

FACULDADE DE TECNOLOGIA DE SÃO PAULO

CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM MATERIAIS

FABIANA BARBOSA DOS SANTOS RIPKE

DESENVOLVIMENTO DE BIOPOLIMERO À BASE DE AMIDO

SÃO PAULO

2014

FACULDADE DE TECNOLOGIA DE SÃO PAULO

CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM MATERIAIS

FABIANA BARBOSA DOS SANTOS RIPKE

DESENVOLVIMENTO DE BIOPOLIMERO À BASE DE AMIDO

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Faculdade de
Tecnologia de São Paulo para
obtenção do Título de Tecnóloga em
Materiais com ênfase em metais.

Orientador: Profº. Dr. Davinson
Mariano da Silva.

SÃO PAULO

2014

Dedico este trabalho a todos que me apoiaram e torceram para que eu conseguisse essa importante realização em minha vida. Você que está lendo agora, se você é uma dessas pessoas esse trabalho é dedicado a você.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que me ajudaram de alguma forma, à minha mãe e meus irmãos por sempre acreditarem que eu podia ser capaz de realizar qualquer coisa, ao meu marido pelo amor, carinho e pelas idéias dadas no início do trabalho. Agradeço à professora Lilian Satomi Hanamoto e o professor Davinson Mariano da Silva por terem proporcionado durante esses anos os alicerces para realização deste trabalho. Aos meus professores Marcos Domingos Xavier e Djanilson Pereira Vanderlei como também todos os professores do curso de Materiais. Aos auxiliares docentes Silvano Leal dos Santos e Abrão Merij Neto pela realização das análises DSC e DRX. Agradeço ao Ricardo Mendes Leal, Rodolfo Politano e Olandir Correia que são doutores do (CCTM) no IPEN eles contribuíram na realização das análises DMA e TG.

RESUMO

A grande quantidade de resíduos plásticos descartados no meio ambiente tem causado graves problemas ambientais. Pelo fato do plástico convencional levar muito tempo para ser degradado. Uma das alternativas buscadas para amenizar essa situação é a utilização de biopolímeros que levam em torno de seis meses para serem degradados na natureza. O objetivo principal deste trabalho é desenvolver um biopolímero à base de amidos. O biopolímero produzido foi caracterizado por sua capacidade de absorção de água, análise de absorção de umidade, por análise térmica (TG, DSC), Análise Termomecânica Dinâmica (DMA) e DRX. Os resultados relacionados a absorção de água mostraram que o material absorve água linearmente até se estabilizar e o incremento de água chega a quase 100% de sua massa, esta saturação é importante. Mas quando se compara este resultado com os polímeros sintéticos que na pratica não absorvem água, essa absorção pode ser considerada alta, podendo diminuir a resistência do material. Porém esse resultado pode ser positivo dependendo da aplicação, esse material pode ser empregado, por exemplo, na fabricação de fraldas descartáveis que necessitam de um polímero que absorva água. Os resultados referentes à TG e DSC mostraram a temperatura de degradação do material esta por volta de 300°C. Na análise DMA constatou-se que a rigidez do (TPS) vai diminuindo de acordo com aumento da temperatura o que ocorre com materiais termoplásticos. Na análise DRX foi possível observar que o material termoplástico (TPS) é semicristalino com muito mais regiões amorfas que cristalinas. O material foi submetido a testes de degradação, as amostras foram colocadas em frascos escuros e perfurados, esses frascos foram colocados em tubos com terra por períodos de 3, 5, 12 e 60 dias, para simular um teste de degradação no solo. As amostras ficaram mais frágeis e quebradiças quanto maior o período, as amostras de 60 dias estavam fragmentadas. Esse teste comprova a facilidade de degradação do biopolímero no solo.

Palavras- Chaves: Biopolímero, amido, termoplástico, biodegradável, meio ambiente e sustentabilidade

ABSTRACT

The large amount of plastic waste discarded in the environment has caused serious environmental problems. Because the conventional plastic take a long time to be degraded and can take about 200 years at least depending on the type of polymer material. Several alternatives are being sought to alleviate this situation. One is the use of biopolymers which take about six months to be degraded in nature by microorganisms existing in the environment. The main objective of this work is to develop a starch-based biopolymer will in an attempt to reduce the environmental impact of conventional plastics. The biopolymer produced was characterized by its ability to absorb water, moisture absorption analysis, thermal analysis (TG, DSC), Dynamic Analysis thermomechanical (DMA) and XRD. The results relating to the absorption of water showed that the material absorbs water to linearly stabilize and increase the water reaches nearly 100% of its mass, this saturation is important. But when you compare this result with the synthetic polymers that in practice do not absorb water, this absorption can be considered high, which may reduce the strength of the material. However, this result may be positive depending on the application, this material can be used for example in the manufacture of disposable diapers that require a polymer that absorbs water. The results of TG and DSC showed the degradation temperature of the material is around 300 ° C. In DMA analysis it was found that the rigidity (TPS) is decreased according to the increase in temperature that occurs with thermoplastics. In XRD analysis it was observed that the thermoplastic material (TPS) is semicrystalline much more amorphous regions that clear. The material was subjected to degradation tests, the samples were placed in dark bottles and punched, these vials were placed in tubes with soil for periods of 3, 5, 12 and 60 days, to simulate a test soil degradation. The samples became more brittle and fragile the longer the period, the 60-day sample were fragmented. This test proves the biopolymer degradation facility on the ground.

Keywords: Biopolymer, thermoplastic starch, biodegradable, environment and sustainability.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
1.1	OBJETIVO	11
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
2.1	DEFINIÇÕES SEGUNDO ABNT NBR 15448-1	12
2.2	DEFINIÇÕES SEGUNDO ASTM D 6400, BASEADA NA NORMA ASTM D 883	12
2.3	POLÍMEROS	13
2.3.1	<i>Introduções aos polímeros.....</i>	13
2.3.2	<i>História</i>	14
2.3.3	<i>Estrutura</i>	15
2.3.4	<i>Produção.....</i>	16
2.3.5	<i>Propriedades Físicas dos Polímeros</i>	16
2.3.6	<i>Propriedades Mecânicas Interessantes</i>	17
2.3.7	<i>Baixas Temperaturas de Processamento.....</i>	17
2.3.8	<i>Baixa Condutividade Elétrica</i>	17
2.3.9	<i>Baixa Condutividade Térmica</i>	17
2.3.10	<i>Maior Resistência a Corrosão</i>	18
2.3.11	<i>Porosidade</i>	18
2.3.12	<i>Divisão Polimérica.....</i>	18
2.3.13	<i>Termoplásticos.....</i>	18
2.3.14	<i>Termorrígidos (Termofixos).....</i>	19
2.3.15	<i>Elastômeros</i>	19
2.3.16	<i>Aplicações</i>	20
2.3.17	<i>Polímeros termoplásticos.....</i>	20
2.3.17.1	PC – Policarbonato	20
2.3.17.2	PU – Poliuretano	20
2.3.17.3	PVC - Rígido	20
2.3.17.4	PS - Poliestireno	20
2.3.17.5	PP - Polipropileno	21
2.3.18	<i>Elastômeros (borrachas)</i>	21
2.3.19	<i>Reciclabilidade</i>	21
2.4	POLÍMEROS DE INTERESSE INDUSTRIAL	22
2.4.1	<i>Plásticos</i>	22
2.4.2	<i>Principais Polímeros de Interesse Industrial</i>	23
2.4.3	<i>Polietileno (PE).....</i>	24
2.4.4	<i>Polipropileno (PP)</i>	25

2.4.4.1	Principais propriedades:.....	25
2.4.4.2	Aplicações:	26
2.4.5	<i>Poliestireno (PS)</i>	26
2.4.5.1	Principais propriedades:.....	26
2.4.5.2	Há quatro tipos básicos:.....	26
2.5	PROCESSAMENTOS INDUSTRIAIS DOS POLÍMEROS	27
2.5.1	<i>Extrusão</i>	28
2.5.2	<i>Formas</i>	28
2.5.3	<i>Processos Quentes e Frios</i>	28
2.5.4	<i>Moldagem por Injeção</i>	29
2.5.4.1	Condições de Moldagem	30
2.5.4.2	Tipos de prensas de injeção	31
2.5.4.3	Componentes de uma máquina injetora.....	31
2.5.4.4	Molde de injeção	31
2.5.5	<i>Moldagem por Sopro</i>	32
2.6	POLÍMEROS E O MEIO AMBIENTE.....	34
2.6.1	<i>Problemas Ambientais</i>	34
2.6.2	<i>Mecanismos de Degradação de Polímeros</i>	35
2.6.2.1	Degradação por Macroorganismos	36
2.6.2.2	Fotodegradação	36
2.6.2.3	Degradação Química	36
2.6.2.4	Degradação Abiótica	36
2.6.2.5	Degradação Microbiológica.....	37
2.6.3	<i>Propostas de Solução</i>	38
2.7	BIOPOLÍMEROS	38
2.7.1	<i>Definições de Biopolímeros</i>	38
2.7.2	<i>Polímeros de Amido (PA)</i>	39
2.7.2.1	Principais Aplicações	41
2.7.3	<i>Polilactato (PLA)</i>	41
2.7.3.1	Degradação	42
2.7.3.2	Principais Aplicações	42
2.7.4	<i>Polihidroxialcanoato (PHA)</i>	42
2.7.4.1	Degradação	43
2.7.5	<i>Biopolímeros e sustentabilidade ambiental</i>	44
3	MATERIAIS UTILIZADOS	45
3.1	AMIDO.....	45
3.1.1	<i>Estrutura do grânulo de amido</i>	46
3.1.2	<i>Amilose e amilopectina</i>	48
3.1.3	<i>Gelatinização</i>	51

3.1.4	<i>Retrogradação</i>	55
3.2	ÁCIDO ACÉTICO	55
3.3	GLICEROL	56
3.3.1	<i>História do Glicerol</i>	57
4	PARTE EXPERIMENTAL	59
4.1	MATERIAIS.....	59
4.2	METODOLOGIA.....	59
4.2.1	<i>Preparação do Amido Termoplástico (TPS)</i>	59
4.2.2	<i>Desenvolvimento</i>	59
4.3	CARACTERIZAÇÃO DO AMIDO TERMOPLÁSTICO	60
4.3.1	<i>Absorção de água</i>	60
4.3.2	<i>Absorção de umidade</i>	60
4.3.3	<i>Termogravimetria (TG)</i>	61
4.3.4	<i>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</i>	61
4.3.5	<i>Análise Termomecânica Dinâmica (DMA)</i>	61
4.3.6	<i>Difração de raios X (DRX)</i>	61
4.3.7	<i>Avaliação da Degradação</i>	62
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	63
5.1	ABSORÇÃO DE ÁGUA	63
5.2	ABSORÇÃO DE UMIDADE.....	65
5.3	TERMOGRAVIMETRIA (TG).....	66
5.4	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	68
5.5	ANÁLISE TERMOMECÂNICA DINÂMICA (DMA)	69
5.6	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	70
5.7	AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO	71
6	CONCLUSÃO	74
7	TRABALHOS FUTUROS	76
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS	77

1 INTRODUÇÃO

Um dos grandes acontecimentos na segunda metade do século XX foi a descoberta de materiais poliméricos [1]. Os primeiros polímeros a serem descobertos pelo homem foram os polímeros naturais, que são: celulose, proteína e amido. Mas esse acontecimento trouxe também grandes problemas para o meio ambiente.

O plástico tem grande participação na vida moderna, e como consequência um grande acúmulo de lixo plásticos derivados do petróleo nos aterros sanitários do planeta. Pelo fato do plástico ser facilmente descartado, e sua degradação demorar séculos para acontecer, vêm causando muitos problemas ambientais [2].

Devido à preocupação mundial com a agressão a natureza, e a dificuldade em eliminar esse acúmulo de plásticos, o meio científico tem buscado desenvolver algo para substituir o mesmo, existem diversos estudos que buscam desenvolver um material polimérico que seja menos prejudicial ao meio ambiente [1].

Os polímeros naturais são cada vez mais utilizados no cotidiano, pois, não agredem o meio ambiente como os polímeros convencionais e se degradam facilmente. No entanto, o seu custo é superior se os comparando, pois requer um maior investimento em tecnologias [1].

A busca por novos materiais leva em conta fatores como necessidade, sustentabilidade e impactos sobre a economia, sobre a vida das pessoas e sobre o meio ambiente. Pesquisadores de diversas áreas buscam através de estudos, diminuir os gastos desta nova tecnologia, tentando acoplá-la cada vez mais no cotidiano em busca de alternativas viáveis no sentido capitalista e ambiental [2].

A técnica utilizada para o desenvolvimento de um biopolímero que esta sendo abordado neste trabalho, consiste na produção de um plástico

biodegradável a partir do amido. Onde procurou-se obter um material de baixo custo e que possa ter várias aplicações.

1.1 Objetivo

O objetivo geral deste trabalho é desenvolver um biopolímero á base de amido, na tentativa de diminuir o impacto ambiental causado pelos plásticos convencionais.

Os objetivos específicos para atingir o objetivo geral são:

- Preparar o Amido Termoplástico (TPS);
- Caracterizar as amostras obtidas através de testes de absorção de água, absorção de umidade, termogravimetria (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termomecânica dinâmica (DMA) e difração de raios X (DRX);
- Avaliar a degradação do TPS quando submetida a um período de até 60 dias no solo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Definições segundo ABNT NBR 15448-1

Polímero – substância de massa molar alta (maior do que 10.000 g/mol), que consiste em moléculas caracterizadas pela repetição de um ou mais tipos de monômeros [3].

Biodegradação – degradação causada por atividade biológica de ocorrência natural por ação enzimática [3].

2.2 Definições segundo ASTM D 6400, baseada na norma ASTM D 883

Polímero – uma substância que consiste de moléculas caracterizadas pela repetição (negligenciando extremidades, junções de ramos ou outras irregularidades menores) de um ou mais tipos de unidades monoméricas.

Plástico – um material que contém como ingrediente essencial uma ou mais das substâncias poliméricas orgânicas de grande massa molar, é sólido em seu estado final e, em algum estágio em sua fabricação ou processamento em itens terminados, pode ser conformado por meio de fluxo.

Plástico degradável – um plástico projetado para sofrer uma alteração significativa em sua estrutura química sob condições ambientais específicas, resultando em uma perda de algumas propriedades que podem ser medidas por meio de métodos de teste padrão apropriados para o plástico e a aplicação em um período de tempo que determine sua classificação.

Plástico biodegradável – um plástico degradável em que os resultados de degradação são decorrentes da ação dos microorganismos de ocorrência natural, tais como bactérias, fungos e algas.

Plástico compostável – um plástico que sofre degradação por meio de processos biológicos durante a compostagem para produzir CO₂, água,

compostos inorgânicos e biomassa em velocidade compatível com a de outros materiais compostáveis conhecidos e não deixa resíduos visíveis, distinguíveis ou tóxicos [4].

2.3 POLÍMEROS

2.3.1 Introduções aos polímeros

Os polímeros são compostos químicos de elevada massa molecular relativa, resultantes de reações químicas de polimerização. Estes contêm os mesmos elementos nas mesmas proporções relativas, mas em maior quantidade absoluta. Os polímeros são macromoléculas formadas a partir de unidades estruturais menores (os monômeros). O número de unidades estruturais repetidas numa macromolécula é chamado grau de polimerização [7].

A polimerização é uma reação em que as moléculas menores (monômeros) se combinam quimicamente (por valências principais) para formar moléculas longas, mais ou menos ramificadas com a mesma composição centesimal. Estes podem formar-se por reação em cadeia ou por meio de reações de poliadição ou policondensação. A polimerização pode ser reversível ou não e pode ser espontânea ou provocada (por calor ou reagentes) [5].

Na indústria química, muitos polímeros são produzidos através de reações em cadeia. Nestas reações de polimerização, os radicais livres necessários para iniciar a reação são produzidos por um iniciador que é uma molécula capaz de formar radicais livres a temperaturas relativamente baixas.

