



BLENDAS DE AMIDO DE MANDIOCA COM POLI(BUTILENO SUCCINATO) (PBS) OBTIDAS VARIANDO A VELOCIDADE DE PROCESSAMENTO

Raul F. A. Santos¹, Gustavo A. D. Urueña¹, Patrícia S. O. Patricio² e Alessandra A. Lucas¹

1 - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM), Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Rodovia Washington Luís, km 235, São Carlos, CEP 13565-905, SP.

franklin.andradee@gmail.com

2 - Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAT), Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG), Belo Horizonte, MG.

RESUMO

O amido é um polímero natural que possui diversas vantagens por ser biodegradável, renovável e de baixo custo. No entanto, devido algumas limitações, como baixas propriedades mecânicas e sensibilidade a água, sua aplicabilidade é reduzida. Logo, blendas de amido com poliésteres têm sido uma alternativa no desenvolvimento de um material com propriedades superiores ao amido puro. Desta forma, blendas de amido foram produzidas utilizando amido de mandioca como matriz e o poli(butileno succinato)(PBS) como fase dispersa. Os materiais foram misturados no Haake variando a velocidade de processamento em 80, 100 e 120 rpm e em seguida, os corpos de prova foram obtidos através de moldagem por termoprensagem. As amostras foram caracterizadas por reometria de torque e através de medidas de ângulo de contato. Os resultados demonstraram que a variação da velocidade do processo durante a mistura, não afetou significativamente nas curvas de torque gerado durante o processamento, enquanto que as amostras processadas a 100 e 120 rpm, as medidas de ângulo de contato foi ligeiramente maiores, em relação as blendas produzidas a 80 rpm.

Palavras-chave: Amido, poli(butileno succinato)(PBS), blenda.

INTRODUÇÃO

O amido é um polímero natural biodegradável, de origem renovável, encontrado de forma abundante e com baixo custo⁽¹⁾. Em seu estado nativo, o amido possui baixa processabilidade⁽²⁾ devido a sua temperatura de fusão ser superior à de degradação térmica⁽²⁻³⁾, porém seu processamento torna-se possível através do processo de gelatinização⁽⁴⁾, que envolve a obtenção de um material denominado amido termoplástico (TPS)⁽³⁾.

O amido termoplástico apresenta algumas limitações que dificultam a sua aplicação, em consequência do seu baixo desempenho mecânico e sensibilidade à umidade⁽⁵⁻⁶⁾. Além disso, apresenta o fenômeno de retrogradação que também afeta as suas propriedades⁽⁶⁾. As limitações apresentadas pelo TPS podem ser minimizadas, através de sua mistura com outro polímero⁽⁷⁾. Desta modo, o poli(butileno succinato) (PBS) é um poliéster alifático biodegradável, sendo um candidato promissor a ser misturado com o amido⁽⁸⁻⁹⁾.

Portanto, este trabalho propõem-se avaliar o efeito da variação da velocidade de processamento, assim como a presença do PBS, na reometria de torque e nas medidas do ângulo de contato das blendas de amido.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Na obtenção das blendas de amido, foi utilizado como matriz o amido de mandioca obtido comercialmente em São Carlos-SP, da marca Amafil[®] com teor de amilose aparente de 22,4%, determinado seguindo a metodologia de Okunlola e Akingbala⁽¹⁰⁾ e como fase dispersa o poli(butileno succinato) (PBS), produzido pela Xinjiang Blueridge Tunhe Chemical Industry Co., Ltd., com nome comercial de TUNHE[®], código TH803S e índice de fluidez de 18 ± 2 g/10 min. Para a gelatinização do amido, foi utilizado a glicerina como plastificante, da marca Êxodo científica e massa molar 92,09 g/mol.

Procedimento experimental

Os materiais primeiramente foram secos a 100°C, em uma estufa da marca TECNAL e modelo TE-394/2 durante o tempo de 30 minutos e em seguida, foram pré-misturados em um processador de alimentos da marca Philips Walita, com a exceção do PBS. Foram utilizados 70% do amido, 30% do PBS e 25% de glicerol com base no teor do amido seco. O processamento ocorreu em um reômetro de torque da marca Haake e modelo Rheomix 600p, com rotores do tipo “roller” operando a uma temperatura de 120°C, ao longo de 10 minutos. A velocidade de processamento variou em 80, 100 e 120 rpm. Após o processamento, os corpos de prova foram obtidos por termoprensagem, através de uma prensa térmica da marca Rexroth, pré aquecida a 120°C e sob uma pressão de 100 kgf/cm² em um tempo de 100 segundos.

Métodos de caracterização

A avaliação do comportamento das blendas durante o estado fundido quando processadas com diferentes velocidades, foi investigado por reometria de torque. Conforme, os materiais foram processados no Haake, simultaneamente foi plotado um gráfico do torque gerado em função do tempo de processamento, permitindo a avaliação.

