



**Universidade de Aveiro**  
**2008**

Departamento de Química

**Ivo Marcelo**  
**Guilherme Martins**

**Preparação e caracterização de novos  
biocompósitos baseados em amido termoplástico**





**Ivo Marcelo**  
**Guilherme Martins**

**Preparação e caracterização de novos  
biocompósitos baseados em amido termoplástico**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Materiais Derivados de Recursos Renováveis, realizada sob a orientação científica do Professor Doutor Alessandro Gandini, e da Doutora Carmen Freire do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.



## **o júri**

Presidente

**Professor Doutor Carlos Pascoal Neto**  
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

**Professor Doutor Alessandro Gandini**  
Investigador Coordenador da Universidade de Aveiro

**Professora Doutora Maria Helena Mendes Gil**  
Professora Catedrática da Universidade de Coimbra

**Doutora Carmen Sofia Rocha Freire**  
Investigadora Auxiliar da Universidade de Aveiro



## **agradecimentos**

Os principais agradecimentos são dedicados aos meus Orientadores Professor Doutor Alessandro Gandini e Doutora Carmen Freire do Departamento de Química da Universidade de Aveiro. Esta oportunidade que me concederam de enveredar por um novo percurso numa nova área de investigação, trouxe um grande enriquecimento a nível pessoal e científico. Com a orientação, ensinamentos transmitidos e a amizade dos meus orientadores, esta tarefa foi facilitada e desenvolvida num bom ambiente laboratorial.

À Doutora Lúcia Oliveira pela sua amizade, disponibilidade e incansável ajuda ao longo da dissertação.

Ao Professor Doutor Carlos Pascoal Neto e Doutor Armando Silvestre pelo interesse demonstrado por esta nova área de trabalho e pelas dicas sugeridas ao longo do período de dissertação.

Ao Doutor José Lopes da Silva pela cedência do equipamento de análises reológicas e à sua aluna de mestrado Catarina Ferreira, por toda a disponibilidade e ajuda prestadas na utilização do material.

À Dra. Sandra Magina pela disponibilidade na realização dos ensaios mecânico-dinâmicos.

À Dra. Celeste Azevedo pelo trabalho de caracterização do material por termogravimetria.

À Dra. Rosário Soares pela disponibilidade na caracterização do material por difracção de raios-X.

Ao Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, da Universidade de Aveiro, por facultar o equipamento de microscopia electrónica de varrimento, indispensável ao desenvolvimento da Tese.

Aos colegas de laboratório agradeço todo o apoio e colaboração prestada.

A todos os elementos do Departamento de Química que, de alguma forma, contribuíram para a elaboração deste trabalho.

À Inês.

Aos meus pais pelo apoio, a todos os níveis.



**palavras-chave**

amido termoplástico, celulose bacteriana, celulose vegetal, biocompósitos, propriedades mecânicas, morfologia

**resumo**

Com a diminuição dos recursos petrolíferos, novos materiais derivados de recursos renováveis têm vindo a ser desenvolvidos e estudados para as mais diversas aplicações do quotidiano, e para que possam substituir gradualmente os derivados da petroquímica. O amido, sendo um polímero biodegradável, abundante e de baixo custo, tem sido bastante utilizado na preparação de novos materiais, nomeadamente, biocompósitos. Neste trabalho, foram usadas fibras vegetais de *Eucalyptus globulus* (pasta branqueada ECF (DEDED)) e celulose bacteriana (*Acetobacter xylinum*) como materiais de reforço numa matriz de amido termoplástico -TPS (30% glicerol, 25% água e 45% amido de milho), com o objectivo de aumentar as suas propriedades mecânicas. As fibras de celulose vegetal (CV) e as nanofibrilas de celulose bacteriana (CB) foram adicionadas directamente ao amido plastificado, durante o processo de mistura. Os materiais obtidos foram injectados e posteriormente caracterizados pelas seguintes técnicas: FTIR-ATR, XRD, TGA, DMA, ensaios de tracção, SEM e ensaios de absorção de água. Todos os materiais compósitos apresentaram uma elevada homogeneidade, ou seja, uma boa adesão entre as fibras de reforço e a matriz. Os biocompósitos preparados com celulose bacteriana apresentaram propriedades mecânicas superiores aos preparados com celulose vegetal (CV), provavelmente devido à sua estrutura nano e microfibrilar.



