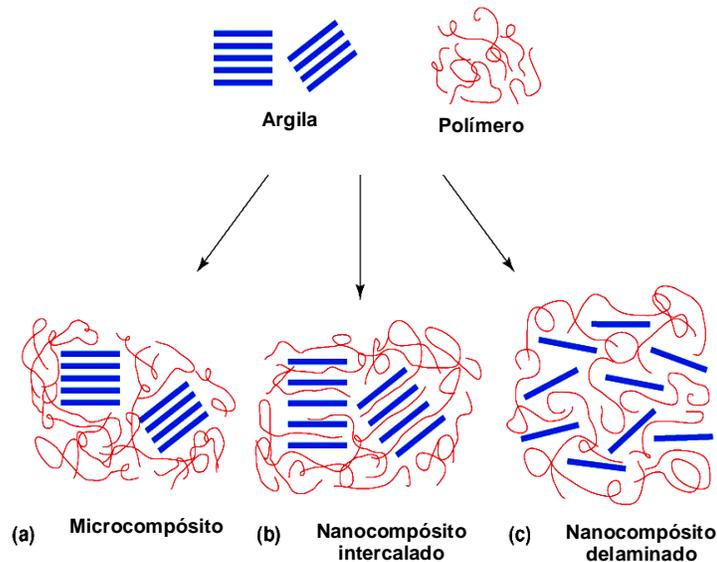


Figura 14. Morfologia de nanocompósitos formados por polímero e argila, com adaptações⁶⁴.

Em um sistema delaminado as camadas individuais de silicato são dispersas na matriz polimérica. Elas são total e aleatoriamente separadas na matriz do polímero, devido à extensiva intercalação polimérica. Geralmente, o teor de argila necessário para melhorar satisfatoriamente as propriedades de um nanocompósito delaminado é bastante inferior ao teor de argilomineral utilizado em um nanocompósito intercalado. Por conseguinte, haverá a formação de um material com propriedades relacionadas primariamente às do polímero puro^{4,64}.

Alguns trabalhos envolvendo o uso de argilas e TPS para a produção de nanocompósitos têm sido relatados. Em geral, os resultados mostram que há formação de ligações hidrogênio entre a argila e o amido, acarretando em redução da hidrofobicidade e melhoras significativas das propriedades mecânicas, barreira e de resistência a solventes^{5-7,70-73}.

A adição de argila durante o processamento sustenta e intensifica o processo de desestruturação do amido. A atratividade dos nanocompósitos de amido e argila não deriva apenas do seu baixo preço (matérias-primas baratas e baixo custo de processamento) e da melhoria de suas propriedades, mas especialmente da formação de materiais biocompatíveis e biodegradáveis⁷³.

Porém, de forma geral, os materiais inorgânicos não apresentam uma boa interação com polímeros orgânicos, o que é desejável para uma boa dispersão e desempenho. Em função disso, podem ser realizados tratamentos prévios da superfície das argilas com modificadores orgânicos, tais como sais quaternários de amônio.

2.3.1.1. Modificação da MMT

A MMT apresenta uma alta capacidade de troca iônica. Além de adsorver cátions inorgânicos e água em sua superfície, pode absorver

moléculas orgânicas em posições interlamelares sem que isso modifique sua estrutura cristalina (Figura 15).

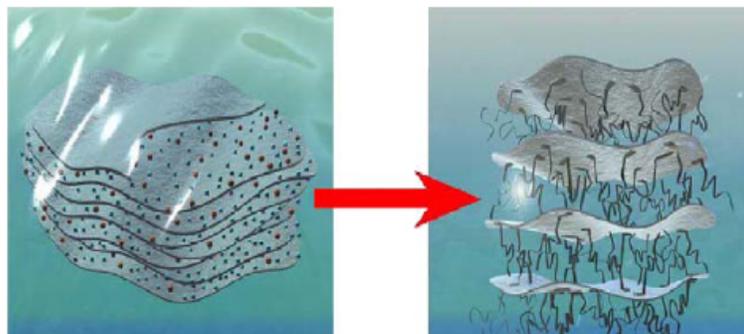


Figura 15. Representação esquemática de uma reação de troca iônica na MMT⁷³.

A capacidade de troca catiônica (CTC) é uma propriedade importante dos argilominerais, visto que os cátions trocáveis influenciam nas suas propriedades físico-químicas e nas suas aplicações tecnológicas. De acordo com o grau de substituição, o argilomineral pode adquirir um caráter parcialmente hidrofóbico, permitindo a síntese de materiais com propriedades bastante específicas. Essas argilas, após reação com substâncias orgânicas, são denominadas de argilas organofílicas^{68,74,75}.

Os sais utilizados na modificação da argila são quaternários de amônio com um ou mais grupos de hidrocarbonetos de cadeia longa ligados ao átomo de nitrogênio. Ao adicionar esses sais às dispersões aquosas de argila, esses cátions orgânicos substituem os cátions livres, que são facilmente trocáveis. Isso diminui a tensão superficial da MMT.

Além disso, os cátions alquilamônio podem reagir com a matriz polimérica ou, em alguns casos, iniciar a polimerização de monômeros, melhorando a resistência da interface entre as partículas de argila e a matriz polimérica. A expansão que ocorre na distância basal entre planos, decorrente da modificação da argila, é facilmente verificada por difração de raios X^{4,68,73,75}.

Wilhelm e colaboradores⁶¹ prepararam filmes com amido e argila hectorita. Os compósitos obtidos apresentaram propriedades mecânicas melhoradas em relação ao TPS puro. Materiais de amido plastificado com glicerol e MMT foram preparados no estado fundido e analisados por Park e colaboradores⁶². Os compósitos apresentaram melhores propriedades mecânicas e menor transmissão de vapor d'água que o TPS puro. Avella e colaboradores⁵ prepararam materiais a partir de amido de batata, MMT e um poliéster comercial biodegradável. Eles observaram uma completa intercalação da matriz do polímero nas camadas da argila, o que provocou um aumento do módulo e da resistência à tração do amido. Huang e colaboradores⁶ prepararam compósitos utilizando TPS plastificado com glicerol e MMT. Eles relataram uma diminuição da absorção de água do amido de 23 para 19%. Compósitos de amido de milho e argila (natural e modificada) foram preparados por Zhang e colaboradores⁷. Os materiais com argila natural apresentaram melhores propriedades térmicas e mecânicas do que os materiais com argila organicamente modificada. Em trabalho recente, Cyras e colaboradores²¹ estudaram a influência da adição de pequenas quantidades de MMT ao amido plastificado com glicerol, observando aumento no módulo de elasticidade.

CAPÍTULO 3
– PARTE EXPERIMENTAL –

3.1. MATERIAIS

A seguir, são listados separadamente os materiais e os equipamentos utilizados nesta pesquisa.

3.1.1. REAGENTES

- Amido de mandioca acetilado, com grau de substituição de 0,025-0,032 mol mol⁻¹, fornecido pela AVEBE do Brasil Ltda.;

- Argila montmorilonita (k10, Aldrich), com área superficial de 250 m² g⁻¹, cedida pelo Laboratório de Catálise (LabCat) da Universidade de Brasília (UnB);

- Cetremide (Brometo de cetiltrimetilamônio), da VETEC Química Fina Ltda;

- Óleo de buriti, cedido pelo Prof. Dr. Sanclayton G. C. Moreira do Departamento de Física da Universidade Federal do Pará (UFPA);

- Óleo de macaúba, cedido pela Cocal Brasil;

- Óleo de pequi, cedido pela Buriti Comercial Ltda;

Todos os reagentes e solventes abaixo, utilizados nas caracterizações, são de grau analítico e foram utilizados sem nenhum tratamento adicional:

- Ácido acético glacial P.A. da VETEC Química Fina Ltda;

- Ácido clorídrico, da VETEC Química Fina Ltda;

- Clorofórmio, da ISO FAR Indústria e Comércio de Produtos Químicos Ltda;

- Etanol, da Quimex;

- Éter de petróleo, da Sigma-Aldrich;
- Fenolftaleína, da Sigma-Aldrich;
- Hidróxido de potássio, da VETEC Química Fina Ltda;
- Iodeto de potássio, da BDH Chemicals Ltda;
- Isopropranol, da VETEC Química Fina Ltda;
- Metanol, da VETEC Química Fina Ltda;
- Tiosulfato de sódio, da VETEC Química Fina Ltda;
- Tolueno, da VETEC Química Fina Ltda.

3.1.2. EQUIPAMENTOS

Para a preparação e caracterização dos materiais foram utilizados, além das vidrarias usuais em laboratório, os equipamentos listados a seguir.

- Agitador mecânico Caframo;
- Analisador elementar de CHN PerkinElmer 2400;
- Analisador termogravimétrico Shimadzu, modelo DTG-60H;
- Analisador termomecânico Shimadzu, modelo TMA-50;
- Balança analítica Shimadzu, modelo AEL40SM;
- Bomba de vácuo Boekel, com pressão de 635 mmHg;
- Calorímetro diferencial de varredura Shimadzu, modelo DSC-50;
- Cromatógrafo gasoso Varian, modelo CP3800;
- Difrátômetro de raios X, modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60);
- Analisador Dinâmico-Mecânico Netzsch, modelo DMA 242C;
- Espectrofotômetro de absorção na região do infravermelho Michelson Bomem Hartmann & Braun, série B;

- Espectrofotômetro de absorção na região do infravermelho Nicolet 6700 Thermo Scientific;
- Espectrofotômetro de absorção na região do UV-Vis Beckman DU650;
- Espectrômetro de ressonância magnética nuclear Varian 300 MHz, modelo Mercury Plus;
- Espectrômetro de Fluorescência de Raios X Shimadzu, modelo EDX 720;
- Estufa Lab Line Duo Vac Oven, modelo 3620ST;
- Metalizador Emitech, modelo K550;
- Micrômetro Mitutoyo n.º 103-137;
- Microscópio eletrônico de varredura Zeiss, modelo DSM 962;
- Peneira ABNT nº 200 ($\Phi = 0,074$ mm).

3.2. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE PARTIDA

As técnicas utilizadas para caracterização do amido acetilado, do óleo de buriti (OB), do óleo de macaúba (OM) e do óleo de pequi (OP) estão listadas a seguir.

3.2.1. CROMATOGRAFIA GASOSA (CG)

A determinação da composição dos ácidos graxos presentes nos óleos vegetais foi realizada por CG no Laboratório de Pesquisas e Análises de Combustíveis (LAPAC), da UFPA. Os óleos foram primeiramente

transesterificados, utilizando BF_3 como catalisador, produzindo ésteres metílicos, que foram então analisados por CG de acordo com a norma AOCS Ce 1-62⁷⁶. Foi utilizado um cromatógrafo Varian modelo CP 3800 com detector de ionização de chama e coluna CP WAX 52 CB de 30 m, diâmetro interno de 0,32 mm e granulometria de 0,25 μm .

A análise foi iniciada a 80 °C, sendo mantida nessa temperatura por 1 min. Em seguida, a amostra foi aquecida até 250 °C a 10 °C min^{-1} , e mantida nessa temperatura por 7 min. Foi utilizado hélio como gás de arraste, com fluxo de 1 mL min^{-1} . A quantificação foi feita com base na área relativa de cada pico constituinte do cromatograma, considerando que a área total é de 100%.

3.2.2. ÍNDICE DE ACIDEZ

O índice de acidez é a massa de KOH (mg) consumida na neutralização dos ácidos livres presentes em um grama de amostra de óleo. O índice de acidez dos OB, OM e OP foi determinado no LAPAC da UFPA de acordo com o método padronizado da AOCS Cd 3d-63⁷⁶. O óleo foi adicionado a um erlenmeyer e diluído com uma solução aquosa neutra 1:1 (v/v) de isopropanol/tolueno. A amostra foi titulada com solução metanólica 0,1 mol L^{-1} de KOH previamente padronizada. A titulação de um branco também foi feita em paralelo à análise da amostra.

3.2.3. ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO

O índice de saponificação é definido pela quantidade de hidróxido de potássio (mg) necessária para neutralizar os ácidos graxos livres e saponificar um grama de óleo. O índice de saponificação dos OB, OM e OP

foi determinado no LAPAC da UFPA de acordo com o método padronizado da AOCS TI 1a-64⁷⁶. Os óleos foram passados por um procedimento de secagem em termobalança. Após isto, cada óleo foi adicionado a um balão de fundo redondo, juntamente com uma solução aquosa de KOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), e mantidos sob refluxo por 1 h. A titulação foi feita com uma solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl padronizada. A titulação de um branco foi executada em paralelo.

3.2.4. ÍNDICE DE PERÓXIDO

O índice de peróxido determina em mols por 1000 g de amostra, a medida do conteúdo de oxigênio. É calculado a partir do iodo liberado do iodeto de potássio. O índice de peróxido dos OB, OM e OP foi determinado no LAPAC da UFPA de acordo com o método padronizado da AOCS Cd 8-53⁷⁶. Ao óleo foi adicionada uma solução 3:2 (v/v) de ácido acético/clorofórmio. A seguir, acrescentou-se uma solução saturada de KI. A solução foi agitada levemente e mantida em repouso por 1 min, ao fim do qual se adicionou água destilada. Foi feita a titulação com uma solução padronizada $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de tiosulfato de sódio até a cor amarela da solução, devido ao iodo, tornar-se muito tênue. Foram adicionados, então, 2 mL de uma solução indicadora de amido e a titulação continuou até o desaparecimento da coloração. A titulação de um branco foi executada em paralelo.

3.2.5. MATÉRIA INSAPONIFICÁVEL

A matéria insaponificável corresponde à quantidade total de substâncias nos óleos que, após a saponificação, é insolúvel em solução

aquosa, mas solúvel em solventes apolares. A matéria insaponificável presente nos OB, OM e OP foi determinada no LAPAC da UFPA de acordo com o método padronizado da AOCS Ca 6b-53⁷⁶. Óleo, etanol e uma solução aquosa de KOH (0,1 mol L⁻¹) foram misturados e mantidos sob refluxo por 1 h. A fase orgânica foi extraída com éter de petróleo e aquecida em banho-maria, com borbulhamento de nitrogênio na solução. Após evaporação de todo o solvente, a amostra foi seca sob vácuo, até atingir peso constante (75 a 80 °C).

Ao resíduo foram adicionados etanol quente e 1 mL de uma solução indicadora de fenolftaleína. A titulação foi feita com solução 0,02 mol L⁻¹ de NaOH previamente padronizada. Isso permite, através de alguns cálculos, corrigir o peso do resíduo, considerando o conteúdo de ácidos graxos livres.

Com estes dois dados e o valor obtido para o branco, pode-se calcular a matéria insaponificável (MI) através da Equação 1:

$$MI = \frac{[m_{\text{resíduo}} - (m_{\text{ác. graxo}} + m_{\text{branco}})]}{m_{\text{amostra}}} \times 100 \quad \text{Eq. (1)}$$

3.2.6. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO (RMN ¹H)

Os espectros dos OB, OM e OP foram adquiridos em um espectrômetro Varian 300 MHz, modelo Mercury Plus, na Central Analítica do Instituto de Química da UnB. Para as análises, as amostras foram solubilizadas em clorofórmio deuterado (CDCl₃) e foi utilizado trimetilsilano (TMS, δ = 0,0) como padrão interno. Os espectros foram obtidos com frequência de ressonância de 300 MHz, intervalo entre os pulsos de 1 s e 16

varreduras. Os sinais FID (*free induction decay*) foram processados no *software* Mestre C (MestRe-C 2.3a, Universidad de Santiago).

3.2.7. RMN ^{13}C NO ESTADO SÓLIDO

O amido acetilado foi analisado por RMN no estado sólido com polarização cruzada (CP) e rotação no ângulo mágico (MAS). O experimento foi conduzido em um espectrômetro da Varian, modelo Mercury Plus 300 MHz, equipado com um rotor de zircônio de 7 mm de diâmetro, com frequências de ressonância igual a 75,45 MHz para o ^{13}C e 300 MHz para o ^1H . Hexametilbenzeno (HMB) foi utilizado como padrão interno. O espectro foi adquirido com tempo de contato de 1,5 ms; tempo relaxação de 1 s; tempo de aquisição de 0,05 s e velocidade de 6 kHz.

3.2.8. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV)

Os espectros IV dos OB, OM e OP foram obtidos em um espectrofotômetro Michelson Bomem Hartmann & Braun, série B, na Central Analítica do IQ-UnB. O espectro do amido foi obtido em um espectrofotômetro FTIR Nicolet 6700 Thermo Scientific no LabCat do IQ-UnB. Foi utilizado o acessório de refletância difusa (DRIFTS – *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy*). As amostras, na forma de pó, foram misturadas com KBr seco numa proporção de 1:120 (m/m). Os espectros foram obtidos no modo absorbância, com 4 cm^{-1} de resolução e 128 varreduras.

3.2.9. TEOR DE UMIDADE

Para a determinação do teor de umidade 0,500 g do amido acetilado foram pesados em uma placa de Petri limpa, seca e com tara previamente determinada. A placa de Petri foi colocada em estufa a 110 °C durante 3 h. Após este período, a amostra foi resfriada em dessecador e pesada novamente. Este procedimento foi realizado a cada intervalo de 30 min, em triplicata, até a amostra apresentar peso constante. O teor de umidade apresentado pelo amido foi determinado de acordo com a Equação 2.

$$Umidade(\%) = \left(\frac{m_{real} - m_{seca}}{m_{seca}} \right) \times 100 \quad \text{Eq. (2)}$$

3.2.10. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A análise de DRX do amido foi realizada no Laboratório de Raios X do Instituto de Geociências da UFPA. As amostras foram fixadas em um porta-amostra metálico e analisadas, à temperatura ambiente, utilizando um Difratorômetro modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60), com fonte de radiação Cu-K α , com voltagem de 40 kV e corrente de 40 mA. As análises foram realizadas com 2 θ entre 2 e 75°, sendo a velocidade de varredura de 2° min⁻¹.

O índice de cristalinidade (%C) do amido foi determinado de acordo com o método descrito por Hulleman *et al.*⁷⁷ (Equação 3).

$$\%C = \frac{H_c}{(H_c + H_a)} \times 100 \quad \text{Eq. (3)}$$

A linha de base do difratograma foi corrigida e a razão entre a altura da difração cristalina (H_c) a $17-18^\circ(2\theta)$ e a altura de difração total ($H_c + H_a$) nesses ângulos foi definida como %C, de acordo com a Figura 16.

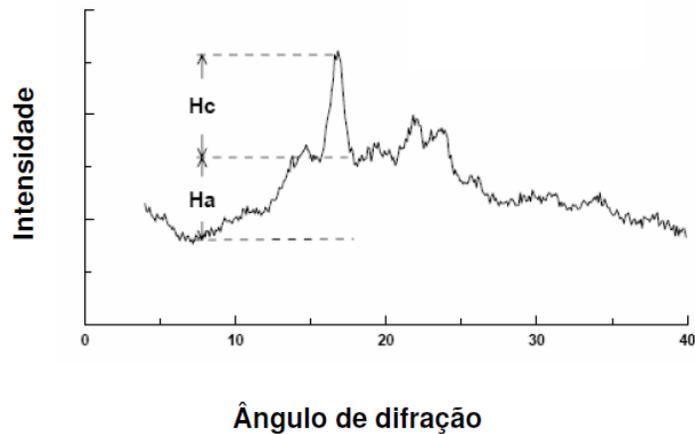


Figura 16. Descrição esquemática do índice de cristalinidade⁸¹.

3.2.11. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A análise morfológica da superfície do amido foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Centro Nacional de Pesquisa de Recursos Genéticos e Biotecnologia (CENARGEN) da Empresa Brasileira de Pesquisa e Agropecuária (EMBRAPA). Foi utilizado um microscópio Zeiss, modelo DSM 962. A amostra foi colada em fita de carbono e recoberta com ouro em um metalizador da Emitech, modelo K550 e analisada em 10 kV. As amostras são recobertas com ouro para evitar acúmulo de carga negativa, pois são formadas por materiais não condutores.

3.2.12. TERMOGRAVIMETRIA (TG) / TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (DTG)

As curvas para investigação da estabilidade térmica dos OB, OM e OP e do amido foram adquiridas em um analisador Shimadzu, Modelo DTG-60H, no Laboratório Multiusuários II do IQ-UnB. Cerca de 9 mg de cada amostra foram pesadas em cela de alumina e os ensaios foram realizados em atmosfera de nitrogênio (30 mL min^{-1}), com taxa de aquecimento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, da temperatura ambiente até $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$. As temperaturas em que a velocidade de decomposição da amostra é máxima (T_d) foram obtidas através das curvas termogravimétricas derivadas (DTG). As propriedades térmicas foram calculadas com a ajuda do *software* TA-60 (Shimadzu, versão 2.20).

3.2.13. CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

As análises calorimétricas foram realizadas em um calorímetro exploratório diferencial Shimadzu, Modelo DSC-50, no Laboratório de Pesquisa em Polímeros (LabPol) do IQ-UnB. Cerca de 6 mg de cada amostra foram acondicionadas em celas de alumínio abertas, no caso dos OB, OM e OP, e hermeticamente fechadas, no caso do amido. As amostras foram resfriadas com nitrogênio líquido a $-120 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e, em seguida, aquecidas a $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$, em atmosfera de hélio (50 mL min^{-1}). Das duas varreduras feitas para cada amostra, foi considerada a segunda para obtenção das transições termodinâmicas. As transições termodinâmicas foram obtidas com a ajuda do *software* TA-60 (Shimadzu, versão 2.20).

3.3. PREPARAÇÃO DOS TPS

Foram preparados filmes a partir de uma suspensão aquosa de amido acetilado (2,5 g em 50 mL). A suspensão foi aquecida até 70 °C por 1 h, com agitação mecânica contínua, para gelatinizar os grânulos de amido. O óleo vegetal específico (25% p/p, relativo ao amido seco) foi adicionado à solução, mantendo a agitação, e a temperatura foi aumentada até 90 °C. Após 30 min, a solução foi vertida em placas de PS e o solvente evaporado em estufa a 50 °C por 24 h. Posteriormente, os materiais foram armazenados em dessecadores. A Tabela 6 apresenta os nomes dados aos materiais obtidos.

Tabela 6. TPS obtidos e sua denominação nesse trabalho.

Material	Sigla
TPS com OB	TPSOB
TPS com OM	TPSOM
TPS com OP	TPSOP

3.4. CARACTERIZAÇÃO DOS TPS

Os materiais obtidos no item 3.3 foram caracterizados por diversas técnicas para comparação da atuação dos plastificantes.

3.4.1. DRX

As análises de DRX dos diferentes TPS foram realizadas nas mesmas condições do item 3.2.10.

3.4.2. MEV

As amostras dos diferentes TPS foram fraturadas em nitrogênio líquido e fixadas em suportes metálicos com o auxílio de uma fita de carbono. As análises por MEV foram realizadas nas mesmas condições do item 3.2.11.

3.4.3. IV

Os espectros no IV dos diferentes TPS foram obtidos nas mesmas condições do item 3.2.8.

3.4.4. RMN ¹³C

Os espectros dos diferentes TPS foram obtidos nas mesmas condições do item 3.2.7.

3.4.5. ABSORÇÃO DE ÁGUA

Amostras de 1 cm² dos compósitos foram secas em estufa a 105 °C, por 24 h, até atingirem massa constante. As amostras foram, em seguida, condicionadas em dessecador de vidro com solução aquosa saturada de Mg(NO₃)₂.6H₂O (53% de umidade relativa), de acordo com a norma ASTM E 104⁷⁸. A massa das amostras foi pesada em sucessivos intervalos de tempo até atingir o equilíbrio. A quantidade de água absorvida foi calculada pela Equação 4:

$$\%A = \left(\frac{M_t - M_0}{M_0} \right) \times 100 \quad \text{Eq. (4)}$$

Onde, M_t e M₀ são as massas da amostra após um tempo “t” de exposição a um ambiente com umidade relativa controlada e antes da exposição ao referido ambiente, respectivamente.

Além disso, o coeficiente de difusão da água foi determinado de acordo com a Equação 5:

$$\left(\frac{M_t - M_0}{M_\infty} \right) = \frac{2}{L} \left(\frac{D}{\pi} \right)^{1/2} t^{1/2} \quad \text{Eq. (5)}$$

Onde, M_∞ é a massa de água absorvida no equilíbrio, L é a espessura do filme polimérico e D é o coeficiente de difusão.

3.4.6. TG / DTG

As curvas para investigação da estabilidade térmica dos diferentes TPS foram adquiridas nas mesmas condições do item 3.2.12.

3.4.7. DSC

As análises calorimétricas dos diferentes TPS foram realizadas nas mesmas condições do item 3.2.13.

3.4.8. ANÁLISE TERMOMECÂNICA (TMA)

As análises dos diferentes TPS foram realizadas em um analisador termomecânico Shimadzu, modelo TMA-50, no LabPol do IQ-UnB. Foi utilizado o modo penetração com carga de 10 mN. Cada amostra, com espessura entre 200 a 250 μm , foi analisada em triplicata, a 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em atmosfera ambiente, a partir da temperatura ambiente até 150 $^{\circ}\text{C}$. A T_g foi obtida a partir da tangente do primeiro decaimento da curva.

3.5. ORGANOFILIZAÇÃO DA ARGILA

A modificação da argila foi feita de acordo com Barbosa *et al.* (2006), com algumas adaptações⁷⁵. Foram preparadas dispersões contendo 200 mL de água destilada e 4 g de MMT. A argila foi adicionada aos poucos, com agitação mecânica concomitante e, após a adição de toda a argila, a agitação foi mantida por 30 min. Em seguida, foram adicionados 1,23 g do sal brometo de cetiltrimetilamônio (Cetremide) $[\text{C}_{12}\text{H}_{33}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{Br}^-]$. A agitação foi mantida por mais 1 h. Feito isso, os recipientes foram fechados e mantidos à temperatura ambiente por 24 h. Após esse tempo, o material obtido foi filtrado para ser retirado o excesso de sal. A lavagem foi feita com 250 mL de água destilada, empregando funil de Buchner com kitassato, acoplado a uma bomba de vácuo com pressão de 635 mmHg. O sólido

obtido foi seco em estufa a 60 °C por 48 h e então os aglomerados secos foram desagregados com o auxílio de almofariz. O pó obtido foi passado em peneira ABNT nº 200 ($\Phi = 0,074$ mm) e chamado de MMT organicamente modificada (MMT-O).

3.6. CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS

A MMT e a MMT-O foram caracterizadas por testes de grau de inchamento, teor de umidade, Fluorescência de Raios X (FRX), Análise Elementar, DRX, IV e TG/DTG, com o objetivo de confirmar a efetiva organofilização.

3.6.1. GRAU DE INCHAMENTO

Foi utilizado o teste de inchamento de Foster para o cálculo do grau de inchamento da argila hidrofílica (MMT) e da argila organofílica (MMT-O).

Em uma proveta de 100 mL, contendo 50 mL do solvente (água destilada, estireno ou clorofórmio) foi adicionado lentamente 1 g de argila. O material ficou em repouso por 24 h e então foi efetuada a leitura do inchamento⁷⁹.

3.6.2. TEOR DE UMIDADE

A determinação do teor de umidade da MMT e da MMT-O foi realizada nas mesmas condições do item 3.2.9.

3.6.3. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)

A MMT e a MMT-O foram analisadas por FRX, utilizando espectrômetro modelo EDX 720 da Shimadzu, do Laboratório Multiusuários II do IQ-UnB. As amostras foram analisadas em forma de pó, pelo método semiquantitativo. Foi utilizado tubo de Rh com tensão de 50 kV e colimador de 10 mm, sob atmosfera de vácuo a 45 Pa.

3.6.4. ANÁLISE ELEMENTAR DE CARBONO, HIDROGÊNIO E NITROGÊNIO (CHN)

Os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) foram determinados em um analisador Perkin Elmer CHNS/O-2400, séries II, no LabCat do IQ-UnB.

3.6.5. DRX

As análises de DRX da MMT e da MMT-O foram realizadas nas mesmas condições do item 3.2.10.

3.6.6. IV

Os espectros no IV da MMT e da MMT-O foram obtidos nas mesmas condições do item 3.2.8.

3.6.7. MEV

As micrografias da MMT e da MMT-O foram obtidas nas mesmas condições do item 3.2.11.

3.6.8. TG / DTG

As curvas para investigação da estabilidade térmica da MMT e da MMT-O foram adquiridas nas mesmas condições do item 3.2.12, até 800 °C.

3.7. PREPARAÇÃO DOS TPS COM MMT E MMT-O

Foram preparados nanocompósitos a partir de suspensões aquosas amido acetilado/MMT ou amido acetilado/MMT-O (50 mL), de acordo com Wilhelm *et al.*⁶¹, com adaptações. As razões amido acetilado/argila foram: 99/01, 97/03, 95/05 e 90/10 (p/p), relativas ao amido seco, com uma massa total de 2,5 g. A MMT e a MMT-O foram dispersas em água destilada (20 mL) por 24 h e, em seguida, adicionadas às dispersões aquosas do amido (50 mL). As misturas obtidas foram aquecidas até 70 °C por 1 h, com agitação mecânica contínua, para gelatinizar os grânulos de amido. O OP (25% p/p, relativo ao amido seco) foi adicionado à solução, mantendo a agitação, e a temperatura foi aumentada até 95 °C. Após 30 min, a solução foi então vertida em placas de PS e o solvente evaporado em estufa a 50 °C por 24 h. Posteriormente, os materiais foram armazenados em dessecadores. A Tabela 7 apresenta as siglas utilizadas para os materiais obtidos neste trabalho.

Tabela 7. Nanocompósitos obtidos e sua denominação nesse trabalho.

Material	Sigla	Material	Sigla
TPS com OP e 1% de MMT	TPSOP1M	TPS com OP e 1% de MMT-O	TPSOP1MO
TPS com OP e 3% de MMT	TPSOP3M	TPS com OP e 3% de MMT-O	TPSOP3MO
TPS com OP e 5% de MMT	TPSOP5M	TPS com OP e 5% de MMT-O	TPSOP5MO
TPS com OP e 10% de MMT	TPSOP10M	TPS com OP e 10% de MMT-O	TPSOP10MO

3.8. CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS COM MMT E MMT-O

Os materiais obtidos foram caracterizados por DRX, MEV, análise da transparência, espectroscopia de absorção no UV-Vis, IV, absorção de água, TG/DTG, cinética de decomposição térmica e TMA, para verificar se a adição de carga provocou modificações nas propriedades dos materiais.

3.8.1. DRX

As análises dos compósitos foram realizadas nas mesmas condições do item 3.2.10.

3.8.2. MEV

A análise morfológica dos compósitos foi realizada nas mesmas condições do item 3.4.2.

3.8.3. ANÁLISE DA TRANSPARÊNCIA

Foram obtidas fotografias digitais dos materiais com o objetivo de evidenciar a transparência e a aparência superficial.

3.8.4. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR NO ULTRAVIOLETA/VISÍVEL (UV-Vis)

A transmissão de luz dos compósitos foi medida no LabCat do IQ-UnB. Foi utilizado um espectrofotômetro UV-Vis Beckman DU 650, no modo transmitância, em comprimentos de onda de 360 a 750 nm.

3.8.5. IV

Os espectros dos compósitos foram obtidos nas mesmas condições do item 3.2.8.

3.8.6. ABSORÇÃO DE ÁGUA

Os testes de absorção de água foram realizados nas mesmas condições do item 3.4.5.

3.8.7. TG / DTG

As curvas para investigação da estabilidade térmica dos compósitos foram adquiridas nas mesmas condições do item 3.2.12.

3.8.8. CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA

Foram adquiridas curvas TG, da temperatura ambiente até 600 °C, com taxas de aquecimento de 5, 10, 20 e 30 °C min⁻¹. Os dados, obtidos através do método não isotérmico de Ozawa, foram utilizados para estudar a cinética de degradação térmica dos compósitos. Os parâmetros cinéticos obtidos foram: energia de ativação (E_a), ordem de reação (n) e fator de frequência (A).

3.8.9. TMA

A análise termomecânica dos compósitos foi realizada nas mesmas condições do item 3.4.8.

CAPÍTULO 4
– RESULTADOS E DISCUSSÕES –

4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE PARTIDA

A seguir serão apresentadas as caracterizações do amido acetilado e dos OB, OM e OP por diversas técnicas.

4.1.1. CG E CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DOS ÓLEOS

Os óleos vegetais foram caracterizados por CG. Para a realização das análises, as amostras foram transesterificadas para a derivatização dos ácidos carboxílicos aos seus ésteres metílicos correspondentes.

Na CG, a amostra é vaporizada e injetada no topo de uma coluna cromatográfica. A eluição é feita por fluxo de um gás inerte que atua como fase móvel. Ao contrário da maioria dos outros tipos de cromatografia, a fase móvel não interage com as moléculas do analito. Sua única função é transportar o analito através da coluna⁸¹.

As colunas cromatográficas variam em comprimento de menos que 2 a 50 m, ou mais. A coluna é geralmente montada dentro de um forno termostaticado. Sua temperatura ótima depende do ponto de ebulição da amostra e do grau de separação requerido. Para amostras com larga faixa de ebulição, é melhor usar uma programação de temperatura, na qual a temperatura da coluna é aumentada continuamente, ou em passos, conforme se procede a separação⁸¹.

O sinal do detector de uma coluna cromatográfica tem amplo uso na análise quantitativa e semiquantitativa. Com um padrão interno adequado, precisões relativas melhores do que 1% podem ser obtidas.

A Tabela 8 apresenta o percentual de ácidos graxos dos OB, OM e OP.

Tabela 8. Composição percentual (%) dos principais ácidos graxos encontrados nos OB, OM e OP.

Ácidos graxos	OB	OM	OP
Palmítico (C16:0)	14,78	8,00	35,30
Palmitoléico (C16:1)	-	1,41	-
Esteárico (C18:0)	0,68	1,75	0,01
Oléico (C18:1)	75,87	66,66	52,10
Linoléico (C18:2)	0,80	8,94	0,65
Linolênico (C18:3)	0,93	0,75	0,23
Araquídico (C20:0)	0,49	-	0,51
Behênico (C22:0)	1,02	0,23	4,28
Lignocérico (C24:0)	5,44	10,12	6,52
Σ saturados	22,41	20,10	46,62
Σ insaturados	77,60	77,76	52,98

Os dados mostram que os três óleos analisados apresentaram ácidos graxos de cadeia longa como constituintes predominantes, sendo o ácido oléico o ácido graxo presente em maior quantidade nos referidos óleos. Os valores encontrados estão de acordo com os dados da literatura apresentados nas Tabelas 2, 3 e 4.