2.3.2 História

Polímeros são compostos orgânicos de reações de difícil execução em laboratório, tanto que, até a primeira metade do século XIX acreditava-se na chamada Teoria da Força Vital enunciada por Berzelius. Até o século passado somente era possível utilizar polímeros produzidos naturalmente, pois não havia tecnologia disponível para promover reações entre os compostos de carbono. Isso caracteriza a 1ª fase da história dos polímeros [1].

Na 2ª fase WOHLER, discípulo de Berzelius, derruba a teoria da Força Vital. Com essa derrubada as pesquisas sobre química orgânica se multiplicam. Em 1883 GOODYEAR descobre a vulcanização da borracha natural. Por volta de 1860 já havia a moldagem industrial de plásticos naturais reforçados com fibras, como a goma-laca e a gutta-percha. Em 1910 começa a funcionar a primeira fábrica de rayon nos EUA e em 1924 surgem as fibras de acetato de celulose [1].

Na 3ª Fase, REGNAULT polimeriza o cloreto de vinila com auxílio da luz do sol, EINHORN & BISCHOFF descobrem o policarbonato. Esse material só voltou a ser desenvolvido em 1950 e finalmente em 1907, BAEKELAND sintetiza resinas de fenol-formaldeído. É o primeiro plástico totalmente sintético que surge em escala comercial.

Finalmente na década de 1990 os catalisadores de metaloceno, reciclagem em grande escala de garrafas de PE e PET, biopolímeros, uso em larga escala dos elastômeros termoplásticos e plásticos de engenharia. A preocupação com a reciclagem torna-se quase uma obsessão, pois dela depende a viabilização comercial dos polímeros [1].

2.3.3 Estrutura

Polímeros são materiais compostos por macromoléculas. Essas macromoléculas são cadeias compostas pela repetição de uma unidade básica, chamada mero. Daí o nome: poli (muitos) + mero [5].

Os meros estão dispostos um após o outro, como pérolas num colar. Uma macromolécula assume formato muito semelhante ao de um cordão. Logo, pode-se fazer uma analogia: as moléculas de um polímero estão dispostas de uma maneira muito semelhantes a um novelo de lã. É difícil extrair um fio de um modelo de lã. Também é difícil remover uma molécula de uma porção de plástico, pois as cadeias “seguram-se” entre si [5].

Por exemplo, o polietileno é composto pela repetição de milhares de unidades da molécula básica do etileno representado na figura 1:

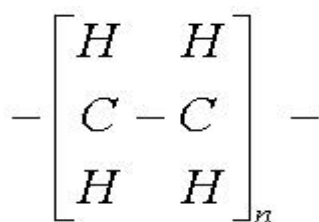


Figura 1- representação do polietileno

onde n normalmente é superior a 10.000. Ou seja, uma molécula de polietileno é constituída da repetição de 10.000 ou mais unidades de etileno. O parâmetro n é definido como sendo o Grau de Polimerização do polímero, ou seja, o número de meros que constitui a macromolécula [5].

Alguns polímeros podem ser constituídos da repetição de dois ou mais meros. Neste caso, eles são chamados copolímeros. Por exemplo, a macromolécula da borracha sintética SBR é formada pela repetição de dois meros estireno e butadieno representados na figura 2:

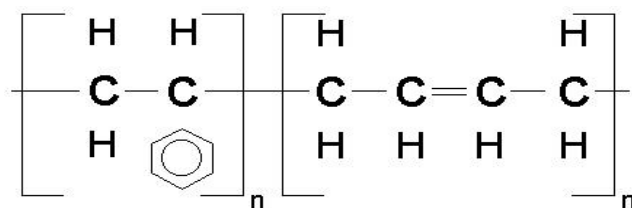


Figura 2- representação copolímero

2.3.4 Produção

A matéria prima que dá origem ao polímero chama-se monômero. No caso do polietileno (PE) é o etileno (ou eteno).

Por sua vez, o monômero é obtido a partir do petróleo ou gás natural, pois é a rota mais barata. É possível obter monômeros a partir da madeira, álcool, carvão e até do CO₂, pois todas essas matérias primas são ricas em carbono, o átomo principal que constitui os materiais poliméricos. Todas essas rotas, contudo, aumentam o preço do monômero obtido, tornando-o não competitivo [5].

No passado, os monômeros eram obtidos de resíduos do refino do petróleo. Hoje o consumo de polímeros é tão elevado que esses “resíduos” de antigamente tem de ser produzidos intencionalmente nas refinarias para dar conta do consumo [5].

2.3.5 Propriedades Físicas dos Polímeros

Material de caráter leve, mais leve do que metais ou cerâmica. Motivação para uso na indústria de transportes, embalagens, equipamentos de esporte [5].

2.3.6 Propriedades Mecânicas Interessantes

Alta flexibilidade, variável ao longo de faixa bastante ampla, conforme o tipo de polímero e os aditivos usados na sua formulação; Alta resistência ao impacto. Tal propriedade, associada à transparência, permite substituição do vidro em várias aplicações [5].

2.3.7 Baixas Temperaturas de Processamento

Conformação de peças requer aquecimento entre 100°C e 250°C. Alguns plásticos especiais requerem até 400°C. Disso decorre baixo consumo de energia para conformação. E também faz com que os equipamentos mais simples e não tão caros quanto para metais ou cerâmica [5].

2.3.8 Baixa Condutividade Elétrica

Polímeros são altamente indicados para aplicações onde se requeira isolamento elétrico. Explicação: polímeros não contêm elétrons livres, responsáveis pela condução de eletricidade nos metais [5].

2.3.9 Baixa Condutividade Térmica

A condutividade térmica dos polímeros é cerca de mil vezes menor que a dos metais. Logo, são altamente recomendados em aplicações que requeiram isolamento térmico, particularmente na forma de espumas. Ausência de elétrons livres dificulta a condução de calor nos polímeros [5].

2.3.10 Maior Resistência a Corrosão

As ligações químicas presentes nos plásticos lhes conferem maior resistência à corrosão por oxigênio ou produtos químicos do que no caso dos metais. Isso, contudo, não quer dizer que os plásticos sejam completamente invulneráveis ao problema. De maneira geral, os polímeros são atacados por solventes orgânicos que apresentam estrutura similar a eles [5].

2.3.11 Porosidade

O espaço entre as macromoléculas do polímero é relativamente grande. Isso confere baixa densidade ao polímero, o que é uma vantagem em certos aspectos. Esse largo espaçamento entre moléculas faz com que a difusão de gases através dos plásticos seja alta. Em outras palavras: esses materiais apresentam alta permeabilidade a gases, que varia conforme o tipo de plástico[5]. Essa permeabilidade, contudo, pode ser muito interessante, como no caso de membranas poliméricas para remoção de sal da água do mar.

2.3.12 Divisão Polimérica

Há diversas maneiras de se dividir os polímeros. A classificação conforme as características mecânicas talvez seja a mais importante. Ela decorre, na verdade, da configuração específica das moléculas do polímero. Sob este aspecto, os polímeros podem ser divididos em termoplásticos, termorrígidos (termofixos) e elastômeros (borrachas) [5].

2.3.13 Termoplásticos

São os chamados plásticos, constituindo a maior parte dos polímeros comerciais. A principal característica desses polímeros é poder ser fundido diversas vezes. Dependendo do tipo do plástico, também podem dissolver-se

em vários solventes. Logo, sua reciclagem é possível, uma característica bastante desejável nos dias de hoje.

As propriedades mecânicas variam conforme o plástico: sob temperatura ambiente, podem ser maleáveis, rígidos ou mesmo frágeis. Estrutura molecular: moléculas lineares dispostas na forma de cordões soltos, mas agregados, como num novelo de lã [7].

2.3.14 Termorrígidos (Termofixos)

São rígidos e frágeis, sendo muito estáveis a variações de temperatura. Uma vez prontos, não mais se fundem. O aquecimento do polímero acabado a altas temperaturas promove decomposição do material antes de sua fusão. Logo, sua reciclagem é complicada.

Estrutura molecular: na verdade, os cordões estão ligados fisicamente entre si, formando uma rede ou reticulado. Eles estão presos entre si através de numerosas ligações, não se movimentando com alguma liberdade como no caso dos termoplásticos. Pode-se fazer uma analogia com uma rede de malha muito fina [7].

2.3.15 Elastômeros

Classe intermediária entre os termoplásticos e os termorrígidos: não são fusíveis, mas apresentam alta elasticidade, não sendo rígidos como os termofixos. A reciclagem é complicada pela incapacidade de fusão, de forma análoga aos termorrígidos.

A estrutura molecular é similar à do termorrígido, mas, neste caso, há menor número de ligações entre os “cordões”. Ou seja, é como se fosse uma rede, mas com malhas bem mais largas que os termorrígidos. Exemplos: pneus, vedações, mangueiras de borracha [6].

2.3.16 Aplicações

O plástico é um dos materiais que pertence à família dos polímeros, e provavelmente o mais popular. É um material cada vez mais dominante em nossa era e o encontramos frequentemente em nosso dia a dia.

2.3.17 Polímeros termoplásticos

2.3.17.1 PC – Policarbonato

Aplicações: Cd's, garrafas, recipientes para filtros, componentes internos de aviões, coberturas translúcidas, divisórias, vitrines, etc [7].

2.3.17.2 PU – Poliuretano

Aplicações: Esquadrias, chapas, revestimentos, molduras, filmes, estofamento de automóveis, em móveis, isolamento térmico em roupas impermeáveis, isolamento em refrigeradores industriais e domésticos, polias e correias [7].

2.3.17.3 PVC - Rígido

Aplicações: Telhas translúcidas, portas sanfonadas, divisórias, persianas, perfis, tubos e conexões para esgoto e ventilação, esquadrias, molduras para teto e parede [7].

2.3.17.4 PS - Poliestireno

Aplicações: Grades de ar condicionado, gaiútas de barcos (imitação de vidro), peças de máquinas e de automóveis, fabricação de gavetas de geladeira, brinquedos, isolante térmico, matéria prima do isopor [7].

2.3.17.5 PP - Polipropileno

Aplicações: Brinquedos, Recipientes para alimentos, remédios, produtos químicos, Carcaças para eletrodomésticos, Fibras, Sacarias (ráfia), Filmes orientados, Tubos para cargas de canetas esferográficas, Carpetes, Seringas de injeção, Material hospitalar esterilizável, Autopeças (para-choques, pedais, carcaças de baterias, lanternas, ventoinhas, ventiladores, peças diversas no habitáculo), Peças para máquinas de lavar [7].

2.3.18 Elastômeros (borrachas)

Aplicações: pneus, vedações, mangueiras de borracha [7].

2.3.19 Reciclabilidade

Alguns polímeros, como termorrígidos e borrachas, não podem ser reciclados de forma direta: não há como refundí-los ou depolimerizá-los. A reciclagem de polímeros termoplásticos, apesar de tecnicamente possível, muitas vezes não é economicamente viável devido ao seu baixo preço e baixa densidade. Compare com o caso do alumínio. Somente plásticos consumidos em massa apresentam bom potencial econômico para reciclagem. Problema adicional: o plástico reciclado é encarado como material de segunda classe, ao contrário do que ocorre com aço ou mesmo o alumínio.

Nos casos em que a reciclagem do polímero não for possível, sempre é possível queimá-lo, transformando-o em energia, em incineradores ou alto-fornos. Esta última saída é mais favorável, pois o carbono do polímero seria usado na redução do minério.

Contudo, plásticos que contém halogêneos geram gases tóxicos durante a queima. Solução: identificação desse material, que deve ser encaminhado para de halogenação antes da queima [3].

2.4 POLÍMEROS DE INTERESSE INDUSTRIAL

2.4.1 Plásticos

Os plásticos industriais mais importantes são todos de origem sintética. Poucos como o acetato de celulose, são obtidos por modificação química de polímeros naturais. Estes são empregados na confecção de artefatos [1].

As características mecânicas dos plásticos são intermediárias entre os valores correspondentes às borrachas e as fibras. Quando a estrutura química permite o alinhamento das macromoléculas por estiramento, o polímero pode ser utilizado como fibra de maior resistência se houver a possibilidade de interações intermoleculares. Polímeros que formam boas fibras formam também bons filmes [7]. Quando os polímeros são oligoméricos, podem ter aplicações importantes no setor de adesivos, e o aumento substancial do peso molecular ocorre em uma segunda etapa. Podem ainda ter utilização no setor de tintas. Diversos polímeros solúveis em água são empregados no setor de alimentos e cosméticos [7].

Os plásticos industriais são muitas vezes baseados em copolímeros, contendo pequena quantidade de monômero, cuja função é modificar no grau desejado algumas das propriedades do homopolímero. Nesses casos, denominação do produto indica apenas o monômero predominante, como se fosse um homopolímero. Outras vezes, o produto industrial contém mais de um polímero, compondo uma mistura polimérica. Os primeiros materiais plásticos empregados na indústria foram obtidos de produtos naturais, por modificação química [7].

Os primeiros plásticos sintéticos comercializados sob forma de artefatos foram PR, conhecida como *Bakelite*, em 1910 e mais tarde na década de 30, PVC, PMMA e PS. Na década de 40 surgiram LDPE, PU e ER. Na década de 50, apareceram POM, HDPE, PP e PC. Nessas décadas ocorreu o grande desenvolvimento da Química dos Polímeros. A partir de então, somente tiveram destaque como novos plásticos algumas estruturas poliméricas, para

aplicação como polímeros de especialidade. A maior parte dos polímeros industriais é destinada ao mercado de plásticos [1].

2.4.2 Principais Polímeros de Interesse Industrial

Certos plásticos se destacam por seu baixo preço e grande facilidade de processamento, o que incentiva seu uso em larga escala. São os chamados plásticos ou resinas commodities, materiais baratos e usados em aplicações de baixo custo. É o equivalente aos aços de baixo carbono na siderurgia [5].

Os principais plásticos commodities são: polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS) e o policloreto de vinila (PVC). A distribuição da produção desses plásticos no Brasil, em 1998, pode ser vista na figura 3.

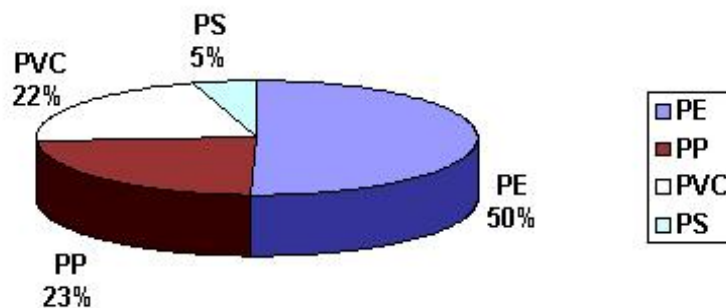


Figura 3- Principais polímeros de interesse industrial

2.4.3 Polietileno (PE)

Na figura 4 é possível observar a fórmula estrutural do Polietileno

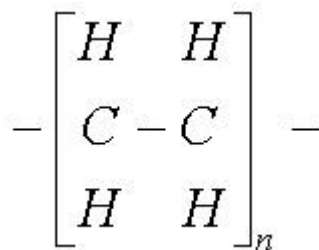


Figura 4- Fórmula estrutural PE

As principais propriedades do PE são o baixo custo, elevada resistência química e a solventes, baixo coeficiente de atrito, fácil processamento, excelentes propriedades isolantes, baixa permeabilidade à água e atóxico [7].

Há quatro tipos básicos de PE, descritos a seguir:

- **Polietileno de Baixa Densidade (PEBD):** 0,910-0,925 g/cm³. Apresenta moléculas com alto grau de ramificação. É a versão mais leve e flexível do PE. É utilizado basicamente em filmes, laminados, recipientes, embalagens, brinquedos, isolamento de fios elétricos, etc [7].
- **Polietileno de Baixa Densidade Linear (PEBDL):** 0,918-0,940 g/cm³. Apresenta menor incidência de ramificações, as quais se apresentam de forma mais regular e são mais curtas que no PEBD. Suas propriedades mecânicas são ligeiramente superiores ao PEBD em termos de resistência mecânica. Seu custo de fabricação é menor. Sua flexibilidade e resistência ao impacto recomendam sua aplicação para embalagens de alimentos, bolsas de gelo, utensílios domésticos, canos e tubos [7].
- **Polietileno de Alta Densidade (PEAD):** 0,935-0,960 g/cm³. Apresenta estrutura praticamente isenta de ramificações. É um plástico rígido,

resistente à tração, com moderada resistência ao impacto. Utilizado em bombas, recipientes, garrafas, filmes, tubos para distribuição de água e gás, tanques de combustível automotivos, etc [7].

