**Análise térmica e microscópica de laminados biodegradáveis obtidos a partir de farinha de mandioca, sorbitol e poli (butileno adipato co-tereftalato) PBAT.**

**Thermal and microscopic analysis of biodegradable laminates made ​​from cassava flour, sorbitol and poly (butylene adipate co-terephthalate) PBAT.**

**Titulo resumido: Análise térmica e microscópica de laminados biodegradáveis**

**Summary title: Thermal and microscopic analysis of biodegradable laminates.**

**Resumo**

O objetivo deste trabalho foi desenvolver blendas de materiais laminados biodegradáveis, utilizando farinha de mandioca como fonte de amido e fibras naturais, sorbitol como plastificante e PBAT como componente biodegradável. Primeiro, obtiveram-se peletes de três formulações diferentes e a partir destes, utilizou-se a termoprensagem à alta temperatura como alternativa na formação dos laminados. A caracterização foi feita utilizando de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e calorimetria diferencial de varredura (DSC). A quantidade se sorbitol que melhor permitiu a extrusão foi a de 15% (peso/peso); a formulação do laminado mais homogêneo, observada pela microscopia, foi de 55:15:40 (farinha/sorbitol/PBAT). As fibras ficaram dispersas por toda a superfície nos três tratamentos estudados, porém, por dentre eles, observaram-se zonas dispersas das fibras. Conforme se aumentou o teor de farinha, houve aumento no ponto de fusão dos laminados em comparação ao PBAT puro.

**Palavras-chave:** amido, extrusão, termoprensagem, MEV, DSC.

**Abstract**

The aim of this study was to develop blends of biodegradable laminated materials, using cassava flour as a source of starch and natural fibers, sorbitol as a plasticizer and PBAT as biodegradable polyester. Three different formulations of pellets were obtained using thermopressed at high temperature for the formation of the laminates. The characterization was performed by scanning electron microscopy (SEM) and differential scanning calorimetry (DSC). The amount of sorbitol which best allowed the extrusion process was 15% (weight / weight) and the formulation of best homogeneity observed by microscopy was 55:40:15 (flour / sorbitol / PBAT). The fibers were dispersed throughout the surface in the three treatments, however, for among them there were scattered areas of the fibers. As they increased the amounts of flour, there was an increase in the melting point of the laminate compared to pure PBAT.

**Key words:** starch, extrusion, termomoulding, SEM, DSC.

**Introdução**

No Brasil, o consumo dos materiais poliméricos, como os plásticos, apresenta um índice anual médio de crescimento de 10%, valor dificilmente alcançável por qualquer outra classe de materiais sintéticos. A facilidade de se melhorar e modificar várias propriedades como mecânicas e térmicas inclui essa classe de materiais entre os mais estudados e promissores no desenvolvimento de novos produtos (Reis, 2010).

Com o intuito de baixar o custo e diminuir o impacto ambiental dos polímeros sintéticos, vem se procurando utilizar compostos provenientes de fontes renováveis como o amido e fibras vegetais.

A mandioca se destaca como uma das principais culturas no Brasil, sendo a maior parte da sua produção destinada à fabricação de farinha, o restante é divido-se entre alimentação humana, animal e processamento para amido (CEREDA et al., 2003). A farinha é definida como produto obtido pela ligeira torração da raladura das raízes de mandioca (*Manibot utilissima*) previamente descascada, lavada, e isentas do radical cianeto, fonte de amido e fibras vegetais (RUSIKE, et al, 2010). A fécula de mandioca contém aproximadamente 98 % de amido, em peso seco, constituído por dois tipos de polissacarídeos: a amilose, com cadeias lineares de monômeros de glicose e peso molecular 1,5.105 a 1,0.106 g.mol-1 e milopectina, com cadeias ramificadas e peso molecular 5,0.106 a 1,0.108 g.mol-1 (SILVA; CABELLO , 2006).

