

Propriedades Mecânicas de Laminados Biodegradáveis de Amido e Poli(Ácido Lático) Adicionados de Ácidos Carboxílicos

Marianne Ayumi Shirai¹, Juliano Zanela², Fabio Yamashita²

¹ Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos, PPGTA; Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Campo Mourão (UTFPR-CM), Paraná, Brasil;

² Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Estadual de Londrina (UEL), PR, Brasil.
* marianneshirai@hotmail.com

Resumo. Blendas de amido termoplástico e poli(ácido lático) (PLA) estão sendo estudadas como potenciais materiais para elaboração de embalagens biodegradáveis. Entretanto, devido à natureza hidrofílica do amido e hidrofóbica do PLA, estes polímeros são incompatíveis a nível microscópico e este fato interfere de forma significativa nas propriedades mecânicas dos materiais produzidos. Diversos compatibilizantes estão sendo pesquisados para melhorar a compatibilidade entre esses polímeros, entre eles os ácidos carboxílicos. Desta forma, neste trabalho pesquisou-se os efeitos da umidade relativa de condicionamento e da adição de ácido cítrico e ácido adípico em laminados de amido e PLA produzidos por extrusão plana (calandragem) sobre as propriedades mecânicas. Os laminados contendo ácido cítrico apresentaram-se mais finos, mais resistentes e com maior capacidade de alongação. A umidade relativa de condicionamento interferiu significativamente nas propriedades mecânicas, possivelmente devido ao efeito plastificante da água. Com este trabalho concluiu-se que o ácido cítrico foi um aditivo que melhorou as propriedades dos laminados de amido e PLA produzidos por extrusão plana. Além disso, é importante o monitoramento da umidade relativa de condicionamento para não ocorrer alterações nas propriedades mecânicas dos laminados feitos de blendas contendo amido.

Palavras-chave: blenda, polímero biodegradável, ácido cítrico, ácido adípico

Mechanical Properties of Starch and Poly(lactic acid) Biodegradable Sheets Added of Carboxylic Acids. Thermoplastic starch and poly(lactic acid) (PLA) blends have been studied as potential materials for the production of biodegradable packaging. However due to the hydrophilic characteristic of starch and hydrophobic nature of PLA, these polymers are incompatible at microscopic level and this fact interfere significantly in the mechanical properties of the obtained materials. Several compatibilizer have been investigated to improve the compatibility between these polymers, including carboxylic acids. Thus, this study evaluated the mechanical properties of thermoplastic starch and PLA sheets added of citric and adipic acids produced by flat extrusion (calendering-extrusion) and stored at different relative humidity. The sheets containing citric acid were thinner, more resistant and showed higher values of elongation at break. The relative humidity of storage interfered significantly in the mechanical properties, possibly due to the plasticizing effect of water. Citric acid was an additive which improved the mechanical properties of the starch and PLA sheets produced by flat extrusion. Furthermore, it is important to control the relative humidity of storage to not alter the mechanical properties of the starch based blends.

Keywords: blend, biodegradable polymer, citric acid, adipic acid

Recebido: 03 de Novembro de 2014; aceito: 17 de Novembro de 2014, publicado: 19 de Novembro de 2014.

DOI: 10.14685/rebrapa.v5i2.164

INTRODUÇÃO

O interesse na pesquisa e desenvolvimento de materiais plásticos utilizando materiais biodegradáveis provenientes de fontes renováveis tem ganhado atenção, devido à necessidade de redução da quantidade de

resíduos sintéticos e não biodegradáveis que estão sendo descartados no meio ambiente.

O amido se destaca como uma matéria-prima em potencial para produção de embalagens biodegradáveis por sua disponibilidade e custo. Entretanto, a sua natureza hidrofílica sugere que

seja utilizado em blendas com outros polímeros biodegradáveis e hidrofóbicos para que assim seja possível a sua aplicação em escala comercial (AVELLA *et al.*, 2005; KALAMBUR; RIZVI, 2006; LI; HUNEAULT, 2011). Um polímero que vem sendo extensivamente pesquisado para tal propósito é o poli(ácido láctico) (PLA), que é constituído de moléculas de ácido láctico produzidos a partir da fermentação de açúcares ou resíduos agroindustriais, sendo ao mesmo tempo um material biodegradável e derivado de fontes renováveis (PILLIN *et al.*, 2006).