A hidrofiliabilidade da superfície das amostras foi avaliada através de medidas de ângulo de contato, obtidas através de um goniômetro da marca Biolin Scientific e modelo Attension Theta Flex. O ensaio ocorreu com o gotejamento de uma gota de água destilada de 8 µL sobre a superfície das amostras e após 10 segundos, as medidas foram realizadas em triplicatas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O torque gerado durante o processamento dos materiais na obtenção das blendas de amido, assim como o comportamento no estado fundido, foi investigado através da curva de torque obtida em função do tempo do processo. Inicialmente, as fases constituintes da blenda processada a 80 rpm foram avaliadas separadamente. Logo, a curva de torque obtida durante o processamento do amido de mandioca e do PBS, está ilustrada na Figura 1.

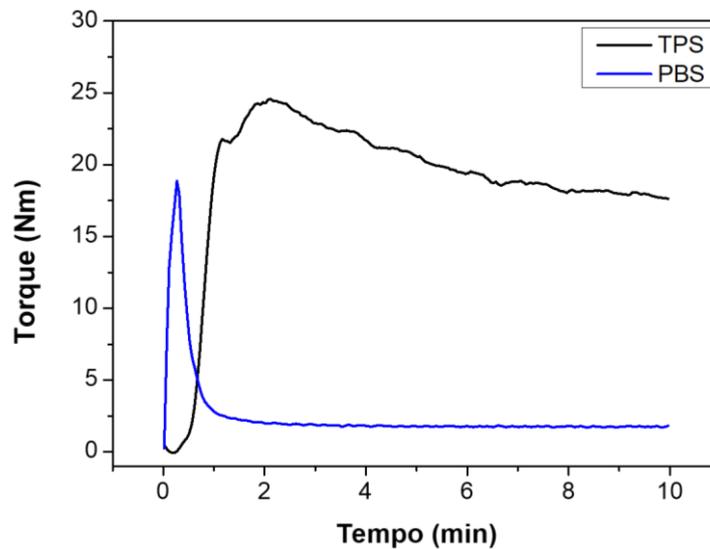


Figura 1: Curva de torque do amido de mandioca e do PBS em função do tempo.

Para o amido foi verificado na curva, um rápido aumento no valor do torque durante o início do processamento, atingindo um torque máximo. Em seguida, o torque imposto reduz de forma progressiva, não atingindo um regime estável ao decorrer do processamento. O torque diminuiu em decorrência da gelatinização dos grânulos do amido, que provoca a perda da estrutura cristalina do grânulo⁽¹¹⁾. No entanto, mesmo com a diminuição do torque, observa-se na curva que o material permanece sob altos valores de torque durante o processamento. Isto deve-se, aos valores da alta massa molar da amilose e da amilopectina (10^5 - 10^6 e 10^7 - 10^8 g/mol, respectivamente)⁽¹²⁾ que compõem o amido, dificultando o processamento do amido devido as condições de alta viscosidade.

Diferentemente do amido, o PBS quando processado o torque reduziu rapidamente, sendo submetido a um valor de torque significativamente menor ao longo do seu processamento, indicando uma baixa viscosidade do PBS no estado fundido em relação ao amido quando processado.

O comportamento da blenda de amido no estado fundido durante o processamento, foi investigado após a incorporação do PBS. Desta forma, a Figura 2 apresenta a curva de torque do amido de mandioca e da blenda de TPS/PBS processados a 80 rpm.

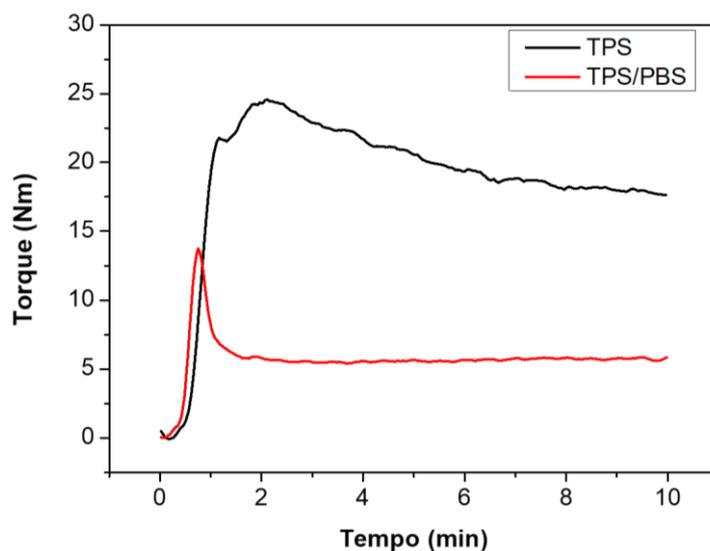


Figura 2: Evolução da curva de torque do amido puro e da blenda de TPS/PBS obtidos a 80 rpm.