O amido não é um verdadeiro material termoplástico, e para que adquira a característica de amido termoplástico (ATp), sua estrutura granular semicristalina precisa ser destruída para dar origem a uma matriz polimérica homogênea e essencialmente amorfa, necessitando da presença de plastificantes (polióis como sorbitol e glicerol) (MALI et al., 2010), utilizando energia mecânica e térmica, como no processo de extrusão por mono ou dupla-rosca (LOURDIN et al., 1998). Em contrapartida, as desvantagens são a sensibilidade à água, mudanças nas propriedades mecânicas com o tempo, cristalização pela plastificação e baixa resistência mecânica à tração (VAN SOEST, 1999). Vários autores (MULLER, 2009; AVEROUS; LE DIGABEL, 2006; CURVELO et al., 2001; WOLLERDORFER; BADER, 1998) verificaram também a diminuição das propriedades de permeação de vapor de água de filmes, à medida que o teor de fibras foi incrementado.

O PBAT, nome comercial Ecoflex®, é um polímero sintético biodegradável produzido pela empresa BASF (Alemanha), possui massa molar média de 6,6x105 g.mol-1, utilizada na produção de filmes, tubetes para reflorestamento, sacolas plásticas e sacos para mudas de plantas (BASF, 2008). É empregado na preparação de blendas com amido e fibras vegetais (AVEROUS; LE DIGABEL, 2006). Segundo ASTM, filmes são definidos arbitrariamente como plásticos com espessura nominal de até 0,25 mm, e folhas finas, com espessura até 1 mm, sendo os laminados enquadrados neste segundo grupo.

A extrusão é o método de processamento usado em maior escala pelas indústrias de transformação, utilizada para produzir compostos na forma de peletes, chapas, espaguetes, tubos, podendo ser associada a processos de laminação ou sopro de filmes. A termoprensagem, ou, moldagem por compressão, é talvez o método mais antigo e simples para conformar um material plástico, consiste basicamente na conformação à quente de uma chapa de material termoplástico (GIRONÈS, 2012).

A temperatura de fusão (Tf) é a temperatura na qual desaparecem as regiões cristalinas, mudando do estado borrachoso para o viscoso (HA e BROECKER, 2002) Esta transição se reflete macroscopicamente, pelas mudanças em propriedades termodinâmicas como capacidade calorífica, propriedades mecânicas, dielétricas e viscoelásticas, sendo que estas modificações não ocorrem em uma temperatura específica, mas em uma faixa de temperatura (YAMAKI et al., 2002). É um dos fatores que afeta a biodegradação dos polímeros. O polímero que apresenta menor Tf, geralmente, é mais suscetível à biodegradação, em função da maior flexibilidade das cadeias (NIKOLIC; DJONLAGIC, 2001). A análise morfológica pode fornecer informações sobre a estrutura do material como miscibilidade, porosidade e outros aspectos microestruturais (FAMA et al., 2007) utilizando para tal a microscopia eletrônica de varredura, podendo-se observar a presença de domínios e adesão entre fases de blendas poliméricas.

Com base no exposto acima, o objetivo deste trabalho foi produzir laminados biodegradáveis a partir de farinha de mandioca, PBAT e sorbitol, utilizando processos de extrusão e termoprensagem.

**Material e métodos**

**Preparo das amostras**

Foram utilizados farinha de mandioca do grupo seca, subgrupo fina, classe branca e tipo 2, fornecida pela empresa Yoki Alimentos S.A.; polímero sintético biodegradável poli (butileno adipato co-tereftalato) (PBAT), fornecido pela empresa BASF (Alemanha) de nome comercial Ecoflex®; sorbitol p.a. (Casa Americana), massa molar 182,17 g.mol-1.

A caracterização da farinha foi realizada segundo normas do Instituto Adolfo Lutz (IAL, 1985), quantificando a fibra bruta por digestão ácida seguida por digestão alcalina, amido por titulação com soluções de Fehling de glicídios redutores em glicose e em glicídios não-redutores em sacarose.

