



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Faculdade de Engenharia Química

MARINA FERNANDES COSATE DE ANDRADE

ESTUDO DA SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DO POLI(ADIPATO-CO-TEREFTALATO DE BUTILENO) PELO ISOLADO PROTEICO DE SORO DE LEITE: INCORPORAÇÃO DE MATERIAIS DE FONTES RENOVÁVEIS EM BLENDS POLIMÉRICAS

CAMPINAS

2019

MARINA FERNANDES COSATE DE ANDRADE

ESTUDO DA SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DO POLI(ADIPATO-CO-TEREFTALATO DE BUTILENO) PELO ISOLADO PROTEICO DE SORO DE LEITE: INCORPORAÇÃO DE MATERIAIS DE FONTES RENOVÁVEIS EM BLENDS POLIMÉRICAS

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Orientadora: Profa. Dra. Ana Rita Morales
Coorientador: Dr. Mathias Strauss

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA PELA ALUNA MARINA FERNANDES COSATE DE ANDRADE, E ORIENTADA PELA PROFA. DRA. ANA RITA MORALES.

CAMPINAS
2019

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

C82e Cosate de Andrade, Marina Fernandes, 1988-
Estudo da substituição parcial do poli(adipato-co-tereftalato de butileno) pelo isolado proteico de soro de leite : incorporação de materiais de fontes renováveis em blendas poliméricas / Marina Fernandes Cosate de Andrade. – Campinas, SP : [s.n.], 2019.

Orientador: Ana Rita Morales.
Coorientador: Mathias Strauss.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Blendas poliméricas. 2. Proteínas do soro do leite. 3. Cera de abelha. 4. Biopolímeros. I. Morales, Ana Rita, 1958-. II. Strauss, Mathias, 1982-. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Study of partial replacement of poly(butylene-adipate-co-terephthalate) by whey protein isolate : incorporation of bio-based materials in polymer blends

Palavras-chave em inglês:

Polymer blends

Whey protein

Beeswax

Biopolymer

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Doutora em Engenharia Química

Banca examinadora:

Ana Rita Morales [Orientador]

Antônio Rodolfo Junior

Léo Ricardo Bedore dos Santos

Liliane Maria Ferrareso Lona

Jefferson Lopes Alves

Data de defesa: 13-12-2019

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <http://orcid.org/0000-0001-9490-9167>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/2016007928405905>

Tese de doutorado defendida por Marina Fernandes Cosate de Andrade e aprovada em 13 de dezembro de 2019 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Profa. Dra. Ana Rita Morales – Presidente
Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP

Dr. Antônio Rodolfo Júnior
BRASKEM

Dr. Léo Ricardo Bedore dos Santos
Rhodia Poliamida e Especialidades Ltda

Profa. Dra. Liliane Maria Ferrareso Lona
Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP

Dr. Jefferson Lopes Alves
Centro Universitário das Américas

A ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Tese e na Secretaria do Programa na Unidade.

Dedico esta tese ao meu amor Josué Andrade
meu companheiro de todas as horas e que está
sempre ao meu lado. Te amo!

Agradecimento

Agradeço à minha orientadora Ana Rita Morales por ter aceitado o desafio de fazer esta tese com este tema de blendas com proteínas e pela orientação e apoio em todos os momentos.

Agradeço ao meu coorientador Mathias Strauss pela orientação e apoio neste trabalho.

Agradeço às queridas amigas Mayara Calderaro e Patrícia Sinohara de FEQ/UNICAMP pelo apoio, desabafos, amizade, ajuda, enfim, por tudo que fizeram por mim neste período. Muito obrigada pelo suporte em todos os momentos.

Agradeço ao Roberto Paiva por todos os conselhos maravilhosos, que me deram coragem para vivenciar esta fase.

Agradeço ao Douglas Galante do LNLS/CNPEM pelo uso do microscópio Raman.

Agradeço ao Carlos Costa pelo uso do AFM-IR do LNNano/CNPEM e ao Cleiton pela ajuda com as análises.

Agradeço ao Léo Santos da Rhodia/Solvay pelo uso do reômetro de placas paralelas e ao Vinícius Tanganeli e à Renata Brandão pela ajuda com as análises.

Agradeço ao Ivanei Ferreira pelas análises de DSC e TGA no LNNano/CNPEM.

Agradeço à Elizabete Sanches pelo uso da máquina de tração Tinus Olsen.

Agradeço ao Hugo Loureiro e à Maria do Carmo do Instituto de Química da UNICAMP pelo preparo das amostras em ultramicrótomo para AFM-IR.

Agradeço à Liz Mary e a Fátima do CENA/USP pelo uso do moinho criogênico.

Agradeço à Suzane Dionísio pelo uso do liofilizador no LNBR/CNPEM.

Agradeço à Claire Sarantopoulos e à Christiane Moreira do CETEA/ITAL pelas análises de permeabilidade ao vapor da água e ao oxigênio.

Agradeço aos amigos do LNNano/CNPEM: Sivoney, Ivanei, Ana Fingolo, Marcos Mariano, Lidiane, Ariane, Naima, Silvane, Zé, Diego, Marcos, Eduardo, Marcos Lorevice e Lívia por toda ajuda e amizade.

Agradeço aos amigos da FEQ/UNICAMP: Gilson, Ingrid, Valdir e Jefferson pela ajuda e amizade.

Agradeço à banca de defesa Antônio Rodolfo, Liliane Lona, Léo Santos, Jefferson Alves e Ana Rita Morales pela contribuição dada ao trabalho.

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) número de processo: 163257/2015-9.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Resumo

Estudos sobre a utilização de proteínas como materiais para embalagens são recentes e promissores. As proteínas possuem boas propriedades de barreira ao oxigênio e podem ser adicionadas à matriz de polímeros comerciais para melhorar suas propriedades. Este trabalho teve como objetivo estudar o efeito da substituição parcial de um polímero proveniente do petróleo, o poli(adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT), pelo isolado proteico do soro de leite termoplástico (IPST). A proteína, em sua forma natural, não é processável e sua desnaturação e plastificação são necessárias para transformá-la em um material termoplástico. Para a obtenção do IPST, as condições de processamento e os plastificantes glicerol e polietilenoglicol (PEG) foram estudados. Blendas de PBAT/IPST foram preparadas em um reômetro de torque, e caracterizadas quanto às propriedades reológicas por reometria de placas paralelas e morfológicas por microscopia eletrônica de varredura. Nas blendas com glicerol como plastificante, a cera de abelha foi adicionada com intuito de melhorar sua barreira ao vapor da água. As propriedades estruturais das blendas com glicerol foram estudadas por espectroscopia Raman. As blendas PBAT/IPST com glicerol mostraram a presença de domínios de IPST com interface bem definida e sem adesão com a matriz de PBAT. Isso foi associado à predominância da componente elástica do IPST e do PBAT nas condições de processo e à razão de viscosidade entre os componentes em não favorecer um alto nível de dispersão e mistura. Estas blendas foram consideradas incompatíveis e por este motivo as propriedades de barreira ao oxigênio e ao vapor da água não foram estudadas nesta etapa. A cera de abelha não influenciou nenhuma propriedade estudada. O PEG, como plastificante, e a adequação das condições de preparação do IPST e de processamento reduziram a razão de viscosidade entre os polímeros e a componente elástica do IPST e do PBAT. As blendas com PEG apresentaram morfologia homogênea, tamanho de domínios reduzido e não houve presença de interfaces bem definidas e visíveis entre a fase dispersa e a matriz. Além disso, as blendas com PEG foram estudadas por microscopia de força atômica com espectroscopia de infravermelho integrada, em que se observou a presença de ambos os polímeros em cada fase, o que é um indício de miscibilidade parcial. As propriedades de desempenho avaliadas foram as mecânicas por ensaios de tração e de permeabilidade ao oxigênio e ao vapor da água. A adição de 30% de IPST nas blendas com PEG mostrou redução de 20% no coeficiente de permeabilidade ao oxigênio. A presença do IPST causou aumento no módulo de Young e no coeficiente de permeabilidade ao vapor da água da blenda. O comportamento dos sistemas foi discutido em termos das interações entre os componentes.

Abstract

The study of proteins as packaging materials is recent and promising. Proteins have good oxygen barrier properties and it could be added to commercial polymer matrix to improve its properties. The objective of this work was to study the effect of partial substitution of a commercial petroleum polymer, poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), by the thermoplastic whey protein isolate (WPIT). Protein, in its natural form, is not processable and its denaturation and plasticization are necessary to transform it into a thermoplastic material. To obtain WPIT, processing conditions and plasticizers as glycerol and polyethylene glycol (PEG) were studied. PBAT/WPIT blends were prepared using a torque rheometer and characterized for rheological properties by parallel plate and morphological properties by scanning electron microscopy. Blends with glycerol as plasticizer received an addition of beeswax in order to improve its water vapor barrier. The structural properties of glycerol blends were studied by Raman spectroscopy. Glycerol blends showed the presence of well-defined WPIT domains with no adhesion to PBAT matrix. This behavior was associated with the predominance of elastic component of WPIT and PBAT in process conditions as well as the viscosity ratio between components in not favoring a high level of dispersion and mixing. As these blends were considered incompatible, oxygen and water vapor barrier properties were not studied. Beeswax did not influence any property studied. PEG, used as plasticizer, improved WPIT preparation as well as blends processing conditions, which reduced the viscosity ratio between polymers and the elastic component of WPIT and PBAT. PEG blends presented homogeneous morphology, reduced domain size and there were no well-defined and visible interfaces between the dispersed phase and the matrix. Moreover, PEG blends were studied by atomic force microscopy-based infrared spectroscopy, which showed the presence of both WPIT and PBAT in each phase, which is an evidence of partial miscibility. The performance properties evaluated were mechanical properties by tensile test and tests of oxygen and water vapor permeability. With the addition of 30% of WPIT, PEG blends showed a reduction of 20% in the oxygen permeability coefficient. The presence of WPIT in blend caused an increase in Young's modulus as well as in water vapor permeability coefficient. The behavior of the systems was discussed in terms of the interactions between the components.

Lista de Figuras

Figura 1 – Etapas do trabalho de doutorado, em que as abreviações são: PBAT-poli(adipato-co-tereftalato de butileno), IPST- isolado proteico do soro de leite termoplástico, IPST_GLY - isolado proteico do soro de leite termoplástico plastificado com glicerol, IPST_PEG - isolado proteico do soro de leite termoplástico plastificado com PEG.	23
Figura 2 - Estrutura química do PBAT	24
Figura 3 - Propriedades de barreira de plásticos usados na indústria de embalagem. (TPO_2 = taxa de permeabilidade ao oxigênio e TPVA = taxa de permeabilidade ao vapor da água).....	25
Figura 4 - Permeabilidade ao oxigênio e ao vapor da água do <i>Wheylayer</i> e outros polímeros (TPO_2 = taxa de permeabilidade ao oxigênio e TPVA = taxa de permeabilidade ao vapor da água).	27
Figura 5 - Níveis de estrutura nas proteínas (hemoglobina). Lys, Gly, Leu, Val, Ala, His são exemplos de alguns aminoácidos presentes na estrutura primária da proteína.....	28
Figura 6 - Estrutura genérica de estabilização entre duas cadeias de proteína.....	29
Figura 7 - Interações presentes na estrutura das proteínas: a) sem plastificante e b) com plastificante.	29
Figura 8 - Desdobramento da proteína e formação das ligações dissulfídicas entre as cisteínas expostas.	30
Figura 9 - Diagrama de fase de blendas.	33
Figura 10 - Deformação da gota em (a) cisalhamento uniforme, (b) fluxos hiperbólicos planos.	35
Figura 11 - Etapas do desenvolvimento da morfologia de blendas poliméricas pelo esquema de formação e quebra de fibrilas, em que S- sólido, Fu-fundido, Fi-fibrila e P-partículas.	36
Figura 12 - Mecanismo de coalescência induzida pelo cisalhamento de gotas Newtonianas dispersas.	36
Figura 13 - Deformação e erosão da gota de policarbonato (PC) na matriz de polietileno (PE) em: (a) tempo = 0 (sem deformação) e 163 °C, (b) t = 1632 s e 233 °C; (c) t = 1747 s e 233 °C; (d) t = 2356 s e 233 °C.....	37
Figura 14 - Morfologia do equilíbrio de quebra e coalescência de gotas durante o processamento de blendas.....	38
Figura 15 - Morfologias e seus possíveis efeitos em blendas poliméricas.....	39
Figura 16 - Permeação de vapores e gases em polímeros.	40
Figura 17 - Funcionamento do equipamento Ox-tran.	41
Figura 18 - Funcionamento do equipamento Permatran.	42
Figura 19 - Fluxograma de preparação dos filmes de PBAT/IPST.....	44
Figura 20 - Fluxograma de preparação do IPST_GLY.	45
Figura 21 - Espectro Raman do IPS e do IPST.	51
Figura 22 - Espectro FTIR do IPS e do IPST.....	51
Figura 23 - a) Curvas de torque durante o processamento a 30 rpm e 130 °C (* após a adição de cera de abelha) e b) valores de torque máximo e estacionário das amostras. c) Curva temperatura x tempo e d) Curva energia x tempo das blendas.....	53
Figura 24 - Módulo de armazenamento (G') e módulo de perda (G'') do a) IPST, b) PBAT e c) viscosidade complexa (η^*) de ambos a 130 °C e d) curva p x frequência angular.	55
Figura 25 - Módulo de armazenamento (G') (a), módulo de perda (G'') (b) e c) viscosidade complexa (η^*) das blendas 90_10 e 70_30 e do PBAT e do IPST a 130 °C.	56
Figura 26 - Microscopias MEV dos filmes criofaturados de PBAT, PBAT_CA e das blendas de PBAT_IPST_GLY com magnificação de 1000x.	56
Figura 27 - Espectro Raman dos domínios e fase contínua da banda 90_10, IPST e PBAT a) nas regiões de 1800 a 400 cm^{-1} e b) 400 a 600 cm^{-1}	57
Figura 28 - a) Espectro Raman do IPST e PBAT. b) Imagem de microscopia ótica do filme da blenda 90_10. Mapeamento de intensidade do centro de uma área em torno de um domínio da blenda 90_10,	

realizada para monitorar as intensidades do PBAT em c) 1615 cm^{-1} e d) 1721 cm^{-1} , que se referem às vibrações do anel aromático e ao estiramento da carbonila, respectivamente.	58
Figura 29 - Espectros FTIR do IPST, PBAT, cera de abelha e dos domínios e fase contínua da blenda 90_10_CA.	59
Figura 30 - a) Difrátogramas de DRX e b) grau de cristalinidade calculado a partir dos dados de DRX das amostras. * O IPS e o IPST são amorfos.	60
Figura 31 - Microscopia MEV da amostra PBAT_CA com magnificação de 2500x.	61
Figura 32 - Curvas a) TG e b) DTG das blendas de PBAT_IPST_GLY, c) Zoom na região até 300 °C nas curvas DTG das blendas.	62
Figura 33 - Curvas TG e da aditividade das blendas PBAT/ IPST_GLY a) sem cera de abelha e b) com cera de abelha (CA).	64
Figura 34 - a) Aquecimento DSC (10 °C/min) após o resfriamento das blendas PBAT_IPST_GLY, IPST, PBAT e PBAT_CA. b) Comparação entre as curvas TG e DSC do IPST.	66
Figura 35-Fluxograma de preparação das blendas de PBAT/IPST_PEG.	71
Figura 36- Fluxograma de preparação do IPST_PEG.	72
Figura 37-Processamento do PBAT e das blendas de PBAT/IPST_PEG: (a) Curva torque x tempo, (b) Torque máximo e no estado estacionário das blendas, (c) Curva temperatura x tempo e (d) Curva energia x tempo.	78
Figura 38- Resultados dos ensaios de reologia de placas paralelas a 160 °C do Módulo de armazenamento (G') e módulo de perda (G'') do PBAT (a) e (b) do IPST. (c) Viscosidade complexa (η^*) do IPST e do PBAT a 160 °C. (d) Curva p x frequência angular.	79
Figura 39-Resultados dos ensaios de reologia de placas paralelas a 160 °C do módulo de armazenamento (G') (a), módulo de perda (G'') (b) e viscosidade complexa (η^*) (c) das blendas 90_10 e 70_30 e do IPST e do PBAT.	80
Figura 40-Microscopias MEV das fraturas dos filmes das blendas de PBAT/IPST_PEG e do PBAT com magnificação de 2500x.	81
Figura 41-Resultados das análises de AFM-IR da blenda 90_10. (a) Topografia da região analisada. (b) Espectros IR dos quatro pontos estudados.	82
Figura 42-Resultados das análises de AFM-IR da blenda 70_30. (a) Topografia da região analisada. (b) Espectros IR dos seis pontos estudados.	83
Figura 43-a) Difrátogramas de DRX e b) grau de cristalinidade calculado a partir dos dados de DRX das amostras. * O IPS e o IPST são amorfos.	84
Figura 44- Curvas a) TG e b) DTG das blendas de PBAT_IPST_PEG.	85
Figura 45-Curvas TG e da aditividade das blendas PBAT/ IPST_PEG: (a) Como obtidas e (b) Normalizadas desconsiderando a evaporação da umidade.	87
Figura 46- Curva de aquecimento do DSC (10 °C/min) após o resfriamento das blendas PBAT_IPST_PEG, IPST e PBAT.	87
Figura 47 - Módulo de armazenamento (G') (a), módulo de perda (G'') (b) e viscosidade complexa (η^*) (c) das proteínas termoplásticas IPST_GLY_130 e do IPST_PEG_160.	92
Figura 48 - Módulo de armazenamento (G') (a), módulo de perda (G'') (b) e viscosidade complexa (η^*) (c) do PBAT 160 (PBAT processado a 160 °C) e do PBAT 130 (PBAT processado a 130 °C).	93
Figura 49 - Curvas de mistura obtidas por reometria de torque das blendas PBAT/IPST 70_30 com GLY e com PEG.	94
Figura 50 - Microscopias MEV das blendas de PBAT/IPST_GLY e PBAT IPST_PEG.	94
Figura 51 - Módulo de armazenamento (G') (a), módulo de perda (G'') (b) e viscosidade complexa (η^*) (c) das blendas de PBAT/IPST_GLY e PBAT/IPST_PEG.	95
Figura 52 - Interações de plastificantes, sulfito de sódio e surfactante na estrutura da proteína.	96

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Materiais usados na preparação das blendas PBAT/IPST_GLY.	44
Tabela 2 - Frações mássicas dos materiais para preparação do IPST_GLY.	45
Tabela 3 - Formulação das blendas PBAT/IPST_GLY.	46
Tabela 4 - Parâmetro de solubilidade do IPS e do PBAT e o parâmetro de interação de Flory Huggins do par IPS-PBAT.	50
Tabela 5 - Parâmetros de interação de Flory Huggins (χ) dos pares PBAT-cera de abelha, IPS-cera de abelha.	60
Tabela 6 - Resultados do TGA (Tonset, T _{pico}) das blendas de PBAT_IPST_GLY.	63
Tabela 7 - Resultados das amostras de DSC (T _g , T pico de PBA, T pico de PBT, T pico endotérmico).	65
Tabela 8 - Propriedades mecânicas: módulo de Young, tensão na ruptura e alongamento na ruptura das blendas de PBAT/IPST_GLY, PBAT e PBAT_CA.	67
Tabela 9 - Materiais usados na preparação das blendas PBAT/IPST_PEG.	70
Tabela 10 - Frações mássicas dos materiais para preparação do IPST_PEG.	71
Tabela 11 - Formulação das blendas PBAT/IPST_PEG.	72
Tabela 12 - Parâmetros de interação de Flory Huggins (χ) dos pares PBAT-glicerol, IPS-glicerol, PBAT-PEG e IPS-PEG.	77
Tabela 13 - Resultados do TGA (Tonset, T _{pico}) das blendas de PBAT_IPST_PEG.	86
Tabela 14 - Resultados das amostras de DSC (T _g , T pico de PBA, T pico de PBT, T cristalização PEG, T fusão PEG, T pico endotérmico).	88
Tabela 15 - Propriedades mecânicas: módulo de Young, tensão na ruptura e alongamento na ruptura das blendas de PBAT/IPST_PEG.	89
Tabela 16 - Taxa de permeabilidade ao oxigênio (TPO ₂) e coeficiente de permeabilidade ao oxigênio (PO ₂) das blendas a 23 °C/50% UR.	90
Tabela 17 - Taxa de permeabilidade ao vapor da água (TPVA) e coeficiente de permeabilidade ao vapor da água (PVA) das blendas a 38 °C/90% UR.	90

Lista de Abreviaturas

AFM-IR - Microscopia de Força Atômica com Espectroscopia de Infravermelho Integrada

CA - Cera de abelha

CENA - Centro de Energia Nuclear na Agricultura

CETEA - Centro de Tecnologia de Embalagem

CNPEM - Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais

DRX – Difração de raios-X

DSC - Calorimetria Diferencial Exploratória

EVA- poli(etileno-co-acetato de vinila)

EVOH - poli(etileno-co-álcool vinílico)

FTIR - Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

IPS-isolado proteico do soro de leite

IPST-isolado proteico do soro de leite termoplástico

IPST_GLY-isolado proteico do soro de leite termoplástico plastificado com glicerol

IPST_PEG-isolado proteico do soro de leite termoplástico plastificado com PEG

ITAL - Instituto de Tecnologia de Alimentos

LNBR - Laboratório Nacional de Biorrenováveis

LNLS – Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

LNNano - Laboratório Nacional de Nanotecnologia

LRAC - Laboratório de Caracterização de Biomassa, Recursos Analíticos e de Calibração

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

PBA - poli(adipato de butileno)

PBAT - poli(adipato-co-tereftalato de butileno)

PBAT_CA- poli(adipato-co-tereftalato de butileno) com a incorporação de 1% de cera de abelha.

PBS- poli(succinato de butileno)

PBT - poli(tereftalato de butileno)

PC – policarbonato

PE - polietileno

PEG-polietilenoglicol

PO₂ - Coeficiente de permeabilidade ao oxigênio

PVA – Coeficiente de permeabilidade ao vapor da água

SPC-concentrado proteico de soja

Tg-Temperatura de transição vítrea

TGA – Análise Termogravimétrica

Tonset- Temperatura onset

TPO₂ - Taxa de permeabilidade ao oxigênio

TPVA - Taxa de permeabilidade ao vapor da água

Tpico- Temperatura de pico

USP – Universidade de São Paulo

Lista de Símbolos

- δd – Componente dispersiva do parâmetro de solubilidade
- δp – Componente polar do parâmetro de solubilidade
- δh – Componente de ligações de hidrogênio do parâmetro de solubilidade
- δt – Parâmetro de solubilidade total
- χ - Parâmetro de interação de Flory Huggins
- ω - Frequência angular
- G' - Módulo de armazenamento
- G'' - Módulo de perda
- δ - ângulo de defasagem
- η^* - Viscosidade complexa
- p – Razão de viscosidade
- ΔG_{mix} - Variação de energia de Gibbs
- ΔH_{mix} - Variação de entalpia
- ΔS_{mix} - Variação de entropia

Sumário

Introdução	18
Trabalho publicado em revista internacional indexada.....	21
Objetivos	22
Estrutura do trabalho	23
Capítulo 1 - Revisão Bibliográfica.....	24
1.1 Poli(adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT).....	24
1.2 Isolado proteico do soro de leite	26
1.3 Teoria de blendas poliméricas.....	32
1.4 Propriedades de barreira ao oxigênio e ao vapor da água	39
Capítulo 2 - Obtenção e caracterização das blendas de poli(adipato-co-tereftalato de butileno)(PBAT)/isolado proteico do soro de leite termoplástico plastificado com glicerol (IPST_GLY)	43
2.1 Materiais e Métodos.....	43
2.1.1 Predição de miscibilidade da blenda pelo parâmetro de interação de Flory Huggins	44
2.1.2 Preparação das blendas de PBAT/IPST_GLY	44
2.1.2.1 Preparação do IPST_GLY.....	44
2.1.2.2 Processamento das blendas de PBAT/IPST_GLY	45
2.1.2.3 Preparação dos filmes das blendas	46
2.1.3 Caracterização das blendas.....	46
2.1.3.1 Estrutura química das blendas por Espectroscopia Raman	47
2.1.3.2 Estrutura química das blendas por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) associada à microscopia óptica.....	47
2.1.3.3 Propriedades reológicas por reometria de placas paralelas	47
2.1.3.4 Morfologia obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	48
2.1.3.5 Grau de cristalinidade obtido por difração de raios-X	48
2.1.3.6 Estabilidade térmica das blendas por Análise Termogravimétrica (TGA).....	48
2.1.3.7 Transições térmicas das blendas por Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC).....	49
2.1.3.8 Propriedades mecânicas das blendas	49
2.2 Resultados e discussão das blendas PBAT/IPST_GLY	49
2.2.1 Predição de miscibilidade da blenda pelo parâmetro de interação de Flory Huggins ...	49
2.2.2 IPST_GLY	50
2.2.2.1 Estrutura química das proteínas por Espectroscopia Raman.....	50
2.2.2.2 Estrutura química das proteínas por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) associada à microscopia óptica.....	51
2.2.3 Blendas PBAT_IPST_GLY	52
2.2.3.1 Comportamento de mistura por reometria de torque.....	52
2.2.3.2 Propriedades reológicas por reometria de placas paralelas	54
2.2.3.3 Morfologia obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	56

2.2.3.4	Estrutura química das blendas por Espectroscopia Raman	57
2.2.3.5	Estrutura química das blendas por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) associada à microscopia óptica.....	59
2.2.3.6	Grau de cristalinidade obtido por difração de raios-X	60
2.2.3.7	Estabilidade térmica das blendas por Análise Termogravimétrica (TGA).....	62
2.2.3.8	Transições térmicas das blendas por Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC).....	64
2.2.3.9	Propriedades mecânicas das blendas	66
2.3	Considerações do Capítulo 2.....	67
Capítulo 3 - Obtenção e caracterização das blendas de poli(adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT)/isolado proteico do soro de leite termoplástico plastificado com polietilenoglicol (PEG) (IPST_PEG)		69
3.1	Materiais e Métodos	70
3.1.1	Predição de miscibilidade da blenda pelo parâmetro de interação de Flory Huggins	70
3.1.2	Processamento das blendas de PBAT/IPST_PEG.....	71
3.1.2.1	Preparação do IPST_PEG	71
3.1.2.2	Preparação das blendas de PBAT/IPST_PEG	72
3.1.3	Caracterização das blendas.....	73
3.1.3.1	Propriedades reológicas por reometria de placas paralelas	73
3.1.3.2	Morfologia obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	74
3.1.3.3	Topografia e estrutura química da blenda 70_30 obtida por Microscopia de Força Atômica com Espectroscopia de Infravermelho Integrada (AFM-IR).....	74
3.1.3.4	Grau de cristalinidade obtido por difração de raios-X	74
3.1.3.5	Estabilidade térmica das blendas por Análise Termogravimétrica (TGA).....	75
3.1.3.6	Transições térmicas das blendas por Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC).....	75
3.1.3.7	Propriedades mecânicas das blendas	75
3.1.3.8	Permeabilidade ao oxigênio e ao vapor da água das blendas	76
3.2	Resultados e discussão das blendas PBAT/IPST_PEG.....	77
3.2.1	Predição de miscibilidade da blenda pelo parâmetro de interação de Flory Huggins	77
3.2.2	Comportamento de mistura por reometria de torque.....	77
3.2.3	Propriedades reológicas por reometria de placas paralelas	79
3.2.4	Morfologia obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	81
3.2.5	Topografia e estrutura química da blenda 70_30 obtida por Microscopia de Força Atômica com Espectroscopia de Infravermelho Integrada (AFM-IR).....	82
3.2.6	Grau de cristalinidade obtido por difração de raios-X	84
3.2.7	Estabilidade térmica das blendas por Análise Termogravimétrica (TGA).....	85
3.2.8	Transições térmicas das blendas por Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC).....	87
3.2.9	Propriedades Mecânicas das blendas	89
3.2.10	Permeabilidade ao oxigênio e ao vapor da água das blendas	89
3.3	Considerações do Capítulo 3.....	90

Capítulo 4 – Efeito do plastificante nas propriedades das blendas	92
Capítulo 5 - Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros.....	97
5.1 Conclusões	97
5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros.....	98
Capítulo 6 - Referências Bibliográficas	99
Apêndice A – Histórico de preparação do IPST	111
Apêndice B - Planilha de cálculo do parâmetro de solubilidade e do parâmetro de Flory Huggins ...	113
Apêndice C - Curvas de DRX das blendas com GLY	115
Apêndice D - Curvas de TGA das blendas com GLY	116
Apêndice E – Curvas de DSC das blendas com GLY.....	120
Apêndice F – Curvas do ensaio de tração das blendas com GLY.....	124
Apêndice G – Curvas de DRX das blendas com PEG	127
Apêndice H – Curvas de TGA das blendas com PEG	128
Apêndice I – Curvas de DSC das blendas com PEG	131
Apêndice J – Curvas do ensaio de tração das blendas com PEG	133
Anexo A – Autorização da Spinger Nature para a apresentação nesta tese de resultados publicados em revista	135

Introdução

A substituição de matérias-primas baseadas em petróleo por opções provenientes de fontes renováveis tem sido muito discutida atualmente. O sétimo princípio dos 12 princípios da química verde afirma que o uso de matérias-primas renováveis deve ser priorizado quando este for economicamente e tecnicamente viável (ANASTAS e WARNER, 1998). Os recursos renováveis são reforcidos pelo ambiente em um curto período de tempo e são renovados pela natureza com rapidez suficiente para serem usados novamente. O petróleo não segue essa rápida renovação, devido ao seu consumo acelerado em relação à duração da sua produção (MEI, 2016). Algumas alternativas estão sendo estudadas para a substituição dos materiais de origem fóssil com propriedades equivalentes às destes. Materiais produzidos a partir de fontes renováveis têm substituído polímeros petroquímicos comerciais, como o polietileno verde (BRASKEM, 2019a) e o poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA) verde (BRASKEM, 2019b), provenientes da cana-de-açúcar, e o poli(ácido láctico), proveniente do milho ou da cana-de-açúcar (AURAS, 2010). Outras opções de fontes renováveis, como o amido, já bastante estudado, e as proteínas têm ganhado grande importância na busca por novos materiais.

As proteínas são uma classe de materiais de fontes renováveis que tem sido objeto de pesquisas para substituir alguns materiais de origem fóssil em embalagens (SCHMID et al., 2012). O isolado proteico do soro de leite (IPS) é um material biodegradável, derivado de fontes renováveis. Após o IPS ser transformado em termoplástico com adição de plastificantes para aumentar sua flexibilidade, adquire boas propriedades de barreira ao oxigênio, mecânicas e tem potencial para ser usado em embalagens (CALVA-ESTRADA et al., 2019; CINELLI et al., 2014; SCHMID et al., 2012; SCHMID et al., 2013a; VERBEEK e VAN DER BERG, 2010). O isolado proteico do soro de leite termoplástico (IPST) foi pesquisado em filmes como camada em embalagens multicamada nas quais conferiu boas propriedades de barreira ao oxigênio e ao vapor da água (SCHMID et al., 2012). Para exercer sua função de proteger o produto em uma embalagem, o polímero precisa apresentar uma propriedade de barreira adequada para esta aplicação (COMYN, 1985).

Embora as propriedades mecânicas do IPST sejam melhoradas com a adição de plastificantes, ainda é considerado um material frágil (VERBEEK e VAN DER BERG, 2010), sendo de grande interesse a superação desta deficiência para aumentar as aplicações deste material. A preparação de blendas poliméricas pode produzir materiais com propriedades mais

adequadas a determinadas aplicações em relação aos componentes sozinhos. Blendas de IPST e polímeros flexíveis podem produzir novos materiais com propriedades adequadas para embalagens de alimentos, por exemplo. O poli(adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT) é um polímero flexível com potencial para ser estudado em blendas com o IPST. PBAT é um copolímero aromático-alifático biodegradável, com propriedades mecânicas comparáveis ao polietileno de baixa densidade (CHIVRAC et al., 2006; LI et al., 2015; WITT et al., 2001). A permeabilidade do PBAT ao oxigênio e ao vapor da água é mais elevada que o necessário para diversas aplicações em embalagens, o que limita sua utilização (OEVER et al., 2017). Embora biodegradável, o PBAT é um polímero à base de petróleo e a sua substituição parcial por matérias-primas renováveis, como o IPS, na forma de blendas indica uma estratégia para a redução da dependência de insumos fósseis. O PBAT e o IPS são matérias-primas comercialmente disponíveis e possuem propriedades complementares. O IPST pode conferir ao material boa barreira ao oxigênio, já que ao ser usado como uma camada em embalagens multicamada apresentou taxa de permeabilidade ao oxigênio (TPO_2) na faixa de 1-2 [$\text{cm}^3(\text{STP}) \text{m}^{-2} \text{dia}^{-1} \text{bar}^{-1}$] (SCHMID et al., 2012). A blenda PBAT/IPST poderia apresentar propriedades mecânicas e de barreira ao oxigênio melhores e gerar um material mais flexível que o IPST sozinho.

Para melhorar a propriedade de barreira ao vapor da água de um material, pode-se utilizar a cera de abelha, que é um lipídeo altamente apolar e sua interação com a água é pequena (LIM et al., 2015) e pode ser usada para aumentar a hidrofobicidade de um polímero (PERVAIZ et al., 2014).

Um dos grandes desafios de trabalhar com blendas é compatibilizar os polímeros envolvidos. A escolha do plastificante deve ser estudada para ser compatível com a própria proteína e com o polímero a ser utilizado na blenda. O glicerol é um dos plastificantes mais utilizados em proteínas (VERBEEK e VAN DER BERG, 2010), mas alguns trabalhos com blendas de polímeros comerciais e proteínas plastificadas com glicerol apresentaram falta de compatibilidade (SCHMID et al., 2016; SCHMID et al., 2014).

Outro plastificante já estudado em sistemas similares é o polietilenoglicol (PEG) que é considerado compatível com o PBAT e apresenta alta afinidade com compostos hidrofílicos (MOUSTAFA et al., 2017), como o IPS.

Existem apenas alguns estudos que exploram blendas entre PBAT e proteínas de soja (GUO et al., 2015; CHEN e ZHANG, 2010; CHEN e ZHANG, 2009). Mas, até onde sabemos, não há estudos que explorem os sistemas PBAT/isolado proteico de soro termoplástico.

Considerando que o IPST possui boas propriedades de barreira ao oxigênio (SCHMID et al., 2012), que a cera de abelha apresenta excelente barreira a umidade (ZHANG et al., 2014), a motivação deste trabalho é que a preparação de uma blenda PBAT/IPST/cera de abelha pode resultar em materiais com uso parcial de matérias-primas de fontes renováveis e propriedades de barreira adequadas para aplicações em embalagens. Para isso, é necessário estudar questões como a preparação do IPST e as condições de processo e interpretar os sistemas quanto à morfologia, estrutura e comportamento reológico.

Trabalho publicado em revista internacional indexada

COSATE DE ANDRADE, MARINA FERNANDES; STRAUSS, MATHIAS; MORALES, ANA RITA. Toward Greener Polymeric Blends: Study of PBAT/Thermoplastic Whey Protein Isolate/Beeswax Blends. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 27, p. 2131-2143, 2019.

A autorização da revista para a apresentação dos resultados nesta tese está mostrada no Anexo A.

Objetivos

Estudar o efeito da substituição parcial do PBAT, um polímero proveniente do petróleo, pelo isolado proteico de soro de leite termoplástico (IPST), um material proveniente de fontes renováveis, em uma blenda polimérica. Além disso, a miscibilidade, a compatibilidade e o efeito do tipo de plastificante do IPST nas blendas também serão abordados.

A estratégia para alcançar os objetivos propostos foi:

- Desenvolver o processo de desnaturação e plastificação do isolado proteico de soro de leite para torná-lo termoplástico (IPST);
- Desenvolver a metodologia do processo de preparação as blendas;
- Caracterizar as propriedades relativas a cada etapa do estudo;
- Correlacionar os parâmetros de solubilidade e propriedades reológicas com a morfologia das blendas.

Estrutura do trabalho

A Figura 1 apresenta a estrutura desta Tese de doutorado organizada nos capítulos:

Capítulo 1 - Revisão Bibliográfica

Capítulo 2 – Obtenção e caracterização das blendas de poli(adipato-co-tereftalato de butileno)(PBAT)/ isolado proteico do soro de leite termoplástico plastificado com glicerol (IPST_GLY)

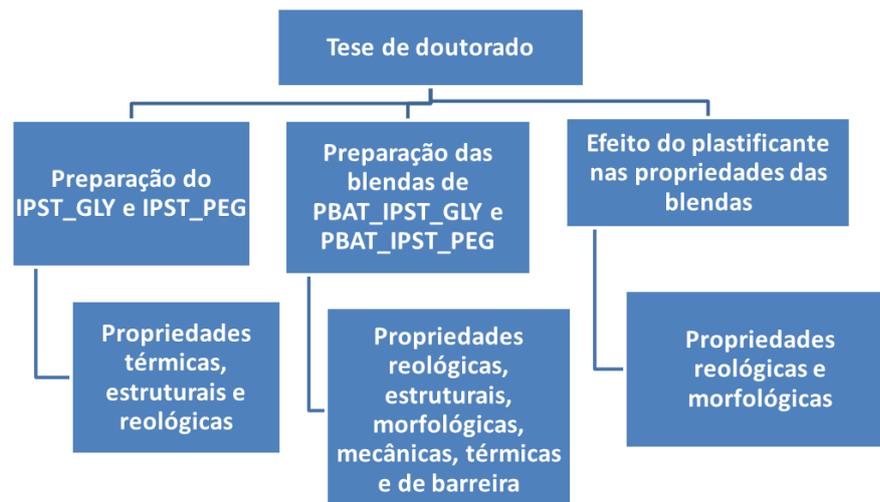
Capítulo 3 – Obtenção e caracterização das blendas de poli(adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT)/ isolado proteico do soro de leite termoplástico plastificado com polietilenoglicol (PEG) (IPST_PEG)

Capítulo 4 – Efeito do plastificante nas propriedades das blendas

Capítulo 5 - Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

Capítulo 6 - Referências Bibliográficas

Figura 1 – Etapas do trabalho de doutorado, em que as abreviações são: PBAT-poli(adipato-co-tereftalato de butileno), IPST- isolado proteico do soro de leite termoplástico, IPST_GLY - isolado proteico do soro de leite termoplástico plastificado com glicerol, IPST_PEG - isolado proteico do soro de leite termoplástico plastificado com PEG.

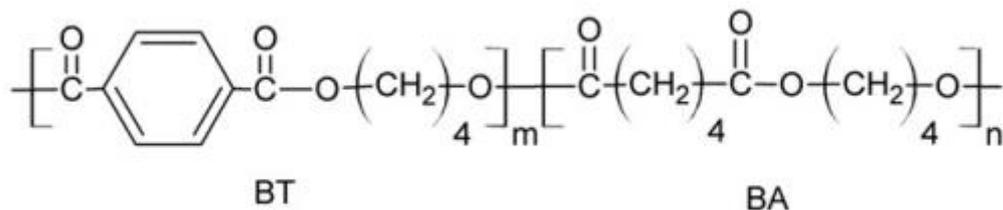


Capítulo 1 - Revisão Bibliográfica

1.1 Poli(adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT)

O poli(adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT) é um copolímero aromático-alifático biodegradável, proveniente do petróleo, com propriedades mecânicas comparáveis ao polietileno de baixa densidade (CHIVRAC et al., 2006; LI et al., 2015; WITT et al., 2001). A síntese do PBAT ocorre por policondensação (ZHAO et al., 2010) a partir dos monômeros ácido adípico, ácido tereftálico e 1,4-butanodiol (MONDAL et al., 2014). A estrutura química do PBAT, mostrada na Figura 2, apresenta a unidade tereftalato de butileno (BT), que concede rigidez à molécula e a unidade adipato de butileno (BA), que proporciona flexibilidade ao PBAT (MÜLLER, 2005).

Figura 2 - Estrutura química do PBAT



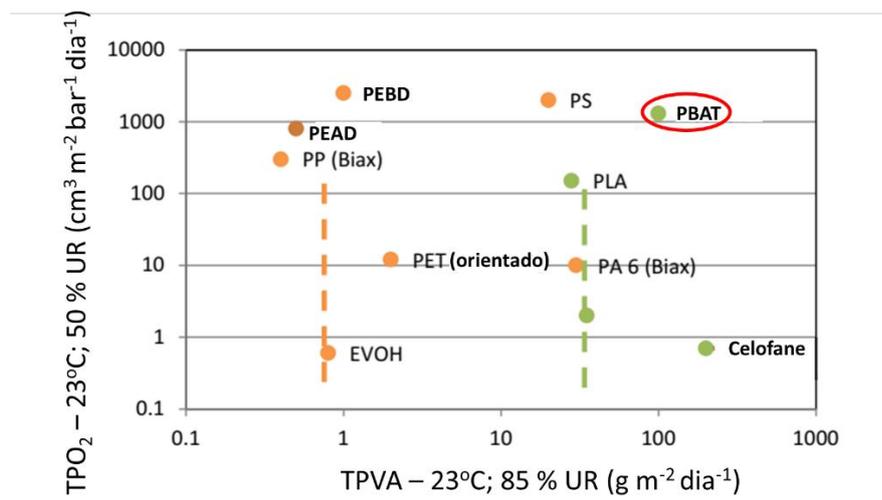
Fonte: KIJCHAVENGKUL et al. (2010a).

O PBAT tem sido estudado atualmente em filmes para agricultura (SOUZA et al., 2018), embalagens de alimentos (BISWAS et al., 2019), além de ser usado em sacos de lixo, sacos de compostagem, entre outros (MONDAL et al., 2014; HERRERA et al., 2002). Contudo, existem algumas aplicações em que o PBAT não pode ser usado, como em embalagens para aplicações que o produto não possa entrar em contato com umidade ou oxigênio. A permeabilidade ao vapor da água e ao oxigênio do PBAT comercial, Ecoflex® (BASF, 2013a) é muito elevada em relação aos demais polímeros usados em embalagens, como pode ser visto na Figura 3 (OEVER et al., 2017). Na temperatura ambiente, polímeros que possuem temperatura de transição vítrea (T_g) abaixo da temperatura ambiente, como o PBAT ($T_g = -32\text{ }^\circ\text{C}$), em geral apresentam aumento de mobilidade das suas cadeias e, por consequência, crescimento da sua permeabilidade a gases permeantes como O_2 e N_2 (SARANTOPOULOS e TEIXEIRA, 2017).

A polaridade de um polímero influencia diretamente na sua propriedade de barreira. Polímeros altamente polares, como os que apresentam grupos hidroxila, possuem elevada

barreira a gases e baixa barreira ao vapor da água enquanto polímeros apolares, como as poliolefinas, apresentam elevada barreira ao vapor da água e baixa barreira a gases (COMYN, 1985), como mostrado na Figura 3.

Figura 3 - Propriedades de barreira de plásticos usados na indústria de embalagem. (TPO_2 = taxa de permeabilidade ao oxigênio e TPVA = taxa de permeabilidade ao vapor da água).



Fonte: Adaptado de OEVER et al., (2017).

Com a finalidade de melhorar suas propriedades de barreira, o PBAT foi estudado com a adição de nanocargas para a preparação de nanocompósitos. VENKATESAN e RAJESWARI (2017a) prepararam nanocompósitos de PBAT/nanopartículas de TiO₂ em que a adição da carga melhorou a barreira ao oxigênio e ao vapor da água além da estabilidade térmica, e aumentou o grau de cristalinidade. Os mesmos autores também fizeram outros nanocompósitos de PBAT/ZnO para os quais também obtiveram melhores propriedades de barreira ao oxigênio, estabilidade térmica, aumento do grau de cristalinidade. Os nanocompósitos adquiriram propriedades antimicrobianas em relação ao PBAT puro (VENKATESAN e RAJESWARI, 2017b).

Outra forma de melhorar as propriedades do PBAT é pela preparação de blendas com outros materiais que tenham as características desejadas. Uma das blendas mais estudadas foi a blenda de PBAT com poli(ácido láctico) (PLA), com a finalidade de aumentar a flexibilidade do PLA (PALSIKOWSKI et al., 2018; KUCHNIER, 2014; AL-ITRY et al., 2012; SIGNORI et al., 2009). Comercialmente, a blenda de PBAT e PLA biodegradável é produzida com o nome de Ecovio[®] (BASF, 2013b).

O PBAT foi estudado como um componente em blendas com polímeros naturais provenientes de fontes renováveis. Guo et al. (2015) fizeram uma blenda de PBAT com isolado proteico de soja, que gerou um material com redução do alongamento na ruptura e da tensão na ruptura devido à baixa compatibilidade entre os componentes. Estudos mostraram que a adição de plastificantes ou de compatibilizantes pode ajudar na melhor interação entre a fase dispersa e a matriz. Chen e Zhang (2010) prepararam blendas de PBAT/concentrado proteico de soja com adição de glicerol e água como plastificantes, que foram compatibilizadas por PBAT enxertado com anidrido maleico, o que melhorou a dispersão da proteína na matriz polimérica em comparação com a blenda sem o compatibilizante. Smith e Verbeek (2018) estudaram blendas de PBAT/Novatein[®] termoplástico na presença dos extensores de cadeia e 2-metilimidazol (2MI), que agiram como compatibilizantes no sistema causando redução no tamanho dos domínios e maior dispersão da fase dispersa.

