

**15º Congresso Brasileiro de Polímeros**  
**27 a 31 de outubro de 2019**

## **BLENDAS DE AMIDO E POLIPROPILENO: ESTUDO COMPARATIVO DA INFLUÊNCIA DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS E DO TIPO DE AMIDO**

**Andréa B. Martins<sup>1\*</sup>, Augusto M. Silveira<sup>1</sup>, Fernando D. P. Morisso<sup>2</sup>, Ruth M. C. Santana<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Laboratório de Materiais Poliméricos, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS

\*andrea\_bercini@ufrgs.br

<sup>2</sup>Laboratório de Estudos Avançados em Materiais, Instituto de Ciências Criativas e Tecnológicas, Feevale, Novo Hamburgo, RS

**Resumo:** Blendas de amido termoplástico e polipropileno (70/30) foram preparadas em uma câmara de mistura e moldadas por injeção. Avaliou-se a influência de diferentes fontes botânicas de amido (milho, batata, mandioca) e o uso de ácidos carboxílicos (ácido mirístico (C14) e ácido esteárico (C18)) como agentes compatibilizantes naturais (NCA). Para blendas sem NCA, a resistência à tração foi influenciada pela fonte de amido. Todas as misturas foram influenciadas pela incorporação de NCA. Para fécula de batata, misturas com C18 apresentaram propriedades aumentadas, enquanto, para o amido de mandioca, misturas com C14 apresentaram melhora das propriedades. A inserção dos ácidos levou a um aumento na tensão na ruptura, redução do módulo de elasticidade e resistência à tração na ruptura, indicando também um efeito plastificante. Imagens de microscopia eletrônica de varredura mostraram duas diferentes dispersões morfológicas e uma melhora na adesão interfacial adição de ácido.

**Palavras-chave:** tipo de amido, polipropileno, ácidos carboxílicos, propriedades, compatibilidade.

### ***Starch/Polypropylene blends: Comparative study of the influence of carboxylic acids and starch source***

**Abstract:** Thermoplastic starch with polypropylene blends were prepared by melt mixing at a constant 70:30 (mass/mass) ratio in an internal mixer and injected molded. The influence of different botanical sources of starch (corn, potato, cassava) and the use of carboxylic acids (myristic acid (C14) and stearic acid (C18)) as natural compatibilizer agents (NCA) were evaluated. For blends without NCA, tensile strength, maximum torque and relaxations temperatures were influenced by starch source. Globally, all blends were influenced by NCA incorporation. For potato starch, blends with C18 presented enhanced properties, while, for cassava starch, blends with C14 presented properties improvement. Acid insertion led to an increase on strain at break, reduction of elastic modulus and tensile strength at break, indicating also a plasticizer effect. SEM images showed two different morphological dispersions and an improve on interfacial adhesion by acid addition. DMA analyses showed indicatives of a more compatibilized system.

**Keywords:** starch source, polypropylene, carboxylic acid, blends, properties, compatibility.

### **Introdução**

Nos últimos anos, houve um crescente interesse em polímeros biodegradáveis e polímeros feitos a partir de fontes renováveis, como o amido termoplástico (TPS). Uma vez que o tamanho dos grânulos de amido e o teor de amilose e amilopectina variam com a sua fonte botânica, o mesmo acontece com as suas propriedades. Portanto, o amido usado pode interferir diretamente nas propriedades do polímero. Por exemplo, foram estudadas as características de diferentes amidos de fontes não convencionais disponíveis na China [1], os autores descobriram que os amidos isolados apresentam diferenças em suas morfologias, tamanho do grânulo, poder de inchamento, solubilidade, cristalinidade, características térmicas e adesivas, dependendo de sua origem botânica. Em um estudo com aplicação tecnológica mais evidente, verificou-se que os filmes à base de amido de milho obtidos por *casting* apresentaram menores valores de solubilidade em água e melhores propriedades de resistência à tração do que os filmes à base de amido de mandioca [2].