**Extrusão e formação de peletes**

Esta etapa foi conduzida utilizando uma extrusora de laboratório marca BGM, modelo EL-25, composta por uma rosca única de 25 mm de diâmetro e comprimento de 750 mm, motor 5 cv, quatro zonas de aquecimento, matriz com saída em forma de fio duplo acoplado a um granulador. O perfil de temperatura desde a primeira zona de aquecimento até a matriz, foi respectivamente, 120, 120, 115 e 110°C, com velocidade da rosca de 35 rpm. Inicialmente, o sorbitol foi misturado à farinha de mandioca em temperatura ambiente com o auxílio de uma batedeira doméstica ARNO em velocidade aproximadamente 780 rpm por 5 min., e em seguida adicionado o polímero PBAT.

Para a produção dos peletes foi necessário realizar alguns experimentos prévios para estabelecer a relação percentual dos componentes. Primeiramente, avaliou-se que o limitante do equipamento era a quantidade de sorbitol. Também, que a concentração de 15% (p/p) a que melhor adaptou-se ao processo, uma vez que nessa faixa obteve-se um material extrusado homogêneo, não quebradiço e adequado para termoprensagem. Acima dessa concentração (17 e 20%) ou muito abaixo (10 e 5%), o material não apresentava condições de trabalho, não possibilitando assim a obtenção dos peletes.

Mantendo-se fixa a quantidade de sorbitol e variando a quantidade de farinha e PBAT, definiram-se os percentuais de cada componente, codificando-se os tratamentos em F20, F40 e F60, (Tabela 1).

Tabela 1 - Formulações e proporções de amido, fibras e sorbitol, utilizadas na obtenção dos laminados.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| ***Formulação*** | ***Farinha de Mandioca*** | ***PBAT*** | ***Sorbitol*** | ***Proporção após a mistura*** |
| F20 | 20% | 65% | 15% | (14,42% amido, 0,63% fibras, 1,04 g sorbitol/ g amido) |
| F40 | 40% | 45% | 15% | (28,8% amido, 1,27% fibras, 0,52 g sorbitol/ g amido) |
| F60 | 60% | 25% | 15% | (43,2% amido, 2,54% fibras, 0,34 g sorbitol/ g amido) |

**Formação dos laminados**

Utilizou-se uma prensa hidráulica da marca JOMAQ, modelo PHB 200 monobloco, pressão máxima de trabalho 647 MPa, três placas aquecidas por resistência elétrica com temperatura máxima de 300°C, provida de dois vãos máximos de 120 mm entre as placas, manômetro e painel eletroeletrônico. As placas aquecidas foram isoladas por uma manta de politetrafluoretileno de nome comercial Teflon®, para evitar aderência do material fundido ao mesmo tempo permitir a transferência de calor durante a prensagem.

Na formação dos laminados, utilizaram-se 6,0 g de peletes, pressão de 6,89 MPa (1.000 psi) por 5 min, com temperatura das placas de 120°C.

**Calorimetria diferencial de varredura (DSC)**

O calorímetro diferencial de varredura utilizado foi da marca SHIMADZU, modelo DSC-50, com cápsulas de alumínio, variando a temperatura de 0 até 200ºC, com taxa de aquecimento de 10ºC.min.-1, sob fluxo de nitrogênio de 50 mL.min-1 executadas duas varreduras, a primeira para apagar a história térmica e a segunda para verificar efetivamente a temperatura de fusão.