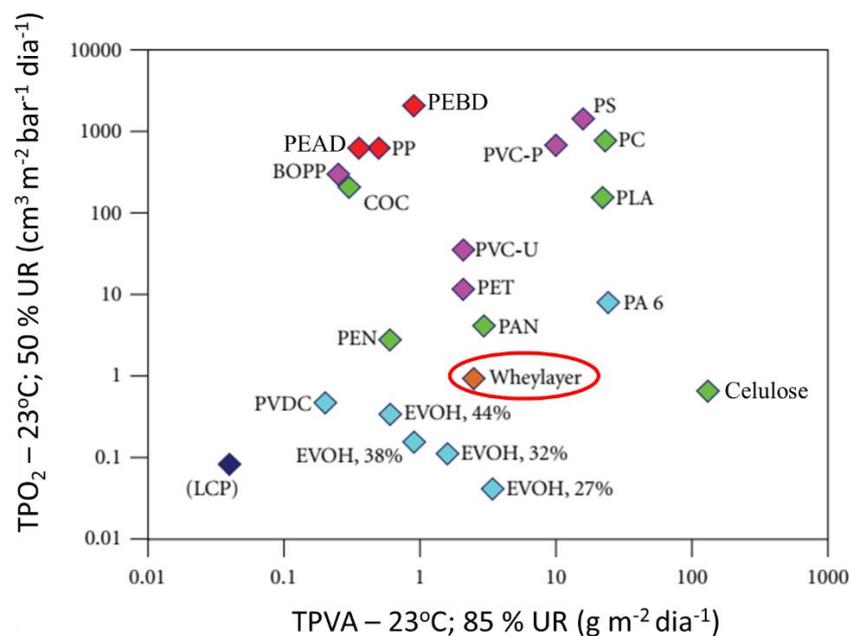
1.2 Isolado proteico do soro de leite

O uso de matérias-primas naturais provenientes de recursos renováveis como proteínas, amido e celulose representa uma alternativa em relação aos materiais provenientes de fontes fósseis (WIHODO e MORARU, 2013). O isolado proteico de soro de leite (IPS) ou *whey protein isolate* em inglês, é uma das opções desses materiais e está sendo estudado como material termoplástico, que pode ser moldado na forma de filme em camada sobre polímeros termoplásticos, como o PET (SCHMID et al., 2012) e processado em blendas com outros polímeros, como o amido (AZEVEDO et al., 2017), o poli(succinato de butileno) (PBS) (SCHMID et al., 2016) e o EVA (SCHMID et al., 2014) para aplicações em embalagens. O isolado proteico de soro de leite termoplástico (IPST) é usado como matéria-prima na fabricação do *Wheylayer*, material usado em embalagens multicamada na Europa, que apresenta propriedades de barreira comparáveis ao poli(etileno-co-álcool vinílico) (EVOH), sendo que ambos possuem boas propriedades de barreira ao oxigênio e ao vapor da água (SCHMID et al., 2012), como mostrado na Figura 4.

Os principais componentes do proteico de soro de leite são a β -lactoglobulina, α -lactalbumina, albumina do soro bovino (BSA) e imunoglobulinas. As impurezas presentes nessas proteínas podem ser umidade, lipídios, lactose e minerais. Após pesquisas, as proteínas do soro de leite transformaram-se de subproduto da fabricação do queijo para ingrediente na indústria alimentícia por apresentar propriedades de emulsificação, gelificação, atuar como espessante, entre outras. O proteico de soro de leite pode ser comercializado de diversas formas,

como concentrado proteico de soro de leite, em inglês *whey protein concentrate* (WPC), com concentração proteica de 50 a 75%, e isolado proteico de soro de leite (IPS), em inglês *whey protein isolate* (WPI), com concentração proteica acima de 90%, menos impurezas e maior custo por necessitar de mais etapas de processamento (BRYANT e MCCLEMENTS, 1998).

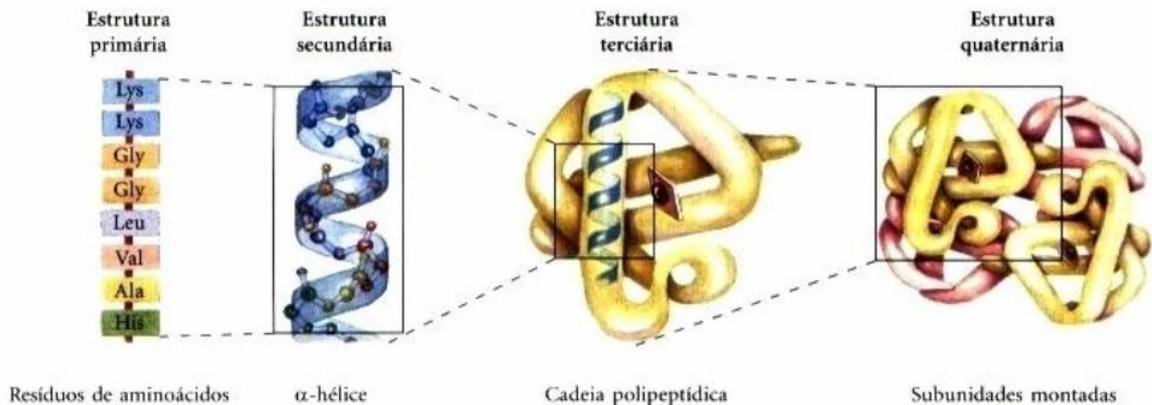
Figura 4 - Permeabilidade ao oxigênio e ao vapor da água do *Wheylayer* e outros polímeros (TPO₂ = taxa de permeabilidade ao oxigênio e TPVA = taxa de permeabilidade ao vapor da água).



Fonte: Adaptado de SCHMID et al., (2012).

O IPS é um exemplo de proteína globular (SCHMID et al., 2017a), que apresenta quatro níveis de estrutura, assim como a hemoglobina, como pode ser visto na Figura 5. A estrutura primária é formada por uma sequência de aminoácidos ligados por ligações peptídicas, incluindo todas as ligações dissulfídicas. As ligações peptídicas são formadas por duas moléculas de aminoácidos unidas por uma ligação covalente, gerando uma amida substituída (NELSON e COX, 2002). A estrutura secundária é representada por segmentos de cadeia que formam estruturas regulares, como alfa-hélices e beta-folhas. A estrutura terciária é formada pelo dobramento da cadeia em uma forma tridimensional complexa. E finalmente, a estrutura quaternária é representada por múltiplas cadeias, que interagem para formar estruturas maiores (BIER et al., 2014).

Figura 5 - Níveis de estrutura nas proteínas (hemoglobina). Lys, Gly, Leu, Val, Ala, His são exemplos de alguns aminoácidos presentes na estrutura primária da proteína.



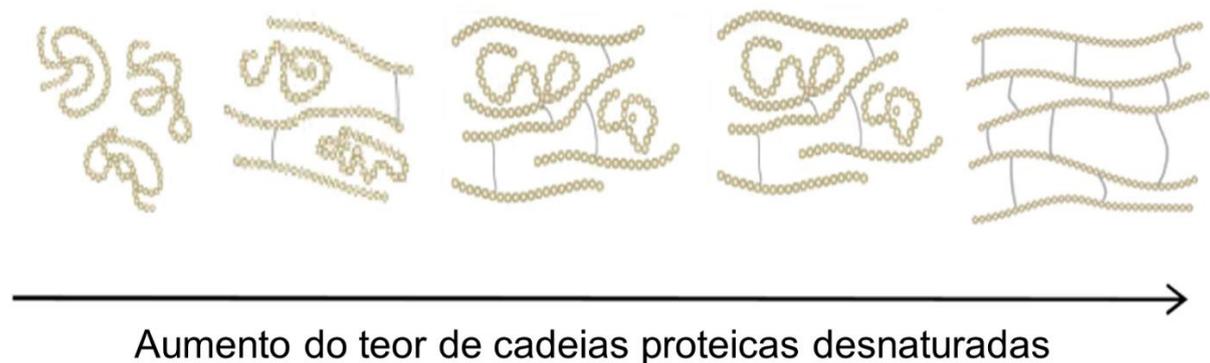
Fonte: NELSON e COX, 2002.

As proteínas são classificadas como heteropolímeros, por apresentarem unidades de repetição compostas de diferentes aminoácidos, com diversos grupos laterais (BIER et al., 2014). Essas cadeias proteicas possuem diferentes interações inter e intramoleculares. Na Figura 6, o número 3 é atribuído às ligações de hidrogênio, que são a terceira interação mais forte, mas são muito importantes no dobramento das proteínas, já que estão presentes em grande número. O número 1 representa as ligações dissulfídicas que, por serem ligações covalentes, são consideradas a interação mais forte apresentada pelas proteínas. O número 2 é relacionado às interações eletrostáticas, que são a segunda interação mais forte presente na cadeia peptídica. O número 4 é atribuído às interações hidrofóbicas das regiões não polares da molécula de proteína e são importantes para o seu dobramento. E, finalmente o número 5 representa o dipolo-dipolo, que pode ser definido como a interação mais fraca nas proteínas (SCHMID et al., 2017b).

Para a produção de filmes de IPS com baixa permeabilidade aos gases como oxigênio e vapor da água, é necessária a desnaturação proteica (SCHMID et al., 2017a) na presença de plastificantes como a água e o glicerol, o que melhora a processabilidade do IPS (VERBEEK e VAN DER BERG, 2010) e o torna um material termoplástico adequado para aplicações em uma embalagem, por exemplo. As proteínas têm temperaturas de transição vítrea (T_g) na faixa de 120 a 250 °C sem adição de plastificante e são rígidas e quebradiças. Por esse motivo, plastificantes são adicionados ao IPS para diminuir sua T_g , facilitar seu processamento e melhorar sua flexibilidade (BIER et al., 2014).

A desnaturação pode ser definida como a transformação de uma proteína para uma conformação não nativa que pode ocorrer por aquecimento ou via química e ser reversível ou irreversível (BIER et al., 2014). A desnaturação do proteico de soro de leite é, em geral, realizada em meio aquoso na temperatura de 90 °C (McHUGH et al., 1994; HERNANDEZ-IZQUIERDO e KROCHA, 2009; SCHMID et al., 2012). Além disso, a desnaturação também pode ocorrer sob aquecimento e sob cisalhamento em uma extrusora (HERNANDEZ-IZQUIERDO e KROCHA, 2009). O tratamento térmico induz ao desdobramento da proteína globular e expõe os grupos internos sulfidríla (-SH) como também o grupo hidrofóbico. A estrutura polimérica é formada por novas interações intermoleculares, principalmente por ligações covalentes entre grupos sulfidríla expostos, como mostrado na Figura 8 (SCHMID et al., 2017a). Mesmo após a desnaturação, as proteínas ainda podem apresentar algumas estruturas residuais que não se desdobraram (BIER et al., 2014).

Figura 8 - Desdobramento da proteína e formação das ligações dissulfídicas entre as cisteínas expostas.



Fonte: Adaptado de SCHMID et al. (2017a).

Os filmes de proteico de soro de leite termoplástico apresentam boas propriedades de barreira ao aroma, gordura e oxigênio (SCHMID et al., 2012) e propriedades que podem ser melhoradas, como propriedades mecânicas e barreira ao vapor da água, devido à natureza hidrofílica das proteínas. Para melhorar esses filmes, deve ser estudada uma formulação adequada e condições de preparação, como o uso de plastificantes, alteração de pH e adição de lipídeos (WIHODO e MORARU, 2013).

Embora as propriedades mecânicas do IPS sejam melhoradas com a adição de plastificantes, ainda assim o IPST é considerado um material frágil (VERBEEK e VAN DER BERG, 2010), sendo necessárias alternativas para melhorar as propriedades mecânicas das

proteínas. A preparação de blendas pode produzir materiais com propriedades melhores do que os componentes sozinhos. Blendas de IPS e polímeros flexíveis poderiam produzir novos materiais com propriedades mecânicas e de barreira ao oxigênio adequadas para desenvolvimento de embalagens de alimentos, por exemplo.

O IPST tem sido estudado como componente em blendas com polímeros comerciais. Blendas de PBS/IPST plastificado com glicerol foram preparadas com adição de polpa de batata. Os materiais obtidos apresentaram aumento do módulo de elasticidade, redução do alongamento na ruptura, presença de domínios na matriz polimérica, com a presença de interfaces com rachaduras bem definidas entre os domínios e a matriz, o que causou o aumento da permeabilidade ao vapor da água com a adição da proteína (SCHMID et al., 2016). Além disso, foi estudada a preparação de blendas de EVA/IPST, em que a blenda 50% IPST/50% EVA apresentou redução de mais de 93% da permeabilidade ao oxigênio em comparação com o EVA puro (SCHMID et al., 2014). Blendas de IPS/amido termoplástico foram preparadas por extrusão e prensadas na forma de filmes homogêneos, com elevada adesão interfacial entre a proteína e o amido. Esses materiais apresentaram propriedades melhoradas de estabilidade térmica, de barreira ao vapor da água e resistência mecânica em relação aos componentes sozinhos (AZEVEDO et al., 2017). A adição de nanopartículas de montmorilonita e óleo essencial de alecrim nas blendas de IPS/amido termoplástico conferiram estabilidade térmica e efeito antioxidante aos materiais (AZEVEDO et al., 2019).

O IPST também tem sido usado para produzir filmes comestíveis que receberam a adição de cera de abelha para melhorar suas propriedades de barreira ao vapor da água (MCHUGH et al., 1993). Filmes revestidos com cera de abelha apresentam barreira eficiente ao vapor da água (KAMPER e FENNEMA, 1984). A cera de abelha é um lipídio composto principalmente por triacontanoilpalmitato, um éster obtido de ácido palmítico e triacontanol (NELSON e COX, 2002) e apresenta excelente resistência a umidade (ZHANG et al., 2014). Esse material pode ser usado para aumentar a hidrofobicidade de um polímero (PERVAIZ et al., 2014) ou uma mistura de polímeros, porque é um lipídeo altamente apolar e sua interação com a água é muito pequena (LIM et al., 2015).

1.3 Teoria de blendas poliméricas

A definição de blendas poliméricas é a mistura física de pelo menos duas substâncias macromoleculares, polímeros ou copolímeros, em que o teor do segundo componente seja acima de 2% em massa (UTRACKI, 2002; PASSADOR et al., 2006). A preparação de blendas apresenta algumas vantagens, como a possibilidade de fornecer materiais com as propriedades desejadas pelos clientes por um menor custo comparados aos copolímeros, por exemplo. Permite a obtenção de materiais com melhores propriedades específicas, como resistência ao impacto ou a um determinado solvente (UTRACKI, 2002).

As blendas poliméricas podem ser obtidas por dois métodos mais comuns: solução e por mistura no estado fundido. A preparação da blenda por solução ocorre quando os polímeros são solubilizados separadamente pelo mesmo solvente, e as soluções poliméricas são posteriormente misturadas por agitação magnética ou outro tipo de agitação, como por ultrassom. Após a mistura, a blenda é conformada na forma de filme, em geral por *casting*, pela evaporação do solvente (LEYVA et al., 2001). A vantagem é utilizar técnicas de mistura de polímeros em solução como agitação por ultrassom, que podem melhorar a dispersão, principalmente com adição de cargas (MA et al., 2010), além de possibilitar a fabricação de filmes finos (SMITH et al., 2012). A desvantagem é ser de baixa produtividade, não é usada em grande escala e fica mais restrita ao uso em laboratório (PASSADOR et al., 2006).

O processo de preparação das blendas por mistura no estado fundido envolve cinco passos: fundir ou amolecer os materiais, misturar, transportar, pressurizar e forçar através da matriz, quando o processamento ocorrer em extrusora. A vantagem desta técnica é permitir a mistura dos polímeros em grande escala, o que viabiliza a sua utilização em escala industrial. A extrusora co-rotante dupla rosca é o melhor equipamento para preparar blendas no estado fundido (SHI e UTRACKI, 1992).

Para trabalhar com blendas poliméricas, é importante conhecer o conceito de miscibilidade, que influencia todas as propriedades do material. Uma blenda é considerada miscível quando a mistura é homogênea a nível molecular, e apresenta domínios do tamanho de um segmento estatístico de uma macromolécula (UTRACKI, 2002). As blendas imiscíveis se caracterizam pela apresentação de mais de uma fase, em que há segregação entre as moléculas (UTRACKI, 1989).

Do ponto de vista termodinâmico, a miscibilidade em blendas pode ser definida pela energia livre de Gibbs na equação 1 (UTRACKI, 2002):

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (1)$$

em que ΔG_{mix} é a variação de energia de Gibbs, ΔH_{mix} é a variação de entalpia, T é a temperatura e ΔS_{mix} é a variação de entropia durante a mistura.

Considerando $\Delta S \ll \Delta H$ (2)

Sistemas miscíveis apresentam $\Delta G \approx \Delta H \leq 0$ (3)

e $\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial \phi^2} > 0$ (4)

em que ϕ é a fração volumétrica de cada componente.

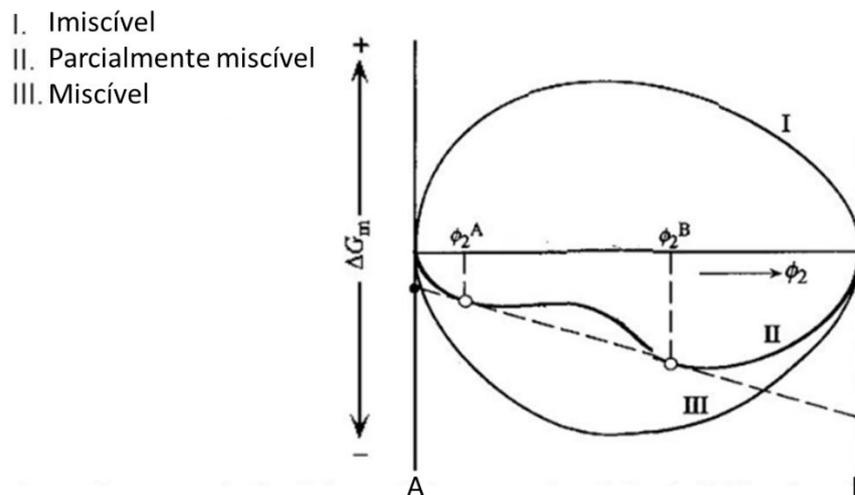
A equação 3 garante a não ocorrência da separação de fases da blenda.

Sistemas imiscíveis apresentam $\Delta G \approx \Delta H > 0$ (5)

e $\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial \phi^2} < 0$ (6)

A Figura 9 apresenta um diagrama de fase de mistura. Na região I, a blenda tem duas fases de A e B puros e é imiscível. A blenda parcialmente miscível, presente na região II, tem duas fases, em que ϕ_2^A é rica na fase A e ϕ_2^B é rica na fase B. Na região III, a blenda é homogênea, miscível e apresenta apenas uma fase (UTRACKI, 2002).

Figura 9 - Diagrama de fase de blendas.



Fonte: Adaptado de MARTENS (2015).

Para a preparação das blendas no estado fundido, os polímeros são processados geralmente a partir de grânulos ou pós. Durante a sua preparação, a morfologia de blendas poliméricas se desenvolve de acordo com as seguintes etapas: fusão de componentes, deformação e ruptura da fase dispersa e, se houver, coalescência da fase dispersa (HUANG et al., 2011).

As deformações e tensões impostas durante o processamento da blenda vão influenciar a morfologia e as propriedades mecânicas do material e por esse motivo é necessário conhecer o comportamento das blendas em situações de fluxo. Geralmente, realizam-se ensaios em que o polímero é submetido a uma tensão ou deformação em regime oscilatório de cisalhamento de pequena amplitude para estudar as propriedades reológicas do material. Os polímeros fundidos são materiais viscoelásticos, apresentam uma componente elástica e uma componente viscosa, e por esse motivo podem ser descritos por dois módulos que representam esse comportamento. O módulo de armazenamento (G') representa a contribuição elástica ou o armazenamento de energia em cada ciclo; é a componente em fase com a deformação (BRETAS e D'ÁVILA, 2005), e é calculada como mostrado na equação 7:

$$G' = \frac{\tau_o \cos(\delta)}{\gamma_o} \quad (7)$$

em que τ_o é a amplitude da tensão de cisalhamento, δ é o ângulo de defasagem em relação à deformação e γ_o é a amplitude da amplitude da deformação.

O módulo de perda (G'') representa a contribuição viscosa ou dissipação de energia em cada ciclo; é a componente fora de fase com a deformação (BRETAS e D'ÁVILA, 2005) e é calculada como mostrado na equação 8:

$$G'' = \frac{\tau_o \sen(\delta)}{\gamma_o} \quad (8)$$

em que τ_o é a amplitude da tensão de cisalhamento, δ é o ângulo de defasagem em relação à deformação e γ_o é a amplitude da deformação.

A viscosidade complexa (η^*) relaciona a tensão de cisalhamento com a taxa de cisalhamento (BRETAS e D'ÁVILA, 2005) e é calculada como mostrado na equação 9:

$$\eta^* = \left[\frac{\tau_o \sen(\delta)}{\gamma_o} \right] - i \left[\frac{\tau_o \cos(\delta)}{\gamma_o} \right] \quad (9)$$

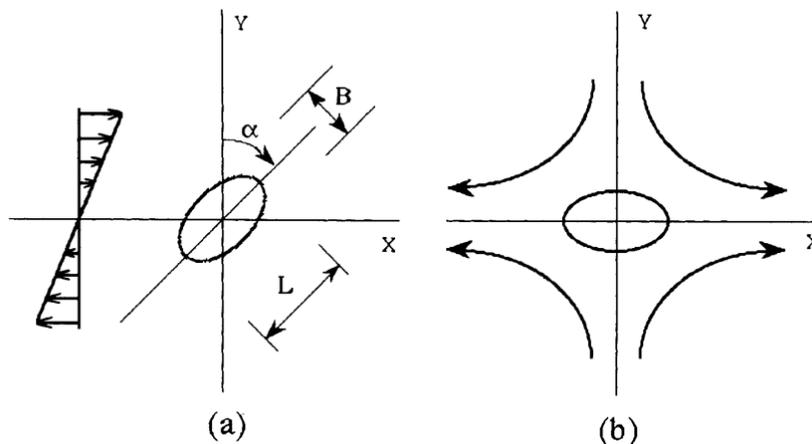
em que τ_o é a amplitude da tensão de cisalhamento, δ é o ângulo de defasagem em relação à deformação e $\dot{\gamma}_o$ é a taxa de cisalhamento.

As propriedades viscoelásticas lineares G' , G'' e η^* , obtidas em regime oscilatório de baixa amplitude, são influenciadas por alterações na massa molar e nas ramificações da cadeia polimérica. Em ensaios reológicos em blendas poliméricas, é possível estudar mudanças morfológicas, interações entre fases, dentre outras propriedades (BRETAS e D'ÁVILA, 2005).

A microrreologia é usada para prever as mudanças na morfologia de um material polimérico durante o processamento. A obtenção de blendas poliméricas com propriedades desejadas depende do controle da morfologia de fases durante o processamento (SHI e UTRACKI, 1992).

Uma das teorias que explica o comportamento das blendas durante o processamento é a teoria de Taylor, que pode ser entendida pela dispersão de uma gota de um líquido em outro, sendo ambos newtonianos e sujeitos a um campo deformacional bem definido. A gota esférica se deforma para baixas deformações e para ambos os campos de fluxo, como mostrado pela Figura 10 (UTRACKI e SHI, 1992).

Figura 10 - Deformação da gota em (a) cisalhamento uniforme, (b) fluxos hiperbólicos planos.

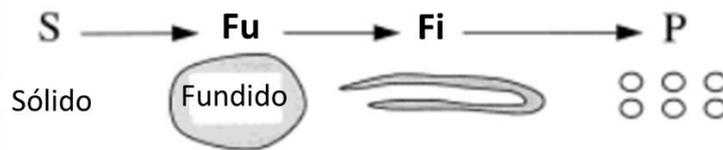


Fonte: UTRACKI e SHI (1992).

A quebra das gotas durante o processamento e o desenvolvimento da morfologia de blendas podem ser explicados pelo esquema de formação e quebra de fibrilas. Esse esquema é o mais comumente abordado, e está representado na Figura 11. A primeira etapa é a fusão do polímero sólido (S), que se transforma em polímero fundido (Fu). As camadas fundidas iniciais (Fu) provenientes dos grânulos sólidos do polímero sofrem uma deformação transitória para

formar as fibrilas (Fi). Devido à instabilidade interfacial, as fibrilas (Fi) se fragmentam em pequenas partículas (P) (LI e HU, 2001).

Figura 11 - Etapas do desenvolvimento da morfologia de blendas poliméricas pelo esquema de formação e quebra de fibrilas, em que S- sólido, Fu-fundido, Fi-fibrila e P-partículas.

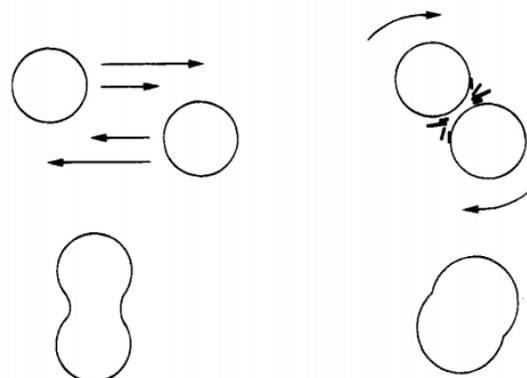


Fonte: Adaptado de LI e HU (2001).

No processamento, ocorre a quebra das gotas da fase dispersa até que atinjam um diâmetro mínimo. A redução do tamanho da gota vai dificultando o processo. Além disso, durante o processamento também pode ocorrer a coalescência, que consiste na junção de duas ou mais gotas da fase dispersa durante a etapa de mistura no estado fundido (PASSADOR et al., 2006).

A coalescência induzida pelo fluxo de duas gotas de líquido newtoniano pode ser representada como um mecanismo de três etapas, como mostrado na Figura 12. Duas gotas se aproximam uma da outra e o par gira devido ao cisalhamento. A quantidade de matriz entre as gotas diminui para um valor crítico e ocorre a ruptura da interface, resultando em coalescência (SUNDARARAJ e MACOSKO, 1995).

Figura 12 - Mecanismo de coalescência induzida pelo cisalhamento de gotas Newtonianas dispersas.



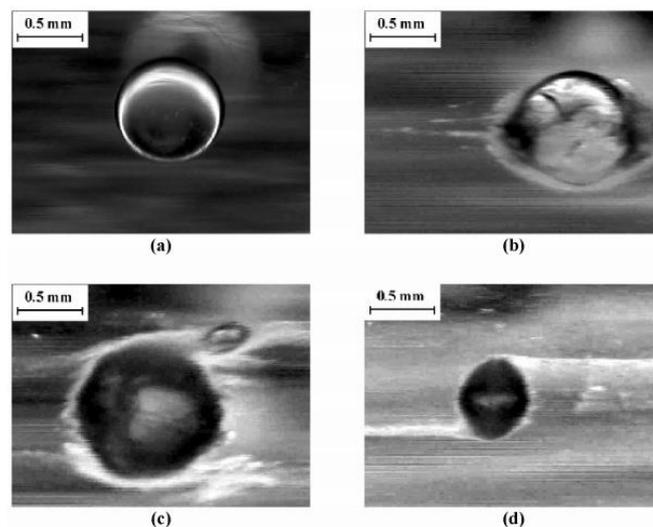
Fonte: SUNDARARAJ e MACOSKO (1995).

A razão de viscosidade (p) é um dos aspectos que influenciam o comportamento das gotas e é definida pela razão entre a viscosidade da fase dispersa pela viscosidade da matriz polimérica (AJJI, 2002). Em geral, a quebra da gota pela matriz é favorecida quando a fase dispersa (gota) possui viscosidade inferior a fase contínua (matriz), na condição $p < 1$ enquanto a coalescência é favorecida para fase dispersa com viscosidade superior à da fase contínua em que $p > 1$ (FAVIS e CHALIFOUX, 1987; EVERAERT et al., 1999).

Para $p > 3,5$, o mecanismo de quebra das gotas na matriz é descrito ocorrer por erosão (LIN et al., 2003). O mecanismo de erosão ou de abrasão de superfície é um mecanismo que explica o estágio inicial do processo de dispersão da fase dispersa na matriz e consiste na abrasão dos grânulos rígidos ou amolecidos do polímero contra a parede do equipamento de processamento (HUANG et al., 2011). Devido à má condutividade térmica dos polímeros, a fusão ou amolecimento inicial dos grânulos ocorre primeiro na sua superfície, o que favorece a ocorrência do mecanismo de erosão (PLOCHOCKI et al., 1990).

A Figura 13 mostra o mecanismo de erosão da gota-mãe de policarbonato (PC) na matriz de polietileno (PE) com a formação de pequenas fibrilas e gotas. A gota-mãe apresenta redução de tamanho com a diminuição da viscosidade principalmente da fase dispersa e da matriz, que são causadas pelo aumento da temperatura e do tempo de deformação do sistema (LIN et al., 2003).

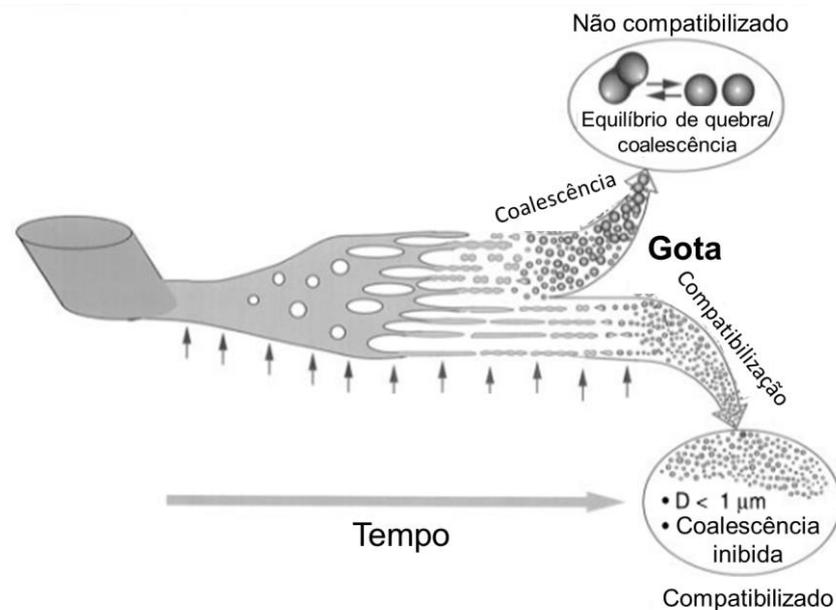
Figura 13 - Deformação e erosão da gota de policarbonato (PC) na matriz de polietileno (PE) em: (a) tempo = 0 (sem deformação) e 163 °C, (b) $t = 1632$ s e 233 °C; (c) $t = 1747$ s e 233 °C; (d) $t = 2356$ s e 233 °C.



Fonte: CHEN et al. (2004).

O tamanho das gotas é maior em blendas imiscíveis sem compatibilizante devido à ocorrência rápida da coalescência e da falta de compatibilidade entre as fases, como mostrado na Figura 14 (MUTHURAJ et al., 2018).

Figura 14 - Morfologia do equilíbrio de quebra e coalescência de gotas durante o processamento de blendas.



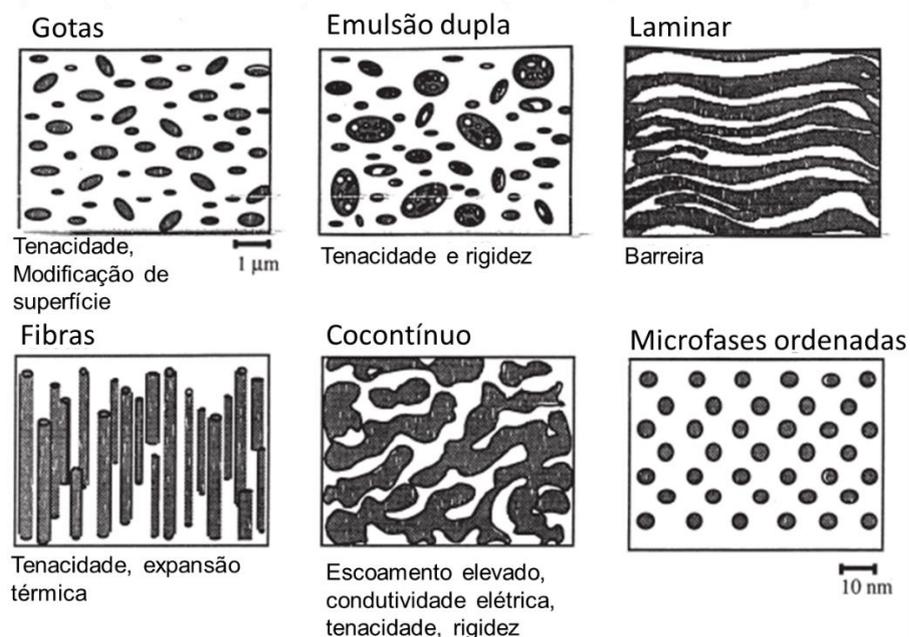
Fonte: Adaptado de MACOSKO et al. (1996).

A compatibilização de blendas é usada para regular a tensão interfacial entre as fases dispersa e contínua e melhorar as propriedades das misturas imiscíveis e parcialmente miscíveis, já que a maioria das blendas poliméricas não é termodinamicamente miscível (MUTHURAJ et al., 2018). O compatibilizante reduz a tensão interfacial e ajuda na dispersão, estabiliza a morfologia contra modificações destrutivas durante o processamento, além de melhorar a adesão entre fases no estado sólido (AJJI, 2002). Isso contribui para a transferência de tensão e previne o aparecimento de rachaduras iniciadas na interface do crescimento até o aparecimento de falha catastrófica (HUANG et al., 2011). Além disso, o compatibilizante pode transformar a morfologia grosseira das blendas imiscíveis em uma morfologia de tamanho reduzido, de qualidade superior, para melhorar as propriedades dos materiais produzidos (MUTHURAJ et al., 2018).

Blendas imiscíveis podem ter propriedades específicas para aplicações industriais se tiverem morfologia adequada e boa interação com a matriz. Obter morfologias especiais como gotas dispersas, fibras, lamelas e estruturas cocontínuas pode conferir ao material propriedades

especiais (MACOSKO, 2000), como apresentadas na Figura 15. A mistura entre dois polímeros imiscíveis é influenciada pelos parâmetros razão de viscosidade e tensão interfacial dos materiais, e pelas condições de processamento. Estes fatores influenciam o tamanho, formato e distribuição das fases que alteram as propriedades das blendas. A manipulação das estruturas de fase pelo controle reológico durante o processamento e das interações interfaciais entre os componentes são cruciais para a produção de blendas com morfologias especiais. Blendas com uma estrutura de fase descontínua podem produzir materiais com tenacidade e rigidez e blendas com uma estrutura de fase bicontínua podem obter materiais com melhores propriedades de barreira (THOMAS et al., 2006).

Figura 15 - Morfologias e seus possíveis efeitos em blendas poliméricas.



Fonte: Adaptado de MACOSKO (2000).

1.4 Propriedades de barreira ao oxigênio e ao vapor da água

Barreira pode ser definida como a capacidade do material em não permitir a passagem de vapores, gases e gorduras (SARANTOPOULOS e TEIXEIRA, 2017). Essa propriedade tem muitas aplicações, como em embalagens, que tem a função de proteger um produto de fatores externos, como vapor da água, oxigênio, dentre outros, que podem causar sua perda de qualidade e deterioração (COMYN, 1985).

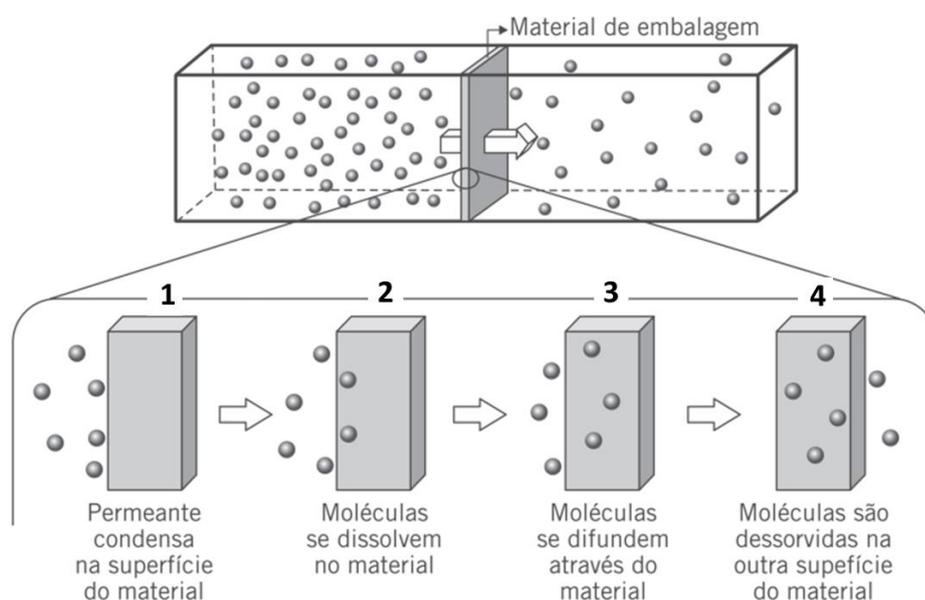
Os polímeros são usados em diversos tipos de embalagens por serem mais leves que outros materiais e apresentarem facilidade de serem moldados (MEI, 2016). Ao selecionar um material para uma embalagem, é importante conhecer suas propriedades de barreira para saber se este será capaz de proteger o produto embalado. Os materiais poliméricos apresentam propriedades de barreira adequadas para alguns produtos, como alimentos e fármacos. Quando um polímero não apresenta essa propriedade sozinho, são preparadas embalagens multicamada ou blendas poliméricas com mais de um material (COMYN, 1985).

As embalagens poliméricas são permeadas por gases e vapores por meio de dois processos: efeito solubilização-difusão ou permeação e/ou quando existem descontinuidades no material, como poros, orifícios e fraturas, e os vapores e gases permeiam os materiais através dessas falhas (SARANTOPOULOS e TEIXEIRA, 2017).

A permeação de gases e vapores ocorre em quatro estágios (COMYN, 1985), como é mostrado na Figura 16:

1. absorção do permeante na superfície do material;
2. dissolução do gás ou vapor na matriz polimérica;
3. difusão do permeante pela espessura do material causada pelo gradiente de concentração;
4. dessorção do permeante do outro lado do material.

Figura 16 - Permeação de vapores e gases em polímeros.

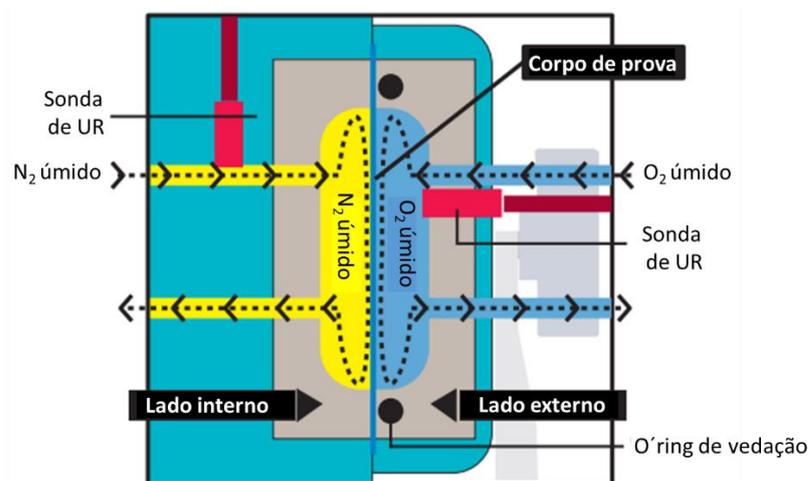


Fonte: SARANTOPOULOS e TEIXEIRA (2017).

A barreira ao oxigênio e ao vapor da água são fatores relevantes na área de embalagens por existir diversos produtos que perdem suas propriedades na presença destes (COMYN, 1985). A determinação dos valores de barreira ao oxigênio e ao vapor da água ocorre pela obtenção da taxa de permeabilidade ao oxigênio e pela taxa de permeabilidade ao vapor da água.

A taxa de permeabilidade ao oxigênio (TPO_2) é medida por um detector coulométrico, como apresentado na Figura 17. Na célula de difusão, existe uma divisória para fixar o filme a ser analisado, em que duas câmaras em pressão atmosférica são geradas. Em uma das faces do filme, existe um fluxo contínuo de gás de arraste (nitrogênio/hidrogênio) enquanto na outra face ocorre um fluxo do gás permeante, neste caso o oxigênio. Quando as moléculas de oxigênio vão permeando o material de embalagem, O_2 é detectado por um detector coulométrico, que produz corrente elétrica com intensidade proporcional à quantidade de oxigênio que permeia o material por unidade de tempo, obtendo assim a TPO_2 (SARANTOPOULOS e TEIXEIRA, 2017).

Figura 17 - Funcionamento do equipamento Ox-tran.

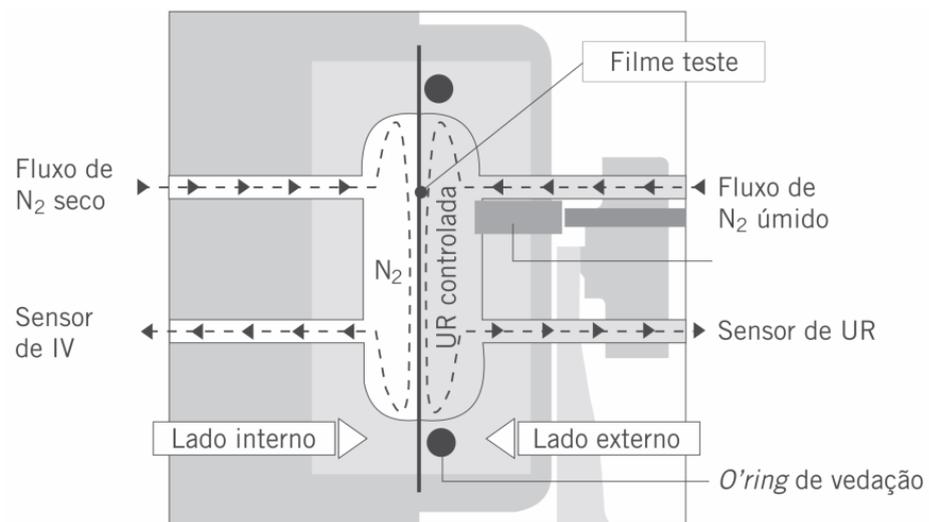


Fonte: MOCON (2002).

A taxa de permeabilidade ao vapor da água (TPVA) pode ser determinada por equipamentos com sensor infravermelho, como mostrado na Figura 18. O corpo de prova na forma de filme é disposto numa célula de difusão entre duas partes. A parte úmida tem almofadas previamente molhadas em água destilada ou contém um fluxo de nitrogênio úmido com certo valor de umidade relativa. Na parte seca ocorre a circulação de nitrogênio seco com fluxo constante. A quantidade de vapor da água que permeia o filme é carregada e medida pelo sensor infravermelho, que compara essa amplitude do sinal emitido pelo vapor da água com um

filme de calibração, com TPVA conhecida. Com esse resultado, a taxa de permeabilidade ao vapor da água do filme analisado é calculada (SARANTOPOULOS e TEIXEIRA, 2017).

Figura 18 - Funcionamento do equipamento Permatran.



Fonte: SARANTOPOULOS e TEIXEIRA (2017).

Capítulo 2 - Obtenção e caracterização das blendas de poli(adipato-co-tereftalato de butileno)(PBAT)/isolado proteico do soro de leite termoplástico plastificado com glicerol (IPST_GLY)

Neste capítulo são descritas as etapas de preparação do IPST com o uso do glicerol como plastificante para transformá-lo em um material termoplástico, a preparação das blendas de PBAT/isolado proteico do soro de leite termoplástico plastificado com glicerol (IPST_GLY) e suas propriedades reológicas, morfológicas, térmicas, estruturais e mecânicas.

Como este trabalho foi o primeiro do grupo de pesquisa com proteínas do soro do leite, inicialmente foram feitos testes para a preparação do IPST conforme apresentado no Apêndice A.

Para transformar o IPS em um material termoplástico é necessário desnaturar a proteína na presença de plastificantes e água. Os plastificantes são utilizados para reduzir sua temperatura de transição vítrea (T_g) e facilitar seu processamento (VERBEEK e VAN DER BERG, 2010). A água é utilizada para plastificar a proteína e reduzir sua temperatura de desnaturação (BIER et al., 2014). O sulfito de sódio foi adicionado ao IPS junto com os plastificantes durante a desnaturação por ser um agente redutor que previne a formação de ligações S-S e aumenta a mobilidade da proteína durante o processamento (SCHMID et al., 2014).

Além da adição do IPST na matriz do PBAT, também foi estudada a incorporação de 1% de cera de abelha à blenda. A cera foi adicionada para melhorar a barreira ao vapor d'água das blendas, por ser um lipídeo altamente apolar e ter interação muito pequena com a água (LIM et al., 2015).

2.1 Materiais e Métodos

Os materiais utilizados nesta etapa são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Materiais usados na preparação das blendas PBAT/IPST_GLY.

Materiais	Especificações	Fabricante
Isolado proteico de soro de leite (IPS)	Hilmar™ 9010 Instantized Whey Protein Isolate. Teor mínimo de 90% de proteína em base seca.	Hilmar Ingredients
Glicerol	Glicerina P.A. A.C.S.	Anidrol
Sulfito de Sódio	Sulfito de Sódio Anidro P.A A.C.S.	Synth
Água	Água deionizada	FEQ/UNICAMP
Cera de abelha	Cera de abelha clarificada Cera Alba	GM Ceras
Poli(adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT)	Ecoflex F Blend C1200	BASF

2.1.1 Predição de miscibilidade da blenda pelo parâmetro de interação de Flory Huggins

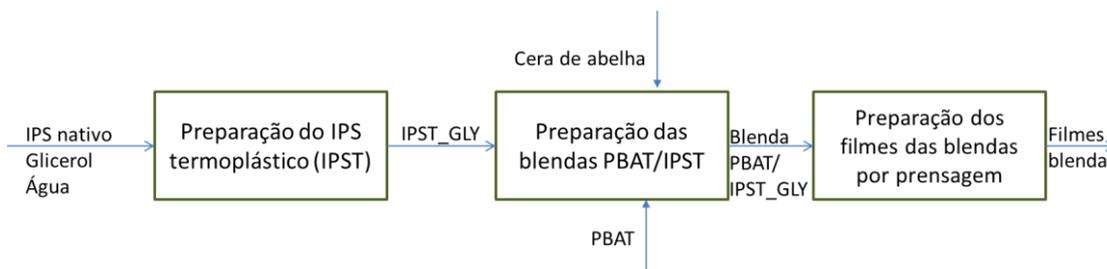
Antes de preparar as blendas foram calculados o parâmetro de solubilidade do PBAT, do IPS e da cera de abelha e o parâmetro de interação de Flory Huggins do par IPS-PBAT e dos pares PBAT-cera de abelha, IPS-cera de abelha, sendo os dois últimos apresentados na seção 2.2.3.5, utilizando a metodologia descrita em KREVELEN e NIJENHUIS (2009) para estimar a miscibilidade entre os componentes.

2.1.2 Preparação das blendas de PBAT/IPST_GLY

A preparação das blendas de PBAT/IPST_GLY consiste em três etapas, vide Figura 19.

A primeira etapa foi a preparação do IPST_GLY, seguida pela preparação da blenda de PBAT/ IPST_GLY e a fabricação dos filmes por prensagem.