Embora os polímeros naturais sejam mais baratos e encontrados em grandes quantidades, suas propriedades estão longe das commodities poliméricas. Uma alternativa é misturá-los com materiais sintéticos. Misturas poliméricas de polipropileno (PP) e TPS são mecanicamente resistentes e podem ser aplicadas em vários setores industriais. No entanto, há uma incompatibilidade química entre o hidrofílico TPS e o hidrofóbico PP, que piora as propriedades mecânicas e aumenta a absorção de água. Para contornar esse problema, uma alternativa é o uso de ácidos carboxílicos como agentes compatibilizadores naturais [3]. O ácido mirístico (C14) e o ácido esteárico (C18) são ácidos carboxílicos naturais, derivados do óleo de noz-moscada e da gordura animal, respectivamente, que são utilizados como ingrediente na indústria alimentícia [4]. Ambos os ácidos contêm uma grande cadeia carbônica, que fornece a interação molecular com o PP. Por outro lado, o grupo carboxílico é polar e interage com os grupos hidroxila do TPS. Desta forma, o ácido carboxílico é posicionado na interface entre o PP e o TPS e melhora a adesão entre eles durante o processamento da mistura. Outra vantagem desses ácidos é que eles podem ser obtidos de fontes renováveis e biodegradáveis.

Assim, o objetivo deste trabalho foi investigar a influência do tipo de amido (milho, mandioca e batata) - que fornece variações na proporção de amilopectina/amilose e diferentes tamanhos de grânulos de amido - e do uso de ácido carboxílico como agente compatibilizante natural nas propriedades das blendas TPS/PP (70/30).

## Experimental

Polipropileno (PP) com índice de fluidez de 3,3g/mol, utilizado para embalagens descartáveis, foi doado pela empresa BRASKEM. O amido de milho, batata e mandioca (grau alimentício) foi obtido no comércio local de Porto Alegre, RS, Brasil. Os ácidos carboxílicos usados como agentes compatibilizantes naturais (ACN) foram o ácido mirístico (C14) e o ácido esteárico (C18). O teor de amilose dos amidos foi analisado através do processo descrito por [5]. As medidas de espectrometria (T80+ UV/VIS Spectrometer PG Instruments) foram feitas a 620nm. A amostra "branco" (2ml de solução de iodine e 1ml de HCl 1N) foi usado como padrão.

Os amidos foram pré-misturados manualmente com 30%, em massa, de glicerol até formarem uma mistura homogênea e armazenados a 60°C por 24 h. Cada mistura foi processada com PP, e com ou sem ácidos. Utilizou-se um misturador interno tipo câmara de mistura (Thermo Scientific Haake Rheomix OS) a velocidade constante de 60 rpm a 165°C durante 7 minutos. Para cada tipo de amido foram preparadas três blendas: controle (sem ácido), 3% C14 e 3% C18 (com 3% de ácido por grama de TPS e PP). A razão de TPS/PP (70/30) foi mantida constante. Após, as amostras foram moídas em um moinho RETSCH. O material foi então moldado por injeção (Thermo Scientific MiniJet II) a uma temperatura de 190°C, molde aquecido a 50°C e pressão de injeção de 350 bar para a preparação de cada corpo de prova.

As propriedades de resistência à tração foram determinadas usando uma máquina de testes universal Instron (EMIC-23-5D) com uma célula de carga de 5 kN. A taxa de deformação foi de 10mm/min, com distância inicial entre as garras de 50 mm. As amostras foram preparadas de acordo com a norma ISO 527, tipo 5A. As imagens de MEV (microscopia eletrônica de varredura) foram realizadas no equipamento JEOL JSM 6510LV a 10 kV. As superfícies de fratura foram revestidas com ouro.

## Resultados e Discussão

As propriedades de resistência à tração de todas as blendas TPS/PP (70/30) estão presentes na Tabela 1. Observa-se que o tipo de amido afetou significativamente a resistência à tração das blendas. As blendas sem ácido (controle) de milho e batata mostraram um comportamento menos flexível, uma vez que apresentaram maior módulo de elasticidade e menor deformação na ruptura, quando comparadas às blendas controle de mandioca.

**Tabela 1** – Propriedades de resistência a tração das blendas estudadas TPS/PP (70/30), onde E é o módulo elástico (MPa),  $\sigma_{\max}$  é a resistência no escoamento (MPa),  $\sigma_b$  é a resistência na ruptura,  $\epsilon_b$  é a deformação na ruptura (%) e T é tenacidade (J).