Vários estudos reportam a produção de blendas de amido e PLA e todos chegam ao consenso de que os materiais obtidos são rígidos e quebradiços devido à falta de compatibilidade entre os dois polímeros, interferindo de forma significativa nas propriedades mecânicas (LI; HUNEAULT, 2011; KOZLOWSKI *et al.*, 2007; MARTIN; AVÉROUS, 2001; LIM *et al.*, 2010; ZHANG; SUN, 2004; WANG *et al.*, 2007). Além disso, as propriedades mecânicas e permeabilidade ao vapor de água de laminados produzidos a partir de blendas de amido e PLA são alteradas pela umidade relativa do ambiente, interferindo sua aplicação na produção de embalagens para alimentos (AVÉROUS; FRIGANTI, 2001; REN *et al.*, 2009).

Uma alternativa para melhorar a adesão interfacial entre o PLA e o amido seria a inclusão de compatibilizantes. Os compatibilizantes geralmente exibem atividade interfacial em blendas de polímeros heterogêneos e seu efeito é atribuído a um aumento na adesão interfacial que conduz a uma melhora nas propriedades mecânicas. A formação de uma matriz polimérica mais compacta e homogênea diminui a permeabilidade ao vapor de água, pois dificulta a difusão de vapor de água através do material. (IMRE; PUKÁNSZKY, 2013; RAQUÉZ *et al.*, 2008; SCHWACH *et al.*, 2008).

O ácido cítrico e adípico foram estudados como compatibilizantes em filmes de amido termoplástico (ATP) e poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) produzidos por extrusão sopro em balão, contribuindo com melhorias significativas nas propriedades mecânicas a partir do aumento na resistência à tração e

elongação na ruptura (OLIVATO *et al.*, 2012a; OLIVATO *et al.*, 2012b; SILVA *et al.*, 2013). A influência do ácido cítrico em blendas de PLA/ATP (WANG *et al.*, 2010; TEIXEIRA *et al.*, 2012) e PLA/farinha de trigo (CHABRAT *et al.*, 2012) também foram pesquisadas. As explicações para a melhoria das propriedades funcionais destes materiais foi que o ácido cítrico despolimerizou parcialmente o amido, melhorando a sua distribuição na matriz de PLA.

O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da umidade relativa de condicionamento sobre as propriedades mecânicas de laminados de amido e PLA adicionados de ácidos carboxílicos e produzidos por extrusão plana.

MATERIAIS E MÉTODOS

Material

Foram utilizados PLA Ingeo 4043D (Natureworks LLC, Cargill, EUA), amido de mandioca (Indemil Ind. Com. Ltda, Brasil), glicerol comercial (Dinâmica Química Contemporânea, Brasil) como plastificante para o amido e diisododecil adipato grau técnico (426,67 g/mol) (Sigma Aldrich, EUA) como plastificante para o PLA.

Produção dos laminados pelo processo de extrusão

Laminados com 50% (p/p) de ATP (amido + glicerol) e 50% (p/p) de PLA foram produzidos. A concentração de glicerol foi de 33g de glicerol/100g de amido e utilizou-se adipato de diisododecila (DIA) como plastificante para o PLA na quantidade de 10g/100g de PLA. O adipato de diisododecila foi utilizado, porque estudos preliminares (SHIRAI *et al.*, 2014) revelaram que este atuou como plastificante eficiente para o PLA e melhorou as propriedades mecânicas em laminados de amido e PLA produzidos por extrusão plana. O ácido cítrico (AC) e o ácido adípico (AA) foram adicionados sozinhos ou em combinação na concentração de 0,75% (p/p) em relação à mistura total, substituindo a quantidade de ATP conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição dos laminados de PLA/ATP adicionados de ácidos carboxílicos

Amostra	PLA + DIA (%)	Amido+ Glicerol (%)	Ácido cítrico (%)	Ácido adípico (%)
Controle	50	50	0	0
AC 0.75	50	49,25	0,75	0
AA 0.75	50	49,25	0	0,75
AC + AA 0.75	50	49,25	0,375	0,375

A produção dos laminados foi feita em duas etapas para uma melhor homogeneização e plastificação dos materiais. Primeiro todos os constituintes de cada formulação dos laminados foram manualmente misturados e então foram processadas em extrusora dupla rosca co-rotacional (marca BGM, modelo D-20, Brasil), empregando-se as seguintes condições: diâmetro das roscas de 20 mm, L/D 35, velocidade dos parafusos de 100 rpm, velocidade do alimentador de 30 rpm e perfil de temperatura 100 / 180 / 180 / 180 / 180°C.