**keywords**

thermoplastic starch, bacterial cellulose, vegetable cellulose, biocomposites, mechanical properties, morphology

**abstract**

With the decline of fossil sources, new materials derived from renewable resources have been developed and studied for the most diverse applications, from everyday life, and so they can gradually replace materials from petrochemicals. Starch, a biodegradable, abundant and low cost polymer, has been widely used in the preparation of new materials, in particular, biocomposites. In this work, vegetable cellulose fibers of *Eucalyptus globulus* (ECF pulp bleached (DEDED)) and bacterial cellulose (*Acetobacter xylinum*) were used as reinforcement materials for a matrix of thermoplastic starch (TPS) (30% glycerol, 25% water and 45% corn starch) to increase its mechanical properties. Vegetal cellulose fibers (CV) and bacterial cellulose nanofibrils (CB) were added directly to plastic starch, during mixing. The materials were then characterized by different techniques: ATR-FTIR, XRD, TGA, DMA, tensile tests, SEM and water absorption assays. All composite materials showed good adhesion between the fibers and matrix. Biocomposites prepared with bacterial cellulose had better mechanical properties than those prepared with vegetable cellulose (CV), maybe because of its structure consisting of nano and microfibrils.



# LISTA DE ABREVIATURAS

## Sigla

CB	Celulose bacteriana
CV	Celulose vegetal
DMA	Análise mecânico-dinâmica
DSC	Calorimetria diferencial de varrimento
E'	Módulo elástico
E''	Módulo viscoso
FTIR-ATR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier com reflectância total atenuada
PCL	Poli( $\epsilon$ -caprolactona)
PEA	Poliestereamidas
PHA	Poli(R-3-hidroxialcanoatos)
PHB	Poli(R-3-hidroxibutirato)
PLA	Ácido poliláctico
PVA	Álcool polivinílico
PVC	Poli(cloreto de vinilo)
SEM	Microscopia electrónica de varrimento
T <sub>amb.</sub>	Temperatura ambiente
Tan $\delta$	Tangente de perda
T <sub>d<sub>máx.</sub></sub>	Temperatura máxima de decomposição térmica
TGA	Análise termogravimétrica
T <sub>g</sub>	Temperatura de transição vítrea
TPS	Amido termoplástico

XRD	Difracção de raios-X
$\rho$	Massa volúmica
$\gamma_s^p$	Componente polar da energia de superfície
$\gamma_s^d$	Componente dispersiva da energia de superfície
$\gamma_s$	Energia de superfície

# ÍNDICE

<b>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
1.1. Amido.....	5
1.1.1. Composição química do amido.....	5
1.1.2. Cristalinidade do amido .....	8
1.1.3. Transições de fase do amido.....	9
1.1.3.1. Gelatinização e Retrogradação.....	9
1.2. Amido termoplástico .....	12
1.2.1. Processamento .....	12
1.2.2. Potenciais aplicações do amido termoplástico .....	15
1.3. Sistemas multifásicos .....	17
1.3.1. Biocompósitos .....	18
1.3.1.1. Fibras de celulose: composição química e morfologia .....	19
1.3.1.2. Biocompósitos baseados em amido termoplástico .....	24
<b>CAPÍTULO 2 – PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	<b>27</b>
2.1. Matérias-primas .....	27
2.2. Plastificação do amido .....	28
2.3. Preparação dos biocompósitos .....	30
2.4. Caracterização do amido nativo, TPS e biocompósitos .....	31
<b>CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>37</b>
3.1. Preparação do amido termoplástico .....	37
3.1.1. Caracterização do amido termoplástico.....	38
3.1.1.1. Caracterização por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR).....	38
3.1.1.2. Análise por difracção de raios-X (XRD) .....	39