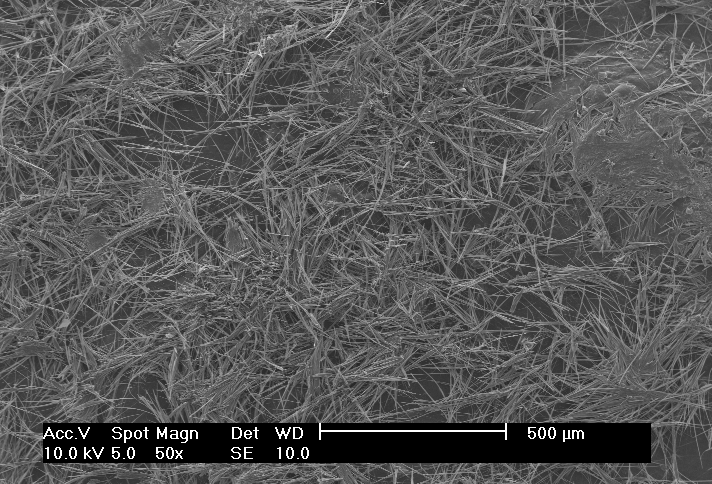
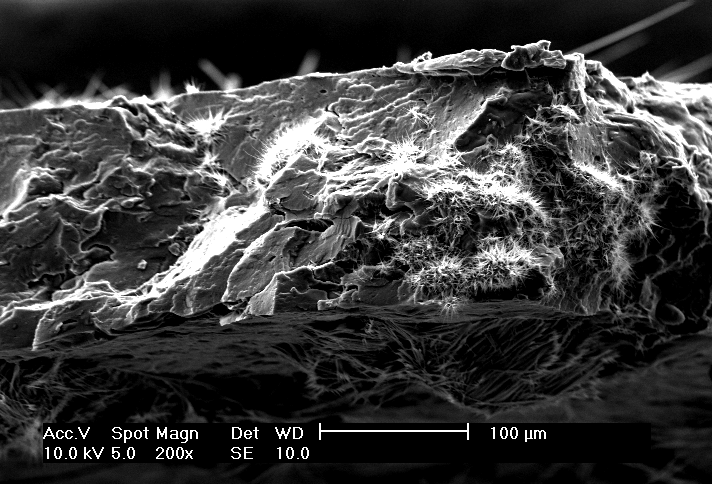
**Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

Para a visualização da espessura, as amostras foram mergulhadas em nitrogênio líquido e em seguida fraturadas. Tanto para a superfície quanto para a fratura, as amostras foram recobertas com uma camada de ouro utilizando um metalizador Baltec, modelo SCD-005 e um feixe de elétrons a 10 kV. O microscópio utilizado foi o de varredura, marca Philips XL-30, com fonte de elétrons de tungstênio e detector de elétrons secundários retroespalhados.