- **Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM):** G.P. da ordem de 3.000.000 a 6.000.000. Alta inércia química, alta resistência à abrasão e ao impacto, baixo coeficiente de atrito, alta maciez. Praticamente infusível, é processado com grande dificuldade, geralmente através de sinterização [7].

Aplicações: engrenagens, componentes para bombas de líquidos corrosivos, isolamento de fios e cabos, trilhos-guias, etc.

2.4.4 Polipropileno (PP)

Na figura 5 é possível observar a fórmula estrutural do Polipropileno.

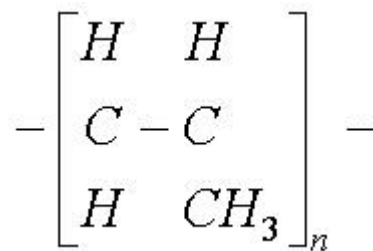


Figura 5- Fórmula estrutural PP

Propriedades muito semelhantes às do PE, mas com ponto de amolecimento mais elevado.

2.4.4.1 Principais propriedades:

-Baixo custo, elevada resistência química e a solventes, fácil moldagem, alta resistência à fratura por flexão ou fadiga, boa estabilidade térmica, maior sensibilidade à luz UV e agentes de oxidação, sofrendo degradação com maior facilidade [7].

2.4.4.2 Aplicações:

- Brinquedos, recipientes para alimentos, remédios, produtos químicos, carcaças para eletrodomésticos, material hospitalar esterilizável e autopeças (pára-choques, carcaças de baterias, lanternas, ventoinhas, peças diversas no habitáculo) [7].

2.4.5 Poliestireno (PS)

O PS é um termoplástico duro e quebradiço, com transparência cristalina. Na figura 6 é possível observar a fórmula estrutural do Poliestireno.

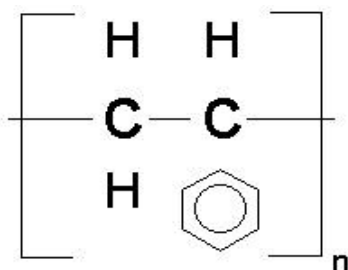


Figura 6- Fórmula estrutural PS

2.4.5.1 Principais propriedades:

- Fácil processamento, baixo custo, elevada resistência a ácidos e álcalis, semelhante ao vidro, baixa densidade e absorção de umidade e baixa resistência a solventes orgânicos, calor e intempéries [7].

2.4.5.2 Há quatro tipos básicos:

- PS cristal: homopolímero amorfo, duro, com brilho e elevado índice de refração. Pode receber aditivos lubrificantes para facilitar processamento. Usado em artigos de baixo custo [7].

- PS resistente ao calor: maior PM, o que torna seu processamento mais difícil. Variante ideal para confecção de peças de máquinas ou automóveis, gabinetes de rádios e TV, grades de ar condicionado, peças internas e externas de

eletrodomésticos e aparelhos eletrônicos, circuladores de ar, ventiladores e exaustores [7].

- PS de alto impacto: contém de 5 a 10% de elastômero (borracha), que é incorporado através de mistura mecânica ou diretamente no processo de polimerização, através de enxerto na cadeia polimérica. Obtém-se desse modo uma blenda. Muito usado na fabricação de utensílios domésticos (gavetas de geladeira) e brinquedos [7].

- PS expandido: espuma semi-rígida com marca comercial isopor(R). O plástico é polimerizado na presença do agente expensor ou então o mesmo pode ser absorvido posteriormente. Durante o processamento do material aquecido, ele se volatiliza, gerando as células no material. Tem baixa densidade e bom isolamento térmico. Aplicações: protetor de equipamentos, isolantes térmicos, pranchas para flutuação, geladeiras isotérmicas, etc [7].

Há também os chamados plásticos de engenharia, que são resinas que apresentam propriedades superiores às chamadas resinas commodities. Seu preço, porém, é bem mais elevado. Seriam os equivalentes aos aços-liga da siderurgia.

2.5 PROCESSAMENTOS INDUSTRIAIS DOS POLÍMEROS

O processamento de termoplásticos (polímeros que amolecem com a temperatura) passa normalmente por etapas que envolvem o aquecimento do material seguido de conformação mecânica. Vários métodos são usados na produção de peças plásticas como extrusão, moldagem por injeção, moldagem por sopro, calandragem entre outros [7].

2.5.1 Extrusão

A extrusão é um processo de produção de componentes mecânicos de forma semi-contínua, no qual o material é forçado através de uma matriz adquirindo assim a forma pré-determinada pelo projetista da peça [8].

2.5.2 Formas

Em geral a configuração das formas, chamadas de matrizes de extrusão, é transversal e vazada, mas também pode ser cheia. Em função de sua construção sólida e resistente, a geometria da matriz não se altera pelo uso contínuo, tendo assim uma vida útil longa. Os produtos extrusados têm secção transversal constante com dimensões bastante precisas, podendo no caso de peças compridas serem cortadas ou fatiadas de acordo com a necessidade de uso [8].

2.5.3 Processos Quentes e Frios

O processo de extrusão é executado de duas maneiras distintas dependentes da temperatura e da ductilidade. A primeira é a extrusão a quente, e a segunda extrusão a frio. A extrusão a quente é semelhante ao processo de injeção, no qual o produto é injetado a alta pressão e temperatura numa forma vazada ou passa através de um molde de injeção contínua, tomando a forma de peça sólida semi acabada ou também a forma de vergalhão, para ser cortado (fatiado) no comprimento desejado [8]. A extrusão a frio é semelhante ao processo de extrusão a quente, no entanto, a temperatura de trabalho é mais baixa. E é a ductilidade do material a ser trabalhado o principal parâmetro na escolha do processo, quanto mais dúctil o material menos energia ele precisa para ser processado, com isso a temperatura é menor [8] .

Em função da natureza da fabricação, as peças extrusadas são semi-acabadas não necessitando assim posteriores usinagens. Existe ainda um sistema chamado híbrido, que é a combinação da extrusão por injeção combinada com operações de forjamento, em geral executada a frio [8]. A figura 7 representa processo de extrusão 1- rosca sem fim; 2- alimentador; 3- matriz; 4- produto extrusado.

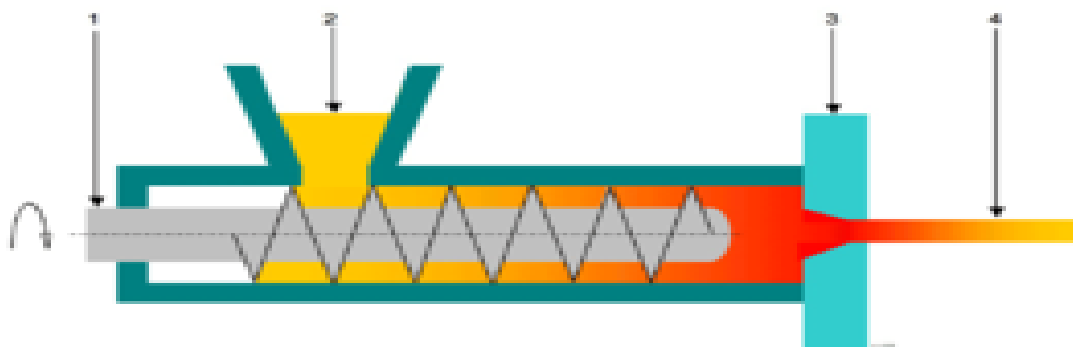


Figura 7- Processo de extrusão 1- rosca sem fim; 2- alimentador; 3- matriz; 4- produto extrusado

2.5.4 Moldagem por Injeção

O processo de moldagem por injeção consiste essencialmente no amolecimento do material num cilindro aquecido e sua consequente injeção em alta pressão para o interior de um molde relativamente frio, onde endurece e toma a forma final. O artigo moldado é então expelido do molde por meio dos pinos ejetores, ar comprimido, prato de arranque ou outros equipamentos auxiliares. Comparando-se com a extrusão, a moldagem por injeção apresenta-se como um processo cíclico [8]. Um ciclo completo consiste das operações seguintes:

- Dosagem do material plástico granulado no cilindro de injeção; Fusão do material até a consistência de injeção; Injeção do material plástico fundido no

molde fechado; Resfriamento do material plástico até a solidificação; Extração do produto com o molde aberto.

- Produtos sem defeito e propriedades otimizadas serão obtidos:

Utilizando-se máquinas injetoras com suficiente capacidade plástica; Usando-se moldes bem projetados e bem acabados; Controlando-se a uniformidade e constância da temperatura e da pressão de injeção; Enchendo rapidamente, de forma racional, as cavidades do molde; Resfriando a massa plástica das cavidades com os devidos cuidados, afim de evitar-se produtos distorcidos ou com tensões internas [8].

2.5.4.1 Condições de Moldagem

A moldagem só pode ser satisfatória se houver observância correta da influência das seguintes variáveis que influem sobre a moldagem por injeção:

- Pressão de injeção: Varia de maneira ampla conforme o tipo de molde ou de máquina. Em geral, deve-se procurar o uso do mínimo de pressão, para a obtenção de artigos moldados, livres de defeitos internos e superficiais [8].

- Temperatura do cilindro: A temperatura é responsável pela plastificação correta ou não de material, e a temperatura do material depende não só da temperatura do cilindro, como também da velocidade com que o material passa através dele [8].

- Tempo do ciclo: Deve ser o mínimo do ponto de vista econômico, porém deve estar também nos limites estabelecidos para a boa qualidade do objeto moldado [8].

- Temperatura do molde: Uma temperatura constante do molde, abaixo do ponto de amolecimento do material, é o objetivo do produtor, e isto, em geral é obtido por circulação de um fluido em temperatura constante através dos canais do molde [8].

2.5.4.2 Tipos de prensas de injeção

Algumas injetoras de pistão são equipadas com um dispositivo de dosagem que permite fornecer ao cilindro a quantidade exata de material para encher o molde. O cilindro injetor pode ser de pistão ou de rosca. As máquinas de êmbolo podem possuir um cilindro de pré-aquecimento de rosca, que proporciona maior rapidez de injeção porque o pistão passa a atuar diretamente sobre o material fundido e não mais sobre o material em grânulos [8].

2.5.4.3 Componentes de uma máquina injetora

Os principais elementos componentes das máquinas injetoras são:

- A unidade injetora que compreende o dispositivo de alimentação e dosagem, plastificação e injeção;
- A unidade de fechamento incumbida de abrir e fechar o molde;
- O cilindro de injeção deverá apresentar zonas de aquecimento cuidadosamente termorreguladas;
- O torpedo dos cilindros injetores de pistão serve para homogeneizar a massa fundida [8].

2.5.4.4 Molde de injeção

Um bom desenho do molde é um pré-requisito para a produção de artigos moldados de boa qualidade, e nenhum artifício de controle de máquina, por mais original que seja, é capaz de melhorar os produtos obtidos com um molde mal desenhado [8]. A figura 8 representa esquema de um injetor.

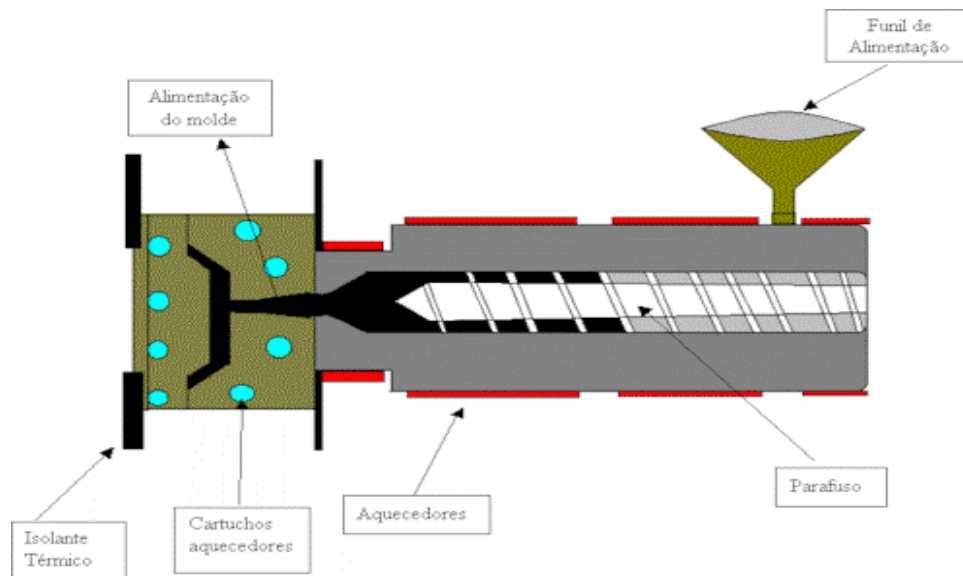


Figura 8- Esquema de um injetor

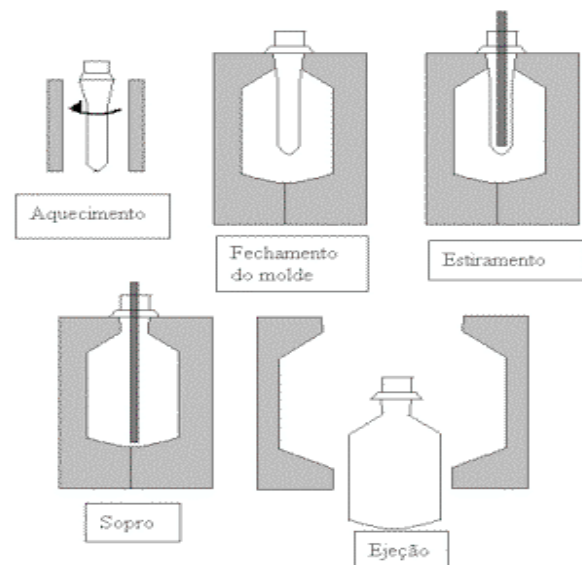
2.5.5 Moldagem por Sopros

Processo em geral utilizado na obtenção de peças ocas através da insuflação de ar no interior do molde, de forma a permitir a expansão da massa plástica, até a obtenção da forma desejada. Aplicável geralmente à fabricação de frascos a partir de termoplásticos. Os processos de moldagem por sopro podem ser separados em 2 tipos: moldagem por sopro via injeção (e injeção com estiramento) e moldagem por sopro via extrusão [8].

O processo de moldagem por sopro via injeção é constituído das seguintes etapas:

- Produção de uma peça injetada via moldagem por injeção;
- Fechamento do molde sobre a peça oca;
- Introdução de ar comprimido para expandir a peça oca até a forma final;

- Resfriamento e extração da peça soprada [8]. A figura 9 representa o



Processo de moldagem por sopro via injeção

Figura 9- Processo de moldagem por sopro via injeção

No caso de uma extrusão de tubo vertical (para baixo), as etapas usuais do processo envolvem:

- Pré-forma desce;
- Molde fecha;
- Sopra-se ar por baixo; Resfria-se a peça em contato com a parede fria do molde;
- Abre-se o molde. A figura 10 representa o Processo de moldagem por sopro vertical via extrusão.

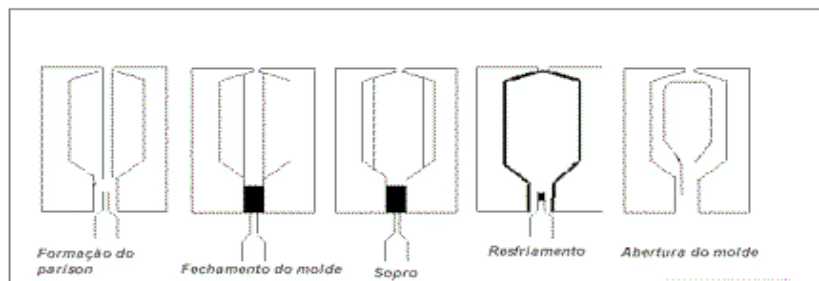


Figura 10- Processo de moldagem por sopro vertical via extrusão

A diferença entre os processos de moldagem por sopro via injeção para o via extrusão está relacionada com a maneira de se produzir a pré-forma (parison) [8]. Algumas das vantagens e desvantagens dos processos de injeção a sopro e do processo de extrusão a sopro aparecem na tabela 1.