Além disso, o OB e o OM apresentaram proporção semelhante de ácidos graxos saturados e insaturados, com predominância de ácidos graxos insaturados. O ácido oléico responde por quase toda a quantidade de ácidos graxos insaturados do OB, sendo que o OM apresenta também quantidade significativa de ácido linoléico. O OP possui grande quantidade de ácidos graxos saturados em sua composição, sendo o ácido palmítico o maior representante.

A Tabela 9 apresenta alguns parâmetros físico-químicos avaliados para os óleos em questão.

Tabela 9. Propriedades físico-químicas dos OB, OM e OP.

Propriedades físico-químicas	OB	OM	OP
Índice de acidez (mg KOH/g)	6,90	59,90	5,61
Índice de saponificação (mg KOH/g)	178,30	179,00	234,80
Índice de peróxido (meq/Kg)	24,10	62,48	44,32
Matéria insaponificável (%)	0,56	0,48	0,50

A acidez de um óleo pode ser provocada pela presença de água, aquecimento, enzimas ou outras substâncias catalisadoras envolvidas no processo de degradação. Pode ocorrer como resultado de uma cisão da molécula de triglicerídeo, gerando ácidos graxos livres. O índice de acidez é uma medida desses ácidos e está relacionado à qualidade e ao grau de pureza do óleo. Geralmente, óleos extraídos de sementes e amêndoas apresentam valores de acidez inferiores aos dos óleos extraídos do mesocarpo, já que estão mais protegidos contra processos de degradação. Os resultados indicam que o OM possui alto teor de ácidos graxos livres.

O índice de saponificação é medido por titulação com solução de hidróxido de potássio. A quantidade de base requerida para saponificar os óleos é uma indicação da quantidade relativa de ácidos graxos de alto e baixo peso molecular. Os ésteres de ácidos graxos de baixo peso molecular requerem mais álcali para a saponificação. Portanto, o índice de saponificação é inversamente proporcional ao peso molecular dos ácidos graxos presentes nos triglicerídeos. Isto acontece porque a quantidade de grupos carboxílicos será maior em triglicerídeos com ácidos graxos de baixo peso molecular, em uma mesma massa de amostra. Esse valor pode ser influenciado pela matéria insaponificável presente no óleo, que inclui esteróis, tocoferóis, alcoóis de cadeias longas, dentre outros. O OP foi o óleo que apresentou o maior valor para o índice de saponificação, o que está de acordo com a CG, já que o OP apresenta grande quantidade de ácido palmítico (35,3%), ácido graxo com 16 carbonos.

A oxidação de lipídeos é a maior causa de deterioração dos óleos vegetais. Os produtos primários dessa oxidação são medidos pelo índice de

peróxido, que é obtido quando os peróxidos reagem com o iodeto de potássio e liberam iodo, que é medido volumetricamente pela reação com tiosulfato de sódio. A presença de peróxidos indica que, de alguma forma, o óleo recebeu um tratamento inadequado. Como os valores obtidos para os OB, OM e OP foram elevados, isso pode indicar que o processo de extração ou a armazenagem podem ter provocado uma oxidação dos óleos.

A matéria insaponificável é determinada após a saponificação do óleo, quando a mesma é extraída por um solvente específico, permanecendo não volátil em torno de 80 °C. A fração de matéria insaponificável é composta, normalmente, de menos de 2% em peso do óleo.

4.1.2. RMN

A espectroscopia de RMN é uma das melhores ferramentas para elucidar a estrutura química de um material. As informações obtidas por RMN também podem ser utilizadas para o controle de qualidade durante a manufatura do polímero, para estabelecer correlações entre estrutura e propriedade, ou para obter dados sobre o mecanismo de polimerização ou do processo de modificação do polímero⁸².

A espectroscopia de RMN se baseia na medida da absorção de radiação eletromagnética na região de radiofrequência de cerca de 4 a 900 MHz. Diferentemente das absorções no UV, visível e IV, os núcleos dos átomos, ao invés dos elétrons externos, estão envolvidos no processo de absorção. Para que os núcleos desenvolvam os estados de energia necessários para que a absorção aconteça, é necessário submeter o analito a um campo magnético intenso⁸¹.

Um aspecto único dos espectros de RMN é a proporcionalidade direta entre as áreas dos picos e o número de núcleos responsáveis pelo pico. Como consequência, uma determinação quantitativa de um composto específico não requer amostras puras para calibração. Assim, se um pico

identificável de um dos constituintes de uma amostra não se superpõe aos picos dos outros constituintes, a área desse pico pode ser usada para determinar a concentração da espécie diretamente, desde que a área do sinal por próton seja conhecida⁸¹.

Os sinais relevantes para os prótons presentes nos triglicerídeos (Figura 17) estão mostrados na Tabela 10⁵¹.

Tabela 10. Deslocamentos químicos do espectro de RMN ¹H de um óleo vegetal.

Deslocamento químico (ppm)	Prótons	Referência na estrutura da Figura 17
0,97	$\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-CH}_2\text{-CH=CH-}$	I
1,20-1,30	$-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$	H
1,60	$-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-C=O}$	G
2,00	$-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH=CH-}$	F
2,30	$-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-C=O}$	E
2,80	$-\text{CH=CH-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH=CH-}$	D
4,10-4,30	$\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OCOR}$ (metilênicos do glicerol)	C
5,25	$-\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H-CH}_2-$ (metínico do glicerol)	B
5,30-5,40	$-\underline{\text{C}}\text{H=CH-}$	A

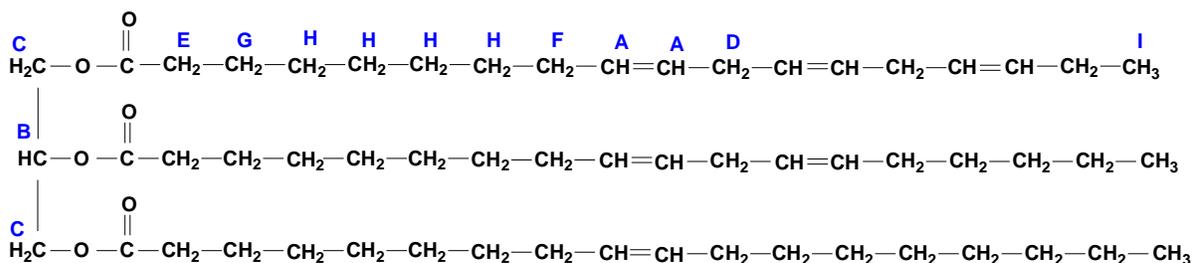


Figura 17. Estrutura de um triglicerídeo com alguns hidrogênios em destaque.

A seguir, são apresentados os espectros de RMN ¹H obtidos para o OB (Figura 18), OM (Figura 19) e OP (Figura 20).

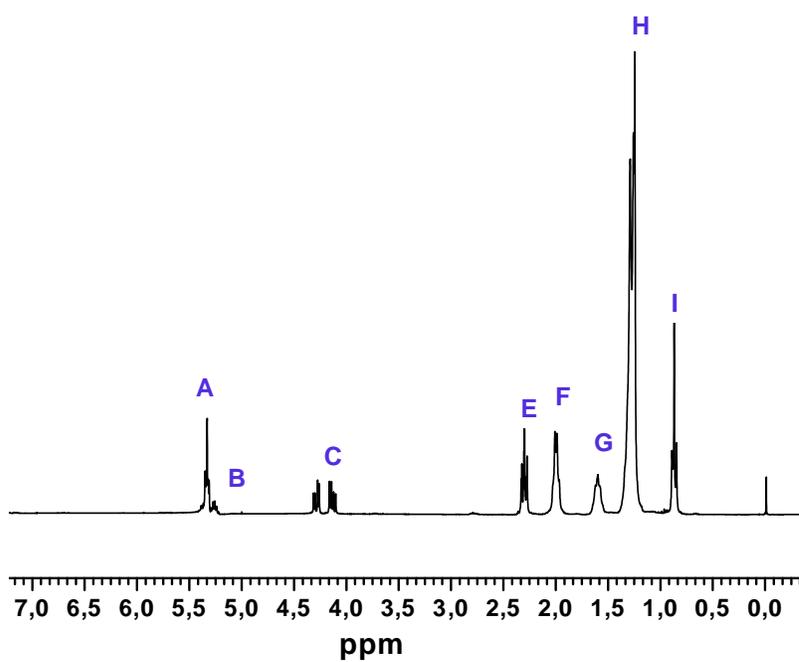


Figura 18. Espectro de RMN ¹H do OB.

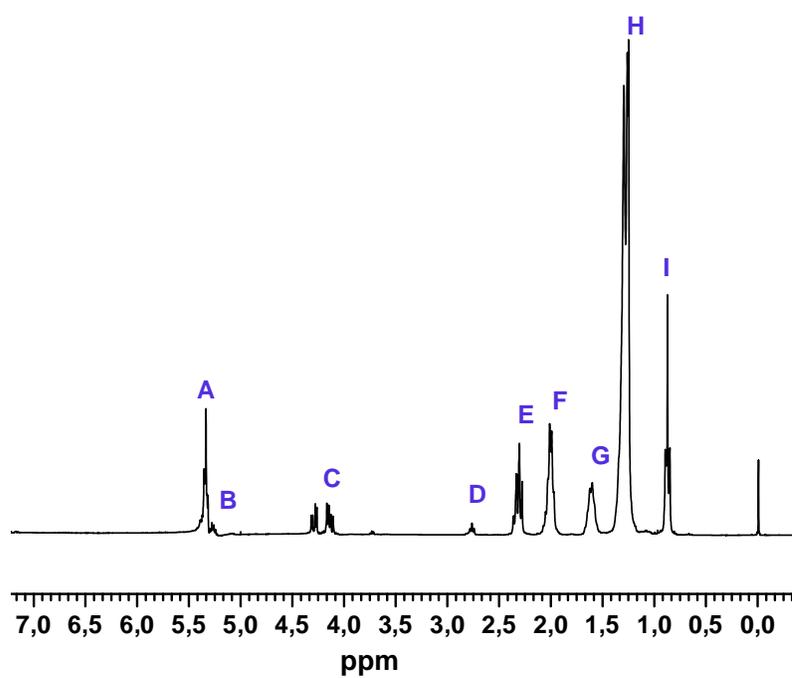


Figura 19. Espectro de RMN ¹H do OM.

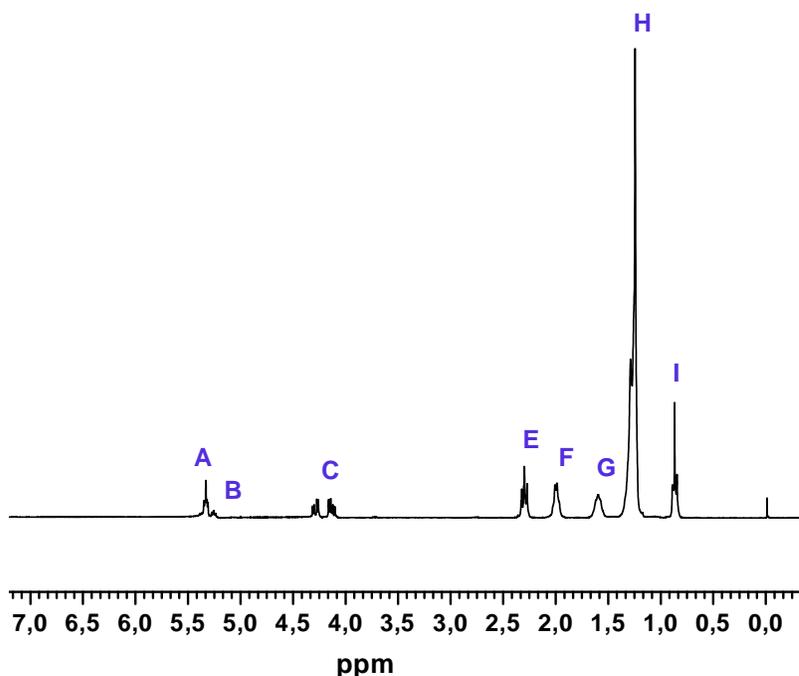


Figura 20. Espectro de RMN ^1H do OP.

Observa-se que os espectros são semelhantes e as intensidades dos sinais variam, pois dependem das proporções dos ácidos graxos presentes em cada óleo. Apenas o OM apresentou o sinal “D”, referente aos hidrogênios metilênicos na posição α em relação às duplas ligações ($=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{}$). Este resultado está em concordância com o da CG, pois apenas o OM apresenta quantidades significativas (cerca de 9%) de ácido linoléico.

A massa molar dos óleos é outro dado que pode ser obtido dos espectros de RMN ^1H . Para o seu cálculo, foi utilizada a Equação 6⁸³.

$$MM = 15,034 \times \frac{I}{3 \times \frac{C}{4}} + 14,026 \times \frac{(D + E + F + G + H)}{2 \times \frac{C}{4}} + 26,016 \times \frac{A - \frac{C}{4}}{2 \times \frac{C}{4}} + 173,100$$

Eq. (6)

Onde,

A – corresponde aos prótons olefínicos. Esse fragmento possui massa de $26,016 \text{ g mol}^{-1}$;

C – corresponde aos prótons metilênicos do glicerol. A área por próton (C/4) foi calculada a partir da área dos 4 hidrogênios dos grupos metileno do glicerol, já que não possuem interferência de outros sinais;

D – corresponde aos prótons α -metilênicos adjacentes da carbonila;

E – corresponde aos prótons alílicos;

F – corresponde aos prótons β -metilênicos;

G – corresponde aos prótons metilênicos das cadeias alifáticas;

H – corresponde aos prótons bisalílicos;

A área dos sinais dos hidrogênios dos grupos metileno (D + E + F + G + H) do triglicerídeo possui massa de $14,026 \text{ g mol}^{-1}$;

I – corresponde à área do sinal dos prótons dos grupos metila do triglicerídeo, de massa $15,034 \text{ g mol}^{-1}$;

e $173,100$ é o valor da massa molar do fragmento mostrado na Figura 21.

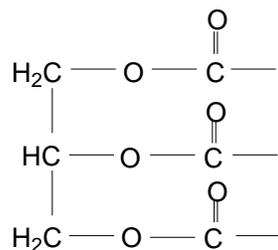


Figura 21. Fragmento do triglicerídeo.

Dessa forma, foi possível calcular as massas molares para os OB, OM e OP (Tabela 11).

Tabela 11. Massas molares dos OB, OM e OP, calculadas por RMN ¹H.

Óleo	Massa Molar (Da)
OB	984,2
OM	1008,9
OP	897,1

Como os óleos vegetais são misturas heterogêneas, sua estrutura varia de molécula para molécula. O OB e o OM apresentaram massas molares próximas. A pequena diferença entre eles pode ser explicada pelo fato do OM possuir maior quantidade de ácido lignocérico (C24:0) e menor quantidade de ácido palmítico (C16:0) e, conseqüentemente, maior número de átomos de carbono, em relação ao OB. O OP apresentou elevada quantidade de ácido palmítico (cerca de 35%) em sua estrutura, o que explica sua massa molar inferior em relação aos outros óleos estudados.

Outra informação obtida por meio dos espectros de RMN ¹H e da Equação 6 é o número de insaturações por mol de óleo. Esse dado é muito útil para o cálculo das proporções corretas de reagentes a serem utilizados em reações com óleos vegetais, por exemplo, nas reações de epoxidação. Esse valor pode ser calculado pela Equação 7:

$$n^{\circ} \text{ insaturações / mol} = \frac{(A + B) - \frac{C}{4}}{2 \times \frac{C}{4}} \quad \text{Eq. (7)}$$

Então, de acordo com essa equação, o número de insaturações por mol de óleo foi de 2,73 para o OB; 3,68 para o OM e 1,83 para o OP.

Os espectros de RMN de sólidos apresentam alargamento de linhas, que dificulta a visualização dos sinais finos individuais característicos do RMN. Boa parte desse alargamento é atribuída à anisotropia. O alargamento resulta de variações no deslocamento químico com a orientação da molécula ou parte da mesma com relação ao campo magnético externo. Experimentalmente, esse alargamento é eliminado pela rotação em ângulo mágico (MAS), na qual as amostras sólidas giram em uma frequência maior que 2 KHz, em um suporte que é mantido no ângulo de 54,7 graus, em relação ao campo aplicado⁸¹.

Os espectros RMN de diferentes tipos de amidos podem ser identificados por uma combinação de características relacionadas a dois tipos de estruturas de polissacarídeos: cristalino, identificado por duplas hélices, e amorfo, identificado por cadeia simples. Esta análise fornece a primeira descrição molecular da estrutura presente nos grânulos de amido.

O pico referente ao carbono 1 (Figura 22) dá informações sobre a natureza cristalina e não cristalina das cadeias. A multiplicidade do C-1 corresponde ao tipo de empacotamento dos grânulos de amido e pode revelar a natureza de sua cristalinidade⁸⁴. Para um cristal do tipo A, que possui 3 resíduos de açúcar não idênticos, o sinal C-1 exibe um tripleto em, aproximadamente, 100 ppm. Para um cristal do tipo B, que possui dois resíduos de açúcar não idênticos, o sinal C-1 é um duplete na mesma região (100 ppm)^{85,86}.

A Figura 22 apresenta o espectro de RMN no estado sólido para o amido de mandioca.

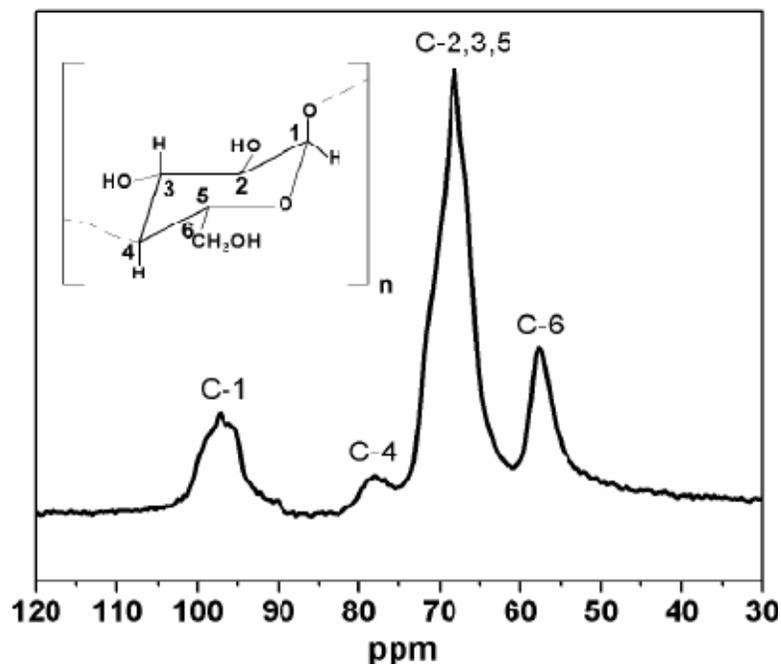


Figura 22. Espectro de CP/MAS RMN ^{13}C , no estado sólido, do amido de mandioca.

O espectro de CP/MAS RMN ^{13}C para o amido da mandioca apresenta um duplete em 97 e 98 ppm e um “ombro” em 99 ppm, que pode ser originário dos domínios amorfos de C-1, indicando um cristal do tipo A. Um sinal em 58 ppm é atribuído ao carbono 6 da molécula de glicose. O sinal de maior intensidade em todo o espectro, 68 ppm, é associado aos carbonos C-2, C-3 e C-5⁸⁶.

O sinal em 68 ppm é relacionado aos grupos CH–OH, enquanto os sinais próximos a 100 ppm são relacionados ao carbono anomérico, C-1, que está ligado a dois átomos de oxigênio (O–C–O) e com isso apresenta um deslocamento químico maior que C-4, que está ligado a somente um oxigênio.

O espectro de CP/MAS RMN ^{13}C do amido acetilado é praticamente idêntico ao do amido nativo (Figura 23).

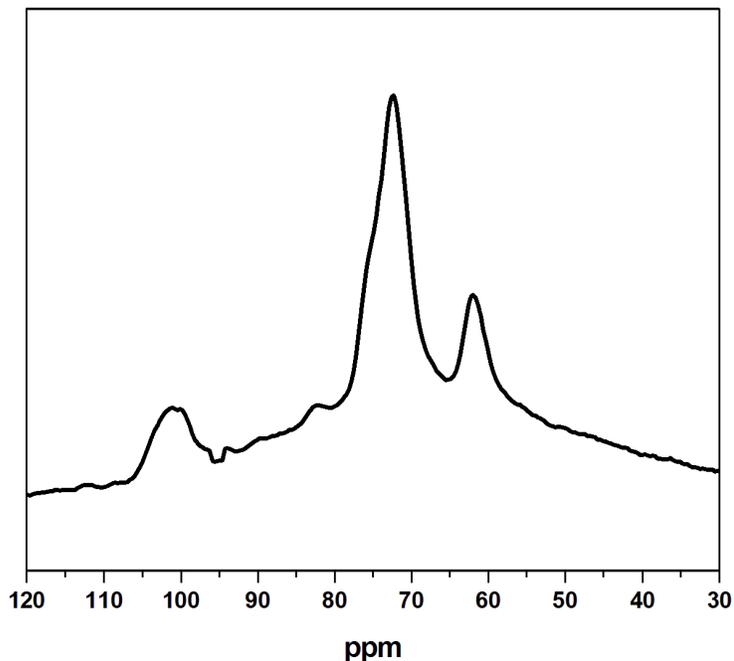


Figura 23. Espectro de CP/MAS RMN ^{13}C , no estado sólido, do amido de mandioca acetilado.

A similaridade no pico C-1 indica que a modificação do amido não influenciou a organização das duplas hélices nas regiões cristalinas⁸⁵.

De acordo com a literatura^{84,85}, amidos acetilados apresentam o sinal referente a C-2, C-3 e C-5 mais alargado em relação ao amido nativo, sugerindo diferenças na conformação das estruturas. Neste trabalho, essa diferença não foi muito evidente, provavelmente devido ao amido acetilado utilizado possuir baixo grau de substituição (GS = 0,025-0,032).

4.1.3. IV

A região de 400 a 1800 cm^{-1} é conhecida como a região da impressão digital do espectro de IV, pois nessa região aparecem as frequências vibracionais fundamentais. Essas frequências vibracionais dependem da natureza do movimento, da massa dos átomos, da geometria da molécula, da natureza das ligações químicas e dos ambientes químico e físico⁸².

A absorção de radiação IV é restrita a espécies moleculares que têm diferenças de energia pequenas entre os vários estados vibracionais e rotacionais. Para absorver radiação IV, uma molécula precisa sofrer variação no momento de dipolo como consequência do movimento vibracional ou rotacional. Assim, o campo elétrico alternado da radiação pode interagir com a molécula e causar variações na amplitude de um de seus movimentos⁸¹.

Para polímeros, que possuem um número elevado de átomos, a interpretação espectral é feita empiricamente, comparando-se as frequências vibracionais observadas com as frequências fundamentais dos grupos funcionais característicos. A utilização de informações de técnicas como DRX, análise térmica, RMN, espectros de absorção no visível e UV também podem contribuir para consistência da atribuição espectral⁸².

De acordo com a literatura^{24,31}, o amido nativo apresenta algumas absorções características. São notadas bandas de absorção em 929, 860, 765 e 575 cm^{-1} , referentes ao estiramento das ligações dos anéis. Podem ser destacadas as absorções a 1160, 1086 e 1020 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento da ligação C–O. Também há uma banda muito larga em 3420 cm^{-1} , relacionada às ligações hidrogênio dos grupos hidroxila e à água remanescente do processo de secagem.

A Figura 24 apresenta o espectro na região do IV para o amido acetilado.

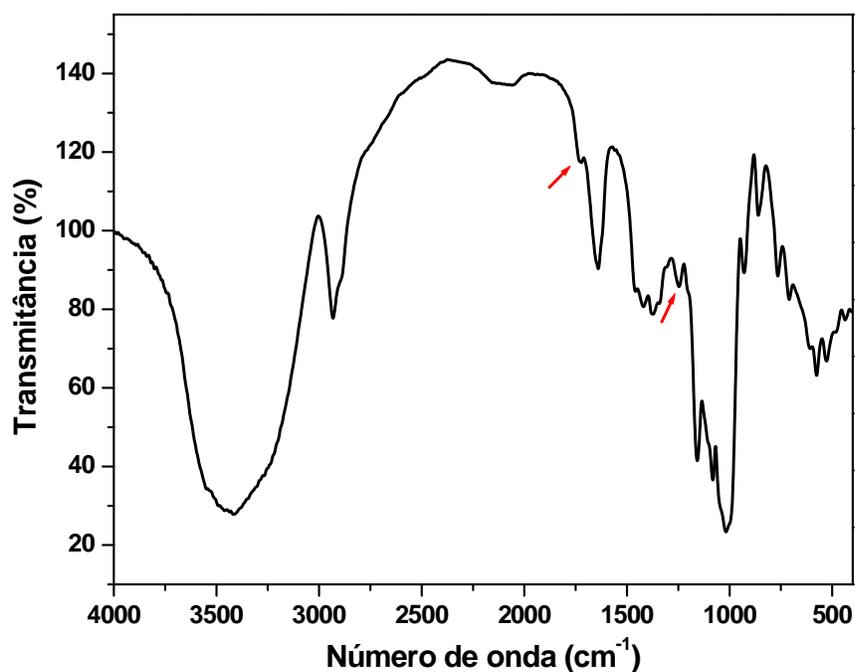


Figura 24. Espectro na região do IV para o amido acetilado.

Em relação ao amido nativo, o amido acetilado apresentou duas novas bandas, que foram usadas para confirmar sua efetiva modificação: (i) em 1740 cm^{-1} , apareceu uma absorção relacionada ao estiramento dos grupos $\text{C}=\text{O}$ adicionados ao amido, e (ii) em 1240 cm^{-1} , o estiramento da ligação $\text{C}-\text{O}$. Conforme a literatura²⁴, de acordo com o aumento do grau de acetilação do amido, ocorre a diminuição da intensidade de algumas bandas, como, por exemplo, a banda em 3420 cm^{-1} . No caso desse trabalho, o grau de substituição do amido é baixo, entre 0,025 e 0,032. Por isso, as intensidades das bandas relacionadas ao amido nativo permanecem praticamente inalteradas.

Na Figura 25 são mostrados os espectros na região do IV para os OB, OM e OP.

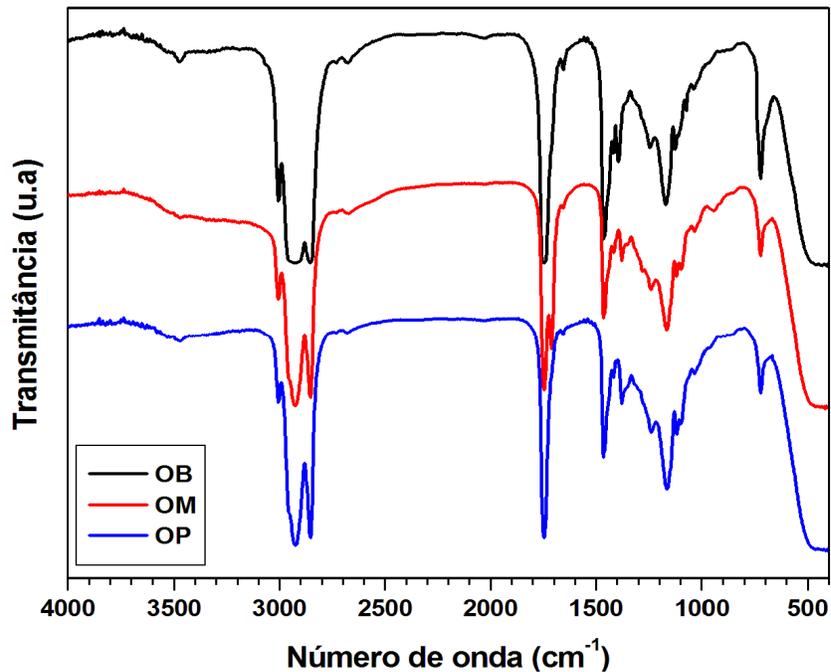


Figura 25. Espectros na região do IV para os óleos: OB, OM e OP.

A Tabela 12 destaca as principais bandas de absorção no IV para os óleos estudados.

Tabela 12. Principais bandas de absorção no IV dos OB, OM e OP.

Bandas de absorção (cm⁻¹)	Tipo de ligação
3005	$\nu_{as}(=C-H)$
2960	$\nu_{as}(CH_3)$
2930	$\nu_{as}(CH_2)$
1746	$\nu C=O$ (éster)
1651	$\nu C=C$
1460	$\delta_{as}(CH_3)$ (alifáticos)
1455	$\delta_s(CH_2)$ (alifáticos)
1160	$\nu C-O-C$
720	$\nu_p-(CH_2)_n-$

Foi observada uma grande semelhança entre os espectros dos três óleos, com bandas características dos ácidos graxos. De acordo com a literatura⁵¹, os estiramentos das bandas em 2924 e 2854 cm^{-1} são referentes à grande proporção de CH_2 nas cadeias dos ácidos graxos. Todos os óleos apresentaram um sinal em 1746 cm^{-1} , relacionado aos grupos acila dos ésteres. O OM apresentou um duplete nessa região, provavelmente devido a uma maior quantidade de ácidos graxos livres.

4.1.4. TEOR DE UMIDADE

A determinação do teor de umidade dos grânulos de amido, em temperatura ambiente, é importante para o conhecimento da massa de amido a ser utilizada no processamento do TPS.

De acordo com a legislação brasileira³² o teor máximo de umidade presente em amostras de amido de mandioca não deve ultrapassar 13%, quando armazenado sob condições ambientes.

Após a secagem e posterior resfriamento, o teor de umidade médio encontrado para os grãos do amido de mandioca acetilado, usado nessa pesquisa, ficou em torno de 10%. O amido de mandioca nativo apresenta cerca de 15% de umidade⁸.

4.1.5. DRX

A difração de raios X é uma técnica muito utilizada na investigação de estruturas poliméricas. Essa técnica utiliza o espalhamento coerente da radiação X por estruturas organizadas, permitindo realizar estudos morfológicos em materiais. Um cristal é apresentado como um conjunto de planos refletoras, com espaçamento uniforme, de onde os raios X incidentes

a um ângulo θ são refletidos a um mesmo ângulo θ ⁸². A DRX baseia-se na lei de Bragg (Equação 8):

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{Eq. (8)}$$

Onde:

n = número inteiro que corresponde à ordem de difração ($n = 1, 2, 3, \dots$);

λ = comprimento de onda da radiação incidente (Ex: Cu- $k\alpha = 1,54 \text{ \AA}$);

d = distância entre os planos cristalinos;

θ = ângulo de difração.

Os métodos de raios X de pó estão baseados no fato de que o padrão de difração de raios X é único para cada substância cristalina. Assim, se é encontrada uma concordância exata entre o padrão produzido pela amostra desconhecida e o de uma amostra conhecida, então a identidade química da amostra desconhecida pode ser atribuída⁸¹.

Os materiais sólidos são considerados cristalinos, amorfos ou semicristalinos e difratam facilmente a radiação dos raios X. No caso dos polímeros, que apresentam um halo amorfo muito acentuado, podem ser observadas, nos difratogramas, partes bem definidas que correspondem aos domínios cristalinos do polímero, ou seja, às suas regiões ordenadas⁸².

Os grânulos de amido, por serem parcialmente cristalinos, proporcionam padrões específicos de difração de raios X, classificados como A, B ou C, de acordo com o empacotamento em duplas hélices das cadeias ramificadas da amilopectina¹¹. O tipo C é considerado uma mistura dos tipos A e B, e pode ainda ser classificado como C_A ou C_B , de acordo com a sua proximidade com as estruturas típicas do tipo A ou B^{8,87}.

A natureza cristalina do amido é atribuída à organização das moléculas de amilopectina no interior do grânulo. Tanto os cristais do tipo A quanto os do tipo B são constituídos de duplas hélices. A diferença entre esses padrões de difração é, basicamente, a densidade de empacotamento das duplas hélices na célula unitária. O tipo B é descrito como um empacotamento hexagonal mais frouxo das hélices, com uma coluna de

moléculas de água presente no centro do arranjo hexagonal, enquanto que na estrutura do cristal do tipo A essa coluna é substituída por uma dupla hélice^{16,17,35}.

Para o padrão A, os picos cristalinos aparecem, predominantemente, em 2θ igual a 15, 17, 18 e 23° . Amidos do padrão B são reconhecidos pela presença de picos em 2θ igual a 5,6, 15, 17, 22 e 23° . A fécula da mandioca classifica-se em geral no tipo C, com características de A e B, mas predominantemente de A (C_A)⁸.

A Figura 26 apresenta o difratograma de DRX do amido nativo.

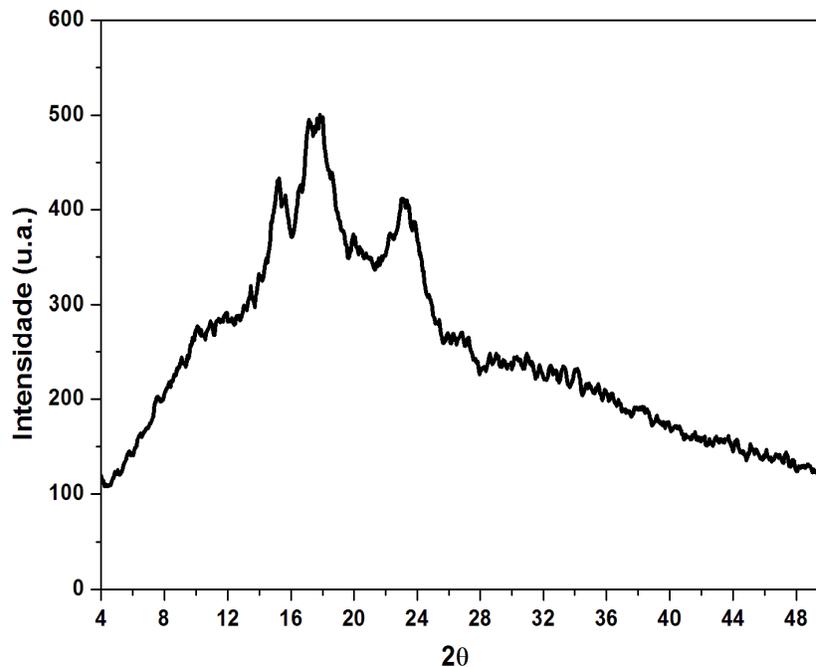


Figura 26. Difratograma de DRX do amido nativo.

Pode-se notar a presença de picos de maior intensidade localizados em torno dos ângulos de difração (2θ) 15, 17, 18, 22 e 23° , classificando o amido de mandioca nativo como C_A ^{8,17}. A Figura 27 apresenta o difratograma de DRX do amido acetilado.