**Resultados e discussões**

**Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

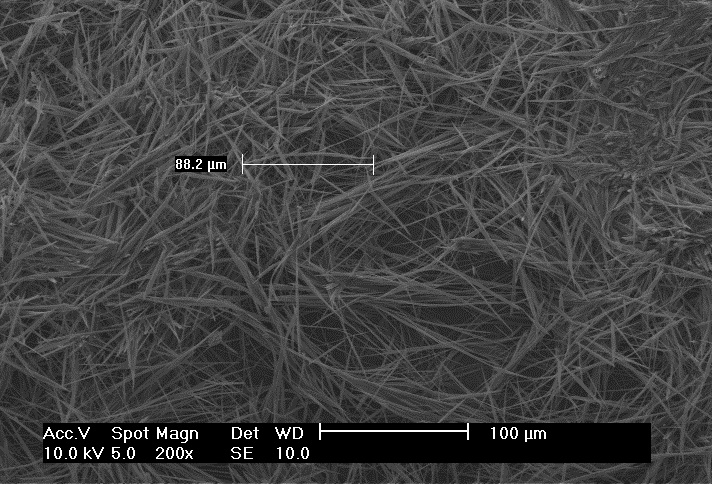
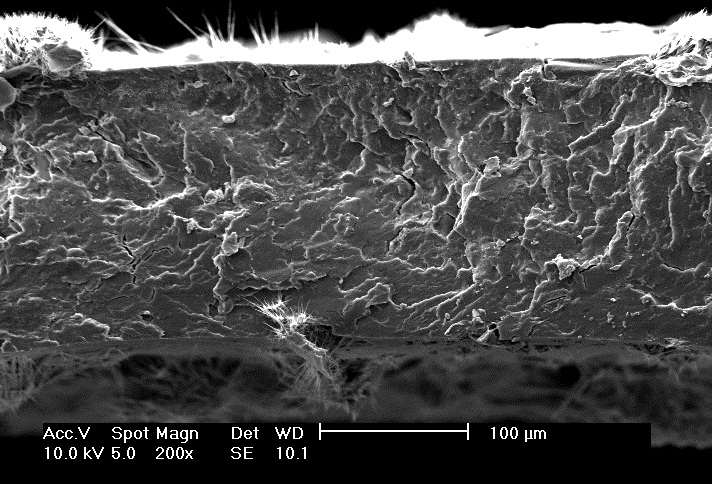
Nota-se nas fraturas crioscópicas das Figuras 1a, 2a e 3a a ausência de estruturas íntegras de grânulos de amido, mostrando que durante o processamento dos laminados houve desestruturação dos grânulos pelo processo de extrusão ou termoprensagem e formação de uma blenda com o PBAT. Apesar da visualização de uma fase homogênea de polímeros nos três tratamentos, observa-se rugosidade, descontinuidades e espaços vazios no perfil dos laminados. Com relação às fibras, pode-se observar a distribuição homogênea pela micrografia da superfície dos três tratamentos (Figuras 1b, 2b e 3b), ocorrendo alguns aglomerados por toda a superfície. A orientação paralela à superfície foi induzida pela pressão aplicada na periferia dos peletes durante a termoprensagem. As fibras sobrepostas dão a ideia de que houve fusão do polímero que ali estava, e este, por ser mais denso que as fibras (Muller, 2009), quando fundidos fluíram ocupando os espaços entre as placas aquecidas, empurrando as fibras que se encontravam no interior dos peletes para a parte externa do laminado. Isto é notado pela grande quantidade de fibras distribuídas na superfície do laminado e não no perfil dele (micrografia das fraturas). As micrografias sugerem, também, que cada ponto aglomerado é proveniente de uma unidade de pelete, pois as fibras são mais concentradas ao redor dos aglomerados, deduzindo que as fibras caminharam do centro dos peletes para a periferia.



1a

1b

Figuras 1a e 1b – Tratamento F20, micrografia da fratura (1a), com detalhe das fibras inseridas na matriz polimérica; micrografia de superfície (1b), detalhe dos aglomerados.