Figura 19 - Fluxograma de preparação dos filmes de PBAT/IPST.



2.1.2.1 Preparação do IPST_GLY

As frações mássicas dos materiais utilizados na preparação do IPST_GLY são apresentadas na Tabela 2.

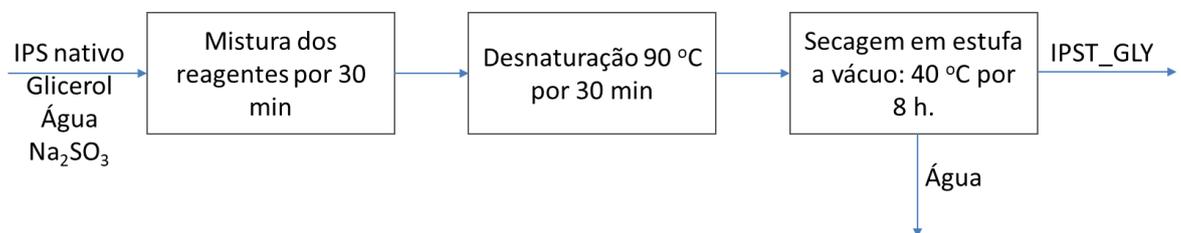
Tabela 2 - Frações mássicas dos materiais para preparação do IPST_GLY.

Materiais	Fração mássica	Massa (g)
Isolado proteico de soro de leite (IPS)	0,349	110,0
Glicerol	0,351	110,6
Água deionizada	0,300	94,6
Sulfito de sódio	0,020*	2,2

*em relação à quantidade de IPS.

A Figura 20 apresenta o fluxograma da preparação do IPST_GLY. O IPS, o glicerol, a água e o sulfito foram misturados manualmente. Após a formação de uma mistura homogênea, foi utilizado um agitador mecânico para terminar a homogeneização a 470 rpm por 30 minutos. A mistura homogeneizada foi colocada numa fôrma de teflon e aquecida a 90 °C em uma estufa por 30 minutos. Após o aquecimento, a fôrma com a mistura foi resfriada a temperatura ambiente. O filme frio foi cortado em pequenos pedaços e fragmentado com ralador. O IPST_GLY foi seco em estufa a vácuo nas condições de 40 °C, 21 mmHg por 8 horas.

Figura 20 - Fluxograma de preparação do IPST_GLY.



2.1.2.2 Processamento das blendas de PBAT/IPST_GLY

Antes do processamento, o PBAT foi seco em estufa a 70 °C por 1 hora.

A formulação das blendas está apresentada na Tabela 3. Foram duas formulações de controle, uma delas constituída apenas de PBAT e a outra com PBAT e 1% de cera de abelha (PBAT_CA). As demais formulações apresentadas na Tabela 3 são as blendas PBAT/IPST_GLY. As blendas 90_10_CA e 70_30_CA tiveram a adição de 1% de cera de abelha em relação ao teor de PBAT.

Tabela 3 - Formulação das blendas PBAT/IPST_GLY.

Amostra	PBAT		IPST_GLY		Cera de	Tempo de
	(%)	(g)	(%)	(g)	abelha (CA) (g)	processamento (min)
PBAT	100	230	-	-	-	6
PBAT_CA*	100	230	-	-	2,3	6
90_10	90	207	10	23	-	9
70_30	70	161	30	69	-	14
90_10_CA*	90	207	10	23	2,1	9
70_30_CA*	70	161	30	69	1,6	15

*Adição de 1% de cera de abelha em relação ao teor de PBAT durante o processamento.

O processamento das blendas, PBAT e PBAT_CA foi realizado nas condições de 130 °C e 30 rpm, que foram obtidas do trabalho de Pinheiro (2016). A temperatura de fusão do grade de PBAT usado neste trabalho está na faixa de 110-120 °C, de acordo com o catálogo do fabricante do material (BASF, 2013a). Os tempos de processamento variaram para cada amostra, devido à influência do teor de IPST nos tempos de fusão da blenda, e foram informados na Tabela 3. A cera de abelha atua como um lubrificante durante o processamento da blenda, o que dificulta a fusão do material, e por esse motivo foi adicionada após o término de fusão da blenda, no estado estacionário. O equipamento usado no processamento foi o reômetro de torque Haake modelo HAAKE PolyLab OS RheoDrive 7, HAAKE Rheomix 3000OS com rotores do tipo *roller* no Laboratório de Processos do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano/CNPem). Curvas torque vs. tempo foram adquiridas durante o processamento das blendas.

2.1.2.3 Preparação dos filmes das blendas

Os filmes foram obtidos por prensagem a quente na quantidade de 7,5 g para as blendas e 5 g de material para o PBAT e PBAT_CA dentro de um molde quadrado de Teflon a 130 °C e 8 ton por 5 min. Depois, os filmes foram resfriados durante prensagem até a temperatura ambiente em 8 ton por 1 min e 30 s. O equipamento utilizado foi a prensa hidráulica de laboratório da MH Equipamentos, modelo MH-P8HR PN, que pertence ao LNNano/CNPem.

2.1.3 Caracterização das blendas

Os filmes obtidos foram caracterizados pelas técnicas descritas a seguir.

2.1.3.1 Estrutura química das blendas por Espectroscopia Raman

Espectros Raman dos filmes foram obtidos para os domínios e fases contínuas das blendas para mostrar alguns grupos funcionais característicos do IPST_GLY e PBAT. O equipamento utilizado foi o microscópio Raman confocal Renishaw inVia do LNLS/CNPEN. Os parâmetros analisados foram tempo de exposição de 2 s, potência de 1% e acúmulo de 20. Um domínio da blenda 90_10, obtido por ampliação de 5 x, foi analisado dentro de um quadrado de 500 x 500 μm (400 pontos) pelo mapeamento de intensidade para estudar as bandas 1615 (anel aromático) e 1721 cm^{-1} (carbonila) do PBAT.

2.1.3.2 Estrutura química das blendas por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) associada à microscopia óptica

A técnica do FTIR foi usada para identificar a presença de grupos funcionais característicos das blendas analisando domínios e fases contínuas. Estes testes foram realizados por um espectrofotômetro Thermo Scientific, Nicolet 6700 equipado com um Microscópio de Imagem FTIR Thermo Scientific, Nicolet Continuum do LRAC/UNICAMP. Os espectros foram obtidos no modo de reflexão total atenuada (ATR) (cristal de germânio), na faixa de 675-4000 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e 128 scans por espectro.

2.1.3.3 Propriedades reológicas por reometria de placas paralelas

Para avaliação das propriedades reológicas, corpos de prova em forma de disco com 25 mm de diâmetro e 1 mm de espessura foram preparados por prensagem dos grânulos de PBAT, IPST_GLY e das blendas 90_10 e 70_30 a 130 °C por 3 min em prensa hidráulica de laboratório da MH Equipamentos, modelo MH-P8HR PN. As propriedades reológicas de PBAT e IPST_GLY puros e das blendas 90_10 e 70_30 foram obtidas usando um reômetro com uma geometria de placas paralelas da TA Instruments DHR 2, que pertence à empresa Rhodia Paulínia do grupo Solvay. A distância entre as placas foi de 1 mm. Um teste de varredura de tensão (*Strain Sweep*) foi feito para a frequência de 1,0 Hz a 130 °C com o objetivo de obter a deformação adequada para a realização do ensaio dentro do regime de viscoelasticidade linear. Medidas dinâmicas de varredura de frequência foram realizadas para faixa de frequências angulares de 0,01 a 500 rad/s a 130 °C.

A razão de viscosidade (p), que é a razão entre a viscosidade do IPST e a viscosidade do PBAT, foi calculada e uma curva $p \times$ frequência angular foi traçada para interpretação do comportamento dos materiais.

2.1.3.4 Morfologia obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das fraturas dos filmes foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os filmes foram criofaturados por resfriamento em nitrogênio líquido. Os materiais fraturados foram colocados em porta amostras para recobrimento com ouro, com espessura de camada de ~ 16 nm, sob vácuo por *sputtering*. As imagens foram obtidas por microscópio eletrônico de varredura FEI Inspect F50 operando a 10 kV, que pertence ao LNNano/CNPEM.

2.1.3.5 Grau de cristalinidade obtido por difração de raios-X

O grau de cristalinidade das blendas foi obtido por difração de raios-X (DRX). As análises foram realizadas num difratômetro Philips Analytical X Ray, X'Pert-MPD com uma radiação de filtro de Cu-K α ($\lambda = 1,54056$ Å), que pertence ao LRAC/UNICAMP. Os difratogramas foram adquiridos na faixa de 5 a 40° (2θ), passo de 0,02°, velocidade de 0,02°/s, corrente de 40 mA e voltagem de 40 kV. O grau de cristalinidade das blendas foi obtido pela deconvolução do difratograma, usando o *Fit peaks* do software OriginPro 8.1. Os picos foram ajustados por iterações e o tipo de pico ajustado foi gaussiana. O grau de cristalinidade foi calculado pela razão entre a soma das áreas dos picos da fase cristalina pela soma das áreas dos picos da fase cristalina e do halo amorfo.

2.1.3.6 Estabilidade térmica das blendas por Análise Termogravimétrica (TGA)

Esta análise visa o entendimento da estabilidade térmica das blendas e foi realizada de acordo com a norma ASTM E2550–17. O equipamento utilizado foi o STA 449 F3 Jupiter® da Netzsch, que pertence ao LNNano/CNPEM. Amostras de aproximadamente 15 mg foram aquecidas da temperatura ambiente até 600 °C a uma taxa de 10 °C/min sob atmosfera de nitrogênio.

Para cada blenda, foi calculada uma curva de aditividade dos resultados de TG, que consiste na contribuição mássica da curva de TG de cada componente da blenda e representa uma tendência do que seria esperado se não houver formação de interações entre os constituintes da blenda.

2.1.3.7 Transições térmicas das blendas por Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

Esta análise tem como objetivo a obtenção das transições térmicas das blendas. O equipamento utilizado foi o DSC 214 Polyma da marca Netzsch, que pertence ao LNNano/CNPEM. O método consistiu em: resfriamento de 25 a -80 °C, e seguido de aquecimento até 200 °C. As rampas de aquecimento e resfriamento foram de 10 °C/min e ambas as etapas em atmosfera de nitrogênio.

2.1.3.8 Propriedades mecânicas das blendas

O teste de tração foi realizado na máquina de teste universal Tinus Olsen modelo H5KS do Laboratório de Caracterização de Biomassas e Resíduos da Faculdade de Engenharia Mecânica (FEM/UNICAMP) de acordo com ASTM D882-12. Os corpos de prova foram cortados nas seguintes dimensões: 100 mm x 25 mm x 320 μ m (espessura média). Antes dos testes, os corpos de prova foram condicionados a 23 °C e 50% de umidade relativa por 2 dias. A velocidade do teste foi de 500 mm/min, a distância entre as garras foi de 50 mm e a célula de carga foi de 5000 N. Os resultados foram avaliados estatisticamente no programa Excel[®] utilizando o teste t de Student com um nível de significância de 0,05.

2.2 Resultados e discussão das blendas PBAT/IPST_GLY

2.2.1 Predição de miscibilidade da blenda pelo parâmetro de interação de Flory Huggins

A Tabela 4 apresenta os parâmetros de solubilidade total (δt) e das componentes dispersiva (δd), polar (δp) e ligações de hidrogênio (δh) do IPS e do PBAT e o parâmetro de interação de Flory Huggins (χ) do par IPS-PBAT. As planilhas de cálculo foram apresentadas no Apêndice B. O par IPS-PBAT apresenta interações intermoleculares fortes em suas unidades de repetição, por ter grupos amida e ácido carboxílico na proteína e grupos ésteres e carbonila no PBAT. Para sistemas com interações intermoleculares fortes, como ligações de hidrogênio, blendas miscíveis podem ser obtidas para valores de $\chi < 1$ (COLEMAN et al., 1990). Para o par IPS-PBAT, o valor de χ foi igual a 0,2, o que mostra que a blenda pode ser miscível.

Tabela 4 - Parâmetro de solubilidade do IPS e do PBAT e o parâmetro de interação de Flory Huggins do par IPS-PBAT.

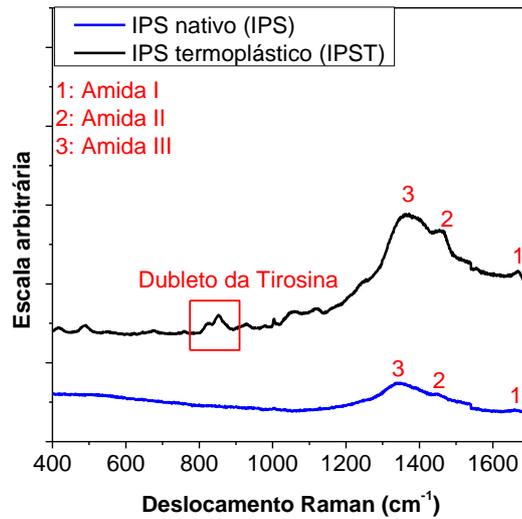
Polímero	δ_d (MPa) ^{0,5}	δ_p (MPa) ^{0,5}	δ_h (MPa) ^{0,5}	δ_t (MPa) ^{0,5}	$\chi_{IPS-PBAT}$
IPS	17,0	5,8	14,9	23,3	0,2
PBAT	18,2	5,1	8,8	20,9	

2.2.2 IPST_GLY

2.2.2.1 Estrutura química das proteínas por Espectroscopia Raman

O espectro Raman (400 a 1700 cm^{-1}) do IPS e IPST é mostrado na Figura 21. As bandas da região $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$ no espectro IPST estão associadas ao alongamento S-S (LI et al., 2011; NGARIZE et al., 2004). O aparecimento do dubleto da tirosina em 830 e 850 cm^{-1} no espectro de IPST indica que ocorreu o desdobramento de proteína (WANG et al., 2013) e uma transformação para uma conformação não-nativa devido à desnaturação (BIER et al. 2014). Os aminoácidos, como os presentes na proteína do soro, são caracterizados pela presença de três bandas: amida I (1600-1700 cm^{-1}), amida II (1480-1580 cm^{-1}) e amida III (1230-1300 cm^{-1}) (LI et al., 2011). A banda amida III que está associada à flexão de NH (BLANPAIN-AVET et al., 2012) está presente em ambos os espectros. A banda amida II é atribuída a uma mistura do N-H na flexão plana e no alongamento C-N (BLANPAIN-AVET et al., 2012). E finalmente, a banda amida I tem contribuição principal do alongamento de carbonila e menor contribuição do alongamento da C-N (RAMOS et al., 2013). Além disso, a banda amida I também é usada para analisar a estrutura secundária das proteínas (BLANPAIN-AVET et al., 2012). A banda amida I deslocou de 1663 cm^{-1} no IPS para 1668 cm^{-1} no IPST, o que está relacionado com a modificação da estrutura secundária da proteína pela formação de uma conformação de beta-folha predominante. Isso ocorre devido ao processo de aquecimento para desnaturar a proteína e converter alfa-hélices em estruturas de beta-folha (LIU et al., 2011).

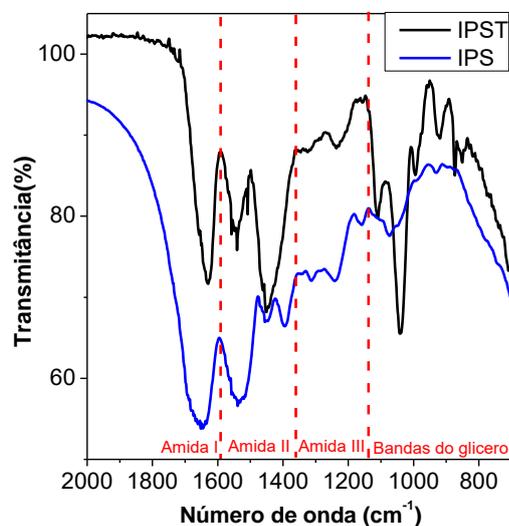
Figura 21 - Espectro Raman do IPS e do IPST.



2.2.2.2 Estrutura química das proteínas por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) associada à microscopia óptica

A Figura 22 apresenta o espectro FTIR das bandas principais (675 a 2000 cm^{-1}) do IPS e IPST. Os espectros FTIR do IPS e do IPST apresentam as mesmas bandas características dos aminoácidos que o Raman: amida I (1), amida II (2) e amida III (3). A amida I está presente na região de 1700-1600 cm^{-1} , a amida II na região de 1550-1400 cm^{-1} e a amida III na região de 1350-1200 cm^{-1} (RAMOS et al., 2013). As bandas do glicerol podem ser detectadas no espectro do IPST. Essas bandas são vibrações das ligações de C-C e C-O na região de 1150-800 cm^{-1} (RAMOS et al., 2013).

Figura 22 - Espectro FTIR do IPS e do IPST.



2.2.3 Blendas PBAT_IPST_GLY

2.2.3.1 Comportamento de mistura por reometria de torque

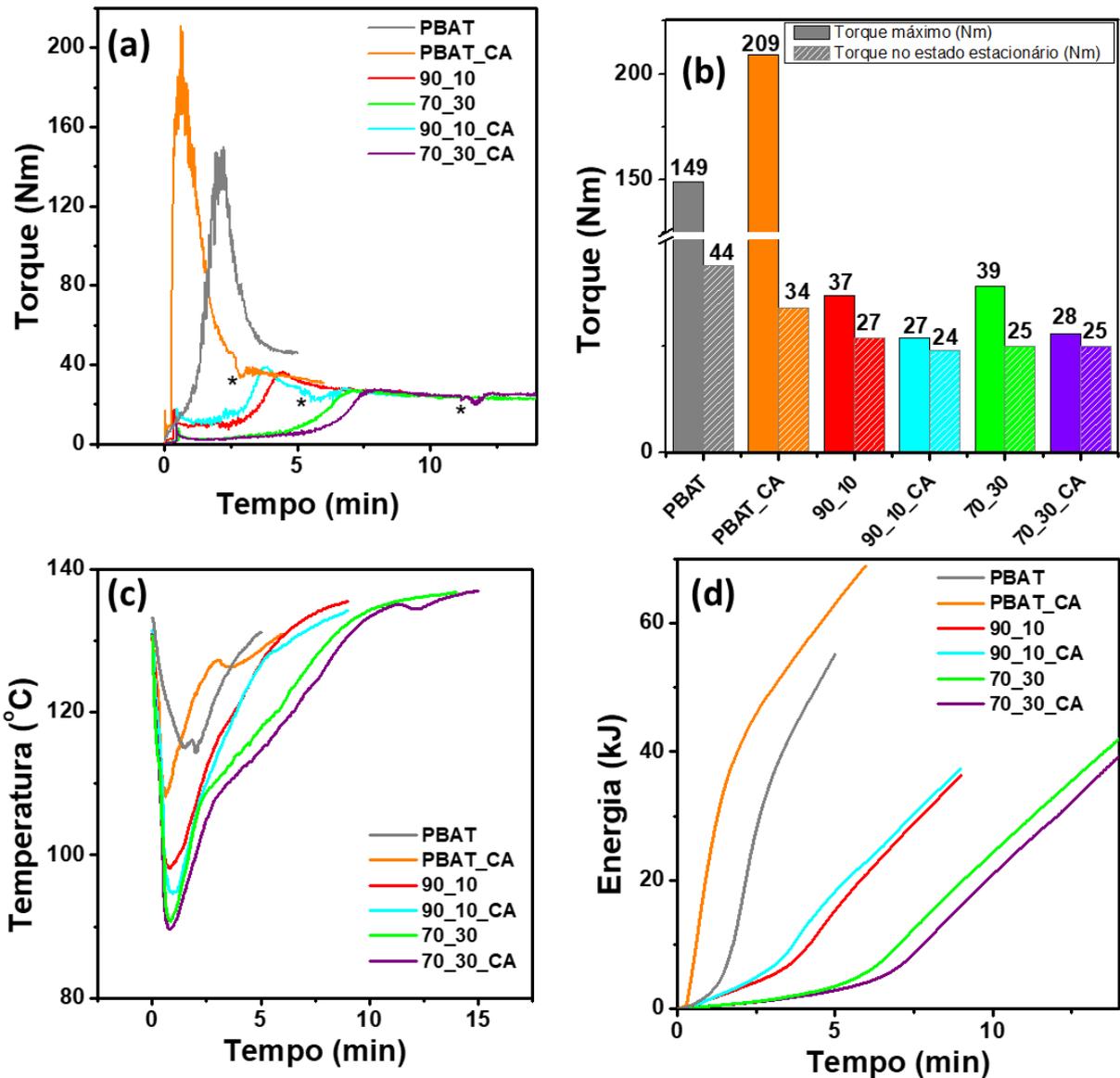
A Figura 23 mostra as curvas de torque, temperatura e energia durante o processamento na câmara equipada com rotores do tipo *roller*. PBAT e PBAT_CA apresentaram o maior torque máximo, como pode ser visto na Figura 23.a, que foi reduzido pela adição do IPST_GLY. Além disso, a adição do IPST reduziu o torque em estado estacionário, mas este não mudou significativamente com o teor do IPST (Figura 23.b). Era esperado um aumento da viscosidade durante o preparo das blendas, considerando que o IPST apresenta maior viscosidade que o PBAT (Figura 24), mas esse comportamento não foi corroborado. A diminuição da viscosidade com a adição de IPST pode ser explicada devido à presença do glicerol no IPST, que atuou como um lubrificante durante o processamento e reduziu o torque máximo.

Outra hipótese para explicar a diminuição do torque é o menor tamanho das partículas de IPST em comparação com os grânulos de PBAT. A área superficial do IPST é maior que o PBAT e a transferência de calor para a partícula IPST seria mais eficiente, o que provavelmente diminuiria o torque necessário para fundir a mistura.

O aumento do teor de IPST na mistura causou um incremento nos tempos necessários para atingir a fusão e o estado estacionário. Antes da fusão, o IPST e o PBAT são compactados e misturados (BRETAS e D'ÁVILA, 2005). A compactação e a mistura entre os componentes da blenda são dificultadas com maiores cargas de IPST, o que aumenta o tempo necessário para a fusão.

A cera de abelha foi adicionada após a fusão da mistura, e sua adição reduziu ligeiramente a viscosidade durante a fusão, que foi prontamente recuperada, como pode ser visto na Figura 23.a (indicado por *). Uma hipótese para explicar este comportamento seria a cera de abelha se comportar como um lubrificante, diminuindo a barreira ao movimento entre o polímero fundido e a superfície do equipamento de processamento e entre as cadeias dos polímeros, o que causa a redução do torque e da viscosidade durante o processamento (ORMANJI, 2018).

Figura 23 - a) Curvas de torque durante o processamento a 30 rpm e 130 °C (* após a adição de cera de abelha) e b) valores de torque máximo e estacionário das amostras. c) Curva temperatura x tempo e d) Curva energia x tempo das blendas.



A Figura 23.c apresenta as curvas de temperatura x tempo das blendas. A adição do IPST promove uma redução da mínima temperatura que a blenda atinge após ser adicionada ao reômetro, já que o polímero é adicionado na temperatura ambiente e precisa atingir a temperatura de processamento de 130 °C.

As curvas de energia x tempo são apresentadas na Figura 23.d. A adição do IPST reduziu a energia necessária para o processamento das blendas em comparação com o PBAT puro,

assim como mostrado pela curva torque x tempo (Fig. 23.a), já que a energia é proporcional ao torque.

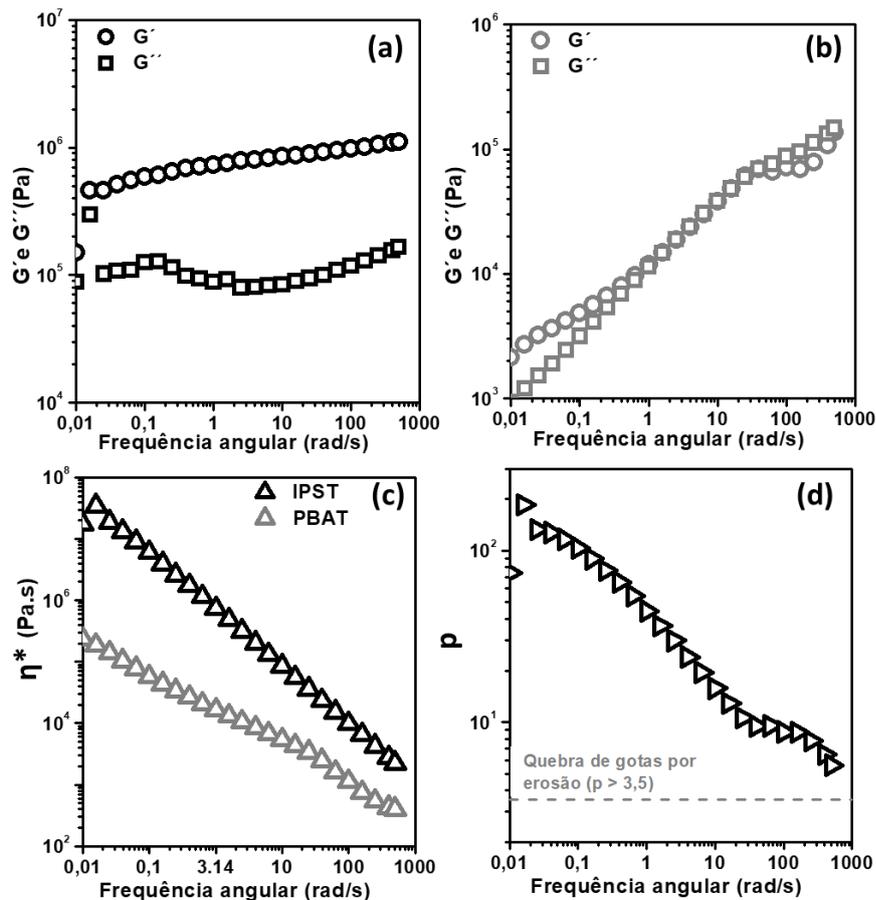
2.2.3.2 Propriedades reológicas por reometria de placas paralelas

A Figura 24 mostra o módulo de armazenamento (G'), módulo de perda (G'') de IPST e PBAT e viscosidade complexa (η^*) de ambos, respectivamente. A curva IPST (Fig. 23.a) mostrou que G' era maior que G'' na faixa de frequência angular estudada a 130 °C, o que significa que a componente elástica prevaleceu. Existem duas explicações possíveis para este comportamento: a presença de água que pode influenciar a reologia da fase proteína causando aumento de η^* e na contribuição da componente elástica devido à formação de interações de hidrogênio (CHEN E ZHANG, 2009); ou parte das interações intra e intermoleculares de IPST ainda estão presentes após a desnaturação da proteína. O PBAT também apresentou predominância de G' na zona terminal (Fig. 24.b), uma região de *crossover* e G' predominou em frequências mais altas a 130 °C. Além disso, o PBAT mostrou um comportamento elástico bem pronunciado a 130 °C, além de apresentar menor η^* em relação ao IPST, o que prejudicou a quebra da fase dispersa. Ambos os polímeros apresentaram curva de η^* com comportamento da lei das potências, sem platô Newtoniano na zona terminal, como mostrado na Figura 24.c. O PBAT apresentou esse padrão devido às condições de processamento a 130 °C enquanto para o IPST esse comportamento predominantemente sólido pode indicar a presença de gel ou formação de rede proteica, que pode ter sido formada pelas ligações de hidrogênio presentes na estrutura da proteína (LI e FAVIS, 2010).

A curva de razão de viscosidade (p) do sistema PBAT-IPST x frequência angular é apresentada na Figura 24.d. Na faixa de frequência angular estudada (0,01 a 500 rad/s), p foi maior que 3,5, o que indica que a quebra das gotas pode ter ocorrido por erosão, com a abrasão da superfície da gota (LIN et al., 2003). Em geral, a separação das gotas da fase dispersa é melhorada quando $p < 1$ enquanto a coalescência é favorecida para $p > 1$ (FAVIS e CHALIFOUX, 1987; EVERAERT et al., 1999). Matrizes com menores viscosidades ($p > 1$) comportam-se como um lubrificante para a fase dispersa e diminuem a quebra das gotas. Matrizes com maiores viscosidades ($p < 1$) aumentam a quebra das gotas devido à melhor transferência da tensão de cisalhamento para a fase dispersa (EVERAERT et al., 1999). Isso poderia explicar o porquê dos domínios de IPST serem encontrados na matriz do PBAT, conforme revelado nas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) apresentadas na Figura 26. As condições de processamento mostraram-se inadequadas para reduzir o tamanho dos domínios e melhorar a

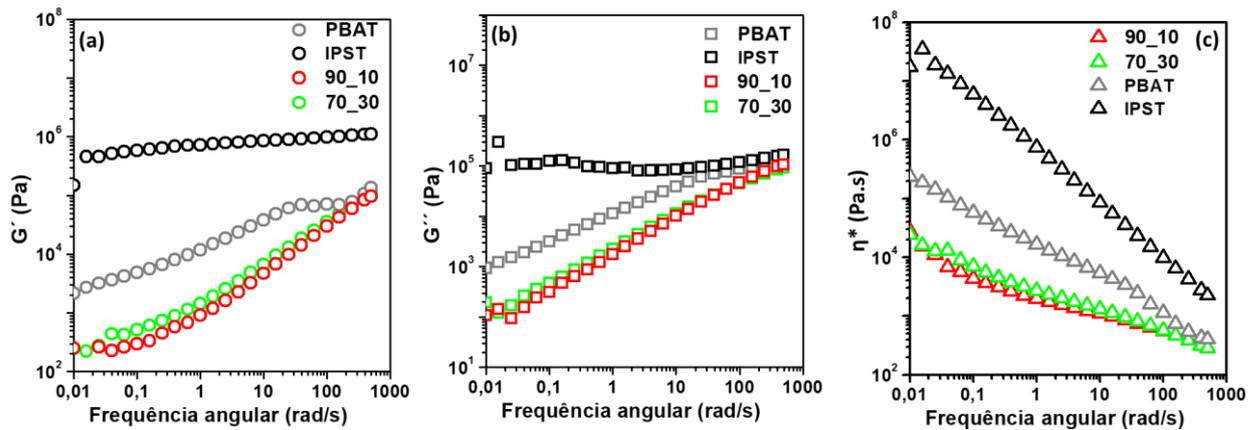
dispersão do IPST na matriz do PBAT. Além disso, a fase IPST apresenta comportamento elástico como mostrado na Figura 24.a. A gota pode resistir à deformação e ao rompimento devido à predominância da componente elástica e à possível presença de gel no IPST (LI e FAVIS, 2010).

Figura 24 - Módulo de armazenamento (G') e módulo de perda (G'') do a) IPST, b) PBAT e c) viscosidade complexa (η^*) de ambos a 130 °C e d) curva p x frequência angular.



A Figura 25 apresenta o módulo de armazenamento (G'), o módulo de perda (G'') e a viscosidade complexa (η^*) das blendas 90_10 e 70_30. G' e G'' das blendas apresentaram valores próximos entre si e inferiores em comparação ao PBAT e IPST. η^* das blendas apresentou comportamento de lei de potência, assim como o PBAT e o IPST, mas mostrou valores mais baixos em relação aos polímeros puros. A quebra de interações entre os polímeros numa blenda pode causar a redução de G' , G'' e de η^* (NAKAYAMA et al., 2018). Como será mostrado na seção 2.2.3.4 de espectroscopia Raman, há indícios de quebra das ligações de enxofre, que estavam presentes no IPST, após o processamento das blendas e podem ter influenciado seu comportamento reológico.

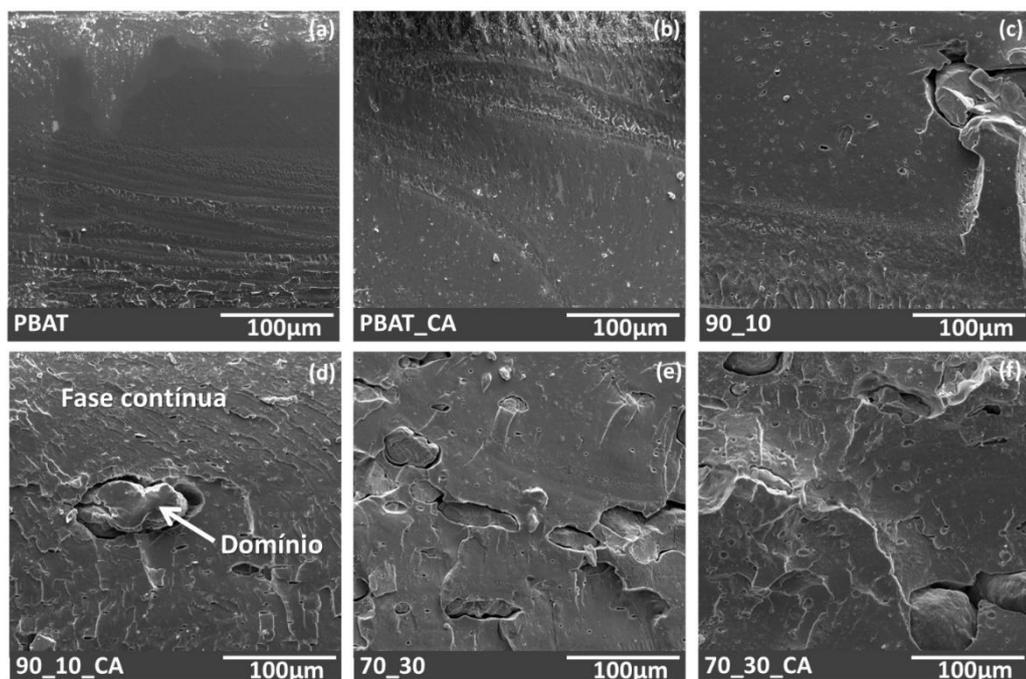
Figura 25 - Módulo de armazenamento (G') (a), módulo de perda (G'') (b) e c) viscosidade complexa (η^*) das blendas 90_10 e 70_30 e do PBAT e do IPST a 130 °C.



2.2.3.3 Morfologia obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 26 mostra as imagens de microscopia eletrônica de varredura das fraturas das blendas.

Figura 26 - Microscopias MEV dos filmes crio-fraturados de PBAT, PBAT_CA e das blendas de PBAT_IPST_GLY com magnificação de 1000x.



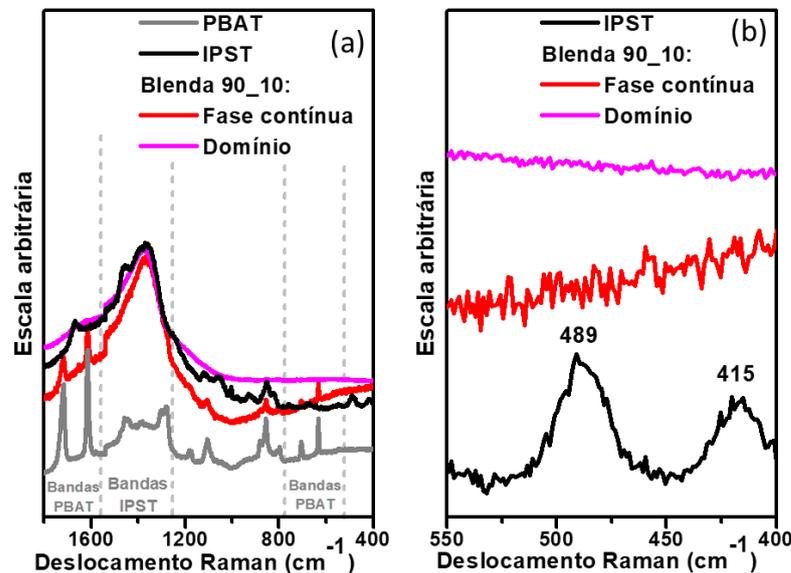
As blendas (Fig 26. c,d,e,f) apresentam duas regiões distintas: fase contínua e domínios. A presença dos domínios aumenta com a adição de IPST_GLY. Os domínios são compostos apenas por IPST_GLY, como será mostrado pelas análises de espectroscopia Raman (Figura

27). Além disso, a presença de domínios foi favorecida porque a viscosidade do IPST_GLY é maior do que a viscosidade do PBAT (Fig. 24.c), o que prejudicou a quebra da gota e sua completa dispersão na matriz, como explicado na seção 2.2.3.2 de propriedades reológicas. A interface entre os domínios e a fase contínua está muito definida e descontínua, assim como alguns vazios apareceram na fase contínua. Em misturas poliméricas, a formação destes vazios e interfaces pode ocorrer quando não há compatibilização adequada entre os componentes. A compatibilização das misturas PBAT/IPST será discutida adiante. Blendas de PBAT/concentrado proteico de soja (SPC) (CHEN e ZHANG, 2010) e PBS/ IPST (SCHMID et al., 2016) apresentaram morfologia semelhante à obtida neste trabalho.

2.2.3.4 Estrutura química das blendas por Espectroscopia Raman

A análise de Raman confocal foi utilizada para elucidar a composição da fase contínua e domínios das blendas de PBAT/IPST_GLY. As Figuras 27. a e b mostram o espectro Raman da blenda 90_10 em comparação com o IPST puro e o PBAT.

Figura 27 - Espectro Raman dos domínios e fase contínua da blenda 90_10, IPST e PBAT a) nas regiões de 1800 a 400 cm^{-1} e b) 400 a 600 cm^{-1} .

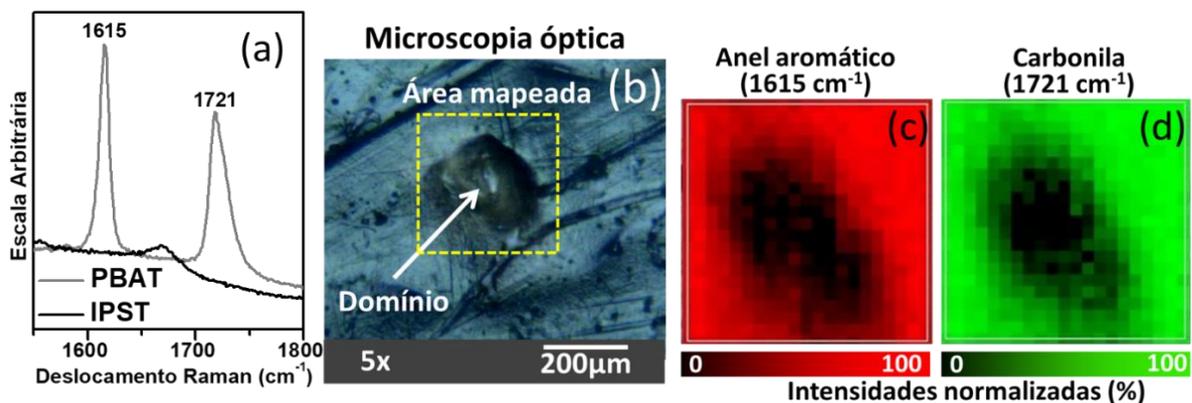


Os espectros adquiridos na fase contínua mostram bandas características do IPST, como a banda amida III, mas também bandas do PBAT, relacionadas às vibrações do anel aromático e estiramento da carbonila a 1615 e 1721 cm^{-1} , respectivamente (NOBREGA et al., 2012). Isso indica que nessa região há uma certa miscibilidade entre o PBAT e o IPST. Por outro lado, os espectros adquiridos nos domínios (Fig. 27.a) mostraram exclusivamente a banda amida III a

1376 cm^{-1} relacionada com o IPST. Isso significa que os domínios nas blendas são compostos apenas por IPST.

Uma análise mais detalhada da fase contínua e da composição dos domínios foi realizada por mapeamento confocal Raman. As bandas em 1615 cm^{-1} e 1721 cm^{-1} estão presentes apenas no PBAT (NOBREGA et al., 2012) e não aparecem nos espectros do IPST, como pode ser visto na Figura 28.a. Portanto, essas bandas podem ser usadas para monitorar a distribuição espacial do PBAT nas blendas. A banda 1615 cm^{-1} refere-se às vibrações do anel aromático do PBAT enquanto a banda 1721 cm^{-1} está associada ao estiramento do grupo carbonila. A intensidade dessas bandas foi monitorada ao longo da região marcada na imagem da microscopia óptica (Figura 28 b), em que a fase contínua e um domínio estão presentes. Os mapas de intensidade resultantes para ambas as bandas (Figuras 28 c e d) sugerem que o PBAT está presente apenas na fase contínua, pois nos domínios a intensidade das bandas é quase nula, confirmando que os domínios são compostos apenas pelo IPST.

Figura 28 - a) Espectro Raman do IPST e PBAT. b) Imagem de microscopia óptica do filme da blenda 90_10. Mapeamento de intensidade do centro de uma área em torno de um domínio da blenda 90_10, realizada para monitorar as intensidades do PBAT em c) 1615 cm^{-1} e d) 1721 cm^{-1} , que se referem às vibrações do anel aromático e ao estiramento da carbonila, respectivamente.



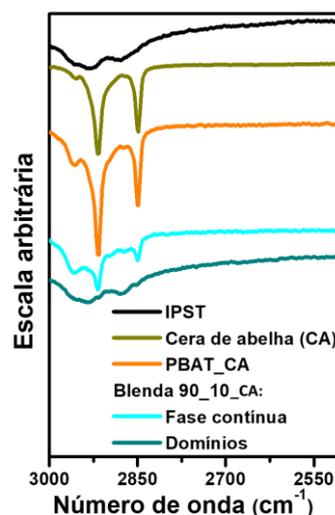
Além disso, duas bandas abaixo de 500 cm^{-1} foram encontradas no espectro do IPST, mas não apareceram nos espectros da blenda 90_10 de domínios e de fase contínua (Figura 27.b). Uma das bandas do IPST está na faixa de $510\text{ a }450\text{ cm}^{-1}$, o que pode ser atribuído à formação de polissulfetos (múltiplas ligações de enxofre) (LIN-VIEN et al., 1991). Como essas bandas não estão presentes nos espectros das blendas, supõe-se que durante o processamento as ligações S-S do IPST possivelmente quebraram e reagiram, o que poderia formar outras

ligações. Esta hipótese é reforçada com a análise dos valores da temperatura *onset* (Tonset), que representa o início de cada evento de perda de massa (CANEVAROLO, 2004), obtidos a partir das curvas do TGA (seção 2.2.3.7) para o IPST e para as blendas (Tabela 6). O Tonset da fase IPST nas blendas é menor do que o IPST puro. A quebra das ligações dissulfeto pode reduzir a estabilidade térmica das proteínas (VISSCHERS et al., 2005). Esta clivagem de ligação foi provavelmente causada pelo aquecimento e cisalhamento durante o processamento da blenda.

2.2.3.5 Estrutura química das blendas por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) associada à microscopia óptica

Os espectros de FTIR do PBAT (Figura 29) apresentam uma banda em 2954 cm^{-1} correspondente ao estiramento $-\text{CH}_2$ (CAI et al., 2011). A cera de abelha mostra duas bandas em 2919 e 2851 cm^{-1} relacionadas ao estiramento $-\text{CH}$ na mesma região (LIM et al., 2015). A fase contínua da blenda 90_10_CA apresenta as mesmas bandas que o PBAT_CA, assim como as observadas para a cera de abelha. Já os domínios mostraram as mesmas bandas que o IPST. Isso indica que a cera de abelha está presente na fase contínua, mas não nos domínios.

Figura 29 - Espectros FTIR do IPST, PBAT, cera de abelha e dos domínios e fase contínua da blenda 90_10_CA.



O parâmetro de interação de Flory Huggins do par PBAT-cera de abelha foi menor que o parâmetro do par IPS-cera de abelha, como apresentado na Tabela 5. Isso mostra que a interação química entre o PBAT e a cera é maior que a interação entre o IPST e a cera, o que explica porque a cera está mais presente na fase PBAT.

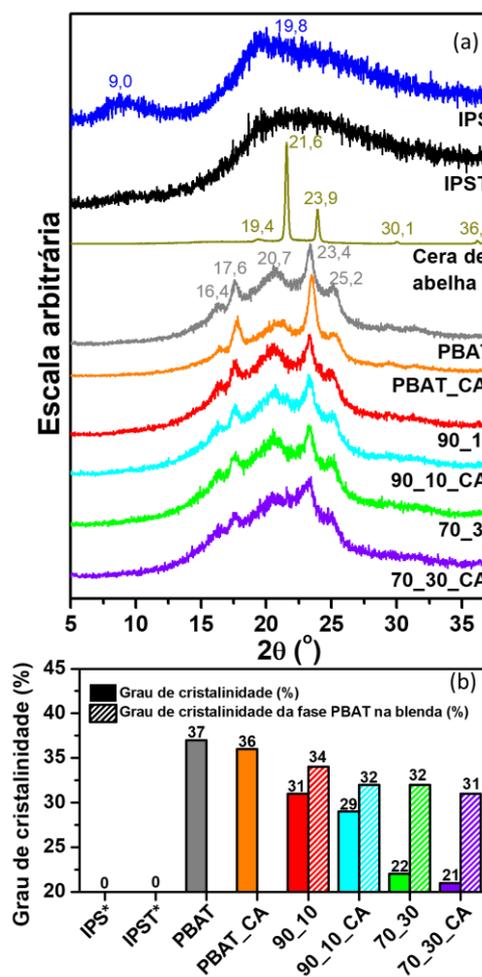
Tabela 5 - Parâmetros de interação de Flory Huggins (χ) dos pares PBAT-cera de abelha, IPS-cera de abelha.

Par A-B	χ_{A-B}
PBAT-cera de abelha	0,7
IPS-cera de abelha	1,7

2.2.3.6 Grau de cristalinidade obtido por difração de raios-X

A difratometria de raios-X (DRX) foi usada para analisar o grau de cristalinidade das amostras (Figura 30).

Figura 30 - a) Difratogramas de DRX e b) grau de cristalinidade calculado a partir dos dados de DRX das amostras. * O IPS e o IPST são amorfos.



As curvas originais estão apresentadas no Apêndice C. IPS e IPST são amorfos, com a presença de halos amorfos largos, centralizados em $19,8^\circ$ e $21,9^\circ$, respectivamente, o que

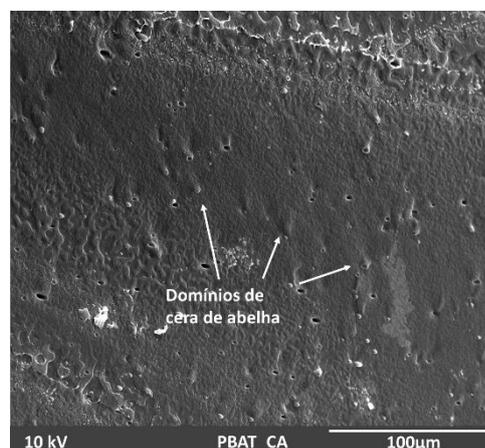
também foi verificado por Azevedo et al. (2017) e Nijdam et al. (2007). O isolado proteico de soro de leite é amorfo devido às condições de secagem durante o processo de concentração e remoção de cristais de lactose (AZEVEDO et al., 2017).