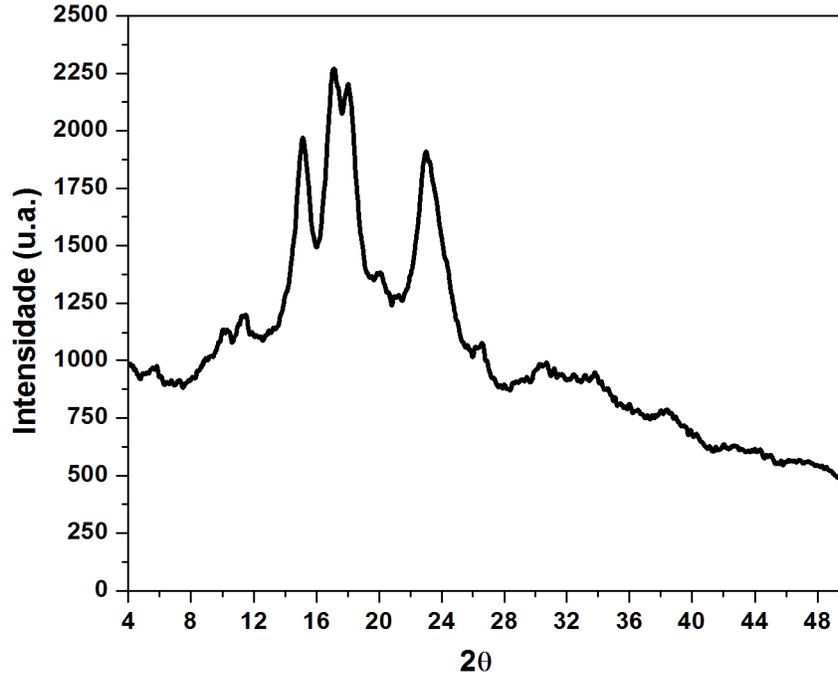


Figura 27. Difratograma de DRX do amido acetilado.

No difratograma do amido acetilado também pode ser percebido, além dos picos citados para o amido nativo, um pico de menor intensidade em 2θ igual a $5,5^\circ$, característico da estrutura do tipo B. Além disso, ocorre o surgimento de dois picos em 9° e 10° , característicos do processo de acetilação. Amidos de mandioca acetilados, com baixo grau de substituição, mostram um perfil similar ao do amido nativo e, portanto, também podem ser classificados como C_A^{24} .

O percentual de cristalinidade foi calculado como descrito no item 3.2.10. O valor encontrado para o amido acetilado foi 54%, superior aos valores geralmente encontrados para o amido de mandioca nativo, entre 15 e 45%^{8,17,87}. Esse resultado sugere que, durante a acetilação do amido de mandioca, a modificação ocorreu, preferencialmente, nas regiões amorfas dos grânulos, o que permitiu a reorganização das cadeias e a formação de estruturas mais cristalinas¹⁹.

4.1.6. MEV

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é geralmente utilizado para obter informações morfológicas e topográficas sobre a estrutura superficial ou subsuperficial de amostras com dimensões relativamente grandes⁸¹. São obtidas imagens tridimensionais, de alta resolução, o que permite obter alta ampliação de detalhes próximos sem perda de nitidez. A preparação das amostras e a obtenção das imagens são relativamente simples. A combinação destas características justifica o fato da MEV ser muito utilizada na pesquisa de materiais⁸².

Os grânulos do amido de mandioca nativo são ovais ou redondos com alguns côncavo-convexos característicos, e com o tamanho dos grânulos variando de 5 a 30 μm (Tabela 13). Suas micrografias costumam revelar uma superfície suave^{8,10}.

Tabela 13. Variação do tamanho e forma dos grânulos de amido de diferentes origens botânicas (adaptado de Cereda *et. al*⁸ e Buléon *et. al*¹⁰).

Origem botânica	Tamanho médio (μm)	Forma
Mandioca	5-35	Redondo ou oval
Trigo	13-19	Lenticular
Milho	12-15	Poliédrico e arredondado
Batata	40	Oval
Arroz	6	Poliédrico

A Figura 28 apresenta uma micrografia do amido de mandioca nativo.

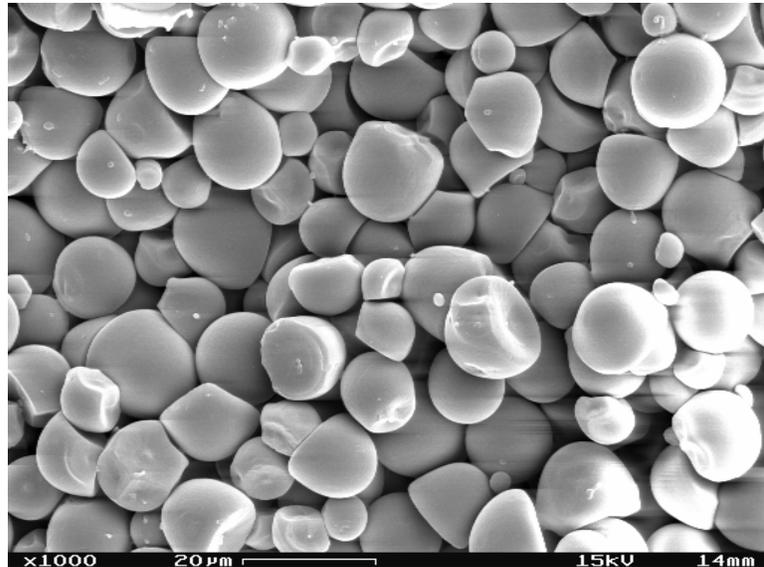


Figura 28. Micrografia por MEV para o amido nativo (x1000).

A modificação do amido envolve fenômenos físicos, químicos e bioquímicos. A MEV tem sido uma importante aliada no estudo da estrutura granular dos amidos acetilados, pois permite detectar as mudanças estruturais causadas pela modificação química⁸⁸.

A Figura 29 apresenta uma micrografia obtida para o amido acetilado.

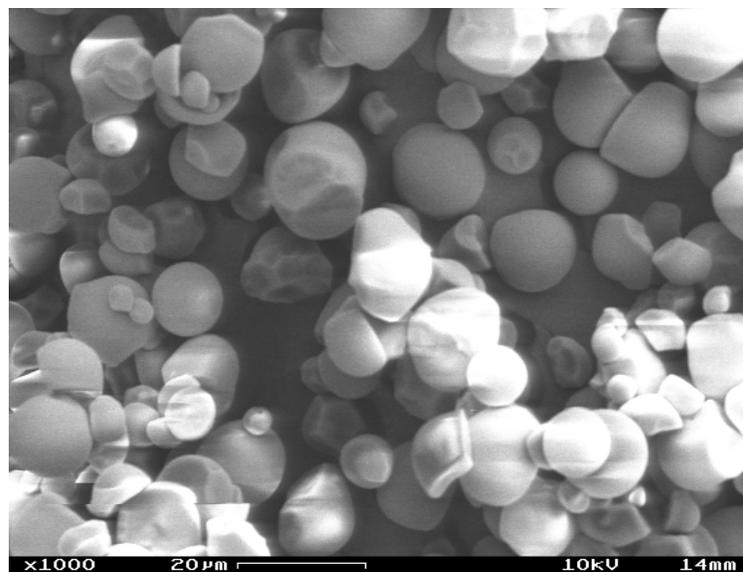


Figura 29. Micrografia por MEV para o amido acetilado (x1000).

As micrografias obtidas para o amido de mandioca acetilado mostram que os grânulos possuem superfície mais rugosa, com reentrâncias, resultantes do seu processo de modificação. Além disso, foi percebida uma tendência à formação de aglomerados. Pela análise das micrografias, também foi possível perceber que os grânulos de amido acetilado são relativamente menores do que os grânulos de amido nativo, com tamanho variando de 2 a 20 μm .

4.1.7. TG / DTG

A termogravimetria (TG) é uma técnica de análise térmica na qual a variação da massa da amostra é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. Esta técnica possibilita conhecer as diversas alterações que o aquecimento pode provocar na massa dos materiais, permitindo estabelecer, por exemplo, a temperatura em que começam a se decompor e acompanhar o andamento de reações de oxidação, desidratação, combustão, etc. Na termogravimetria derivada (DTG), as curvas são registradas a partir das curvas TG, e correspondem à derivada primeira da variação de massa em relação à temperatura (dm/dT) ou ao tempo (dm/dt)⁸².

Em função da natureza dinâmica da variação de temperatura da amostra para originar curvas TG/DTG, fatores instrumentais (razão de aquecimento, atmosfera do forno, tipo de cadinho) e características da amostra (massa, tamanho das partículas) podem influenciar a natureza, a precisão e a exatidão dos resultados experimentais⁸².

A Figura 30 apresenta as curvas TG/DTG para os amidos nativo e acetilado.

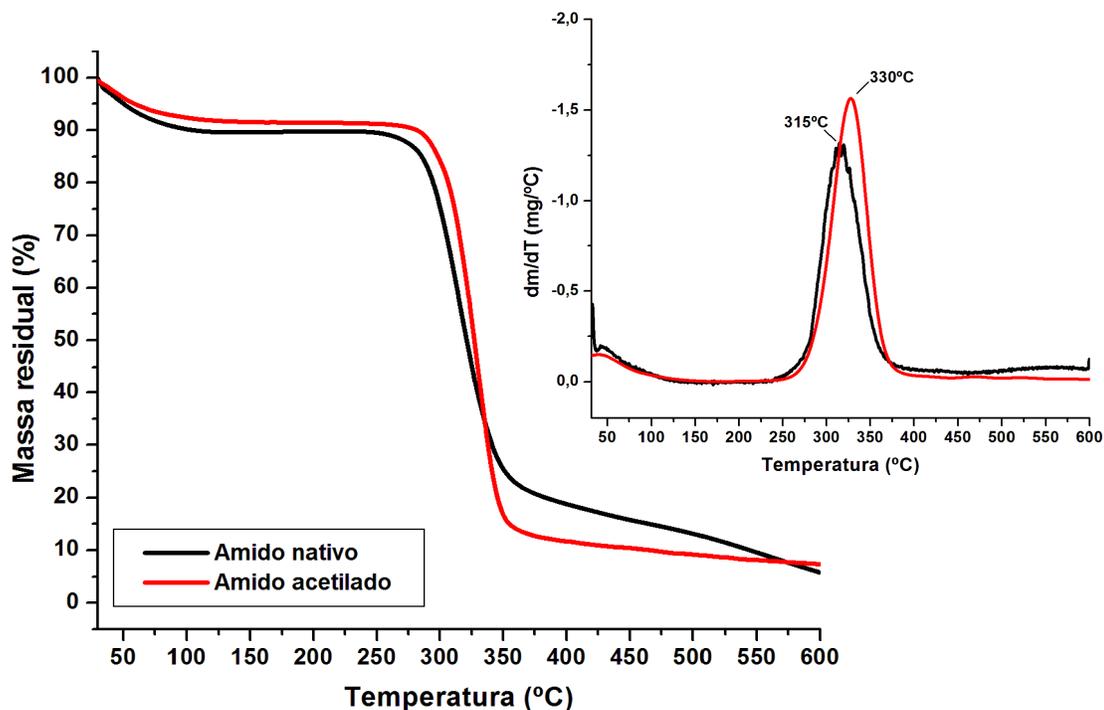


Figura 30. Curvas TG/DTG para o amido nativo e para o amido acetilado.

Pode-se observar que ocorreu uma perda de massa muito discreta, em torno de 100 °C, atribuída à saída da água anteriormente absorvida pelo amido, quando exposto ao ambiente. Como esperado, o amido acetilado é ligeiramente menos sensível à umidade do que o amido nativo, uma vez que parte dos seus grupos hidroxila foi convertida em grupos acetil. Foi observado que o amido acetilado degradou-se em apenas uma etapa, com temperatura de decomposição (T_d) em torno de 330 °C, sendo sua perda de massa de 92% a 600 °C. O amido acetilado possui estabilidade térmica um pouco maior do que o amido nativo. Isso se deve, entre outros fatores, ao amido nativo possuir maior quantidade de água no sistema, o que favorece rearranjos intermoleculares e facilita sua degradação.

A Figura 31 mostra as curvas TG/DTG obtidas para os óleos vegetais utilizados como plastificantes.

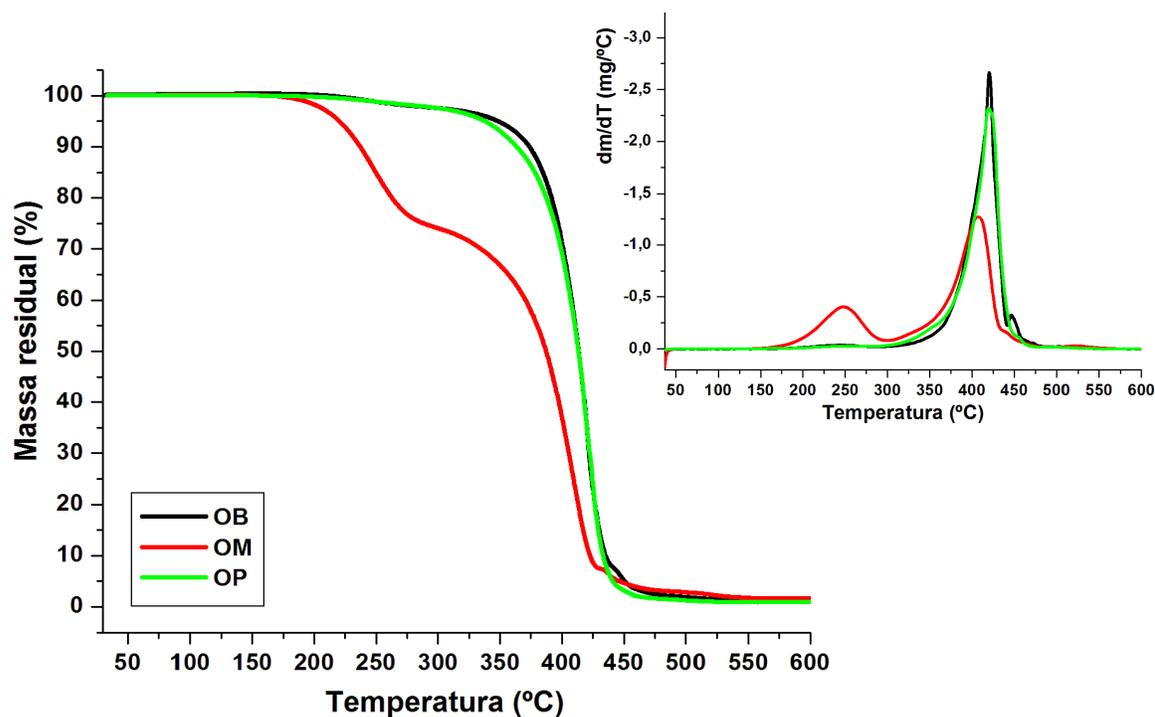


Figura 31. Curvas TG/DTG para os óleos: OB, OM e OP.

As curvas TG/DTG dos óleos mostraram que o OM é menos estável termicamente do que o OB e o OP. A estabilidade térmica dos óleos vegetais depende de sua estrutura química. Óleos com alta quantidade de ácidos graxos insaturados são menos estáveis que os óleos com alta quantidade de ácidos graxos saturados^{72,89}.

Tanto o OB quanto o OM apresentam cerca de 77% de ácidos graxos insaturados em sua composição. A diferença nas curvas se deve, possivelmente, ao fato do OM possuir maior quantidade de ácidos graxos poli-insaturados, além de ácidos graxos livres, que possuem estabilidade térmica muito baixa.

Todos os óleos estudados apresentaram duas etapas de degradação térmica. A Tabela 14 apresenta os valores das T_d obtidos para os três óleos analisados.

Tabela 14. T_d e perda de massa para os óleos: OB, OM e OP.

	T_{d1} (°C)	Perda de massa (%)	T_{d2} (°C)	Perda de massa (%)
OB	412	90	450	5
OM	248	26	400	69
OP	404	67	429	29

4.1.8. DSC

DSC é a técnica dominante para investigação termoanalítica de materiais. Mede a diferença de temperatura entre a amostra e uma referência, quando ambas são submetidas a uma programação rigorosamente controlada de temperatura. A magnitude do sinal medido está diretamente relacionada com a capacidade calorífica dos compostos em análise⁸².

Os eventos térmicos que geram modificações nas curvas DSC podem ser, basicamente, transições de primeira e de segunda ordem. As transições de primeira ordem são caracterizadas por picos originados da variação de entalpia. A fusão é um exemplo de transição de primeira ordem. As transições de segunda ordem caracterizam-se pela variação na capacidade calorífica, apresentando um deslocamento da linha de base. Um exemplo característico é a transição vítrea (T_g)⁸².

No caso do amido, o uso mais frequente do DSC é na investigação de sua gelatinização. As curvas DSC obtidas para os amidos nativo e acetilado estão mostradas na Figura 32.

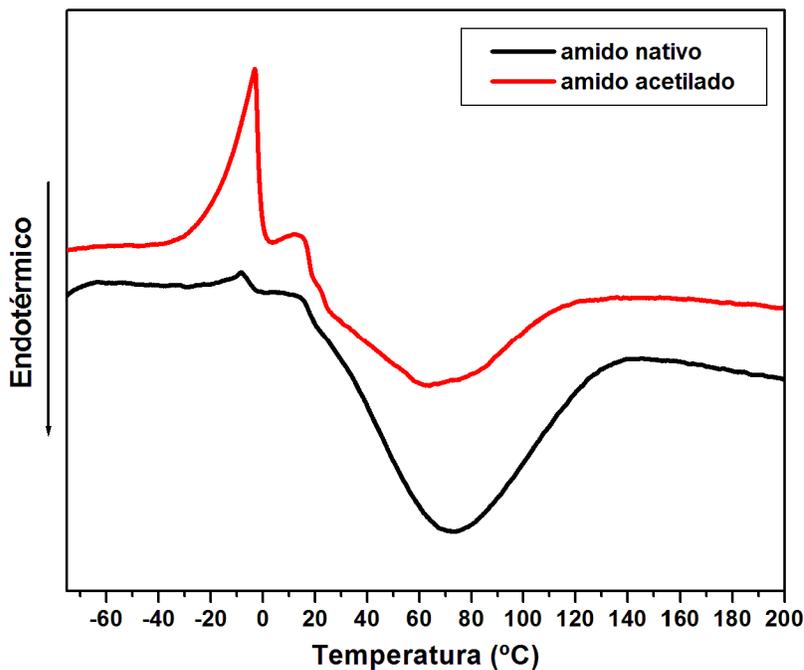


Figura 32. Curvas DSC para os amidos nativo e acetilado.

A curva do amido acetilado mostrou um pico exotérmico, entre -30 e 0 °C, associado à formação de pequenos cristais de amido ou à cristalização da água, devido ao resfriamento rápido da amostra. Também pode ser observada a formação de um pico endotérmico bastante largo, entre 15 e 120 °C ($\Delta H = 140 \text{ J g}^{-1}$), relacionado à gelatinização do amido⁴⁵. Além da temperatura de gelatinização do amido acetilado (63 °C) ser menor que a do amido nativo (75 °C), seu pico característico é menos intenso, provavelmente devido à sua menor quantidade de hidroxilas expostas, o que diminui a interação do amido acetilado com a água.

A gelatinização do amido é definida como uma transição ordem-desordem que envolve a ruptura da organização molecular dentro dos grânulos de amido, sob aquecimento e na presença de plastificantes¹¹. A gelatinização ocorre primeiramente na região amorfa do grânulo (hilo) e, em seguida, na periferia. Nessa faixa de temperatura, as ligações hidrogênio entre as cadeias de amilose e amilopectina se tornam mais fracas e podem

ser quebradas, facilitando entrada de água, o que promove o rompimento do grânulo⁹². Com a gelatinização, o amido passa por mudanças irreversíveis em algumas de suas propriedades, como temperatura de fusão, capacidade de inchamento e solubilização granular¹⁷.

Por comparação com os polímeros sintéticos, foi proposto que a dependência da temperatura nessa perda de cristalinidade varia com o polimorfismo dos cristais, seu grau de perfeição, o comprimento da cadeia na unidade cristalina e a quantidade de plastificante utilizado (com o aumento da quantidade de plastificante ocorre redução da temperatura de gelatinização)^{8,88}.

O reconhecimento do amido como um polímero parcialmente cristalino levou os pesquisadores a considerar a gelatinização como um processo similar à fusão em polímeros sintéticos semicristalinos. Nesse caso, a fusão dos cristais é controlada pela plastificação das regiões amorfas do grânulo de amido nativo. De acordo com este ponto de vista, a gelatinização é controlada pela mobilidade molecular da fase amorfa ao redor dos cristalitos⁹⁰.

Os perfis térmicos das curvas DSC de óleos vegetais são de difícil interpretação, já que óleos e gorduras possuem grande variedade de triglicérides^{90,91}. Por serem sistemas moleculares complexos, as transições de fase dos óleos vegetais não ocorrem em uma temperatura específica. Ao invés disso, essas transições possuem um perfil de fusão^{52,90-92}. Isso ocorre, principalmente, devido à presença de diferentes misturas de ácidos graxos, com variados comprimentos de cadeias carbônicas e diferentes conformações estruturais⁹¹.

Os óleos vegetais utilizados como plastificantes nessa pesquisa também foram analisados por DSC e as curvas obtidas são mostradas na Figura 33.

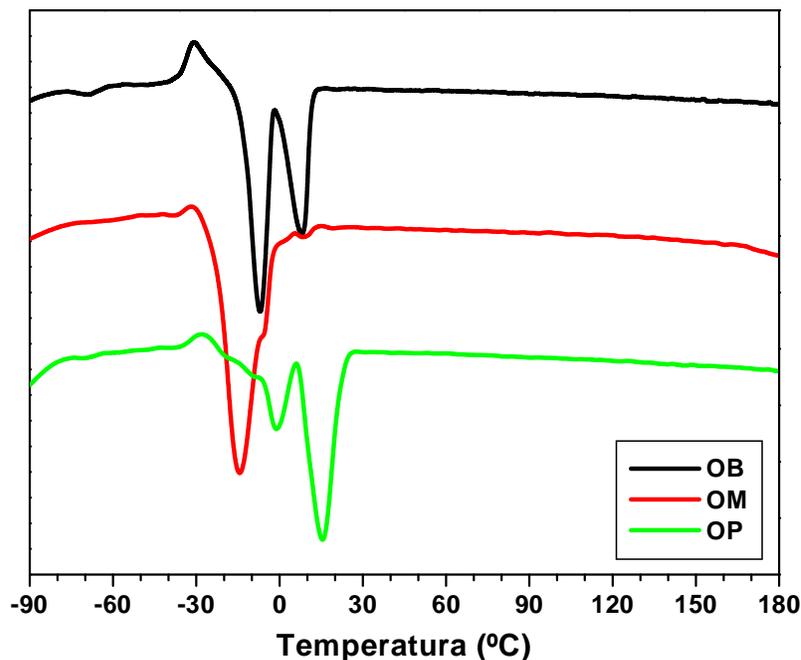


Figura 33. Curvas DSC para os óleos: OB, OM e OP.

Em geral, os óleos vegetais apresentam dois picos endotérmicos em uma curva DSC. O primeiro é normalmente associado a uma transição de fase do tipo ordem-desordem sólido-sólido ($\gamma \rightarrow \gamma$) ou sólido-líquido ($\gamma \rightarrow \alpha$)^{52,93}. Esse pico se refere às transições que ocorrem em ácidos graxos insaturados, principalmente o ácido oléico, componente majoritário dos óleos em estudo nessa pesquisa⁷².

O segundo pico é geralmente associado à fusão dos ácidos graxos⁹³. A maioria dos óleos vegetais contém diferentes tipos de ácidos graxos em sua estrutura e a combinação deles determina as propriedades físicas dos óleos⁹². O OP apresentou a maior T_f entre os óleos estudados, provavelmente, devido à sua grande quantidade de ácidos graxos saturados. A presença de ácidos graxos livres no OM, indicada por outras técnicas, é corroborada por sua menor temperatura de fusão em relação aos demais óleos.

4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS TPS

Os TPS obtidos foram analisados por DRX, MEV, IV, RMN, absorção de água, TG/DTG, DSC e TMA.

4.2.1. DRX

Na Figura 34, estão apresentados os difratogramas de raios X do amido acetilado e dos TPS (TPSOB, TPSOM e TPSOP), após o processamento e armazenamento.

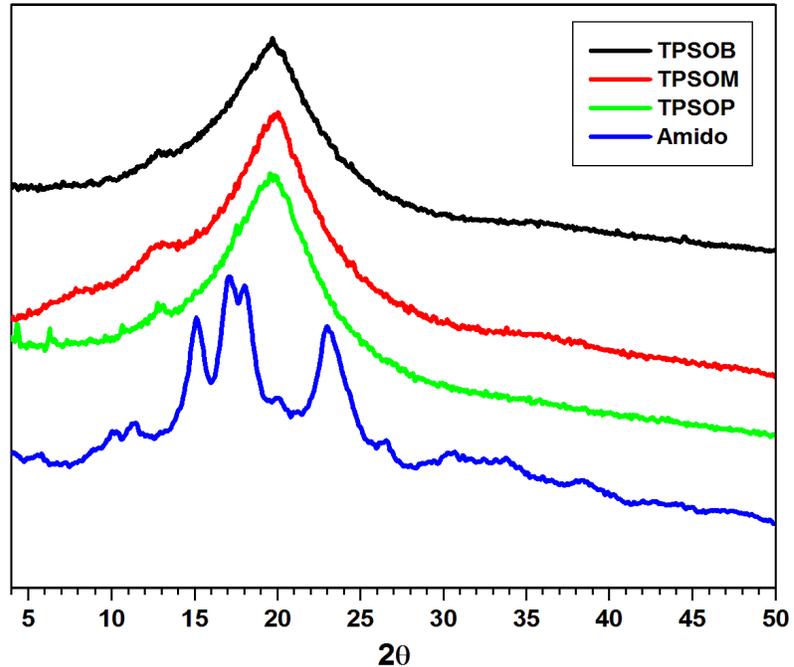


Figura 34. Difratogramas de DRX para o amido acetilado, TPSOB, TPSOM e TPSOP.

Para que ocorra a conversão do amido em TPS, é necessária a desestruturação dos grânulos, acarretando mudanças no perfil cristalográfico. Pode-se perceber que todos os TPS apresentaram difratogramas semelhantes, com notável perda de cristalinidade.

Apesar da amilose encontrar-se no estado amorfo no amido granular, e a cristalinidade dos grânulos ser atribuída à amilopectina⁹⁻¹¹, no TPS a amilose cristaliza-se rapidamente. Isso ocorre porque a amilose possui uma cinética de cristalização maior que a amilopectina, devido à sua estrutura linear. Portanto, a formação das estruturas cristalinas no TPS depende, principalmente, da razão amilose/amilopectina, e também das condições de armazenamento como tempo, temperatura e umidade¹¹.

4.2.2. MEV

A Figura 35 mostra as micrografias obtidas por MEV para os TPS preparados.

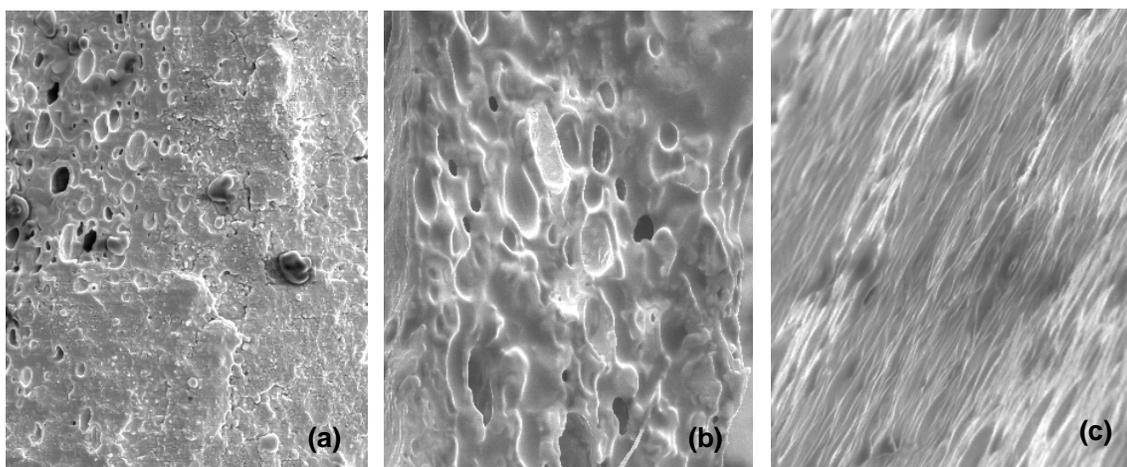


Figura 35. Micrografias por MEV para: (a) TPSOB, (b) TPSOM e (c) TPSOP.

As micrografias dos TPS indicam que os plastificantes (óleos) penetraram de formas diferentes nos grânulos de amido e que os grânulos foram rompidos durante o processamento. Dessa forma, pode-se inferir que condições térmicas e de agitação aplicadas foram eficientes para a produção do TPS.

Além disso, pode-se observar que o OP favorece a formação de um TPS com apenas uma fase contínua. O fato de ser o óleo que mostrou a melhor interação com o amido sugere que, dentre os óleos estudados, o OP fornece um melhor efeito plastificante.

4.2.3. IV

A Figura 36 apresenta os espectros na região do IV obtidos para os TPS, comparados com o espectro no IV do amido acetilado.

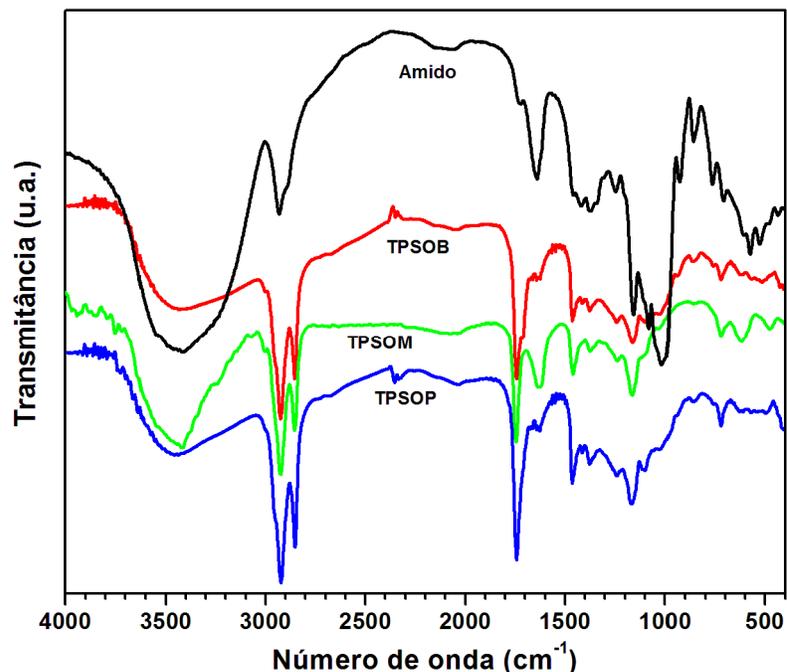


Figura 36. Espectros na região do IV para o amido acetilado e para os TPSOB, TPSOM e TPSOP.

Os espectros dos TPSOB, TPSOM e TPSOP são bastante semelhantes. Pode-se observar uma forte diminuição na intensidade da banda acima de 3400 cm^{-1} (estiramento O-H), para todos os TPS, além de um deslocamento para números de onda maiores, sugerindo uma quebra das ligações hidrogênio entre as cadeias de amido⁹⁴.

De acordo com a literatura, deslocamentos dessa banda para números de onda menores, indicam um aumento das ligações hidrogênio relacionadas às ligações O–H no amido. Por outro lado, deslocamentos para números de onda maiores, indicam uma diminuição nessas ligações hidrogênio. Na completa ausência de ligações hidrogênio, o estiramento dos grupos O–H resulta em uma banda estreita próxima a 3650 cm^{-1} ⁹⁵.

As bandas entre 950 e 1200 cm^{-1} , no espectro do amido acetilado, podem ser associadas às interações entre as moléculas do amido e dos plastificantes, e podem ser utilizadas para avaliar qualitativamente o processo de plastificação⁹⁶. O deslocamento dessas bandas para números de onda menores indica um aumento das ligações hidrogênio, formadas pelos átomos de oxigênio da ligação C–O do amido acetilado^{95,97}.

A Tabela 15 permite uma melhor visualização desses dados.

Tabela 15. Bandas de absorção no IV do amido acetilado puro e dos TPSOB, TPSOM e TPSOP.

	Bandas de absorção (cm^{-1})	
Amido	1020	3420
TPSOB	1016	3434
TPSOM	1023	3427
TPSOP	1013	3454

Em relação ao espectro do amido acetilado puro, pode-se perceber que a banda em 1020 cm^{-1} é deslocada para números de onda menores no TPSOB e no TPSOP, sugerindo melhor interação amido-plastificante para esses materiais. Deslocamentos das bandas associadas a esses grupos sugerem um aumento do número de modos de oscilação da molécula^{94,98}.

Os dados obtidos indicam que o amido forma ligações hidrogênio mais fortes nos grupos C-O do que nas hidroxilas.

Além disso, no espectro na região do IV, podem surgir bandas de CO₂ (duplete em ~2362 e 2336 cm⁻¹) quando as condições experimentais em que foram obtidos os espectro de referência e da amostra são diferentes, em relação ao conteúdo de CO₂⁸².

4.2.4. RMN

A análise dos espectros de RMN ¹³C no estado sólido dos TPS (Figura 37) indicou que não há fortes ligações químicas entre os componentes, pois não há deslocamento de sinais e nem aparecimento de novos sinais, além dos já relatados para o amido e do sinal em 178 ppm, relacionado às acilas presentes nas cadeias dos óleos.