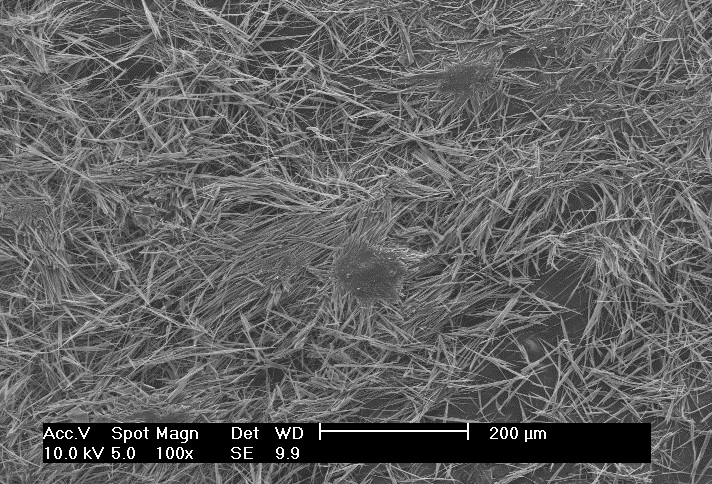
2a

2b

**Figuras 2a e 2b** – Tratamento F40, micrografia da fratura (2a) e superfície (2b) com detalhe do tamanho da fibra.

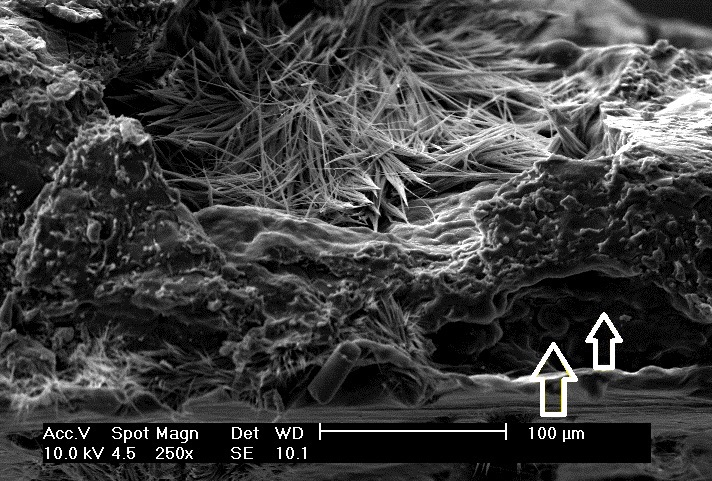
Os laminados em F20 e F60 (Figuras 1a e 3a) foram claramente mais rugosos e desiguais comparados com F40, o qual foi mais homogêneo e compacto. Neste tratamento (Figura 2a), as fibras estão dispostas radialmente e não longitudinalmente, visível apenas na micrografia da superfície. Em F60 (Figura 3a), o laminado obtido mostra uma estrutura mais irregular, com maior porosidade e heterogeneidade, juntamente com a presença de algum PBAT disperso pela blenda que não se compatibilizou, como demonstrado nos detalhes das setas. Neste tratamento, o teor de ATp sendo maior, a viscosidade consequentemente é maior (AVEROUS; FRINGANT, 2001), fluindo menos e propiciando a maior aglomeração das fibras, ficando estas unidas em maior quantidade e menos dispersas do que em F20 e F40.

Costa (2008) observou a mesma fase dispersa de PBAT em ATp de mandioca, conforme aumentou o conteúdo de ATp em relação ao PBAT. Em F20 (Figura 1a), o laminado formado foi também compacto, porém houve presença maior de rachaduras e de algumas fibras unidas formando zonas concentradas. Em F40 (Figura 2a) não foram observadas tais formações internas.



(3a)))))

(3b)



Figuras 3a e 3b – Tratamento F60, micrografia da fratura (3a) mostrando algum PBAT na blenda; micrografia da superfície (3b).

Calorimetria Diferencial de Varredura - (DSC)

Pela presença evidente de apenas um pico endotérmico característico de fusão da blenda, concluímos que não houve a fusão dos compostos separadamente, podendo-se observar que houve compatibilização dos compostos (Figura 4), ideia reforçada pelas micrografias de fratura das Figuras 1a, 2a e 3a.