Tabela 1- Vantagens e desvantagens dos processos de injeção a sopro e extrusão a sopro.

Moldagem por sopro	Vantagens	Desvantagens
Via injeção (e injeção com estiramento)	Moldados sem rebarba. Bom controle de espessura do gargalo e da parede. Mais fácil de produzir objetos não-simétricos. Não há necessidade de acabamento.	Processo lento. Mais restrito no que concerne à escolha dos moldados. São necessários dois moldes para cada objeto.
Via extrusão	Moldados com rebarbas. Deforma lentamente. Altas velocidades de produção.	Mais difícil de controlar a espessura da parede. Necessária a operação de corte.

2.6 POLÍMEROS E O MEIO AMBIENTE

2.6.1 Problemas Ambientais

O plástico é responsável por grandes volumes de lixo de degradação lenta, mas, ao substituir materiais de origem vegetal, reduz a destruição de florestas e, por ser leve, o seu transporte economiza combustível, A sua combustão gera mais energia do que a do carvão, embora cause poluição. A reciclagem avança, mas tem custo elevado, devido à tributação, entre outros motivos [9]. Até a década de 60, a indústria de plásticos era associada apenas com problemas ambientais relacionados ao processo de produção, que em princípio podem ser controlados com manutenção eficiente e tecnologias adequadas. Entretanto, o grande crescimento do consumo de plásticos, acelerado pelo seu crescente uso em produtos de curta duração, acabou por transformar os próprios produtos plásticos num problema ambiental, ao gerar enormes volumes de lixo que se degradam muito lentamente, têm um impacto visual muito negativo e cuja gradual decomposição, em certos casos, origina substâncias nocivas e muito duradouras [9].

Por outro lado os plásticos, ao substituírem materiais mais pesados (metais, vidro, cerâmica...) podem contribuir para economizar energia e reduzir a queima de combustíveis ao reduzirem o peso de veículos ou da sua carga; ao substituir papel e madeira, podem reduzir a destruição de florestas. A isso se soma a conveniência prática e econômica e, por vezes, também higiênica e sanitária do uso de plásticos descartáveis (como em seringas hipodérmicas). Tudo isso contribui para matizar as críticas aos plásticos e incentivar a busca de meios para conciliar seu uso com as exigências ambientais [9].

2.6.2 Mecanismos de Degradação de Polímeros

A degradação de um polímero depende da natureza do mesmo e das condições ambientais, as quais podem variar desde a exposição a fatores abióticos (sol, calor, umidade) até a assimilação por um microorganismo vivo (bactérias, fungos). A degradação completa é alcançada em duas etapas: fragmentação (quebra em muitas porções por fatores abióticos) e mineralização (digestão do produto fragmentado pelos microorganismos que usam a energia estocada nestas moléculas para seu crescimento) As etapas de degradação polimérica estão representadas na figura 11 [15].

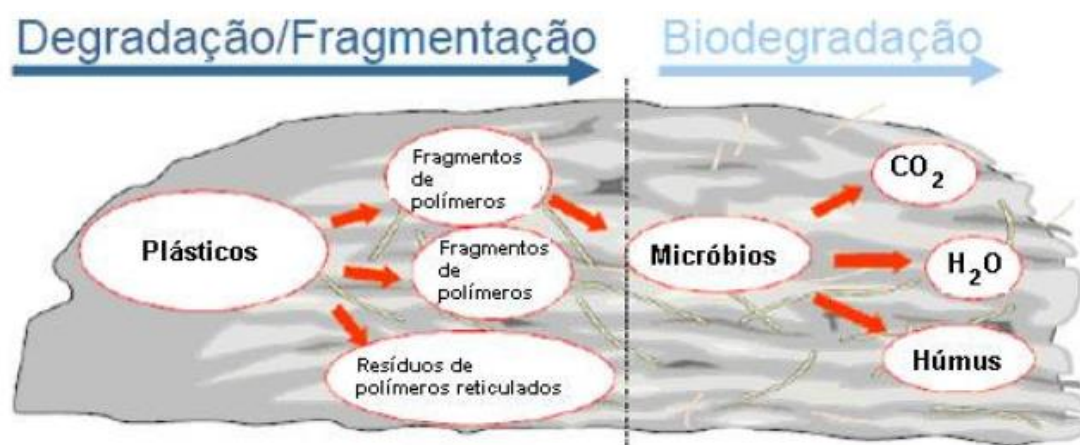


Figura 11- Etapas para degradação polimérica

No processo de degradação, ocorre cisão da cadeia polimérica e também a quebra da estrutura do retículo cristalino. Certas características dos polímeros podem influenciar o processo de degradação. Além da estrutura

química dos polímeros, há outros fatores que influenciam a velocidade de degradação. Polímeros amorfos tendem a degradar mais facilmente, pelo menor empacotamento das cadeias [10].

2.6.2.1 Degradação por Macroorganismos

A degradação por macroorganismos ocorre quando um polímero é ingerido por insetos, animais e outros seres vivos, mastigado, digerido e posteriormente evacuado [11].

2.6.2.2 Fotodegradação

O termo fotodegradação se refere a um processo que consiste na degradação de um polímero quando o mesmo é exposto à luz solar. A radiação U.V é, em geral, o componente do espectro eletromagnético que inicia as reações nos grupos fotossensíveis, podendo resultar em quebras de cadeias e degradação do polímero [11].

2.6.2.3 Degradação Química

A degradação química consiste no processo de degradação de um polímero quando uma espécie química reage com o material polimérico, formando radical livres e, eventualmente, causando cisão na cadeia [11].

2.6.2.4 Degradação Abiótica

A degradação dos polímeros pode ocorrer de forma abiótica, ou seja, sem a presença de seres vivos. Há basicamente dois tipos de reações abióticas: hidrólise e oxidação. Os poliésteres são mais susceptíveis à hidrólise, devido à presença do grupo $-\text{COO}-$ em suas estruturas. Já os polímeros que apresentam duplas ligações olefínicas são os mais susceptíveis à oxidação [11].

2.6.2.5 Degradação Microbiológica

A degradação microbiológica ou biodegradação é o processo de degradação de um polímero que resulta da ação de microorganismos, tais como bactérias ou fungos, em ambientes anaeróbicos ou aeróbicos. A figura 12 apresenta as vias de degradação de uma cadeia polimérica [10].

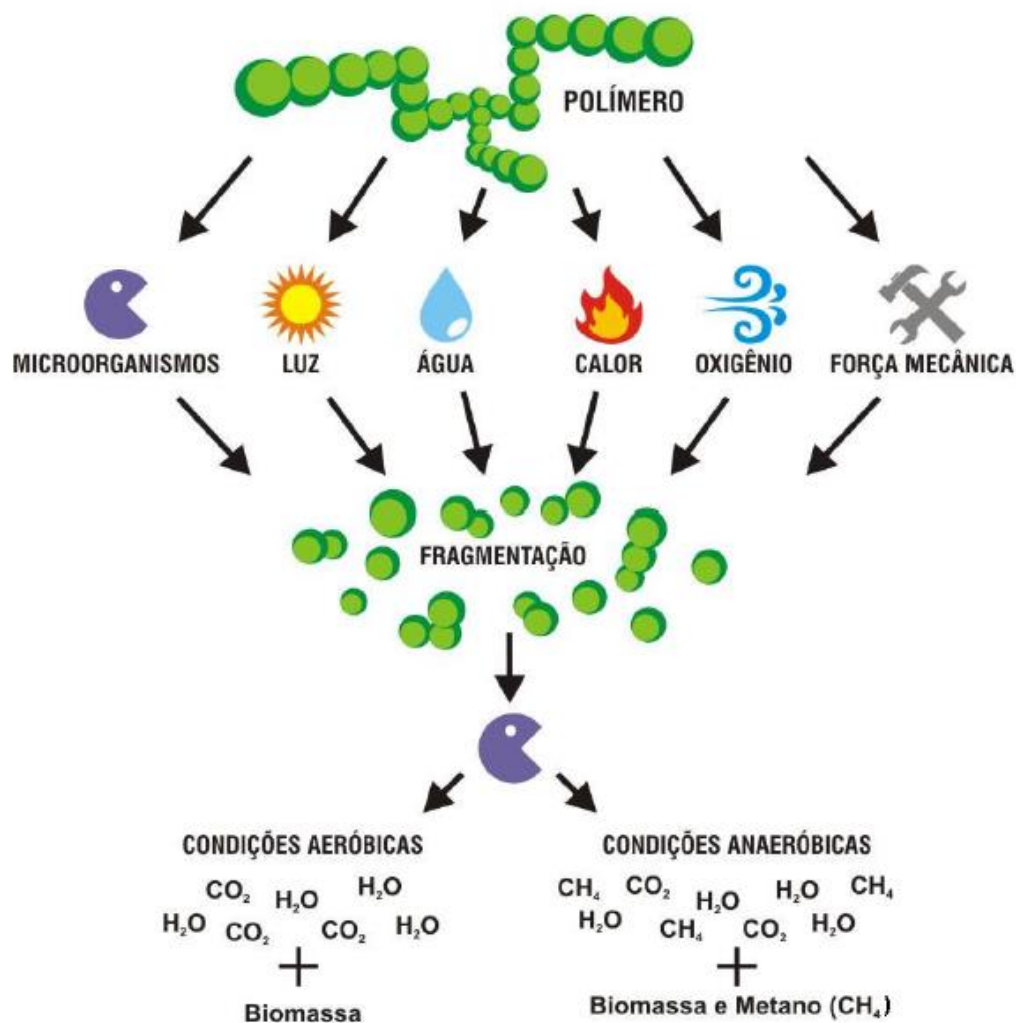


Figura12- Vias de degradação de uma cadeia polimérica [10]

2.6.3 Propostas de Solução

Um dos caminhos para minimizar os problemas ambientais relacionados ao uso de plásticos é o uso de plásticos rapidamente degradáveis, que podem ser derivados de vegetais ou produtos petroquímicos modificados (de cadeia mais curta); outro é a reciclagem mecânica, que converte o material descartado em grânulos reutilizáveis; outro é a reciclagem química, que usa o material descartado como matéria-prima para plásticos novos; finalmente, há a alternativa da incineração sob condições controladas que, quando inclui o aproveitamento de energia gerada, pode ser chamado de reciclagem energética.

Resumidamente podem-se considerar as seguintes fontes de solução para evitar a poluição por lixo sólido: Manejo de aterros sanitários, incineração, legislação e educação da população, reciclagem de plásticos, plásticos degradáveis;

2.7 BIOPOLÍMEROS

2.7.1 Definições de Biopolímeros

Os biopolímeros são materiais poliméricos classificados estruturalmente como polissacarídeos, poliésteres ou poliamidas. A matéria-prima principal para sua manufatura é uma fonte de carbono renovável, geralmente um carboidrato derivado de plantios comerciais de larga escala como cana-de-açúcar, milho, batata, mandioca, trigo e beterraba; ou um óleo vegetal extraído de soja, girassol, palma ou outra planta oleaginosa. Pode-se também produzir biopolímeros através de processos onde se utilizam microorganismos como bactérias [11].

Dentre os biopolímeros analisados apresentaram-se como os de maior importância os seguintes: polilactato (PLA), polihidroxialcanoato (PHA) e polímeros de amido (PA), mais conhecido como amido termoplástico (TPS).

2.7.2 Polímeros de Amido (PA)

O amido é utilizado como fonte de alimento ou de fermentação em sua forma original e é convertido à frutose aplicando enzima ou ácido. Muitos métodos de modificação química ou física promovem a variedade de desempenho do amido. No amido de milho por exemplo as modificações possibilitam a aplicação do amido de milho para alimento, adesivo, indústria de papel, entre outros, sendo possível usar o amido para plásticos biodegradáveis [12]. A figura 13 mostra a composição do grão de milho.

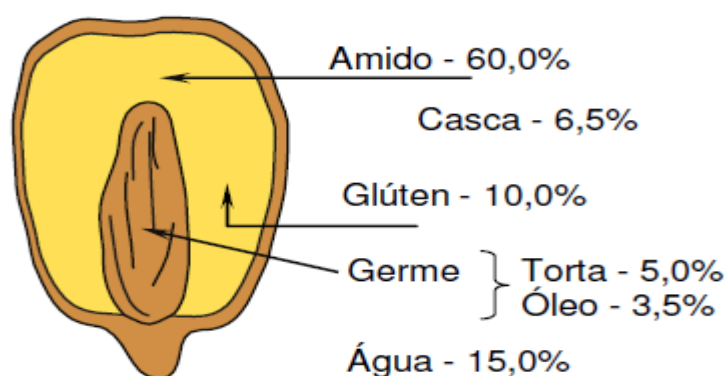


Figura13- Composição do grão de milho [12]

Amido é um polissacarídeo, sintetizado pelos vegetais para ser utilizado como reserva energética. O grão de milho é formado por dois polissacarídeos: amilose e amilopectina [12]. A figura 14 apresenta a estrutura da amilose e da amilopectina.

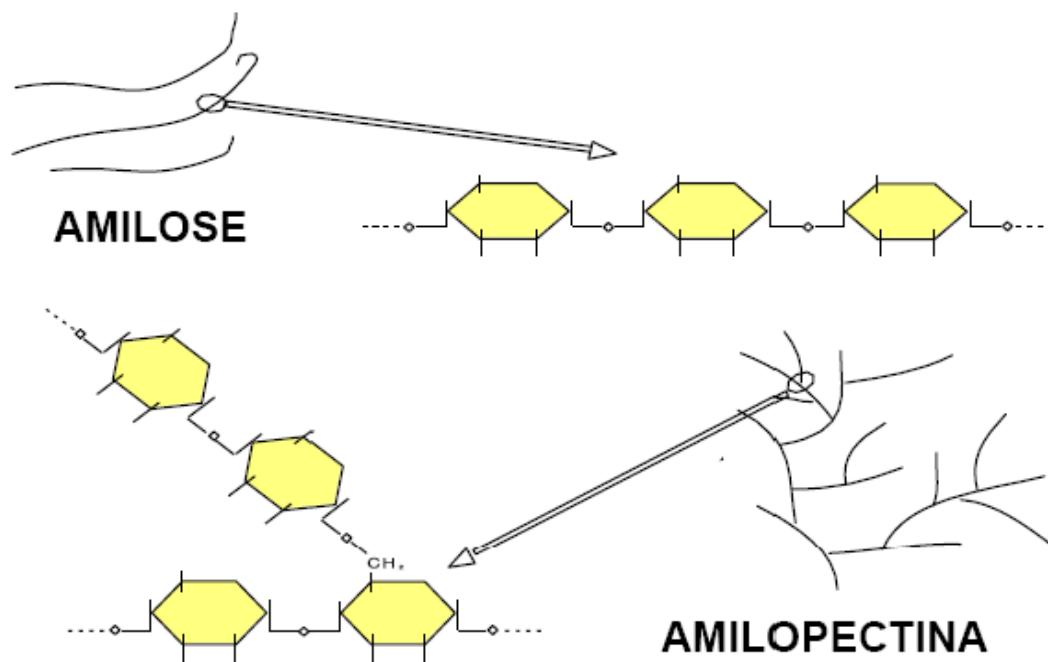


Figura 14- Estrutura da amilose e da amilopectina [12]

Quimicamente, pode-se afirmar que o amido é um polímero formado pela reação de condensação de moléculas de α -glicose com eliminação de água conforme pode ser visualizado na figura 15.