3.1.1.3. Análise Termogravimétrica (TGA) .....	41
3.1.1.4. Determinação da energia de superfície por medição de ângulos de contacto .....	42
3.1.1.5. Análise por microscopia electrónica de varrimento (SEM) .....	43
3.2. Preparação dos biocompósitos .....	45
3.2.1. Caracterização dos biocompósitos .....	45
3.2.1.1. Caracterização por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR).....	45
3.2.1.2. Análise por difracção de raios-X (XRD) .....	46
3.2.1.3. Análise termogravimétrica (TGA).....	47
3.2.1.4. Determinação da energia de superfície por medição de ângulos de contacto .....	50
3.2.1.5. Propriedades mecânicas .....	50
3.2.1.5.1. Ensaio de tracção.....	51
3.2.1.5.2. Análise mecânico-dinâmica (DMA) .....	56
3.2.1.6. Análise por microscopia electrónica de varrimento (SEM) .....	58
3.2.1.7. Absorção de água .....	60
<b>CAPÍTULO 4 - CONCLUSÕES .....</b>	<b>63</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>65</b>

# 1. INTRODUÇÃO

Com o desenvolvimento da indústria petroquímica no séc. XX, o uso de polímeros, como os plásticos, tornou-se corrente em diversas aplicações, entre as quais: na produção de plásticos de uso comum, materiais de embalagem, de cirurgia e higiene. Contudo, a exploração constante e excessiva das fontes petrolíferas, quer para a produção de polímeros e outros produtos químicos, quer como fonte de energia, tem originado graves problemas ambientais resultantes da acumulação de resíduos não-biodegradáveis. A maioria dos polímeros sintéticos, quando dispersos na natureza, apresenta um carácter inerte face aos microorganismos aí presentes, podendo permanecer intacta durante milhares de anos, devido à ausência de ligações hidrolisáveis e/ou oxidáveis ao longo das suas cadeias principais.

Adicionalmente, a previsível escassez dos recursos fósseis tem originado subidas constantes nos preços, afectando a economia mundial e consequentemente a qualidade de vida da população. Este cenário tem impulsionado um crescente investimento na investigação de novos materiais (e energias) derivados de recursos renováveis, que possam substituir gradualmente os produtos de origem petroquímica.

A utilização de fontes renováveis tem também um impacto muito importante a nível ambiental pois contribui para a diminuição da poluição e portanto para a preservação dos sistemas ecológicos.<sup>1</sup> Surge assim, o conceito de biorefinaria, que se baseia na conversão de biomassa (incluindo resíduos industriais) numa gama de produtos de grande interesse onde estão incluídos os bio-químicos, a bio-energia e os bio-materiais (Figura 1). Por exemplo, a valorização de resíduos industriais de biomassa tem vindo a ser implementada em inúmeras áreas, como é o caso da gaseificação do licor negro gerado nas indústrias de pasta e papel e de onde resulta uma significativa redução na emissão de CO<sub>2</sub> para atmosfera.<sup>2</sup> A implementação deste conceito implica obviamente o uso de tecnologias “amigas” do ambiente - “química verde”, como é o exemplo da extracção com fluidos super-críticos e da irradiação com microondas.<sup>3</sup>