Em uma segunda etapa, os extrudados obtidos na forma de perfis cilíndricos foram peletizados e processados novamente em extrusora dupla rosca para produção dos laminados. O perfil de temperatura empregado foi de 100 / 170 / 170 / 170 / 175°C, a velocidade do alimentador e do parafuso foram iguais ao da etapa de preparação das blendas. Próximo à matriz da extrusora acoplou-se uma calandra laminadora (AX - Plásticos, Brasil) em 45°, composta de sistema de resfriamento dos cilindros por água, puxador, bobinador e painel de controle de rotação dos cilindros. A distância entre os cilindros foi de 0,8 mm e a rotação foi ajustada conforme a formulação para manter a continuidade do processo.

Medida da espessura

A espessura foi medida com um micrômetro digital, marca Starrett (Brasil) com resolução de 0,001mm. Foram medidos 10 pontos aleatórios sobre a superfície de cada laminado e o resultado final foi a média dessas 10 medidas.

Determinação das propriedades mecânicas

Os testes de tração foram realizados em texturômetro (Stable Micro Systems, modelo TA XTplus, Inglaterra), conforme os métodos e normas da American Society for Testing and Material (ASTM D882-02, 2002). Os corpos de

prova, com tamanho de 10 mm x 100 mm foram previamente condicionados em dessecadores contendo soluções salinas que proporcionaram diferentes umidades relativas (32%, 53% e 75%). As propriedades determinadas foram resistência máxima à tração (MPa), alongação na ruptura (%) e módulo de Young (MPa).

Análise estatística

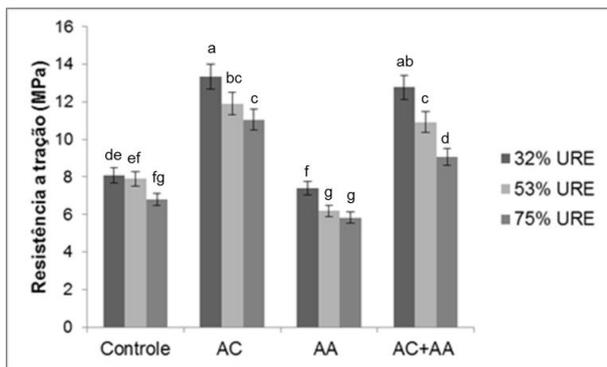
Os resultados obtidos foram avaliados por análise de variância (ANOVA) e as médias dos tratamentos comparadas pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância ($p < 0,05$).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As espessuras dos laminados de PLA/ATP variaram de 460 a 901 μm , conforme resumido na Tabela 2. Durante a produção de laminados e chapas planas pelo processo de extrusão e calandragem, a espessura dos materiais é controlada pela distância entre os rolos, pela velocidade dos rolos e pela capacidade de estiramento das formulações. Os laminados contendo ácido cítrico (AC 0.75 e AC+AA 0.75) foram o que apresentaram menor espessura quando comparado com os laminados controle e AA 0.75. Isso pode estar relacionado com o efeito plastificante promovido por este ácido, que permitiu maior estiramento do material pelos rolos da calandra.

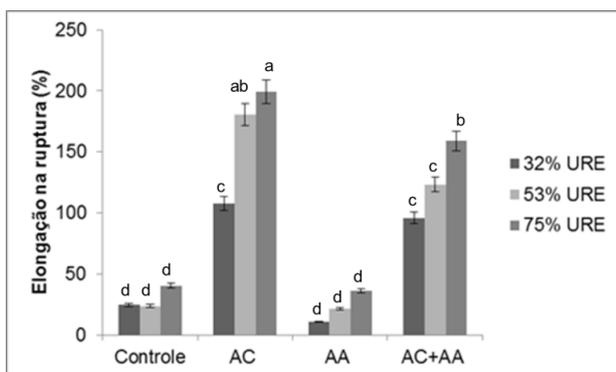
Tabela 2- Espessura média dos laminados de PLA/ATP adicionados de ácidos carboxílicos.

Amostra	Espessura (μm)
Controle	703 \pm 45 ^a
CA 0.75	460 \pm 117 ^b
AA 0.75	663 \pm 41 ^a
CA + AA 0.75	572 \pm 54 ^b



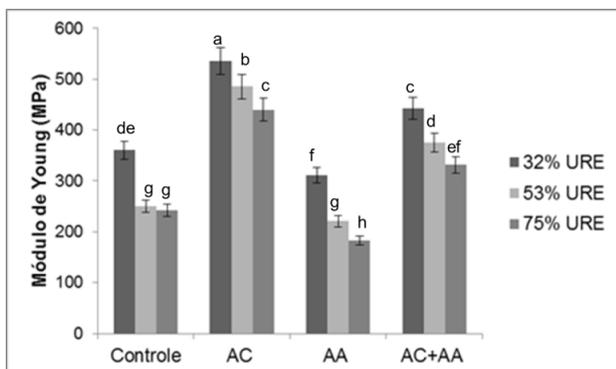
Letras diferentes indicam diferença significativa ($p \leq 0,05$) pelo teste de Tukey.