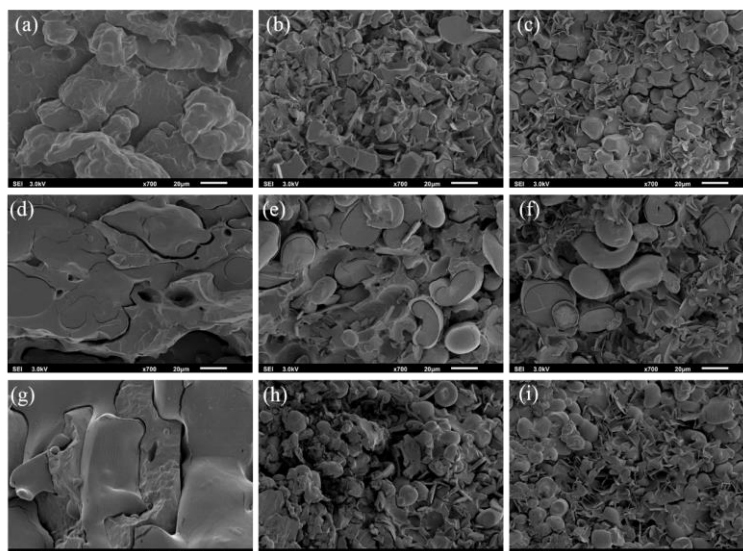
AMIDO		E	$\sigma_{\max}$	$\sigma_b$	$\epsilon_b$	T
Milho	Controle	1705 <sup>d</sup> ±129	28,13 <sup>f</sup> ±1,34	23,24 <sup>f</sup> ±0,90	3,0 <sup>a</sup> ±0,40	0,24 <sup>a</sup> ±0,04
	C14	1386 <sup>c</sup> ±143	20,46 <sup>d</sup> ±0,33	19,44 <sup>e</sup> ±0,38	4,51 <sup>b</sup> ±0,31	0,26 <sup>a</sup> ±0,05
	C18	1365 <sup>c</sup> ±102	20,47 <sup>d</sup> ±0,63	19,86 <sup>e</sup> ±0,72	4,05 <sup>ab</sup> ±0,37	0,24 <sup>a</sup> ±0,08
Batata	Controle	1914 <sup>e</sup> ±31	26,60 <sup>e</sup> ±1,68	18,84 <sup>e</sup> ±2,33	2,84 <sup>a</sup> ±0,75	0,20 <sup>a</sup> ±0,06
	C14	1307 <sup>c</sup> ±58	12,98 <sup>a</sup> ±0,55	10,36 <sup>a</sup> ±0,83	9,25 <sup>d</sup> ±2,25	0,43 <sup>b</sup> ±0,10
	C18	1344 <sup>c</sup> ±31	13,77 <sup>a</sup> ±0,46	13,36 <sup>b</sup> ±0,38	11,4 <sup>e</sup> ±2,02	0,63 <sup>c</sup> ±0,06
Mandioca	Controle	1441 <sup>c</sup> ±117	18,59 <sup>c</sup> ±1,48	15,27 <sup>cd</sup> ±1,1	4,13 <sup>ab</sup> ±0,63	0,24 <sup>a</sup> ±0,04
	C14	952 <sup>a</sup> ±54	15,87 <sup>b</sup> ±0,65	15,31 <sup>d</sup> ±0,70	6,33 <sup>c</sup> ±0,84	0,36 <sup>b</sup> ±0,07
	C18	1153 <sup>b</sup> ±45	14,93 <sup>b</sup> ±0,27	14,34 <sup>c</sup> ±0,38	4,89 <sup>b</sup> ±0,40	0,25 <sup>a</sup> ±0,02

Os teores de PP e TPS foram mantidos constantes, sendo o tipo de amido a única diferença entre as blendas controle. Uma das principais diferenças entre os tipos de amido é o teor de amilose. Esta propriedade influencia as propriedades mecânicas dos materiais à base de amido [6]. Assim, o teste de teor de amilose foi realizado.