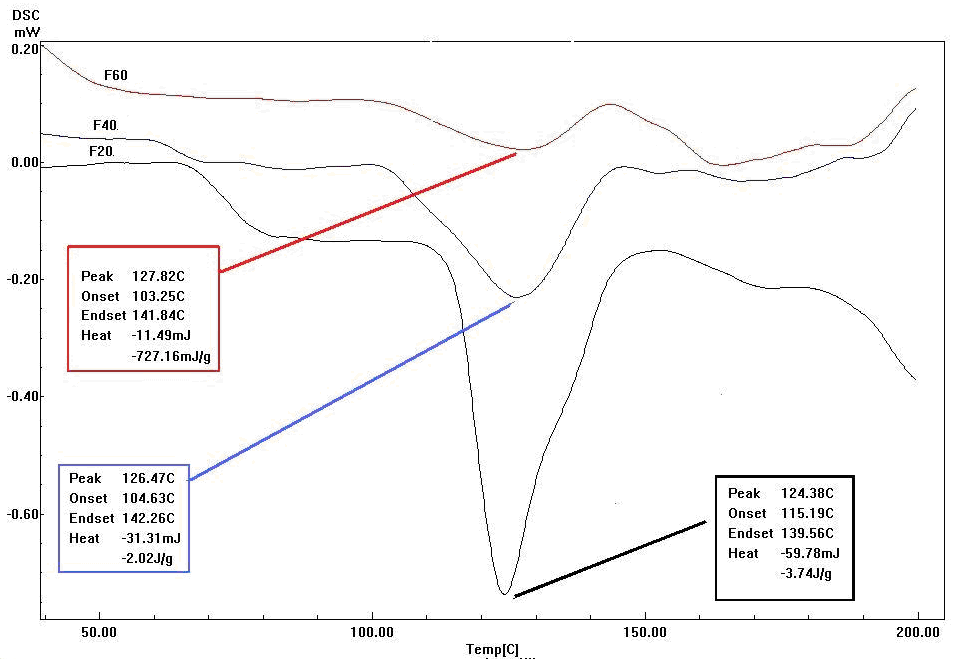


Figura 4 – Curvas de DSC dos laminados F60, F40 e F20..

Observa-se que a temperatura de fusão (Tf) aumentou (Tabela 2), conforme aumentou a quantidade de farinha adicionada. Quanto à diminuição do calor de fusão envolvido (Tabela 1), De Bona (2007) observou a mesma situação, conforme foi aumentada a quantidade de ATP em uma blenda de amido de mandioca e PEBD, o calor de fusão diminuiu. Observando os tratamentos, pode-se verificar que ao aumentar o teor de farinha, aumenta-se a quantidade de fibras e diminui-se a relação sorbitol/ATp. Abdorreza et al., (2010) relatam que ao diminuir a relação de sorbitol/ATp em filmes, também ocorreu o aumento do ponto de fusão da blenda. Observaram o mesmo resultado Bourmaud e Baley (2007), utilizando fibras de sisal e PP. Averous e Le Digabel e (2006), utilizando PBAT e fibras lignocelulósicas, encontraram que a tendência de aumentar o ponto de fusão pode ser atribuída às interações moleculares entre os grupos hidroxilas das fibras e os grupos carbonila da função éster do PBAT. Essas ligações de hidrogênio, provavelmente, reduzem a mobilidade do polímero, fazendo com que haja mais energia necessária para haver a fusão do polímero. Observa-se, então, que a união dos fatores: aumento da quantidade de ATp, diminuição da relação sorbitol/ATp e interação das fibras com PBAT auxiliaram no aumento do ponto de fusão da blenda.

Tabela 2 - Temperaturas de fusão (Tf) e calor de fusão (ΔHf) dos laminados

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| ***Tratamento*** | ***Tf do laminado (ºC)*** | *Δ****Hf (J/g)*** |
| F20 | 124,38 | 3,74 |
| F40 | 126,47 | 2,02 |
| F60 | 127,82 | 0,72 |

**Conclusão**

A farinha de mandioca é uma boa alternativa de matéria-prima para o uso em processos que envolvem altas temperaturas e pressão, como a extrusão e a termoprensagem. Observou-se a formação de uma blenda, obtida pela mistura homogênea de duas espécies diferentes de polímeros.

**Agradecimentos**

Ao CNPq, pelo apoio financeiro, e à BASF, pelo fornecimento do Ecoflex.

**ReferÊncias**

Abdorreza, M. N.; Cheng, L.H.; Karim, A.A. Effects of plasticizers on thermal properties and heat sealability of sago starch films. **Food Hydrocolloids**, xxx, 2010.

addition on the mechanical properties and water vapor barrier of starch-based films. **Food Hydrocolloids**, v.23, p.1328–1333, 2009.

Averous L.; Le Digabel F. Properties of biocomposites based on lignocellulosic fillers. **Carbohydrate Polymers**, v. 66, p.480–493, 2006.

BASF. Product information Ecoflex F BX 7011, 2010. Disponível em http://www.basf.com.br/default.asp?id=1216 . Acesso em 10/07/2008.

Bourmaud a.; Baley. c. Investigations on the recycling of hemp and sisal fibre reinforced polypropylene composites**. Polymer Degradation and Stability**, v.92, p.1034-1045, 2007.