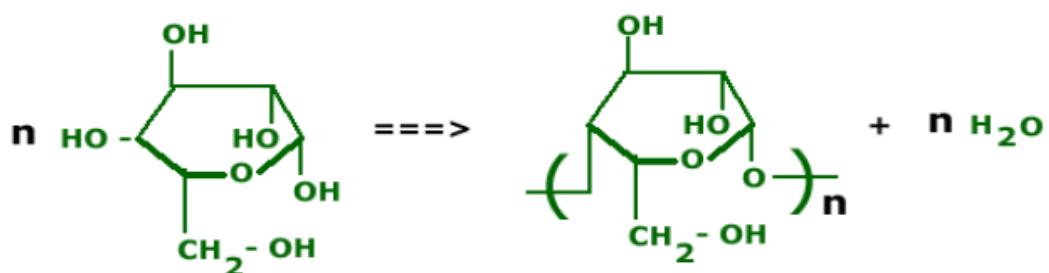


Figura 15 - Reação de obtenção do amido.

2.7.2.1 Principais Aplicações

- Embalagens de produtos de consumo: presente no papel de seda;
- Higiene – cosméticos: usado em cotonetes e fraldas descartáveis;
- Artigos fúnebres: utilizado para envolver cadáveres;
- Sacos de compostagem: usado em sacos para coleta seletiva
- Embalagens alimentares: principal foco para sacos de frutas, hortaliças e produtos de panificação.
- Filmes de amido: para uso de sacos para reciclagem de lixo orgânico (compostagem), embalagens, higiene e agricultura [12].

2.7.3 Polilactato (PLA)

PLA é um poliéster produzido por síntese química a partir de ácido láctico obtido por fermentação bacteriana de glicose extraído do milho, com uso potencial na confecção de embalagens, itens de descarte rápido e fibras para vestimentas e forrações.

Polilactatos são poliésteres alifáticos obtidos por polimerização do ácido láctico que pode ser encontrado na forma de dois isômeros ópticos: o L- e D ácido láctico. Sua estrutura esta representada na figura 16.

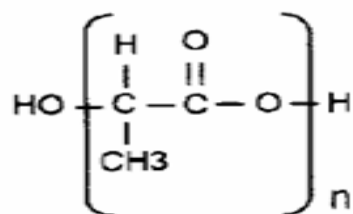


Figura 16- estrutura PLA

Quando produzido pela via petroquímica esse ácido se constitui numa mistura opticamente inativa (50/50) das formas D e L. Diferentemente, o ácido obtido por via biotecnológica é opticamente ativo e dependendo da linhagem microbiana utilizada, pode se obter, especificamente, uma forma ou a outra do ácido láctico, resultando em propriedades diferenciadas importantes quando polimerizado.

2.7.3.1 Degradação

Durante o processo de degradação do PLA as ligações ésteres sofrem hidrólise, originando cadeias menores (oligômeros até monômeros), com terminações ácidas [12].

2.7.3.2 Principais Aplicações

- Filmes, embalagens, produtos de higiene, suturas, clips, fixações ortopédicas (parafusos), implantes, fibras têxteis.

2.7.4 Polihidroxialcanoato (PHA)

O polihidroxialcanoato é um poliéster completamente biodegradável em ambientes microbiologicamente ativos que pode ser sintetizado por plantas modificadas ou por bactérias a partir de materiais de reserva intracelular através de biossíntese direta de carboidratos de cana-de-açúcar ou de milho, ou de óleos vegetais extraídos principalmente de soja e palma. A produção de PHA possui várias vantagens: biodegradabilidade, redução do impacto ambiental, substituição a plásticos convencionais e uso de novos materiais em campos como o da medicina. Em contrapartida há a desvantagem de que a produção envolve altos custos.

Sua síntese é realizada a partir de fontes renováveis tal como o açúcar de cana, um dos insumos nacionais mais significativos e tradicionais, bem como a partir de outras fontes renováveis tais como material amiláceo, óleos vegetais, etc. Suas aplicações vão desde embalagens e materiais descartáveis e matrizes para liberação lenta de medicamentos até implantes, tecidos artificiais, moldes e fios para sutura na área médica devido à biocompatibilidade. Estes biopolímeros são semelhantes aos plásticos produzidos a partir do petróleo, podendo ser laminados, injetados e moldados, com facilidade, porém são totalmente biodegradáveis em um prazo de 6 meses a 1 ano. A figura 17 apresenta a estrutura do PHA.

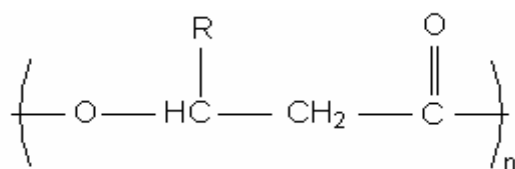


Figura17- estrutura PHA

2.7.4.1 **Degradação**

Os PHAs são degradados em sistemas tanto aeróbicos quanto anaeróbicos, porém é recomendável que sua degradação se de em ambiente sempre aeróbico, sua biodegradação se dá pela ação de enzimas extracelulares naturalmente secretadas por microrganismos comuns. A biodegradação destes materiais ocorre mais rapidamente em ambiente anaeróbico e mais lentamente no ambiente marinho, em ambiente aeróbico, os produtos finais são CO₂, água e húmus. Sob condições de anaerobicidade a biodegradação destes materiais geram metano que pode ser utilizado por seu potencial como combustível, contudo este aproveitamento não é atualmente realizado porque seria economicamente inviável, logo a sua degradação anaeróbica é evitada devido ao fato do metano ser também um gás estufa [10]. A figura 18 mostra o Ciclo de biodegradação de um material de fonte renovável e biodegradável

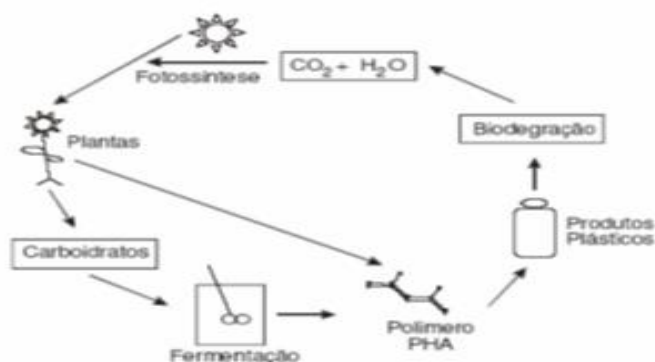


Figura 18- Ciclo de biodegradação de um material de fonte renovável e biodegradável

2.7.5 Biopolímeros e sustentabilidade ambiental

A sustentabilidade é um ideal sistemático que se perfaz principalmente pela ação, e pela constante busca entre desenvolvimento econômico e ao mesmo tempo preservação do ecossistema. Podem-se citar medidas que estão no centro da questão da sustentabilidade ambiental: a aquisição de medidas que sejam realistas para os setores das atividades humanas.

Os pontos elementares da sustentabilidade visam à própria sobrevivência no planeta, tanto no presente quanto no futuro. Esses princípios são: utilização de fontes energéticas que sejam renováveis, em detrimento das não renováveis e preservação dos recursos naturais. Os biopolímeros fazem parte do ideal de sustentabilidade, pois é uma alternativa para substituição do plástico proveniente do petróleo conservando recursos naturais não renováveis, com a utilização de recursos naturais renováveis e amenizando o excesso de resíduos plásticos pelo fato de ser degradado facilmente no meio ambiente [10].

3 MATERIAIS UTILIZADOS

3.1 Amido

Podemos dizer que o amido é um “pacote” de energia. As plantas, através da energia solar, do dióxido de carbono e da água, produzem essa importante reserva química de energia que a tecnologia explora na forma de um polímero com inúmeras propriedades funcionais [12]. Devido à diversidade biológica e ambiental, os amidos se apresentam como grânulos das mais formas, tamanhos e propriedades. O domínio e o conhecimento dessas características químicas são uma importante ferramenta para a valorização do seu potencial. O amido é conhecido como “ouro branco” devido às suas amplas aplicações tecnológicas na geração de produtos de elevado valor agregado [12].

Esse polissacarídeo natural representa de 70% a 80% das calorias consumidas pelo homem. Para um vegetal servir como fonte de amido, ele deve conter quantidade representativa desse carboidrato, ser de fácil extração e conter propriedades de interesse econômico [12]. O amido é constituído basicamente por polímeros de α -D-glicose: amilose e amilopectina. Ambas as frações apresentam a fórmula $(C_6H_{10}O_5)_n$, de massa molecular elevada [12].

A maioria dos grânulos de amido contém de 20% a 30% de amilose e de 70% a 80% de amilopectina, com exceção dos amidos de milho cerosos, obtidos por melhoramento genético, que contêm 100% de amilopectina. Amilose e amilopectina são constituídas por unidades de D-glicose, diferindo em tamanho e estrutura molecular. Quando tratadas com ácido ou por ação enzimática, as frações do amido hidrolisam-se lentamente, originando dextrina, maltose e finalmente glicose [12]. O grânulo de amido apresenta ainda alguns componentes minoritários, entre eles lipídios (até 1%), proteínas (em torno de 0,4%) e material inorgânico (fósforo até 0,09%) [12].

O fósforo tem um papel muito importante nas propriedades funcionais do amido pelo incremento da claridade (transparência), viscosidade, consistência

e estabilidade da pasta. Na maioria dos cereais, ele se apresenta na forma de fosfolipídios, os quais têm tendência de formar complexos helicoidais com a amilose. Esses complexos amilose-lipídios estão tão fortemente ligados que dificultam a extração dos lipídios e reduzem a capacidade de retenção de água e de inchamento do grânulo durante o cozimento, formando uma pasta de menor viscosidade e de aparência opaca. Já nos amidos de tubérculos e raízes, o fósforo está na forma de mono éster fosfato, promovendo sua natureza hidrofílica por introduzirem nas cadeias de amido os grupos fosfatos, carregados negativamente, o que aumenta a sua capacidade de ligação com a água, o poder de inchamento e a claridade da pasta [12].

A mais importante propriedade prática do amido é a sua habilidade de inchamento e de produção de uma pasta viscosa quando aquecido em suspensão aquosa. Milho, milho ceroso, milho com alto teor de amilose, trigo, arroz, batata, batata-doce e mandioca são fontes mais comuns de amido [12].

3.1.1 Estrutura do grânulo de amido

Os grânulos de amido apresentam variações inter e intra-espécies, medindo de 1 μ m à 2 μ m até cerca de 200 μ m, e têm seus constituintes, amilose e amilopectina, organizados a partir do hilo. Apresentam-se nas formas ovais, esféricas, definidas e até irregulares [12].

De acordo com a intensidade das associações de amilose e amilopectina através de ligações de hidrogênio ou de água, formam micelas radialmente orientadas a partir do hilo, com áreas cristalinas e não cristalinas ou semicristalinas, em camadas alternadas, comprovadas pelos diferentes padrões de difração de raios X [12].

Os grânulos de amido são compostos de diversas camadas superpostas ao redor de um ponto chamado hilo, o qual pode ser central ou excêntrico. Essas camadas são resultantes da deposição de amido de diferentes graus de

hidratação (o que ocasiona índices de refração diferentes), resultantes da presença de amilose e amilopectina [12].

Estudos de microscopia eletrônica de varredura, microscopia de transmissão e, recentemente, de microscopia de força atômica evidenciam que as lamelas cristalinas e amorfas de amilopectina estão organizadas em estruturas grandes, mais ou menos esféricas, denominadas “blocos” [12]. A cristalinidade ou semicristalinidade do grânulo está associada diretamente à molécula de amilopectina, porque o amido que não contém amilose tem um grau inalterado de cristalinidade [12].

O grau de organização dos polímeros do amido é pouco conhecido, porém evidências demonstram que existem camadas (lamelas) cristalinas e amorfas alternadas, as quais representariam, respectivamente, as regiões ordenadas e desordenadas da amilopectina [12]. O alto grau de orientação das moléculas no grânulo dá origem, sob luz polarizada, ao fenômeno chamado de birrefringência, ou seja, à formação da cruz de Malta, o que comprova a orientação radial das cadeias moleculares.

Existem basicamente três padrões cristalinos, que podem ser visualizados sob difração de raios X: A, B e C. O padrão A é encontrado principalmente em cereais; o padrão B, em amidos de tubérculos, de frutas, em amido de cereais de alto teor de amilose e em amidos retrogradados; e o padrão C, intermediário entre as formas A e B, é característico de leguminosas. Os grânulos de amido do tipo A apresentam maiores picos de intensidade de refração para os ângulos a 2 A° a 15, 17, 18 e 23 A° ; o tipo B, para os ângulos a 2 A° a 5, 6, 15, 16, 17, 22 e 23 A° , e o tipo C apresenta mistura das características de A e B, com predominância de A. A partir da área dos picos de difração de raios X, calcula-se a cristalinidade, sendo a maioria dos amidos de 15% a 45% cristalinos [12].

A difração de raios X constitui informação adicional na caracterização de amidos, pois está relacionada às quantidades de regiões cristalinas e amorfas,

as quais são típicas para amidos provenientes de certas espécies vegetais e interpretadas como “cristalinidade do grânulo aos raios X” [12].

A variação existente na cristalinidade dos grânulos de amido é determinada pelo comprimento da cadeia de amilopectina, pois as cadeias de amilopectina dos amidos do tipo A são mais curtas que as do tipo B. Foi verificado que amidos do tipo A e B com cadeias curtas e longas, respectivamente, são menos sensíveis à temperatura que os amidos do tipo C, com cadeias intermediárias. Porém, o efeito da temperatura sobre a cristalinidade dos grânulos é variável segundo o cultivar [12].

A caracterização da estrutura dos grânulos de amido é imprescindível para a identificação das propriedades tecnológicas do amido e está diretamente relacionada com as suas aplicações. Existem amidos adequados para fins específicos, sendo a caracterização indispensável para indicar essas aplicações [12].

Devido à natureza química do amido, a superfície dos grânulos apresenta predominância de cargas negativas. A repulsão entre os grânulos é um fenômeno conhecido como dilatância: resistência das suspensões de amido ao fluxo. Tanto na estocagem do produto em silos, na forma seca, quanto nas operações em via úmida, a dilatância e a energia envolvida no processo de repulsão entre os grânulos devem ser consideradas [12].

3.1.2 Amilose e amilopectina

A amilose e a amilopectina constituem as duas frações distintas do amido. A amilose é basicamente uma molécula linear. Embora alguns autores discordem, está estabelecido que ela possui poucas ramificações (0,3% a 0,5% do total das ligações). É uma molécula de cadeia longa, contendo 200 ou mais unidades de α -D-glicose unidas por ligações α -(1,4). Possui a tendência a formar hélice e girar, mesmo através de várias camadas de amilopectina [12].

A amilopectina é uma molécula altamente ramificada, de cadeias curtas, que possui cerca de 1.000 unidades de α -D-glicose unidas por ligações α -(1,4) e com 5% a 6% de ligações α -(1,6) nas ramificações. As ramificações da amilopectina possuem dupla hélice e o comprimento das cadeias de acordo com a origem do amido e a espécie, porém é comum apresentarem entre 20 e 30 unidade de glicose [12].

Em presença de iodo, a amilopectina apresenta coloração avermelhada e é estável em soluções aquosas diluídas. Uma molécula de amilopectina consiste de uma cadeia principal, chamada C, à qual estão ligados o grupo redutor e numerosas ramificações, chamadas de cadeias B [12]. A unidade de glicose terminal da cadeia polimérica tem um grupo aldeído latente ($-HOCH_2$), conhecido como grupo redutor ou extremidade redutora do amido.

As diferenças entre as moléculas de amilose e amilopectina podem ser evidenciadas através da massa molecular, grau de polimerização e outras propriedades físico-químicas [12].

A natureza linear e de grande longitude da amilose confere-lhe propriedades singulares, como capacidade de retenção do iodo, formando um complexo de cor azul, e de alcoóis ou ácido orgânicos; formação de precipitado em solução de amido com adição de NaOH ou DMSO (dimetilsulfóxido); e também associação consigo mesma e precipitação na solução [12]. A tabela 2 mostra as características comparativas entre as cadeias de amilose e de amilopectina.