Entre os amidos estudados, o amido de batata apresentou um teor de amilose de 24,73% ( $\pm 0,09$ ), seguido do amido de milho com 23,09% ( $\pm 0,27$ ) e amido de mandioca 20,39% ( $\pm 0,03$ ), todas as amostras diferiram estatisticamente de acordo com o teste de Tukey ( $p < 0,05$ ). O maior teor de amilose no amido de milho e batata poderia explicar o comportamento frágil dessas misturas [7]. Já a introdução do ácido levou a uma diminuição do módulo de elasticidade e resistência à tração no escoamento quando comparado com misturas sem ácido. Isto sugere um efeito plastificante pela adição de ácido: (i) reduzindo a ligação interna do hidrogênio; (ii) aumento do espaçamento intermolecular de amido [8] e (iii) levando a melhorias na flexibilidade das blendas.

Em relação à influência do tipo ácido, os resultados das blendas de milho indicam que não há diferença significativa entre os ácidos testados ( $p > 0,05$ ). No entanto, para misturas de batata e mandioca, o tipo ácido teve influência significativa ( $p < 0,05$ ). Para misturas de amido de batata, as formulações com C18 apresentaram melhores resultados que as formulações com C14. Para as misturas de fécula de mandioca, foi o contrário, as misturas com C14 mostraram melhores resultados do que as com C18. A deformação na ruptura aumentou para blendas formuladas com ácido, indicando o efeito compatibilizante ácido. Entre os amidos estudados, as blendas de batata apresentaram o maior incremento, aumentando de 2,84% para 11,4% em adição de C18, um aumento de 300%. A tenacidade das blendas com ácido seguiu essa mesma tendência.

Imagens da superfície de fraturada após ensaio de impacto das blendas TPS/PP (70/30) obtidas por SEM estão ilustradas na Figura 1. A partir da morfologia das blendas sem ácido (controle) (Fig. 1a, 1d e 1g), foi possível observar uma morfologia contínua, em que nenhuma das fases da mistura pode ser definida como a matriz ou a fase dispersa. Entretanto, pode-se observar a presença de duas fases distintas: uma superfície de fratura frágil, sem deformação plástica aparente, atribuída ao polipropileno; e uma superfície de fratura dúctil, sem rugosidade, que foi atribuída aos grânulos de amido plastificado. Os limites entre eles são claros e existem cavidades (vazios). Além disso, observou-se coalescência de grânulos de amido plastificado e fraca dispersão entre as fases, provavelmente devido à imiscibilidade desses materiais. Essa incompatibilidade está associada à diferença química dos componentes e também foi relatada por [9].



**Figura 1** – Microscopias eletrônicas de varredura (MEV) da superfície de fratura das blendas TPS/PP: Blendas de milho: (a) controle; (b) com 3% C14 e (c) com 3% C18; Blendas de batata: (d) controle; (e) com 3% C14 e (f) com 3% C18; e Blendas de mandioca: (g) controle; (h) com 3% C14 e (i) com 3% C18.

Por outro lado, as micrografias de MEV das blendas compatibilizadas (Fig. 1b-c, 1e-f e 1h-i) apresentaram uma morfologia tipo *droplet-in-matrix*, onde partículas granulares foram observadas. Isto implica que, embora em grande quantidade (70%), o TPS não foi totalmente destruído e a morfologia regular do amido pode ser vista bem dispersa na fase PP. Provavelmente os grânulos de amido foram hidrofobizados por ácido, levando a uma melhor afinidade dos mesmos na matriz de PP. As interações entre os grupos carboxílicos dos grupos ácido e hidroxila do TPS produziram o efeito compatibilizante, e o fenômeno de coalescência dos grânulos de amido não ocorreu. A utilização de argila organofílica como agente compatibilizante em misturas TPS/PP (70/30), Ferreira *et al* (2014) [10] também observou um efeito de barreira do compatibilizador frente à coalescência da fase dispersa. Da mesma forma, Clasen *et al* (2015) [8] usou do anidrido maleico como compatibilizante em misturas de TPS/PLA (70/30) mostrou uma diminuição nos domínios de PLA na matriz de TPS.