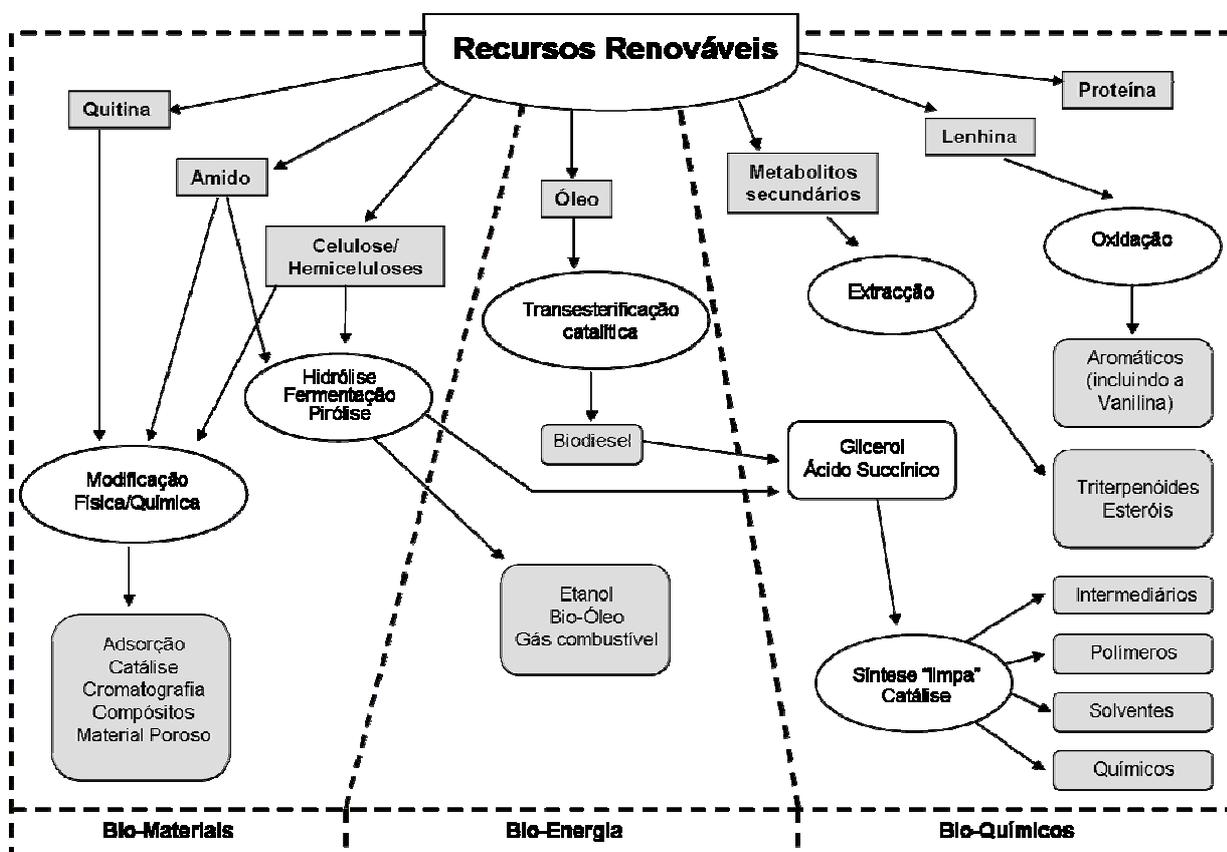


Figura 1 - Potencialidades dos recursos renováveis como fontes de novos materiais e energias.<sup>3</sup>

Os polissacarídeos, destacando-se a celulose, a quitina e o amido, pelo facto de se encontrarem entre os polímeros naturais mais abundantes e pelas suas propriedades específicas<sup>4-6</sup> são recursos importantes no desenvolvimento de novos materiais poliméricos biodegradáveis de origem renovável,<sup>7, 8</sup> com aplicação em diversas áreas, como a dos biomateriais, dos compósitos, dos materiais para embalagem, entre outras.

Os polissacarídeos são os principais constituintes da matéria viva vegetal apresentando uma estrutura química resultante da junção de unidades de açúcares simples, os monossacarídeos, através de ligações glicosídicas. As suas cadeias podem ser lineares ou ramificadas, facto este que se encontra directamente relacionado com as propriedades físicas. Para além de serem usados na sua forma natural, os polissacarídeos podem ainda, por processos de modificação química, dar origem a novos materiais com propriedades distintas e com aplicação em diversas áreas. A celulose (Figura 2), o polímero natural mais abundante e o principal componente da parede celular das plantas, após modificação química (maioritariamente esterificação<sup>9</sup> e eterificação<sup>10</sup>) é convertido numa variedade de derivados, como por exemplo em acetatos de celulose, carboximetilcelulose, etilcelulose, etc. Estes derivados são usados em diversas áreas como a dos revestimentos, sistema de libertação controlada, filmes ópticos, materiais compósitos, entre outras. Outro exemplo bastante interessante é o da conversão de quitina em quitosano. A quitina<sup>11</sup> (Figura 2) é o biopolímero mais abundante depois da celulose e encontra-se essencialmente na carapaça dos crustáceos, no exoesqueleto dos insectos e na parede celular de fungos. Comercialmente, a quitina é obtida a partir da indústria de crustáceos, nomeadamente de cascas de camarão e caranguejo, devido às largas quantidades disponíveis destes resíduos, resultantes das indústrias de processamento alimentar. Apesar da sua enorme biodisponibilidade, a quitina revela uma aplicabilidade bastante reduzida uma vez que é insolúvel em água, solventes orgânicos e ácidos diluídos, o que dificulta bastante o seu processamento. A presença de fortes ligações de hidrogénio entre as cadeias é o factor que mais dificulta o seu entumescimento e conseqüente a sua dissolução. Uma das formas de solucionar este problema consiste na desacetilação parcial da quitina, obtendo-se o quitosano (Figura 2).<sup>6, 12</sup> Este polímero é solúvel em soluções ácidas e apresenta outras propriedades como actividade antimicrobiana,<sup>13</sup> antifúngica,<sup>14</sup> que o tornaram num material com elevadas potencialidades.<sup>12</sup>