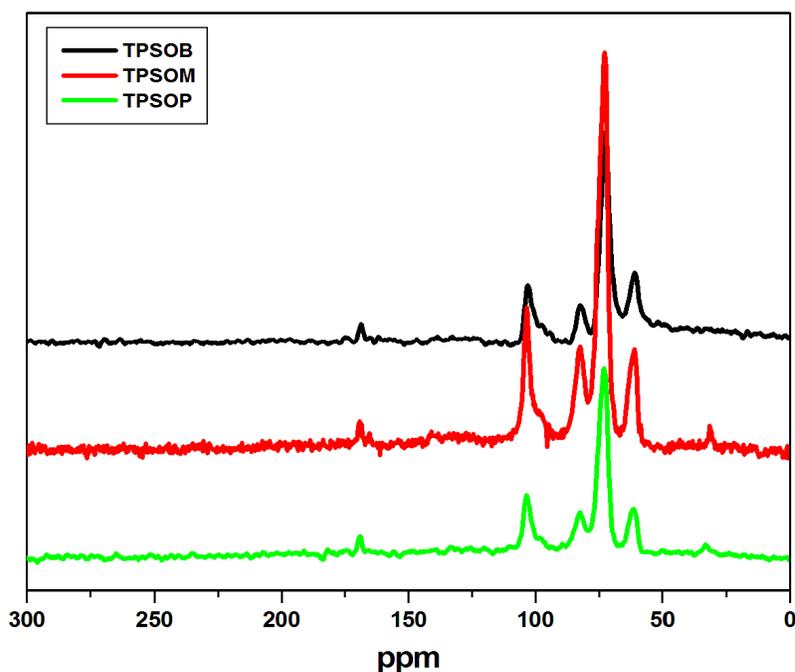


Figura 37. Espectros de RMN ¹³C, no estado sólido, dos TPS com OB, OM e OP.

4.2.5. ABSORÇÃO DE ÁGUA

Antes de iniciar os testes, os TPS foram mantidos em dessecadores de vidro, por aproximadamente 144 h, em ambiente de umidade relativa controlada (53%)⁷⁸. Foi observado que as amostras começaram a estabilizar após 96 h de condicionamento.

A Figura 38 mostra que todos os TPS apresentaram ganho de massa em função do tempo.

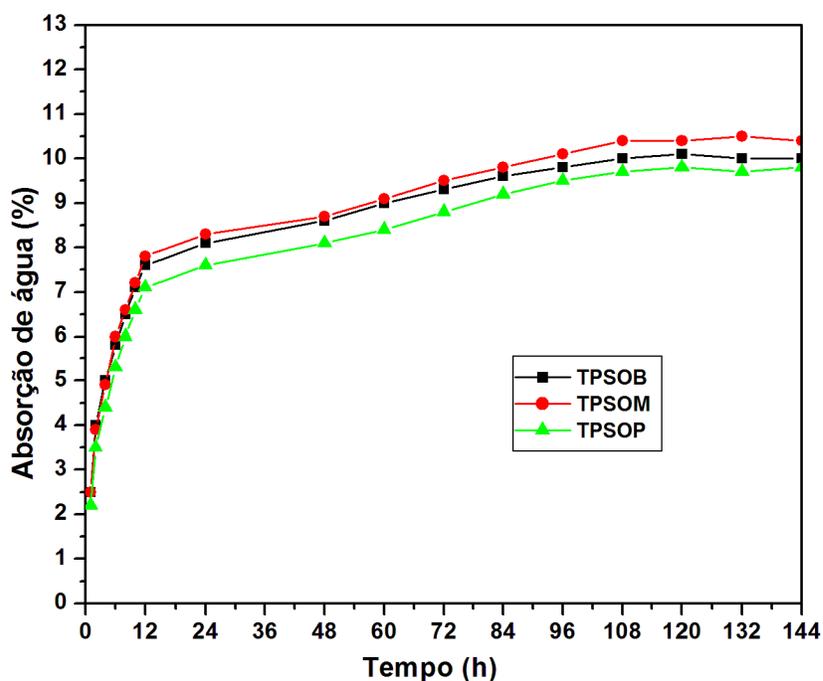


Figura 38. Curvas de absorção de água em função do tempo para TPSOB, TPSOM e TPSOP.

A cinética de absorção de água é semelhante para os três materiais, com quantidade máxima de água absorvida em torno de 10 %. O TPSOP apresentou absorção ligeiramente inferior à dos outros TPS.

No início, a velocidade de absorção de água pelos materiais foi alta. Após 96 h de condicionamento, a absorção de água tornou-se mais lenta, até os materiais atingirem um patamar (absorção de equilíbrio). Esses resultados

estão em concordância com os encontrados por outros autores^{21,99} e se devem ao fato de que tanto a amilose, quanto a amilopectina, possuem grande quantidade de grupos hidroxilas, que são responsáveis pela absorção de água. Dessa forma, o mecanismo envolvido no processo de difusão com o tempo foi avaliado através de uma exponencial simples (Equação 9).

$$\left(\frac{M_t - M_0}{M_{eq}} \right) = kt^n \quad \text{Eq. (9)}$$

Onde,

M_t é a massa da amostra, após um tempo “t” de exposição a um ambiente com umidade relativa controlada;

M_0 é a massa da amostra antes da exposição ao referido ambiente;

M_{eq} é a massa de água absorvida no equilíbrio;

n é o expoente de difusão e k é a constante de difusão, que caracteriza a matriz do polímero.

O expoente de difusão (n) pode ser equiparado ao coeficiente angular da reta obtida quando é traçado o gráfico de $\ln (M_t - M_0 / M_{eq})$ versus $\ln t$. A constante k pode ser obtida da intersecção na ordenada¹⁰⁰. A Figura 39 apresenta a linearização dos dados obtidos.

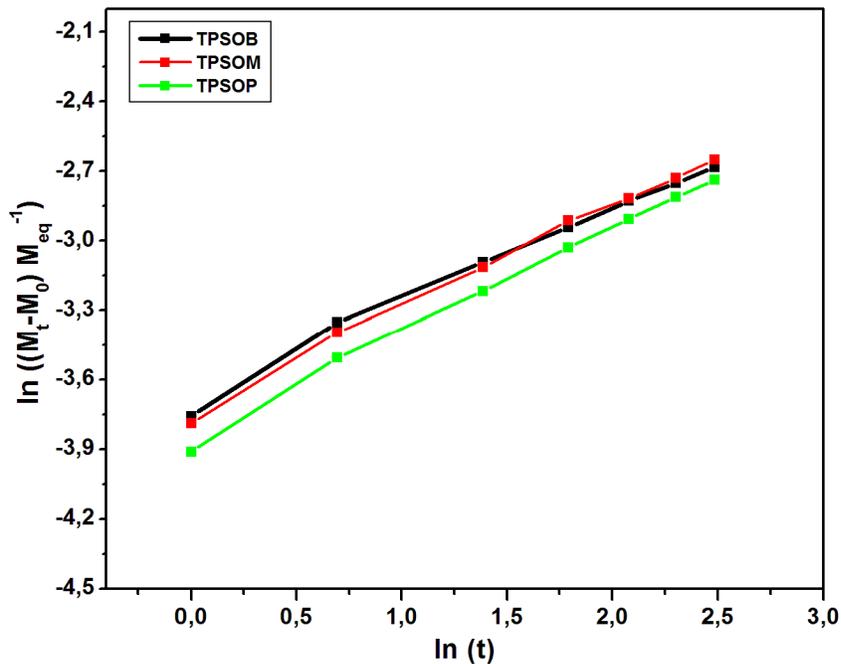


Figura 39. Linearização dos dados de absorção de água obtidos para TPSOB, TPSOM e TPSOP.

A Tabela 16 apresenta os valores encontrados para n e os coeficientes de correlação (R^2) obtidos.

Tabela 16. Valores do expoente de difusão para os TPSOB, TPSOM e TPSOP (53% de umidade relativa).

Amostra	n	R^2
TPSOB	0,4383	0,9935
TPSOM	0,4495	0,9951
TPSOP	0,4633	0,9960

Quando n é igual a 1 a difusão é chamada de não-Fickiana do tipo Caso II, e a taxa de difusão é diretamente proporcional ao tempo. Para valores de n entre 0,5 e 1, a difusão é chamada de não-Fickiana do tipo anômala. Quando n é igual ou menor do que 0,5, a difusão é conhecida

como Fickiana, ou do tipo Caso I¹⁰⁰. A difusão de Fick é caracterizada por uma taxa de difusão do solvente mais lenta do que a taxa de relaxação do polímero¹⁰¹.

A difusão é o movimento da matéria de uma parte para outra de um sistema, devido, principalmente, aos movimentos moleculares aleatórios^{100,102}. Vários fatores interferem na velocidade de difusão da água em um material, entre eles: a homogeneidade do material, a presença de grupos químicos capazes de formar ligações hidrogênio com a água, a polaridade de grupos moleculares, a T_g e a cristalinidade^{21,103,104}. O coeficiente de difusão (D) corresponde à capacidade da água se difundir pelo material e pode ser determinado pelo rearranjo da equação 5 (página 49), na forma de uma equação da reta, obtendo-se^{100,104}:

$$\left(\frac{M_t - M_0}{M_{eq}} \right) = \frac{4}{\pi^{1/2}} \times D^{1/2} \times \frac{t^{1/2}}{L} \quad \text{Eq. (10)}$$

Onde: L é a espessura do material e D o coeficiente de difusão.

A Figura 40 apresenta as curvas de sorção $(M_t - M_0)/M_{eq}$ em função de $t^{1/2}/L$ para os TPS.

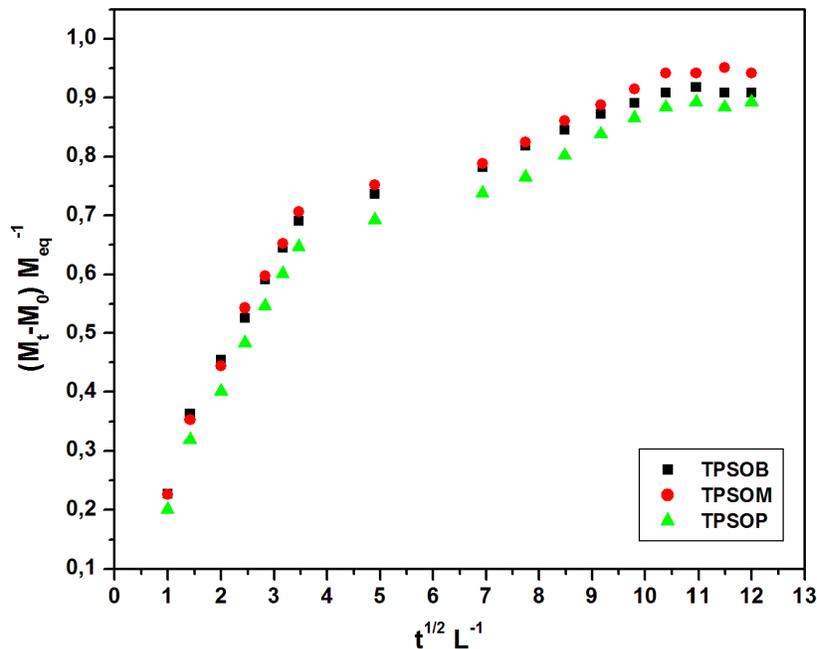


Figura 40. Curvas de cinética de sorção para TPSOB, TPSOM e TPSOP.

A presença de linearidade nas concentrações iniciais, até concentrações maiores ou iguais a 0,50 da concentração máxima absorvida pelo polímero, indica uma difusão de Fick, ou difusão do tipo Caso I¹⁰¹. O coeficiente de difusão da água é calculado a partir do coeficiente angular da reta do primeiro estágio das curvas mostradas na Figura 40 e expresso pela Equação 10:

$$D = a^2 \times \frac{\pi}{16} \quad \text{Eq. (11)}$$

Onde, “a” é o coeficiente angular da reta.

A Tabela 17 mostra os valores de D obtidos para os materiais em estudo.

Tabela 17. Valores do coeficiente de difusão para TPSOB, TPSOM e TPSOP (53% de umidade relativa).

Amostra	a	R²	D (mm² s⁻¹)
TPSOB	0,1801	0,9855	6,37 10 ⁻⁷
TPSOM	0,1861	0,9904	6,80 10 ⁻⁷
TPSOP	0,1745	0,9924	5,98 10 ⁻⁷

É possível perceber que o tipo de óleo utilizado como plastificante pouco influenciou os valores do coeficiente de difusão. O coeficiente de difusão está relacionado, entre outros fatores, ao volume livre do material e à sua T_g.

4.2.6. TG/DTG

As curvas TG/DTG obtidas para os TPSOB, TPSOM e TPSOP estão apresentadas na Figura 41.

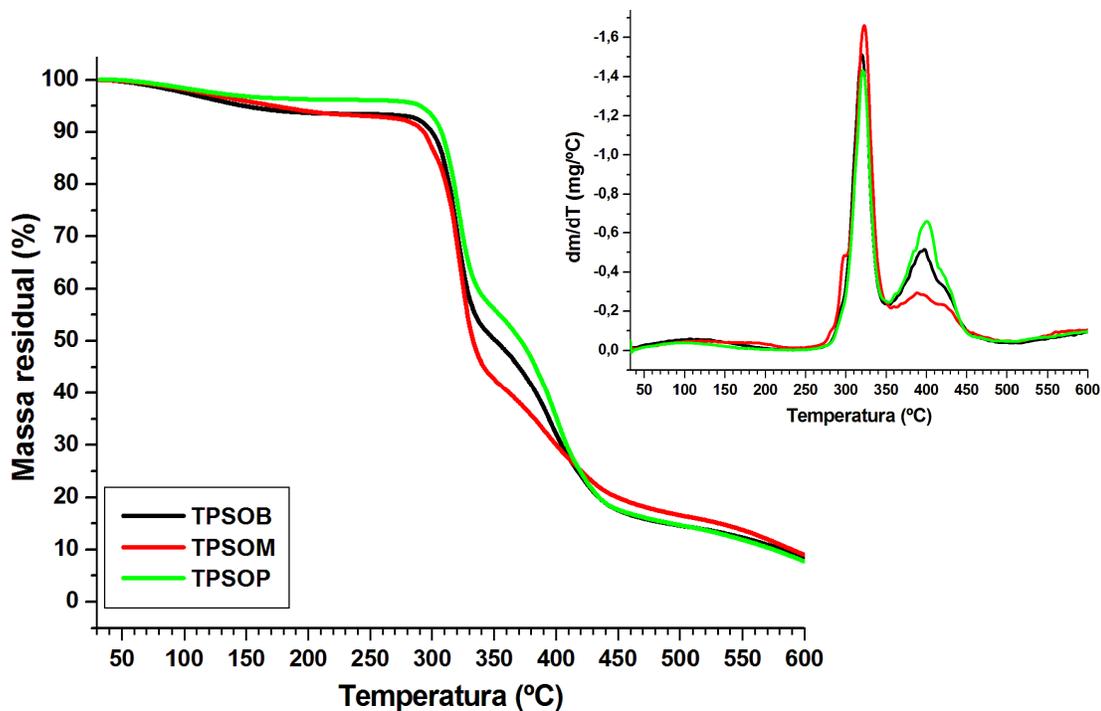


Figura 41. Curvas TG/DTG para: TPSOB, TPSOM e TPSOP.

Os TPS apresentaram comportamento dominado pelo óleo utilizado como plastificante, com duas etapas principais de degradação térmica. O TPSOP apresentou estabilidade térmica superior, assim como o OP.

A Tabela 18 mostra os valores de T_d e perdas de massa para os TPS.

Tabela 18. T_d e perdas de massa para os TPS.

	T _d 1 (°C)	Perda de massa (%)	T _d 2 (°C)	Perda de massa (%)	T _d 3 (°C)	Perda de massa (%)
TPSOB	95	5	317	43	396	33
TPSOM	93	4	316	53	398	20
TPSOP	90	3	319	41	400	38

A primeira etapa de degradação térmica refere-se à perda de água e a segunda etapa é atribuída à degradação do amido. O TPSOM apresentou uma maior perda de massa nessa etapa, provavelmente em função de uma sobreposição da degradação do amido com a primeira etapa de degradação do OM, relacionada à presença de ácidos graxos livres. A terceira etapa de degradação corresponde à decomposição térmica dos óleos e ocorre em uma temperatura um pouco superior para o TPSOP, como esperado, devido ao OP apresentar alto percentual de ácidos graxos saturados e, por conseguinte, maior estabilidade térmica.

4.2.7. DSC

Na Figura 42 estão apresentadas as curvas DSC dos TPSOB, TPSOM e TPSOP.

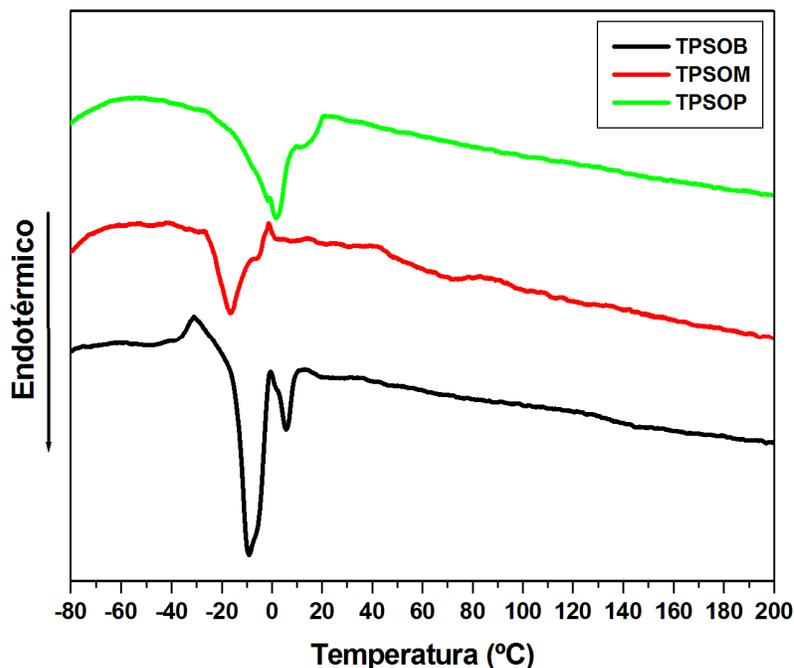


Figura 42. Curvas DSC para os TPSOB, TPSOM e TPSOP.

A análise das curvas DSC dos óleos mostrou que o OP apresentou a maior T_m entre os óleos estudados, provavelmente devido à sua grande quantidade de ácidos graxos saturados. O estudo dos TPS por DSC revelou que tanto o TPSOM quanto o TPSOP apresentaram transições endotérmicas nas mesmas faixas de temperatura dos respectivos óleos. Entretanto, percebeu-se que o ΔH dessas transições diminuiu. Além disso, houve o desaparecimento da transição endotérmica entre 15 e 120 °C, relativa ao amido, indicando a completa desestruturação dos seus grânulos e a consequente perda de sua cristalinidade.

A curva DSC para o TPSOB mostrou um pequeno deslocamento da temperatura de fusão para temperaturas maiores, em relação ao OB, indicando que a plastificação do amido com OB influenciou também na cristalização do TPSOB. Um ligeiro deslocamento do pico de fusão pode ser relacionado à formação de cristais que se fundem em temperaturas mais elevadas.

Nos materiais com amido, o plastificante atua rompendo as ligações hidrogênio amido-amido entre as hélices de amilopectina e formando ligações hidrogênio amido-plastificante simultaneamente. Dessa forma, a difusão e ingresso do solvente nos grânulos é um importante passo preliminar antes que a quebra das ligações hidrogênio amido-amido aconteça⁹⁰.

Outro dado importante que pode ser retirado das curvas de DSC é a temperatura de transição vítrea (T_g). A T_g é o valor máximo da faixa de temperatura que, durante o aquecimento de um material polimérico, permite que as cadeias da fase amorfa desse material adquiram mobilidade. Abaixo da T_g , o polímero não possui energia interna suficiente para permitir o deslocamento de uma cadeia em relação às outras. Dessa forma, ele está no estado vítreo, onde se apresenta duro, rígido e quebradiço. Acima da T_g , as cadeias poliméricas sofrem rotação, estando o polímero no estado elastomérico⁸².

A T_g é uma transição reversível, que pode ser caracterizada através de uma mudança na capacidade calorífica (C). Em geral, a T_g depende da história térmica do material, da massa molecular das cadeias poliméricas, da presença de plastificantes, do grau de cristalinidade e da composição da amostra⁴¹.

Como, em geral, uma transição vítrea envolve apenas um pequeno fluxo de calor, nem sempre é possível visualizar a T_g de filmes de amido por DSC. A T_g do amido termoplástico é fortemente dependente do plastificante utilizado, mas geralmente apresenta valores próximos a 20 °C⁸. Como os óleos vegetais apresentam transições de fase nessa região, pode ter havido sobreposição das transições. As variações de capacidade calorífica ou de entalpia detectadas por DSC são pequenas e, por isto, em muitos casos, a determinação da T_g é bastante imprecisa. De acordo com a literatura^{16,19,82}, a diminuição da T_g se reflete nas propriedades mecânicas. Quanto mais efetivo o plastificante, menor a temperatura de amolecimento (T_a), medida por TMA, como mostrado a seguir.

4.2.8. TMA

O analisador termomecânico mede as deformações de uma amostra, sob a ação de uma carga oscilatória, em função da temperatura ou do tempo (T constante), quando um material é submetido a um programa controlado de temperatura. Essa técnica avalia as mudanças dimensionais de materiais em função da temperatura, tempo ou força. Os equipamentos utilizados nessa técnica funcionam com vários tipos de sonda, que permitem diversas análises mecânicas, tais como expansão, compressão, penetração, flexão e extensão⁸².

Parâmetros estruturais afetam diretamente o desempenho dos polímeros submetidos a solicitações térmicas e mecânicas. Assim, características estruturais dos materiais, tais como: cristalinidade, presença de grupos polares, massa molecular, copolimerização, ligações cruzadas, entre outras, podem alterar drasticamente o seu comportamento térmico e mecânico. Parâmetros externos, como a presença ou ausência de plastificante, elastômero, monômero residual, reforço com fibras, etc., contribuem também no comportamento térmico e mecânico dos materiais poliméricos⁸².

Neste trabalho, o tipo de sonda utilizada foi o de penetração, que permite a identificação da T_a de um material. Ela pode ser caracterizada pela tangente do primeiro decaimento da curva, causada pela penetração da ponta de quartzo da sonda na amostra em função da temperatura (Figura 43).

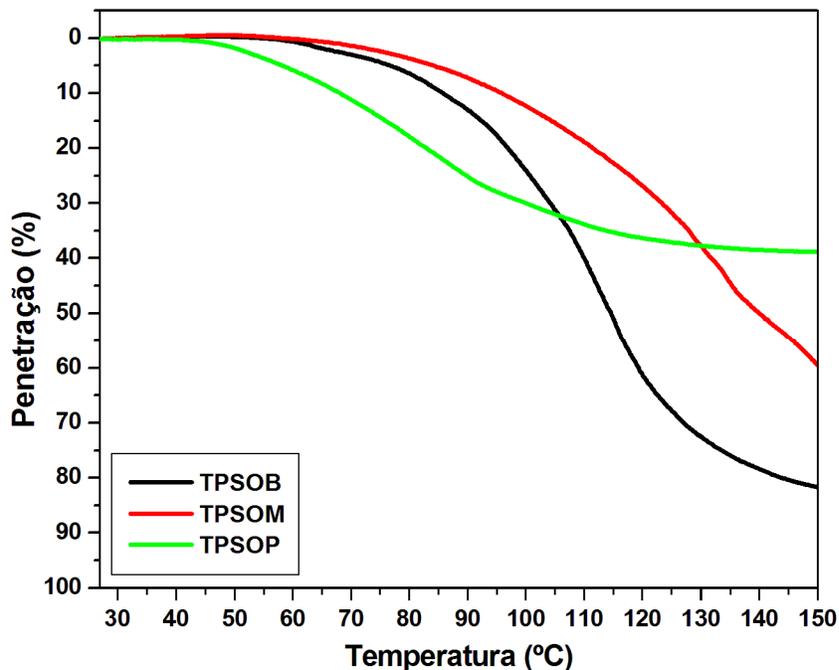


Figura 43. Curvas TMA, no modo penetração, para os TPSOB, TPSOM e TPSOP.

A Tabela 19 apresenta os valores médios da T_a , obtidos por TMA, para os TPS.

Tabela 19. Valores das T_a para os TPS estudados.

Amostra	T_a (°C)
TPSOB	82
TPSOM	94
TPSOP	62

Quando um plastificante é adicionado a um polímero, as interações intermoleculares diminuem e, conseqüentemente, a proximidade entre as cadeias é menor. Desse modo, sob a ação de forças mecânicas o movimento das cadeias de um polímero é facilitado, uma vez que houve a diminuição da sua T_g , melhorando a sua flexibilidade. A T_g pode ser diretamente relacionada a T_a , pois quanto menor a T_g , mais facilmente um material poderá ser perfurado por uma determinada carga, ou seja, menor a

$T_a^{16,82}$. De acordo com os resultados obtidos, pode-se concluir que, dentre os óleos estudados, o OP é o que possui melhor efeito plastificante sobre o amido, pois foi o óleo que provocou a maior diminuição da T_a .

4.3. CARACTERIZAÇÃO DA MMT E DA MMT-O

A MMT e a MMT-O foram analisadas por testes de inchamento e teor de umidade, FRX, análise elementar de CHN, DRX, IV, MEV e TG.

4.3.1. GRAU DE INCHAMENTO

O comportamento da MMT e da MMT-O em água e em clorofórmio pode ser observado na Figura 44. A MMT apresentou uma interação melhor com a água do que com o clorofórmio, precipitando rapidamente no último caso. Já a MMT-O não apresentou miscibilidade imediata com a água e mostrou melhor interação com o solvente orgânico, indicando diminuição da hidrofiliicidade.

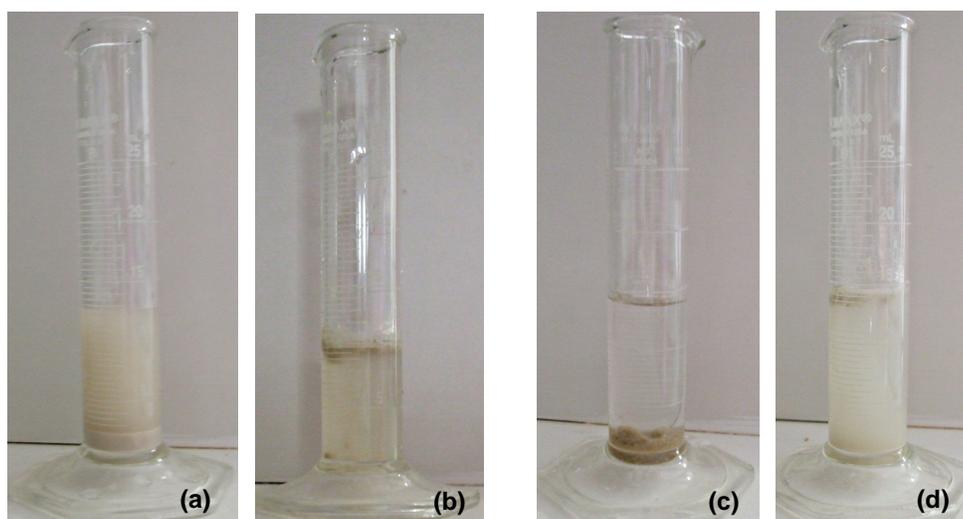


Figura 44. Comportamento das argilas em solventes: (a) MMT em água, (b) MMT em clorofórmio, (c) MMT-O em água e (d) MMT-O em clorofórmio.

Em geral, o processo de inchamento de Foster pode ser classificado em não inchamento, ou inchamento baixo, médio ou alto. Quando o resultado apresenta valores iguais ou inferiores a 2 mL g^{-1} , é considerado que não houve inchamento. Valores entre 3 e 5 mL g^{-1} são referentes a inchamento baixo; entre 6 e 8 mL g^{-1} a inchamento médio e acima de 8 mL g^{-1} a inchamento alto⁷⁹.

O grau de inchamento das argilas estudadas foi avaliado e os valores encontrados estão apresentados na Figura 45.

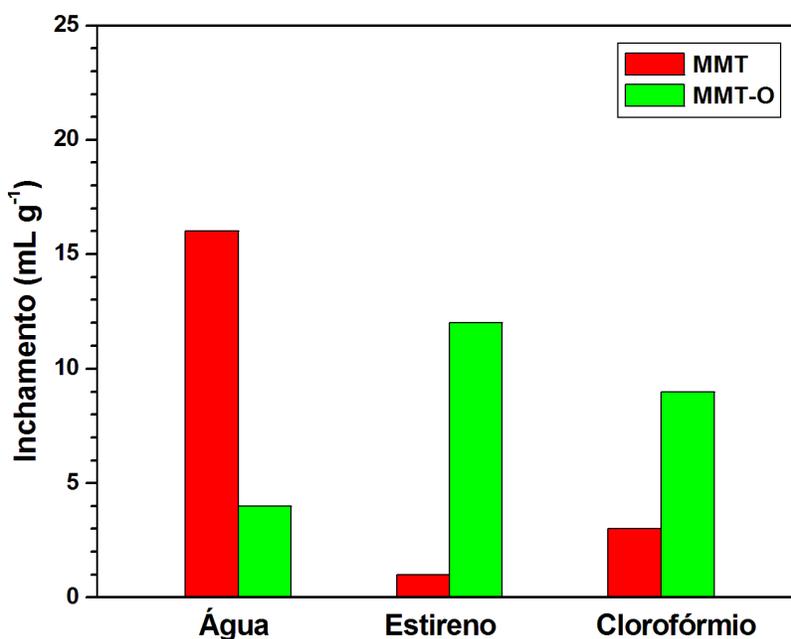


Figura 45. Inchamento de Foster para a MMT e a MMT-O.

A MMT mostrou inchamento de 16 mL g^{-1} , enquanto que a MMT-O apresentou inchamento de 4 mL g^{-1} em água destilada. Já, quando foram utilizados solventes orgânicos, pode ser observado um inchamento superior para a MMT-O, em relação à MMT.

Esses resultados de inchamento para a argila organofílica comprovam que a modificação da MMT com o sal quaternário de amônio provocou aumento da sua hidrofobicidade.

4.3.2. TEOR DE UMIDADE

Após a secagem e posterior resfriamento, o teor de umidade médio, encontrado para a argila MMT, foi em torno de 15%, enquanto a MMT-O apresentou umidade em torno de 4%. Esse ensaio confirma, também, que o processo de organofilização realmente aumentou a hidrofobicidade da argila, provocando conseqüente diminuição em sua capacidade de absorção de umidade.

4.3.3. FRX

FRX é o método usual para determinar a constituição química dos materiais. Um espectro de FRX permite detectar a presença de átomos que participam de moléculas de aditivos, catalisadores, cargas minerais, etc., permitindo sua determinação qualitativa e quantitativa. O limite de detecção pode atingir níveis de partes por milhão (ppm)⁸².

Os fundamentos dessa técnica são os mesmos da DRX. A amostra é preparada e irradiada por um feixe de raios X. Este feixe pode deslocar um elétron das camadas mais internas do átomo. Para substituir o elétron perdido, outro elétron pode saltar de uma das camadas mais externas e, assim, liberar energia na forma de raios X fluorescentes. A radiação emitida tem comprimento de onda característico para cada elemento químico que constitui o material irradiado, sendo possível, por meio da comparação com amostras padrão, estabelecer a proporção dos elementos químicos presentes^{4,82}.

A técnica de FRX foi utilizada para a determinação da composição química das argilas. Os resultados encontrados estão apresentados na Tabela 20.

Tabela 20. Composição química da MMT e da MMT-O obtida por FRX.

Composição química (%)	MMT	MMT-O
SiO₂	76,634	71,364
Al₂O₃	15,656	18,388
Fe₂O₃	3,249	3,141
K₂O	1,893	2,063
MgO	1,638	1,600
TiO₂	0,460	0,501
BaO	0,184	0,146
SO₃	0,141	0,097
Br	-	2,665

Os dados indicam a presença de bromo para a MMT-O, modificada com Cetremide (C₁₉H₄₂BrN), indicando uma possível substituição de cátions trocáveis pelo sal quaternário de amônio nos espaços interlamelares da argila.

4.3.4. CHN

A análise elementar da MMT e da MMT-O determinou o percentual em massa de carbono, hidrogênio e oxigênio nesses argilominerais. Partindo desses percentuais, foi possível determinar a quantidade de moléculas orgânicas incorporadas à MMT. Foi possível, ainda, comparar as relações C/N teóricas e experimentais. Os valores obtidos são mostrados na Tabela 21.

Tabela 21. Resultados da análise elementar de CHN, com número de grupos intercalados (N_f) e relação C/N experimental e teórica.

	m (g)	% C	% H	% N	N_f (mmol g ⁻¹)	C/N exp.	C/N teor.
MMT	2,756	0,01	1,03	0,00	-	-	-
MMT-O	2,692	15,25	3,11	0,92	1,80*	19,31	19

*Estimado pelo teor de carbono.

A relação C/N teórica é obtida levando-se em consideração a estrutura química do sal orgânico adicionado à argila MMT. No caso do Cetremide ($C_{19}H_{42}BrN$), a relação molar teórica C/N é 19. Observando a Tabela 21, é possível notar que o valor calculado da razão molar C/N é bastante próximo ao valor teórico.

Foi assumido que o carbono encontrado na MMT-O é referente às moléculas do sal quaternário de amônio adicionado, que reagiram com a MMT. Assim, o teor de carbono na MMT-O foi de 0,41053 g / g de MMT-O. Assumindo a massa molecular do carbono como 12 g mol⁻¹, o teor de carbono calculado foi de $3,42 \cdot 10^{-2}$ mol de C / g MMT-O. Como cada molécula do sal quaternário de amônio possui 19 átomos de carbono, a quantidade desse sal incorporado à MMT corresponde a 1,80 mmol Cetremide / g MMT-O.

Os resultados obtidos por análise elementar de CHN complementaram os dados obtidos por FRX e mais uma vez indicam uma possível incorporação do sal quaternário de amônio à MMT.

4.3.5. DRX

A Figura 46 mostra os difratogramas de DRX da MMT e da MMT-O.

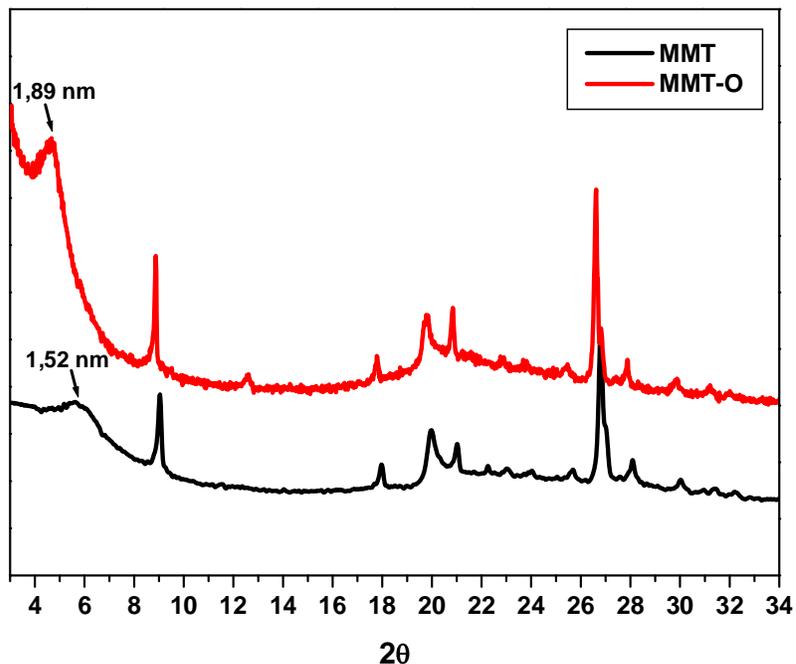


Figura 46. Difratogramas de DRX da MMT e da MMT-O.