Como já relatado, o processamento do amido ocorreu em condições de altos valores de torque, indicando sua alta viscosidade. No entanto, com a incorporação do PBS e consequentemente obtenção da blenda, observa-se que o torque imposto sobre o material reduziu de forma significativa durante todo o processamento, em relação ao amido puro. Enquanto, o valor do torque no tempo final de processamento para o TPS foi de 17,7 Nm, com a presença do PBS o torque foi de 5,9 Nm. Como mencionado anteriormente nos resultados da Figura 1, o PBS apresentou uma baixa viscosidade no estado fundido, logo sua adição proporcionou um processamento da blenda de amido com menor torque.

Na Figura 3 está ilustrado a curva de torque das blendas de amido com PBS, processadas variando a velocidade de mistura das composições.

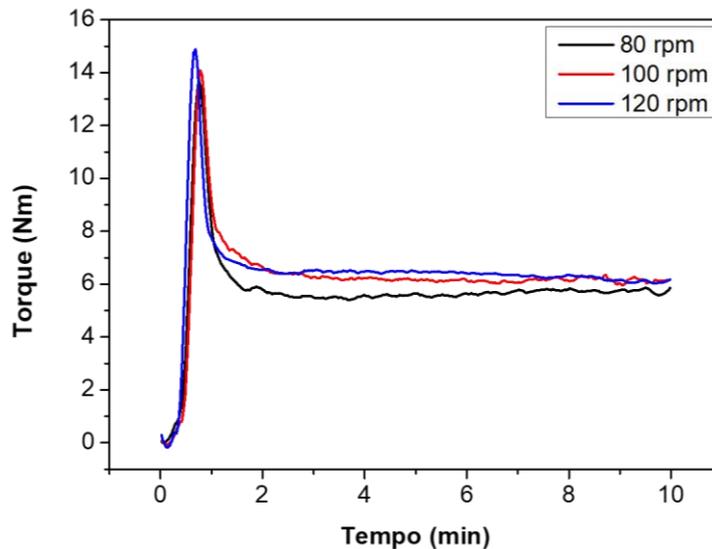


Figura 3: Curva de torque das blendas de TPS/PBS processadas em diferentes velocidades.

Analisando a curva, observa-se que após a redução no valor do torque, a amostra processada a 80 rpm apresentou um ligeiro menor valor de torque em relação as amostras obtidas com maiores velocidades, porém variando a velocidade de mistura através do aumento da rotação dos rotores, observa-se que esse aumento pouco afetou os resultados uma vez que as curvas apresentaram-se semelhantes.

Medidas de ângulo de contato foram utilizadas para investigar a hidrofiliicidade da superfície das blendas de amido, após serem processadas variando a velocidade. Portanto, os valores do ângulo de contato das blendas de TPS/PBS processadas a 80, 100 e 120 rpm estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Valores do ângulo de contato do TPS, do PBS e das blendas obtidas variando a velocidade de processamento.

Amostras	Velocidade (rpm)	Ângulo de contato (°)
TPS	80	62,3 (±0,7)
PBS		81,8 (±3,1)
TPS/PBS	100	72,5 (±1,0)
		74,7 (±2,8)
	120	76,9 (±2,6)

Em relação as amostras processadas a 80 rpm, o amido termoplástico apresentou um ângulo de contato menor, uma vez que o TPS é um polímero de natureza hidrofílica⁽¹³⁻¹⁴⁾, enquanto o PBS o valor do ângulo foi maior por se tratar de um polímero hidrofóbico⁽¹³⁻¹⁴⁾. Para a blenda, a

incorporação do PBS promoveu uma redução na hidrofiliicidade da superfície da blenda, através do aumento do ângulo quando comparado com o do TPS. Com o aumento da velocidade de processamento, as amostras obtidas a 100 e 120 rpm apresentaram um ligeiro aumento no valor do ângulo de contato em relação a blenda obtida a 80 rpm. Isto provavelmente ocorreu, devido a uma ligeira melhor dispersão do PBS na matriz de amido, provocando um rápido aumento na hidrofobicidade da superfície das amostras.

CONCLUSÕES

Os resultados de reometria de torque demonstraram que a incorporação do PBS na matriz de amido, diminuiu o torque imposto ao amido durante o processamento, indicando uma redução da viscosidade do material no estado fundido e conseqüentemente, facilitando o processamento. Enquanto, as diferentes velocidades de processamento pouco afetou os resultados, observado pela similaridade entre as curvas de torque das blendas processadas a maiores velocidades. No entanto, para as medidas do ângulo de contato a presença do PBS e maiores velocidades de processamento, provocaram um ligeiro aumento na hidrofobicidade superficial das blendas de amido.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Os autores agradecem ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM), pela disponibilidade dos equipamentos e laboratórios e ao CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo 132347/2020-2.