O difratograma do PBAT (Figura 30.a) apresentou picos em $16,4^\circ$, $17,6^\circ$, $20,7^\circ$, $23,4^\circ$ e $25,2^\circ$, os quais foram associados às reflexões dos planos basais da fase cristalina do PBAT em (011), (010), (101), (100) e (111), respectivamente (LI et al., 2015). PBAT_CA e as blendas mostraram os mesmos picos que o PBAT puro, o que indica que cera de abelha e o IPST não influenciaram significativamente os mecanismos de cristalização do PBAT.

O estudo da cristalinidade é importante para explicar o comportamento das blendas poliméricas bem como propriedades mecânicas, de barreira e térmicas. A adição de IPST ao PBAT reduziu o grau de cristalinidade das blendas (Figura 30.b). O IPST é amorfo e o grau de cristalinidade apresentado pela blenda é proveniente da fase PBAT. Como a razão de viscosidade entre fase dispersa e fase contínua proporcionou uma provável quebra de gotas por erosão, em que há presença de domínios com interface bem definida com matriz, a influência do IPST no grau de cristalinidade da fase PBAT nas blendas foi provavelmente pequena.

A presença de cera de abelha não influenciou o grau de cristalinidade das blendas, assim como não modificou outras propriedades estudadas. O processamento das blendas ocorreu em uma condição reológica desfavorável ao PBAT a 130°C , que foi provavelmente processado na região de *crossover* (Figura 24.b), e por esse motivo a dispersão da cera de abelha foi prejudicada. Foi detectada a presença de pequenos domínios de cera de abelha na amostra de PBAT_CA (Figura 31), o que mostra que a dispersão da cera de abelha na matriz do PBAT não foi adequada, provavelmente devido à realização do processamento do PBAT a 130°C .

Figura 31 - Microscopia MEV da amostra PBAT_CA com magnificação de 2500x.

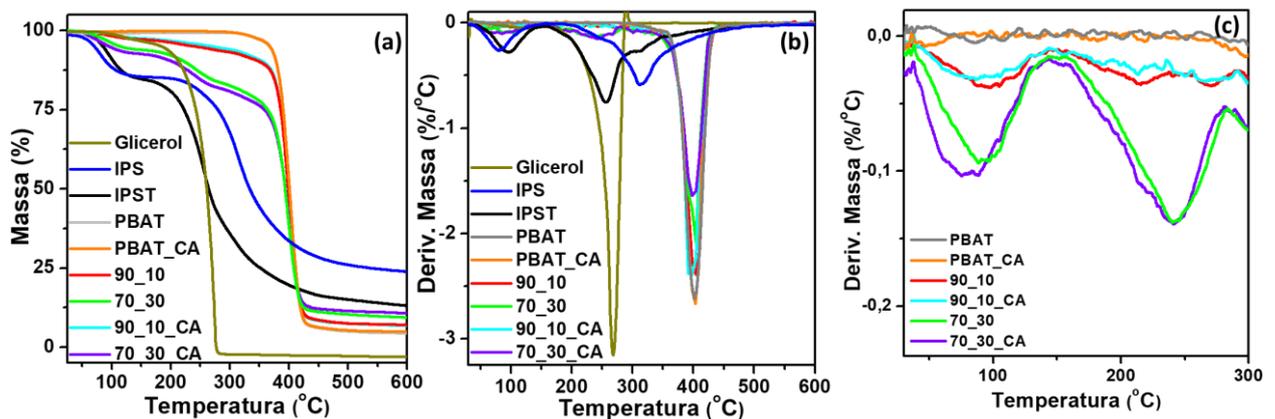


Não foi possível analisar a dispersão da cera de abelha na matriz do PBAT, considerando os resultados de DRX, devido à sobreposição dos picos principais de cera de abelha em 22° e 24° (LIM et al., 2015) com os picos de PBAT em aproximadamente 21° e 23°.

2.2.3.7 Estabilidade térmica das blendas por Análise Termogravimétrica (TGA)

O comportamento térmico das blendas é apresentado nas curvas TG e DTG mostradas nas Figuras 32.a e b, respectivamente. As curvas originais estão apresentadas no Apêndice D. A Tabela 6 apresenta a temperatura onset (Tonset), que é o início extrapolado de cada evento de perda de massa e a temperatura de pico (Tpico) que corresponde à variação máxima de perda de massa (CANEVAROLO, 2004) obtidos das curvas apresentadas na Figura 32.

Figura 32 - Curvas a) TG e b) DTG das blendas de PBAT_IPST_GLY, c) Zoom na região até 300 °C nas curvas DTG das blendas.



A decomposição térmica do IPST consiste em quatro etapas: eliminação da água, volatilização do plastificante (glicerol) e quebra das ligações peptídicas, que inclui quebra das ligações peptídicas fracas e fortes (VERBEEK e VAN DER BERG, 2010; BIER et al., 2014). A curva de TG do IPST (Figura 32.a) mostra três estágios de degradação entre 25 e 600 °C. O primeiro estágio de degradação iniciou-se em 70 °C, com temperatura de pico de 98 °C, e está associado à remoção de água, que ocorre tipicamente abaixo de 200 °C (BARRETO et al., 2003). O segundo estágio iniciou-se em 216 °C, com temperatura de pico de 255 °C, o que coincide com o pico de DTG do glicerol a 269 °C e ocorre devido à evaporação do glicerol. O terceiro estágio ocorre em temperaturas próximas ao segundo estágio, e é representado pela temperatura de pico a 313 °C, que corresponde ao pico de DTG do IPS a 313 °C. Esta etapa ocorre devido à degradação dos principais constituintes da proteína (RAMOS et al., 2013). Este último estágio é mais difícil de detectar na curva de TGA. PBAT e PBAT_CA apresentaram

curvas sobrepostas, o que significa que a cera de abelha não influenciou a estabilidade térmica e a degradação do PBAT. Ambas as amostras apresentaram um estágio de degradação que iniciou em 380 °C como também a temperatura do pico de DTG em 403 °C. Em geral, o PBAT apresenta apenas um único estágio de degradação que inicia em torno de 350 °C (LI et al., 2015).

Tabela 6 - Resultados do TGA (Tonset, T_{pico}) das blendas de PBAT_IPST_GLY.

Amostra	Tonset* (°C)	T _{pico} ** (°C)
IPS	56/263/-	78/313/-
IPST	70/216/-	98/255/313/-
PBAT	-/-/380	-/-/403
PBAT_CA	-/-/380	-/-/403
90_10	55/170/380	80/216/404
90_10_CA	53/179/379	80/230/396
70_30	54/185/375	87/240/403
70_30_CA	56/185/377	85/241/399

*Tonset (início extrapolado de cada evento de perda de massa) = Tonset1/ Tonset2/ Tonset3

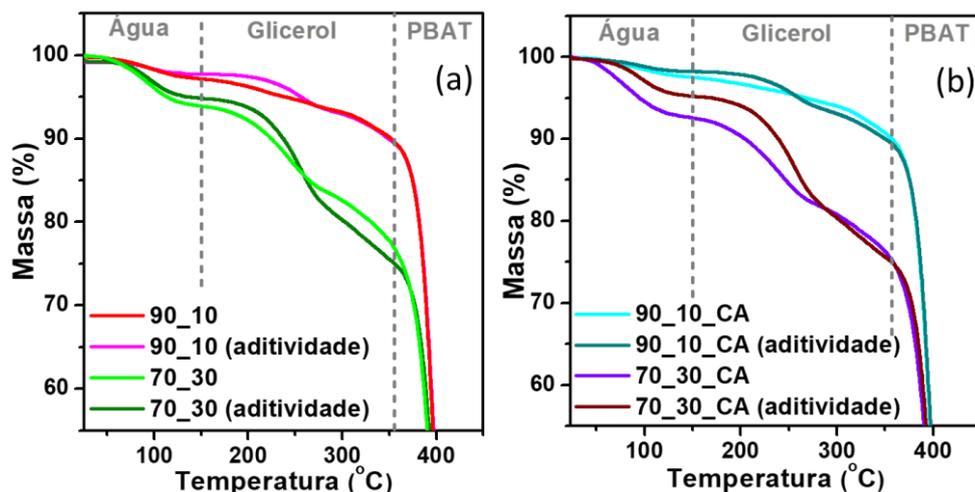
**T_{pico} (variação máxima de perda de massa) = T_{pico}1/T_{pico}2/T_{pico}3

As blendas apresentaram três estágios de degradação, a primeira etapa foi relacionada à evaporação da água presente no IPST, a etapa intermediária ocorreu devido à degradação do plastificante (Fig. 30.c), como também a degradação proteica e a terceira etapa foi associada à degradação da PBAT.

A curva de aditividade do TGA foi obtida para as blendas considerando a contribuição de cada componente da mistura (Figuras 33 a e b). Se houver interações entre PBAT e IPST, como reações químicas, as curvas TG das blendas não seguiriam o padrão das curvas de aditividade. Na Figura 33 esta tendência pode ser observada para a evaporação do glicerol, que ocorreu a temperaturas mais baixas em relação às curvas de aditividade. Esse comportamento sugere que há uma interação entre glicerol e proteína. Isso pode acontecer devido à quebra das

ligações S-S do IPST (Figura 27.b) durante o processamento das blendas. Consequentemente, as cadeias de proteína e glicerol ganhariam mobilidade e o glicerol volatilizaria facilmente, o que pode contribuir para diminuir a temperatura de decomposição das blendas (170-185 °C), como mostrado na Tabela 6. Para a amostra de IPST puro que não passou por processamento, a presença de ligações dissulfeto pode reduzir a mobilidade da cadeia de proteína e glicerol, como também dificultar a volatilização do glicerol e por esse motivo, o estágio de decomposição só ocorre para temperaturas mais altas (216 °C) em relação às blendas. No terceiro estágio, que se refere à degradação do PBAT, o comportamento das blendas se ajusta à curva de aditividade.

Figura 33 - Curvas TG e da aditividade das blendas PBAT/ IPST_GLY a) sem cera de abelha e b) com cera de abelha (CA).



2.2.3.8 Transições térmicas das blendas por Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

Nas análises de calorimetria diferencial de varredura, as amostras foram primeiramente resfriadas e depois aquecidas para evitar a evaporação do plastificante. As curvas originais estão apresentadas no Apêndice E. A Figura 34.a mostra as curvas de DSC durante o aquecimento dos filmes das blendas. As temperaturas de transição vítrea (T_g) do PBAT e do IPS são cerca de -32 °C e 127 °C , respectivamente, como mostrado na Tabela 7. A T_g de proteínas sem plastificantes estão geralmente na faixa de 120 a 250 °C e depende do conteúdo dos aminoácidos (BIER et al., 2014). Nenhuma T_g foi observada na curva de DSC do IPST. A T_g

das blendas variou ligeiramente em relação à Tg do PBAT puro, que poderia ser um indício da imiscibilidade da blenda (UTRACKI, 2002).

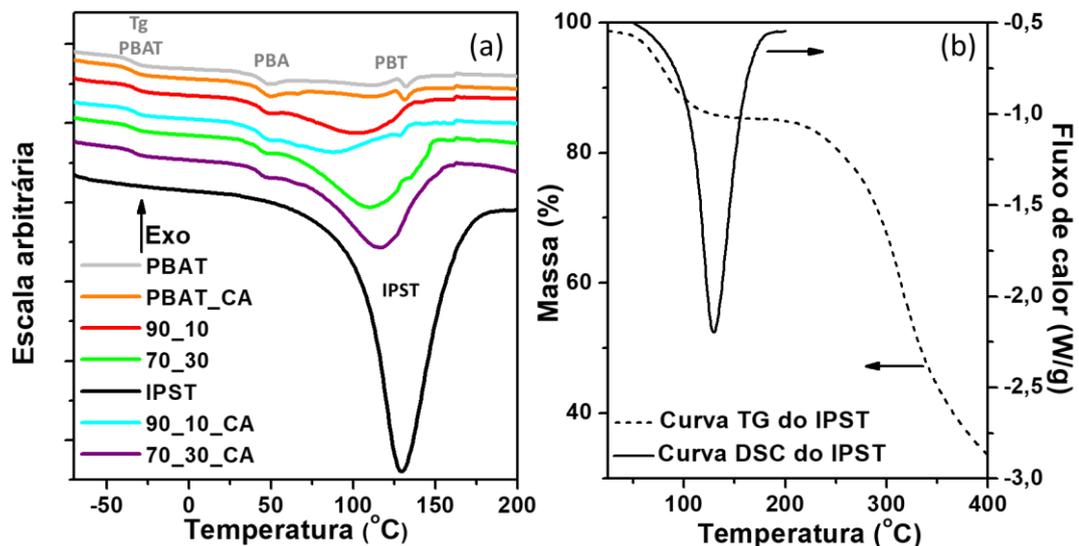
Tabela 7 - Resultados das amostras de DSC (Tg, T pico de PBA, T pico de PBT, T pico endotérmico).

Amostra	Tg (°C)	T pico de PBA (°C)	T pico de PBT (°C)	T pico endotérmico (°C)
IPS	127 ^a	-	-	-
IPST	-	-	-	130
PBAT	-32	49	110/132	-
PBAT_CA	-33	49	109/132	-
90_10	-28	48	-	103
90_10_CA	-29	47	-	87
70_30	-32	46	-	109
70_30_CA	-28	47	-	116

^a Tg foi obtida no segundo aquecimento do DSC no equipamento DSC1 da Mettler.

Na curva do PBAT, o primeiro pico endotérmico foi observado em 49 °C, que se refere à fusão de pequenos domínios cristalinos da estrutura do poli(adipato de butileno) (PBA) na faixa de 40 a 62 °C. Acima de 100 °C, há dois picos endotérmicos a 110 e 132 °C, que estão relacionados à fusão das estruturas cristalinas α e β do poli(tereftalato de butileno) (PBT) (HERRERA et al., 2002; SANGRONIZ et al., 2018). A amostra PBAT_CA também apresentou esses picos. As blendas apresentaram apenas o primeiro pico relacionado ao PBA e não apresentaram os demais picos, devido à presença do pico endotérmico do IPST na mesma região que pode sobrepor os picos do PBT. Análises de DRX (Figura 30.a) mostraram que IPS e IPST são amorfos. Portanto, o pico endotérmico do IPST (Figura 34.b) a 130 °C não está relacionado à cristalinidade, mas corresponde ao estágio de evaporação da água na mesma faixa de temperaturas da curva do TGA para o IPST. As blendas também apresentaram esse pico endotérmico e sua intensidade variou de acordo com o teor do IPST.

Figura 34 - a) Aquecimento DSC (10 °C/min) após o resfriamento das blendas PBAT_IPST_GLY, IPST, PBAT e PBAT_CA. b) Comparação entre as curvas TG e DSC do IPST.



2.2.3.9 Propriedades mecânicas das blendas

O módulo de Young, a tensão na ruptura e o alongamento na ruptura das amostras são mostrados na Tabela 8. As curvas originais estão apresentadas no Apêndice F. As amostras PBAT e PBAT_CA não romperam até o limite de teste (~ 700%). O módulo de Young das blendas variou de 56 a 70 MPa. Segundo a norma ASTM D883-12, essas blendas são consideradas não rígidas (<70 MPa a 23 °C e 50% UR). O PBAT também se encaixa nessa classificação, porque apresenta um módulo de Young em torno de 65 MPa. A tensão na ruptura diminuiu significativamente à medida que a concentração de IPST aumentou, assim como o alongamento na ruptura. O glicerol foi adicionado como um plastificante durante a desnaturação do IPS para aumentar sua flexibilidade. No entanto, nenhuma mudança significativa ocorreu no módulo de Young dos filmes das blendas. A redução na tensão na ruptura e no alongamento na ruptura está associada à separação de fases entre o PBAT e o IPST, que introduz defeitos na estrutura da matriz e causa ruptura prematura do material.

A adição de cera de abelha às blendas não alterou significativamente suas propriedades mecânicas. Este comportamento pode ser explicado devido à má dispersão da cera de abelha na matriz do PBAT. O resultado esperado com a adição da cera seria a diminuição do alongamento na ruptura, como reportado por Lim et al. (2015).

Tabela 8 - Propriedades mecânicas: módulo de Young, tensão na ruptura e alongamento na ruptura das blendas de PBAT/IPST_GLY, PBAT e PBAT_CA.

Amostra	Módulo de Young (MPa)**	Tensão na ruptura (MPa)**	Alongamento na ruptura (%)**
PBAT	66±5 a,b	>18±1 (NR*) a	>705±2 (NR*) a
PBAT_CA	69±4 a	>18±0 (NR*) a	>709±8 (NR*) a
90_10	70±3 a	12±1 b	503±39 b
90_10_CA	62±5 b,c	13±2 b	530±83 b
70_30	58±3 c	8±0 c	331±54 c
70_30_CA	56±1 c	8±1 c	330±53 c

* NR: as amostras não romperam nas condições de teste.

** Considerando o Intervalo de Confiança (IC) igual a 95%, os valores médios com a mesma letra não variam significativamente.

2.3 Considerações do Capítulo 2

Neste capítulo, foram estudadas as blendas de PBAT e IPST, plastificado com glicerol. As principais conclusões deste capítulo foram:

- O glicerol, utilizado como plastificante da proteína, não conferiu compatibilidade ao sistema. Observou-se, para o IPST, comportamento reológico com predominância da componente elástica, o que também dificultou sua dispersão na matriz polimérica;
- O PBAT e o IPST_GLY mostraram $p > 1$ e não apresentaram predominância da componente viscosa durante o processamento. A razão de viscosidade do sistema $> 3,5$, sugere que o mecanismo de quebra de gotas de IPST pela matriz do PBAT ocorreu por erosão;
- Os domínios da fase dispersa, compostos por IPST, mostraram-se com baixa interação na interface com a matriz, o que é característica de blendas imiscíveis;
- A presença da cera de abelha nas blendas não afetou nenhuma das propriedades estudadas;

- Como a morfologia do sistema apresentou baixa interação entre a fase dispersa e a matriz com a presença de rachaduras e orifícios, não foram realizados ensaios de permeabilidade ao vapor da água e ao oxigênio. Ao invés disso, optou-se por estudar a preparação do IPST e da blenda com outro plastificante.

Os resultados obtidos nesse capítulo foram usados como diretrizes para os estudos apresentados no Capítulo 3.

Capítulo 3 - Obtenção e caracterização das blendas de poli(adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT)/isolado proteico do soro de leite termoplástico plastificado com polietilenoglicol (PEG) (IPST_PEG)

Neste capítulo apresenta-se a preparação do IPST com o uso do polietilenoglicol (PEG) como plastificante, para transformá-lo em um material termoplástico. Além disso, foram avaliadas a preparação das blendas de PBAT/isolado proteico do soro de leite termoplástico plastificado com PEG (IPST_PEG) e suas propriedades reológicas, morfológicas, térmicas, estruturais, mecânicas e de barreira. Na preparação do IPST_PEG, o PEG foi usado como plastificante, além da água deionizada e do sulfito de sódio nas mesmas composições descritas no Capítulo 2.

Para esta fase do estudo novas considerações foram feitas. Como a blenda PBAT/IPST_GLY apresentou baixa compatibilidade, foi necessário buscar um compatibilizante para o sistema. Uma questão levantada a partir dos resultados obtidos no Capítulo 2 é se o glicerol é ou não um plastificante adequado para a preparação de blendas entre o IPS e o PBAT. Uma alternativa para melhorar a compatibilidade do sistema pode ser o uso de um plastificante compatível com ambos os polímeros. O trabalho de Moustafa et al., 2017 mostrou que o polietilenoglicol (PEG) é miscível com o PBAT e compatibilizou partículas moídas de café incorporadas na matriz do PBAT por ser compatível tanto com materiais hidrofílicos como com materiais hidrofóbicos. Como a proteína é hidrofílica, o PEG poderia ser usado como compatibilizante para a blenda. Além disso, amostras de IPST plastificadas com 50% (em massa) de PEG apresentaram maior barreira ao vapor da água em comparação com IPST plastificado com 50% (em massa) glicerol (MCHUGH et al., 1994).

A avaliação da interação dos plastificantes glicerol e PEG com o PBAT e o IPS mostrou-se necessária. Os resultados dos cálculos de parâmetro de solubilidade e parâmetro de interação de Flory Huggins (χ) dos pares PBAT-glicerol, IPS-glicerol, PBAT-PEG e IPS-PEG foram apresentados em Resultados e Discussão na seção 3.2.1.

Outra consideração foi a necessidade do aumento da temperatura e rotação do rotor do reômetro de torque no processamento para adequação das propriedades reológicas do PBAT.

Chen e Zhang (2009), em seu estudo com blendas de PBAT/concentrado proteico de soja termoplástico, descreveram a influência da presença de água, usada para plastificar a proteína, na reologia das blendas. Os autores reportaram que a presença da água levou ao aumento da viscosidade e da contribuição da componente elástica da fase proteína, o que pode ser causado pela formação de interações moleculares fortes durante o processamento da blenda. O PBAT é um poliéster, que sofre hidrólise se for processado na presença de umidade (AL-ITRY et al., 2012). Devido à influência da água no IPST e no PBAT, foi proposta a secagem por liofilização no final da preparação do IPST. Outra etapa adicionada na preparação da proteína termoplástica foi a moagem criogênica com a finalidade de aumentar a sua área superficial para favorecer a secagem da proteína, auxiliar no processo de mistura e diminuir o tamanho dos domínios do IPST.

3.1 Materiais e Métodos

Os materiais utilizados nesta etapa são apresentados na Tabela 9. A função do sulfito de sódio e da água foi explicada no Capítulo 2. O grade Ecoflex F Blend C1200 continuou a ser utilizado nesta etapa, porque apresentou condições reológicas adequadas ao processamento na temperatura de 160 °C, obtidas por reometria de placas paralelas, como mostrado em Resultados e Discussão na seção 3.2.3.

Tabela 9 - Materiais usados na preparação das blendas PBAT/IPST_PEG.

Materiais	Especificações	Fabricante
Isolado proteico de soro de leite (IPS)	Hilmar™ 9010 Instantized Whey Protein Isolate. Teor mínimo de 90% de proteína em base seca.	Hilmar Ingredients
Polietilenoglicol (PEG)	Polietilenoglicol 400 for synthesis	Merck
Sulfito de Sódio	Sulfito de Sódio Anidro P.A A.C.S.	Synth
Água	Água deionizada	FEQ/UNICAMP
Poli(adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT)	Ecoflex F Blend C1200	BASF

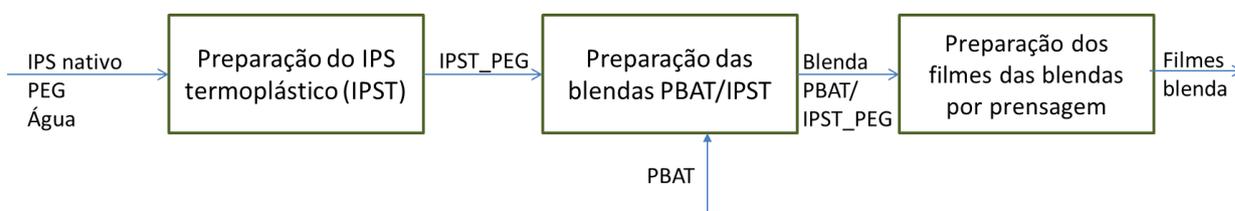
3.1.1 Predição de miscibilidade da blenda pelo parâmetro de interação de Flory Huggins

Para discutir a substituição do glicerol pelo PEG, foi calculado o parâmetro de interação de Flory Huggins (χ) dos pares PBAT-glicerol, IPS-glicerol, PBAT-PEG e IPS-PEG utilizando a metodologia descrita em KREVELEN e NIJENHUIS (2009). O parâmetro de solubilidade do PEG foi calculado de acordo com a metodologia apresentada em KREVELEN e NIJENHUIS (2009) e o parâmetro de solubilidade do glicerol foi obtido de Barton (1975).

3.1.2 Processamento das blendas de PBAT/IPST_PEG

A preparação das blendas de PBAT/IPST_PEG seguiu as etapas apresentadas na Figura 35.

Figura 35-Fluxograma de preparação das blendas de PBAT/IPST_PEG.



3.1.2.1 Preparação do IPST_PEG

As frações mássicas dos materiais utilizados na preparação do IPST_PEG são apresentadas na Tabela 10.

Tabela 10 - Frações mássicas dos materiais para preparação do IPST_PEG.

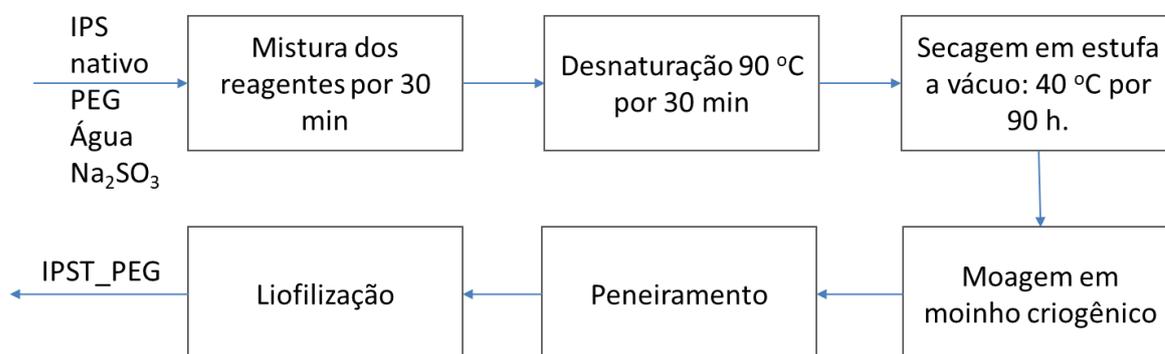
Materiais	Fração mássica	Massa (g)
Isolado proteico de soro de leite (IPS)	0,349	110,0
PEG	0,351	110,6
Água deionizada	0,300	94,6
Sulfito de sódio	0,020*	2,2

*em relação à quantidade de IPS.

A Figura 36 apresenta o fluxograma da preparação do IPST_PEG. O IPS, o PEG, a água e o sulfito foram misturados manualmente. Após a formação de uma mistura homogênea, foi utilizado um agitador mecânico para terminar a homogeneização por 30 minutos a 470 rpm. A mistura homogeneizada foi colocada numa fôrma de teflon e aquecida a 90 °C em uma estufa por 30 minutos. Após o aquecimento, a fôrma com a mistura foi resfriada a temperatura ambiente. O filme frio foi fragmentado para redução do tamanho. O IPST_PEG foi seco em estufa a vácuo a 40 °C por 90 h. Após a secagem, o IPST_PEG foi moído no moinho criogênico Freezer/Mill 6870 do SPEX Sample Prep no Laboratório de Química Analítica do CENA/USP. As condições de moagem foram: 5 ciclos de pré-resfriamento em nitrogênio líquido por 5 minutos, tempo de corrida de 2 minutos, tempo de resfriamento em nitrogênio líquido de 1 minuto e taxa de 10 cps. O peneiramento da proteína foi realizado de acordo com a norma

ASTM D1921-18, método B. Foram realizadas 4 bateladas de peneiramento com peneiras de Tyler 20 e 25, por 20 minutos e quantidade de material de 100 g. A liofilização do IPST_PEG foi realizada pelo congelamento direto em nitrogênio líquido e após o congelamento, as amostras foram levadas ao liofilizador LabConco, que pertence ao Laboratório Nacional de Biorrenováveis (LNBR), e secas por 24 h.

Figura 36- Fluxograma de preparação do IPST_PEG.



3.1.2.2 Preparação das blendas de PBAT/IPST_PEG

Antes do processamento, o PBAT foi seco em estufa a 70 °C por 1 hora. A formulação das blendas seguiu os teores apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Formulação das blendas PBAT/IPST_PEG.

Amostra	PBAT		IPST_PEG		Tempo de processamento (min)
	(%)	(g)	(%)	(g)	
PBAT	100	230	-	-	6
90_10	90	207	10	23	6
70_30	70	161	30	69	6

Foram preparadas duas blendas com 90_10 (90%PBAT_10%IPST_PEG) e 70_30 (70%PBAT_30%IPST_PEG) além de uma amostra com PBAT puro. O processamento das

blendas e do PBAT foi realizado nas condições de 160 °C e 80 rpm por 6 minutos. Essas condições 160 °C e 80 rpm foram escolhidas com base nos resultados de reometria de placas paralelas do PBAT e do IPST, que são apresentados em Resultados e Discussão na seção 3.2.3. O equipamento usado no processamento foi o reômetro de torque Haake modelo HAAKE PolyLab OS RheoDrive 7, HAAKE Rheomix 3000OS com rotores do tipo *roller* no Laboratório de Processos do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano/CNPEM). Curvas torque vs. tempo foram adquiridas durante o processamento das blendas.

3.1.2.3 Preparação dos filmes das blendas

Os filmes foram obtidos por prensagem a quente dentro de um molde quadrado de Teflon na quantidade de 8,5 g para as blendas a 130 °C, 8 ton por 5 min e 8 g de material para o PBAT a 150 °C, 8 ton por 5 min. Depois, os filmes foram resfriados durante prensagem até a temperatura ambiente em 8 ton por 1 min e 30 s. O equipamento utilizado foi a prensa hidráulica de laboratório da MH Equipamentos, modelo MH-P8HR PN, que pertence ao LNNano/CNPEM.

3.1.3 Caracterização das blendas

Os filmes obtidos foram caracterizados pelas técnicas a seguir.

3.1.3.1 Propriedades reológicas por reometria de placas paralelas

Para avaliação das propriedades reológicas, corpos de prova em forma de disco com 25 mm de diâmetro e 1 mm de espessura foram preparados por prensagem dos grânulos de PBAT e das blendas 90_10 e 70_30 a 160 °C e 8 ton por 3 min em prensa hidráulica de laboratório da MH Equipamentos, modelo MH-P8HR PN. O IPST foi ensaiado como pó. As propriedades reológicas do PBAT e IPST_PEG puros e das blendas 90_10 e 70_30 foram obtidas usando um reômetro com geometria de placas paralelas da TA Instruments DHR 2, que pertence à empresa Rhodia Paulínia do grupo Solvay. A distância entre as placas foi de 1 mm. Um teste de varredura de tensão (*Strain Sweep*) foi feito para a frequência angular (ω) de 1,0 Hz a 160 °C com o objetivo de obter a deformação adequada para o ensaio que esteja dentro do regime de viscoelasticidade linear. Medidas dinâmicas de varredura de frequência foram realizadas para faixa de frequências angulares de 0,01 a 500 rad/s a 160 °C.

A razão de viscosidade (p), que é a razão entre a viscosidade do IPST e a viscosidade do PBAT, foi calculada e uma curva $p \times$ frequência angular foi traçada para interpretação do comportamento dos materiais.

3.1.3.2 Morfologia obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das fraturas dos filmes foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os filmes foram criofaturados por resfriamento em nitrogênio líquido. Os materiais fraturados foram colocados em porta amostras para revestimento em ouro, com espessura de camada de ~ 16 nm, sob vácuo por *sputtering*. As imagens foram obtidas por microscópio eletrônico de varredura FEI Inspect F50 operando a 10 kV, que pertence ao LNNano/CNPEM.

3.1.3.3 Topografia e estrutura química da blenda 70_30 obtida por Microscopia de Força Atômica com Espectroscopia de Infravermelho Integrada (AFM-IR)

Para avaliação da presença das bandas de estiramento da carbonila do PBAT e da amida I do IPST nas blendas, foi realizada a análise de AFM-IR. A técnica consiste em focar o laser do IR na direção da amostra no local da ponta da sonda (*cantilever*) do AFM. Quando o comprimento de onda coincide com as bandas de absorção do material, ocorre uma rápida expansão térmica, que provoca oscilações no *cantilever* que são medidas pelo AFM. O espectro é obtido pela medição da amplitude de oscilação do *cantilever* como uma função do comprimento de onda IR (ANASYS INSTRUMENTS, 2016).

A blenda 70_30 foi seccionada em cortes de 80 nm por uma faca de carbetto tungstênio da DDK a -110 °C em um ultramicrotomo da marca Leica Reichert Ultracut FC6 do Instituto de Química da UNICAMP. Os cortes obtidos foram dispostos em placas de silício previamente recobertas com ouro. O equipamento usado, que pertence ao LNNano/CNPEM, foi o microscópio de força atômica NanoIR2-s da marca ANASYS (BRUKER) no modo contato e a ponteira ContGB-G da empresa BudgetSensors. As análises foram realizadas na região $1560 - 1820$ cm^{-1} com resolução de 2 cm^{-1} . O microscópio também foi usado para coletar as bandas do PBAT e do IPST puros, para serem usadas como referência.

3.1.3.4 Grau de cristalinidade obtido por difração de raios-X

O grau de cristalinidade das blendas foi obtido por difração de raios-X (DRX). As análises foram realizadas num difratômetro Philips Analytical X Ray, X'Pert-MPD com uma

radiação de filtro de Cu-K α ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), que pertence ao LRAC/UNICAMP. Os difratogramas foram adquiridos na faixa de 5 a 40° (2 θ), degrau de 0,02°, velocidade de 0,02°/s, corrente de 40 mA e voltagem de 40 kV. O grau de cristalinidade das blendas foi obtido pela deconvolução do difratograma, usando o *Fit peaks* do software OriginPro 8.1. Os picos foram ajustados por iterações e o tipo de pico ajustado foi gaussiana. O grau de cristalinidade foi calculado pela razão entre a soma das áreas dos picos da fase cristalina pela soma das áreas dos picos da fase cristalina e do halo amorfo (CANEVAROLO, 2004).

3.1.3.5 Estabilidade térmica das blendas por Análise Termogravimétrica (TGA)

As curvas de TGA foram obtidas, de acordo com a norma ASTM E2550-17, pelo aquecimento das amostras da temperatura ambiente até 600 °C em atmosfera inerte com aquecimento de 10 °C/min, usando o equipamento TGA 2950 da TA Instruments da Central Analítica da UNICAMP.

Para cada blenda, foi calculada uma curva de aditividade dos resultados de TG, que consiste na contribuição mássica da curva de TG de cada componente da blenda e representa uma tendência do que seria esperado se não houver formação de interações entre os constituintes da blenda.

3.1.3.6 Transições térmicas das blendas por Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

Para a obtenção das transições térmicas das blendas, as amostras foram resfriadas de 25 °C a -80 °C, com rampa de 10 °C/min e depois foram aquecidas de -80 °C até 200 °C, com rampa de 10 °C/min, sendo ambos em atmosfera inerte, usando o equipamento DSC Q100 da TA Instruments da Central Analítica da UNICAMP.

3.1.3.7 Propriedades mecânicas das blendas

O ensaio de tração foi realizado na máquina de teste universal EMIC modelo DL 2000, que pertence ao LNNano/CNPEM, de acordo com ASTM D882-12. Os corpos de prova foram cortados nas seguintes dimensões: 100 mm x 25 mm x 313 μm (espessura média). Antes dos testes, os corpos de prova foram condicionados a 23 °C e 50% de umidade relativa por 4 dias. A velocidade do teste foi de 500 mm/min, a distância entre as garras foi de 50 mm e a célula de carga foi de 5000 N. Os resultados foram avaliados estatisticamente no Excel[®] utilizando o teste t de Student com um nível de significância de 0,05.

3.1.3.8 Permeabilidade ao oxigênio e ao vapor da água das blendas

As taxas de permeabilidade ao oxigênio (TPO₂) das blendas foram obtidas pelos ensaios de permeabilidade ao oxigênio por método coulométrico, segundo procedimento descrito na norma ASTM F1927 (2014), em equipamento OX-TRAN, modelo 2/22, da MOCON, que pertence ao CETEA/ITAL, operando com oxigênio puro como gás permeante. O condicionamento dos corpos de prova foi realizado na temperatura de 23 °C, 50% de umidade relativa, por 48 horas. Os ensaios foram realizados a 23 °C e a 50% de umidade relativa. A área efetiva de permeação de cada corpo de prova foi de 5 cm². O teste foi realizado em replicata para cada amostra. Os valores de TPO₂ obtidos foram usados no cálculo do coeficiente de permeabilidade ao oxigênio (PO₂) (mL(CNTP) mm m⁻² dia⁻¹atm⁻¹) das blendas, de acordo com a equação 10:

$$PO_2 = \frac{TPO_2 \cdot e}{p} \quad (10)$$

em que TPO₂ é a taxa de permeabilidade ao oxigênio (mL(CNTP) m⁻² dia⁻¹), e é a espessura média do corpo de prova (mm), p é a pressão parcial de oxigênio na câmara de gás permeante da célula de difusão, que é igual a 1 atm.

As taxas de permeabilidade ao vapor da água (TPVA) foram obtidas para as blendas em um equipamento com sensor infravermelho PERMATRAN, modelo W 3/34 da MOCON, que pertence ao CETEA/ITAL, de acordo com a norma ASTM F1249 (2013). Os ensaios foram realizados a 38 °C e a 90% de umidade relativa. A área efetiva de permeação de cada corpo de prova foi de 5 cm². O teste foi realizado em replicata para cada amostra. Após a obtenção dos valores de TPVA, estes foram usados no cálculo dos coeficientes de permeabilidade ao vapor da água (PVA) (g μm m⁻² dia⁻¹ mmHg⁻¹) das blendas, de acordo com as equações 11 e 12:

$$PVA = \frac{TPVA \cdot e}{p_{H_2O}} \quad (11)$$

$$p_{H_2O} = y_{H_2O} * P_{sat} \quad (12)$$

em que TPVA é a taxa de permeabilidade ao vapor da água (g m⁻² dia⁻¹), e é a espessura média do corpo de prova (μm), p_{H₂O} é a pressão parcial do vapor da água que permeou a amostra, y_{H₂O} é a fração molar de vapor da água (0,9) e P_{sat} é a pressão de vapor da água à temperatura do ensaio (49,692 mmHg a 38°C).

3.2 Resultados e discussão das blendas PBAT/IPST_PEG

3.2.1 Predição de miscibilidade da blenda pelo parâmetro de interação de Flory Huggins

A troca do glicerol por PEG reduz o parâmetro de interação de Flory Huggins do par tanto para o PBAT como para a proteína, como pode ser visto na Tabela 12 e mostra que pode haver melhora na miscibilidade do sistema. As planilhas de cálculo foram apresentadas no Apêndice B. Para os pares PBAT-PEG e IPS-PEG, χ foi menor que 1, o que indica que ambos os sistemas podem ser miscíveis (COLEMAN et al., 1990).

Tabela 12 - Parâmetros de interação de Flory Huggins (χ) dos pares PBAT-glicerol, IPS-glicerol, PBAT-PEG e IPS-PEG.

Par A-B	χ_{A-B}
PBAT-glicerol	9,5
IPS-glicerol	6,7
PBAT-PEG	0,2
IPS-PEG	0,0

Os valores obtidos para os pares PBAT-glicerol e IPS-glicerol, sendo ambos $\chi_{A-B} > 1$, mostram que a compatibilidade do PBAT e do IPS com o glicerol é baixa. A componente de ligações de hidrogênio do parâmetro de solubilidade (δh) do PEG ($\delta h=9,1 \text{ MPa}^{0,5}$) é mais próxima ao PBAT ($\delta h=8,8 \text{ MPa}^{0,5}$) e ao IPS ($\delta h=14,9 \text{ MPa}^{0,5}$) em relação ao glicerol ($\delta h=29,3 \text{ MPa}^{0,5}$), o que pode explicar a diferença de compatibilidade entre plastificantes.

Isso explica teoricamente e em parte o comportamento da blenda PBAT/IPST-GLY.

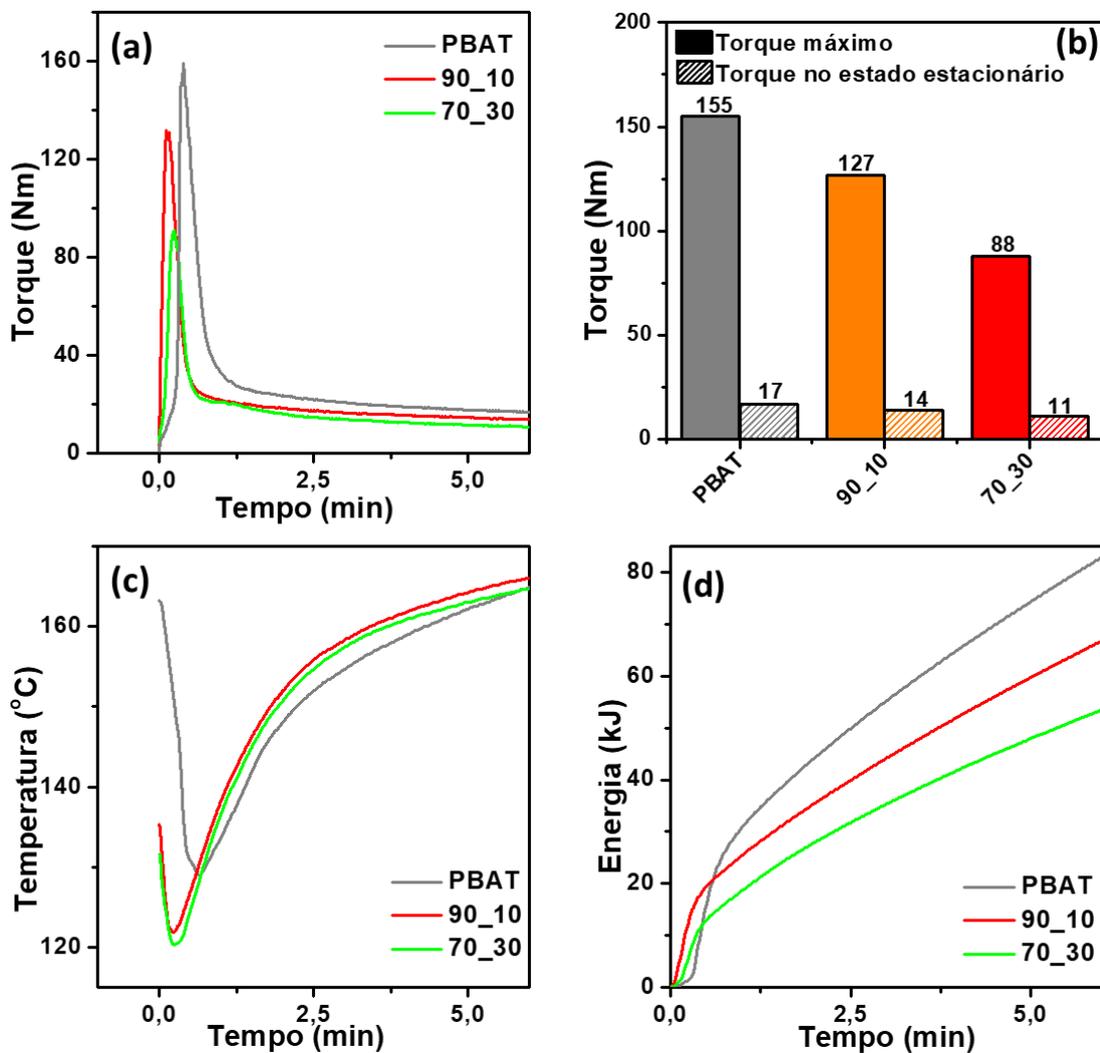
3.2.2 Comportamento de mistura por reometria de torque

As Figuras 37.a e b apresentam a curva torque x tempo e o torque máximo e no estado estacionário durante o processamento das blendas e do PBAT. A adição do IPST_PEG reduziu o torque máximo em 18% na blenda 90_10 e 43% na blenda 70_30 em relação ao PBAT puro. Para o torque no estado estacionário, houve uma redução de 17% na blenda 90_10 e 35% na blenda 70_30 em comparação com o PBAT. As hipóteses que podem explicar essa redução do torque são as mesmas para as blendas PBAT_IPST_GLY. O plastificante PEG atua como um

lubrificante durante o processamento e o tamanho de partícula da proteína pode favorecer a transferência de calor durante o processamento por ser menor que o PBAT.

O tempo de fusão da blenda foi menor com a adição do IPST_PEG em relação ao PBAT puro. Isso pode ser explicado devido à maior área superficial apresentada pelas partículas de IPST_PEG moídas criogenicamente, o que torna a transferência de calor mais rápida em relação a materiais com maior tamanho de partícula e menor área superficial (ARI e AYDIN, 2010), como o PBAT em grânulos processado sozinho.

Figura 37-Processamento do PBAT e das blends de PBAT/IPST_PEG: (a) Curva torque x tempo, (b) Torque máximo e no estado estacionário das blends, (c) Curva temperatura x tempo e (d) Curva energia x tempo.



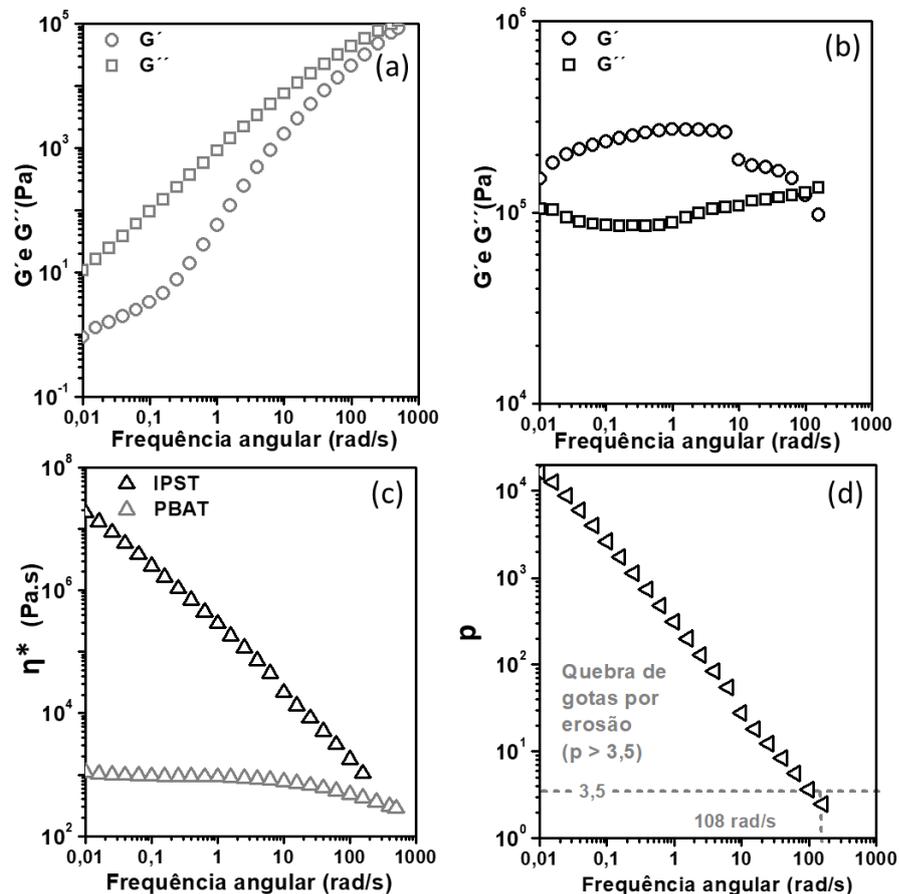
A curva temperatura x tempo é apresentada na Figura 37.c. A incorporação da proteína reduz a temperatura mínima que o material atinge após ser adicionado ao reômetro. A Figura 37.d mostra a curva energia x tempo. A adição do IPST reduz a energia necessária para a fusão

dos materiais, que é proporcional ao torque. O PBAT apresenta maior energia após a fusão em relação às blendas.