Nas Figuras 1b e 1c, observa-se uma forma poligonal, típica do amido de milho. Nas Figuras 1e e 1f, observa-se uma estrutura elíptica típica do amido de batata, com o maior diâmetro dos grânulos. Nas Figuras 1h e 1i, observa-se uma estrutura esférica típica do amido de mandioca. Como a forma e o tamanho dos grânulos dependem da origem botânica do amido, esses resultados estão de acordo com o encontrado por [1], [2]. No entanto, as imagens das Figuras 1e e 1f sugerem uma fratura frágil para os domínios de amido de batata. Foi observada uma fratura transversal do grânulo e a presença de uma estrutura semelhante à uma membrana ao redor dos grânulos fraturados. Talvez, devido ao seu diâmetro maior, os domínios amido da batata pudessem atuar como um concentrador de tensão. Por outro lado, devido ao seu grande tamanho, o amido de batata poderia ser efetivamente alongado quando submetido ao teste de resistência à tração, levando a um aumento na deformação na ruptura, mas uma redução na tensão no escoamento.

Nas imagens de MEV das blendas compatibilizadas (Figura 1b-c, 1e-f e 1h-i), é possível observar uma quantidade de estruturas, semelhantes a cristais, dispersas aleatoriamente na fase PP, o que indica que estes ácidos também têm boa compatibilidade com PP. Os cristais do ácido C14 eram mais achatados, em contraste com a estrutura do C18, que tendia a ser semelhante a uma agulha. Essa morfologia é consistente com os polímeros cristalinos de ácidos carboxílicos que possuem comprimentos de cadeia de carbono de C10 a C20 [11].

## Conclusões

Neste estudo, blendas de amido termoplástico/polipropileno com diferentes amidos (milho, batata e mandioca) foram produzidas. Utilizaram-se dois agentes compatibilizantes naturais (ácidos mirístico e esteárico) para melhorar as propriedades. O módulo elástico e a resistência à tração diminuíram com a adição de ácido e diferenças entre o tipo de amido foram observadas. O alongamento no intervalo apresentou a tendência oposta, sendo as misturas de batata com ácido esteárico responsáveis pelo maior valor obtido. Das imagens de MEV, diferentes morfologias puderam ser vistas, onde misturas não compatibilizadas (sem ácido) mostraram morfologia co-contínua e fraca adesão interfacial. Já as blendas compatibilizadas (com ácido) mostraram uma morfologia tipo *droplet-in-matrix* com melhor dispersão e aderência dos grânulos à matriz PP.

## Agradecimentos

Esse trabalho teve apoio da CAPES e da UFRGS. Os autores agradecem ao Laboratório de Materiais Poliméricos (Lapol), ao Laboratório de Estudos em Materiais Avançados, à Secretaria de Desenvolvimento Econômico, Ciência e Tecnologia do RS (SDECT) – Programa de Apoio aos Pólos Tecnológicos do RS, ao programa de pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M), à empresa Braskem, e ao FINEP pelos recursos obtidos através do SIBRATEC-RESAG.

## Referências

- [1] X. Wang; C. K. Reddy; B. Xu. *Food Chem.*, 2018.
- [2] C. L. Luchese; P. Benelli; J. C. Spada; I. C. Tessaro. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2018.
- [3] A. B. Martins; R. M. C. Santana. *Carbohydr. Polym.*, vol. 135, pp. 79–85, Jan. 2016.
- [4] G. A. Burdock; I. G. Carabin. *Food and Chemical Toxicology*. 2007.
- [5] M. R. A. Avaro; Z. Pan; T. Yoshida; Y. Wada. *Plant Prod. Sci.*, vol. 14, no. 2, pp. 164–168, Jan. 2011.
- [6] M. Li; P. Liu; W. Zou; L. Yu; F. Xie; H. Pu; H. Liu; L. Chen. *J. Food Eng.*, 2011.
- [7] V. D. Alves; S. Mali; A. Beléia; M. V. E. Grossmann. *J. Food Eng.*, 2007.
- [8] S. H. Clasen; C. M. O. Müller; A. T. N. Pires. *Artic. J. Braz. Chem. Soc*, vol. 26, no. 8, pp. 1583–1590, 2015.
- [9] X. Chen; L. Zhou; X. Pan; J. Hu; Y. Hu; S. Wei. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2016.
- [10] W. H. Ferreira; R. R. Khalili; M. J. M. Figueira; C. T. Andrade. *Ind. Crops Prod.*, 2014.
- [11] E. P. Ivanova; S.H. Nguyen; Y. Guo; V. L. Baulin; H. K. Webb; V. H. Truong; J. V. Wandiyanto; C. J. Garvey; P. J. Mahon; D. E. Mainwaring; R. J. Crawford. *Acta Biomater.*, 2017.