Tabela 2- Características comparativas entre as cadeias de amilose e de amilopectina

Características	Amilose	Amilopectina
Porcentagem da massa molecular no grânulo	15 - 35%	65 85%
Porcentagem de ramificações α –(1,6)	< 1%	4 - 6%
Massa molecular (Da)	$10^4 - 10^5$	$10^7 - 10^8$
Grau de polimerização	$10^2 - 10^3$	$10^3 - 10^4$
Comprimento da cadeia (unidades de glicose)	3 - 50	3 – 1.000

Fonte: Ball(1998) apud Soares(2003)

A amilose diferencia-se também da amilopectina devido á quantidade relativa de componentes minoritários associados à molécula, visto que sua molécula apresenta-se complexa com os lipídeos presentes no grânulo influenciando nas propriedades reológicas do amido [12].

Os teores de amilose e amilopectina podem variar de amido para amido, em quantidades relativas, tamanhos, formas e modo de associação no grânulo, o que é característica da espécie vegetal. A Tabela 3 apresenta teores de amilose e amilopectina de amidos de algumas espécies vegetais [12].

Tabela 3- Teores de amilose e amilopectina de amidos de algumas espécies vegetais

Origem	Amilose(%)	Amilopectina(%)
Mandioca	17	83
Milho	24	76
Trigo	25	75
Batata	20	80
Ervilha	40	60

Fonte: Ciacco e Cruz (1992) apud Vilela e Ferreira (1987).

3.1.3 Gelatinização

Grande parte das mudanças de viscosidade em materiais amiláceos durante o processamento pode ser atribuída ao processo de gelatinização do amido. O comportamento térmico dos amidos envolve gelatinização, solubilização, transição vítrea, cristalização, mudança da estrutura cristalina, expansão de volume, degradação molecular e movimento de água [12].

Os grânulos sofrem hidratação e expansão quando são submetidos ao aquecimento com excesso de água (>60%), o que resulta no inchamento do amido em várias vezes o seu tamanho original na solubilização da amilose. Essa solubilização pode ocorrer pela água, solventes orgânicos apropriados, soluções alcalinas ou sais (CaCl_2KI), convertendo a cristalinidade do amido granular à forma dispersa e ao estado amorfo [12].

O fenômeno da gelatinização também é descrito como o derretimento de cristais do amido. Com o inchamento do grânulo, ocorre a perda da birrefringência ou da cristalinidade e o aumento da claridade da pasta. No resfriamento, a opacidade e a firmeza da pasta tendem a aumentar fatores que variam de acordo com a origem do amido.

A gelatinização é um processo de absorção de energia e pode ser caracterizada por uma endoterma obtida através de calorimetria diferencial da varredura. A perda da birrefringência é o desaparecimento da cristalinidade evidenciada pela difração de raios X [12].

Através de microscopia, a desorganização dos grânulos pelo tratamento térmico revela que há envolvimento de diversos estágios durante o aquecimento e que cada grânulo apresenta a sua própria cinética. No grânulo, a região mais sensível ao aquecimento é a região central, pois é a que se desorganiza primeiro. A fácil difusão de água na região central, menos organizada, facilita o inchamento dos grânulos, o que indica que as modificações químicas predominam nessas regiões [12].

Os grânulos, devido à heterogeneidade dos seus cristais, não gelatinizam à mesma temperatura. Os maiores geralmente gelatinizam primeiro, portanto a temperatura de gelatinização representa uma soma de eventos particulares e a gelatinização ocorre em uma faixa de temperatura [12].

Há um pico claro endotérmico na temperatura na faixa entre 54°C e 73°C, para diferentes amidos, o que foi definido como temperatura de gelatinização [12]. No grânulo de amido em excesso de água, sob aquecimento, ocorre o aumento da viscosidade e a formação de pasta. A pasta é formada por duas fases: uma dissolvente, contendo os polímeros dissolvidos (amilose), e uma dispersa, constituída pelos grânulos inchados e enriquecidos de amilopectina [12].

A gelatinização e a formação de pasta ocorrem porque, com o aumento da temperatura da suspensão amido\água, as moléculas no grânulo vibram e giram violentamente, fazendo com que as ligações de hidrogênio intermoleculares sejam quebradas e substituídas por ligações de hidrogênio com moléculas de água, o que produz uma hidratação extensiva. O efeito de mobilidade é percebido primeiramente nas regiões amorfas, as quais estão em estado vítreo, não cristalino. Quando os grânulos aquecidos – na presença de até 60% de água, que é plasticizante para o amido – alcançam a sua

temperatura de transição vítrea (T_g), as regiões amorfas plasticizadas sofrem uma transição de fase, passando do estado vítreo para o estado “pastoso” [12].

Devido à formação de pasta, os métodos viscosimétricos são úteis no estudo de amido. Informações sobre temperatura de formação de pastas, resistências à ação mecânica dos grânulos inchados, viscosidades máximas e temperatura na qual ocorre e influência do resfriamento sobre a viscosidade são extraídas a partir das curvas de viscosidade [12].

O instrumento tradicionalmente usado para construir essas curvas é chamado viscoamilografo Brabender, o qual registra a alteração da viscosidade de um sistema amido\água, sob agitação, em relação à temperatura e ao tempo.

O amido de mandioca é de alta expansão, pois seus grânulos sofrem grande inchamento em temperaturas mais baixas, porém as forças associativas tornam-se frágeis, sob agitação mecânica, o que faz com que o seu viscoamilograma Brabender apresente um pico de viscosidade, seguido de uma acentuada queda durante o aquecimento. Tem sido usado um aparelho para a construção de curvas de viscosidade chamado Rapid Viscoanalyser.

Amidos apresentam faixas características de temperatura de gelatinização, o que tem sido útil na determinação da origem de certos amidos. Por exemplo, o poder de inchamento e de solubilização dos grânulos de amido de tubérculos é superior ao dos cereais [12].

A propriedade de gelatinização, a determinação do poder de inchamento e o índice de solubilização têm contribuído para mostrar o grau de ligações associadas nos grânulos. O poder de inchamento é uma medida da capacidade de hidratação dos grânulos, porque a sua determinação consiste no peso do grânulo intumescido (inchado) e da água oclusa [12].

Durante o aquecimento de uma suspensão aquosa de amido, as áreas amorfas absorvem água rapidamente e incham, permanecendo unidas pelas regiões cristalinas, que mantêm a integridade dos grânulos, pois permitem que

ocorra o inchamento dos grânulos, mas não a completa dispersão das macromoléculas. Os grânulos inchados são elásticos e responsáveis pela viscosidade das pastas. Quando a temperatura de uma suspensão de amido supera o limite de gelatinização, as ligações de hidrogênio são rompidas, as moléculas de água se ligam aos grupos hidroxilas liberados e os grânulos continuam se expandindo [12].

Quanto à fricção é muito grande, os grânulos fragilizados se rompem, causando redução da viscosidade. O aumento da solubilidade, da claridade da pasta e da viscosidade é consequência direta do intumescimento dos grânulos de amido [12].

As características visco elásticas determinam a potencialidade de uso do amido. O amido de cereais é mais consistente, pouco viscoso e de coloração mais opaca, com aplicação para pudins e sobremesas prontas. O amido de tubérculos apresenta géis mais fracos, pouco consistentes, porém mais viscosos e transparentes características altamente vantajosas para utilização na industrialização de alimentos e na engomagem de tecidos finos [12].

A transparência da pasta é um atributo importante afetado pelo conteúdo de amilose. Grandes teores de amilose geram pastas mais opacas, também pelo pH, presença de sais e procedimentos de solubilização [12].

Estudos recentes têm demonstrado que variações genéticas, condições climáticas e de solo, idade da cultura e época de colheita também afetam as propriedades do amido, tais como forma e tamanho dos grânulos, propriedades físicas, como as características reológicas, principalmente a viscosidade e a retrogradação, e propriedades químicas, como o teor de amilose e o teor de fósforo [12].

3.1.4 Retrogradação

Quando o amido gelatinizado é armazenado e resfriado, ele pode sofrer um fenômeno denominado de retrogradação. Com o passar do tempo, as moléculas do amido vão perdendo energia e os enlaces de hidrogênio tornam-se mais fortes, assim, as cadeias começam a reassociar-se num estado mais ordenado. Esta reassociação culmina com a formação de simples e duplas hélices resultando no enredamento ou formação de zonas de junção entre as moléculas, formando áreas cristalinas. Como a área cristalizada altera o índice de refração, o gel vai se tornando mais opaco à medida que a retrogradação se processa. Além disso, a amilose que foi exudada dos grânulos inchados forma uma rede, por associação com as cadeias que rodeiam os grânulos gelatinizados. Como consequência, a viscosidade da pasta aumenta (viscosidade de setback) convertendo-se num sistema viscoelástico turvo, ou em concentrações de amido suficientemente altas (> 6%p/p) num gel elástico opaco, e às vezes pode ocorrer precipitação de cristais insolúveis de amido, levando a separação de fases. Além disso, a forte interação das cadeias de amido entre si força a saída da água do sistema, sendo esta expulsão chamada de sinérese. A retrogradação é um fenômeno complexo e depende de muitos fatores como temperatura de armazenamento e tempo, pH, fonte de amido, presença de componentes não amido (lipídios, eletrólitos e açúcares) e condições de processamento. Sabe-se, por exemplo, que a repetição de ciclos congelamento-degelo aceleram drasticamente a retrogradação e sinérese. Porém, a principal influência da retrogradação é na textura, aceitabilidade e digestibilidade dos alimentos que contém amido [12].

3.2 Ácido Acético

O ácido acético é um ácido monocarboxílico alifático, é um dos ácidos há mais tempo conhecido e atualmente o mais importante, de fórmula estrutural CH_3COOH [13]. Apresenta odor picante com vapores que causa irritação nos olhos, corrosivo, quando em sua forma glacial, caracterizado como um ácido

fraco. Miscível com a água em todas as proporções. Muito utilizado na indústria química, para a produção de politereftalato de etila (PET), o acetato de celulose e acetato de polivinil. É o principal componente do vinagre, também é utilizado para a obtenção da acetona, no preparo de alguns acetatos. Alguns ésteres são usados como solventes e na produção de perfumes e plásticos.

O ácido acético pode ser obtido por oxidação de líquidos que contém álcool com o oxigênio do ar, por destilação seca da madeira, por adição catalítica de água ao acetileno e em seguida por oxidação do acetaldeído obtido anteriormente. Pode ser obtido sinteticamente ou por meio de fermentação bacteriana [13].

Uso e aplicação

Como condimento em saladas (vinagre), como solvente, preparação da seda artificial, produção da aspirina e também usado para exames diagnósticos para detectar o H.P.V. (Papiloma Vírus Humanus) [13].

Segurança

Em sua forma concentrada, onde é denominado ácido acético glacial, é corrosivo e deve ser manipulado com cuidado, pois pode causar queimaduras na pele, em contato com os olhos pode causar danos permanentes, e se houver inalação por acidente pode causar irritação às mucosas em geral [14].

3.3 Glicerol

Glicerol é um composto orgânico pertencente à função álcool. Em temperatura ambiente tem forma líquida, viscoso, inodoro, sabor adocicado e higroscópico [13].

3.3.1 História do Glicerol

O glicerol já era usado pelos fenícios por volta de 600 a.C., o glicerol já era usado para fazer sabão, mas só a partir do século XX encontra-se algum tipo de referência sobre o glicerol. Após o período da Renascença da Itália, tornou-se possível encontrar algum tipo de referência de como se fazer sabão. Por volta do século XIV, a coroa inglesa monopolizou o comércio e fabricação do sabão, onde era cobrada uma taxa das pessoas que desejassem utilizar o produto. No século seguinte, esse conhecimento foi levado da alquímia à química, nesse período foi intensificado os estudos sobre a glicerina, desencadeando assim a descoberta da glicerina [13].

Ocorrência

Está presente em todos os óleos e gorduras de origem animal e vegetal em sua forma combinada, ou seja, ligado a ácidos graxos para formar a molécula de triacilglicerol [13].

Aplicações

Alimentos e bebidas: Umectante, solvente, amaciante, produção de polímeros, como poliglicerol, e também é usado em margarinas.

Na área da medicina, hospitalar e farmacêutica: Pomadas, elixires, xaropes, anestésicos, em cosméticos, no preparo de cremes e loções.

Saúde e fatores de riscos

O glicerol é reconhecido como seguro para o consumo humano desde 1959, podendo ser utilizado em diversos produtos alimentícios. Vários estudos mostram que o glicerol pode ser administrado em alimentos sem haver danos a saúde.

O glicerol tem poder adoçante equivalente a 60% da sacarose, e apesar de apresentar o mesmo nível energético obtido pelo açúcar comum, não eleva os níveis de açúcar no sangue e também não alimenta as bactérias que

causam a cárie. Jamais deve ser consumida em sua forma concentrada, pois ocasiona a retirada da água dos tecidos vivos, causando problemas gástricos [13].

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Materiais

Foram utilizados 5 ml de ácido acético 5% ,5 ml de glicerina de farmácia, 30 ml de água e 15 g de polvilho doce.

4.2 Metodologia

4.2.1 Preparação do Amido Termoplástico (TPS)

Para preparar o amido termoplástico a água e o amido foram colocados em um béquer, o béquer foi agitado até formar uma suspensão, em seguida foram adicionados o ácido acético e a glicerina com agitação constante. O béquer foi levado ao fogo (bico de bunsen) por 5 minutos com agitação. Quando formou uma pasta viscosa, esta pasta foi retirada do fogo e estendida em uma superfície lisa (uma bancada), foi colocado em cima da pasta um plástico com pouca aderência à pasta. Um cilindro foi usado para esticar a pasta, em um processo parecido com o processo de Laminação. A pasta secou em dias 3 dias e formou o amido termoplástico (TPS).

4.2.2 Desenvolvimento

Adicionou-se vinagre para fazer a hidrólise acida do amido onde as moléculas são quebradas e transformadas em moléculas menores. A glicerina proporciona resistência ao amido. A água serve para fazer a gelatinização do amido, que é quando a molécula de água envolve a molécula de amido formando um gel.

O amido não é solúvel em água fria [12]. Porém, quando a suspensão de amido em água é aquecida a água começa a penetrar nos grânulos e estes incham. À medida que o aquecimento prossegue, os grânulos incham cada vez

mais, pois mais água penetra neles, e a sua estrutura vai sendo alterada. Se houver água suficiente, acabam por rebentar obtendo-se uma dispersão viscosa que pode formar um gel. Ao processo em que a água penetra nos grãos de amido e modifica a sua estrutura chama-se gelatinização do amido [12].

4.3 Caracterização do Amido Termoplástico

4.3.1 Absorção de água

Amostras com geometria quadrada de aproximadamente 1cm², foram colocadas na estufa a 100°C por 24 horas para retirar a umidade das amostras. Em seguida as amostras foram pesadas e submersas em 100 ml de água destilada, à temperatura ambiente para verificar a absorção de água. As amostras foram retiradas em intervalos de 1, 2, 5, 15, 30, 60, 120, 180 minutos, secas e pesadas, para avaliar o incremento de massa. As medidas foram feitas em triplicata [15]. O incremento da massa foi expresso pela porcentagem de material, após imersão, através da Equação 1

$$\% I = ((M_f - M_i) / M_i) \times 100 \quad (1)$$

Onde %I é o incremento de massa; Mi é a massa inicial (antes da imersão) e Mf é a massa final (após imersão). Todas as pesagens foram feitas em uma balança analítica Shimadzu, modelo AY220 (0,0001g).

4.3.2 Absorção de umidade

Foram colocadas na estufa a 100°C, 7 amostras com aproximadamente 2 gramas cada, durante 72 horas. Depois as amostras foram retiradas da estufa. As amostras ficaram expostas ao ambiente com os seguintes intervalos de tempo: 0; 10; 20; 40; 210; 1560; 3000 minutos. Depois desse tempo de exposição foi feita a análise de umidade no aparelho DNRUS modelo MB25.

4.3.3 Termogravimetria (TG)

A curva para investigação da estabilidade térmica do material obtido foi adquirida com analisador Termogravimétrico (TGA) Shimadzu, modelo TGA-51. Cerca de 15mg da amostra foi pesada em sela de platina e o ensaio foi realizados em ar atmosférico (50mL/min.), com uma taxa de aquecimento de 10°C/min da temperatura ambiente até 700°C.