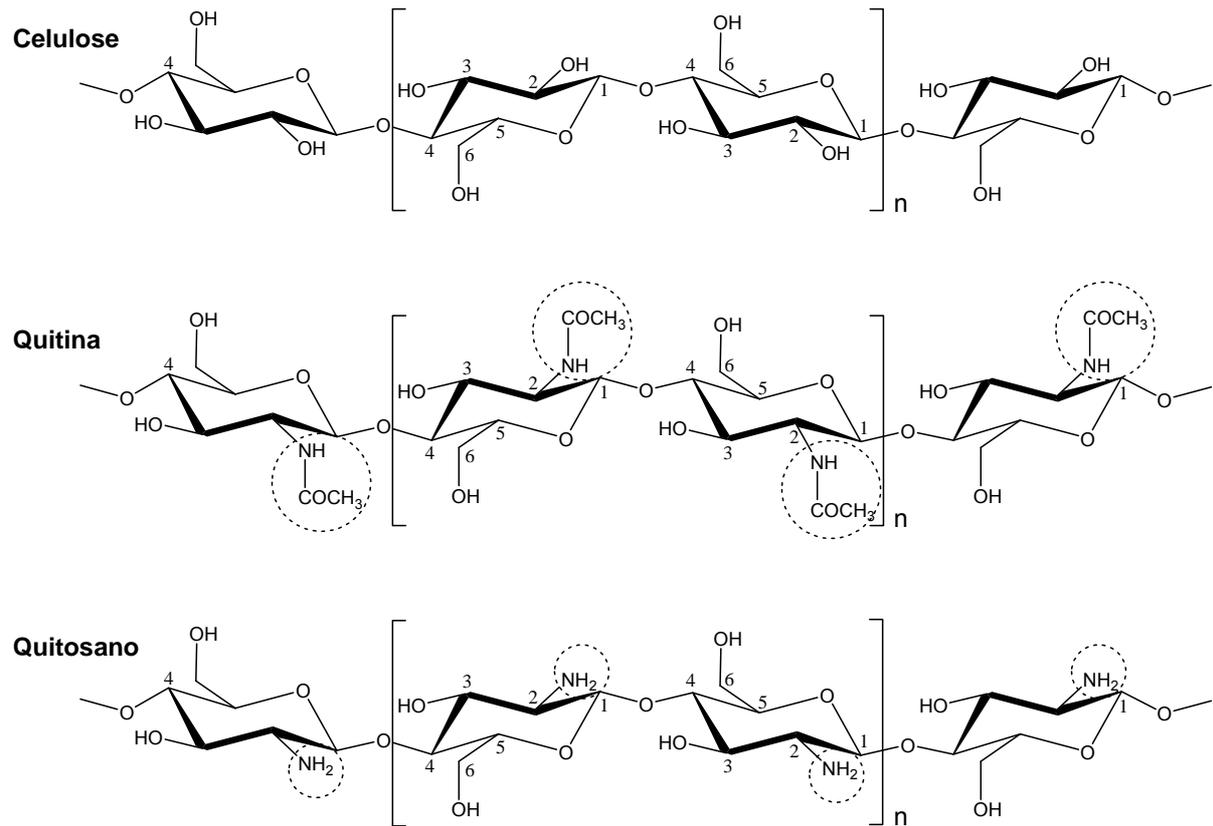


Figura 2 - Estruturas químicas da celulose, quitina e quitosano.