3.2.3 Propriedades reológicas por reometria de placas paralelas

Na Figura 38 são apresentados os resultados de reometria de placas paralelas de módulo de armazenamento (G'), módulo de perda (G'') e viscosidade complexa (η^*) para o PBAT e para o IPST.

Figura 38- Resultados dos ensaios de reologia de placas paralelas a 160 °C do Módulo de armazenamento (G') e módulo de perda (G'') do PBAT (a) e (b) do IPST. (c) Viscosidade complexa (η^*) do IPST e do PBAT a 160 °C. (d) Curva p x frequência angular.



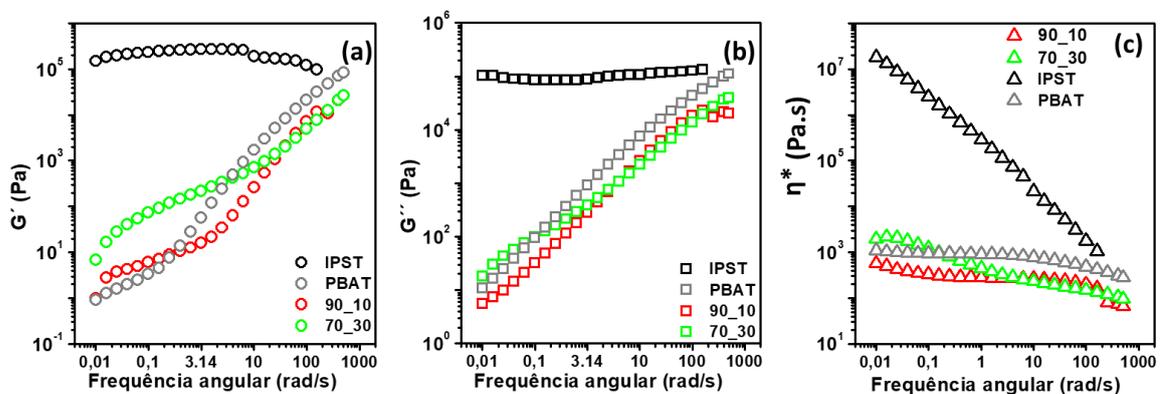
Houve predominância da componente viscosa sobre a componente elástica (Fig. 38.a), como também presença do platô newtoniano na zona terminal (Fig. 38.c) a 160 °C para o PBAT, o que indica que as condições adotadas no processamento foram adequadas. O IPST apresentou predominância da componente elástica na zona terminal (Fig. 38.b), o que ter ocorrido devido à formação de uma rede proteica (LI e FAVIS, 2010). Na Figura 38.b, a partir de 8,38 rpm houve uma aproximação das componentes elástica e viscosa, caracterizando uma região de

crossover, provavelmente devido à destruição da rede proteica em altas frequências (CHEN e ZHANG, 2009). O IPST_PEG apresentou a componente elástica menos pronunciada que o IPST_GLY o que era esperado com a troca do plastificante de glicerol para o PEG e pela remoção de umidade pela etapa adicional de liofilização. Provavelmente, houve redução na presença de ligações de hidrogênio na proteína devido à troca de plastificante. A componente de ligações de hidrogênio do parâmetro de solubilidade (δh) do PEG ($\delta h=9,1 \text{ MPa}^{0,5}$) é menor que a do glicerol ($\delta h=29,3 \text{ MPa}^{0,5}$). A curva de η^* do IPST (Fig. 38.c) segue o comportamento da lei das potências e não apresenta o platô newtoniano na zona terminal, sendo essa última característica um comportamento típico de materiais com presença de gel (LI e FAVIS, 2010).

A razão de viscosidade (p) para o sistema PBAT/IPST_PEG é mostrada na Figura 38.d. De acordo com Lin et al. (2003) a quebra de gotas ocorreria pelo mecanismo de erosão para $p > 3,5$. Observando a Figura 38.d, para o sistema PBAT/IPST_PEG, existe uma região em altas frequências ($>108 \text{ rad/s}$), de maior cisalhamento em que $p < 3,5$. Nesta região as viscosidades da fase dispersa e da matriz apresentam valores mais próximos entre si, o que poderia favorecer a ocorrência da quebra de gotas pelo mecanismo das fibrilas. Devido à geometria da câmara de mistura do reômetro de torque, existem regiões em que o fundido é submetido a maior cisalhamento e regiões com menor cisalhamento, o que mostra que existem condições para diferentes mecanismos atuarem durante o processamento das blendas.

A Figura 39 apresenta o módulo de armazenamento (G'), o módulo de perda (G'') e a viscosidade complexa (η^*) das blendas a $160 \text{ }^\circ\text{C}$.

Figura 39-Resultados dos ensaios de reologia de placas paralelas a $160 \text{ }^\circ\text{C}$ do módulo de armazenamento (G') (a), módulo de perda (G'') (b) e viscosidade complexa (η^*) (c) das blendas 90_10 e 70_30 e do IPST e do PBAT.



As blendas apresentaram comportamento similar ao PBAT, principalmente para o módulo de perda e para η^* . Isso significa que as propriedades reológicas do PBAT

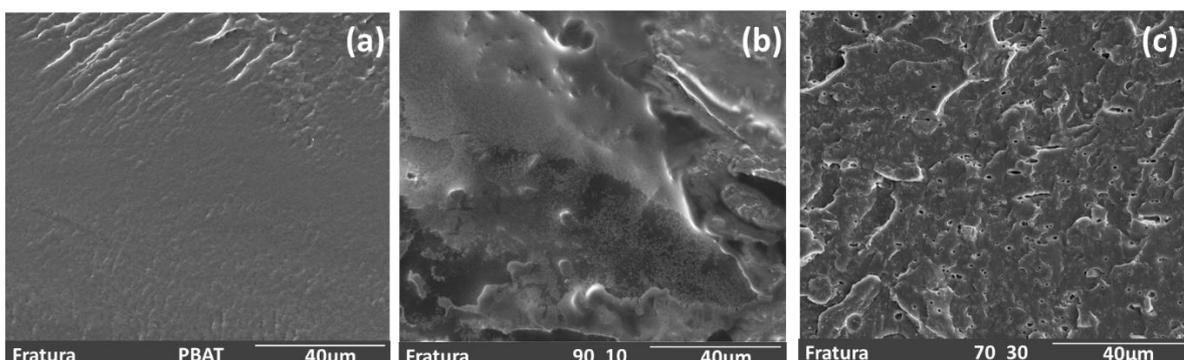
prevaleceram na blenda. Na região de altas frequências, as blendas apresentaram valores de G' , G'' e η^* inferiores em relação aos componentes puros. Isso pode ter sido causado pela possível formação de novas interações na fase IPST, como mostrado nas análises de AFM-IR na seção 3.2.5.

3.2.4 Morfologia obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 40 apresenta as microscopias MEV das fraturas dos filmes das blendas de PBAT/IPST_PEG e de PBAT. A fratura dos filmes mostra que houve maior homogeneização entre o PBAT e a proteína, sem a presença de domínios visíveis. Para a blenda 90_10 (Fig. 40.b) não é possível identificar claramente os domínios. Observam-se algumas regiões que sugerem uma segunda fase na matriz, com os domínios embebidos na matriz. Não foram observados rachaduras, poros ou interfaces descontínuas e bem definidas entre as fases. Essa homogeneidade na morfologia da blenda 90_10 é um forte indício de que houve melhor compatibilização entre os componentes desta blenda (UTRACKI, 2002).

Na blenda 70_30 (Fig. 40.c), por outro lado, observa-se regiões com poros, que podem ser domínios da proteína que foram arrancados durante a fratura do filme, o que mostra falta de adesão entre a fase dispersa e a matriz. Apesar disso, esta blenda apresenta menor presença de vazios, rachaduras e interfaces entre fases em comparação com as blendas de PBAT/IPST_GLY.

Figura 40-Microscopias MEV das fraturas dos filmes das blendas de PBAT/IPST_PEG e do PBAT com magnificação de 2500x.



Existem indícios que o PEG contribuiu para a melhora na compatibilização da blenda PBAT/IPST_PEG. O PEG pode ter agido como um compatibilizante entre a proteína e o PBAT devido à sua afinidade tanto com polímeros hidrofóbicos como o PBAT como com materiais hidrofílicos (MOUSTAFA et al., 2017) como o IPS. O PEG apresenta parâmetros de interação

de Flory Huggins favoráveis à miscibilidade ($\chi < 1$) tanto no par com a proteína ($\chi_{\text{IPS-PEG}} = 0,0$) como com o PBAT ($\chi_{\text{PBAT-PEG}} = 0,2$). Além disso, houve a redução da contribuição da componente elástica na reologia do IPST_PEG (Fig. 38.b) em comparação com o IPST_GLY (Fig. 24.a).

O aumento da temperatura e da rotação do rotor influenciaram a reologia do PBAT, assim como a moagem criogênica e a secagem influenciaram a reologia do IPST, o que pode ter auxiliado na compatibilização da blenda.

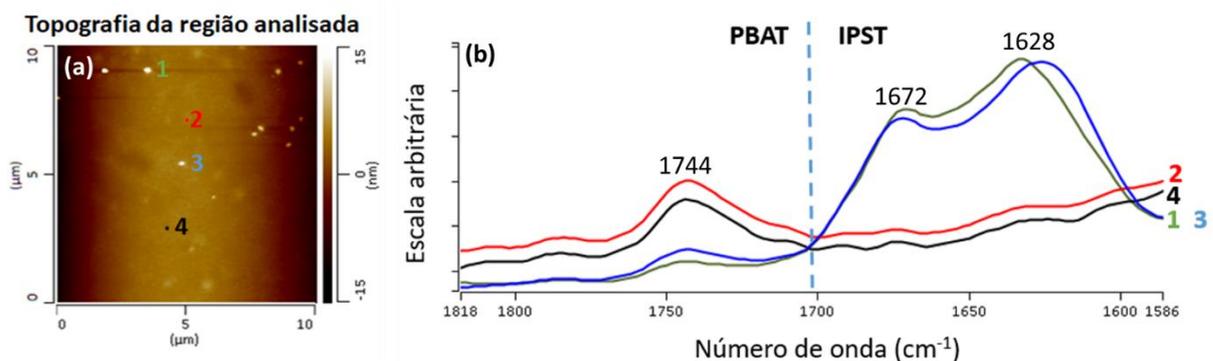
3.2.5 Topografia e estrutura química da blenda 70_30 obtida por Microscopia de Força Atômica com Espectroscopia de Infravermelho Integrada (AFM-IR)

Na região de 1570 a 1800 cm^{-1} , que é estudada pelo AFM-IR, o PBAT apresenta uma banda referente ao estiramento da carbonila (NOBREGA et al., 2012) em 1728 cm^{-1} e o IPST apresenta uma banda correspondente à amida I (RAMOS et al., 2013) em 1656 cm^{-1} .

As blendas PBAT/IPST_PEG foram analisadas por Raman, como foi realizado para as blendas PBAT/IPST_GLY. Não foi possível detectar fases diferentes com microscópio óptico e foi necessário buscar outra técnica com maior magnificação como o AFM-IR.

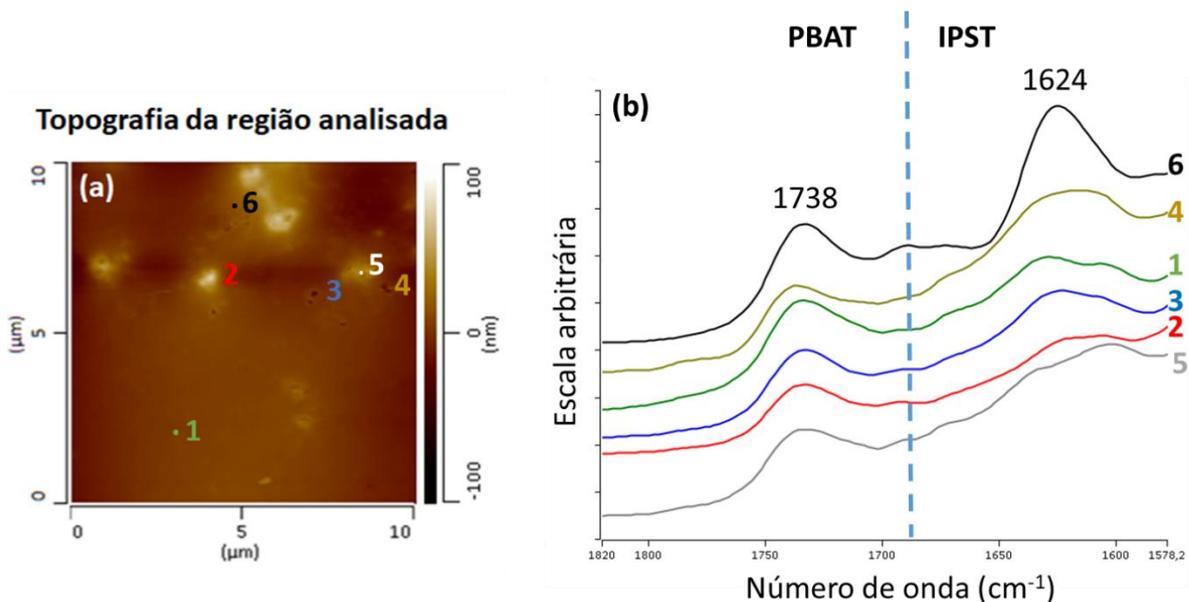
A Figura 41 mostra os resultados da análise de AFM-IR da blenda 90_10. Foram analisados quatro pontos, dois picos (1 e 3) e duas regiões no plano (2 e 4). Os picos apresentaram presença de bandas do IPST em 1628 e 1672 cm^{-1} com maior intensidade em relação à banda do PBAT em 1744 cm^{-1} . As regiões no plano apresentaram banda do PBAT com maior intensidade em comparação com as bandas do IPST.

Figura 41-Resultados das análises de AFM-IR da blenda 90_10. (a) Topografia da região analisada. (b) Espectros IR dos quatro pontos estudados.



A Figura 42 apresenta os resultados de AFM-IR para a blenda 70_30. Seis regiões foram analisadas: duas saliências (2 e 5), dois poros (3 e 4) e duas regiões no plano (1 e 6). Nas regiões estudadas, os seis pontos apresentaram bandas referentes ao PBAT em 1738 cm^{-1} e ao IPST em 1624 cm^{-1} com intensidades proporcionais similares, o que é um indício da presença, em concentrações similares, de ambos os polímeros nas diferentes regiões estudadas.

Figura 42-Resultados das análises de AFM-IR da blenda 70_30. (a) Topografia da região analisada. (b) Espectros IR dos seis pontos estudados.



Uma hipótese para explicar os resultados de AFM-IR é que o sistema PBAT/IPST/PEG poderia ser parcialmente miscível nas condições de processo, no reômetro de torque a 160 °C . Isso seria possível considerando os valores obtidos para o parâmetro de interação de Flory-Huggins (seção 3.2.1), que mostrou que os sistemas PBAT-PEG, IPS-PEG e PBAT-IPS possuem afinidade química. Durante o resfriamento da blenda, ocorreria uma redução da miscibilidade do sistema, com separação de fases, mas ainda com características de miscibilidade parcial.

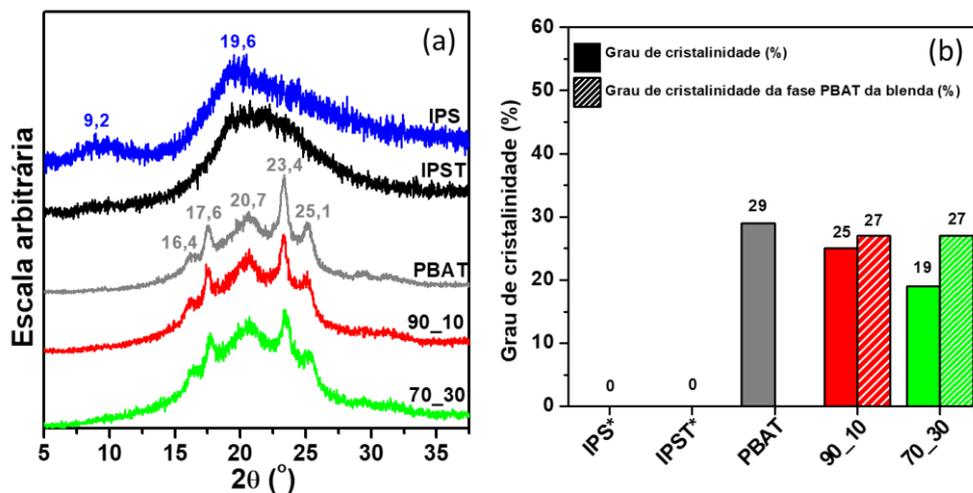
Para ambas as blendas, houve um ligeiro deslocamento da banda da fase PBAT em relação ao material puro. Na fase IPST de ambas as blendas, houve mudança de conformação da proteína (pré-processamento) de alfa-hélice (1656 cm^{-1}) para a formação de estruturas beta-folha com ligações de hidrogênio muito fortes (FABIAN e MANTELE, 2002) após o processamento da blenda, que seriam representadas por: duas bandas em 1628 e 1672 cm^{-1} nos espectros da blenda 90_10 e uma banda em 1624 cm^{-1} nos espectros da blenda 70_30. Isso pode

ser um indício da formação de novas interações entre o IPS e o PEG após a exposição ao calor e ao cisalhamento do processamento da blenda.

3.2.6 Grau de cristalinidade obtido por difração de raios-X

A Figura 43 mostra o difratograma e o grau de cristalinidade para as amostras de IPS, IPST_PEG, PBAT e blendas. As curvas originais estão apresentadas no Apêndice G. As amostras de IPS e IPST_PEG são amorfas, com a presença de halos amorfos largos, centralizados em $19,2^\circ$ e $21,0^\circ$, respectivamente. O difratograma do PBAT (Fig. 43.a) apresentou picos em $16,4^\circ$, $17,6^\circ$, $20,7^\circ$, $23,4^\circ$ e $25,1^\circ$, os quais foram associados às reflexões dos planos basais da fase cristalina do PBAT em (011), (010), (101), (100) e (111), respectivamente (LI et al., 2015). As blendas PBAT/IPST_PEG apresentaram os mesmos picos que o PBAT. A amostra de PBAT, controle das blendas com PEG, foi prensada a 150°C enquanto a amostra de PBAT, controle das blendas com glicerol, foi prensada a 130°C , o que explica a diferença no grau de cristalinidade observada para as amostras controle de PBAT.

Figura 43-a) Difratogramas de DRX e b) grau de cristalinidade calculado a partir dos dados de DRX das amostras. * O IPS e o IPST são amorfos.



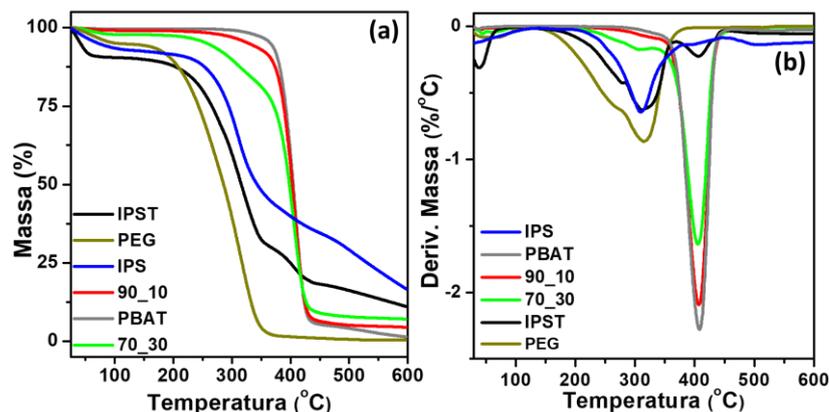
Houve redução do grau de cristalinidade da blenda com a adição do IPST_PEG em comparação com o PBAT. Além disso, o grau de cristalinidade da fase PBAT na blenda apresentou uma ligeira redução em relação ao PBAT puro, como mostrado na Figura 43.b. A presença da proteína influenciou a cristalização da fase PBAT e da blenda, o que pode ser um indício da melhora da compatibilidade do sistema. A compatibilização das blendas afeta a sua morfologia de fase além de influenciar o processo de cristalização devido à redução do tamanho da fase dispersa e do aumento da interface entre as fases em que a nucleação pode ocorrer (GROENINCKX et al., 2002).

A redução do grau de cristalinidade das blendas em relação ao PBAT mostra que, provavelmente, a umidade residual presente no IPST não causou hidrólise na fase PBAT. A hidrólise causa a diminuição do tamanho das cadeias poliméricas, o que favoreceria o aumento do grau de cristalinidade do polímero (KIJCHAVENGKUL et al., 2010b).

3.2.7 Estabilidade térmica das blendas por Análise Termogravimétrica (TGA)

A Figura 44 apresenta as curvas TG (a) e DTG (b) para as amostras de PBAT/IPST_PEG. As curvas originais estão apresentadas no Apêndice H. A Tabela 13 apresenta a temperatura onset (Tonset), que é o início extrapolado de cada evento de perda de massa e a temperatura de pico (Tpico), que corresponde à variação máxima de perda de massa (CANEVAROLO, 2004), obtidos das curvas apresentadas na Figura 44.

Figura 44- Curvas a) TG e b) DTG das blendas de PBAT_IPST_PEG.



A decomposição térmica do IPST_PEG consiste em três etapas: eliminação da água ainda restante, volatilização do plastificante e quebra das ligações peptídicas (VERBEEK e VAN DER BERG, 2010; BIER et al., 2014). A curva de TG do IPST (Figura 44.a) mostra três estágios de degradação entre 25 e 600 °C. O primeiro estágio de degradação iniciou-se na temperatura ambiente e está associado à remoção de água, que ocorre geralmente abaixo de 200 °C (BARRETO et al., 2003). O segundo estágio iniciou-se em 253 °C, com um ombro na curva DTG em 278 °C e com pico em 313 °C, que coincide com o pico de DTG do PEG em 315 °C. Um dos estágios de degradação da proteína apresenta um pico em 309 °C para o IPS, que está sobreposto pelo pico de evaporação do PEG na curva de IPST. O IPS e o IPST apresentam estágios de degradação de 280 a 500 °C, que ocorrem devido à degradação dos principais constituintes da proteína (RAMOS et al., 2013).

O PBAT apresenta um único estágio de degradação que iniciou em 383 °C e a temperatura do pico de DTG em 408 °C. Em geral, o PBAT apresenta apenas um único estágio de degradação que começa em torno de 350 °C (LI et al., 2015).

Tabela 13 - Resultados do TGA (Tonset, Tpico) das blendas de PBAT_IPST_PEG.

Amostra	Tonset* (°C)	Tpico** (°C)
IPS	28/272/-	31/309/392/502
IPST	31/253/-	39/278;313/407/-
PEG	34/240	58/269;315/-
PBAT	-/-/383	-/-/408
90_10	39/-/380	41/319/408
70_30	40/255	58/306/406

*Tonset (início extrapolado de cada evento de perda de massa) =Tonset1/ Tonset2/ Tonset3

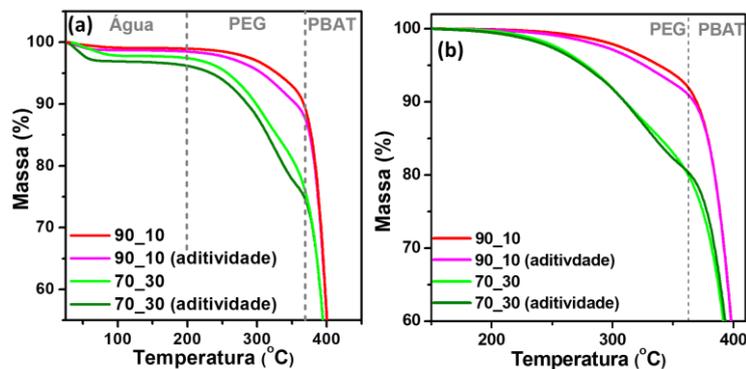
**Tpico (variação máxima de perda de massa) =Tpico1/Tpico2/Tpico3

Ambas as blendas apresentaram um estágio de evaporação de água residual abaixo de 200 °C. A blenda 90_10 apresentou o estágio de degradação com início em 380 °C referente à decomposição do PBAT. A blenda 70_30 mostrou mais dois estágios, uma segunda etapa, referente à decomposição do IPST que se inicia em 255 °C, e um terceiro pico em 406 °C devido à degradação do PBAT.

As curvas de aditividade do TGA foram obtidas para as blendas considerando a contribuição em percentual de massa de cada componente da mistura (Figura 45. a e b). Se houver interações entre PBAT e IPST_PEG, como reações químicas, as curvas TG das blendas não seguiriam o padrão das curvas de aditividade. A Figura 45.a mostra que houve perda de água nas blendas em relação à aditividade, que pode ter ocorrido durante o processamento. Uma curva normalizada (Fig. 45.b) também foi construída para analisar a aditividade desconsiderando a perda da umidade presente na fase IPST. Ambas as blendas apresentaram mudança na cinética de decomposição em relação à aditividade na região da evaporação do PEG. Como mostrado pelo AFM-IR na seção 3.2.5, houve deslocamento de bandas e mudança de conformação da estrutura da fase proteína durante o processamento da blenda. Essa formação

de outras interações entre a proteína e o PEG pode reduzir a mobilidade das cadeias, o que dificultaria a evaporação do plastificante e poderia modificar a cinética de decomposição das blendas em relação às curvas de aditividade. Na região da decomposição do PBAT, a blenda 90_10 seguiu a aditividade, enquanto a blenda 70_30 apresentou uma ligeira redução da temperatura, o que pode ter sido causado por certa miscibilidade de parte das cadeias do PEG com o PBAT, em que poderia ainda existir cadeias de PEG no estágio da decomposição do PBAT.

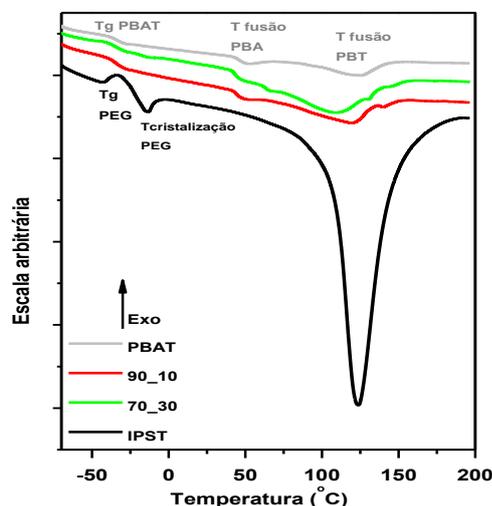
Figura 45-Curvas TG e da aditividade das blendas PBAT/ IPST_PEG: (a) Como obtidas e (b) Normalizadas desconsiderando a evaporação da umidade.



3.2.8 Transições térmicas das blendas por Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

A Figura 46 e a Tabela 14 apresentam os resultados do aquecimento do DSC das blendas após o seu resfriamento até $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Figura 46- Curva de aquecimento do DSC ($10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$) após o resfriamento das blendas PBAT_IPST_PEG, IPST e PBAT.



As curvas originais estão apresentadas no Apêndice I. A Tg do PBAT é igual a -34 °C. As blendas apresentam apenas a Tg da fase PBAT. A Tg do IPST e da fase proteína na blenda não foram detectadas pelo DSC.

Tabela 14 - Resultados das amostras de DSC (Tg, T pico de PBA, T pico de PBT, T cristalização PEG, T fusão PEG, T pico endotérmico).

Amostra	Tg (°C)	T pico de PBA (°C)	T pico de PBT (°C)	T cristalização PEG (°C)	T fusão PEG (°C)	T pico endotérmico (°C)
IPST	-	-	-	-34	-14	123
PBAT	-34	52	123	-	-	-
90_10	-35	50	140	-	-	121
70_30	-35	47	130	-	-13	109

Em geral, a miscibilidade pode ser detectada pela alteração na Tg dos polímeros e a obtenção de uma única Tg é um indício da miscibilidade da blenda. Apesar da medição da Tg ser simples, as incertezas na sua medição devem ser analisadas. Para blendas com o teor do segundo componente abaixo de 10% em massa, a medição da Tg e o seu uso para detecção da miscibilidade da blenda são imprecisos (UTRACKI, 2002). Neste trabalho, o teor da proteína pura, sem incluir o plastificante, foi abaixo de 10% para a blenda 90_10 e em torno de 10% para a blenda 70_30, o que dificulta a detecção da Tg da fase proteína na blenda por DSC.

O pico endotérmico do IPST, referente à evaporação da umidade residual como mostrado no Capítulo 2, ocorre em 123 °C. As blendas também apresentam esse pico endotérmico, que está presente na temperatura de 109 °C para a blenda 70_30 e na temperatura de 121 °C para a blenda 90_10.

O IPST apresenta um pico de cristalização em -34 °C, seguido por um pico de fusão em -14 °C referentes ao PEG. A Tg do PEG ocorre em torno de -78 °C e a sua cristalização e fusão ocorrem abaixo de -3 °C (MOLMERET et al., 2011). A blenda 70_30 apresentou o estágio de fusão do PEG em -13 °C.

Na fase PBAT das blendas, na temperatura de em torno 50 °C existe a presença do pico endotérmico referente à fusão dos domínios cristalinos da estrutura alifática do poli(adipato de

butileno) (PBA). A estrutura aromática do poli(tereftalato de butileno) (PBT) no PBAT e nas blendas é representada por picos endotérmicos na faixa de 120 a 140 °C devido à fusão das suas estruturas cristalinas α e β (HERRERA et al., 2002; SANGRONIZ et al., 2018).

3.2.9 Propriedades Mecânicas das blendas

O módulo de Young, a tensão na ruptura e o alongamento na ruptura das amostras são mostrados na Tabela 15. As curvas originais estão apresentadas no Apêndice J. O Módulo de Young da blenda aumentou significativamente com a adição do IPST_PEG. Além disso, houve uma redução do alongamento na ruptura e da tensão na ruptura com a adição do IPST_PEG. O plastificante é usado para facilitar o processamento das proteínas, conferindo mobilidade as suas moléculas, já que são materiais considerados rígidos (BIER et al., 2014).

Durante o resfriamento da blenda pode ter ocorrido a redução da miscibilidade do sistema PBAT-IPS-PEG, pois foi verificado visualmente nas blendas que o PEG sofre exsudação, que é a perda de plastificante para a superfície (MADALENO e ZAWADZKI, 2018). A exsudação do plastificante mostra que, provavelmente, a rigidez da proteína prevaleceu, o que explica o aumento do módulo de Young da blenda.

Tabela 15 - Propriedades mecânicas: módulo de Young, tensão na ruptura e alongamento na ruptura das blendas de PBAT/IPST_PEG.

Amostra	Módulo de Young (MPa)*	Tensão na Ruptura (MPa)*	Alongamento na ruptura (%)*
PBAT	80 ± 3 a	15 ± 1 a	884 ± 101 a
90_10	75 ± 6 b	9 ± 4 b	564 ± 131 b
70_30	94 ± 10 c	7 ± 1 b	276 ± 26 c

* Considerando o Intervalo de Confiança (IC) igual a 95%, os valores médios com a mesma letra não variam significativamente.

3.2.10 Permeabilidade ao oxigênio e ao vapor da água das blendas

A taxa de permeabilidade ao oxigênio e o coeficiente de permeabilidade ao oxigênio obtidos para as blendas são apresentados na Tabela 16. A adição de 30% de IPST causou a redução de 20% no coeficiente de permeabilidade da blenda em relação ao PBAT puro. O IPST

possui grupos laterais polares, como radicais amino, carbonilas, carboxilas e hidroxilas, que reduzem o coeficiente de difusão, levam ao aumento da energia coesiva das moléculas do polímero e aumentam a barreira desses materiais a gases, como o oxigênio (SARANTOPOULOS e TEIXEIRA, 2017). Em filmes com IPS, a presença de ligações de hidrogênio tem uma grande contribuição para a redução da permeabilidade ao oxigênio (SCHMID et al., 2017b).

De acordo com Schmid et al. (2017b), o Na_2SO_3 adicionado em concentrações até 3% durante o processamento da proteína para quebrar as ligações S-S não influencia a permeabilidade ao oxigênio do IPST.

Tabela 16 - Taxa de permeabilidade ao oxigênio (TPO_2) e coeficiente de permeabilidade ao oxigênio (PO_2) das blendas a 23 °C/50% UR.

Amostra	$\text{TPO}_{2,1}$ (mL m^{-2} dia $^{-1}$)	$\text{TPO}_{2,2}$ (mL m^{-2} dia $^{-1}$)	$\text{PO}_{2,1}$ (mL mm m^{-2} dia $^{-1}$ atm)	$\text{PO}_{2,2}$ (mL mm m^{-2} dia $^{-1}$ atm)	$\text{PO}_{2\text{médio}}$ (mL mm m^{-2} dia $^{-1}$ atm)	Redução (%)
PBAT	227,8	221,2	71,5	71,4	$71,5 \pm 0,1$	-
90_10	190,2	230,6	69,6	69,9	$69,7 \pm 0,2$	3
70_30	183,0	173,4	56,2	58,1	$57,1 \pm 1,3$	20

Os resultados de permeabilidade ao vapor da água das blendas são apresentados na Tabela 17. A adição do IPST aumentou o PVA. Após a desnaturação do IPS a 90 °C, ocorre o desdobramento proteico e perda da sua conformação nativa, o que reduz a sua hidrofobicidade e diminui a sua barreira ao vapor da água (SCHMID et al., 2013b).

Tabela 17 - Taxa de permeabilidade ao vapor da água (TPVA) e coeficiente de permeabilidade ao vapor da água (PVA) das blendas a 38 °C/90% UR.

Amostra	TPVA_1 (g m^{-2} dia $^{-1}$)	TPVA_2 (g m^{-2} dia $^{-1}$)	PVA_1 (g $\mu\text{m} \text{m}^{-2}$ dia $^{-1}$ mmHg $^{-1}$)	PVA_2 (g $\mu\text{m} \text{m}^{-2}$ dia $^{-1}$ mmHg $^{-1}$)	PVA médio (g $\mu\text{m} \text{m}^{-2}$ dia $^{-1}$ mmHg $^{-1}$)
PBAT	109,00	103,26	765,29	888,92	$827,11 \pm 87,42$
90_10	117,06	106,73	821,88	918,79	$870,34 \pm 68,53$
70_30	202,94	197,42	1424,85	1699,51	$1562,18 \pm 194,21$

3.3 Considerações do Capítulo 3

Neste capítulo, foram estudadas as blendas de PBAT e IPST, plastificado com PEG. As principais conclusões deste capítulo foram:

- As blendas de PBAT/IPST_PEG apresentaram melhor compatibilidade entre as fases proteína e PBAT e redução do tamanho dos domínios de IPST em comparação com as blendas de PBAT/IPST_GLY;
- Houve maior contribuição da componente viscosa do PBAT e redução da contribuição da componente elástica na reologia do IPST_PEG a 160 °C. Na região de alto cisalhamento, $p < 3,5$, evidenciando que a quebra das gotas pode ter ocorrido pelo mecanismo das fibrilas;
- Para ambas as blendas com PEG, havia a presença de bandas do IPST e do PBAT nas regiões estudadas, o que representa um indício de miscibilidade parcial;
- A blenda 70_30 apresentou redução de 20% na permeabilidade ao oxigênio em relação ao PBAT puro. A adição do IPST à blenda aumentou a permeabilidade ao vapor da água e o módulo de Young.

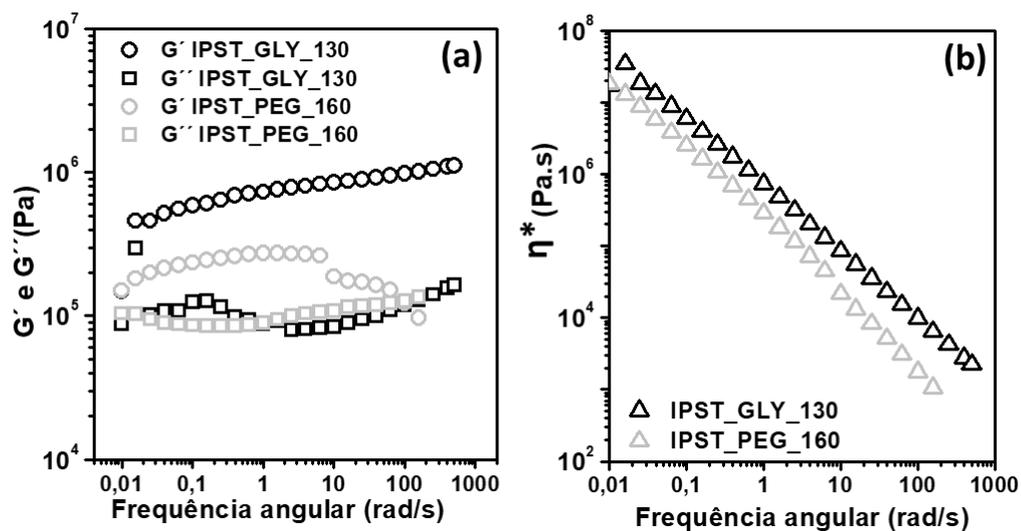
Os resultados obtidos para as blendas nos Capítulos 2 e 3 foram comparados e apresentados no Capítulo 4.

Capítulo 4 – Efeito do plastificante nas propriedades das blendas

Este capítulo tem como objetivo comparar resultados de reometria de placas paralelas das proteínas IPST_GLY_130 e IPST_PEG_160 e das matrizes PBAT 130 e PBAT 160 e resultados de reometria de placas paralelas, MEV, reometria de torque das blendas de PBAT/IPST_GLY e PBAT/IPST_PEG apresentados individualmente nos capítulos 2 e 3.

A Figura 47 apresenta os resultados de reometria de placas paralelas de IPST_GLY_130 e IPST_PEG_160.

Figura 47 - Módulo de armazenamento (G') (a), módulo de perda (G'') (b) e viscosidade complexa (η^*) (c) das proteínas termoplásticas IPST_GLY_130 e do IPST_PEG_160.

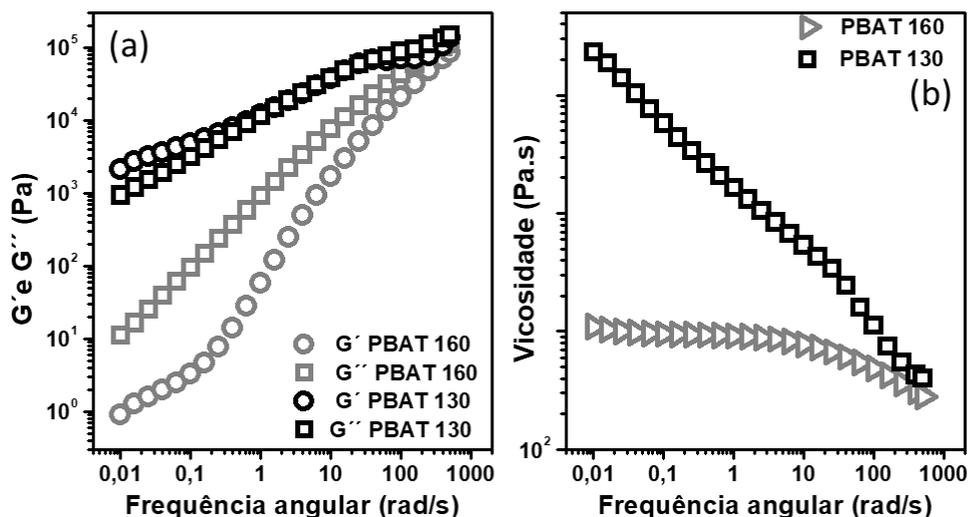


Comparando o G' e G'' de ambas as amostras, como pode ser visto na Figura 47.a, nota-se que as mudanças experimentais (aumento da temperatura, secagem por liofilização e mudança de plastificante) atuaram na redução dos valores de módulo de armazenamento (G') em toda frequência angular estudada para o IPST_PEG_160, reduzindo o comportamento elástico do material. O módulo de perda (G'') permaneceu praticamente o mesmo, comparando ambas as proteínas. Houve uma ligeira queda de η^* (Fig. 47.b) para o IPST_PEG_160 em relação ao IPST_GLY_130, mas ambos os materiais se comportam seguindo a lei de potência, com ausência de platô Newtoniano na zona terminal. O IPST_PEG_160 foi seco por liofilização e apresentou teor de umidade em torno de 5% (obtido por balança termogravimétrica, 200 °C) enquanto o IPST_GLY_130 tinha teor de umidade em torno de 20% (obtido por balança termogravimétrica, 200 °C). A redução de η^* com a diminuição do teor de umidade na proteína

foi reportada por Chen e Zhang (2009). A secagem reduz a presença de interações de hidrogênio da água, que formam de estrutura de rede proteica e gel nas proteínas (CHEN e ZHANG, 2009).

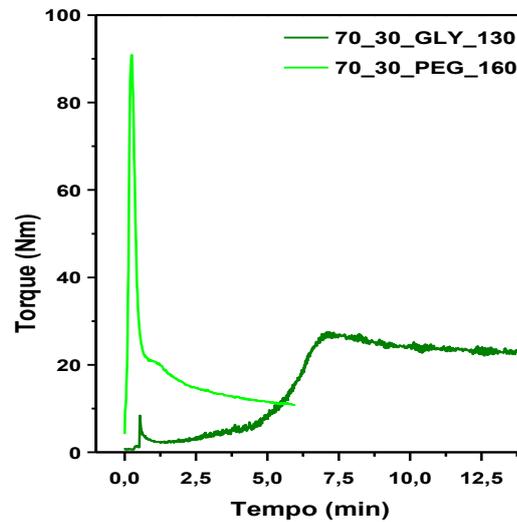
A Figura 48 mostra a comparação entre os resultados da reometria de placas paralelas do PBAT processado a 160 °C (PBAT 160) e do PBAT processado a 130 °C (PBAT 130). Como mostrado na Figura 48.a, o PBAT 160 apresentou comportamento pseudossólido menos intenso na zona terminal e condições reológicas mais favoráveis ao processamento (predominância de G') em comparação com o PBAT 130. A viscosidade (Fig 48.b) do PBAT 130 seguiu o comportamento de lei de potências enquanto o PBAT 160 apresentou platô newtoniano na zona terminal.

Figura 48 - Módulo de armazenamento (G') (a), módulo de perda (G'') (b) e viscosidade complexa (η^*) (c) do PBAT 160 (PBAT processado a 160 °C) e do PBAT 130 (PBAT processado a 130 °C).



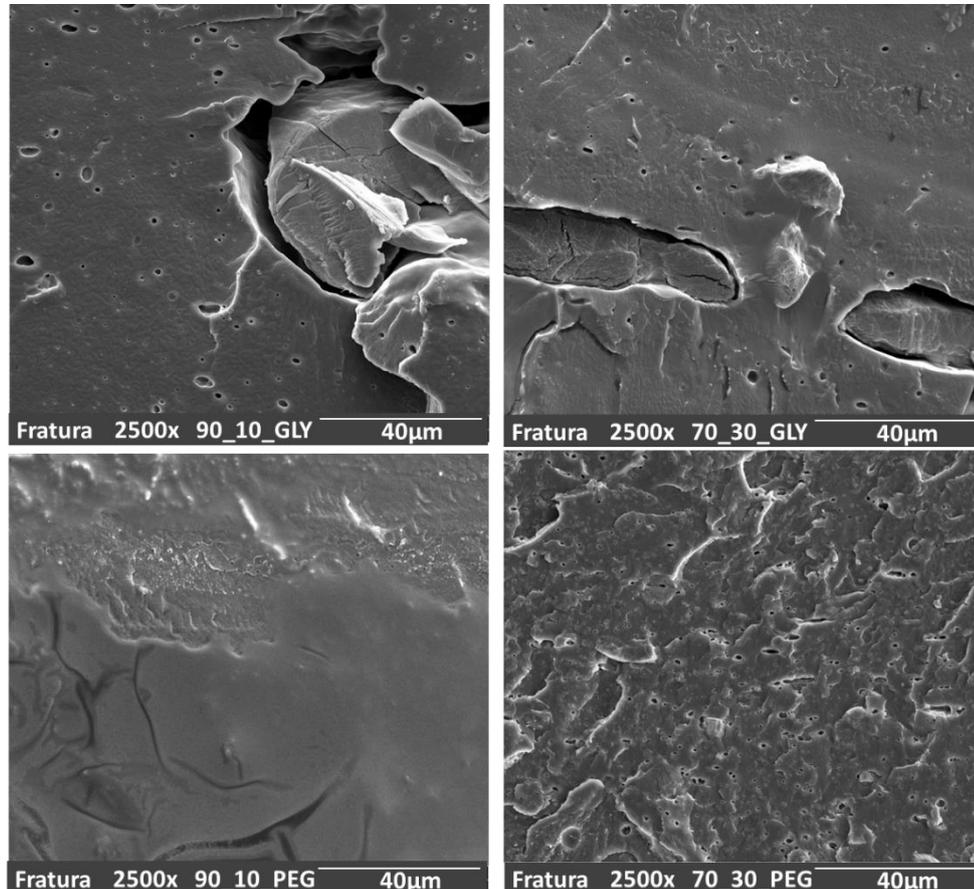
A Figura 49 apresenta as curvas de misturas das blendas de PBAT_IPST 70_30 para os plastificantes glicerol e PEG. A blenda 70_30_PEG foi processada em temperatura e rotação de rotor mais altos que a blenda 70_30_GLY e fundiu em menor tempo, com maior torque máximo e apresentou menor torque no estado estacionário, em comparação com a blenda com glicerol. O aumento da temperatura de processamento acelera a fusão do polímero devido à redução da viscosidade do fundido e diminuição do torque. O acréscimo da rotação do rotor provoca aumento no nível do cisalhamento e na energia fornecida aos polímeros, o que causa aceleração na fusão do material, assim como o efeito da temperatura (RODOLFO JR e LAURINI, 2018).