Observando a Figura 46, nota-se um aumento significativo (aproximadamente 25%) na distância interlamelar na argila modificada com o sal quaternário de amônio, quando comparada com a amostra da argila natural.

A DRX é um método bastante eficiente para a investigação da existência de intercalação da MMT. O difratograma da MMT mostrou um pico em $5,81^\circ$ (2θ), correspondente a reflexões do espaço basal d_{001} . As demais reflexões indicam, entre outras, a presença de quartzo ($2\theta \cong 26,3^\circ$) e muscovita ($2\theta \cong 8,5^\circ$). Para a MMT-O o valor de 2θ encontrado foi de $4,67^\circ$. O valor do espaço basal (d) entre as camadas de argila foi calculado usando a lei de Bragg.

A presença de sais quaternários de amônio intercalados entre as camadas do argilomineral causa, em geral, um deslocamento de pico para ângulos (2θ) menores e um aumento na distância interlamelar basal. Os

valores de d_{001} vão depender, entre outros fatores, do comprimento da molécula orgânica e do grau de inclinação que a mesma apresenta no plano do argilomineral^{4,75}.

4.3.6. IV

Na Figura 47 são apresentados os espectros na região do IV das argilas MMT e MMT-O. Os espectros foram deslocados na vertical para facilitar a comparação.

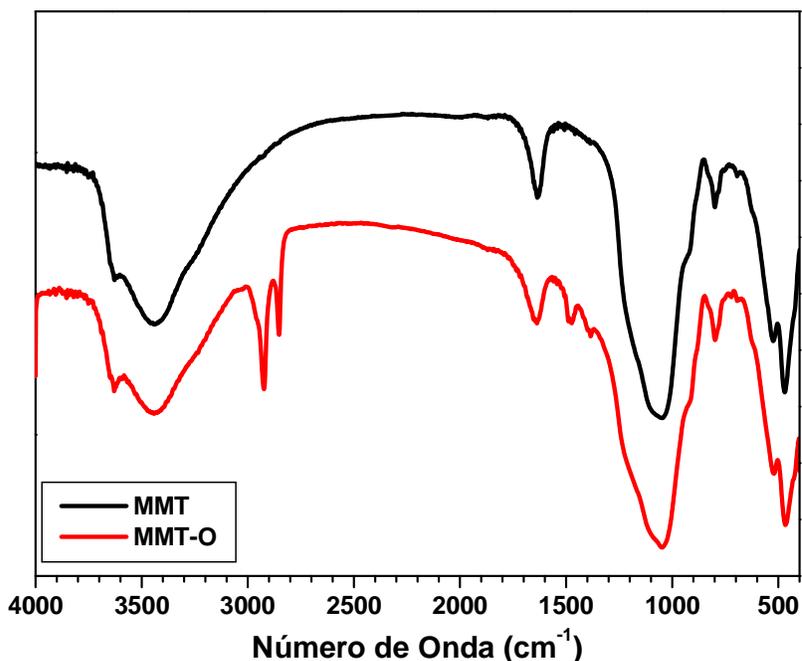


Figura 47. Espectro na região do IV para a MMT e a MMT-O.

A análise dos espectros na região do IV das argilas mostra bandas típicas, como as responsáveis pelas vibrações de estiramento Si-O ($\sim 1048 \text{ cm}^{-1}$)¹⁰⁵. Além disso, é possível perceber que tanto na MMT quanto na MMT-O, a banda larga relacionada ao estiramento -OH possui dois picos. Isso ocorre porque os grupos hidroxila dos filossilicatos podem ser divididos em reativos e não reativos. As hidroxilas não reativas estão localizadas em

$\sim 3440\text{ cm}^{-1}$, enquanto que o pico relativo ao estiramento das hidroxila livres aparece em $\sim 3625\text{ cm}^{-1}$ ¹⁰⁶.

O espectro de absorção na região do IV da MMT, após a modificação com o sal quaternário de amônio, revelou o aparecimento de algumas bandas novas. É possível notar a presença de bandas em 2924 e 2853 cm^{-1} , que se referem ao estiramento dos grupos CH_3 e CH_2 , respectivamente. Em 1473 cm^{-1} , ocorre o surgimento de uma banda que, possivelmente, se refere à deformação dos grupos CH_3 e CH_2 . O aparecimento de uma pequena banda em, aproximadamente, 1385 cm^{-1} está relacionado à presença de íons amônio. Esses grupos novos, em relação à MMT, fazem parte da estrutura química do sal Cetremide, o que demonstra a presença do sal na argila. Esses resultados estão em concordância com os resultados obtidos pelas outras análises descritas, confirmando a inserção do sal quaternário de amônio nos espaços interlamelares da argila MMT original.

4.3.7. MEV

A Figura 48 apresenta a micrografia da MMT.

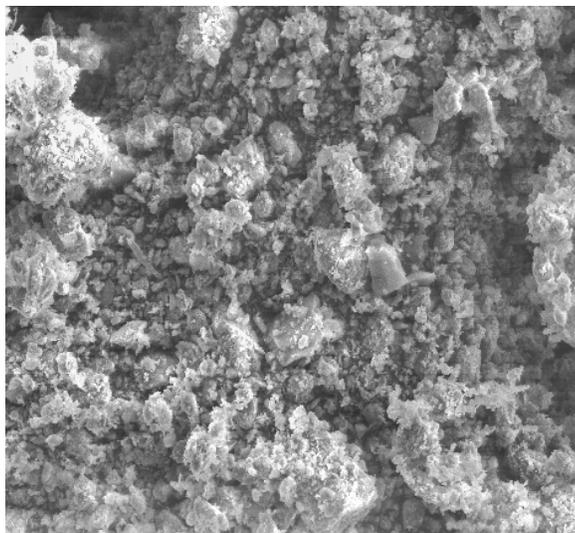


Figura 48. Micrografia obtida por MEV da MMT (ampliação: 500x).

Pode-se verificar que não há uma distribuição muito homogênea das partículas, com grãos de diversos tamanhos na forma de aglomerados de perfil irregular.

As micrografias da MMT-O (Figura 49) sugerem que a modificação da argila, juntamente com os processos de secagem e moagem efetuados, provocou uma maior organização, com orientação plano-paralela das lamelas.

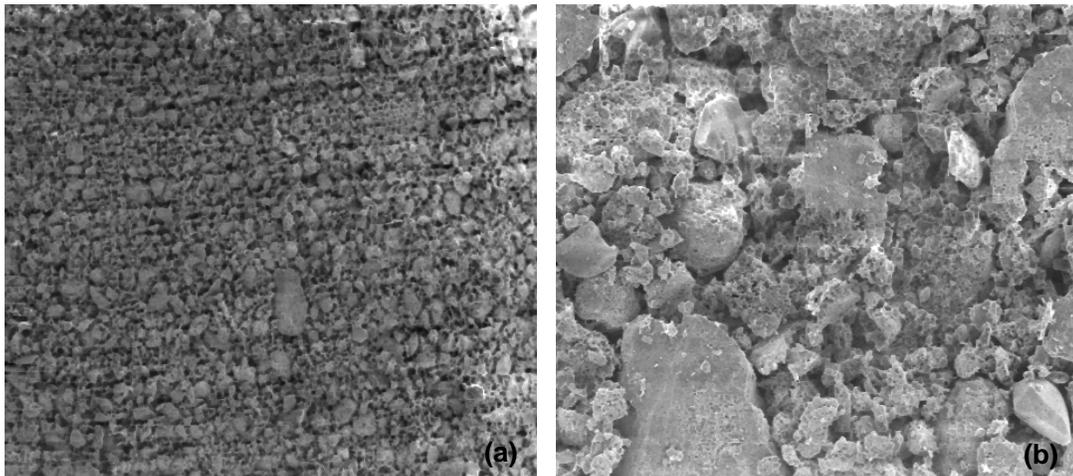


Figura 49. Micrografias obtidas por MEV da MMT-O (ampliação: (a) 200x e (b) 500x).

4.3.8. TG

As curvas TG para a MMT, a MMT-O e o Cetremide estão mostradas na Figura 50.

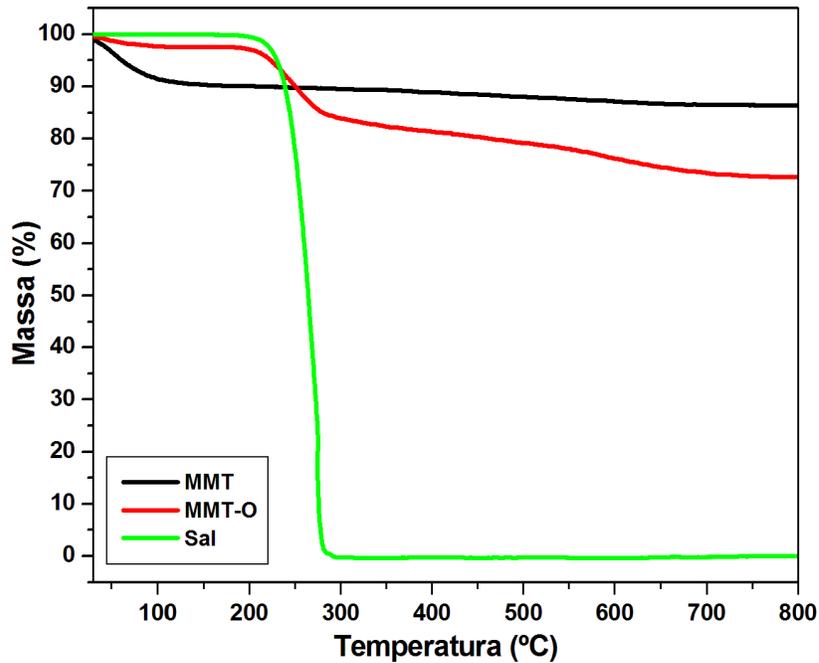


Figura 50. Curvas TG para a MMT, MMT-O e Cetremide.

A decomposição térmica da MMT apresenta apenas uma discreta etapa de degradação, entre 30 e 120 °C, correspondente à perda de água adsorvida. A desidroxilação da argila não pode ser verificada, na faixa de temperatura estudada, evidenciando sua estabilidade térmica. A argila modificada com o sal Cetremide apresentou uma perda de massa com T_d em 285 °C, correspondente à decomposição do sal quaternário de amônio. Pode-se, mais uma vez, confirmar a diminuição do caráter hidrofílico da argila, já que a MMT-O apresentou degradação significativamente menor, em relação à MMT, na faixa de temperatura correspondente à saída de água.

4.4. CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS COM MMT E MMT-O

As análises realizadas até aqui indicaram que a adição de OP como plastificante levou à formação de um TPS aparentemente mais homogêneo, com menor T_g , menor absorção de água e maior estabilidade térmica. Ou seja, nas condições estudadas, o OP se comportou como um plastificante mais eficiente para o TPS, promovendo uma melhor interação com o amido.

Dessa forma, o OP foi escolhido como o plastificante para a preparação dos materiais compósitos, que foram caracterizados por DRX, MEV, análise da transparência, UV-Vis, IV, absorção de água, TG/DTG, cinética de decomposição térmica e TMA.

4.4.1. DRX

Do ponto de vista estrutural, a adição de argila a polímeros pode levar à formação de materiais com três tipos de morfologia: compósitos convencionais, nanocompósitos intercalados ou nanocompósitos delaminados^{4,107}. A Figura 51 mostra os difratogramas de DRX característicos de cada morfologia.

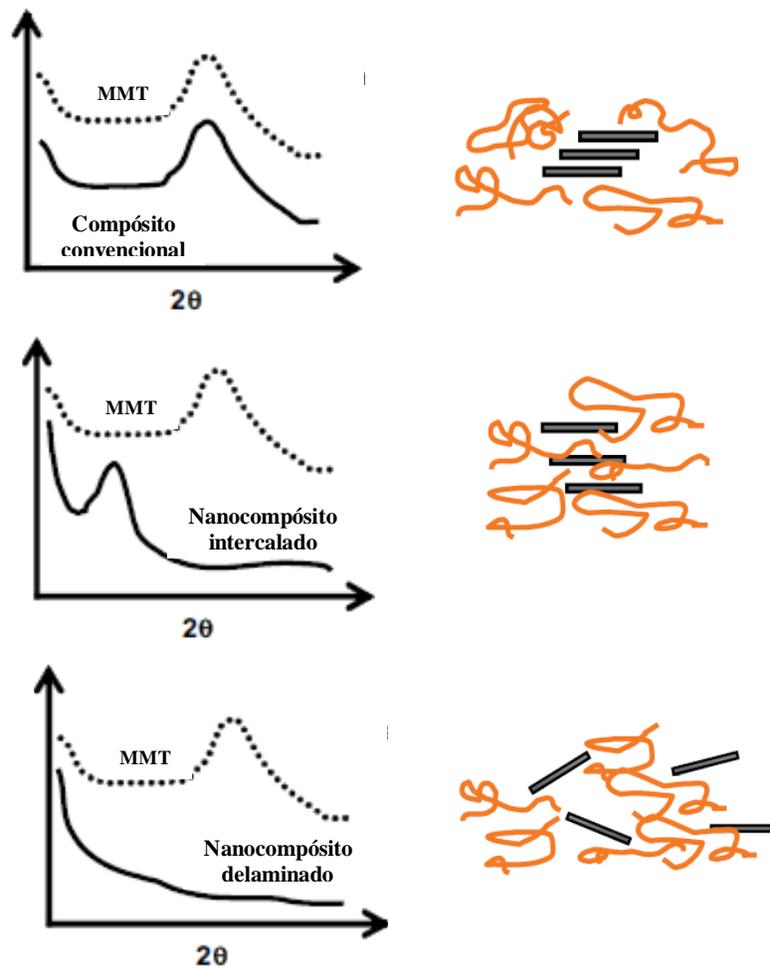


Figura 51. Ilustrações dos diferentes tipos de dispersão da MMT em polímeros e seus respectivos difratogramas de DRX (adaptado de Paul *et. al*¹⁰⁷)

Nos compósitos convencionais, as camadas de argila estão agregadas, de forma semelhante a que estavam na argila pura. Assim, espera-se que esses materiais apresentem, essencialmente, os mesmos difratogramas de raios X obtidos para a argila, nessa região característica. De forma oposta, para os nanocompósitos completamente delaminados, não é esperado nenhum pico no difratograma de raios X, já que as camadas estão completamente separadas e, a distância entre elas, tende a ser maior do que o limite de detecção do equipamento^{4,64,107}.

A presença de um pico remanescente do argilomineral, porém deslocado para 2θ menores, geralmente indica que as camadas de argila não foram totalmente delaminadas, mas que as cadeias do polímero foram intercaladas nas galerias da argila provocando um maior espaçamento entre as mesmas^{4,107}.

Os difratogramas de DRX dos materiais com TPSOP e MMT são mostrados na Figura 52.

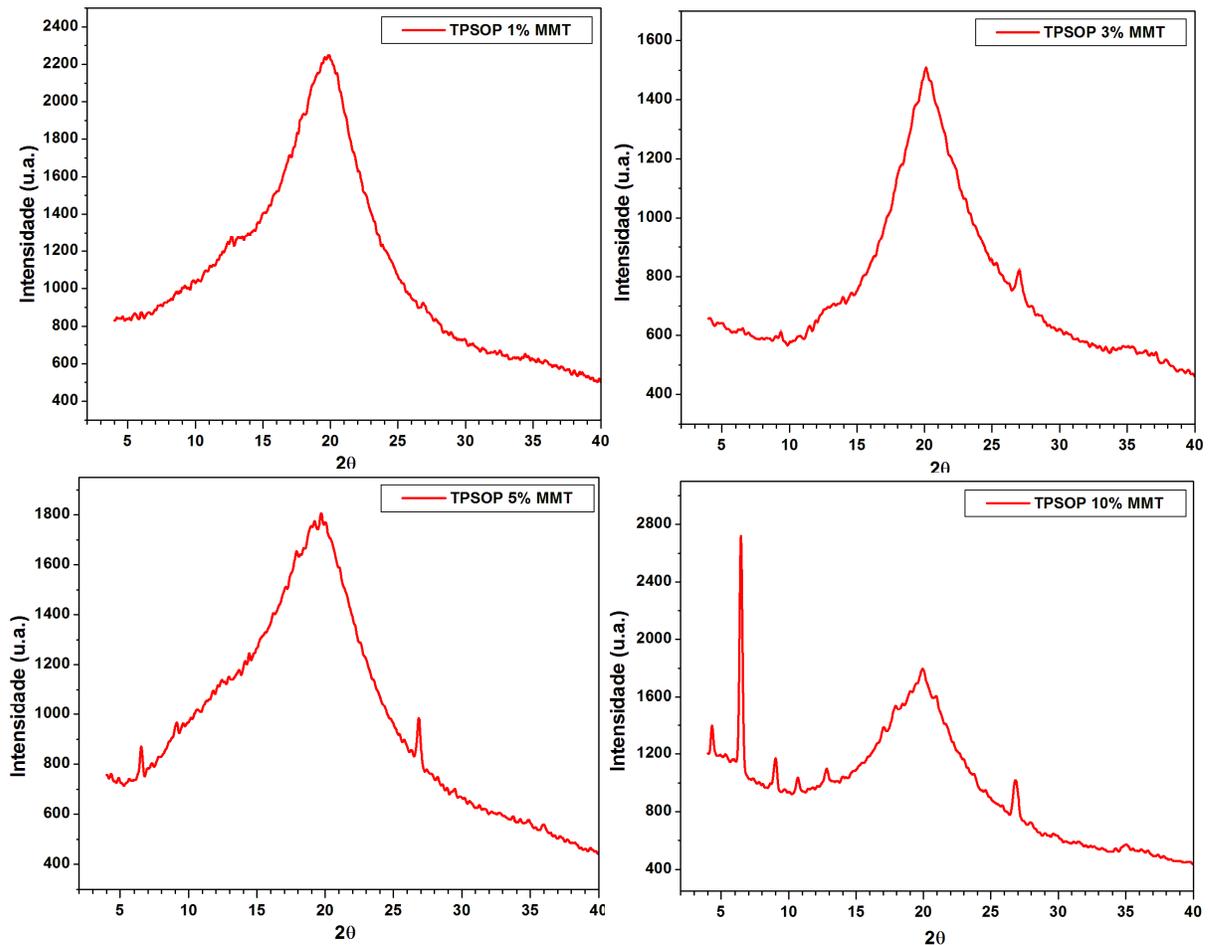


Figura 52. Difratogramas de DRX para os TPSOP com 1, 3, 5 e 10% de argila MMT.

O pico de difração d_{001} desapareceu nos materiais com 1, 3 e 5% de MMT. Esse resultado indica que a estrutura cristalina da argila foi dispersa e que as camadas das argilas podem ter sido delaminadas dentro da matriz do

TPSOP em nível nanométrico, ou seja, podem ter sido formados nanocompósitos delaminados. O pico encontrado em torno de $2\theta = 6,4^\circ$ para os materiais com 5 e 10% de MMT se refere, possivelmente, à muscovita presente na argila. O TPSOP com 10% de MMT apresentou um deslocamento de d_{001} para valores de 2θ menores, sugerindo a formação de uma estrutura intercalada, como pode ser visto na Tabela 22.

Tabela 22. Dados de DRX para os TPSOP com MMT.

Amostra	2θ (d_{001})	Espaçamento basal (nm)
TPSOP1M	-	-
TPSOP3M	-	-
TPSOP5M	-	-
TPSOP10M	4,29°	2,06
MMT	5,81°	1,52

De modo geral, a adição de menores quantidades da argila ao TPSOP produz nanocompósitos delaminados⁴. Dessa forma, há maior possibilidade que grandes quantidades do polímero entrem nas galerias da argila, empurrando as camadas tão longe que a separação excede a sensibilidade do equipamento de DRX.

O TPSOP10M teve um aumento de 0,54 nm no espaçamento basal, em relação à MMT pura. Este fenômeno ocorreu, possivelmente, devido à expansão das camadas da argila, durante a formação do nanocompósito. Esse deslocamento do pico de difração pode ser atribuído, então, à intercalação do amido ou do OP, ou de ambos, entre as camadas de argila. Em nanocompósitos intercalados, a expansão das camadas, associada à intercalação polimérica, resulta no aparecimento de uma nova reflexão basal correspondente à maior galeria².

Normalmente, a adição de uma maior quantidade de argila impede a completa delaminação de cada camada individual, devido à restrita área remanescente disponível na matriz do polímero e, portanto, o grau de intercalação se eleva⁶⁴.

Além disso, não houve deslocamento do pico característico do TPSOP, que foi observado na mesma região para todos os nanocompósitos, indicando que a incorporação da nanocarga não provoca mudanças na estrutura da matriz polimérica, como verificado em outros trabalhos^{2,5,63}.

Na Figura 53 estão apresentados os difratogramas de DRX obtidos para os TPSOP com MMT-O.

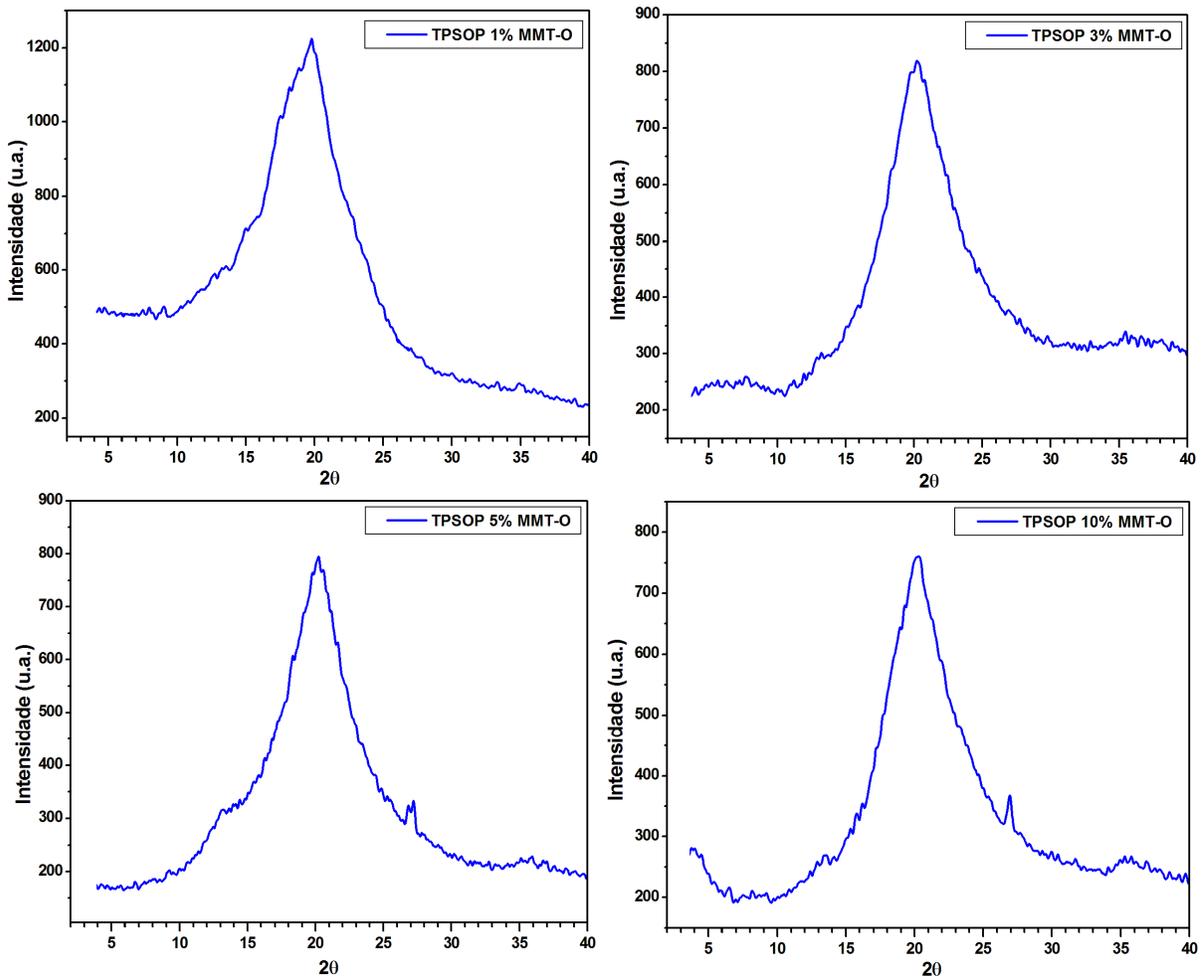


Figura 53. Difratogramas de DRX para os TPSOP com 1, 3, 5 e 10% de argila MMT-O.

Os materiais com 1, 3 e 5% de MMT-O não apresentaram nenhum pico relacionado ao espaçamento d_{001} da argila, indicando a possível

formação de nanocompósitos predominantemente delaminados. É importante ressaltar que os dados obtidos por DRX fornecem uma indicação da morfologia mais provável, e devem ser analisados em conjunto com os dados obtidos por outras técnicas. A dispersão da argila na matriz do amido depende da sua hidrofiliabilidade e, especialmente, das interações entre elas⁶². O nanocompósito com 10% de MMT-O, de forma semelhante ao material com 10% de MMT, apresentou um pico referente à argila deslocado para valores menores de 2θ , como pode ser melhor visualizado na Tabela 23.

Tabela 23. Dados de DRX para os TPSOP com MMT-O.

Amostra	2θ (d_{001})	Espaçamento basal (nm)
TPSOP1MO	-	-
TPSOP3MO	-	-
TPSOP5MO	-	-
TPSOP10MO	3,79°	2,33
MMT-O	4,67°	1,89

Tanto para os nanocompósitos com argila MMT, quanto para os com MMT-O, a adição de argila diminui o pico relacionado ao TPSOP (Figura 34, página 86), como pode ser observado na Tabela 24.

Tabela 24. Altura dos picos relativos ao TPSOP ($2\theta \cong 20^\circ$), em relação aos valores de intensidade (u.a.).

Amostra	Altura do pico	Amostra	Altura do pico
TPSOP	1000	TPSOP	1000
TPSOP1M	980	TPSOP1MO	620
TPSOP3M	800	TPSOP3MO	520
TPSOP5M	700	TPSOP5MO	490
TPSOP10M	720	TPSOP10MO	500

É possível notar que ocorreu uma diminuição do pico relativo ao TPSOP, independentemente da concentração de argila utilizada. Como a

intensidade, ou altura do pico, está relacionada com a cristalinidade do material, pode-se inferir que o valor da cristalinidade dos nanocompósitos é menor que a do TPSOP puro em todos os casos, qualquer que seja a argila utilizada. Dessa forma, os compósitos TPSOP/argila são um material termoplástico mais amorfo do que o TPSOP, possivelmente porque a presença da argila reduz a mobilidade das cadeias, o que diminui a associação das duplas hélices, e dificulta a formação de zonas cristalinas na matriz polimérica¹⁰⁸.

Esses resultados sugerem que a presença de argila desfavorece a retrogradação do amido¹⁰⁸. A retrogradação é a tendência das moléculas de amido se unir por ligações hidrogênio, formando partículas maiores que, por essa razão, precipitam. A retrogradação, dessa forma, favorece uma estrutura mais ordenada^{41,85}.

4.4.2. MEV

As micrografias obtidas por MEV possibilitaram o estudo da morfologia, da distribuição e da interação entre as argilas e o TPSOP. As Figuras 54 e 55 mostram as micrografias obtidas para os nanocompósitos com MMT e MMT-O, respectivamente.

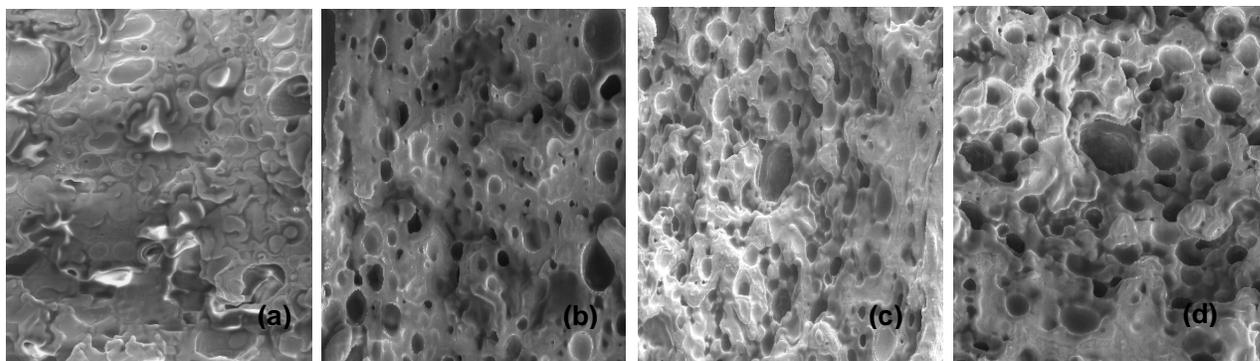


Figura 54. Micrografias por MEV para: (a) TPSOP1M, (b) TPSOP3M, (c) TPSOP5M e (d) TPSOP10M (Ampliação: 500x).

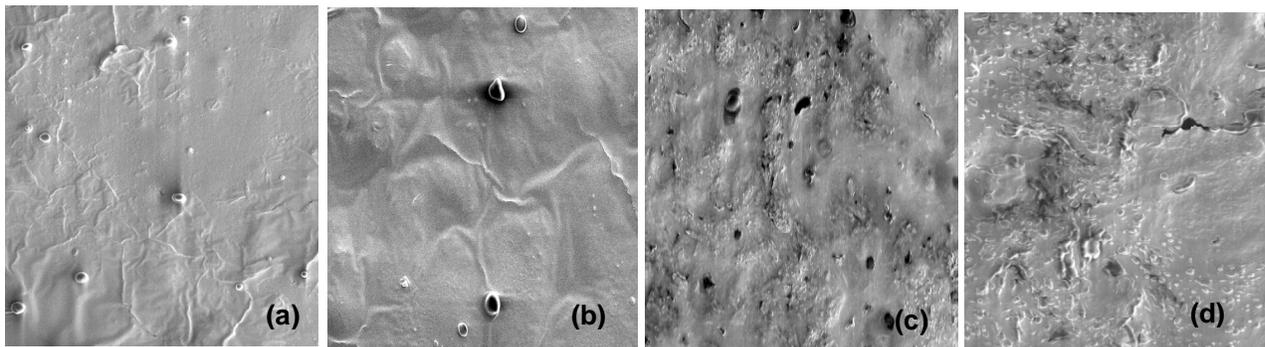


Figura 55. Micrografias por MEV para: (a) TPSOP1MO, (b) TPSOP3MO, (c) TPSOP5MO e (d) TPSOP10MO (Ampliação: 500x).

As micrografias mostram que os materiais com MMT-O parecem possuir melhor interação entre os seus componentes, sendo a carga melhor incorporada à matriz polimérica do amido, aparentando um material resultante mais uniforme.

É possível notar também, principalmente para os nanocompósitos com maiores quantidades de MMT, a formação de cavidades na matriz de amido, que podem ser atribuídas a uma interação mais fraca entre a carga e a matriz.

Independentemente da argila utilizada, MMT ou MMT-O, percebe-se que concentrações menores de argila favoreceram a formação de um material mais homogêneo.

Apesar dos materiais com maior concentração de MMT-O também apresentarem alguns aglomerados, a inexistência ou a existência de menos cavidades na matriz polimérica, deve proporcionar aos nanocompósitos produzidos com MMT-O melhor hidrofobicidade, em relação aos materiais com MMT, já que os espaços podem contribuir para uma maior absorção de água¹⁰⁹.

4.4.3. TRANSPARÊNCIA

Foram obtidas fotografias digitais dos materiais, com o objetivo de evidenciar a influência da carga na transparência e aparência superficial dos nanocompósitos. A Figura 56 mostra as imagens obtidas para o TPSOP sem e com argila MMT.



Figura 56. Fotografias digitais dos materiais: (a) TPSOP, (b) TPOP1M, (c) TPSOP3M, (d) TPSOP5M e (e) TPSOP10M.

Pode ser observado que o TPSOP e os materiais com até 3% de argila são translúcidos. Porém, quando a quantidade de carga adicionada é aumentada, os materiais se tornam mais escuros e menos transparentes à luz. Esse comportamento pode ser melhor compreendido com as análises de espectroscopia na região do UV-Vis, mostradas no próximo item.

Os materiais com TPSOP e argila MMT-O (Figura 57) produziram imagens semelhantes às dos materiais com MMT.

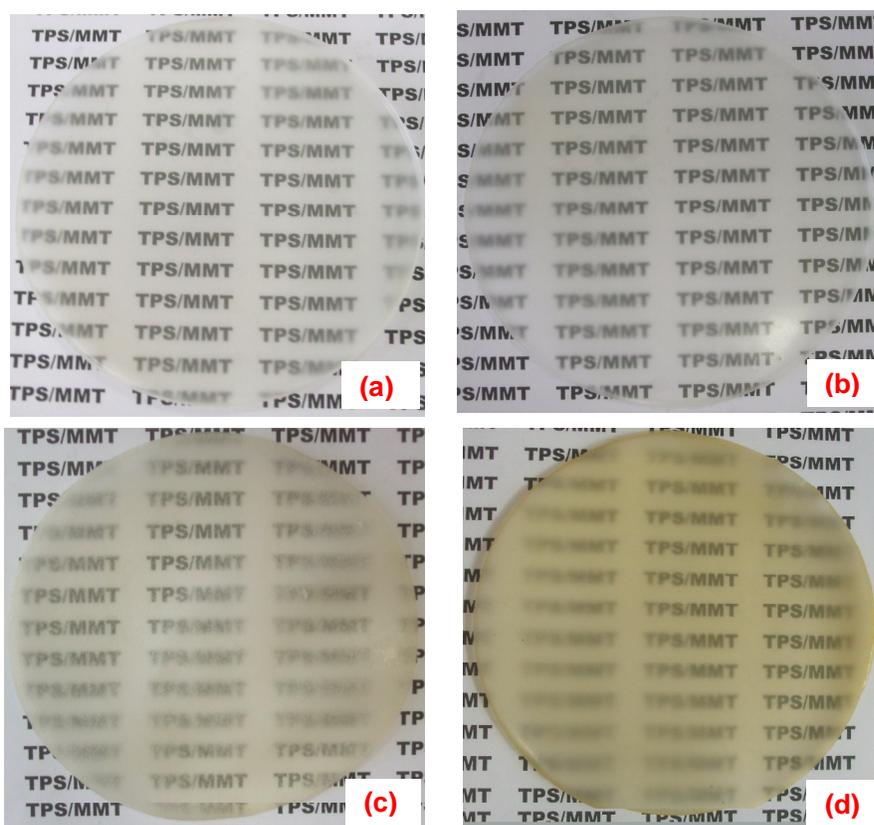


Figura 57. Fotografias digitais dos materiais: (a) TPOP1MO, (b) TPSOP3MO, (c) TPSOP5MO e (d) TPSOP10MO.