Figura 1 – Resistência a tração de laminados de ATP/PLA adicionados de ácidos carboxílicos.



Letras diferentes indicam diferença significativa ($p \leq 0,05$) pelo teste de Tukey.

Figura 2 – Elongação na ruptura de laminados de ATP/PLA adicionados de ácidos carboxílicos.



Letras diferentes indicam diferença significativa ($p \leq 0,05$) pelo teste de Tukey.

Figura 3 – Módulo de Young de laminados de ATP/PLA adicionados de ácidos carboxílicos.

Os resultados das propriedades mecânicas em termos de resistência máxima à tração, alongação na ruptura e módulo de Young, determinados em diferentes umidades relativas estão apresentados nas Figuras 1, 2 e 3, respectivamente.

Avaliando o efeito da adição dos ácidos cítrico (AC) e adípico (AA), para todas as umidades relativas de condicionamento houve um

incremento significativo na resistência máxima à tração (Figura 1) e no Módulo de Young (Figura 3) e redução na alongação na ruptura (Figura 2) dos laminados adicionados de ácido cítrico. O mesmo efeito não foi verificado para as amostras incorporadas apenas de ácido adípico e no geral as propriedades mantiveram-se iguais à formulação controle. Para as amostras contendo os ácidos misturados foi verificado também elevação na resistência máxima à tração (Figura 1) e no Módulo de Young (Figura 3) e diminuição na alongação na ruptura. Entretanto, o efeito foi em menor proporção em comparação aos laminados contendo apenas ácido cítrico (CA 0.75), já que estas formulações possuíam menor quantidade de ácido cítrico (0,375%). Resultados similares também foram observados em blendas de amido e farinha de trigo (CHABRAT *et al.*, 2012) e amido e polietileno (WANG *et al.*, 2007) adicionadas de ácido cítrico.

A melhora nas propriedades mecânicas nos laminados contendo ácido cítrico pode estar relacionada com o seu papel como compatibilizante e também plastificante, que auxiliou na processabilidade do ATP, acelerando a fragmentação e dissolução dos grânulos de amido conforme relatado em outro estudo (SHI *et al.*, 2007). Pode-se considerar também que durante o processo de extrusão, ocorreu a modificação do amido pela introdução de novos grupos carboxilas e éster que são pontos potencialmente reativos para ocorrência de reação intercruzada (OLIVATO *et al.*, 2012a).

Considerando o efeito da umidade relativa (UR) de condicionamento sobre as propriedades mecânicas, com a elevação da UR houve redução nos valores de resistência máxima à tração e módulo de Young e aumento nos valores de alongação na ruptura. As variações nas propriedades mecânicas com o acréscimo da UR podem estar relacionadas com o efeito plastificante da água sobre os laminados, que atua aumentando a mobilidade das cadeias e elevando o volume livre. Desta forma, em materiais contendo amido é importante monitorar a UR de condicionamento devido ao seu caráter hidrofílico também para não ocorra alterações nas propriedades funcionais dos laminados.

Nos laminados contendo ácido cítrico o efeito da UR de condicionamento foi mais pronunciado do que nos laminados controle e AA 0.75. É possível que o ganho de água favoreceu a reação de acidólise, tanto no amido como no PLA, que podem ter interferido nas propriedades mecânicas conforme relatado em outras pesquisas (OLIVATO *et al.*, 2012a; OLIVATO *et al.*, 2012b).

CONCLUSÃO

O ácido cítrico foi um aditivo eficiente para os laminados de amido e PLA produzidos por extrusão plana, pois proporcionou laminados mais resistentes e com maiores valores de alongação na ruptura. Comparativamente, o ácido adípico não apresentou o mesmo efeito, mesmo quando este foi misturado com o ácido cítrico.

A umidade relativa de condicionamento interferiu de forma significativa nas propriedades mecânicas dos laminados, sendo o efeito mais pronunciado nas amostras contendo ácido cítrico. Isso está relacionado com a capacidade plastificante da água.