4.3.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise calorimétrica foi realizada em um Calorímetro Exploratório Diferencial (DSC) Shimadzu, modelo DSC-60. Foi analisado 6,1mg. Em seguida a amostra foi aquecida a 10°C /min, até 500°C, em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 100mL/min.

4.3.5 Análise Termomecânica Dinâmica (DMA)

A análise termomecânica dinâmica foi realizada em um equipamento Netzsch modelo DMA 242 utilizando geometria retangular, com deformação senoidal no modo tração, em condições padronizadas de perturbação senoidal de 1 Hz de frequência, amplitude de 20µm e taxa de aquecimento de 2°C/min, variando de -90°C até 20°C.

4.3.6 Difração de raios X (DRX)

A amostra foi fixada em suporte de vidro e analisada, a temperatura ambiente, foi utilizado um Difratorômetro Rigaku modelo MiniFlexII, com fonte de radiação Cu-K α , com tensão de 40kV e corrente de 20mA. A análise foi feita com 2 θ entre 0 e 50°, com passo 0,01° e tempo de contagem de 0,5 segundos.

4.3.7 Avaliação da Degradação

As amostras de TPS de geometria quadrada, com aproximadamente 1cm² foram colocadas em triplicata, em frascos escuros perfurados, esses frascos foram colocados em um tubo PVC de 3 polegas de diâmetro e 20cm de comprimento cheio de terra. Os frascos foram colocados à 15cm da parte superior do tubo. Por períodos de 3, 5, 12 e 60 dias para avaliação da degradação.

5 Resultados e Discussões

5.1 Absorção de água

A solubilidade de um material em água indica a sua resistência a ambientes úmidos e aquosos. Quanto maior a solubilidade do material mais baixa sua resistência à água. Para analisar a resistência a água do material estudado, foi feita a imersão em água das amostras por até 180 minutos. Após esse período as amostras mantiveram suas características visíveis, ocorrendo apenas um inchamento. A Tabela 4 expressa a absorção de água percentual para cada tempo calculado pela Equação 1.

Tabela 4- Média da absorção de água e Desvio Padrão (DP) para as amostras após imersão em água

Tempo (min)	1	2	15	30	60	120	180
Absorção de água (%)	41,24 ± 2,02	71,66 ± 2,08	80,39 ± 2,72	85,44 ± 3,42	88,02 ± 1,23	97,87 ± 2,57	98,83 ± 0,45

A água atua como um plastificante nos materiais a base de amido, modificando sua estrutura cristalina. Para o amido, considera-se que os sítios de ligação com a água sejam os grupos hidroxila e o oxigênio do grupo acetal das moléculas de glicose. O glicerol que está presente também atua como plastificante no TPS devido as hidroxilas presentes em sua estrutura [15]. A figura 19 apresenta o incremento provocado pela absorção de água das amostras.

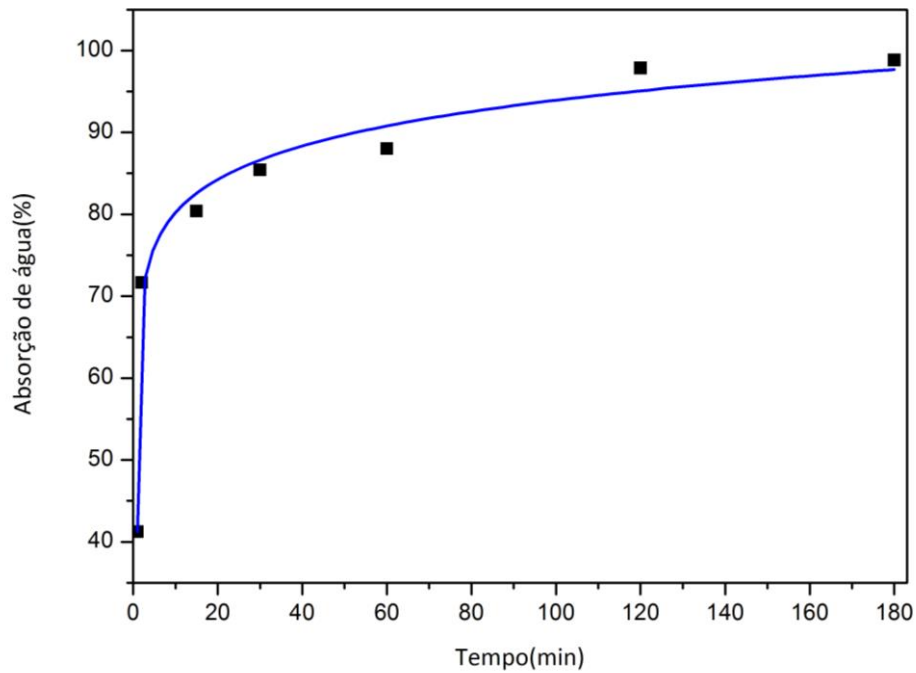


Figura 19- Incremento de massa pela absorção de água para as amostras de Amido Termoplástico (TPS)

Observa-se que houve um aumento na absorção de água com o passar do tempo, a maior porcentagem de absorção ocorreu nos primeiros 2 minutos de imersão. Depois disso com o passar do tempo a absorção de água foi estabilizando, conforme mostra o gráfico. A quantidade de água absorvida pelo TPS se aproxima de 100% de seu peso, como a solubilidade de um material a água indica sua resistência a ambientes úmidos, observa-se que o TPS tem baixa resistência a água. Quando se compara este resultado com os polímeros sintéticos que na prática não absorvem água, essa absorção pode ser considerada alta, podendo diminuir a resistência do material. Porém esse resultado pode ser positivo dependendo da aplicação, esse material pode ser empregado na fabricação de fraldas descartáveis, por exemplo, que necessitam de um polímero que absorva água.

5.2 Absorção de umidade

Quanto maior a absorção de umidade de um material mais baixa será sua resistência em ambientes úmidos. Para avaliar o comportamento do material estudado, em ambientes úmidos, as amostras foram colocadas na estufa por 72 horas em seguida ficaram expostas ao ar por até 3000 minutos (mais que dois dias) para serem analisadas no aparelho de determinação de umidade. A Tabela 5 mostra a porcentagem de umidade absorvida pelas amostras para cada tempo de exposição ao ar.

Tabela 5- Porcentagem de umidade absorvida pelas amostras de (TPS)

Tempo (min)	Umidade (%)
0	0,92
10	0,95
20	1,22
40	1,22
210	2,22
1560	7,07
2880	9,38
3000	9,43

A figura 20 apresenta a porcentagem de umidade absorvida pelo material em função do tempo. Através dos dados da tabela 5 e da figura 20, é possível observar que a absorção de umidade vai aumentando linearmente com o passar do tempo e em seguida começa a estabilizar. Na Figura 20 fica mais

visível essa saturação. A saturação para este polímero, ocorre após 3000 minutos (aproximadamente de 2 dias), com absorção máxima de umidade em torno 9,5%.

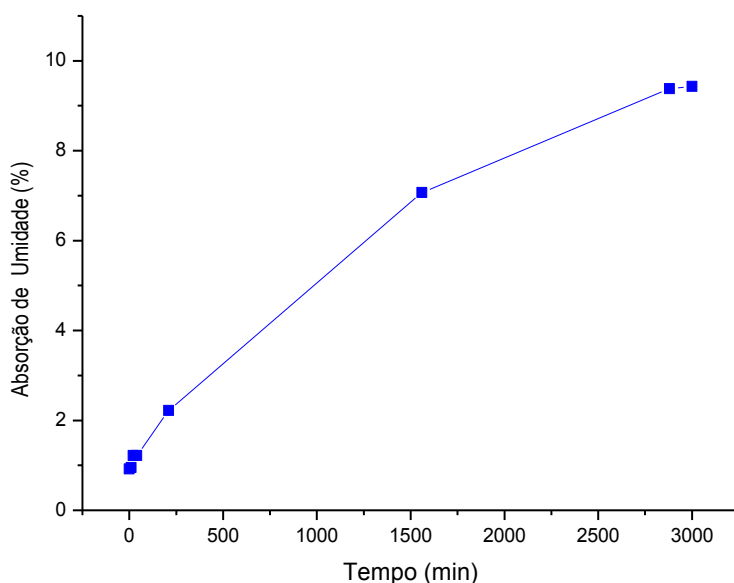


Figura 20- Porcentagem de umidade absorvida pelo (TPS)

5.3 Termogravimetria (TG)

A 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. Dada a natureza dinâmica da variação de temperatura da amostra para originar curva TG, fatores instrumentais (razão de aquecimento, atmosfera do forno, tipo de cadinho) e relacionados às características da amostra (massa da amostra, tamanho das partículas) podem influenciar a natureza, precisão e exatidão dos resultados experimentais [15]. A Figura 21 apresenta a curva TG do Amido Termoplástico.

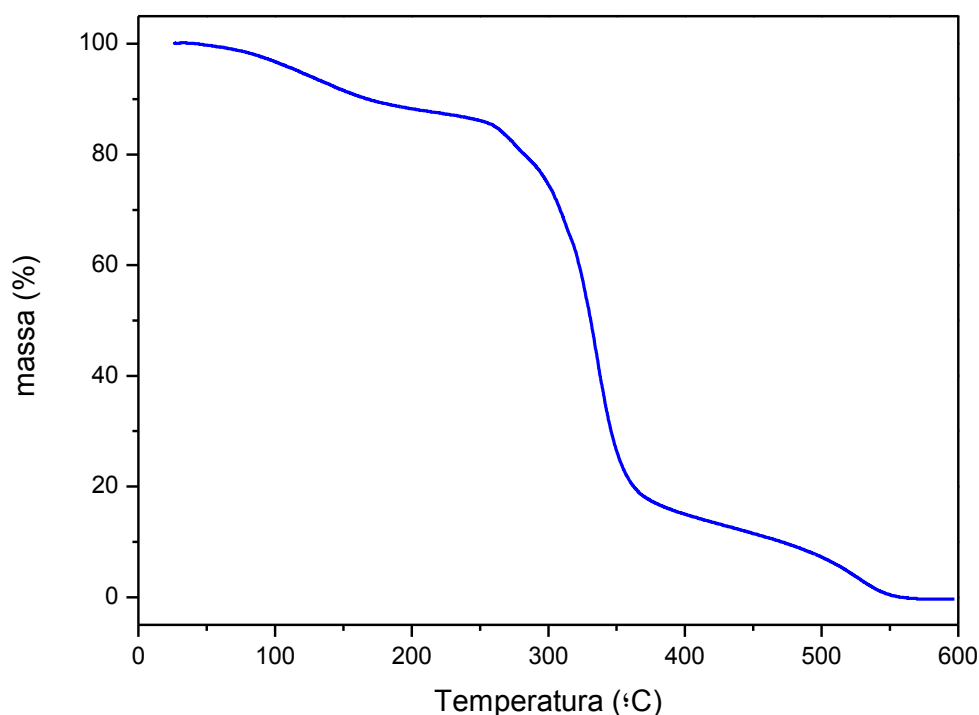


Figura 21-apresenta a curva TG do Amido Termoplástico

Pode-se observar que o processo de perda de massa ocorreu em três etapas, na primeira etapa ocorre uma pequena perda de massa de aproximadamente 15%, em torno de 100°C, atribuída à saída de água da amostra, grande parte dessa massa de água é proveniente da absorção, pois conforme a análise de absorção de água o TPS apresentou um valor de aproximadamente 10% com tempo de exposição ao ar de 2 dias. Uma vez que essas amostras analisadas por TG tem tempo de exposição de aproximadamente 15 dias pode ser feita essa afirmação. Na segunda etapa foi observado que o Amido Termoplástico teve uma degradação bem significativa em torno de 300°C atribuída a despolimerização das cadeias de amilose e amilopectina componentes do amido, com temperatura de degradação (Td) em torno de 300°C. Na terceira etapa em torno de 450°C ocorre a eliminação do material carbonáceo pela formação de monóxido e/ou dióxido de carbono.

5.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

É uma técnica derivada da análise diferencial (DTA). A propriedade física medida é a diferença de temperatura entre a amostra e o material de referência enquanto ambos são submetidos a uma programação rigorosamente controlada de temperatura. A amostra e referência são colocadas em cápsulas idênticas, posicionadas sobre um disco termoeletrico e aquecidas por uma única fonte de calor. O calor é transferido para as cápsulas sendo controlado por meio de termopares conectados ao disco, uma vez que a diferença de temperatura, em um dado momento, é proporcional à variação de entalpia, à capacidade calorífica e à resistência térmica total ao fluxo calórico. Em um termograma de DSC, picos exotérmicos e endotérmicos caracterizam transições ou reações que tenham ocorrido durante a análise, como transição vítrea, gelatinização, fusão, oxidação e decomposição etc [15]. A Figura 22 apresenta a curva DSC para o Amido Termoplástico.

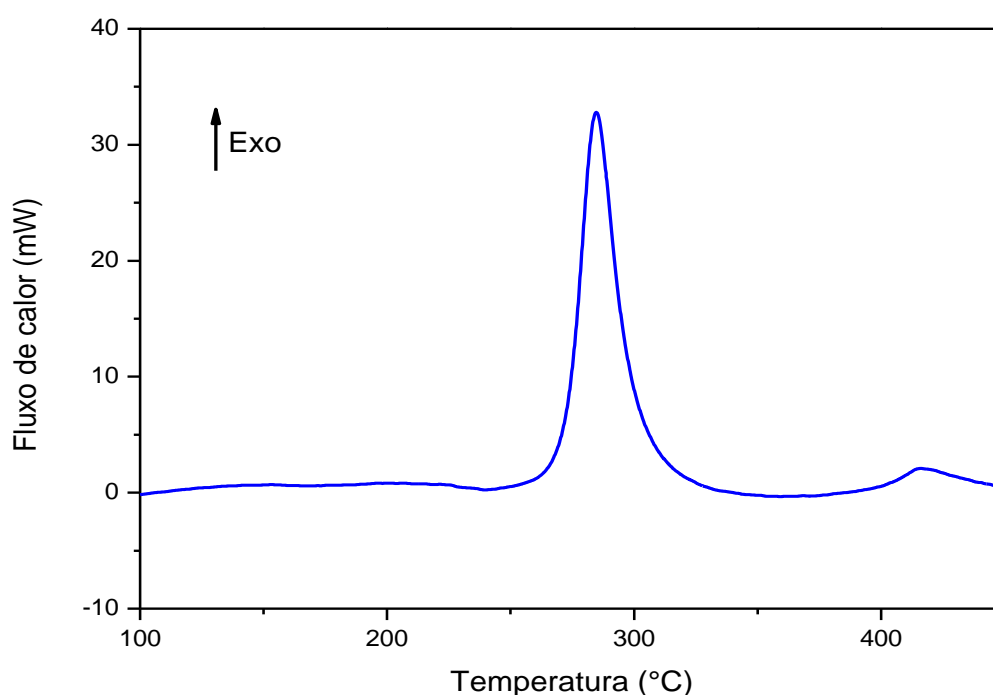
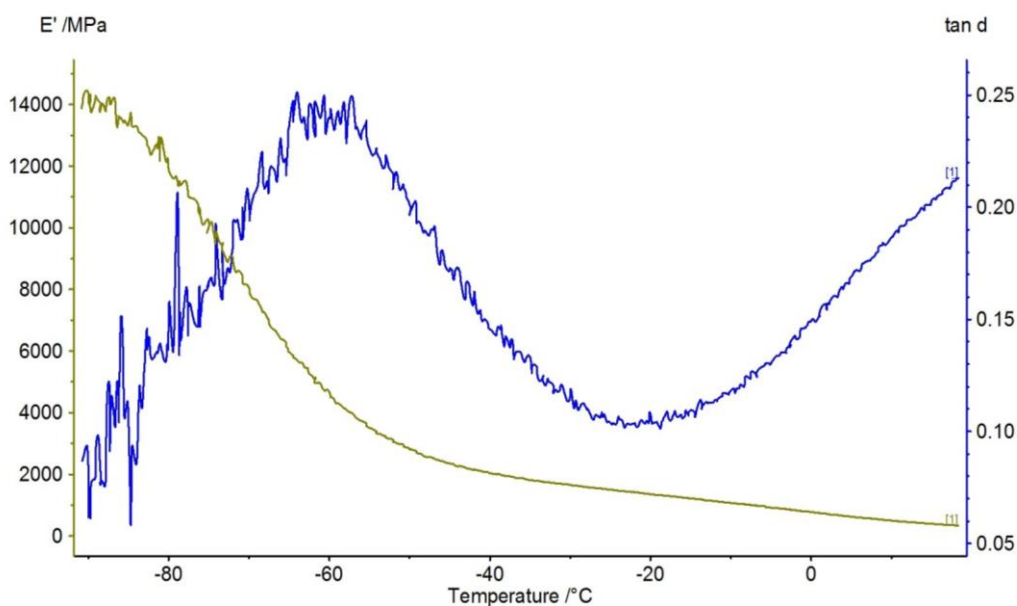


Figura 22- Apresenta a curva DSC para o Amido Termoplástico

Pode-se observar um pico exotérmico em torno de 280°C que possivelmente representa o início da despolimerização das cadeias de amilose e amilopectina componentes do amido, fazendo uma comparação com a curva TG que ocorre uma grande perda de massa em torno de 300°C. O pico observado em torno de 450°C é devido a eliminação do material carbonáceo o que também é observado na curva TG.