4.4.4. UV-VIS

Espectrofotômetros são instrumentos capazes de registrar dados de absorvância ou transmitância, em função do comprimento de onda. Este registro é chamado de espectro de absorção ou de transmissão. A transmitância (T) é a fração da radiação incidente que é transmitida pelo meio. Uma medida espectrofotométrica compreende 3 etapas: uma medida ou ajuste de 0% T, uma medida de 100% T e uma medida de T com a amostra no caminho da radiação⁸¹.

A medida de T avalia a transparência dos nanocompósitos, que é importante para entender a dispersão da carga na matriz polimérica. Essa medida é realizada, geralmente, na região ultravioleta do espectro, que é considerada na faixa de 200 a 400 nm, e na região do visível, entre 400 a 800 nm.

A Figura 58 apresenta os espectros UV-Vis do TPSOP e dos nanocompósitos TPSOP/MMT.

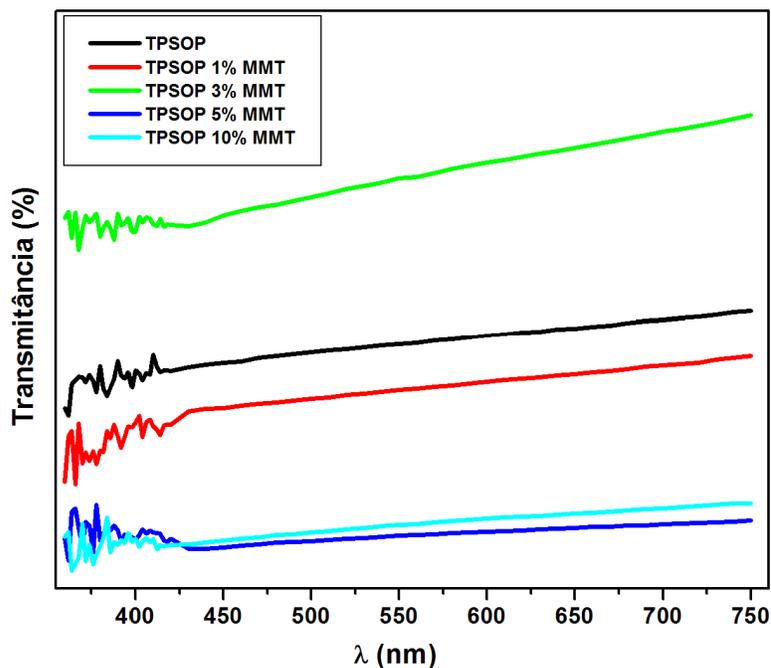


Figura 58. Espectros UV-Vis do TPSOP e dos materiais com TPSOP e MMT.

Materiais com partículas menores do que o comprimento de onda da luz incidente são transparentes, enquanto que a presença de partículas maiores, ou agregadas, torna o material opaco. De acordo com a literatura, a transparência dos nanocompósitos aumenta com o aumento da delaminação^{110,111}.

Pode-se inferir da Figura 58, que o material com 3% da argila MMT é o que possui melhor interação entre os seus componentes, com a argila bem dispersa na matriz polimérica, formando um nanocompósito com maior teor de delaminação, já que apenas esse material apresenta percentual de transmitância maior do que o TPSOP puro.

Era esperado que TPSOP1M também apresentasse alto percentual de transmitância, uma vez que seu difratograma de DRX mostrou comportamento compatível ao de um nanocompósito delaminado, mas isso não ocorreu. Uma explicação provável é que a adição de 1% de carga não é suficiente para fornecer uma ótima interação polímero-argila. Dessa forma, os dados obtidos por espectroscopia UV-Vis indicam que, dentre os materiais que tiveram a adição de argila MMT como carga, o TPSOP3M foi que apresentou melhor dispersão das camadas de argila na matriz polimérica, com domínios de fase menores do que o comprimento de onda da luz visível.

A Figura 59 apresenta os espectros UV-Vis do TPSOP e dos nanocompósitos TPSOP/MMT-O.

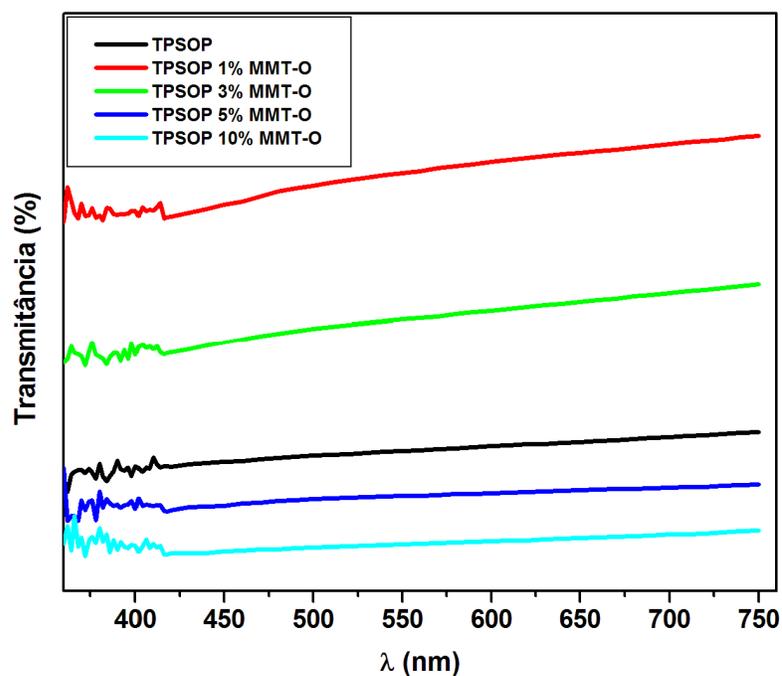


Figura 59. Espectros UV-Vis do TPSOP e dos materiais com TPSOP e MMT-O.

Os espectros UV-VIS dos nanocompósitos TPSOP/MMT-O mostraram que a inserção de 1 e 3% de MMT-O no TPSOP provocou um aumento na quantidade de radiação transmitida, comparada à do TPSOP, sendo os melhores resultados encontrados para a adição de 1% de MMT-O. Isto pode ser consequência de uma maior dispersão da argila modificada no TPSOP, para estas concentrações, promovendo maior delaminação das camadas de argila, nestes nanocompósitos. Esses dados mais uma vez confirmam a melhor interação da argila modificada com o TPSOP, em relação à MMT, já que a adição de apenas 1% de MMT-O foi suficiente para aumentar a transparência do polímero.

Embora os silicatos tenham tamanho da ordem de microns em sua lateral, eles têm apenas 1 nm de espessura. Assim, quando camadas individuais são dispersas na matriz polimérica, o nanocompósito resultante é opticamente claro na luz visível^{2,4}.

Para os materiais com argila modificada, menores teores de carga geraram materiais mais transparentes, enquanto que um incremento da carga adicionada provocou diminuição no percentual de transmitância. Os materiais com mais de 5% de argila, tanto MMT quanto MMT-O, apresentaram baixa transparência. Isso ocorreu devido, possivelmente, ao aumento da quantidade de argila na matriz polimérica, que tende a provocar uma aglomeração das suas partículas. Como a transparência de filmes híbridos se deve ao grau de dispersão das partículas de argila na matriz polimérica, a aglomeração das partículas pode levar à formação de materiais opacos⁴.

Esses resultados mostram, quantitativamente, o que foi apresentado nas imagens digitais do item anterior, explicando melhor porque os nanocompósitos com menor percentual de carga são mais translúcidos do que os materiais com teor de argila de 5 e 10%.

4.4.5. IV

Em teoria, pode ocorrer, nos nanocompósitos, a formação de ligações hidrogênio entre os grupos hidroxila reativos das moléculas de MMT e os grupos hidroxila do amido. A análise dos espectros IV dos materiais permite identificar essas interações¹⁰⁶. A Figura 60 mostra os espectros no IV obtidos para os materiais com TPSOP e MMT.

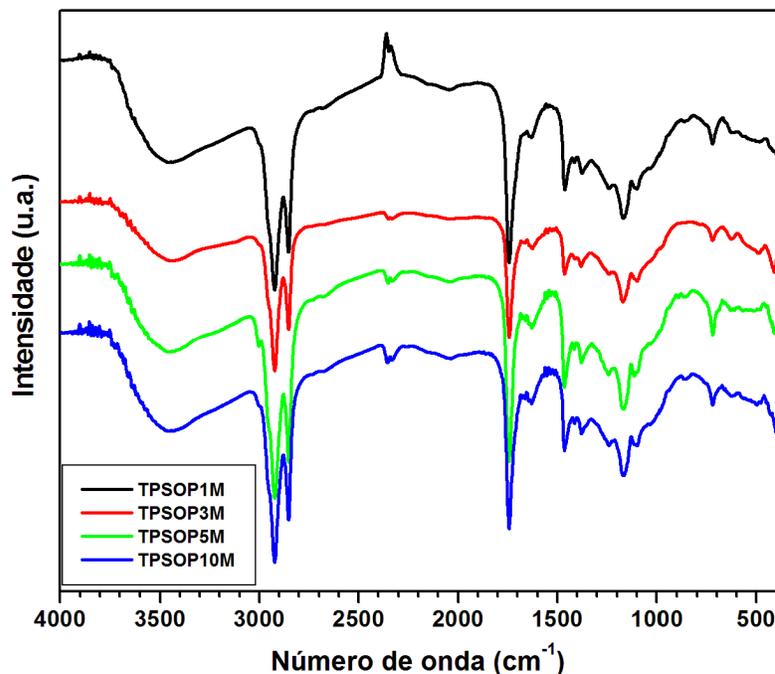


Figura 60. Espectros na região do IV dos materiais TPSOP com MMT.

A Figura 47 (página 108) mostrou que as bandas referentes ao estiramento dos grupos –OH livres aparecem em $\sim 3625\text{ cm}^{-1}$, e as bandas relacionadas às hidroxilas não reativas aparecem em $\sim 3440\text{ cm}^{-1}$. Entretanto, é possível notar que nos espectros dos nanocompósitos há apenas uma banda relacionada ao estiramento dos grupos –OH, cujos valores estão deslocados em relação à MMT e ao TPSOP (Tabela 25).

Tabela 25. Números de onda (cm^{-1}) das bandas referentes ao estiramento –OH, do TPSOP, MMT e seus respectivos nanocompósitos.

Amostra	Número de onda (cm^{-1})
MMT	3625 / 3440
TPSOP1M	3430
TPSOP3M	3434
TPSOP5M	3450
TPSOP10M	3450
TPSOP	3454

Esses valores indicam que, na preparação dos nanocompósitos com TPSOP e MMT, os efeitos mecânicos e térmicos do processamento podem ter destruído algumas ligações hidrogênio amido-amido e/ou amido-plastificante. Dessa forma, pode ter ocorrido a formação de novas ligações hidrogênio, mais fortes, entre os grupos –OH reativos da MMT e os grupos –OH do amido¹⁰⁶, pois quanto menor a frequência da nova banda no espectro IV, mais forte a nova interação em relação à primeira¹¹².

A Figura 61 apresenta os espectros no IV obtidos para os materiais com TPSOP e MMT-O.

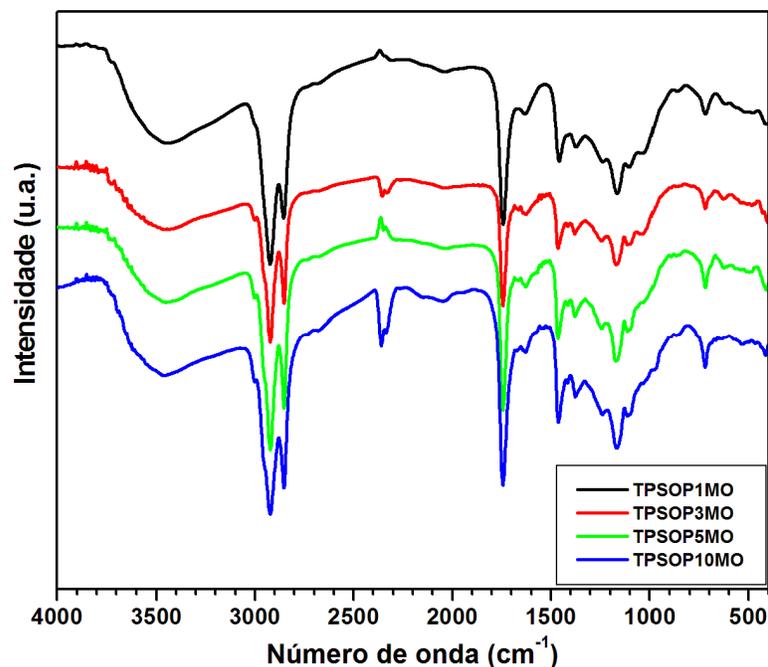


Figura 61. Espectros na região do IV dos materiais TPSOP com MMT-O.

A Tabela 26 mostra as frequências das bandas relacionadas ao estiramento dos grupos hidroxila desses nanocompósitos.

Tabela 26. Números de onda (cm^{-1}) das bandas referentes ao estiramento –OH, do TPSOP, MMT-O e seus respectivos nanocompósitos.

Amostra	Número de onda (cm^{-1})
MMT-O	3626 / 3440
TPSOP1M	3437
TPSOP3M	3450
TPSOP5M	3455
TPSOP10M	3455
TPSOP	3454

Deslocamentos das bandas associadas aos grupos –OH sugerem um aumento no número de modos de vibração, que podem ser atribuídos a presença de novas ligações hidrogênio^{94,98}. De modo geral, os materiais com MMT-O apresentaram valores de frequência, para a banda referente ao estiramento –OH, maiores do que os materiais com MMT. Isso ocorreu, provavelmente, porque a MMT-O é menos hidrofílica do que a MMT, possuindo, assim, menos grupos suscetíveis de formar ligações hidrogênio com o TPSOP.

Nas outras regiões do espectro, não foi notado nenhum deslocamento significativo. Foi possível perceber, porém, que os nanocompósitos com 5 e 10% de MMT-O apresentam bandas mais intensas na região abaixo de 800 cm^{-1} . Como essas bandas são relacionadas às vibrações dos anéis de glicose, pode-se inferir que esses anéis são afetados pela presença de argila⁶¹.

4.4.6. ABSORÇÃO DE ÁGUA

Materiais a base de amido são altamente sensíveis à umidade, o que dificulta sua aplicação como material de embalagem. A incorporação de

cargas com dimensões nanométricas, como a MMT, tem sido estudada como forma de minimizar esse inconveniente^{4,5,63}.

Comparados aos compósitos convencionais, os nanocompósitos podem apresentar melhorias significativas em suas propriedades, mesmo com baixos teores de carga (< 5%)^{2,64}. A Figura 62 apresenta o comportamento dos nanocompósitos TPSOP/MMT, após serem submetidos a um ambiente de umidade controlada.

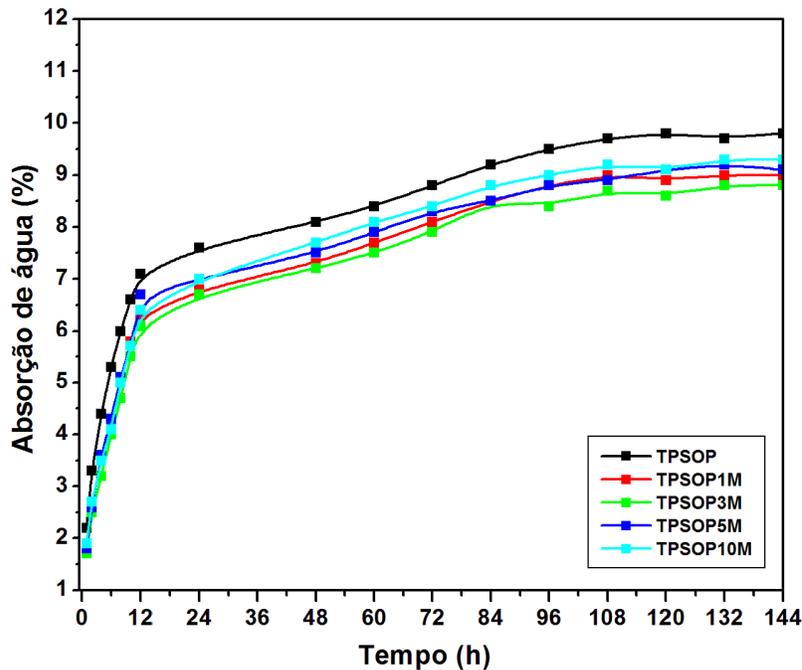


Figura 62. Curvas de absorção de água em função do tempo para o TPSOP e para os nanocompósitos com 1, 3, 5 e 10% de MMT.

Analisando a Figura 62, pode-se perceber que todos os materiais absorvem menos água do que o TPSOP puro, sendo o TPSOP3M o nanocompósito que absorveu menor quantidade de água no equilíbrio.

A cinética de absorção de água é semelhante, principalmente nas 12 primeiras horas, para todos os materiais. De forma semelhante ao TPSOP, a velocidade de absorção de água foi alta no início, tendendo a um patamar após 96 h de condicionamento.

A Figura 63 apresenta as curvas de absorção de água para os nanocompósitos TPSOP/MMT-O.

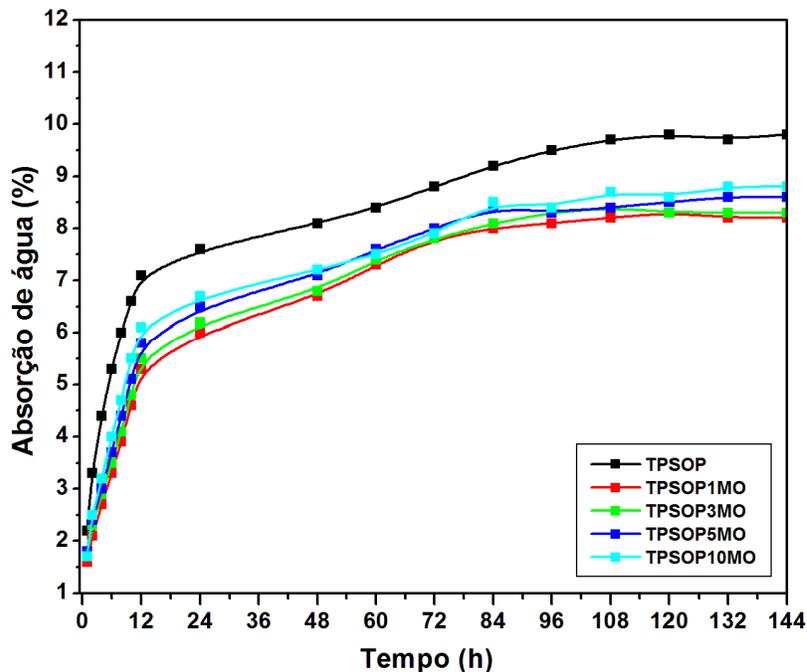


Figura 63. Curvas de absorção de água em função do tempo para o TPSOP e para os nanocompósitos com 1, 3, 5 e 10% de MMT-O.

Os materiais com MMT-O absorveram uma quantidade um pouco menor de água do que os materiais com MMT. Em relação ao TPSOP puro, os materiais com MMT-O apresentaram uma redução de aproximadamente 15% na absorção de água, no equilíbrio. Essa diminuição pode ser atribuída, entre outros fatores, ao caráter menos hidrofílico da MMT-O, em relação à MMT. A melhor interação entre o TPSOP e a MMT-O, evidenciada por DRX e MEV, pode resultar em maior interação amido-argila, tornando as hidroxilas menos disponíveis para absorção de umidade.

A menor absorção de umidade depende tanto do caráter hidrofílico do material, quanto da sua morfologia (grau de cristalinidade, tamanho dos cristais, volume livre, etc.)²¹. Além disso, a argila pode produzir um “caminho tortuoso” na matriz polimérica, diminuindo o espaço livre para a absorção de água (Figura 64).

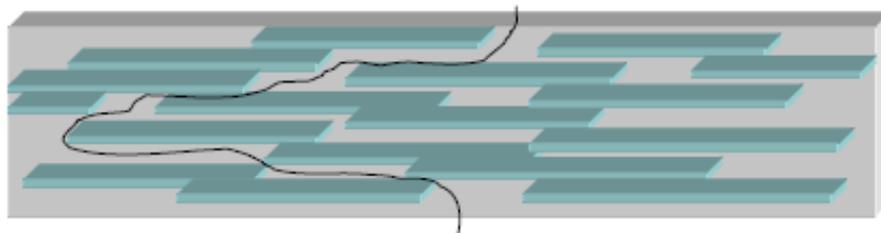


Figura 64. Barreira à permeação imposta pela modificação da matriz polimérica com nanocarga¹⁰⁷.

De acordo com a literatura, é esperado que um nanocompósito de estrutura delaminada apresente barreiras que dificultam a difusão do penetrante, no caso a água, através da matriz polimérica. Assim, é esperada uma diminuição na permeabilidade com a adição de nanocargas, já que haverá um caminho mais longo a ser percorrido pelas moléculas de água^{4,21,70,107,113}.

Apesar da evidente diminuição na absorção de água, os materiais permanecem bastante sensíveis à umidade, o que pode limitar as suas aplicações.

Os resultados encontrados na literatura, para absorção de água de nanocompósitos de TPS e argila, são bastante ambíguos. Alguns autores encontram significativa redução na quantidade de água absorvida pelos nanocompósitos^{21,62}, enquanto que, para outros autores, a adição de argila não afeta, ou até aumenta, a absorção de água pela matriz polimérica^{113,114}.

Pode ser visto na Tabela 27 que, assim como o TPSOP, os nanocompósitos também apresentaram comportamento de difusão seguindo o modelo de Fick, com expoente de difusão (n) menor ou igual a 0,5.

Tabela 27. Valores do expoente de difusão para os nanocompósitos de TPSOP com MMT ou MMT-O (53% de umidade relativa).

Amostra	n	R ²	Amostra	n	R ²
TPSOP1M	0,4912	0,9941	TPSOP1MO	0,4911	0,9921
TPSOP3M	0,5009	0,9928	TPSOP3MO	0,4769	0,9934
TPSOP5M	0,4999	0,9988	TPSOP5MO	0,4865	0,9953
TPSOP10M	0,4720	0,9944	TPSOP10MO	0,5012	0,9966

As Figuras 65 e 66 apresentam as curvas de sorção $(M_t - M_0)/M_{eq}$ em função de $t^{1/2}/L$ para os materiais com MMT e MMT-O, respectivamente.

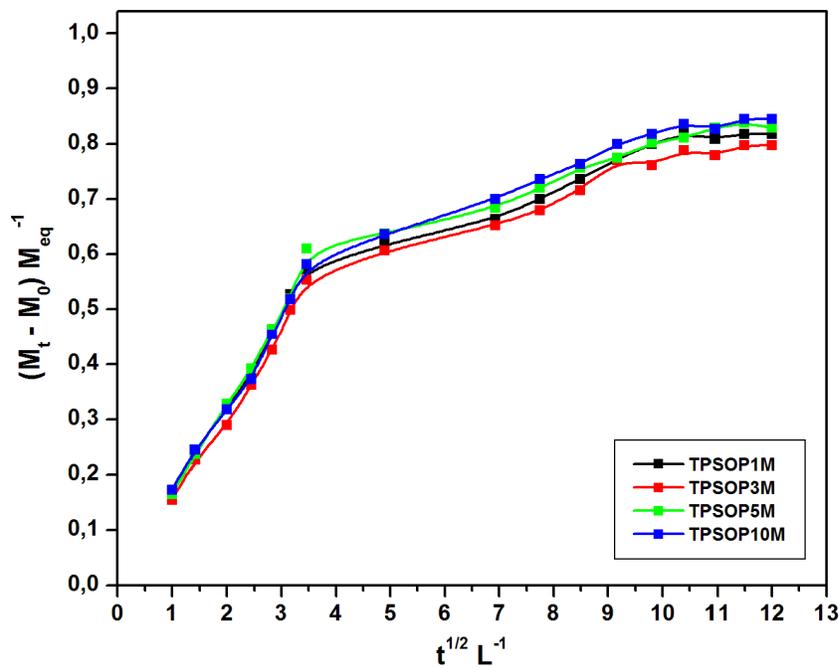


Figura 65. Curvas de cinética de sorção para os nanocompósitos TPSOP/MMT.

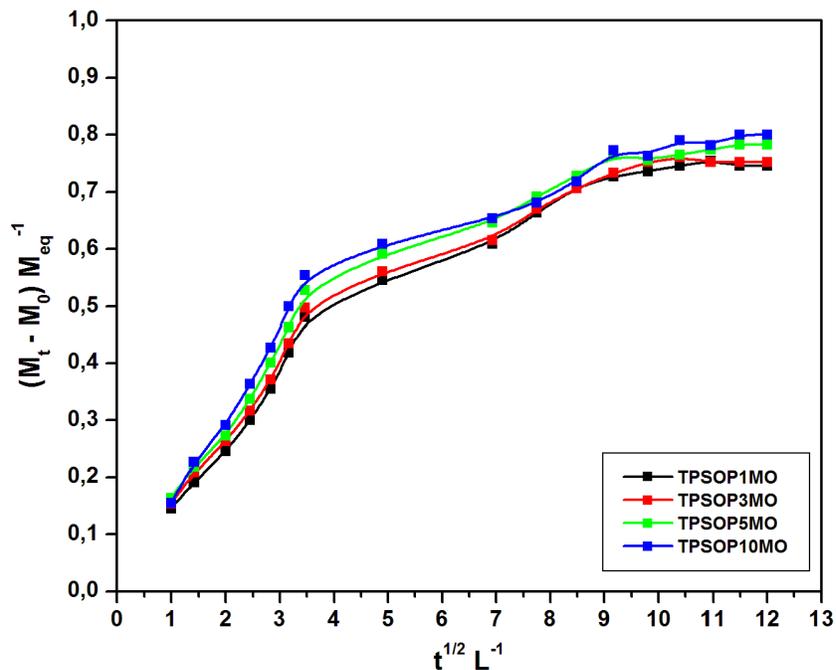


Figura 66. Curvas de cinética de sorção para os nanocompósitos TPSOP/MMT-O.

O coeficiente de difusão da água (D) foi calculado a partir das curvas mostradas nas Figuras acima. Na difusão de Fick, o valor de D é obtido a partir do coeficiente angular (a) da reta do primeiro estágio dessas curvas. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 28.

Tabela 28. Valores de D para os nanocompósitos (53% de umidade relativa).

Amostra	a	D ($\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$)	Amostra	a	D ($\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$)
TPSOP1M	0,1633	$5,24 \cdot 10^{-7}$	TPSOP1MO	0,1246	$3,05 \cdot 10^{-7}$
TPSOP3M	0,1591	$4,97 \cdot 10^{-7}$	TPSOP3MO	0,1323	$3,44 \cdot 10^{-7}$
TPSOP5M	0,1659	$5,40 \cdot 10^{-7}$	TPSOP5MO	0,1403	$3,86 \cdot 10^{-7}$
TPSOP10M	0,1668	$5,46 \cdot 10^{-7}$	TPSOP10MO	0,1513	$4,49 \cdot 10^{-7}$

É possível perceber que a adição de argila, principalmente de MMT-O, interfere na taxa de absorção de água dos nanocompósitos, diminuindo o seu coeficiente de difusão em relação ao do TPSOP ($5,98 \cdot 10^{-7} \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$). Essa

redução era esperada, já que a adição de argila diminui o volume livre do material.

4.4.7. TG/DTG

A Figura 67 mostra as curvas TG e DTG obtidas para os materiais TPSOP com diferentes proporções de MMT.

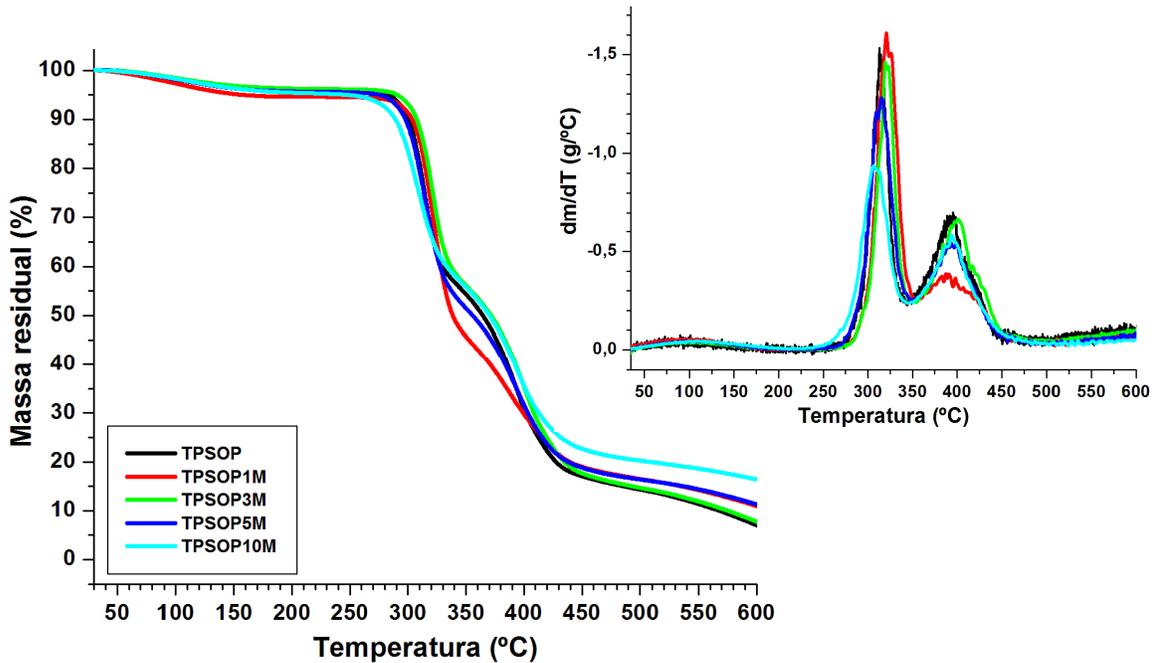


Figura 67. Curvas TG e DTG para os materiais TPSOP com MMT.

A análise das curvas TG mostrou que a adição de MMT não provocou mudanças na primeira etapa de degradação, relacionada à saída de água. É possível perceber que a temperatura de estabilidade térmica é levemente superior, na 2ª etapa de degradação, referente ao amido, para os materiais com até 3% de argila MMT. Os materiais TPSOP com 5 e 10% de MMT

apresentaram estabilidade térmica inferior à do TPSOP puro. Além disso, os nanocompósitos apresentaram um pequeno deslocamento para temperaturas maiores, em relação ao TPSOP puro, na 3ª etapa de decomposição, relacionada ao óleo vegetal.

A Tabela 29 mostra os valores das T_d , das segunda e terceira etapas de degradação térmica, para os TPSOP com MMT.

Tabela 29. Valores das T_d para os TPSOP com MMT.

	T_{d2} (°C)	T_{d3} (°C)
TPSOP	319	400
TPSOP1M	323	404
TPSOP3M	322	406
TPSOP5M	316	401
TPSOP10M	306	401

Baseado no fato que espécies inorgânicas são bastante estáveis termicamente, é esperado o aumento da estabilidade térmica de materiais orgânicos com a introdução de componentes inorgânicos^{6,99}. De acordo com vários autores^{4,6,7,62,64}, a adição de MMT provoca o aumento da estabilidade térmica do TPS. Porém, é necessário que haja, também, uma boa dispersão da MMT na matriz polimérica^{4,61}. As interações entre o polímero e a superfície das camadas da argila são apontadas como o fator de maior influência na estabilidade térmica dos nanocompósitos TPS/MMT¹¹⁵.

O nanocompósito TPSOP3M foi o material que apresentou o maior aumento na estabilidade térmica. Esse material também apresentou maior transparência (maior percentual de transmitância) e menor absorção de água, indicando ser, entre os materiais com TPSOP e argila MMT, o que apresenta melhor interação polímero-argila.

A Figura 68 apresenta as curvas TG/DTG obtidas para o TPSOP com diferentes proporções de MMT-O.

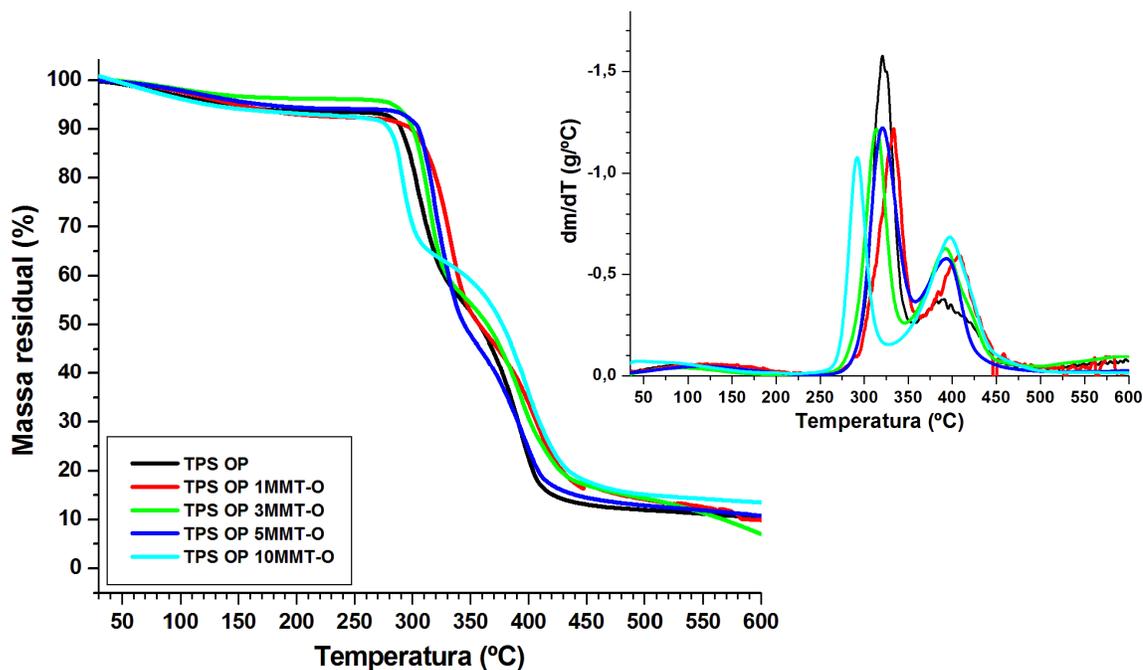


Figura 68. Curvas TG e DTG para os materiais TPSOP com MMT-O.