Figura 49 - Curvas de mistura obtidas por reometria de torque das blendas PBAT/IPST 70_30 com GLY e com PEG.



A Figura 50 apresenta uma comparação entre as morfologias das blendas 90_10 e 70_30 com a adição de dois plastificantes: glicerol e PEG.

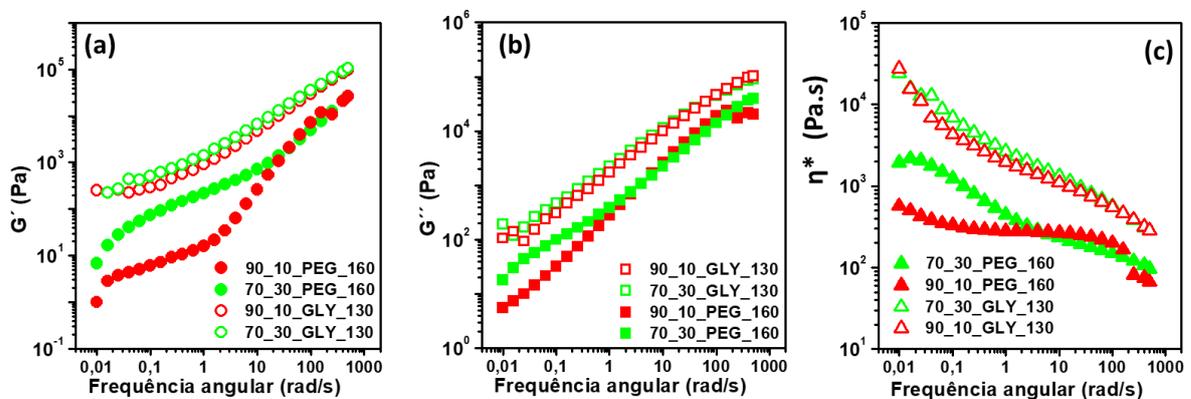
Figura 50 - Microscopias MEV das blendas de PBAT/IPST_GLY e PBAT IPST_PEG.



As blendas 90_10_GLY e 70_30_GLY apresentaram presença de domínios de tamanho superior a 40 μm , com baixa adesão na matriz e presença de poros. As blendas 90_10_PEG e 70_30_PEG mostraram uma morfologia mais homogênea que as blendas com glicerol, apesar das blendas 70_30_PEG apresentarem a presença de poros. O PEG pode ter contribuído para uma melhora na compatibilização do sistema IPS-PBAT em comparação com o glicerol, como mostrado pelo parâmetro de solubilidade na seção 3.2.1.

A Figura 51 apresenta a comparação entre o módulo de armazenamento (G'), módulo de perda (G'') e a viscosidade complexa (η^*) das blendas de PBAT/IPST_PEG e PBAT/IPST_GLY. O teor de proteína adicionada não influenciou os módulos e η^* das blendas de PBAT/IPST_GLY, que apresentaram um comportamento similar, com sobreposição entre as curvas. As blendas de PBAT/IPST_PEG apresentaram diferenças na zona terminal, em que a 70_30 apresentou maiores valores de módulos e η^* que a 90_10. Isso pode ter ocorrido devido à fase dispersa da blenda 70_30 se comportar como uma carga incorporada na matriz polimérica (ABRAHAM et al., 2017).

Figura 51 - Módulo de armazenamento (G') (a), módulo de perda (G'') (b) e viscosidade complexa (η^*) (c) das blendas de PBAT/IPST_GLY e PBAT/IPST_PEG.



As blendas com presença de glicerol apresentaram maiores valores de módulo e η^* em comparação com as blendas com adição de PEG. A Figura 51.a mostra que as blendas com PEG apresentaram comportamento pseudossólido menos intenso que as blendas com glicerol, o que indica que o PEG seria um plastificante melhor e as suas blendas seriam mais flexíveis em comparação com o glicerol (JAMARANI et al., 2017). Isso também pode ser explicado pela redução do comportamento pseudossólido do PBAT 160 em relação ao PBAT 130, como mostrado na Figura 48.a. A queda dos módulos para as blendas com PEG em relação às blendas com glicerol também pode ter sido causada pela remoção de umidade pela secagem por

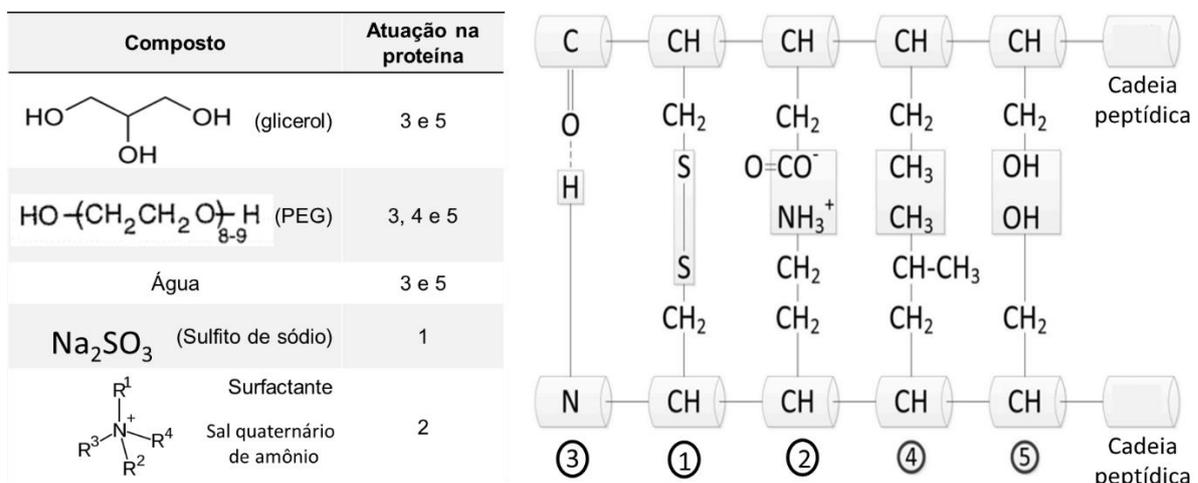
lioofilização, o que reduz a presença de gel e rede proteica na fase proteína (CHEN e ZHANG, 2009).

Outro aspecto a considerar é que a temperatura de teste, de 130 °C para as blendas com glicerol e 160 °C para as blendas com PEG, influencia a reologia das blendas, principalmente a η^* . Ocorreu redução da η^* para as blendas com PEG a 160 °C devido ao aumento dos movimentos intermoleculares e do volume livre entre as moléculas com o aumento da temperatura, que diminui o atrito entre as cadeias poliméricas em relação às blendas com glicerol (BRETAS e D'ÁVILA, 2005).

A Figura 52 mostra quais os grupos da estrutura da proteína que reagem com os plastificantes estudados neste trabalho e o sulfito de sódio. O PEG poderia plastificar a proteína mais efetivamente que o glicerol, por interagir com mais grupos presentes no IPS. De acordo com a sua estrutura química, o PEG pode atuar nas seguintes interações intermoleculares da proteína: ligações de hidrogênio (3), interações hidrofóbicas (4) e o dipolo-dipolo (5) enquanto o glicerol atuaria possivelmente apenas nas ligações de hidrogênio (3) e no dipolo-dipolo (5).

Uma proposta para dar continuidade ao trabalho seria a adição de um surfactante durante a preparação do IPST. O surfactante poderia atuar na estabilização das interações eletrostáticas (2) presentes na estrutura da proteína (Fig. 52). Estudos recentes mostraram que um surfactante da família dos sais quaternários de amônio como plastificante do IPS compatibilizou este com metacrilato e monômeros vinílicos e gerou um copolímero com uma rede de poliacrilato com elevada tenacidade e flexibilidade, em comparação com o complexo proteína-surfactante (CHAN et al., 2019).

Figura 52 - Interações de plastificantes, sulfito de sódio e surfactante na estrutura da proteína.



Capítulo 5 - Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

5.1 Conclusões

Com base em todas as etapas desenvolvidas neste trabalho foi possível concluir que a utilização de proteínas como componentes de blendas de polímeros biodegradáveis tem um grande potencial. Contudo, ainda existem alguns desafios a serem enfrentados.

O estudo da substituição parcial do poli(adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT) pelo isolado proteico de soro leite (IPS) mostrou a necessidade em se abordar algumas propriedades para a geração de uma morfologia adequada e que caracterizem a compatibilidade. Estes aspectos seriam relacionados às interações presentes na proteína em seu estado original, interações entre os componentes das blendas, propriedades reológicas e concentração dos componentes, dentre outros.

A etapa para tornar o isolado proteico do soro de leite termoplástico (IPST) ensinou que não basta o uso de um plastificante considerando somente a proteína, como o Glicerol (GLY) citado em vários trabalhos. Faz-se necessário um estudo do sistema como um todo. Um estudo prévio do parâmetro de interação de Flory Huggins mostrou-se uma ferramenta fundamental para a escolha de um plastificante mais adequado. O polietileno glicol (PEG) mostrou maior afinidade química com a proteína e com o PBAT em comparação com o glicerol.

A análise das propriedades reológicas ajudou a entender os sistemas em estudo. As blendas com adição de glicerol mostraram-se imiscíveis com morfologia com domínios de IPST muito definidos e interface sem adesão com a matriz. Esse desempenho é explicado pelo comportamento predominantemente elástico apresentado pelo IPST plastificado com glicerol.

A adição do PEG no IPST e a posterior etapa de secagem por liofilização reduziram a contribuição da componente elástica, embora esta ainda tenha prevalecido principalmente na zona terminal. Isso indica que ainda restaram interações fortes entre as cadeias da proteína, e que estas podem ser as interações eletrostáticas que o presente estudo não atuou de forma localizada, que podem ser abordadas em trabalhos futuros.

As condições de processamento, somando-se à mudança do plastificante e à moagem criogênica e secagem por liofilização da proteína foram outras variáveis fundamentais associadas aos aspectos entrópicos na formação da blenda e mostraram que, muito

provavelmente, o mecanismo de quebra da fase do IPST alterou de erosão para quebra de fibrilas. Isso resultou em blendas com indícios de miscibilidade parcial e/ou maior compatibilização. As blendas PBAT/IPST com PEG apresentaram morfologia homogênea, com redução do tamanho dos domínios e interface indefinida, indicando maior adesão na matriz.

A importância da concentração dos componentes foi observada em relação às propriedades desejadas. A blenda com 30% de IPST com PEG (70_30) mostrou redução de 20% na permeabilidade ao oxigênio em relação ao PBAT puro, o que confirma o potencial da presença da proteína para melhorar a propriedade de barreira ao O₂ do PBAT. A presença do IPST na blenda aumentou a permeabilidade ao vapor da água e o módulo de Young.

Assim, a grande contribuição deste trabalho foi aumentar o entendimento sobre os sistemas de mistura entre polímeros comerciais e a proteína do soro de leite. O estudo das interações entre os componentes foi fundamental para propor mudanças no processo, o que foi capaz de melhorar a compatibilidade entre ambos os polímeros. Isso mostra que é importante estudar o parâmetro de solubilidade dos componentes envolvidos antes de fazer a blenda.

5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

Para dar continuidade a este trabalho, são sugeridos os seguintes temas de estudo:

- A adição de um surfactante da família dos sais quaternários de amônio durante a desnaturação do IPS para auxiliar na estabilização das interações eletrostáticas presentes na estrutura da proteína;
- Estudo do processo de biodegradação da blenda de PBAT/IPST_PEG;
- Estudo da permeabilidade ao vapor da água na blenda PBAT/ IPST_PEG com adição da cera de abelha;
- Estudo de sistemas similares em diferentes concentrações e condições de processamento sendo previamente estimados considerando-se os parâmetros de interação entre os componentes;
- Estudo do efeito da variação da massa molar do PEG na preparação do IPST e da blenda;
- Estudo da Análise Dinâmico Mecânica (DMA) das blendas;
- Estudo do uso de plastificantes de fontes renováveis na preparação do IPST.

Capítulo 6 - Referências Bibliográficas

- ABRAHAM, J., T, S., GEORGE, S. C., THOMAS, S. Rheological Percolation in Thermoplastic Polymer Nanocomposites. *Rheology: Open Access*. v.1, p.1-15, 2017.
- AJJI, A. Interphase and Compatibilization by Addition of a Compatibilizer. In: UTRACKI, L. A. *Polymer Blends Handbook*. Kluwer Academic Publishers. 2002.
- AL-ITRY, R., LAMNAWAR, K., MAAZOUZ, A., Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy. *Polymer Degradation and Stability*. v. 97, p. 1898-1914, 2012.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. ASTM D1921 – 18. Standard Test Methods for Particle Size (Sieve Analysis) of Plastic Materials. 2018.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. ASTM E2550-17. Standard Test Method for Thermal Stability by Thermogravimetry. 2017.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. ASTM F1927–14. Standard Test Method for Determination of Oxygen Gas Transmission Rate, Permeability and Permeance at Controlled Relative Humidity Through Barrier Materials Using a Coulometric Detector. 2014.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. ASTM F1249 – 13. Standard Test Method for Water Vapor Transmission Rate Through Plastic Film and Sheeting Using a Modulated Infrared Sensor. 2013.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. ASTM D883 – 12. Standard Terminology Relating to Plastics. 2012.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. ASTM D882 – 12. Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. 2012.
- ANASTAS, P. T., WARNER, J.C. *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press: New York, 1998.
- ANASYS INSTRUMENTS. Resonance Enhanced AFM-IR and Tapping AFM-IR. 2016. Disponível em <https://www.anasysinstruments.com/technology/nanoir-technology/> Acessado em 01/04/2019.

ARI, G.A., AYDIN, I. Rheological and Fusion Behaviors of PVC Micro- and Nano-composites Evaluated From Torque Rheometer Data. *Journal of Vinyl & Additive Technology*. v.16, p. 223-228, 2010.

AURAS, R., LIM, L., T., SELKE, S., E., M., TSUJI, H., POLY(LACTIC ACID) - Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications. Ed. Wiley. 2010.

AZEVEDO, V. M.,¹ CARVALHO, R. A., BORGES, S. V., CLARO, P. I. C., HASEGAWA, F. K., YOSHIDA, M.I., MARCONCINI, J. M. Thermoplastic starch/whey protein isolate/rosemary essential oil nanocomposites obtained by extrusion process: Antioxidant polymers. *Journal of Applied Polymer Science*. v.47619, p. 1-12, 2019.

AZEVEDO, V. M., BORGES, S. V., MARCONCINI, J. M., YOSHIDA, M. I., NETO, A. R. S., PEREIRA, T. C., PEREIRA, C. F. G., Effect of replacement of corn starch by whey protein isolate in biodegradable film blends obtained by extrusion, *Carbohydrate Polymers*, v. 157, p. 971–980, 2017.

BARRETO, P.L.M., PIRES, A.T.N., SOLDI, V. Thermal degradation of edible films based on milk proteins and gelatin in inert atmosphere. *Polymer Degradation and Stability*. v.79, p.147–152, 2003.

BARTON, A.F.M. Solubility Parameters. *Chemical Reviews*. v. 75, p. 731-753, 1975.

BASF. ecoflex® F Blend C1200. Biodegradable polyester for compostable film. Product information. 2013a.

BASF. ecovio® F2332. Biodegradable polyester for compostable film with 18% of renewable resources. Product information. 2013b.

BIER, J.M., VERBEEK, C.J.R., LAY, M.C. Thermal Transitions and Structural Relaxations in Protein-Based Thermoplastics. *Macromolecular Materials and Engineering*. v.299, p. 524:539, 2014.

BISWAS, M. C., TIIMOB, B. J., ABDELA, W., JEELANI, S., RANGARI, V. K. Nano silica-carbon-silver ternary hybrid induced antimicrobial composite films for food packaging application. *Food Packaging and Shelf Life*. v.19, p.104–113, 2019.

BLANPAIN-AVET, P., HÉDOUX, A., GUINET, Y., PACCOU, L., PETIT, J., SIX, T., DELAPLACE, G. Analysis by Raman spectroscopy of the conformational structure of whey

proteins constituting fouling deposits during the processing in a heat exchanger. *Journal of Food Engineering*. v.110, p.86–94, 2012.

BRASKEM, 2019a. Disponível em <http://plasticoverde.braskem.com.br/site.aspx/PE-Verde-Produtos-e-Inovacao>. Acessado em 30/10/2019.

BRASKEM, 2019b. Disponível em <http://plasticoverde.braskem.com.br/site.aspx/EVA-Verde-I-m-green>. Acessado em 30/10/2019.

BRETAS, R.E.S., D'ÁVILA, M.A. *Reologia de polímeros fundidos*. EdUFSCar. 2005.

BRYANT, C. M., MCCLEMENTS, D. J., Molecular basis of protein functionality with special consideration of cold-set gels derived from heat-denatured whey. *Trends in Food Science & Technology*, v.9, p. 143-151, 1998.

CAI, Y., LV, D.J., FENG, J., LIU, Y., WANG, Z., ZHAO, M., SHI, R. Discrimination of Poly(butylenes adipate-coterephthalate) and Poly(ethylene terephthalate) with Fourier Transform Infrared Microscope and Raman Spectroscope. *Spectroscopy Letters*. v.45, p.280–284, 2012.

CALVA-ESTRADA, S.J., JIMÉNEZ-FERNÁNDEZ, M., LUGO-CERVANTES, E. Protein-Based Films: Advances in the Development of Biomaterials Applicable to Food Packaging. *Food Engineering Reviews*, v.11, p 78–92, 2019.

CANEVAROLO, S.V. *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. São Paulo: Editora Artliber. 2004.

CINELLI, P., SCHMID, M., BUGNICOURT, E., WILDNER, J., BAZZICHI, A., ANGUILLES, I., LAZZERI, A. Whey protein layer applied on biodegradable packaging film to improve barrier properties while maintaining biodegradability. *Polymer Degradation and Stability*. v.108, p.151-157, 2014.

CHAN, W. Y., KING, E. J., OLSEN, B. D. Hydrophobic and Bulk Polymerizable Protein-Based Elastomers Compatibilized with Surfactants. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. v.7, p.9103–9111, 2019.

CHEN, H., SUNDARARAJ, U., NANDAKUMAR, K. Modeling of Polymer Melting, Drop Deformation, and Breakup Under Shear Flow. *Polymer Engineering and Science*. v. 44, p. 1258-1266, 2004.

CHEN, F., ZHANG, J. In-situ poly(butylene adipate-co-terephthalate)/soy protein concentrate composites: Effects of compatibilization and composition on properties. *Polymer*. v.51, p.1812-1819, 2010.

CHEN, F., ZHANG, J. A new approach for morphology control of poly(butylene adipate-coterephthalate) and soy protein blends. *Polymer*. v.50, p.3770-3777, 2009.

CHIVRAC, F., KADLECOVÁ, Z., POLLET, E., AVÉROUS, L. Aromatic Copolyester-based Nano-biocomposites: Elaboration, Structural Characterization and Properties. *Journal of Polymers and Environment*. v.14, p.393–401, 2006.

COMYN, J. *Polymer Permeability*. Londres: Chapman & Hall, 1985.

COLEMAN, M.M., SERMAN, C.J., BHAGWAGAR, D.E., PAINTER, P. C. A practical guide to polymer miscibility. *Polymer*, v. 31, p.1187-1203,1990.

EVERAERT, V., AERTS, L., GROENINCKX, G. Phase morphology development in immiscible PP/(PS/PPE) blends influence of the melt-viscosity ratio and blend composition. *Polymer*. v.40, p.6627:6644, 1999.

FABIAN, H., MANTELE, W. *Infrared Spectroscopy of Proteins. Biochemical Applications*. John Wiley & Sons, Ltd. 2002.

FAVIS, B.D., CHALIFOUX, J.P. The Effect of Viscosity Ratio on the Morphology of Polypropylene/Polycarbonate Blends During Processing. *Polymer Engineering and Science*, v. 27, p.1591-1600, 1987.

GROENINCKX, G., VANNESTE, M., EVERAERT, V. Crystallization, Morphological Structure, and Melting of Polymer Blends. In: UTRACKI, L. A. *Polymer Blends Handbook*. Kluwer Academic Publishers. 2002.

GUO, G., ZHANG, C., DU, Z., ZOU, W., TIAN, H., XIANG, A., LI, H. Structure and property of biodegradable soy protein isolate/PBAT blends. *Industrial Crops and Products*. v. 74, p. 731–736, 2015.

HERNANDEZ-IZQUIERDO, V. M., KROCHTA, J. M., Thermal Transitions and Heat-sealing of Glycerol-plasticized Whey Protein Films, *Packaging Technology and Science*, v. 22, p. 255–260, 2009.

HERNANDEZ-IZQUIERDO, V.M., REID, D.S., MCHUGH, T.H., BERRIOS, J. DE J., KROCHTA, J.M. Thermal Transitions and Extrusion of Glycerol-Plasticized Whey Protein Mixtures. *Food Engineering and Physical Properties*. v.73, p. 169-175, 2008.

HERRERA, R., FRANCO, L., RODRIGUEZ-GALAN, A., PUIGGALI, J. Characterization and Degradation Behavior of Poly(butylene adipate-co-terephthalate)s. *Journal of Polymer Science Part A*. v.40, p. 4141-4157, 2002.

HUANG, H.-X. Macro, Micro and Nanostructured Morphologies of Multiphase Polymer Systems. In: BOUDENNE, A., IBOS, L., CANDAU, Y., THOMAS, S. *Handbook of Multiphase Polymer Systems*. John Wiley & Sons, Ltd. 2011.

JAMARANI, R., ERYTHROPEL, H.C., BURKAT, D., NICELL, J. A., LEASK, R. L., MARIC, M. Rheology of Green Plasticizer/Poly(vinyl chloride) Blends via Time–Temperature Superposition. *Processes*. v.5, p. 1-13, 2017.

KAMPER, S.L., FENNEMA O. Water Vapor Permeability of Edible Bilayer Films. *Journal of Food Science*. v.49, p.1478-1481, 1984.

KIJCHAVENGKUL, T., AURAS, R., RUBINO, M., ALVARADO, E., MONTERO, J.R.C., ROSALES, J.M. Atmospheric and soil degradation of aliphatic-aromatic polyester films. *Polymer Degradation and Stability*. v.95, p.99-107, 2010a.

KIJCHAVENGKUL, T., AURAS, R., RUBINO, M., SELKE, S., NGOUAJIO, M., FERNANDEZ, R. T. Biodegradation and hydrolysis rate of aliphatic aromatic polyester. *Polymer Degradation and Stability*. v.95, p. 2641-2647, 2010b.

KREVELEN, D.W.V., NIJENHUIS, K.T. *Properties of polymers their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions*. Elsevier. 2009.

KUCHNIER, C.,N. Estudo do efeito de aditivo extensor de cadeia multifuncional em blendas de PLA/PBAT. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas. 2014. Dissertação (Mestrado).

LEYVA, M.E., BARRA, G.M.O., SOARES, B. G. Conductive polyaniline–SBS blends prepared in solution. *Synthetic Metals*. v. 123, p.443-449, 2001.

LI, G., FAVIS, B.D. Morphology Development and Interfacial Interactions in Polycaprolactone/Thermoplastic-Starch Blends. *Macromolecular Chemistry and Physics*. v.211, p.321–333, 2010.

LI, H., HU, G.-H. The Early Stage of the Morphology Development of Immiscible Polymer Blends during Melt Blending: Compatibilized vs. Uncompatibilized Blends. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. v. 39, p.601–610, 2001.

LI, G., SHANKAR, S., RHIM, J.-W., OH, B.-Y. Effects of Preparation Method on Properties of Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Films. *Food Science and Biotechnology*. v.24, p.1679:1685, 2015.

LI, Y., JIANG, Y., LIU, F., REN, F., ZHAO, G., XIAOJING, L. Fabrication and characterization of TiO₂/whey protein isolate nanocomposite film. *Food Hydrocolloids*. v.25, p.1098-1104, 2011.

LIM, J. H., KIM, J. A., KO, J. A., PARK, H. J., Preparation and Characterization of Composites Based on Polylactic Acid and Beeswax with Improved Water Vapor Barrier Properties, *Journal of Food Science*, v. 80, p. 2471- 2477, 2015.

LIN, B., SUNDARARAJ, U., MIGHRI, F., HUNEAULT, M. A. Erosion and Breakup of Polymer Drops Under Simple Shear in High Viscosity Ratio Systems. *Polymer Engineering and Science*. v. 43, p. 891-904, 2003.

LIN-VIEN, D., et al. The handbook of infrared and Raman characteristic frequencies of organic molecules. Academic Press. Boston. 1991.

LIU, R., ZHAO, S.-M., XIE, B.-J., XIONG, S.-B. Contribution of protein conformation and intermolecular bonds to fish and pork gelation properties. *Food Hydrocolloids*. v.25, p.898-906, 2011.

MA, P.-C., SIDDIQUI, N.A., MAROM G., KIM, J.-K. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. *Composites: Part A*, v.41, p. 1345-1367, 2010.

MACOSKO, C. W., GUEGAN, P., KHANDPUR, A. K., NAKAYAMA, A., MARECHAL, P., INOUE, T. Compatibilizers for Melt Blending: Premade Block Copolymers. *Macromolecules*. v.29, p.5590-5598, 1996.

- MACOSKO, C. W. Morphology development and control in immiscible polymer blends. *Macromolecular Symposia*. v.149, p.171-184, 2000.
- MADALENO, E., ZAWADZKI, S.F. Plastificantes. In: RODOLFO JR, A., TSUKAMOTO, C.T. *Tecnologia do PVC*. Instituto Brasileiro do PVC. 3ª edição. 2018.
- MARTENS, K. Polymer-Polymer Miscibility. Disponível em <https://slideplayer.com/slide/4128432/>. Acessado em 12/11/2019.
- MCHUGH, T.H., AVENA-BUSTILLOS, F.L., KROCHTA, J.M. Hydrophilic Edible Films: Modified Procedure for Water Vapor Permeability and Explanation of Thickness Effects. *Journal of Food Science*. v.58, p.899:903, 1993.
- MCHUGH, T. H., AUJARD, J.-F., KROCHTA, J. M. Plasticized Whey Protein Edible Films: Water Vapor Permeability Properties, *Journal of Food Science*, v. 59, p. 416-419, 1994.
- MEI, L.H.I. *Bioplásticos: Biodegradáveis & Biobased – definições, fontes e aplicações*. Editora da UNICAMP. Campinas. 2016.
- MOCON. OX-TRAN Model 2/21. 2002.
- MOLMERET, Y., CHABERT, F., KISSI, N. E., IOJOIU, C., MERCIER, R., SANCHEZ, J.-Y. Towards Extrusion of Ionomers to Process Fuel Cell Membranes. *Polymers*. v.3, p.1126-1150, 2011.
- MONDAL, D., BHOWMICK, B., MOLLICK, MD., MASUD, R., MAITY, D., SAHA, N. R., RANGARAJAN, V., RANA, D., SEN, R., CHATTOPADHYAY, D. Antimicrobial Activity and Biodegradation Behavior of Poly(butylene adipate-co-terephthalate)/Clay Nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*. v.131, p.1:9, 2014.
- MOUSTAFA, H., GUIZANI, C., DUFRESNE, A. Sustainable biodegradable coffee grounds filler and its effect on the hydrophobicity, mechanical and thermal properties of biodegradable PBAT composites. *Journal of Applied Polymer Science*. v. 44498, p.1-11, 2017.
- MÜLLER, R.-J. Aliphatic-Aromatic Polyesters. In: BASTIOLI, C. *Handbook of Biodegradable Polymers*. Rapra Technology Limited. 2005.
- MUTHURAJ, R., MISRA, M., MOHANTY, A.K. Biodegradable compatibilized polymer blends for packaging applications: A literature review. *Journal of Applied Polymer Science*. v. 45726, p. 1-35, 2018.

- NAKAYAMA, D., WU, F., MOHANTY, A. K., HIRAI, S., MISRA, M. Biodegradable Composites Developed from PBAT/PLA Binary Blends and Silk Powder: Compatibilization and Performance Evaluation. *ACS Omega*, v.3, p.12412–12421, 2018.
- NELSON, D. L., COX, M., Lehninger – Princípios de Bioquímica. 3ed. São Paulo: Sarvier, 2002.
- NGARIZE, S., ADAMS, A., HOWELL, N. K. Studies on egg albumen and whey protein interactions by FT-Raman spectroscopy and rheology. *Food Hydrocolloids*. v.18, p.49-59, 2004.
- NIJDAM, J., IBACH, A., EICHHORN, K., KIND, M. An X-ray diffraction analysis of crystallized whey and whey-permeate powders. *Carbohydrate Research* v.342, p.2354–2364, 2007.
- NOBREGA, M.M., OLIVATO, J.B., MÜLLER, C.M.O., YAMASHITA, F. Biodegradable Starch-Based Films Containing Saturated Fatty Acids: Thermal, Infrared And Raman Spectroscopic Characterization. *Polímeros*. v. 22, p. 475-480, 2012.
- OEVER, M., MOLENVELD, K., ZEE, M., BOS, H. Bio-based and biodegradable plastics – Facts and Figures. Focus on food packaging in the Netherlands. Wageningen Food & Biobased Research. Research number 1722. 2017.
- ORMANJI, W. Lubrificantes. In: RODOLFO JR, A., TSUKAMOTO, C.T. Tecnologia do PVC. Instituto Brasileiro do PVC. 3ª edição. 2018.
- PALSIKOWSKI, P. A., KUCHNIER, C.N., PINHEIRO, I. F., MORALES, A. R. Biodegradation in Soil of PLA/PBAT Blends Compatibilized with Chain Extender. *Journal of Polymers and the Environment*. v.26, p.330–341, 2018.
- PASSADOR, F.R., PESSAN, L.A., RODOLFO JR., A. Estado de Mistura e Dispersão da Fase Borrachosa em Blendas PVC/NBR. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. v. 16, p. 174-181, 2006.
- PERVAIZ, M., OAKLEY, P., SAIN, M. Development of Novel Wax-enabled Thermoplastic Starch Blends and Their Morphological, Thermal and Environmental Properties *International Journal of Composite Materials*. v.4, p.204-212, 2014.
- PINHEIRO, I.F. Preparação e caracterização de biocompósitos híbridos baseados em nanocristais de celulose de fibras de munguba. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2016. Tese (Doutorado).

PLOCHOCKI, A. P., DAGLI, S.S., ANDREWS, R. D. The Interface in Binary Mixtures of Polymers Containing a Corresponding Block Copolymer: Effects of Industrial Mixing Processes and of Coalescence. *Polymer Engineering and Science* v. 30, p. 741-752, 1990.

RAMOS, Ó.L., REINAS, I., SILVA, S.I., FERNANDES, J.C., CERQUEIRA, M.A., PEREIRA, R.N., VICENTE, A.A., POÇAS, M.F., PINTADO, M.E., MALCATA, F.X. Effect of whey protein purity and glycerol content upon physical properties of edible films manufactured therefrom. *Food Hydrocolloids*. v.30, p.110-122, 2013.

RODOLFO JR, A., LAURINI, R.V. Gelificação e fusão de resinas e compostos de PVC. In: RODOLFO JR, A., TSUKAMOTO, C.T. *Tecnologia do PVC*. Instituto Brasileiro do PVC. 3ª edição. 2018.

SANGRONIZ, A., GONZALEZ, A., MARTIN, L., IRUSTA, L., IRIARTE, M., ETXEBERRIA, A. Miscibility and degradation of polymer blends based on biodegradable poly(butylene adipate-co-terephthalate). *Polymer Degradation and Stability*. v.151, p.25–35, 2018.

SARANTOPOULOS, C.I.G.L., TEIXEIRA F.G., *Embalagens Plásticas Flexíveis – Principais polímeros e avaliação de propriedades*. Campinas: ITAL/CETEA, 2ª edição, 2017.

SCHMID, M., PRÖLS, S., KAINZ, D. M., HAMMANN, F., GRUPA, U. Effect of thermally induced denaturation on molecular interaction-response relationships of whey protein isolate based films and coatings, *Progress in Organic Coatings*, v. 104, p. 161–172, 2017a.

SCHMID, M., PRINZ, T.K., STÄBLER, A., SÄNGERLAUB, S. Effect of Sodium Sulfite, Sodium Dodecyl Sulfate, and Urea on the Molecular Interactions and Properties of Whey Protein Isolate-Based Films. *Frontiers in Chemistry*. v.4, p.1-15, 2017b.

SCHMID, M., HERBST, C., MÜLLER, K., STÄBLER, A., SCHLEMMER, D., COLTELLI, M.-B., LAZZERI, A. Effect of Potato Pulp Filler on the Mechanical Properties and Water Vapor Transmission Rate of Thermoplastic WPI/PBS Blends, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, v. 55, p. 510–517, 2016.

SCHMID, M., MULLER, K., SÄNGERLAUB, S., STÄBLER, A., STARCK, V., ECKER, F., NOLLER, K. Mechanical and Barrier Properties of Thermoplastic Whey Protein Isolate/Ethylene Vinyl Acetate Blends, *Journal of Applied Polymer Science*, v.41172, p. 1-9, 2014.

SCHMID, M., HAMMANN, F., WINKLER, H. Technofunctional Properties of Films Made From Ethylene Vinyl Acetate/Whey Protein Isolate Compounds. *Packaging Technology and Science*. v.27, p. 521–533, 2013a.

SCHMID, M., NOLLER, K., WILD, F., BUGNICOURT, E. Whey protein coated films. WO 2013/014493 Al. jan 2013b.

SCHMID, M., DALLMANN, K., BUGNICOURT, E., CORDONI, D., WILD, F., LAZZERI, A., NOLLER, K. Properties of Whey-Protein-Coated Films and Laminates as Novel Recyclable Food Packaging Materials with Excellent Barrier Properties, *International Journal of Polymer Science*, p. 1-7, 2012.

SHI, Z. H., UTRACKI, L. A. Development of Polymer Blend Morphology During Compounding in a Twin-Screw Extruder. Part II: Theoretical Derivations. *Polymer Engineering and Science*. v.32, p. 1834-1845,1992.

SIGNORI, F., COLTELLI, M.,B., BRONCO, S., Thermal degradation of poly(lactic acid) (PLA) and poly(butyleneadipate-co-terephthalate) (PBAT) and their blends upon melt processing. *Polymer Degradation and Stability*. v.94. p. 74–82. 2009.

SMITH, M. J., VERBEEK, C. J. R. Manipulating morphology in thermoplastic protein/polyester blends for improved impact strength, *Advances in Polymer Technology* v.37, p. 2354–2366, 2018.

SMITH, J., ZHANG, W., SOUGRAT, R., ZHAO, K., LI, R., CHA, D., AMASSIAN, A., HEENEY, M., MCCULLOCH, I., ANTHOPOULOS, T. D. Solution-Processed Small Molecule-Polymer Blend OrganicThin-Film Transistors with Hole Mobility Greater than 5 cm^2/Vs . *Advanced Materials*. v.24, p.2441–2446, 2012.

SOUZA, P. M. S., MORALES, A. R., SANCHEZ, E. M. S., MEI, L. H. I. Study of PBAT Photostabilization with Ultraviolet Absorber in Combination with Hindered Amine Light Stabilizer and Vitamin E, Aiming Mulching Film Application. *Journal of Polymers and the Environment*. v.26, p.3422–3436, 2018.

SUNDARARAJ, U., MACOSKO, C. W. Drop Breakup and Coalescence in Polymer Blends: The Effects of Concentration and Compatibilization. *Macromolecules*. v.28, p.2647—2657,1995.

THOMAS, S., HARRATS, C., GROENINCKX, G. Micro- and Nanostructured Polymer Blends: State of the Art, Challenges, and Future Prospects. In: HARRATS, C., THOMAS, S., GROENINCKX, G. Micro- and Nanostructured Multiphase Polymer Blend Systems: Phase Morphology and Interfaces. Taylor & Francis Group. 2006.

UTRACKI, L. A. Polymer Blends Handbook. Kluwer Academic Publishers. 2002.

UTRACKI, L. A. Polymer alloys and blends: thermodynamics and rheology. Hanser Publishers. 1989.

UTRACKI, L. A., SHI, Z. H. Development of Polymer Blend Morphology During Compounding in a Twin-Screw Extruder. Part I: Droplet Dispersion and Coalescence - A Review. Polymer Engineering and Science. v.32, p. 1824-1833,1992.

VENKATESAN, R., RAJESWARI, N. TiO₂ nanoparticles/poly(butylene adipate-co-terephthalate) bionanocomposite films for packaging applications. Polymer Advanced Technologies. v.28, p. 1699-1706, 2017a.

VENKATESAN, R., RAJESWARI, N. ZnO/PBAT nanocomposite films: Investigation on the mechanical and biological activity for food packaging. Polymer Advanced Technologies. v.28, p. 20–27, 2017b.

VERBEEK, C.J.R., VAN DEN BERG, L.E. Extrusion Processing and Properties of Protein-Based Thermoplastics. Macromolecular Materials and Engineering. v.295, p.10-21, 2010.

VIEIRA, M. G. A., SILVA, M. A., SANTOS, L. O., BEPPU, M. M. Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. European Polymer Journal. v.47, p.254-263, 2011.

VISSCHERS, R.W., JONGH, H.H.J. Disulphide bond formation in food protein aggregation and gelation. Biotechnology Advances. v.23, p.75–80, 2005.

WANG, Q., HE, L., LABUZA, T.P., ISMAIL, B. Structural characterization of partially glycosylated whey protein as influenced by pH and heat using surface-enhanced Raman spectroscopy. Food Chemistry. v.139, p.313–319, 2013.

WIHODO, M., MORARU, C. I. Physical and chemical methods used to enhance the structure and mechanical properties of protein films: A review. Journal of Food Engineering, v.114, p. 292–302, 2013.

WITT, U., EINIG, T., YAMAMOTO, M., KLEEBERG, I., DECKWER, W.-D., MÜLLER, R.-J. Biodegradation of aliphatic–aromatic copolyesters: evaluation of the final biodegradability and ecotoxicological impact of degradation intermediates. *Chemosphere*. v.44, p. 289-299, 2001.

ZHAO, P., LIU, W., WU, Q., REN, J. Preparation, Mechanical, and Thermal Properties of Biodegradable Polyesters/Poly(Lactic Acid) Blends. *Journal of Nanomaterials*. 2010.

ZHANG, W., XIAO, H., QIAN, L. Beeswax–chitosan emulsion coated paper with enhanced water vapor barrier efficiency. *Applied Surface Science*. v. 300, p. 80–85, 2014.

Apêndice A – Histórico de preparação do IPST

Para obter o procedimento experimental de preparação do IPST realizado neste trabalho, duas metodologias foram estudadas previamente, como está apresentado na Tabela A.1. O primeiro método foi preparar o IPST em reômetro de torque a 130 °C por 5 minutos e foi chamado de IPST reômetro. Os teores de 41% de sólidos e 59% de líquidos foram escolhidos por apresentar melhores propriedades mecânicas de acordo com Hernandez-Izquierdo et al. (2008). O material produzido apresentou coloração amarelada na forma de grânulos, como mostrado pela Figura A.1, com a presença de alguns grumos, com elevada resistência ao cisalhamento. A blenda PBAT/IPST reômetro apresentou formação de algumas regiões heterogêneas, com a presença desses grumos mesmo após o processamento, como mostrado pela Figura A.2.

Tabela A.1 – Histórico das metodologias de preparação do IPST estudadas.

Condições de preparação	IPST reômetro	IPST reômetro com Na ₂ SO ₃	IPST usado neste trabalho
Teor de reagentes (em massa)	41% de WPI nativo; 41,3% de Glicerol; 17,7% de água destilada	41% de WPI nativo; 41,3% de Glicerol; 17,7% de água deionizada	34,9% de WPI nativo; 35,1% de Glicerol; 30% de água deionizada
Referência da metodologia	HERNANDEZ-IZQUIERDO et al. (2008)	HERNANDEZ-IZQUIERDO et al. (2008) e SCHMID et al. (2014)	Teores: desenvolvido neste trabalho e condições de desnaturação: McHUGH et al. (1994)
Metodologia	Processamento em reômetro de torque a 130 °C por 5 minutos	Processamento em reômetro de torque a 130 °C por 5 minutos	Aquecimento a 90 °C por 30 minutos
Adição de sulfito de sódio	Não	Sim (2% em massa de WPI)	Sim (2% em massa de WPI)

Figura A.1 – Aspecto e coloração dos IPST estudados.



A preparação do IPST reômetro com Na_2SO_3 foi a segunda metodologia estudada. Nessa amostra, o sulfito de sódio foi adicionado ao IPS junto com os plastificantes no reômetro a 130 °C por 5 min por ser um agente redutor que previne a formação de ligações dissulfídicas excedentes e aumenta a mobilidade da proteína durante o processamento (SCHMID et al., 2014). O IPST reômetro com Na_2SO_3 apresentou coloração mais clara e menos grumos que o IPST reômetro, mas ainda teve presença destes e algumas partes com coloração mais alaranjada diferente do restante da amostra, como pode ser visto na Figura A.1. Isso ocorreu principalmente nas partes da amostra que ficaram em contato com a parede da câmara do reômetro e com os rotores e pode ter sido causado pela degradação térmica da proteína, já que é muito sensível a temperatura (VERBEEK e VAN DER BERG, 2010).

Figura A.2 – Morfologia das blendas de PBAT/IPST.



O IPST usado neste trabalho teve adição de um teor maior de água (30% em massa), durante a desnaturação, em relação às proteínas termoplásticas estudadas anteriormente (17,7% em massa) para minimizar a degradação da proteína, já que a água é o melhor plastificante para esse tipo de polímero (VIEIRA et al., 2011). A desnaturação foi realizada a 90 °C por 30 min em estufa para evitar a degradação térmica da proteína causada pelo reômetro. Além disso, o sulfito de sódio foi adicionado para promover a quebra das ligações dissulfídicas formadas durante a desnaturação e facilitar o posterior processamento da proteína (SCHMID et al., 2017b). O IPST usado neste trabalho não apresentou grumos, teve coloração bege levemente amarelada, como pode ser visto na Figura A.1 e gerou a blenda PBAT/IPST usado neste trabalho, que foi mais homogênea que a blenda PBAT/IPST reômetro, de acordo com a Figura A.2.