5.5 Análise Termomecânica Dinâmica (DMA)

A análise termomecânica dinâmica consiste na aplicação de uma tensão ou deformação mecânica oscilatória, geralmente do tipo senoidal, a um sólido ou líquido viscoso. Geralmente esse ensaio é realizado a partir da variação de frequência de oscilação ou temperatura, mede-se a deformação sofrida pelo material ou a tensão resposta [6]. A figura 23 apresenta o gráfico da análise



DMA da amostra (TPS).

Figura 23- Gráfico Análise DMA da amostra (TPS)

É possível observar na curva do módulo de elasticidade que o material analisado diminui a rigidez com o aumento da temperatura, esta é uma

característica de um material termoplástico. A curva azul da tangente de perda exibe o pico em -60°C, correspondente à transição vítrea do glicerol.

5.6 Difração de raios X (DRX)

O método de espalhamento de raios X é uma das técnicas mais antigas e mais usadas no estudo da estrutura dos polímeros. Um feixe de raios X incidente em um material é parcialmente absorvido, outra parte é espalhada e o restante é transmitido sem modificação [15]. O espalhamento dos raios X ocorre como um resultado da interação com os elétrons no material. Os raios X espalhados sofrem interferência entre si e produzem um padrão de difração que varia com o ângulo de espalhamento. A variação da intensidade espalhada e difratada com o ângulo dá informações sobre a distribuição de densidade eletrônica e, portanto, das posições atômicas dentro do material. O padrão de espalhamento de um polímero amorfo consiste somente de picos amorfos alargados (halos), que, entretanto, oferecem muitas informações úteis sobre o estado de empacotamento das moléculas no interior do polímero amorfo [6].

A DRX baseia-se nos princípios da Lei de Bragg representado na equação 2

$$2d \sin \theta = n\lambda , \quad (2)$$

onde n é um número inteiro que indica ordem de difração, d a distância entre os planos cristalinos, λ comprimento de onda da radiação utilizada. A Figura 24 apresenta o difratograma obtido para amostra.

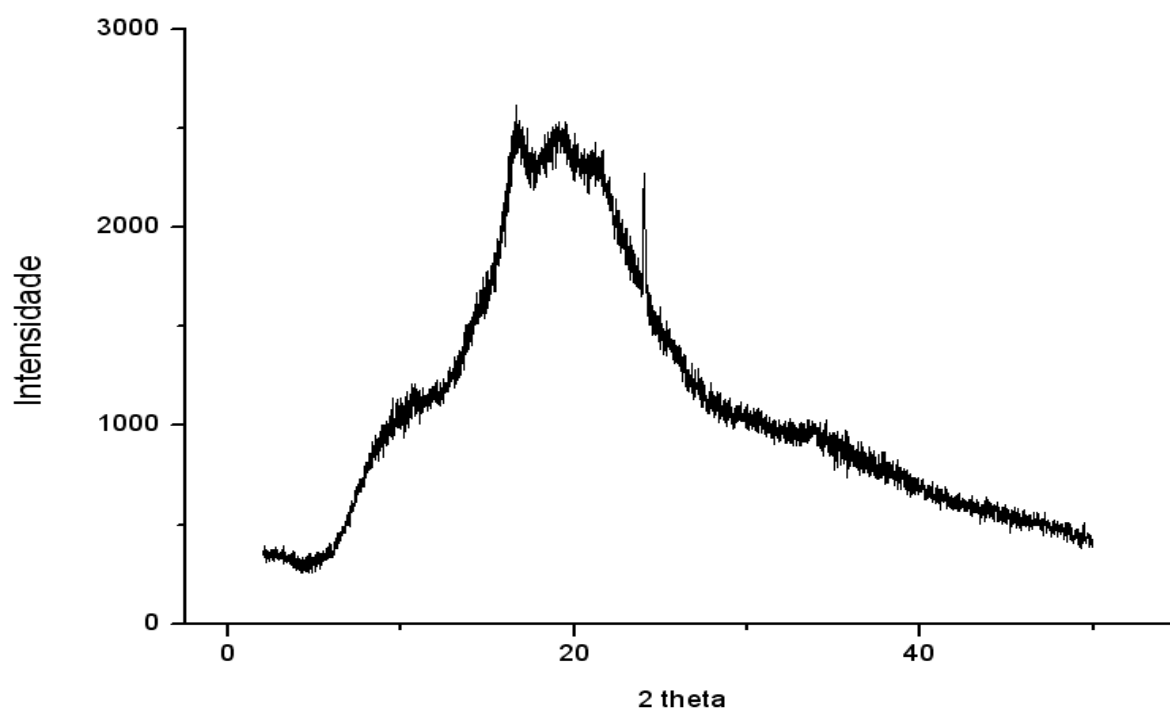


Figura 24- Apresenta o difratograma de raio X obtido para o (TPS)

Foram observados picos de difração em 18, 20 e 23°. Estes picos indicam a presença de grânulos cristalinos. Os picos estão sobrepostos a uma banda larga de difração (5 – 40°), cuja intensidade é muito maior em relação aos picos correspondentes à fase cristalina. Isso indica que a cristalinidade do polímero obtido pelo processo empregado neste trabalho é muito baixa. O que é esperado pois como já foi citado a maioria dos amidos tem cristalinidade entre 15% a 45%. E durante o processo de preparação do TPS a cristalinidade diminui porque os grânulos cristalinos presentes no amido, ao serem aquecidos se desorganizam e vai ficando com estrutura mais amorfa.

5.7 Avaliação da Degradação

Nas fotos tiradas das amostras de TPS antes de serem colocadas em tubos com terra, observa-se que o TPS é transparente, um pouco opaco e sua textura é lisa conforme pode ser observada na figura 25.

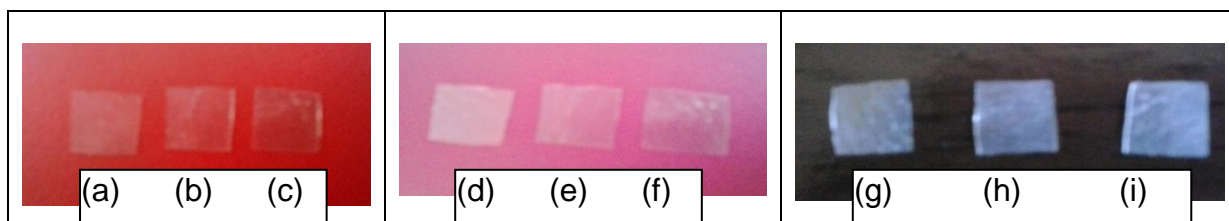


Figura 25- Fotos Digitais do Amido Termoplastico (TPS): amostras (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h) e (i)

A degradação de um polímero é um processo irreversível, ocasionado por vários fatores responsáveis pela perda de suas propriedades mecânicas, químicas, etc. Nesse processo, em geral, ocorre a cisão da cadeia polimérica e também a alteração estrutural causada por outros mecanismos [15]. Quando um polímero é descartado no meio ambiente ele fica exposto a vários fatores que podem causar e/ou acelerar seu processo de degradação. Para simular uma situação em que o polímero é descartado no solo, foi feito esses testes com o TPS nos tubos.

Os frascos contendo as amostras de TPS tinham pequenos furos para permitir que as amostras fossem expostas aos microorganismo e a umidade. A figura 26 mostra fotos digitais tiradas das amostras de TPS após permanecerem 3, 5, 12 dias respectivamente dentro dos tubos com terra.

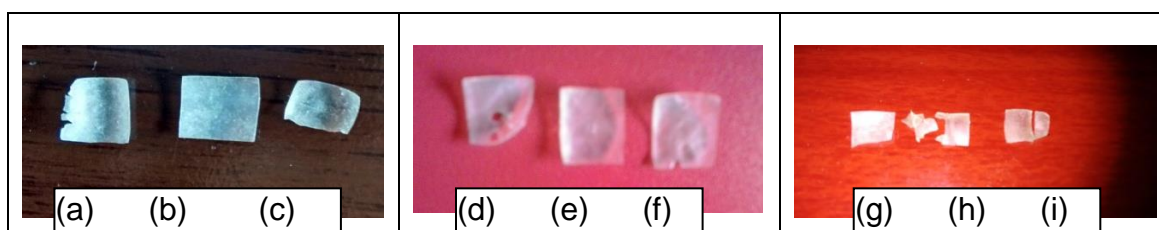


Figura 26- Fotos Digitais do (TPS): (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h), (i) após 3, 5, 12 dias respectivamente dentro dos tubos com terra

Comparadas às respectivas amostras TPS antes de serem colocadas nos tubos com terra (Figura 25), a aparência de todas as amostras ficaram visivelmente modificadas, após o tempo nos tubos com terra. Quanto maior o período mais degradadas ficaram as amostras. Foi possível observar na figura 26 que em algumas amostras tinham insetos bem pequenos sobre elas, esses insetos se alimentam do Amido Termoplástico. As amostras perderam massa,

pois tinha alguns buracos em algumas amostras, elas também ficaram quebradiças e mudaram suavemente a cor, ficam mais brancas. As 3 amostras que permaneceram no tubo por 60 dias se fragmentaram e não foi possível tirar fotos. Esse resultado é muito significativo, pois demonstra como é rápida a degradação desse material no solo.

6 CONCLUSÃO

Foi possível obter o Amido Termoplástico através da técnica apresentada e caracterizá-lo através de análises de absorção de água, absorção de umidade, termogravimetria (TG), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Análise Termomecânica Dinâmica (DMA), Difração de raios X (DRX) e Avaliação da Degradação.

Os resultados relacionados a absorção de água mostraram que o material absorve água linearmente até se estabilizar, a maior porcentagem de absorção ocorreu nos primeiros 2 minutos de imersão e o incremento de água chega a quase 100% de sua massa, esta saturação é importante. Mas quando se compara este resultado com os polímeros sintéticos que na prática não absorvem água, essa absorção pode ser considerada alta, podendo diminuir a resistência do material. Porém esse resultado pode ser positivo dependendo da aplicação, esse material pode ser empregado por exemplo na fabricação de fraldas descartáveis que necessitam de um polímero que absorva água e um dos maiores problemas relacionados as fraldas descartáveis é o fato de seus matérias constituintes serem muito duráveis e resistente a ataque de microorganismos, causando um grande impacto ambiental.

Na análise de absorção foi possível observar que a umidade vai aumentando linearmente com o passar do tempo e em seguida começa a estabilizar. A saturação para este polímero, ocorre após 3000 minutos (aproximadamente de 2 dias), com absorção máxima de umidade em torno 9,5% e mesmo com essa quantidade de água absorvida foi possível realizar a análise DMA e obter importantes resultados.

Nas análises térmicas (TG e DSC) pode-se observar que em torno de 280°C ocorre o início da despolimerização das cadeias de amilose e amilopectina componentes do amido, unindo os dois resultados TG e DSC observa-se também uma grande perda de massa em torno de 300°C. Também é observado em torno de 450°C a eliminação do material carbonáceo.

Através do DRX foi possível observar que os picos estão sobrepostos a uma banda larga de difração ($5 - 40^\circ$), cuja intensidade é muito maior em relação aos picos correspondentes à fase cristalina. Isso indica que a cristalinidade do polímero obtido pelo processo empregado neste trabalho é muito baixa. Mostrando que o Amido Termoplástico analisado é um material semi-cristalino, sendo muito mais amorfo que cristalino.

Na avaliação de degradação do (TPS), as amostras ficaram mais frágeis e quebradiças quanto maior o período nos tubos com terra, as amostras de 60 dias estavam fragmentadas. Esses resultados mostram como é rápida a degradação do TPS no solo. Confirmando sua viabilidade como material biodegradável.

O Amido Termoplástico (TPS) que foi produzido e analisado tem um grande potencial para ser aplicado por causa de sua biodegradabilidade e por ser uma alternativa para diminuir a utilização do petróleo na sintetização de plásticos, diminuindo a utilização de recursos naturais não renováveis, pois cada vez mais busca-se a sustentabilidade.

7 TRABALHOS FUTUROS

Os trabalhos futuros sugeridos são:

- A preparação de TPS em proporções variadas, para avaliar a influência de cada componente no produto final a fim de obter melhores resultados.
- A preparação de TPS com diferentes plastificantes, a fim de se obter um plastificante que tenha o melhor desempenho possível.
- A criação de uma blenda polimérica com um TPS e um polímero sintético, para melhorar a resistência à água como também a resistência mecânica do material.
- A produção TPS reforçado com fibras cerâmicas (materiais compósitos) para obter melhores resultados com relação à resistência mecânica do material.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. ABIPLAST- **Associação Brasileira da Indústria do Plástico**, 2006.

Perfil da Indústria Brasileira de Transformação de Material Plástico 2005,
2. INNOCENTINI, L. H.; Mariani, P. D. S. C. ; **Visão geral sobre polímeros ou plástico ambientalmente degradáveis**, Flamboyant: Campinas, 2005.
3. ABNT Associação Brasileira de Normas Técnicas. **Embalagens plásticas degradáveis e/ou renováveis. Parte 1: Terminologia**. Rio de Janeiro: ABNT, 2006. (NBR 15448).
- 4.ASTM American Society For Testing And Materials. **Standard Terminology Relating to Plastics**. ASTM, 2000. (D 883).
5. CANEVAROLO Jr., S.V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo, SP: Artliber Editora Ltda., 2002.
6. CANEVAROLO Jr., S.V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo, SP: Artliber Editora Ltda., 2004.
7. CALLISTER Jr., W.D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2002.
8. MANRICH, S. **Processamento de termoplásticos: rosca única, extrusão e matrizes, injeção e moldes**. São Paulo, SP: Artliber, 2005.
9. HARADA, J. **Polímeros de fonte renovável**. In: BRASILPLAST, São Paulo, 2007.
10. INNOCENTINI, L.H.; Mariani, P.D.S.C. **Visão geral sobre polímeros ou plásticos ambientalmente degradáveis**. Campinas: UNICAMP, 2005.
11. CHANDRA, R. ; RUSTGI, R. **Biodegradable Polymers**. Prog. Polym. Sci. v. 23, p. 1273–1335, 1998.

12. JANETE MARIA A. M. **Propriedades Químicas e Tecnológicas do Amido de Mandioca E do Polvilho Azevo**, 2002
13. SOLOMONS, T. W. Graham **Química Orgânica** - Vol. 2, 9ª edição, 2013
14. Disponível em: http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/acido_acetico.pdf, Acesso em: 01/11/2014.
15. SCHLEMMER D. **Preparação, caracterização e degradação de blendas de poliestireno e amido termoplástico usando glicerol e óleo de buriti como plastificantes**. Trabalho de conclusão de curso (Especialização)- Universidade de Brasília, Brasília, 2007.
16. Plategher, F. **Preparação e Caracterização de Compósitos Poliméricos Baseados em Amido Termoplástico e Materiais de Alta Área Superficial: Zeólita ZSM-5 e Sílica Coloidal**. Trabalho de conclusão de curso (Especialização)- Universidade de São Carlos, São Paulo, 2013.