CEREDA, M. P.; VILPOUX, O. F.; TAKAHASHI, M. Balança hidrostática como forma de avaliação do teor de massa seca e amido. In: CEREDA, M. P; VILPOUX, O. F. **Série Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas**, v. 3, p. 30-46, 2003. Fundação Cargill. São Paulo.

COSTA, D. L. M. G. Produção por extrusão de filmes de alto teor de amido termoplástico de mandioca com poli (butileno adipato co-tereftalato) (PBAT). **Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos)** – UEL, Londrina. 2008.

Curvelo, A. A. S.; Carvalho, A. J. F.; Agnelli, J. A. M. Thermoplastic starch cellulosic fibers composites: preliminary results. **Carbohydrate Polymers,** v.45, p.183-188, 2001.

DE BONA, J. C. Preparação e caracterização de filmes biodegradáveis a partir de blendas de amido com polietileno. **Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos)**. Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.

FAMA, L., GOYANES, S., GERSCHENSON L. Influence of storage time at room temperature on the physicochemical properties of cassava starch films. Carbohydrate Polymers 70 (2007) 265–273.

GIRONÈS J., LÓPEZ J.P., MUTJÉ P., CARVALHO A.J.F., CURVELO A.A.S., VILASECA F. Natural fiber-reinforced thermoplastic starch composites obtained by melt processing Composites Science and Technology, Volume 72, Issue 7, 13 April 2012, Pages 858–863

HA, S., BROECKER, H.C. Characteristics of polyurethanes incorporating starch granules. Polymer, Volume 43, Issue 19, 2002, Pages 5227–5234.

LOURDIN, D.; RING, G.S.; COLONNA, P. Study of plasticizer-oligomer and plasticizer-polymer interactions by dielectric analysis: maltose-glycerol and amylose-glycerol-water systems. **Carbohydrate Research,** v. 306, p.551-558, 1998.

AVEROUS, L., FRINGANT, C. Association Between Plasticized Starch and Polyesters: Processing and Performances of Injected Biodegradable Systems **Polymer Engineering and Science**, v. 41, **2001.**

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 31, n. 1, p. 137-156. 2010.

Muller, C. M.O., Laurindo, J. B. Yamashita F. Effect of cellulose fibers addition on the mechanical properties and water vapor barrier of starch-based films. **Food Hydrocolloids**, v.23, p.1328–1333, 2009.

NIKOLIC, M. S., DJONLAGIC, J. Synthesis and characterization of biodegradable poly(butylene succinate-co-butylene adipate). **Polymer Degradation and Stability**, v. 74, p. 263-270, 2001.

Reis, M. C.; **Introdução aos Materiais Plásticos**. 63 pg. Publicação online, disponível em http://www.cenne.com.br/artigos/index.asp?cod=267 . Acessado em 20/08/2010.

RUSIKE J., MAHUNGU, N.M., JUMBO S., SANDIFOLO V.S., MALINDI. G. Estimating impact of cassava research for development approach on productivity, uptake and food security in Malawi. Food Policy, Volume 35, Issue 2, April 2010, Pages 98–111.

SILVA, F. I., Cabello, C. Caracterização das estruturas moleculares de amido de mandioca utilizando metodologia de permeação em gel. Energ. Agric., Botucatu, vol. 21, n.1, 2006, p.50-68.

van SOEST. J.J.G.. Starch plastics structure-property relationships. Ultrecht University (Netherland). **P&L Press**. Wageningen. 1999.

Wollerdorfer m.; Bader H. Influence of natural fibers on the mechanical properties of biodegradable polymers**. Industrial Crops and Products**, v.8, p.105–112. 1998.

YAMAKI, S.B.; PEDROSO, A.G.; ATVARS, T.D. O Estado vítreo dentro da perspectiva do curso de graduação em química (Físico-Química). **Química Nova**, v.25, n.2, 330-334, 2002.