A Tabela 30 apresenta os valores das T_d , das segunda e terceira etapas de degradação térmica, para os TPSOP com MMT-O.

Tabela 30. Valores das T_d térmica para os TPSOP com MMT-O.

	T_{d2} (°C)	T_{d3} (°C)
TPSOP	319	400
TPSOP1MO	334	408
TPSOP3MO	320	394
TPSOP5MO	316	395
TPSOP10MO	289	393

O material TPSOP com 1% de MMT-O apresentou um aumento de aproximadamente 15 °C em sua estabilidade térmica, em relação ao TPSOP puro. Esses dados estão de acordo com a literatura, pois quanto maior o

grau de delaminação encontrado, mais acentuado o aumento na resistência térmica. Aumentos máximos na estabilidade térmica têm sido observados nos nanocompósitos com menor teor de carga (1–2%), onde uma delaminação mais homogênea e uma dispersão aleatória das nanopartículas podem ser alcançadas¹¹⁵.

Os materiais TPSOP com 3 e 5% de MMT-O apresentaram comportamento semelhante ao do TPSOP sem argila. Já o TPSOP10MO teve uma forte redução de sua estabilidade térmica.

Este comportamento ocorreu, provavelmente, porque a baixas concentrações de carga, tanto MMT quanto MMT-O, a delaminação das camadas de argila é o mecanismo predominante, gerando aumento na estabilidade térmica dos nanocompósitos. Entretanto, pode haver uma limitação geométrica quando a quantidade de argila é maior do que um valor crítico, pois o excesso de carga diminui o espaço disponível na matriz do polímero. Assim, a estabilidade térmica diminui^{2,63}.

Além disso, todos os materiais com MMT-O apresentaram maior perda de massa na terceira etapa de degradação, o que pode ser evidenciado pela maior altura do pico nas curvas DTG. Esses resultados sugerem que a argila pode ter “protegido” o amido, fazendo que parte dele se degradasse a temperaturas mais altas. Dessa forma, a argila pode ter agido como barreira ao transporte dos produtos voláteis gerados durante a decomposição⁴.

4.4.8. CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA

A análise cinética de uma reação de decomposição térmica permite a determinação dos estágios intermediários do processo de decomposição, e não apenas os estágios inicial e final. Os estudos cinéticos de polímeros são baseados na equação 12:

$$d\alpha / dt = k(T)f(\alpha) \quad \text{Eq. (12)}$$

Onde:

α é a fração da conversão química, dada pela quantidade de material reagido dividida pela quantidade total;

$d\alpha/dt$ é a taxa de conversão;

$k(T)$ é a constante da taxa de conversão para a temperatura T;

$f(\alpha)$ é a função que descreve a influência da conversão, que é dependente do mecanismo de reação⁸². A relação da equação cinética (Equação 12) com a temperatura é expressa na constante de reação $k(T)$, pela equação de Arrhenius (Equação 13):

$$k(T) = A \exp(-E_a / RT) \quad \text{Eq. (13)}$$

ou

$$\ln[k(T)] = \ln(A) - E_a / RT \quad \text{Eq. (14)}$$

Onde:

E_a é a energia de ativação (J mol⁻¹);

R é a constante dos gases (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹);

T é a temperatura absoluta (K);

A é o fator de frequência, ou constante da taxa de reação⁸².

As constantes E_a e A são conhecidas como os parâmetros de Arrhenius da reação, e podem ser determinados experimentalmente. Quando for feito um gráfico de $\ln(k)$ versus $1/T$ e forem obtidas linhas retas, isso significa que as reações apresentaram comportamento de Arrhenius. Esse gráfico poderá ser então usado para determinar os parâmetros de Arrhenius¹¹⁶.

O método não-isotérmico de Ozawa¹¹⁷ foi utilizado para o estudo cinético da decomposição térmica dos nanocompósitos. Esse método se baseia na análise de múltiplas curvas, obtidas sob diferentes taxas de aquecimento. O logaritmo da razão de aquecimento ($\log \beta$) é plotado em função do inverso da temperatura¹¹⁷. A Figura 69, 70 e 71 mostram, respectivamente, as curvas TG, obtidas nas razões de aquecimento de 5, 10, 20 e 30 °C min⁻¹, os gráficos da correlação entre “ $\log \beta$ ” e “ $1/T$ ”, e o mecanismo de reação para o TPSOP.

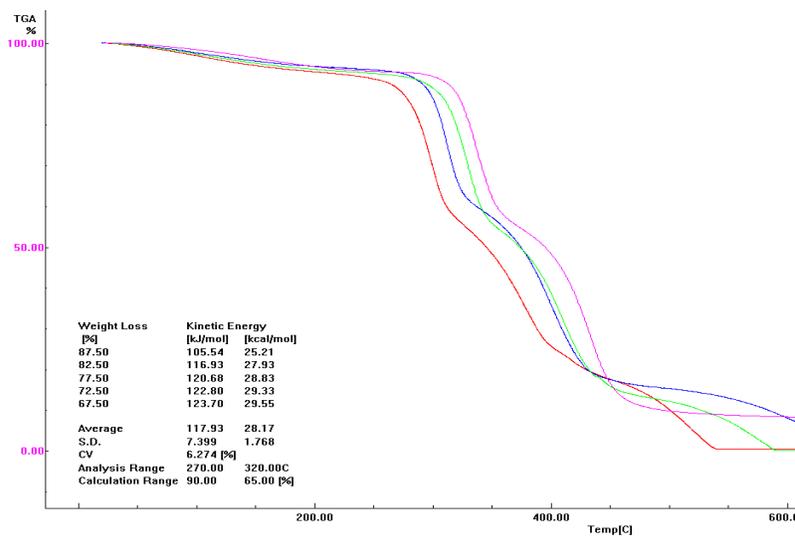


Figura 69. Curvas TG nas diferentes taxas de aquecimento para o TPSOP.

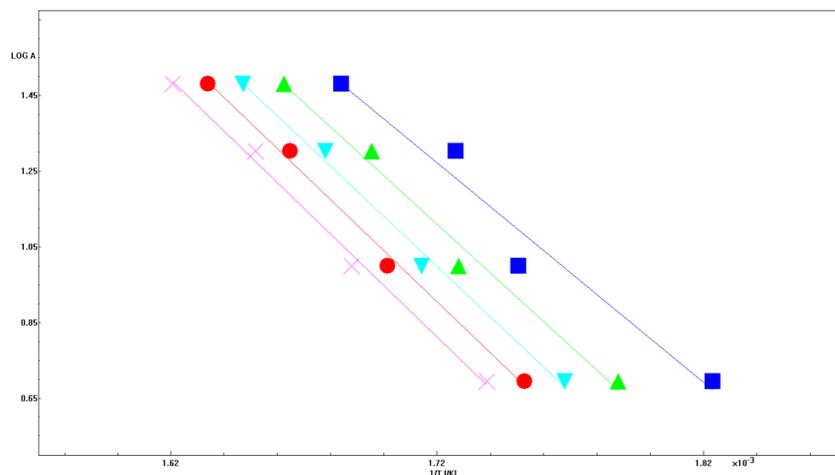


Figura 70. Gráfico $\log \beta$ versus $1/T$ para o TPSOP.

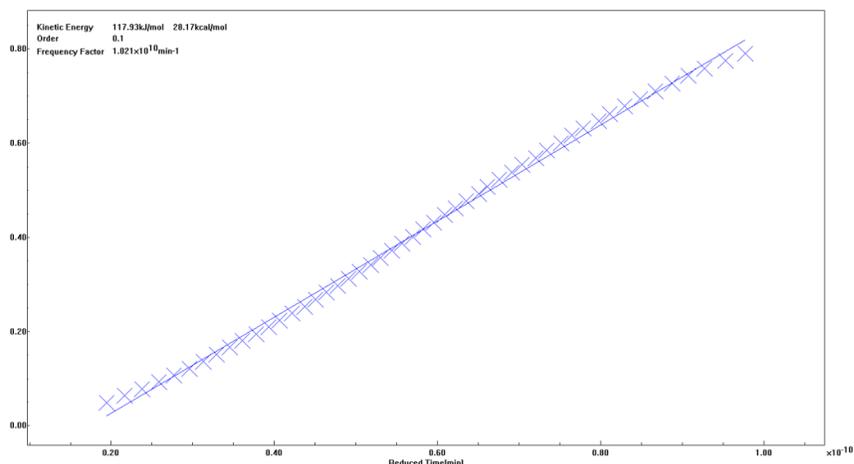


Figura 71. Mecanismo da reação de degradação para o TPSOP.

Para um mesmo material, quanto maior a taxa de aquecimento, maior a temperatura de degradação. Isso ocorre porque, em taxas de aquecimento mais altas, o material precisará de menos tempo para atingir uma dada temperatura⁸².

Foi encontrado que a ordem de reação para a decomposição térmica do TPSOP é igual a 0,1. A degradação possui E_a média de $117,93 \text{ kJ mol}^{-1}$ (ou $28,17 \text{ kcal mol}^{-1}$) e A igual a $1,021 \cdot 10^{10} \text{ min}^{-1}$.

Reações com E_a muito baixa, em torno de 10 KJ mol^{-1} , possuem velocidade ligeiramente dependente da temperatura. Reações com gráficos de Arrhenius bastante inclinados e energia de ativação elevada (superior a 60 KJ mol^{-1}), têm velocidade fortemente dependente da temperatura¹¹⁶.

A segunda etapa de degradação térmica, referente ao amido, foi escolhida como faixa de estudo para a análise cinética nesse trabalho. Afim de que os dados obtidos pudessem ser comparados, foi selecionada, para todas as curvas TG, a região entre 270 e $320 \text{ }^\circ\text{C}$, e entre 65 e 90% de perda de massa.

As Figuras 72 a 75 mostram as curvas TG, obtidas nas razões de aquecimento de 5 , 10 , 20 e $30 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, e os respectivos gráficos da correlação entre “ $\log \beta$ ” e “ $1/T$ ”, para os nanocompósitos com MMT.

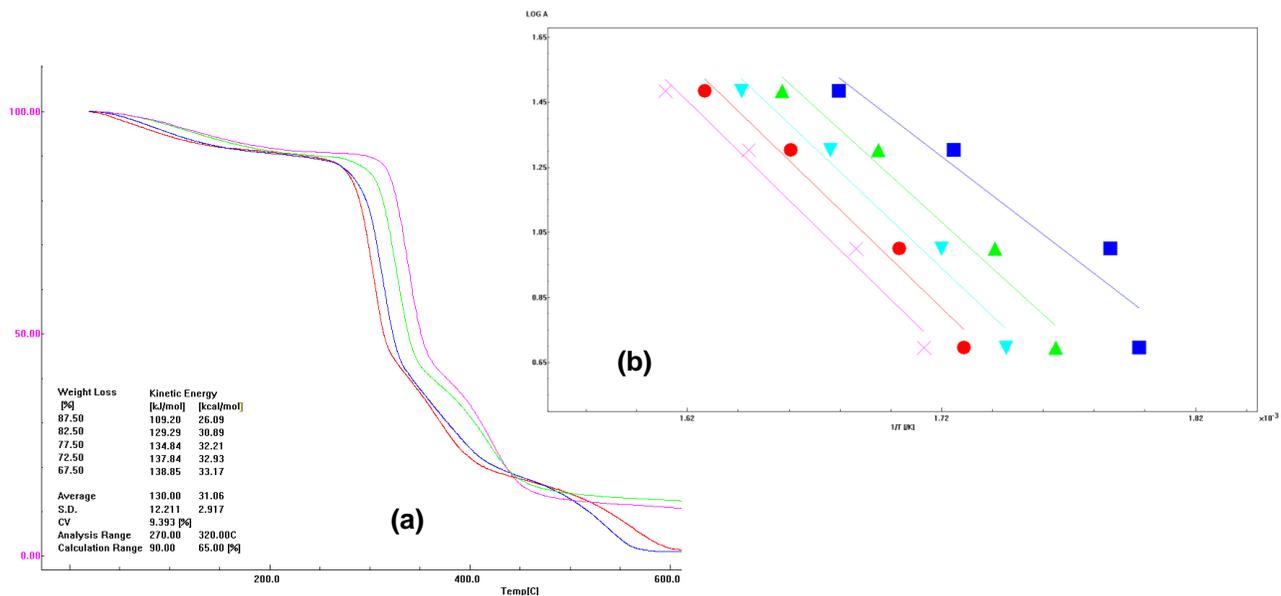


Figura 72. (a) Curvas TG nas diferentes taxas de aquecimento e (b) gráfico $\log \beta$ versus $1/T$ para o TPSOP com 1% MMT.

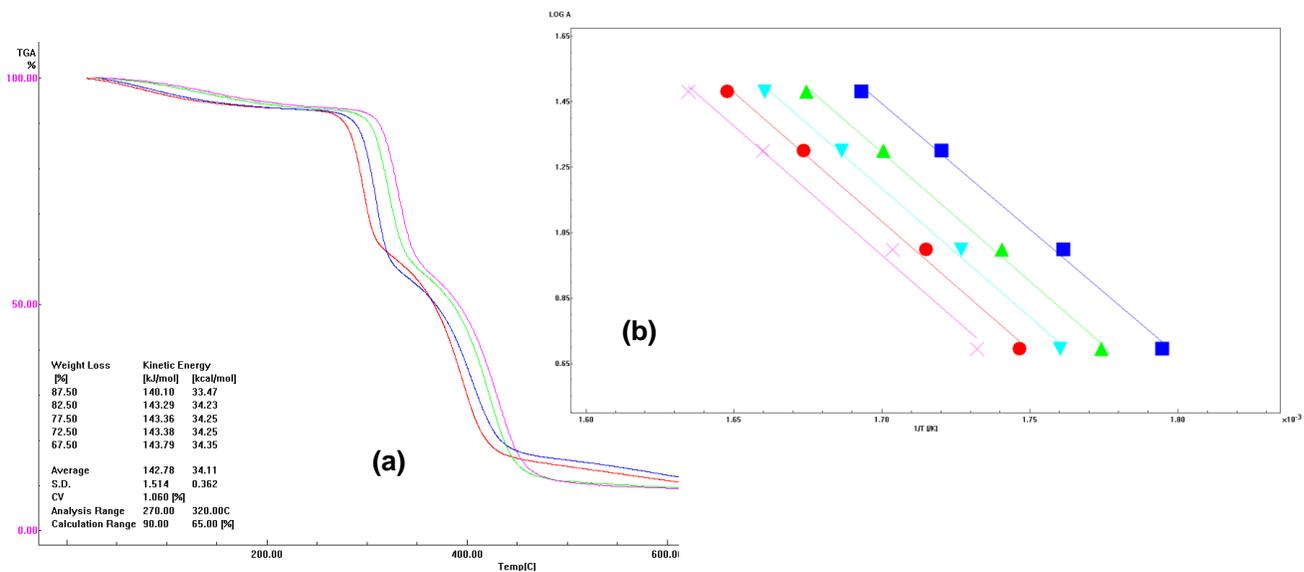


Figura 73. (a) Curvas TG nas diferentes taxas de aquecimento e (b) gráfico $\log \beta$ versus $1/T$ para o TPSOP com 3% MMT.

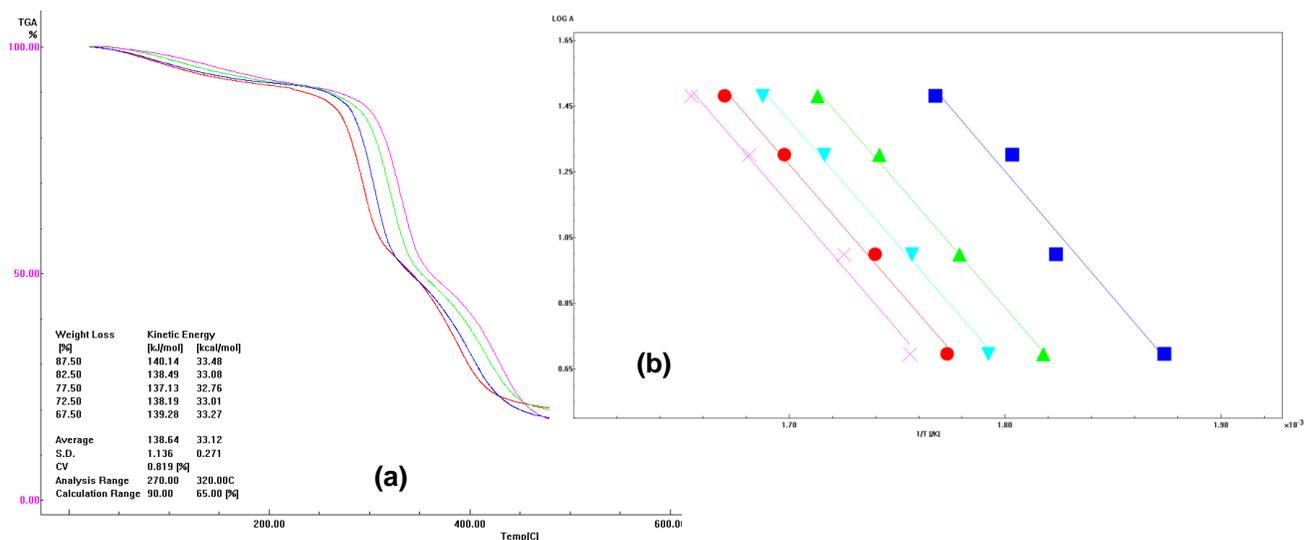


Figura 74. (a) Curvas TG nas diferentes taxas de aquecimento e (b) gráfico $\log \beta$ versus $1/T$ para o TPSOP com 5% MMT.

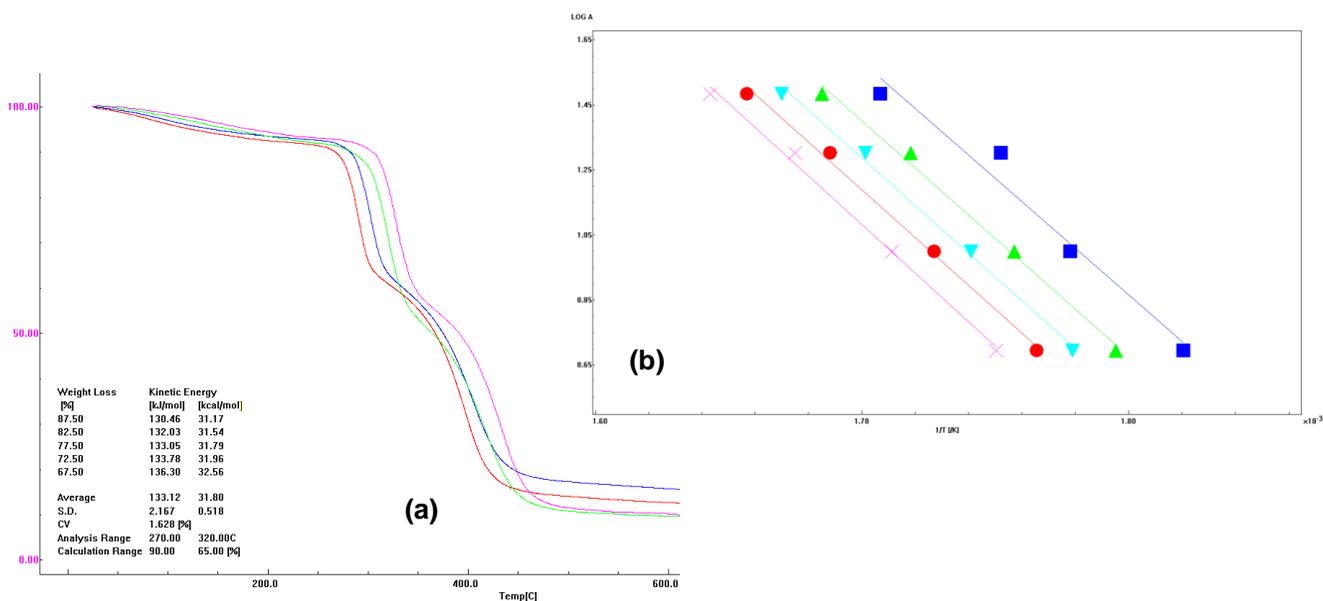


Figura 75. (a) Curvas TG nas diferentes taxas de aquecimento e (b) gráfico $\log \beta$ versus $1/T$ para o TPSOP com 10% MMT.

A partir do gráfico $\log \beta$ versus $1/T$ foi calculada a energia de ativação, da segunda etapa de degradação, para o TPSOP e para os nanocompósitos com MMT. Os valores encontrados estão mostrados na Tabela 31.

Tabela 31. Valores dos parâmetros cinéticos para o TPSOP e para os TPSOP com MMT, determinados pelo método não-isotérmico de Ozawa.

	E_a (kJ mol ⁻¹)	E_a (kcal mol ⁻¹)	A (min ⁻¹)	n
TPSOP	117,93	28,17	1,021 10 ¹⁰	0,1
TPSOP1M	130,00	31,06	1,376 10 ¹¹	0,3
TPSOP3M	142,78	34,11	3,442 10 ¹²	0,5
TPSOP5M	138,64	33,12	8,461 10 ¹¹	0,3
TPSOP10M	133,12	31,80	4,793 10 ¹¹	0,4

É possível observar que, independentemente do teor de argila adicionado, houve aumento do valor da E_a , em relação ao TPSOP puro. Isso ocorreu, possivelmente, porque a argila adicionada interagiu com o amido, dificultando a sua degradação na mesma faixa de temperatura do TPSOP puro. Os valores encontrados para a E_a indicam que a velocidade da reação de decomposição térmica, tanto para o TPSOP quanto para os nanocompósitos, é fortemente dependente da temperatura. Além disso, pode-se inferir que, dentre os materiais com MMT, o TPSOP3M foi o que apresentou a maior estabilidade térmica na segunda etapa de degradação, já que quanto maior a E_a , maior a estabilidade térmica¹¹⁶. Os valores apresentados na Tabela 31 mostraram que a ordem de reação obtida para a decomposição dos materiais variou entre 0 e 0,5.

Nas Figuras 76 a 79 são apresentadas as curvas TG e os seus respectivos gráficos da correlação entre “ $\log \beta$ ” e “ $1/T$ ”, para os nanocompósitos com MMT-O.

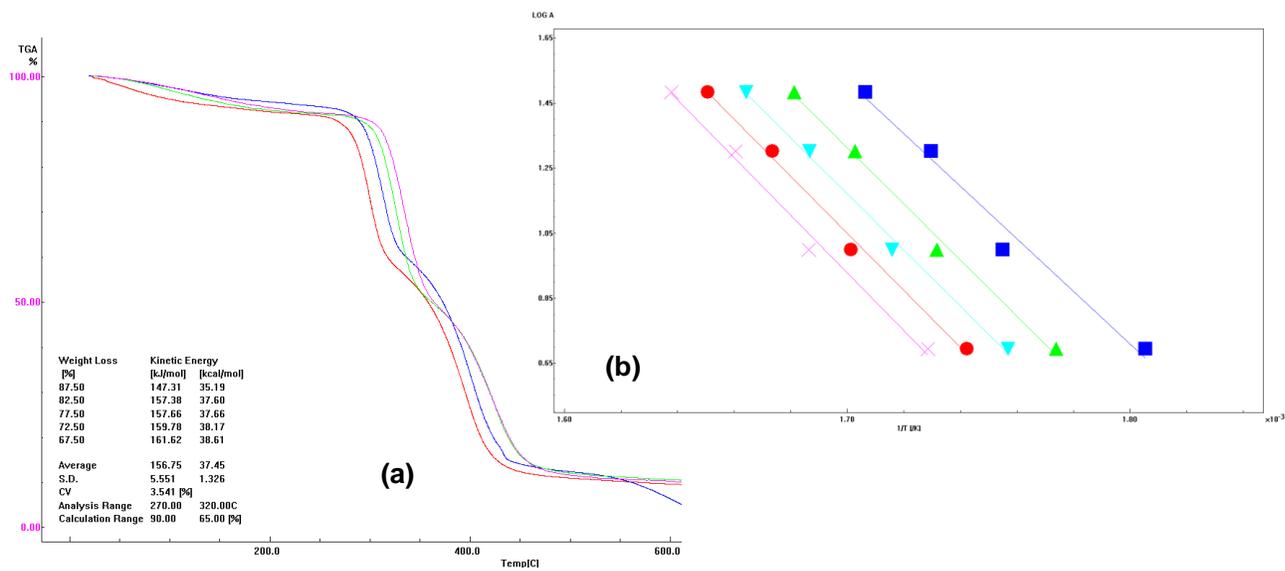


Figura 76. (a) Curvas TG nas diferentes taxas de aquecimento e (b) gráfico $\log \beta$ versus $1/T$ para o TPSOP com 1% MMT-O.

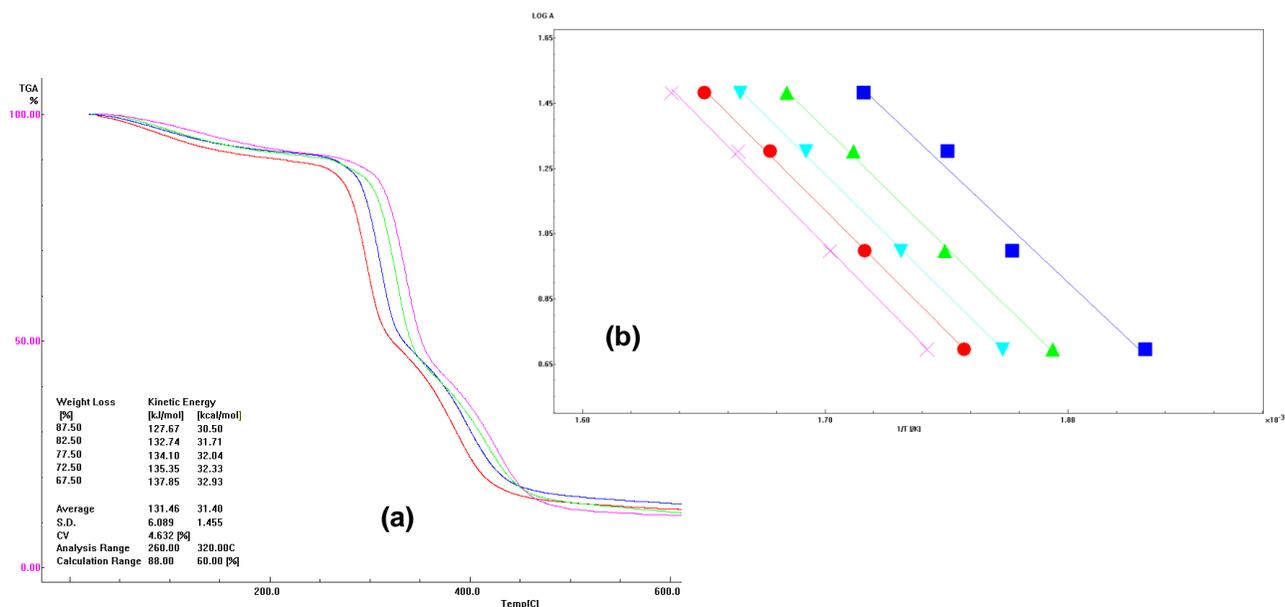


Figura 77. (a) Curvas TG nas diferentes taxas de aquecimento e (b) gráfico $\log \beta$ versus $1/T$ para o TPSOP com 3% MMT-O.

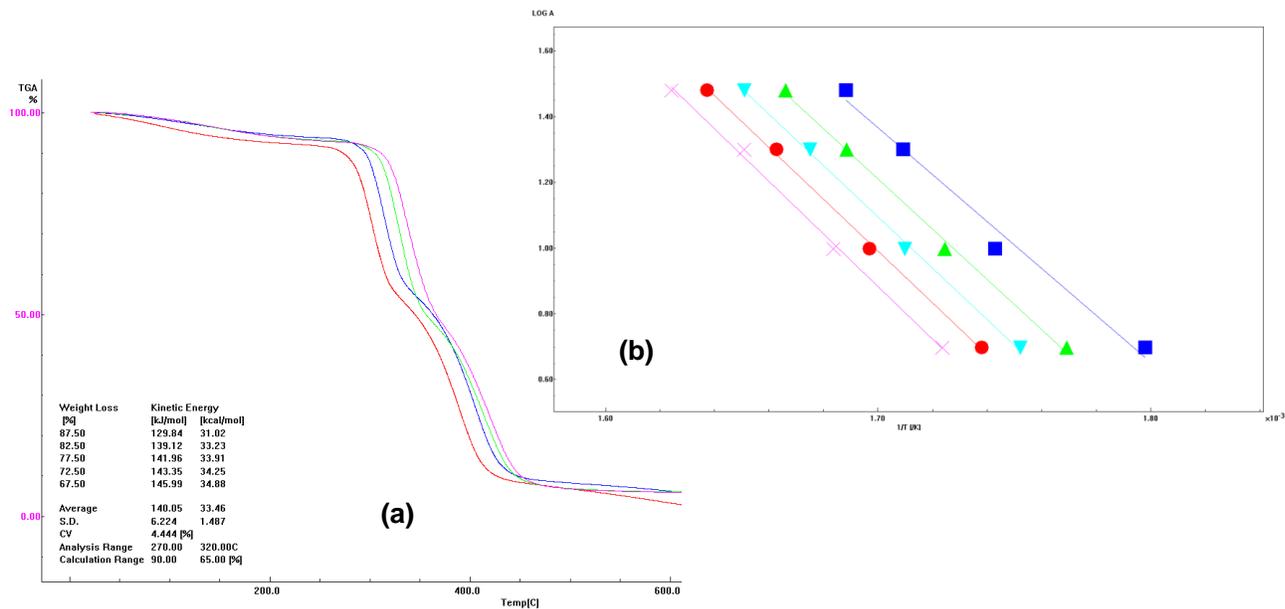


Figura 78. (a) Curvas TG nas diferentes taxas de aquecimento e (b) gráfico $\log \beta$ versus $1/T$ para o TPSOP com 5% MMT-O.

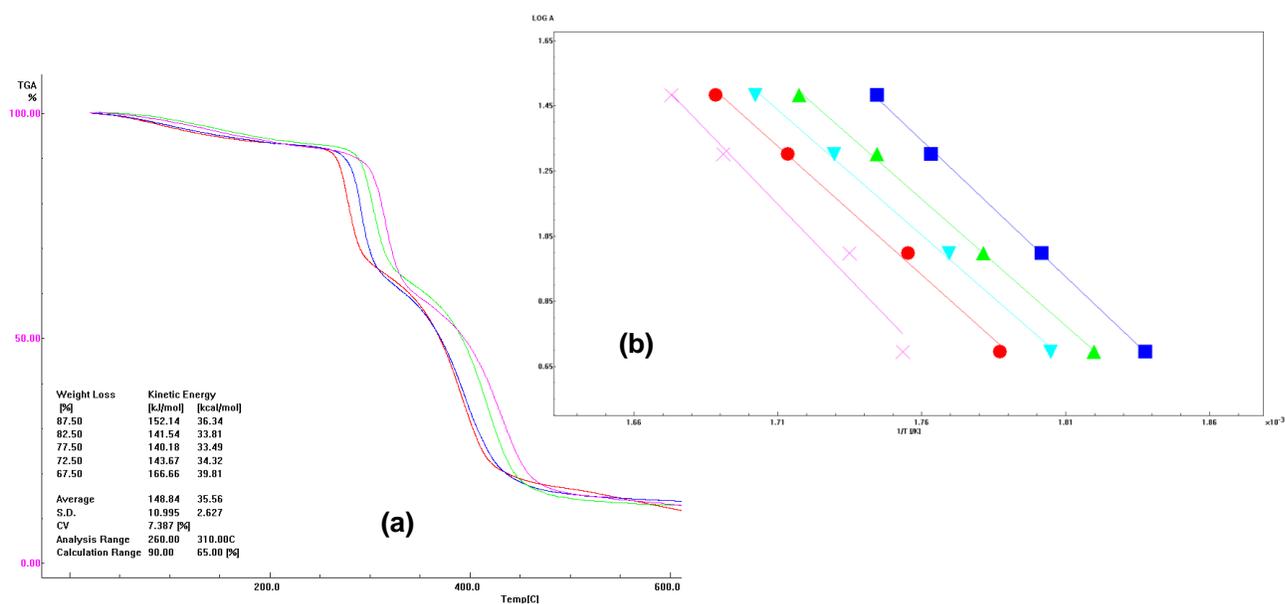


Figura 79. (a) Curvas TG nas diferentes taxas de aquecimento e (b) gráfico $\log \beta$ versus $1/T$ para o TPSOP com 10% MMT-O.

Os valores dos parâmetros cinéticos encontrados para os nanocompósitos TPSOP com MMT-O são mostrados na Tabela 32.

Tabela 32. Valores dos parâmetros cinéticos para o TPSOP e para os TPSOP com MMT-O, determinados pelo método não-isotérmico de Ozawa.

	E_a (kJ mol ⁻¹)	E_a (kcal mol ⁻¹)	A (min ⁻¹)	n
TPSOP	117,93	28,17	1,021 10 ¹⁰	0,1
TPSOP1MO	156,75	37,45	4,279 10 ¹³	0,4
TPSOP3MO	133,54	31,90	3,121 10 ¹¹	0,2
TPSOP5MO	140,05	33,46	1,177 10 ¹²	0,4
TPSOP10MO	148,84	35,56	3,791 10 ¹³	0,9

Assim como para os materiais com MMT, para os nanocompósitos com MMT-O houve aumento do valor de E_a , em relação ao TPSOP puro, independentemente do teor de argila adicionado. A Figura 80 apresenta uma comparação dos valores da E_a .