REFERÊNCIAS

1. ZOU, G. X.; JIN, P. Q.; XIN, L. Z. Extruded starch/PVA composites: Water resistance, thermal properties, and morphology. *Journal of Elastomers and Plastics*, v. 40, n. 4, p. 303–316, 2008.
2. ZHONG, Y.; GODWIN, P.; JIN, Y.; XIAO, H. Biodegradable polymers and green-based antimicrobial packaging materials: A mini-review. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, v. 3, n. 1, p. 27–35, 2020.
3. LARA, S. C.; SALCEDO, F. Gelatinization and retrogradation phenomena in starch/montmorillonite nanocomposites plasticized with different glycerol/water ratios. *Carbohydrate Polymers*, v. 151, p. 206–212, 2016.
4. KOH, J. J.; ZHANG, X.; HE, C. Fully biodegradable Poly(lactic acid)/Starch blends: A review of toughening strategies. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 109, p. 99–113, 2018.
5. AVÉROUS, L.; FRINGANT, C. Association between plasticized starch and polyesters: Processing and performances of injected biodegradable systems. *Polymer Engineering and Science*, v. 41, n. 5, p. 727–734, 2001.
6. FEKETE, E.; BELLA, E.; CSISZÁR, E.; MÓCZÓ, J. Improving physical properties and retrogradation of thermoplastic starch by incorporating agar. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 136, p. 1026–1033, 2019.
7. LI, G.; SARAZIN, P.; FAVIS, B. D. The relationship between starch gelatinization and morphology control in melt-processed polymer blends with thermoplastic starch. *Macromolecular Chemistry and Physics*, v. 209, n. 10, p. 991–1002, 2008.
8. YIN, Q. J.; CHEN, F.; ZHANG, H.; LIU, C. Mechanical Properties and Thermal Behavior of TPS/PBS Blends with Maleated PBS as a Compatibilizer. *Advanced Materials Research*, v. 1119, p. 306–309, 2015.

9. YIN, Q.; CHEN, F.; ZHANG, H.; LIU, C. Fabrication and characterisation of thermoplastic starch/poly(butylene succinate) blends with maleated poly (butylene succinate) as compatibiliser. *Plastics, Rubber and Composites*, v. 44, n. 9, p. 362–367, 2015.
10. OKUNLOLA, A.; AKINGBALA, O. Characterization and evaluation of acid-modified starch of *Dioscorea oppositifolia* (Chinese yam) as a binder in chloroquine phosphate tablets. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, v. 49, n. 4, p. 699–708, 2013.
11. JIANG, T. DUAN, Q.; ZHU, J.; LIU, H.; YU, L. Starch-based biodegradable materials: Challenges and opportunities. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, v. 3, n. 1, p. 8–18, 2020.
12. THUNWALL, M.; BOLDIZAR, A.; RIGDAHL, M. Compression molding and tensile properties of thermoplastic potato starch materials. *Biomacromolecules*, v. 7, n. 3, p. 981–986, 2006.
13. ZHAO, Z.; LEI, B.; DU, W.; ZHANG, X. The effects of inorganic salts with different anions on the structure and properties of starch/poly (Butylene succinate) blends plasticized with ionic liquid. *Polymers*, v. 11, n. 12, 2019.
14. LIU, D.; QI, Z.; ZHANG, Y.; XU, J.; GUO, B. Poly(butylene succinate) (PBS)/ionic liquid plasticized starch blends: Preparation, characterization, and properties. *Starch/Stärke*, v. 67, n. 9–10, p. 802–809, 2015.

BLENDS OF CASSAVA STARCH WITH POLY(BUTYLENE SUCCINATE) (PBS) OBTAINED BY VARYING THE PROCESSING SPEED

ABSTRACT

Starch is a natural polymer that has several advantages as it is biodegradable, renewable and low cost. However, due to some limitations, such as low mechanical properties and sensitivity to water, its applicability is reduced. Therefore, blends of starch with polyesters have been an alternative in the development of a material with properties superior to pure starch. In this way, starch blends were produced using cassava starch as a matrix and poly(butylene succinate) (PBS) as a dispersed phase. The materials were mixed in the Haake, varying the processing speed at 80, 100 and 120 rpm and then the specimens were obtained through thermopress molding. The samples were characterized by torque rheometry and through contact angle measurements. The results showed that the process speed variation during mixing did not significantly affect the torque curves generated during processing, while the samples processed at 100 and 120, rpm the contact angle measurements were slightly higher, in relation to the blends produced at 80 rpm.

Keywords: *Starch, poly(butylene succinate)(PBS), blend.*