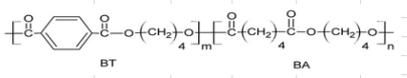
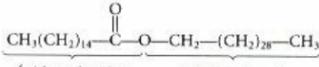
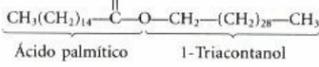
Apêndice B - Planilha de cálculo do parâmetro de solubilidade e do parâmetro de Flory Huggins

Parâmetro de solubilidade IPS

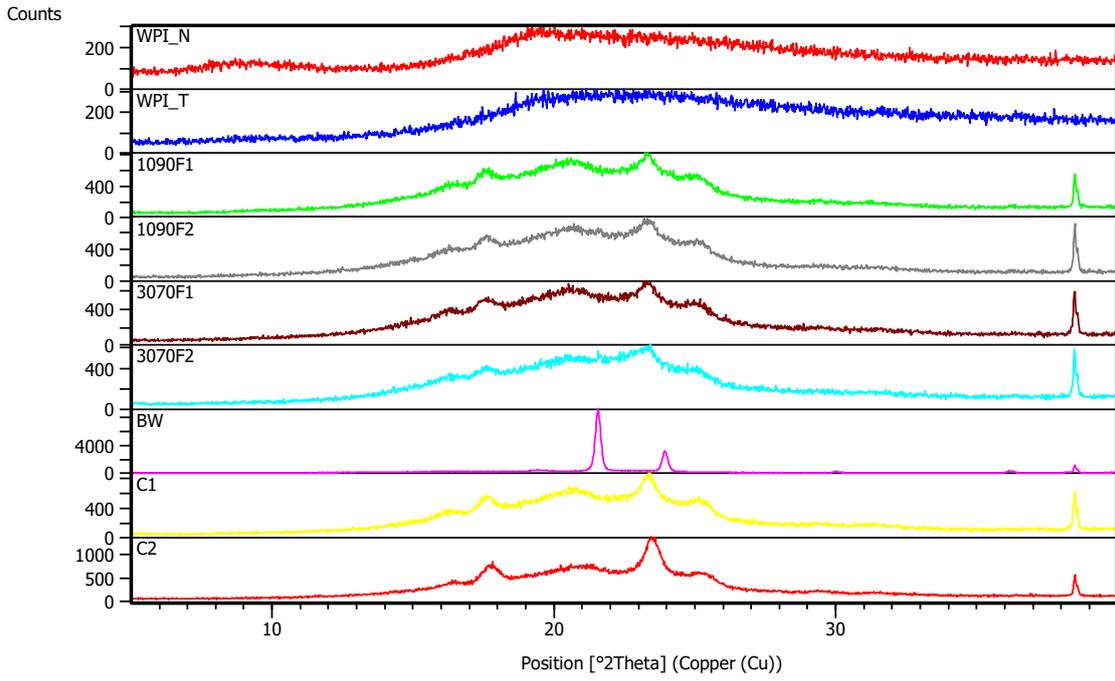
Aminoácido	teor mássico (%)	NH2	NH	N	N=C	COOH	OH	CH2	CH	CH3	-S-	Fenil	Fenil(o,m,p)	Anel
Alanina	4,9	1	0	0	0	1	0	0	1	1	0	0	0	0
Arginina	2	2	1	0	1	1	0	3	1	0	0	0	0	0
Ácido aspártico	10,2	1	0	0	0	2	0	1	1	0	0	0	0	0
Cisteína	2,3	1	0	0	0	1	0	1	1	0	1	0	0	0
Ácido glutâmico	16,2	1	0	0	0	2	0	2	1	0	0	0	0	0
Glicina	1,5	1	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0
Histidina	1,5	1	1	1	0	1	0	1	1	0	0	0	0	1
Isoleucina	6,4	1	0	0	0	1	0	1	2	2	0	0	0	0
Leucina	9,7	1	0	0	0	1	0	1	2	2	0	0	0	0
Lisina	9,3	2	0	0	0	1	0	4	1	0	0	0	0	0
Metionina	2,1	1	0	0	0	1	0	2	1	1	1	0	0	0
Fenilalanina	2,9	1	0	0	0	1	0	1	1	0	0	1	0	0
Prolina	5,6	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1
Serina	4,3	1	0	0	0	1	1	1	1	0	0	0	0	0
Treonina	6,6	1	0	0	0	1	1	0	2	1	0	0	0	0
Triptofano	1,9	1	1	0	0	1	0	1	1	0	0	0	1	1
Tirosina	2,7	1	0	0	0	1	1	1	1	0	0	0	1	0
Valina	5,2	1	0	0	0	1	0	0	2	2	0	0	0	0

Aminoácido	Fdi	Fpi	Ehi	V	δd (MPa) ^{0,5}	δp (MPa) ^{0,5}	δh (MPa) ^{0,5}	δt (MPa) ^{0,5}	
Alanina		1310	176400	18400	80,2	16,33416459	5,236907731	15,14682917	22,88354364
Arginina		2160	860500	34900	141,8	15,23272214	6,541829283	15,68825349	22,82438722
Ácido aspártico		1690	705600	28400	91,3	18,51040526	9,200438116	17,63696208	27,17251545
Cisteína		1600	176400	18400	74,8	21,39037433	5,614973262	15,68404619	27,11208851
Ácido glutâmico		1960	705600	28400	107,4	18,24953445	7,82122905	16,26136617	25,66416103
Glicina		1080	176400	18400	63,8	16,92789969	6,5830721	16,98238069	24,86547566
Histidina		1530	860500	26500	69,9	21,88841202	13,27083537	19,47082481	32,16101165
Isoleucina		2080	176400	18400	128,8	16,14906832	3,260869565	11,95228609	20,35393871
Leucina		2080	176400	18400	128,8	16,14906832	3,260869565	11,95228609	20,35393871
Lisina		2250	176400	26800	130,3	17,26784344	3,223330775	14,34152021	22,67702538
Metionina		2290	176400	18400	124,4	18,40836013	3,376205788	12,1618242	22,31986685
Fenilalanina		2590	188500	18400	134,2	19,29955291	3,235215104	11,70934639	22,80456428
Prolina		880	220500	13100	49	17,95918367	9,583148475	16,35074735	26,10969076
Serina		1370	426400	38400	72,8	18,81868132	8,969685559	22,96677007	31,01726218
Treonina		1600	426400	38400	89,2	17,93721973	7,320550546	20,74833183	28,38710245
Triptofano		2780	232600	21500	131,3	21,17288652	3,673162392	12,7963723	25,01060554
Tirosina		2640	438500	38400	125,2	21,08626198	5,289084067	17,51311695	27,91619816
Valina		1810	176400	18400	112,7	16,06033718	3,726708075	12,7775313	20,85876529
					IPS	17,0	5,8	14,9	23,3

Parâmetro de solubilidade PBAT, PEG e cera de abelha e Parâmetro Flory Huggins dos pares

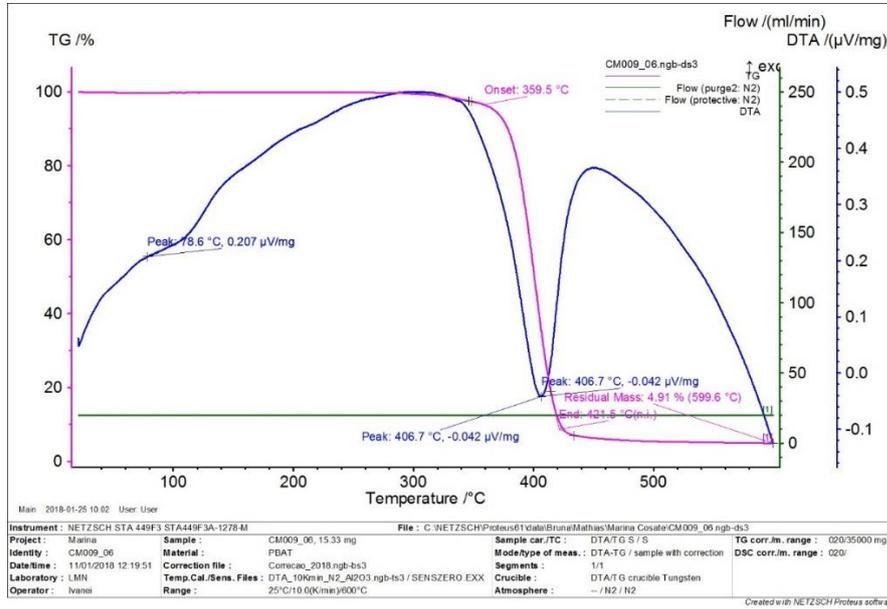
							<p>HO-(CH₂CH₂O)₈₋₉-H PEG400</p>						
PBAT							PEG						
Parâmetro de Solubilidade							Parâmetro de Solubilidade						
Grupo	Quantidade	F _d	F _p ²	E _h	F	V	Grupo	Quantidade	F _d	F _p ²	E _h	F	V
(CH ₂ -)	12	270,00	0,00	0,00	280,00	16,10	(CH ₂ -)	2	270,00	0,00	0,00	280,00	16,10
(-CO-)	1	290,00	770,00	2000,00	685,00	10,80	(-O-)	1	100,00	400,00	3000,00	256,00	3,80
(-COO-)	3	390,00	490,00	7000,00	512,00	18,00							
(-O-)	1	100,00	400,00	3000,00	256,00	3,80	Total		640,0	160000,0	3000,0	816,0	36,0
Phenyl	1	1270,00	110,00		1377,00	71,40			δ _d	δ _p	δ _h	δ	δ _t
Total		6070,0	2925900,0	26000,0	7214,0	333,2			17,8	11,1	9,1	22,7	22,9
		δ _d	δ _p	δ _h	δ	δ _t							
		18,2	5,1	8,8	21,7	20,9							
 <p>Ácido palmítico</p>							 <p>1-Triacontanol</p>						
Cera de abelha							Parâmetro Flory Huggins						
Grupo	Quantidade	F _d	F _p ²	E _h	F	V	Par A-B	Parâmetro Flory Huggins					
(CH ₃)	2	840	0	0	0	67	PBAT-PEG	0,2					
(CH ₂)	43	11610	0	0	692,3		PBAT-IPS	0,2					
(COO-)	1	390	490	7000	18		PEG-IPS	0,0					
Total		12840,0	240100,0	7000,0	777,3		PBAT-GLY	9,5					
		δ _d	δ _p	δ _h	δ		IPS-GLY	6,7					
		16,5	0,6	3,0	16,8		PBAT-cera	0,7					
							IPS-cera	1,7					
								δd (MPa) ^{0,5}	δp (MPa) ^{0,5}	δh (MPa) ^{0,5}	δt (MPa) ^{0,5}		
								IPS	17,0	5,8	14,9	23,3	
								Glicerina (Barton, 1974)	17,4	12,1	29,3	36,2	

Apêndice C - Curvas de DRX das blendas com GLY

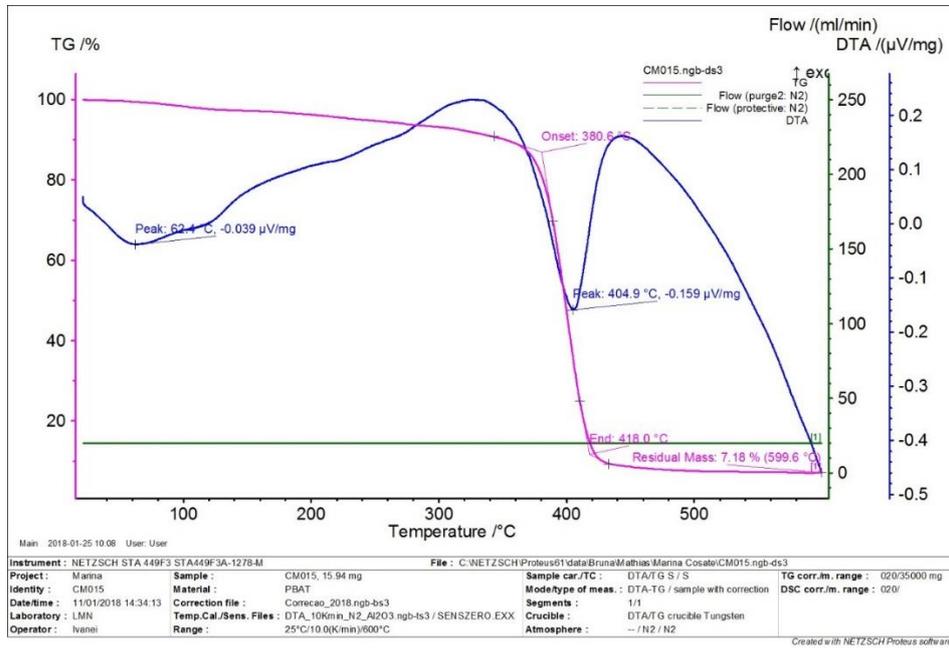


Apêndice D - Curvas de TGA das blendas com GLY

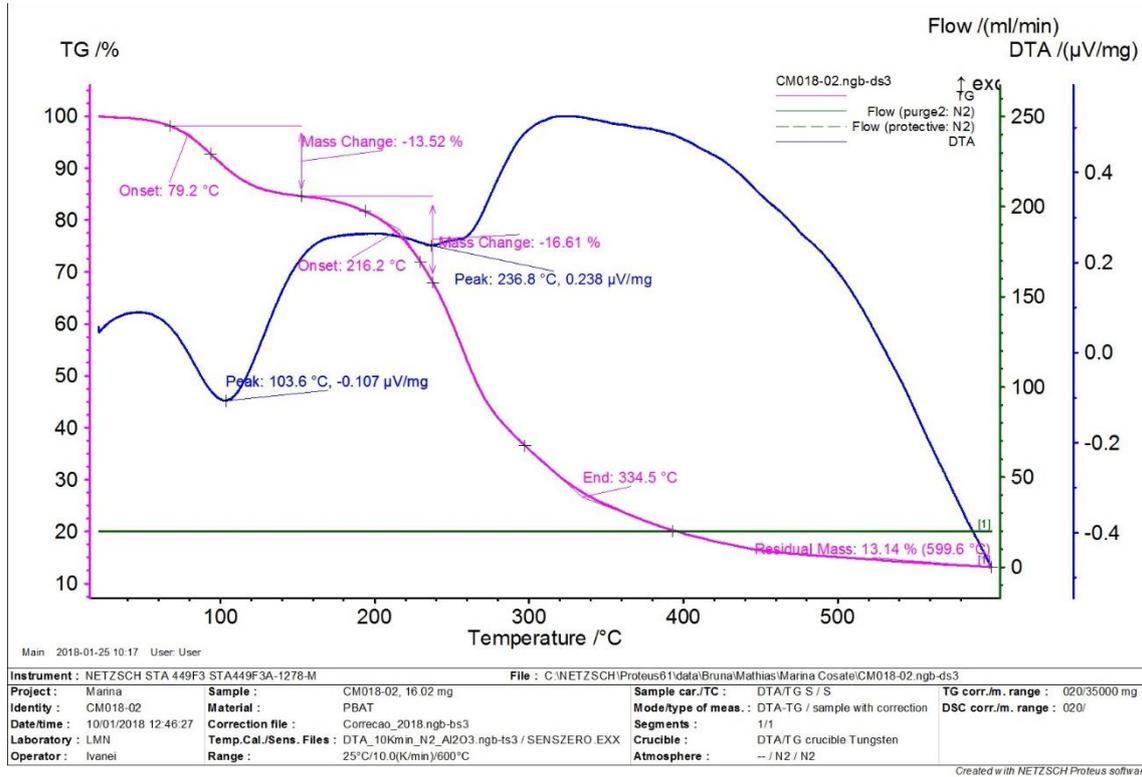
PBAT_CA



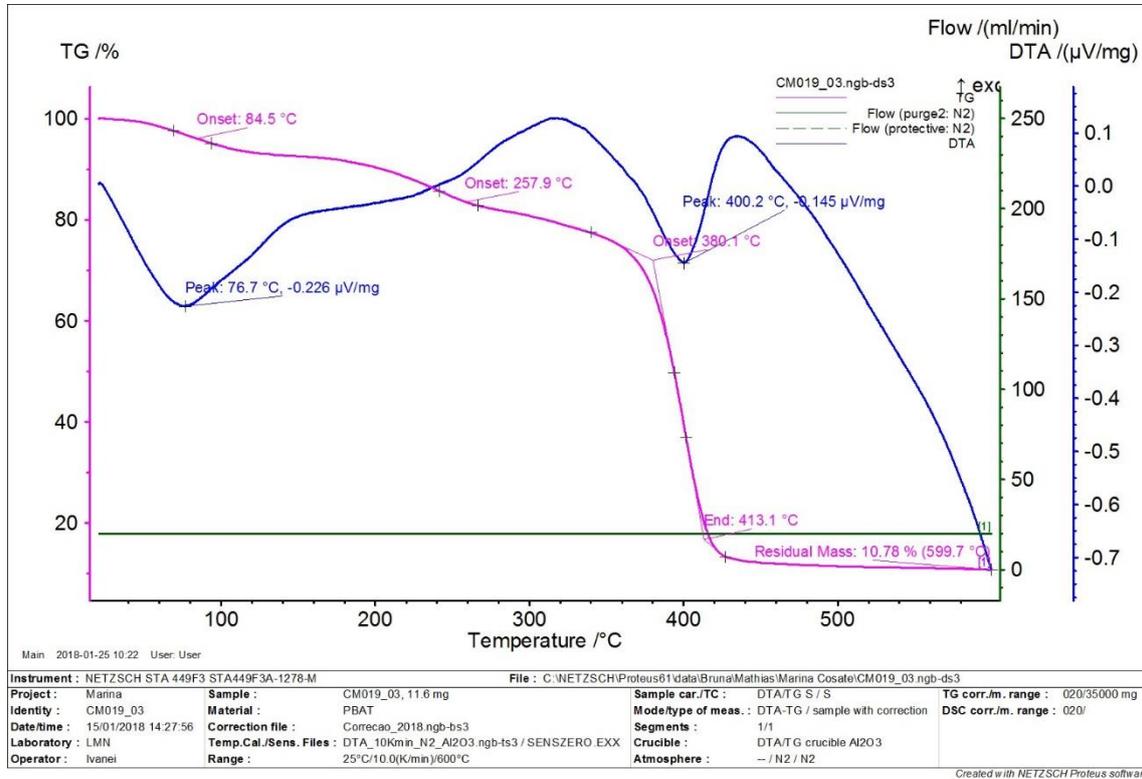
90_10



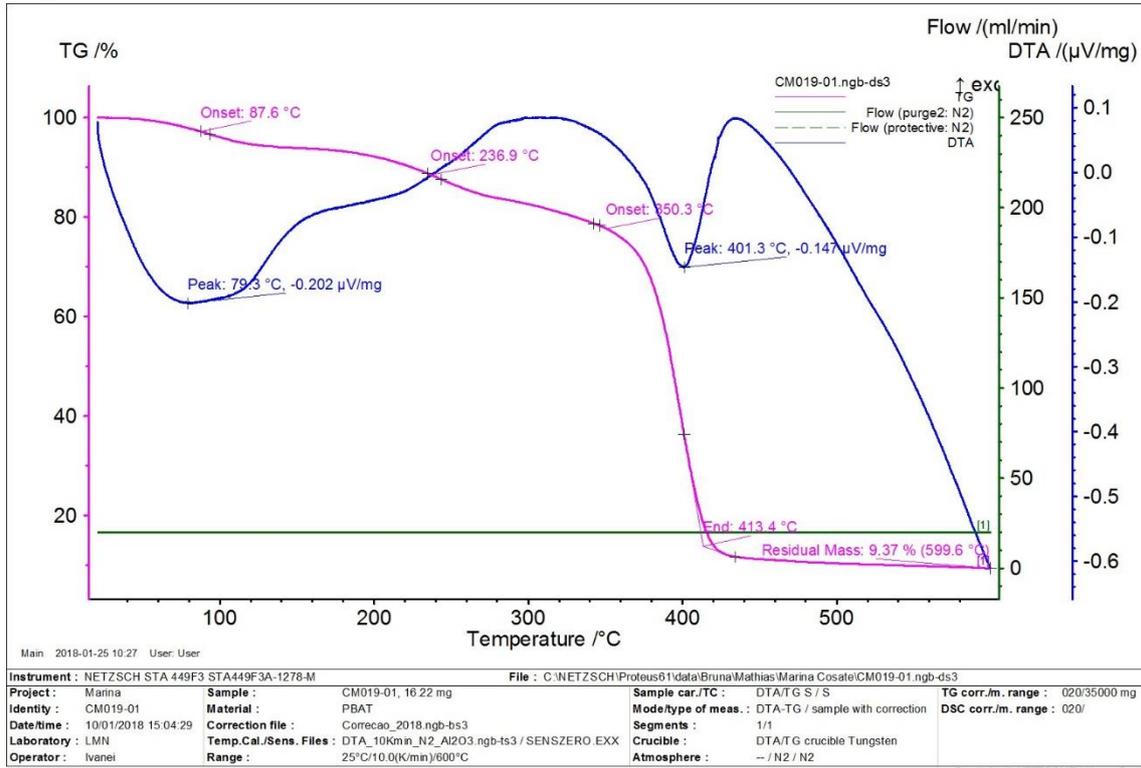
IPST_GLY



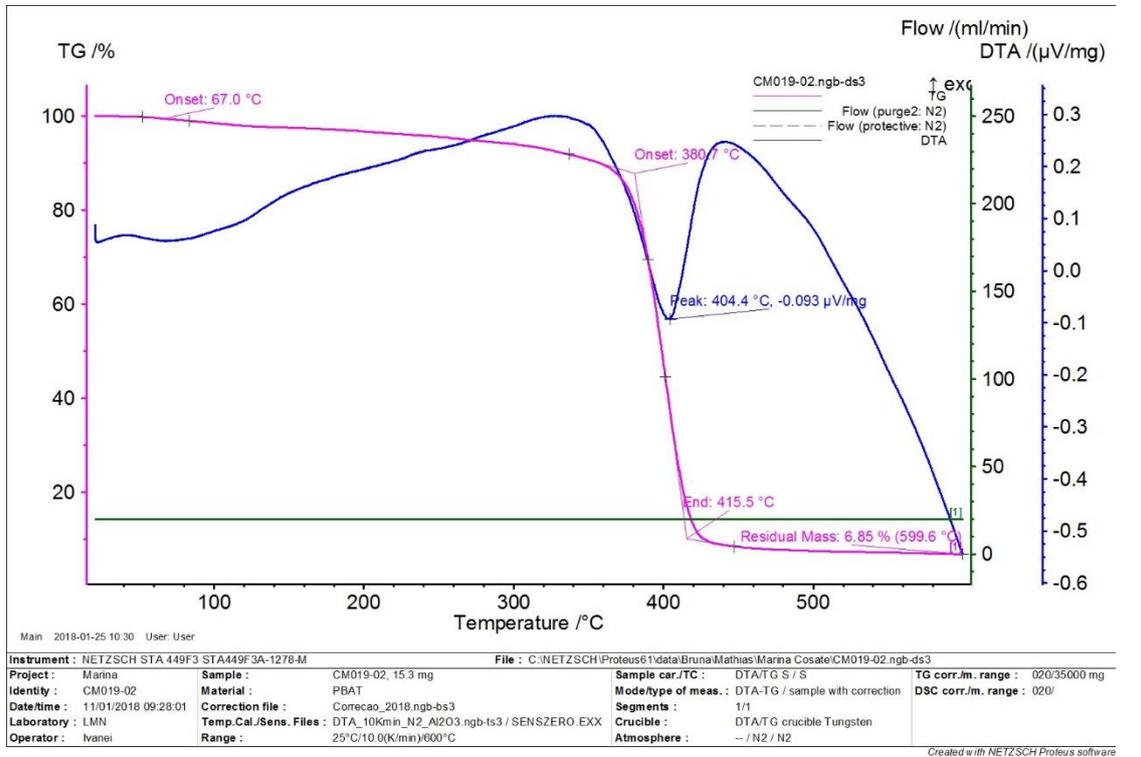
70_30_CA



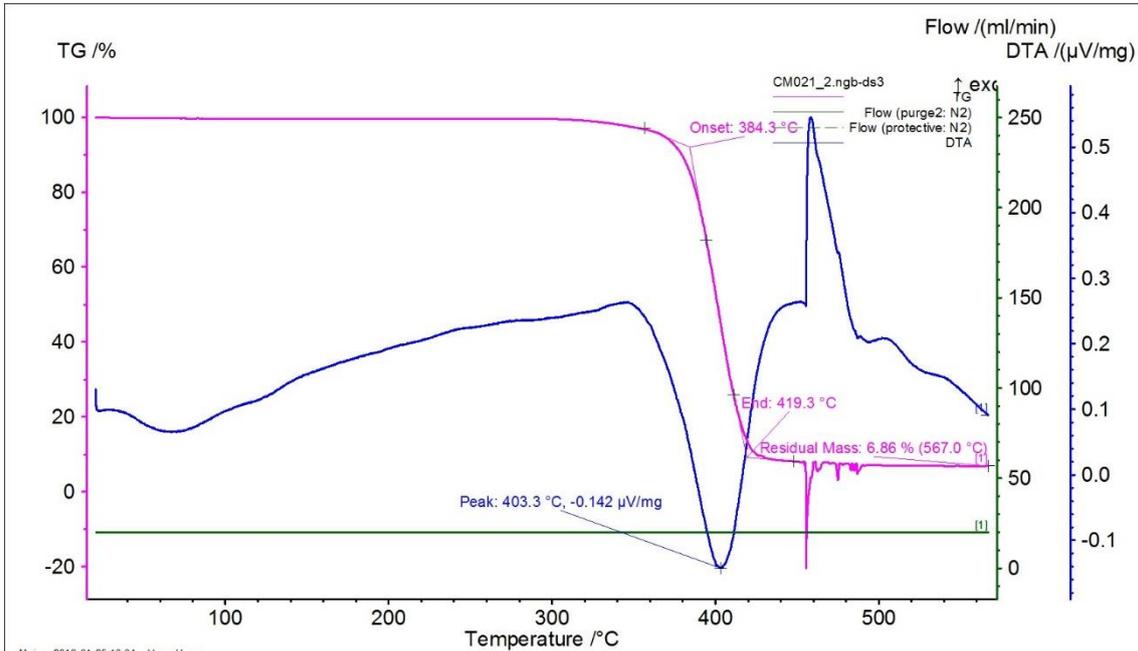
70_30



90_10_CA



PBAT



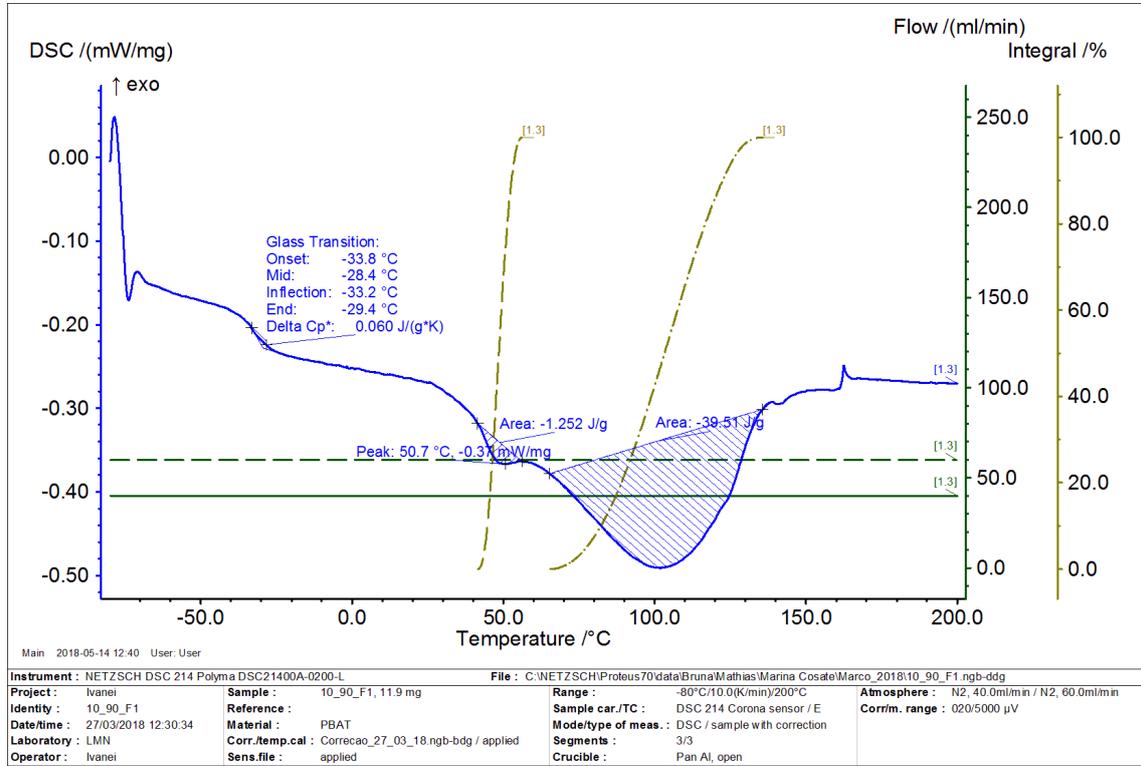
Main: 2018-01-25 10:34 User: User

Instrument : NETZSCH STA 449F3 STA449F3A-1278-M		File : C:\NETZSCH\Proteus61\data\Bruna\Mathias\Marina Cosate\CM021_2_ngb-ds3	
Project : Marina	Sample : CM021, 14.2 mg	Sample car./TC : DTA/TG S / S	TG corr./m. range : 020/35000 mg
Identity : CM021	Material : PBAT	Mode/type of meas. : DTA-TG / sample with correction	DSC corr./m. range : 020/
Date/time : 12/01/2018 12:31:38	Correction file : Correcao_2018_ngb-bs3	Segments : 1/1	
Laboratory : LMN	Temp.Cal./Sens. Files : DTA_10Kmin_N2_Ai2O3_ngb-ts3 / SENZERO EXX	Crucible : DTA/TG crucible Tungsten	
Operator : Ivanei	Range : 25°C/10.0(K/min)/600°C	Atmosphere : -- / N2 / N2	