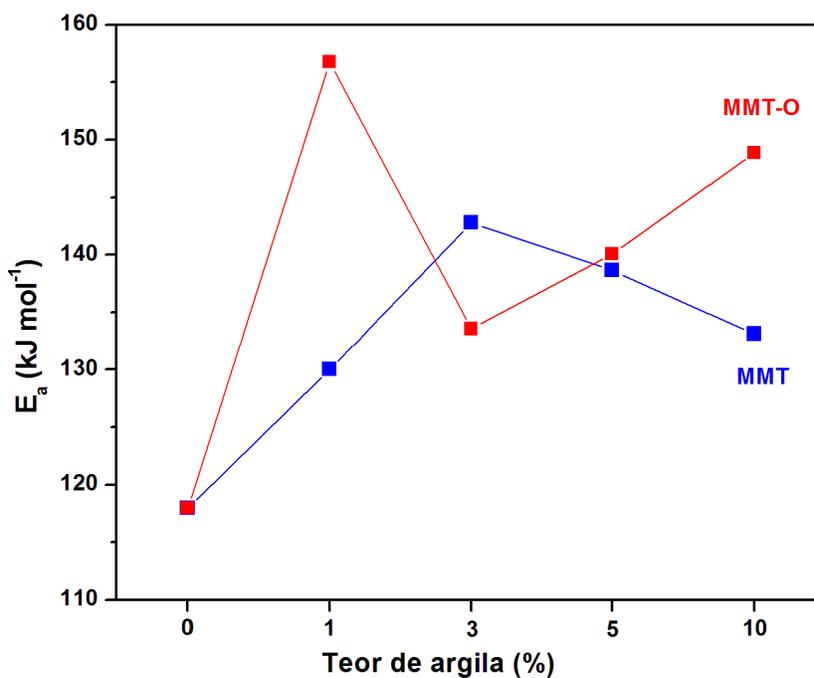


Figura 80. Variação da E_a com o teor de argila.

Os resultados indicam que o TPSOP1MO é o nanocompósito que possui a maior estabilidade térmica na segunda etapa de degradação, dentre os materiais estudados. Os valores obtidos para a ordem de reação estão entre 0,1 e 0,5, com exceção do TPSOP10MO ($n = 0,9$). Esse material também apresentou um alto valor de E_a , apesar de suas curvas TG não indicarem aumento da estabilidade térmica em relação ao TPSOP. Esses resultados sugerem que pode haver outro mecanismo de degradação envolvido¹¹⁷. De fato, o TPSOP com 10% de MMT-O é o material que apresenta o menor percentual de perda de massa na 2ª etapa de degradação e, dessa forma, a faixa de estudo escolhida engloba o início da 3ª etapa de degradação para esse material.

4.4.9. TMA

A análise das propriedades mecânicas mostra a resposta de um material às influências externas sofridas⁴¹. Um dos principais objetivos da preparação de nanocompósitos com argilas é aumentar a resistência da matriz polimérica. Em teoria, a resistência de qualquer polímero aumenta quando cargas inorgânicas são adicionadas^{2,107,111}.

Em uma curva TMA, obtida utilizando uma sonda de penetração, a T_a é a temperatura acima da qual o material apresenta movimentação de fluxo líquido⁸². Quanto maior a resistência mecânica oferecida pelo material para a penetração da sonda, maior a T_a . A Figura 81 apresenta as curvas TMA obtidas, em triplicata, para os materiais TPSOP com MMT.

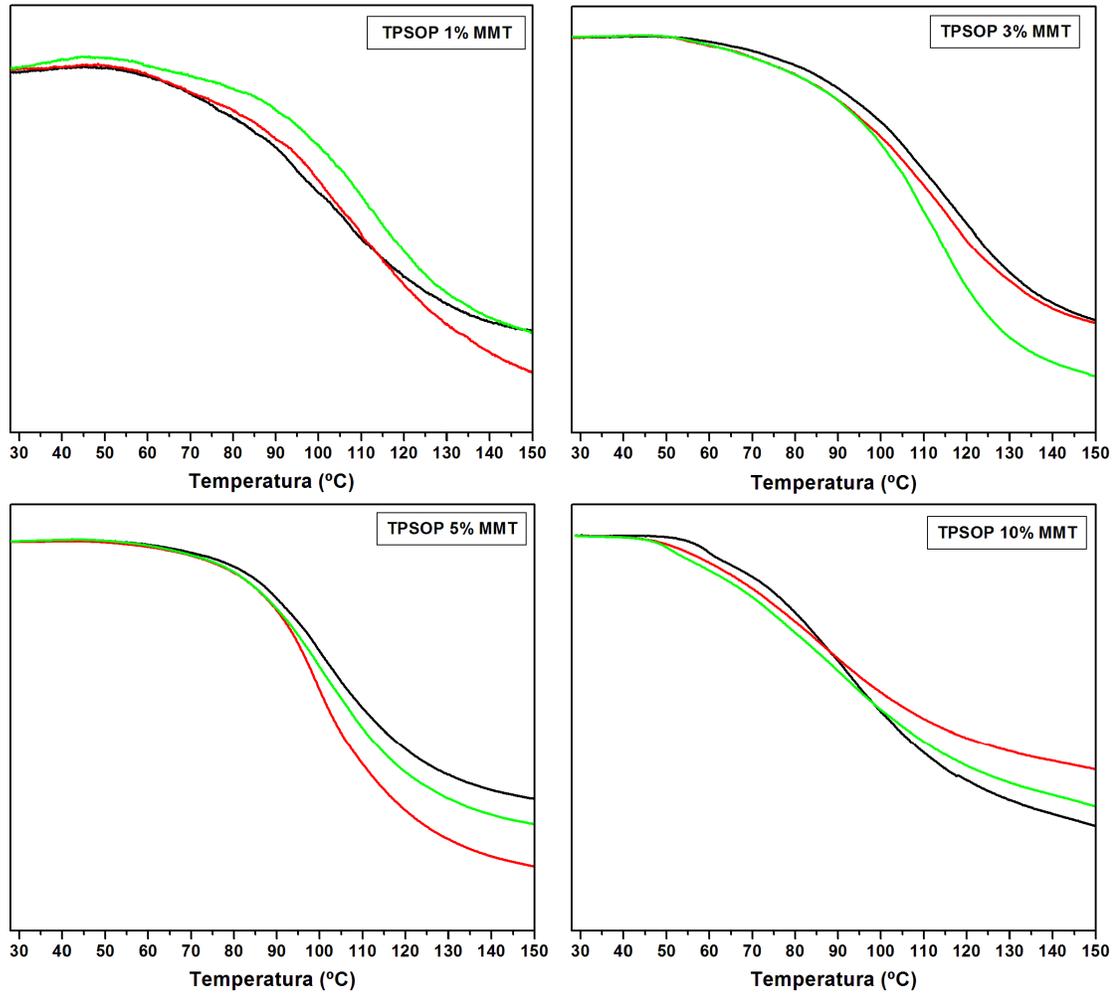


Figura 81. Curvas TMA, modo penetração, para os TPSOP com 1, 3, 5 e 10% de MMT.

A Tabela 33 apresenta os valores da T_a para os TPSOP com MMT.

Tabela 33. Valores das T_a , com desvio padrão (DP), para o TPSOP e para os nanocompósitos TPSOP com 1, 3, 5 e 10% de MMT.

Amostra	T_a (°C)	DP
TPSOP	62	0,91
TPSOP1M	77	2,97
TPSOP3M	84	2,39
TPSOP5M	83	2,22
TPSOP10M	60	3,66

É possível perceber que os materiais com 1, 3 e 5% de argila MMT possuem temperatura de amolecimento maior do que o TPSOP puro, ou seja, a adição de até 5% de argila MMT aumenta a resistência termomecânica do TPSOP. As curvas TMA obtidas, em triplicata, para os TPSOP com MMT-O são mostradas na Figura 82.

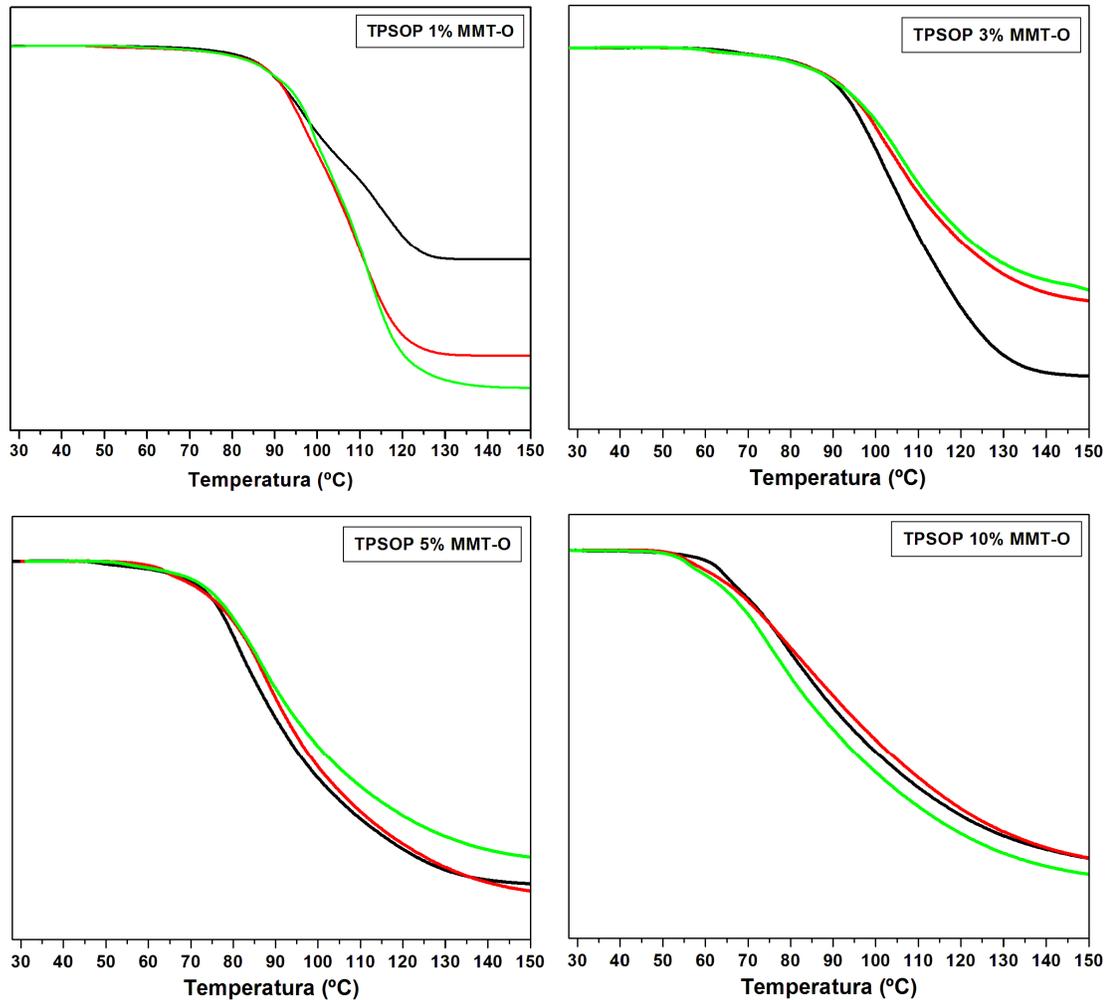


Figura 82. Curvas TMA, modo penetração, para os TPSOP com 1, 3, 5 e 10% de MMT-O.

A Tabela 34 mostra os valores médios da T_a , obtidos por TMA, para os TPSOP com MMT-O.

Tabela 34. Valores das T_a , com DP, para o TPSOP e para os nanocompósitos TPSOP com 1, 3, 5 e 10% de MMT-O.

Amostra	T_a (°C)	DP
TPSOP	62	0,91
TPSOP1MO	89	2,24
TPSOP3MO	89	0,45
TPSOP5MO	73	0,52
TPSOP10MO	61	1,74

Os materiais com menor teor de argila MMT-O (1 e 3%) exibiram um alto incremento na T_a , semelhantemente aos nanocompósitos com 1, 3 e 5% de MMT. Esse comportamento era esperado, pois a presença de argila na matriz de amido gera um aumento da rigidez do material. A introdução de cargas na matriz polimérica tende a reduzir a mobilidade das cadeias, principalmente se essas cargas forem mais hidrofóbicas do que o amido⁴.

De modo geral, pode-se dizer que a adição de argila interfere nas propriedades termomecânicas do TPSOP, dependendo da quantidade de argila adicionada. A uma quantidade baixa de argila ($\leq 5\%$), ocorre um aumento da T_a , em relação à matriz polimérica, devido, provavelmente, à forte interação interfacial entre a matriz de amido termoplástico e a argila, que possui uma vasta área superficial²¹. Maiores quantidades de argila causam um efeito contrário sobre as propriedades termomecânicas. Os materiais com 10% de MMT ou MMT-O apresentaram T_a similar à do TPSOP puro. Isto mostra que o tamanho e a distribuição das partículas da argila na matriz polimérica são fatores que afetam as propriedades termomecânicas dos materiais.

A distribuição das partículas de argila é um fator muito importante, pois uma alta quantidade de argila pode levar a aglomerações, diminuindo a interação polímero-argila, e reduzindo a resistência à penetração. Dessa forma, pode-se inferir que há uma quantidade ótima de argila a ser adicionada para que um nanocompósito alcance melhores propriedades mecânicas^{4,21}.

CAPÍTULO 5
– CONCLUSÕES –

5.1. CONCLUSÕES

Os TPSOB, TPSOM e TPSOP foram produzidos a partir do amido acetilado e dos óleos vegetais e caracterizados por diversas técnicas. Pode ser verificado, por DRX, que os TPS apresentaram perda de cristalinidade em relação ao amido acetilado. As micrografias dos TPS, obtidas por MEV, indicaram que a adição do OP favoreceu a formação de um TPS mais homogêneo, sugerindo um melhor efeito plastificante. Todos os TPS apresentaram ganho de massa em função do tempo nos testes de absorção de água, com absorção máxima em torno de 10 % de umidade. O TPSOP apresentou absorção de água inferior e estabilidade térmica superior a dos outros TPS. De acordo com os resultados obtidos por TMA, foi possível concluir que, dentre os óleos estudados, o OP apresentou melhor efeito plastificante sobre o amido, pois foi o óleo que provocou a maior diminuição da T_a .

A organofilização da argila MMT foi realizada com um sal quaternário de amônio. Tanto a MMT, quanto a MMT-O, foram caracterizadas por diversas técnicas. Os testes de inchamento mostraram que a modificação da argila provocou o aumento da sua hidrofobicidade. Os dados obtidos por FRX e CHN indicaram a presença de bromo na MMT-O, proveniente da inserção do sal quaternário de amônio. De acordo com os dados obtidos por DRX, a MMT-O apresentou um aumento na distância interlamelar, quando comparada com a amostra da argila natural, confirmando a organofilização da MMT. A análise dos espectros na região do IV das argilas revela o aparecimento de novas bandas, relacionadas à estrutura do sal quaternário de amônio, o que demonstra a presença desse sal na MMT-O. As micrografias da MMT-O, obtidas por MEV, sugeriram que a modificação da argila provocou uma maior organização das camadas. Foi verificado por TG/DTG que a argila MMT-O apresentou caráter menos hidrofílico do que a MMT.

As caracterizações realizadas para os TPS indicaram que o TPSOP foi o material que apresentou menor T_a , menor absorção de água e maior estabilidade térmica. Ou seja, nas condições estudadas, o OP se comportou como um plastificante mais eficiente para o TPS, promovendo melhor interação com o amido acetilado. Dessa forma, o OP foi escolhido como plastificante para a preparação dos nanocompósitos, que foram caracterizados por diversas técnicas.

Os difratogramas de DRX dos materiais indicaram que a adição de menores quantidades da argila (até 5%) ao TPSOP levou à formação de nanocompósitos predominantemente delaminados, enquanto que maiores quantidades de argila favoreceram a intercalação. As micrografias obtidas por MEV mostraram que os materiais com MMT-O possuem melhor interação entre os seus componentes do que os materiais com MMT, e que concentrações menores de argila favorecem a formação de um material mais homogêneo. As fotografias digitais e os espectros de UV-Vis mostraram que os materiais com 1% de argila são transparentes. Dentre os materiais produzidos com MMT, o TPSOP3M foi o que apresentou melhor dispersão das camadas de argila na matriz polimérica, com domínios de fase menores do que o comprimento de onda da luz visível. Para os materiais com MMT-O, a inserção de 1 e 3% de carga provocou um aumento na quantidade de radiação transmitida. Todos os nanocompósitos absorveram menos água do que o TPSOP puro, sendo que os materiais com MMT-O absorveram uma quantidade um pouco menor de água do que os materiais com MMT. A análise das curvas TG/DTG mostrou que a temperatura de degradação térmica é superior, na 2ª etapa de degradação, referente ao amido, para os materiais com até 3% de argila MMT. O material TPSOP com 1% de MMT-O apresentou um aumento de, aproximadamente, 15 °C em sua estabilidade térmica, em relação ao TPSOP puro. O estudo cinético da decomposição térmica dos nanocompósitos indicou que, independentemente do teor de argila adicionado, houve aumento do valor da E_a , em relação ao TPSOP puro. O TPSOP1MO foi, dentre os materiais estudados, o que apresentou maior estabilidade térmica na segunda etapa de degradação. De

acordo com os dados de TMA, a adição de menores teores de argila aumentou a resistência termomecânica do TPSOP devido, provavelmente, à forte interação interfacial entre a matriz do TPSOP e da argila, que possui uma alta área superficial.

De modo geral, os resultados das técnicas de caracterização sugeriram que a argila MMT-O possui melhor interação com a matriz do amido acetilado do que a argila MMT, sendo que o TPSOP1MO foi o material que apresentou os melhores resultados, com evidente melhora nas propriedades térmicas e mecânicas e menor absorção de água.

5.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

– Analisar a morfologia dos materiais por microscopia eletrônica de transmissão (MET), para corroborar os dados obtidos nesse estudo, gerando melhores conclusões sobre a miscibilidade e a homogeneidade dos seus componentes.

– Realizar outros estudos mecânicos como, por exemplo, ensaio sob tração e análise dinâmico-mecânica (DMA), para avaliar a influência da carga na resistência e na flexibilidade do material.

– Preparar corpos de prova dos materiais que apresentaram as melhores propriedades e analisar as suas propriedades mecânicas, objetivando sua utilização como material de embalagem.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. <http://www.abiplast.org.br/upload/File/PERFIL2009/PERFIL2009%281%29.pdf>, acessado em dezembro de 2010.
2. Ray, S. S.; Bousmina, M.; *Progr. Mater. Sci.* **2005**, *50*, 972.
3. Lorcks, J.; *Polym. Degrad. Stab.* **1998**, *59*, 245.
4. Ray, S. S.; Bousmina, M.; *Polymer nanocomposites*. Woodhead Publishing Limited, 2006.
5. Avella, M.; De Viegler, J. J.; Errico, M. E.; Fischer, S.; Vacca, P.; Volpe, M. G.; *Food Chem.* **2005**, *93*, 467.
6. Huang, M.; Yu, J.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *99*, 170.
7. Zhang, Q.; Yu, Z.; Xie, X.; Naito, K.; Kagawa, Y.; *Polym.* **2007**, *48*, 7193.
8. Cereda, M. P.; *Propriedades Gerais do Amido*. Fundação Cargill: São Paulo, 2001.
9. Buleon, A.; Colonna, P.; Planchot, V.; Ball, S.; *Int. J. Biol. Macromol.* **1998**, *23*, 85.
10. Tester, R. F.; Karkalas, J.; Qi, X.; *J. Cereal Sci.* **2004**, *39*, 151.
11. Parker, R.; Ring, S. G.; *J. Cereal Sci.* **2001**, *34*, 1.
12. BRASIL. Resolução nº 12/78 da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos. Brasília: Poder Executivo, 1978. Seção 1, parte 1.
13. Voet, D.; Voet, J. G.; Pratt, C. H.; *Fundamentos de Bioquímica*. Artmed: Porto Alegre, 2000.
14. Chandra, R.; Rustgi, R.; *Progr. Polym. Sci.* **1998**, *23*, 1273.
15. Coultate, T. P.; *Food: The chemistry of its Components*. Royal Society of Chemistry: London, 1996.
16. Van Soest, J. J. G.; Hulleman, S. H. D.; Witt, D.; Vliegthart, J. F. G. *Carbohydr. Polym.* **1996**, *29*, 225.
17. Zobel, H. F. *Starch* **1998**, *40*, 44.
18. Cardoso, M. B.; Westfahl, J. R. H.; *Carbohydr. Polym.* **2010**, *81*, 21.
19. Biliaderis, C. G. *Food Technol.* **1992**, *46*, 98.
20. Andrade, C. T.; Coutinho, F. M. B.; Dias, M. L.; Lucas, E. F.; Oliveira, C. M. F.; Tabak, D. *Dicionário de Polímeros*. Interciência Ltda: Rio de Janeiro, 2001.
21. Cyras, V. P.; Manfredi, L. B.; Ton-That, M.; Vásquez, A.; *Carbohydr. Polym.* **2008**, *73*, 55.
22. Bello-Perez, L. A., Paredes-Lopes, O.; Roger, P.; Colonna, P. *Cereal Chem.* **1996**, *73*, 12.

23. Simon, J.; Müller, H. P.; Koch, R.; Müller, V. *Polym. Degrad. Stab.* **1998**, *59*, 107.
24. Chi, H.; Xu, K.; Chen, Q.; Xue, D.; Song, C.; Zhang, W.; Wang, P. *Food Chem.* **2008**, *106*, 923.
25. Shogren, R. L.; *Carbohydr. Polym.* **1996**, *29*, 57.
26. Kapusniak, J.; Siemion, P.; *J. Food Eng.* **2007**, *78*, 323.
27. Falk, H.; Stanek, M.; Wutka, R.; *Starch/Stärke*, **1997**, *49*, 488.
28. Cereda, M. P.; Vilpoux, O.; Demiate, I. M.; *Amidos modificados*. In: Tecnologias, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas latino americanas. Fundação Cargill: São Paulo, 2003.
29. Reinisch, G.; Radics, U.; Roatsch, B.; *Angewante Makromol. Chem.* **1995**, *233*, 113.
30. Boutboul, A.; Giampaoli, P.; Feigenbaum, A.; Ducruet, V.; *Carbohydr. Polym.* **2002**, *47*, 73.
31. Fang, J. M.; Fowler, P. A.; Sayers, C.; Williams, P. A.; *Carbohydr. Polym.* **2004**, *55*, 283.
32. BRASIL. Ministério da Saúde. Resoluções n.38 e 39/76. Fixa as características de identidade e qualidade a serem atendidas pelos amidos modificados. ABIA. Compêndio da legislação de alimentos. São Paulo: 1977. Seção I, Parte 1.
33. Averous, L.; *J. Macromol. Sci.* **2004**, *C44*, 231.
34. Flores, S.; Fama, L.; Rojas, A. M.; Goyanes, S.; Gerschenson, L.; *Food Res. Intern.* **2007**, *40*, 257.
35. Paes, S. S.; Yakimets, I.; Mitchell, J. R.; *Food Hydrocol.* **2008**, *22*, 788.
36. Myllarinen, P.; Buleon, A.; Lahtinen, R.; Forssell, P.; *Carbohydr. Polym.* **2002**, *48*, 41.
37. Hulleman, S. H. D.; Janssen, F. H. P.; Feil, H.; *Polym.* **1998**, *39*, 2043.
38. Stading, M.; Rindlav-Westling, A.; Gatenholm, P.; *Carbohydr. Polym.* **2001**, *45*, 209.
39. Ma, X.; Yu, J. J.; *Appl. Polym. Sci.* **2004**, *93*, 1769.
40. Rabello, M. *Aditivção de Polímeros*. Artliber: São Paul, 2000.
41. Miles, D. C.; Briston, J. H.; *Tecnologia de Polímeros*. Editora Polígono S.A.: São Paulo, 1975.
42. Smits, A. L. M.; Kruiskamp, P. H.; van Soest, J. J. G.; Vliegthart, J. F. G.; *Carbohydr. Polym.* **2003**, *53*, 409.
43. Fang, J. M.; Fowler, P. A.; Tomkinson, J.; Hill, C. A. S.; *Carbohydr. Polym.* **2002**, *50*, 429.
44. Schlemmer, D.; Oliveira, E. R.; Sales, M. J. A.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2007**, *87*, 635.

45. Pimentel, T. A. P. F.; Durães, J. A.; Drummond, A. L.; Schlemmer, D.; Falcão, R.; Sales, M. J. A.; *J. Mater. Sci.* **2007**, *42*, 7530.
46. Schlemmer, D.; Sales, M. J. A.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2010**, *99*, 675.
47. Schlemmer, D.; Sales, M. J. A.; Resck, I. S.; *Carbohydr. Polym.*, **2010**, *75*, 58.
48. Durães, J. A.; Drummond, A. L.; Pimentel, T. A. P. F.; Murta, M. M.; Bicalho, F. S.; Moreira, S. G. C.; Sales, M. J. A.; *Eur. Polym. J.* **2006**, *42*, 3324.
49. Goud, V. V.; Patwardhan, A. V.; Pradhan, N. C.; *Bioresource Technol.* **2006**, *97*, 1365.
50. Okieimen, F. E.; Bakare, O. I.; Okieimen, C. O.; *Indust. Crops Products* **2002**, *15*, 139.
51. Guner, F. S.; Yagci, Y.; Erciyes, A. T.; *Progr. Polym. Sci.* **2006**, *31*, 633.
52. Sharma, V.; Kundu, P. P.; *Progr. Polym. Sci.* **2006**, *31*, 983.
53. Brasil. *Alimentos regionais brasileiros*. Ministério da Saúde: Brasília, 2002.
54. <http://www.biologo.com.br/plantas/cerrado/index.html>, acessado em janeiro de 2011.
55. França, L. F.; Reber, G.; Meireles, M. A. A.; Machado, N. T.; Brunner, G. J. *Supercrit. Fluids* **1999**, *14*, 247.
56. Albuquerque, M. L. S.; Guedes, I.; Alcântara Jr., P.; Moreira, S. G. C.; Neto, N. M. B.; Correa, D. S.; Zilio, S. C.; *J. Brazil. Chem. Soc.* **2005**, *16*, 1113.
57. Scarriot, A.; Llearas, E.; Hay, J. D.; *Biotropica* **1995**, *27*, 168.
58. <http://cerradonline.blogspot.com/2010/08/macaua-acrocomia-aculeata-jacq.html>, acessado em janeiro de 2011.
59. Facioli, N. L.; Gonçalves, L. A. G.; *Química Nova* **1998**, *21*, 1.
60. Beaumont, P. W. R.; *J. Strain Anal.* **1989**, *24*, 189.
61. Wilhem, H. M.; Sierakowski, M. R.; Souza, G. P.; Wypych, F.; *Carbohydr. Polym.* **2003**, *52*, 101.
62. Park, H.; Lee, W.; Park, C.; Cho, W.; Ha, C.; *J. Mater. Sci.* **2003**, *38*, 909.
63. Chivrac, F.; Kadlecova, Z.; Pollet, E.; Avérous, L.; *J. Polym. Environ.* **2006**, *14*, 393.
64. Alexandre, M.; Dubois, P.; *Mater. Sci. Eng.* **2000**, *28*, 1.
65. Sorrentino, A.; Gorassi, G.; Vittoria, V.; *Trends Food Sci. Technol.* **2007**, *18*, 84.
66. Azeredo, H. M. C.; *Food Res. Internat.* **2009**, *42*, 1240.

67. Fonseca, M. G.; Airoidi, C.; *Química Nova* **2003**, 26, 699.
68. Souza Santos, P.; *Tecnologia de argilas*. Editora Edgard Blücher: São Paulo, 1992, v. 3.
69. Cho, J. W.; Paul, D. R.; *Polym.* **2000**, 42, 1083.
70. Pandey, J. K.; Singh, R. P.; *Starch/Stärke* **2005**, 57, 8.
71. Yu, L.; Dean, K.; Li, L.; *Progr. Polym. Sci.* **2006**, 31, 576.
72. Schlemmer, D.; Angélica, R. S.; Sales, M. J. A.; *Compos. Struct.* **2010**, 92, 2066.
73. Fischer, H.; *Mater. Sci. Eng. C* **2003**, 23, 763.
74. Vaia, R. A.; Teukolsky, R. K.; Giannelis, E. P.; *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1017.
75. Barbosa, R.; et al. Araújo, E. M.; Oliveira, A. D.; Melo, T. J. A.; *Cerâmica* **2006**, 52, 264.
76. AOCS. *Official Methods and Recommended Practices*. 4^a ed. Editora Champaign, 1990.
77. Hulleman, S. H. D.; Kalisvaart, M. G.; Janssen, F. H. P.; Feil, H.; Vliegthart, J. F. G.; *Carbohydr. Polym.* **1999**, 39, 351.
78. ASTM E-104-85. *Standart pratice for maintaining constant humidity by means of aqueous solutions*. Philadelphia, 1996.
79. Foster, M. D.; *Amer. Mineral* **1953**, 38, 994.
80. ASTM G160. *Standard Practice for Evaluating Microbial Susceptibility of Nonmetallic Materials by Laboratory Soil Burial*. 1998.
81. Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. *Princípios de Análise Instrumental*. Bookman: Porto Alegre, 2002, 5^a ed.
82. Canevarolo JR., S. V.; *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. Artliber: São Paulo, 2007.
83. Miyake, Y.; Yokomizo, K.; Matsuzaki, N.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1997**, 1, 15.
84. Atichokudomchau, N.; Varavinit, S.; Chinachoti, P.; *Carbohydr. Polym.* **2004**, 58, 383.
85. Gidley, M. J.; Bociek, S. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 7040.
86. Morgan, K. R.; Furneaux, R. H.; Larsen, N. G.; *Carbohydr. Res.* **1985**, 276, 387.
87. Rosenthal, F. R. T.; Nakamura, T.; Espindola, A. M. C.; Jochimek, M. R.; *Starch/Stärke* **1974**, 26, 50.
88. Singh, J.; Kaur, L.; McCarthy, O. J.; *Food Hydrocol.* **2007**, 21, 1.
89. Garcia, C. C.; Franco, P. I. B. M.; Zuppa, T. O.; Antoniosi Filho, N. R.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2007**, 87, 645.

90. Tan, I.; Wee, C. C.; Sopade, P. A.; Halley, P. J.; *Carbohydr. Polym.* **2004**, *58*, 191.
91. Adhvaryu, A.; Erhan, S. Z.; Perz, J. M.; *Thermochim. Acta* **2003**, *395*, 191.
92. Fasina, O. O.; Craig-Schmidt, M.; Colley, Z.; Hallman, H.; *LWT* **2008**, *41*, 1501.
93. Tandon, P.; Forster, G.; Neubert, R.; Wartewig, S.; *J. Molec. Struct.* **2000**, *524*, 201.
94. Liu, H.; Chaudhary, D.; Yusa, S.; Tadé, M. O.; *Carbohydr. Polym.* **2011**, *83*, 1591.
95. Sankri, A.; Arhaliass, A.; Dez, I.; Gaumont, A. C.; Grohens, Y.; Lourdin, D.; Pillin, I.; Rolland-Sabaté, A.; Leroy, E.; *Carbohydr. Polym.* **2010**, *82*, 256.
96. Zullo, R.; Iannace, S.; *Carbohydr. Polym.* **2009**, *77*, 376.
97. Yang, J. H.; Yu, J. G.; Ma, X. F.; *Starch/Stärke* **2006**, *58*, 330.
98. García, N. L.; Ribba, L.; Dufresne, A.; Aranguren, M. I.; Goyanes, S.; *Macromol. Mater. Eng.* **2009**, *294*, 169.
99. Corradini, E.; Lotti, S.; Medeiros, E. S.; Carvalho, A. J. F.; Curvelo, A. A. S.; Mattoso, L. H. C.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **2005**, *15*, 268.
100. Crank, J.; *The mathematics of diffusion*. Clarendon Press: Oxford, 1975.
101. Masaro, L.; Zhu, X. X.; *Prog. Polym. Sci.* **1999**, *24*, 731.
102. Masaro, L.; Zhu, X. X.; *Prog. Polym. Sci.* **1999**, *24*, 731.
103. Teixeira, E. M.; Pasquini, D.; Curvelo, A. A. S.; Corradini, E.; Belgacem, M. N.; Dufresne, A.; *Carbohydr. Polym.* **2009**, *78*, 422.
104. Espert, A.; Vilaplana, F.; Karlsson, S.; *Compos. A* **2004**, *35*, 1267.
105. Paluszkiwicz, C.; Stodolak, E.; Hasik, M.; Blazewicz, M.; *Spectrochim. Acta A*, **2010**, in press.
106. Huang, M.; Yu, J.; Ma, S.; *Polym.* **2004**, *45*, 7017.
107. Paul, D. R.; Robeson, L. M.; *Polym.* **2008**, *49*, 3187.
108. Magalhães, N. F.; Andrade, C. T.; *Carbohydr. Polym.* **2009**, *75*, 712.
109. Rosa, D. S.; Pântano Filho, R.; *Biodegradação: um ensaio com polímeros*. Moara: São Paulo, 2003.
110. Wan, C.; Qiao, X.; Zhang, Y.; Zhang, Y.; *Polym. Test.* **2003**, *22*, 453.
111. Bagdi, K.; Muller, P.; Pukanszky, B.; *Compos. Interf.* **2006**, *13*, 1.
112. Pawlak, A.; Mucha, M.; *Thermochim. Acta* **2003**, *396*, 153.
113. Chivrac, F.; Angellier-Coussy, H.; Guillard, V.; Pollet, E.; Averous, L.; *Carbohydr. Polym.* **2010**, *82*, 128.

114. Masclauxa, C.; Gouanvéa, F.; Espuche, E.; *J. Membrane Sci.* **2010**, 363, 221.
115. Leszczynska, A.; Njuguna, J.; Pielichowski, K.; Banerjee, J. R.; *Thermochim. Acta* **2007**, 453, 75.
116. Atkins, P.; Jones, L.; *Princípios de Química*. Bookman: Porto Alegre, 2001.
117. Ozawa, T.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1965**, 38, 1881.
118. Solomons, T. W.; Graham, L.; Whei, O.; *Química Orgânica*. LTC: Rio de Janeiro, 2002, 7^a ed.
119. Von Holleben, M. L. A.; Schuch, C. M.; *Química Nova* **1997**, 20, 58.
120. Muturi, P.; Wang, D.; Dirlikov, S.; *Prog. Org. Coat.* **1994**, 25, 85.
121. Swern, D.; *Chem. Rev.* **1949**, 45, 1.
122. ASTM E-104-85. *Standard practice for maintaining constant humidity by means of aqueous solutions*, 1996.
123. Innocentini, L. H.; Mariani, P. D. S. C. *Visão geral sobre polímeros ou plásticos ambientalmente degradáveis*. Flamboyant: Campinas, 2005.
124. Lucas, N.; Bienaime, C.; Belloy, C.; Queneudec, M.; Silvestre, F.; Nava-Saucedo, J.; *Chemosphere* **2008**, 73, 429.
125. Araujo, M. A.; Cunha, A. M.; Mota, M.; *Biomater.* **2004**, 25, 2687.
126. Fornes, T. D.; Hunter, D. L.; Paul, R.; *Macromolec.* **2004**, 37, 1793.