REFERÊNCIAS

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. D-882-02, Annual book of ASTM, Philadelphia, 2002.
- AVELLA, M.; DE VLIEGER, J.J.; ERRICO, M.E.; FISCHER, S.; VACCA, P.; VOLPE, M.G. Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications. *Food Chemistry*, v.93, p.467-474, 2005.
- 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.727-733, 2001.
- CHABRAT, E.; ABDILLAHI, H.; ROUILLY, A.; RIGAL, L. Influence of citric acid and water on thermoplastic wheat flour/poly(lactic acid) blends. I: Thermal, mechanical and morphological properties. *Industrial Crops and Products*, v. 37, p. 238-246, 2012.
- IMRE, B.; PUKÁNSZKY, B. Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends. *European Polymer Journal*, In Press, 2013.
- KALAMBUR, S.; RIZVI, S. S. H. An overview of starch-based plastic blends from reactive extrusion. *Journal of plastic film & sheeting*, v. 22, p. 39-58, 2006.
- KOZLOWSKI, M.; MASIREK, R.; PIORKOWSKA, M.; LIPMAN-GAZICKI, M. Biodegradable blends of poly(L-lactide) and starch. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 105, p. 269-277, 2007.
- LI, H.; HUNEAULT, M. A. Comparison of sorbitol and glycerol as plasticizers for thermoplastic starch in TPS/PLA blends. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 119, p. 2439-2448, 2011.
- LIM, L. T.; AURAS, R.; RUBINO, M. Processing technologies for poly(lactic acid). *Progress in Polymer Science*, v. 33, p. 820-852, 2008.
- MARTIN, O.; AVEROUS, L. Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems. *Polymer*, v. 42, p. 6209-6219, 2001.
- OLIVATO, J. B.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F.; EIRAS, D.; PESSAN, L. A. Citric acid and maleic anhydride as compatibilizers in starch / poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends by one-step reactive extrusion. *Carbohydrate Polymers*, v. 87, p. 2614-2618, 2012a.
- OLIVATO, J. B.; GROSSMANN, M. V. E.; BILCK, A. P.; YAMASHITA, F. Effect of organic acids as additives on the performance of thermoplastic starch/polyester blown films. *Carbohydrate Polymers*, v. 90, p. 159–164, 2012b.
- PILLIN, I.; MONTRELAY, N.; GROHENS, Y. Thermo-mechanical characterization of plasticized PLA: Is the miscibility the only significant factor? *Polymer*, v. 47, p. 4676–4682, 2006.
- RAQUÉZ, J. M.; NABAR, Y.; NARAYAN, R.; DUBOIS, P. In situ compatibilization of maleated thermoplastic starch/polyester melt blends by reactive extrusion. *Polymer*

Engineering and Science, v. 48, p. 1747–1754, 2008.

REN, J.; FU, H.; REN, T.; YUAN, W. Preparation, characterization and properties of binary and ternary blends with thermoplastic starch, poly(lactic acid) and poly(butylene adipate-co-terephthalate). *Carbohydrate Polymers*, v. 77, p. 576-582, 2009.

SILVA, I. F. E.; YAMASHITA, F.; MÜLLER, C. M. O.; MALI, S.; OLIVATO, J. B.; BILCK, A. P.; GROSSMANN, M. V. E. How reactive extrusion with adipic acid improves the mechanical and barrier properties of starch/poly (butylene Adipate-co-terephthalate) films. *International Journal of Food Science and Technology*, v. 48, p. 1762-1769, 2013.

SHIRAI, M. A.; GROSSMANN, M. V. E.; MÜLLER, C. M. O.; YAMASHITA, F. Adipate and citrate esters as plasticizers for poly(lactic acid)/thermoplastic starch sheets. *Journal of Polymers and the Environment*, 2014. Aceito para publicação.

TEIXEIRA, E. M.; CURVELO, A. A. S.; CORRÊA, A. C.; MARCONCINI, J. M.; GLENN, G. M.; MATTOSO, L. H. C. Properties of thermoplastic starch from cassava bagasse and cassava starch and their blends with poly(lactic acid). *Industrial Crops and Products*, v. 37, p. 61-68, 2012.

ZHANG, J. F.; SUN, X. Z. Mechanical properties of poly(lactic acid)/starch composites compatibilized by maleic anhydride. *Biomacromolecules*, v. 5, n. 4, p. 1446–1451, 2004.

WANG, N. ; YU, J. ; CHANG, P. R. ; MA, X. Influence of citric acid on the properties of glycerol-plasticized dry starch (DTPS) and DTPS/poly(lactic acid) blends. *Starch/Starke*, v. 59, p. 409–417, 2007.

WANG, N. ; YU, J. ; MA, X. ; WU, Y. The influence of citric acid on the properties of thermoplastic starch / linear low-density polyethylene blends. *Carbohydrate Polymers*, v. 67, p. 446-453, 2007.

WANG, N.; ZHANG, X.; HAN, N.; FANG, J. Effects of water on the properties of thermoplastic starch poly(lactic acid) blend

containing citric acid. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, v. 23, p. 19–34, 2010.