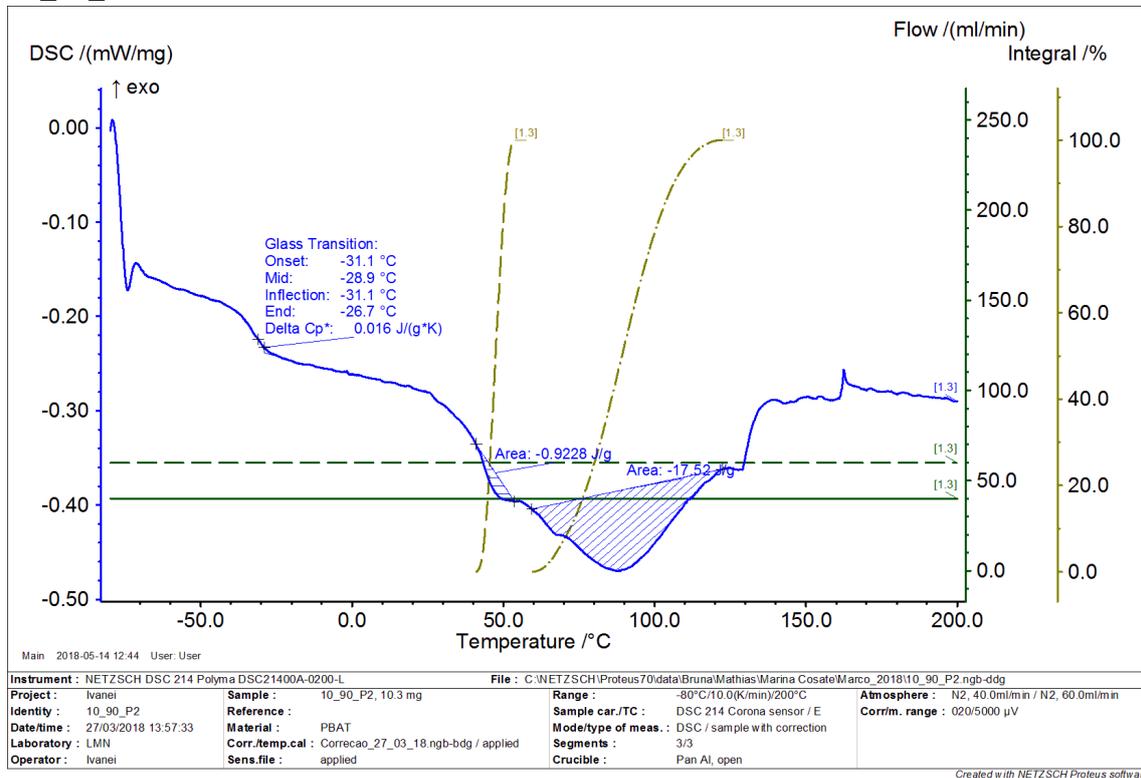
Created with NETZSCH Proteus software

Apêndice E – Curvas de DSC das blendas com GLY

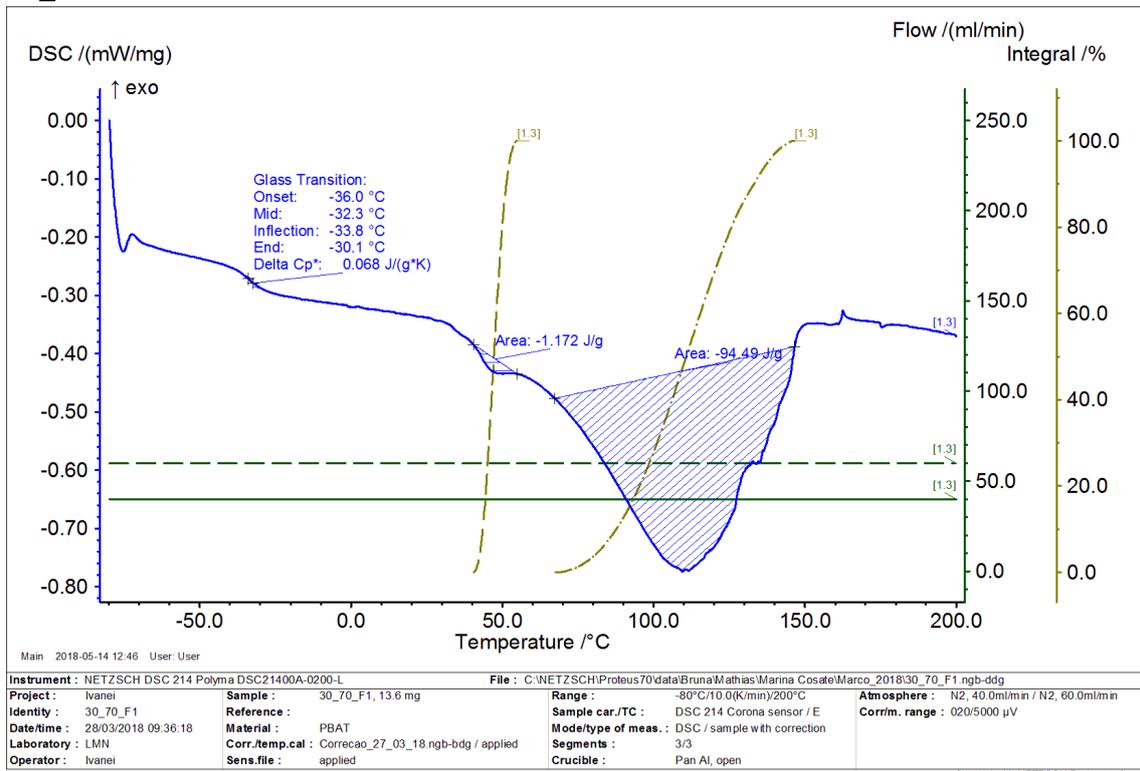
90_10



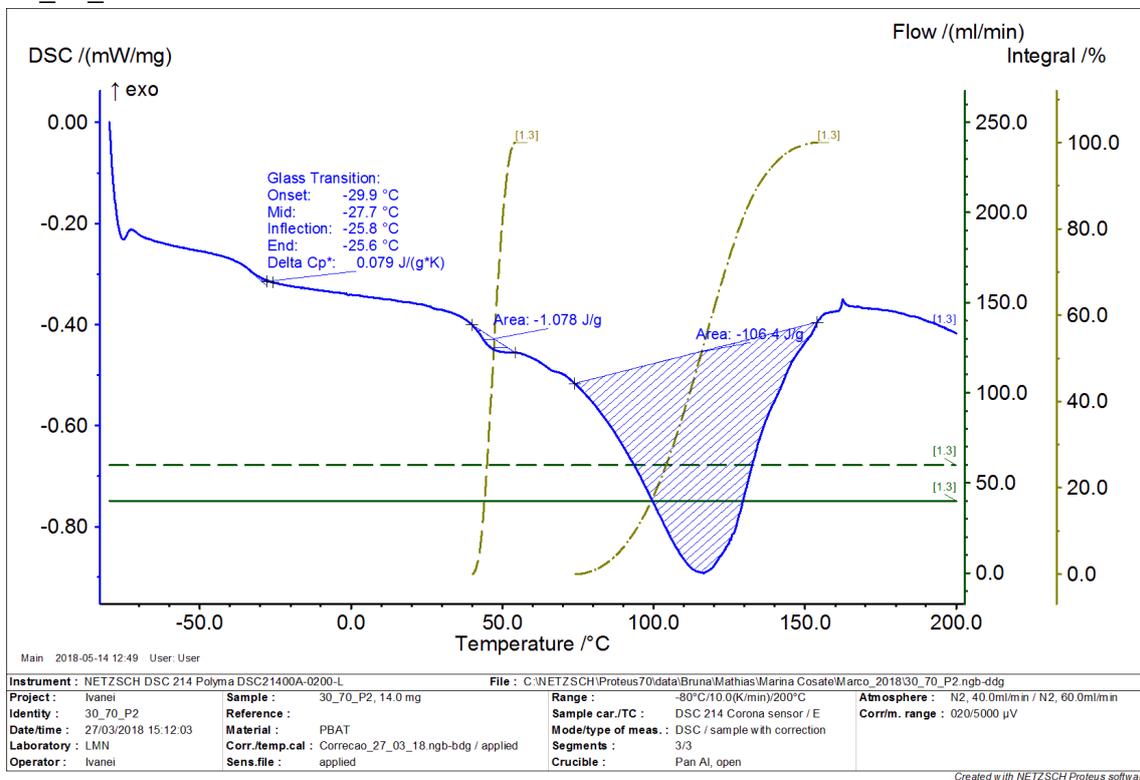
90_10_CA



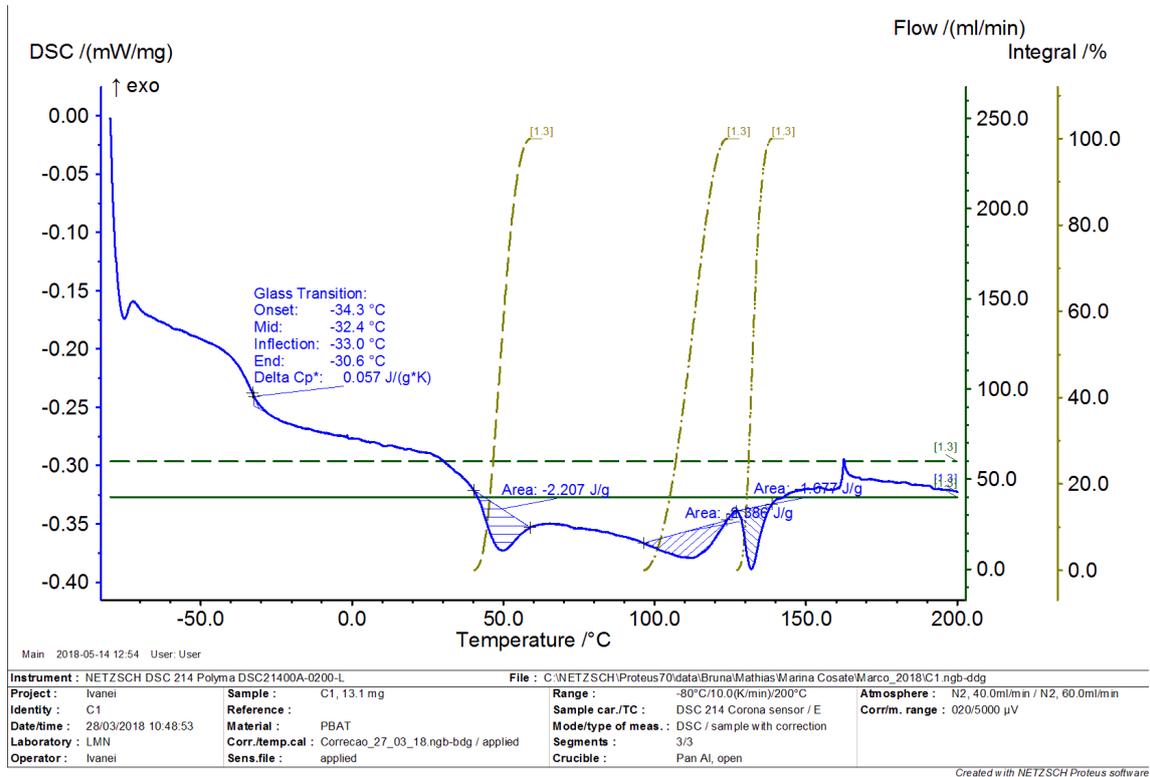
70_30



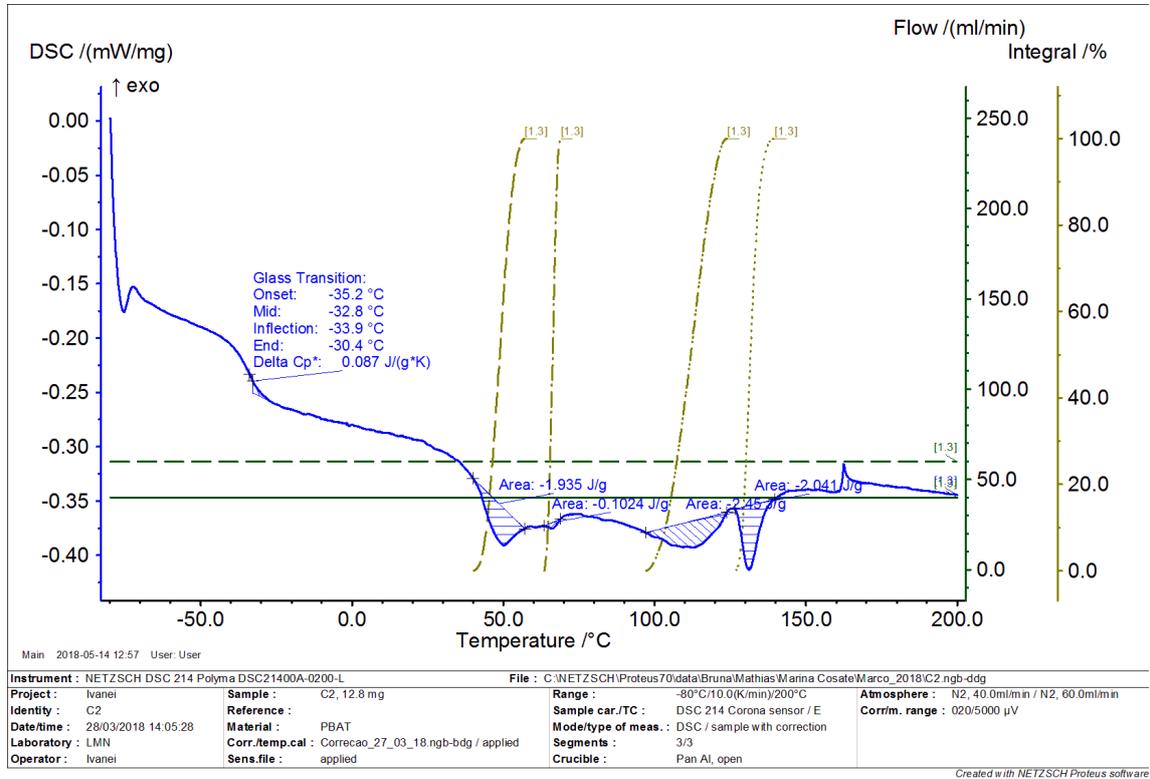
70_30_CA



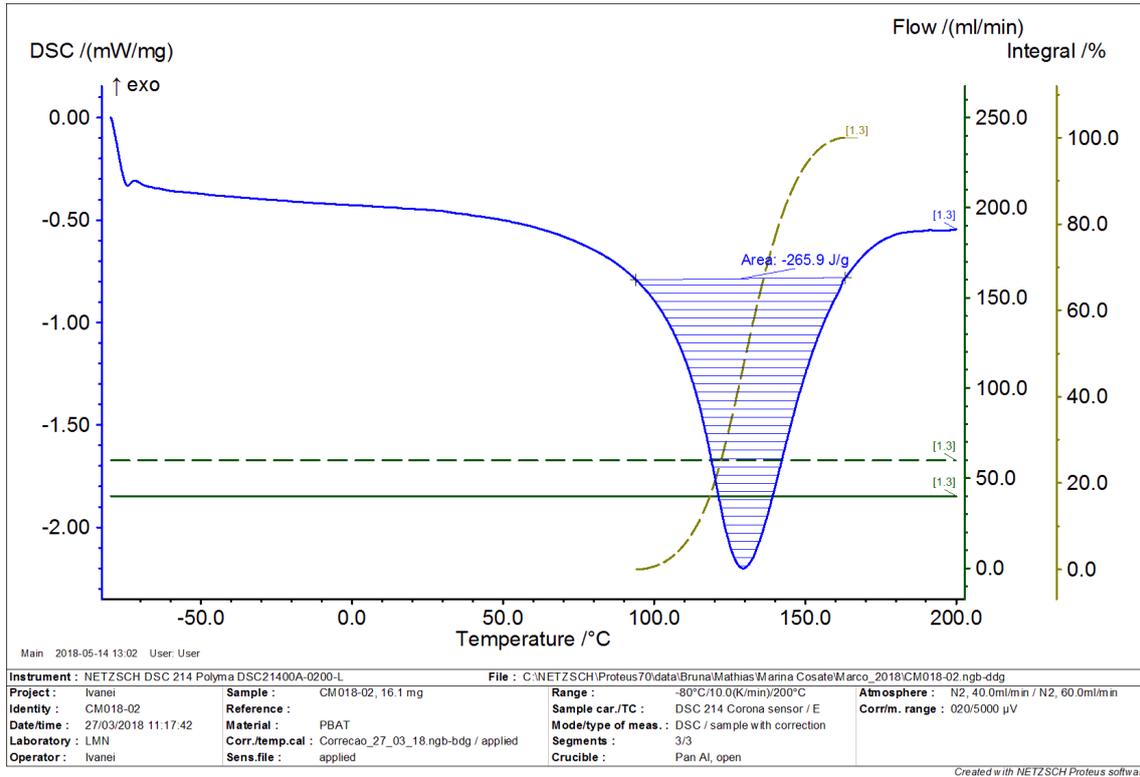
PBAT



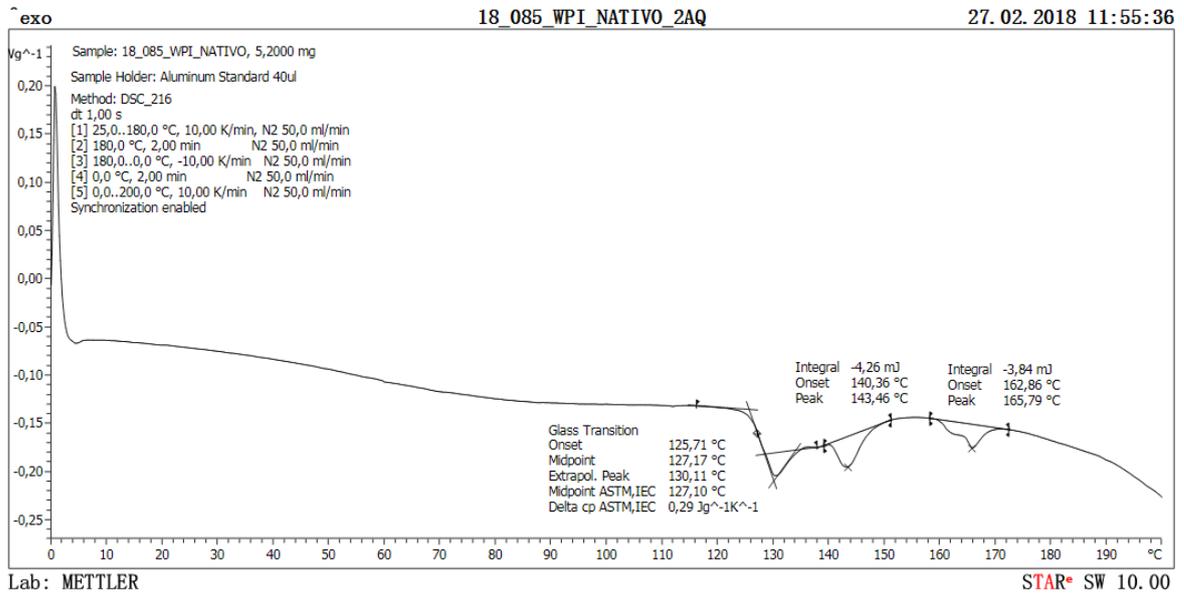
PBAT_CA



IPST_GLY

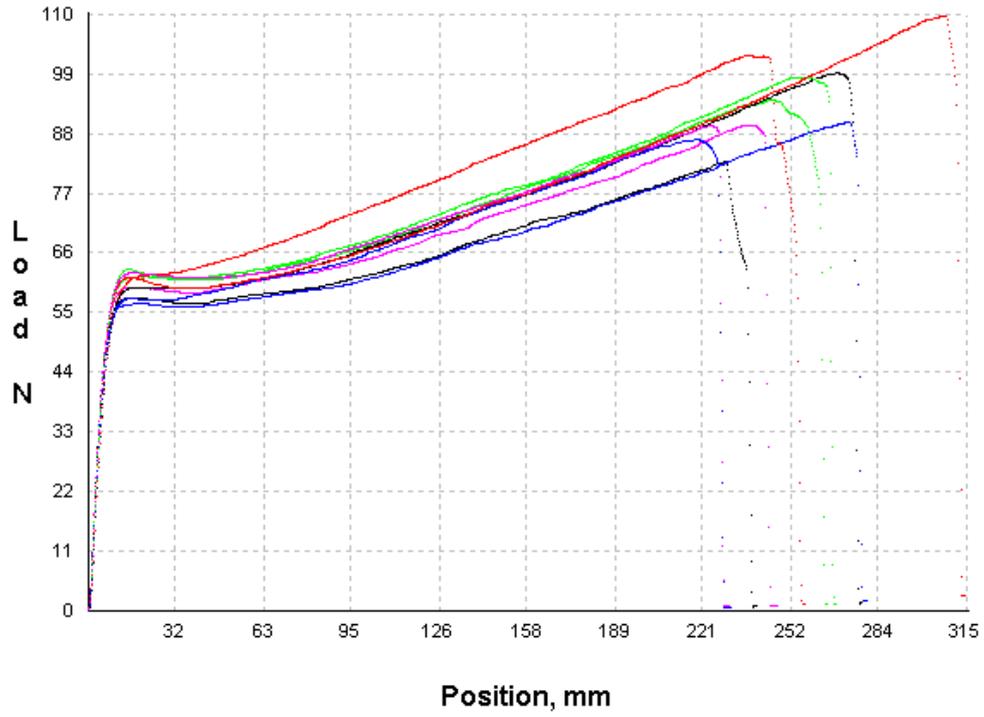


IPS

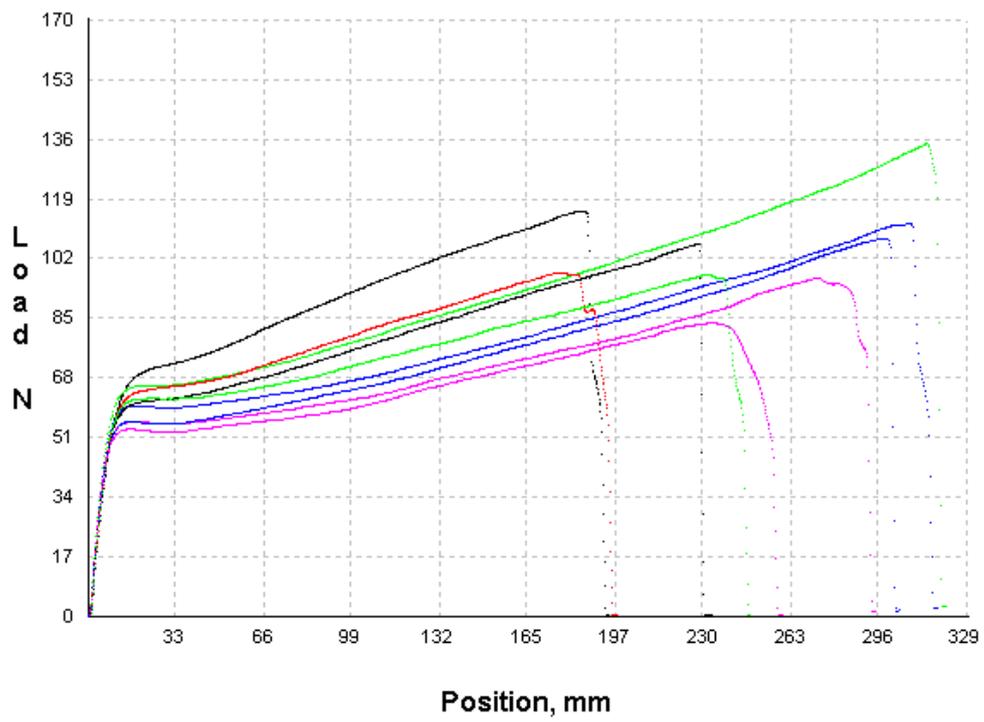


Apêndice F – Curvas do ensaio de tração das blendas com GLY

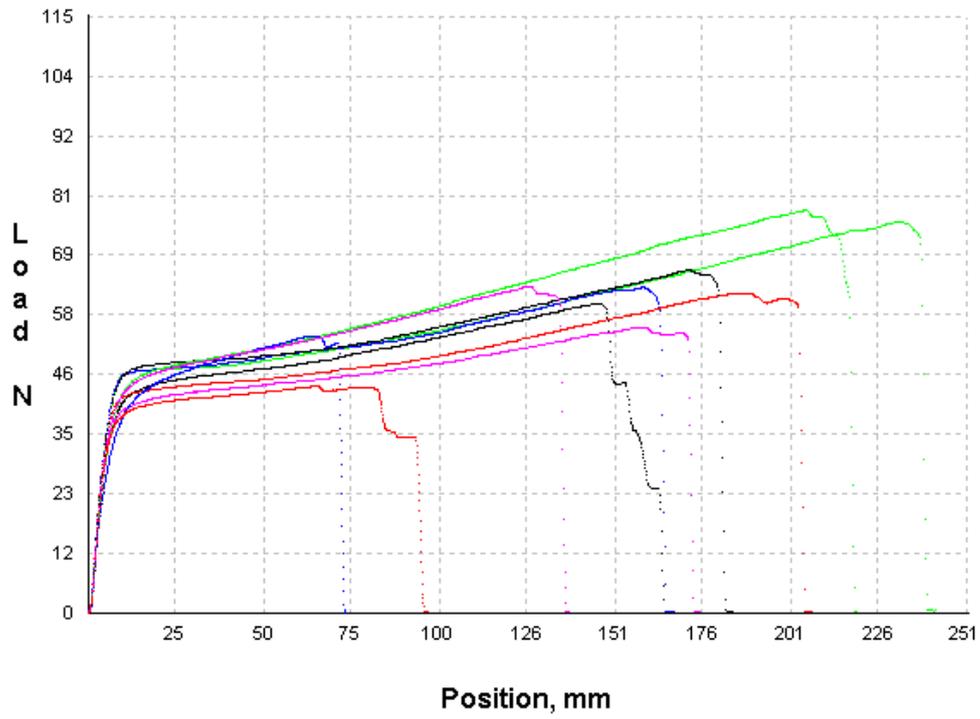
90_10



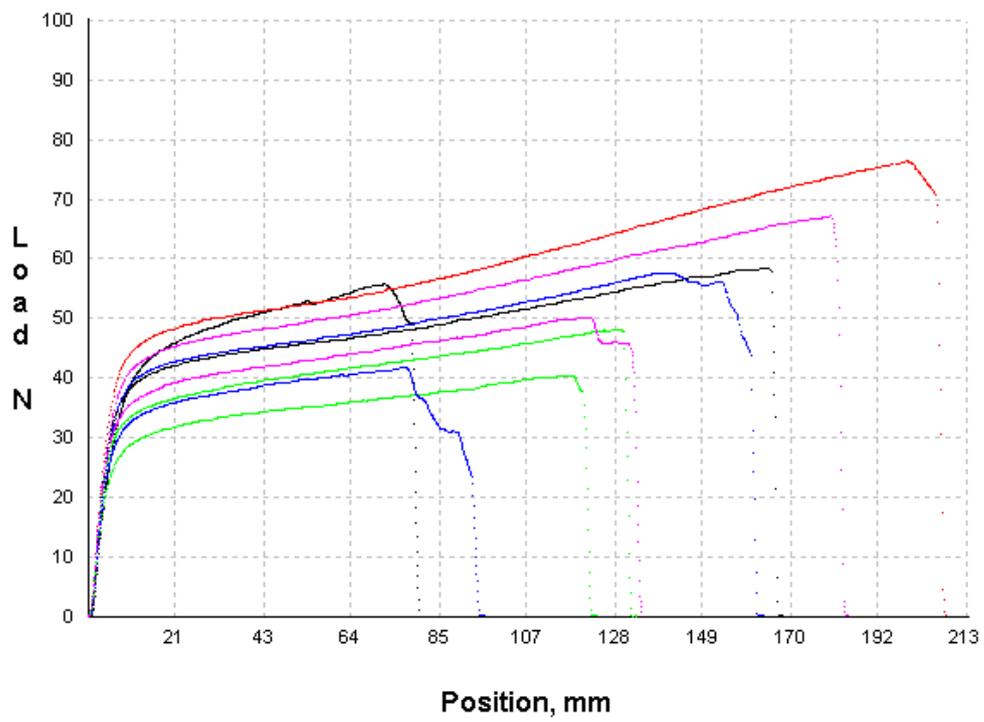
90_10_CA



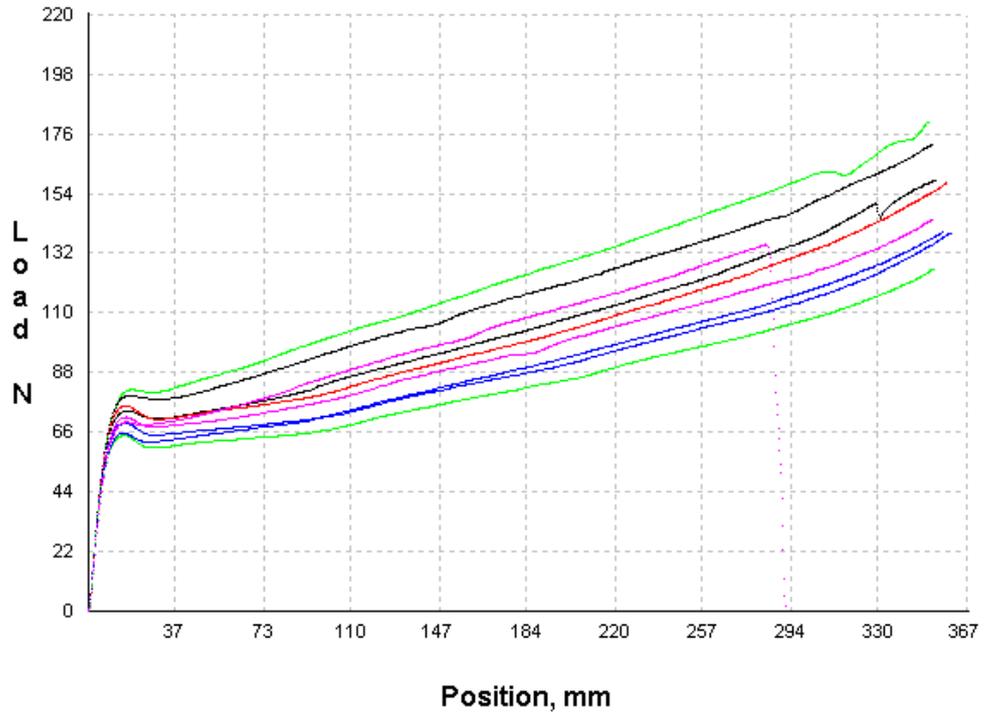
70_30



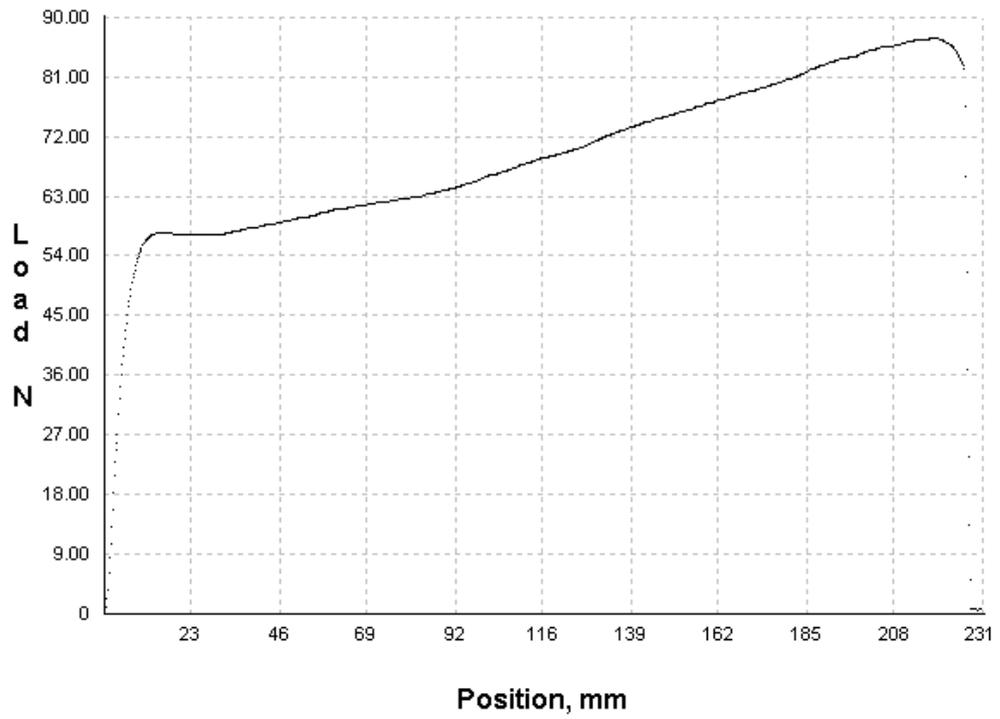
70_30_CA



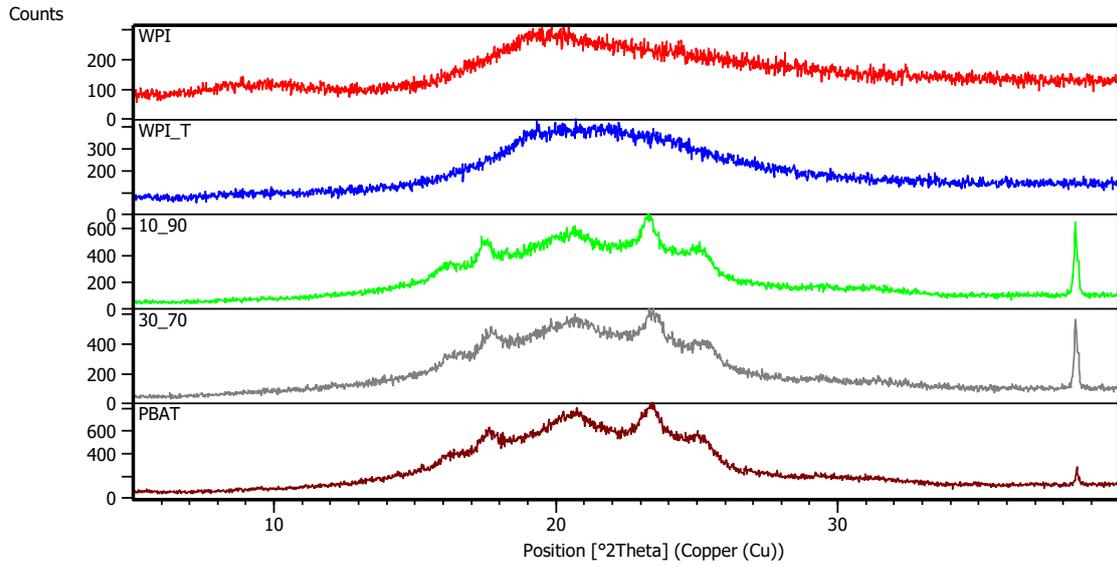
PBAT



PBAT_CA

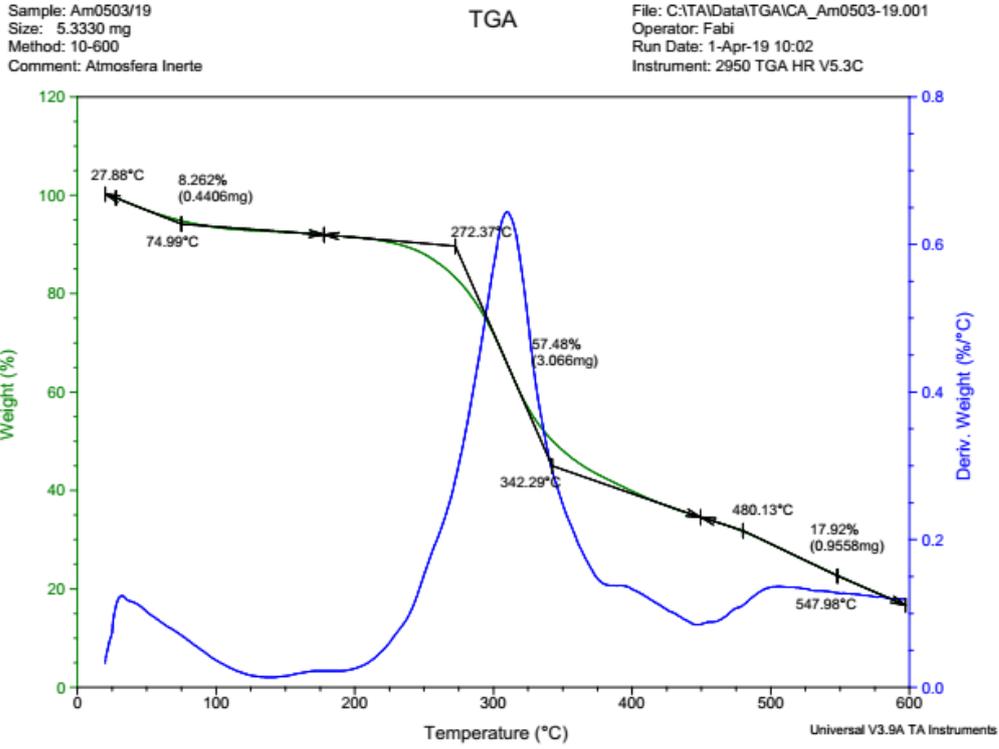


Apêndice G – Curvas de DRX das blendas com PEG

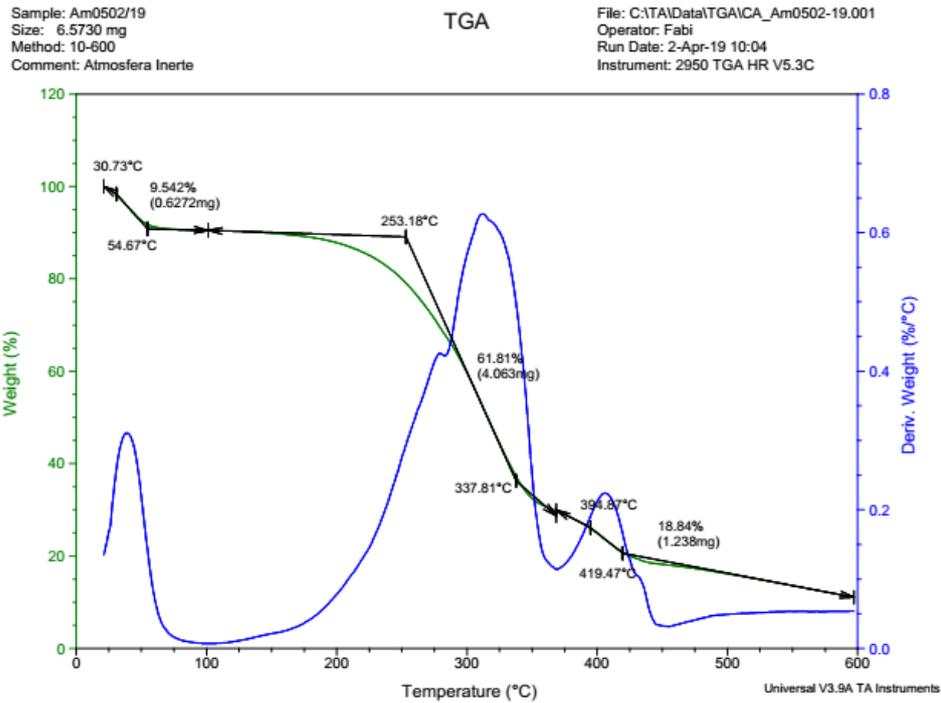


Apêndice H – Curvas de TGA das blendas com PEG

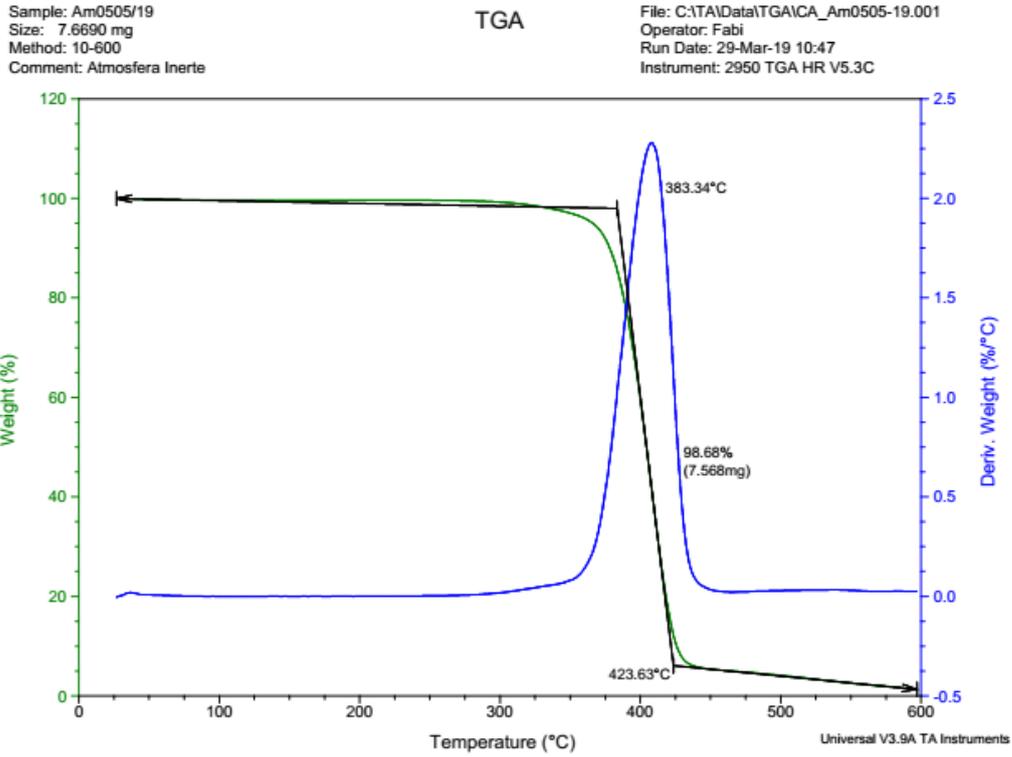
IPS



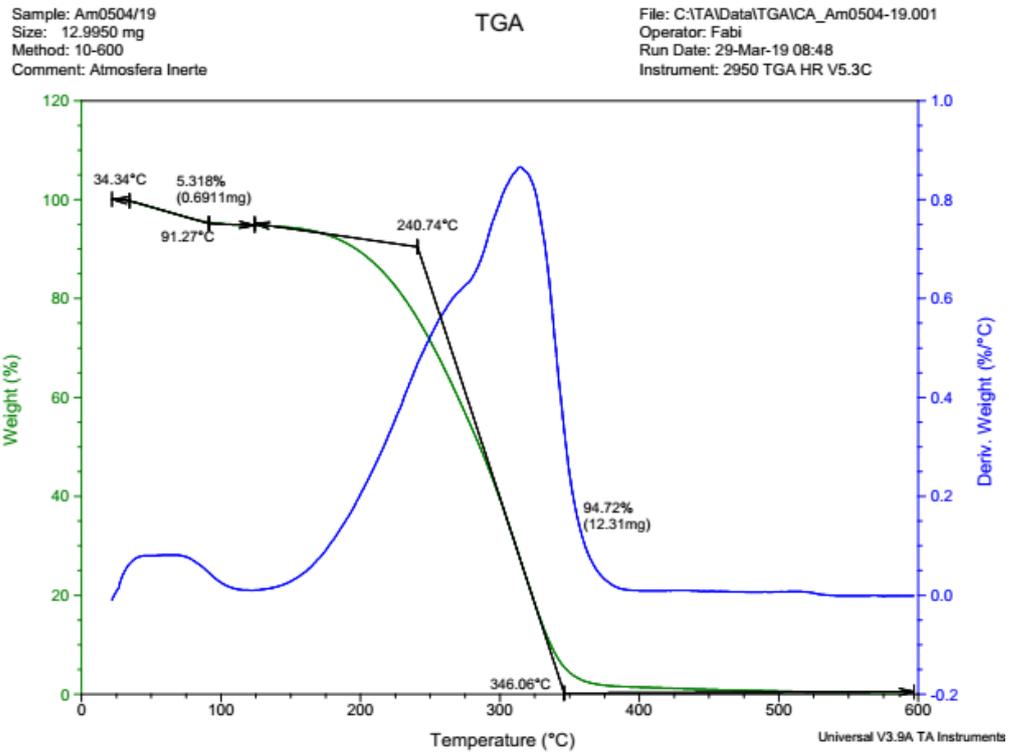
IPST



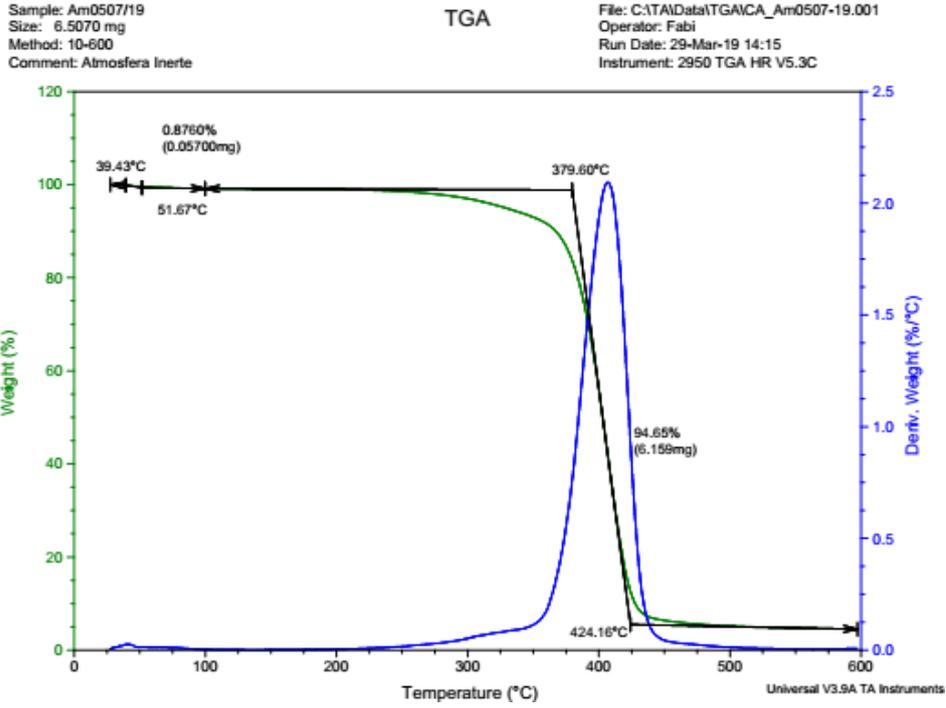
PBAT



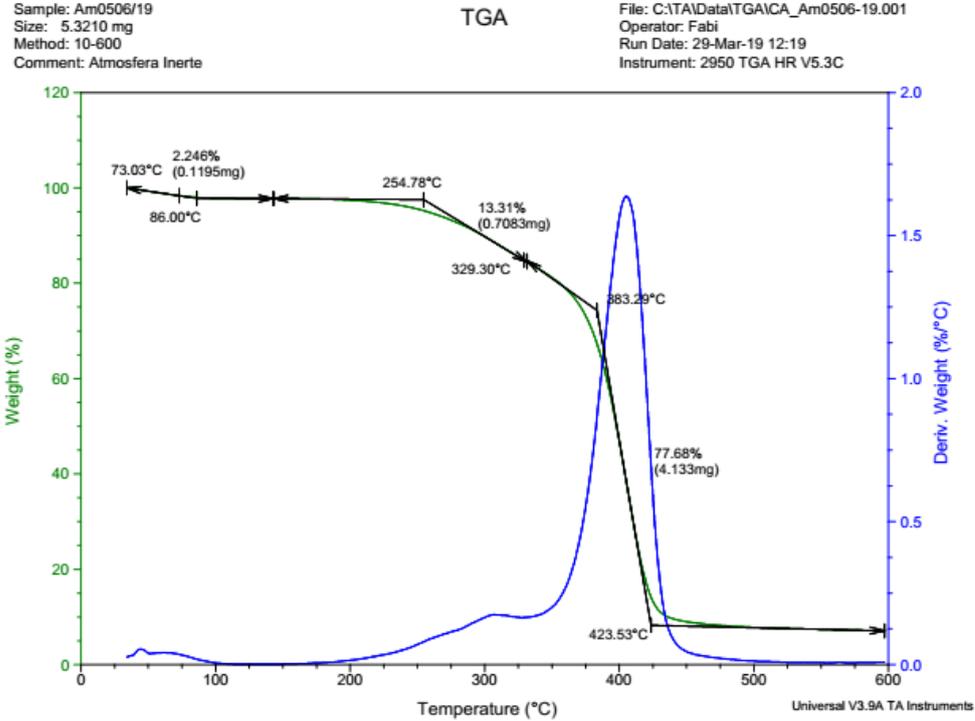
PEG



90_10

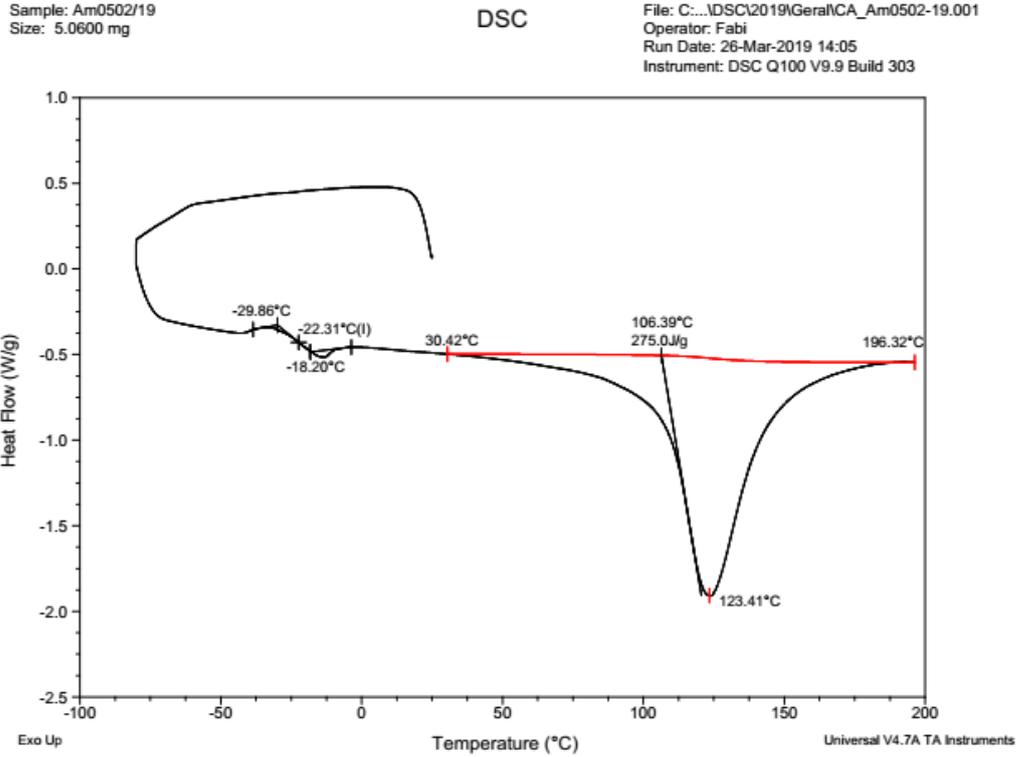


70_30

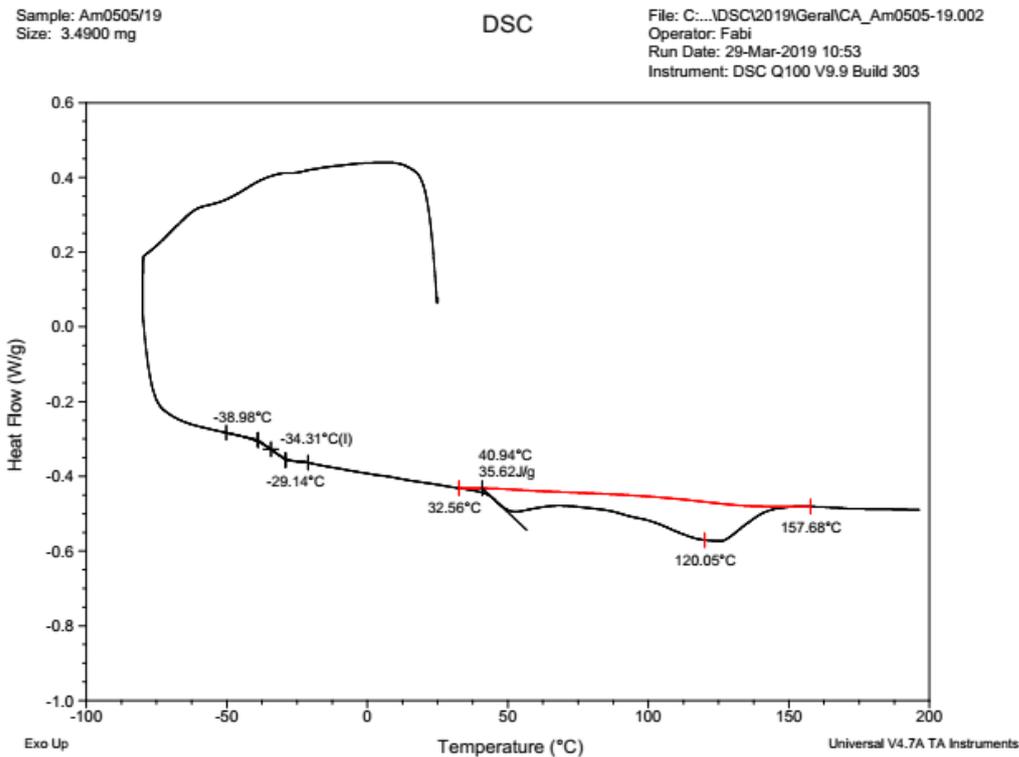


Apêndice I – Curvas de DSC das blendas com PEG

IPST



PBAT

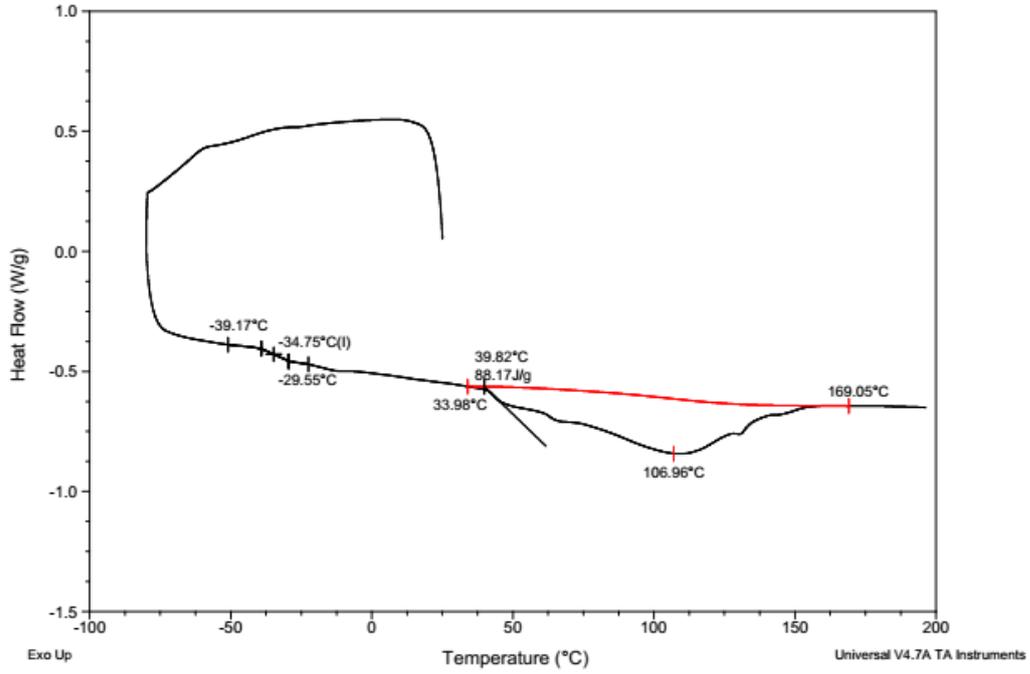


70_30

Sample: Am0506/19
Size: 3.8300 mg

DSC

File: C:\DSC\2019\Gera\CA_Am0506-19.002
Operator: Fabi
Run Date: 29-Mar-2019 10:00
Instrument: DSC Q100 V9.9 Build 303

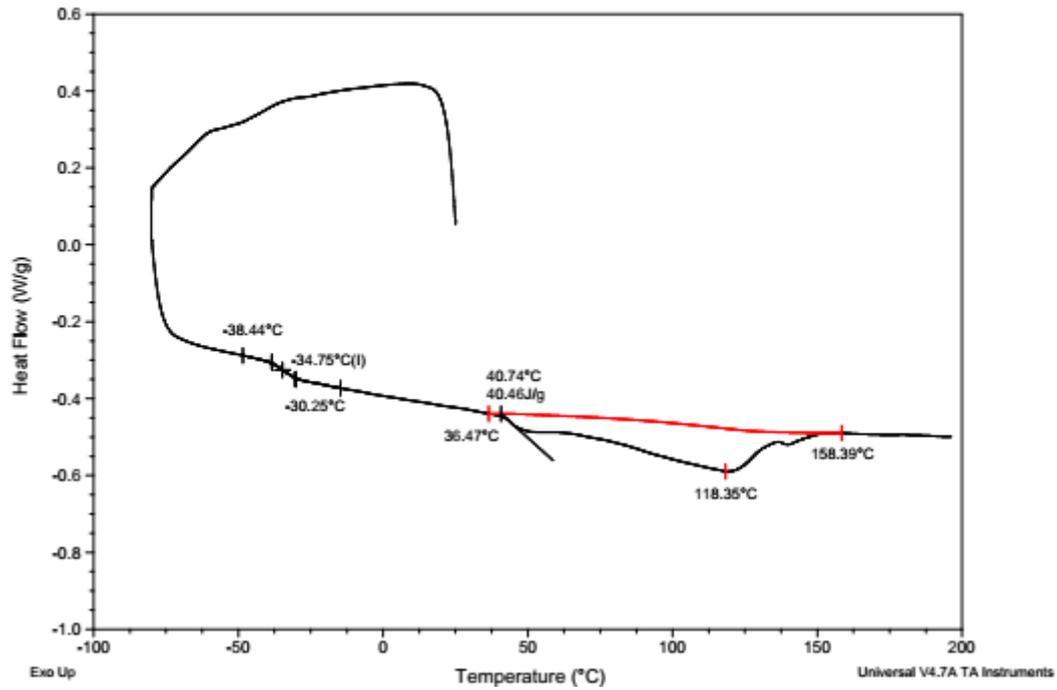


90_10

Sample: Am0507/19
Size: 5.4800 mg

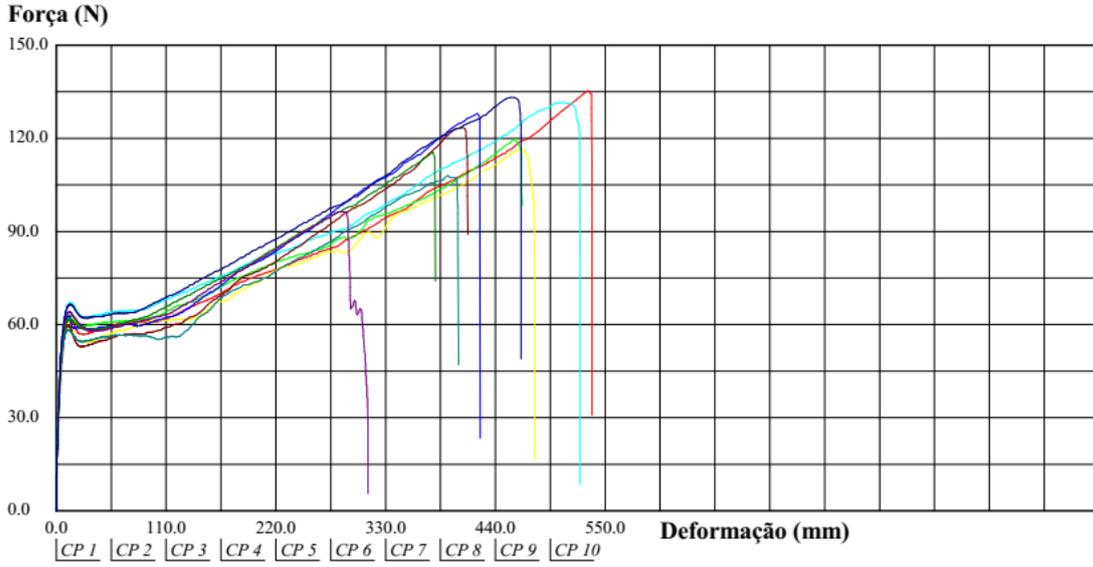
DSC

File: C:\DSC\2019\Gera\CA_Am0507-19.001
Operator: Fabi
Run Date: 26-Mar-2019 12:05
Instrument: DSC Q100 V9.9 Build 303

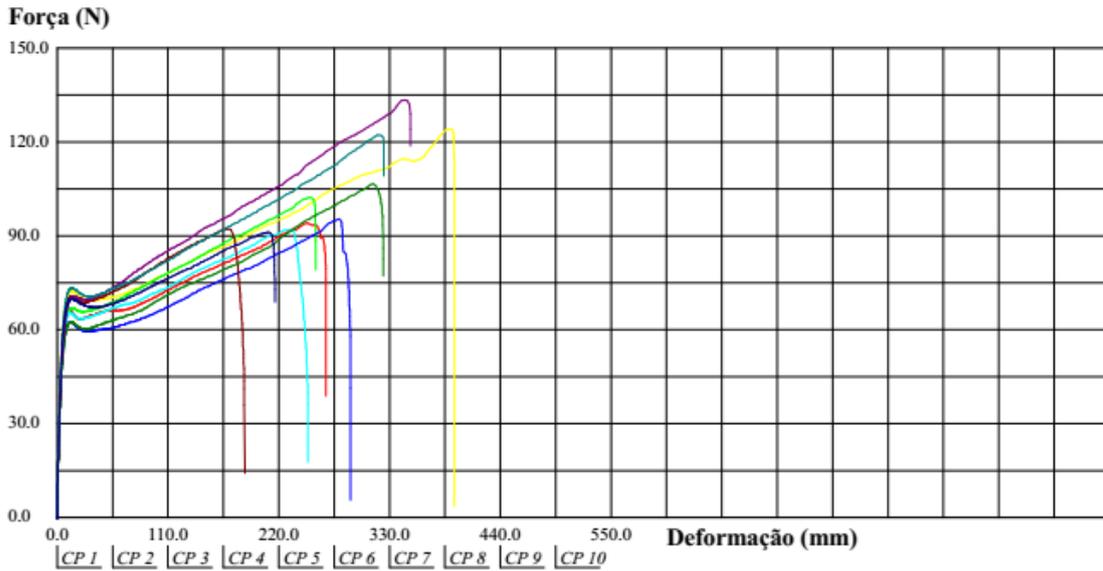


Apêndice J – Curvas do ensaio de tração das blendas com PEG

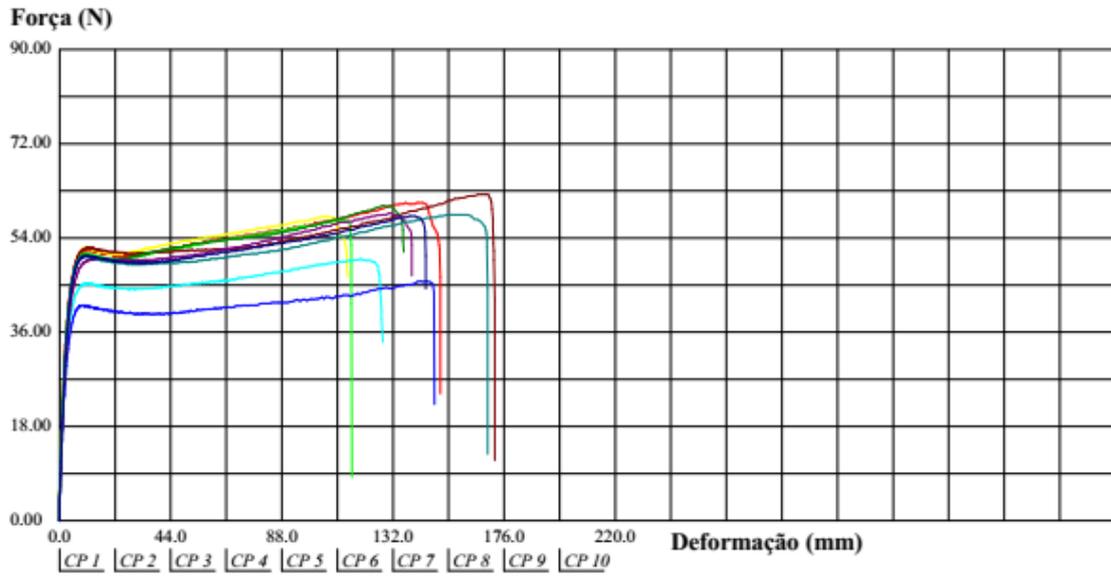
PBAT



90_10



70_30



Anexo A – Autorização da Springer Nature para a apresentação nesta tese de resultados publicados em revista

SPRINGER NATURE LICENSE TERMS AND CONDITIONS

Jan 27, 2020

This Agreement between Marina Cosate de Andrade ("You") and Springer Nature ("Springer Nature") consists of your license details and the terms and conditions provided by Springer Nature and Copyright Clearance Center.

License Number 4757280963640

License date Jan 27, 2020

Licensed Content
Publisher Springer Nature

Licensed Content
Publication Journal of Polymers and the Environment

Licensed Content Title Toward Greener Polymeric Blends: Study of
PBAT/Thermoplastic Whey Protein Isolate/Beeswax Blends

Licensed Content Author Marina Fernandes Cosate de Andrade et al

Licensed Content Date Jun 24, 2019

Type of Use Thesis/Dissertation

Requestor type academic/university or research institute

Format print and electronic

Portion	figures/tables/illustrations
Number of figures/tables/illustrations	10
Will you be translating?	yes, without original language
Number of languages	1
Circulation/distribution	50000 or greater
Author of this Springer Nature content	yes
Title	ESTUDO DA SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DO POLI(ADIPATO CO-TEREFTALATO DE BUTILENO) PELO ISOLADO PROTEICO DE SORO DE LEITE: INCORPORAÇÃO DE MATERIAIS DE FONTES RENOVÁVEIS EM BLENDS POLIMÉRICAS
Institution name	UNICAMP
Expected presentation date	Feb 2020
Portions	Table 1, Table 2, Table 3, Table 4, Figure 1, Figure 2, Figure 3, Figure 4, Figure 5, Figure 6
Specific Languages	Brazilian Portuguese
Requestor Location	Marina Cosate de Andrade Rua Jasmim, 810, apto 61B

Campinas, São Paulo 13087460
Brazil
Attn: Marina Cosate de Andrade

Total 0.00 USD