Como referido, para além da celulose e da quitina, um outro biopolímero bastante abundante é o amido, o qual tem sido muito usado no desenvolvimento de polímeros biodegradáveis com grandes potencialidades para diversas aplicações.<sup>15, 16</sup> Assim, o amido foi a matéria-prima seleccionada para este estudo, que tem como objectivo a preparação de novos materiais biodegradáveis. Nos próximos subcapítulos deste trabalho, será dada ênfase às características e propriedades do amido no seu estado nativo, e à sua conversão em amido termoplástico. Serão abordados ainda, tópicos relacionados com a preparação de biocompósitos, salientando a importância do amido e a sua compatibilidade com outros materiais poliméricos biodegradáveis.

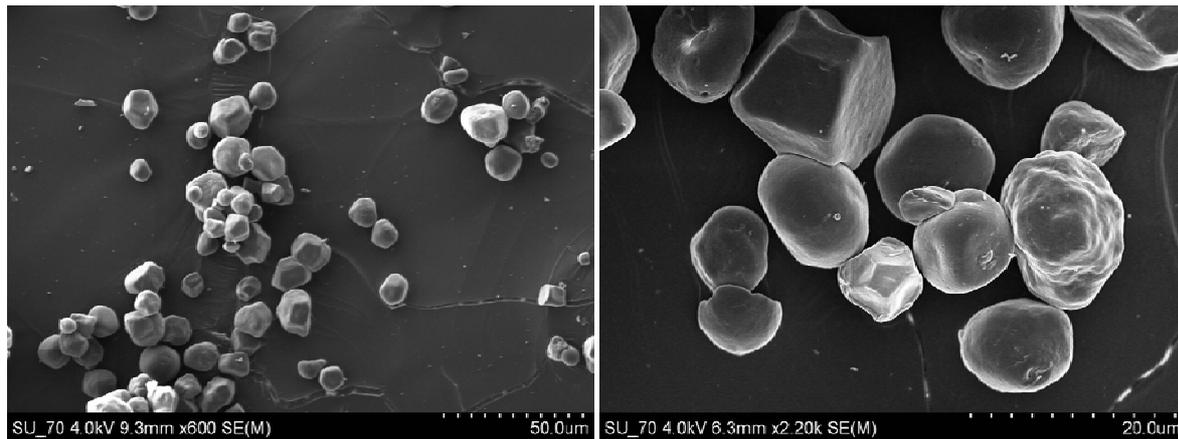
## 1.1. Amido

O amido é a principal fonte de reserva energética das plantas superiores e uma importante fonte da alimentação humana. Está presente em diferentes partes morfológicas das plantas, entre as quais sementes, frutas, tubérculos e raízes, onde é usado como fonte de energia em períodos de latência. O amido é um polissacarídeo único porque, para além de ser um biopolímero abundante e de baixo custo, apresenta propriedades físico-químicas que, por processos de modificação química (ex: hidroxipropilação,<sup>17</sup> fosforilação<sup>18</sup>), física (ex: gelatinização,<sup>17</sup> extrusão<sup>18</sup>) ou enzimática (esterificação<sup>19</sup>) permitem inúmeras aplicações industriais.<sup>20</sup>

É no campo da indústria alimentar que o amido encontra maior aplicação, sendo utilizado como espessante, estabilizante e como agente gelificante nos mais variadíssimos processos de confecção de alimentos. A extensão de propriedades específicas e funcionais do amido é considerada pelos técnicos alimentares, como “ilimitada”, sendo um ingrediente exímio e indispensável nesta área. Para além do campo alimentar, o amido apresenta outras aplicações, tais como nas indústrias farmacêuticas, cosmética, têxtil e do papel.<sup>15</sup>

### 1.1.1. Composição química do amido

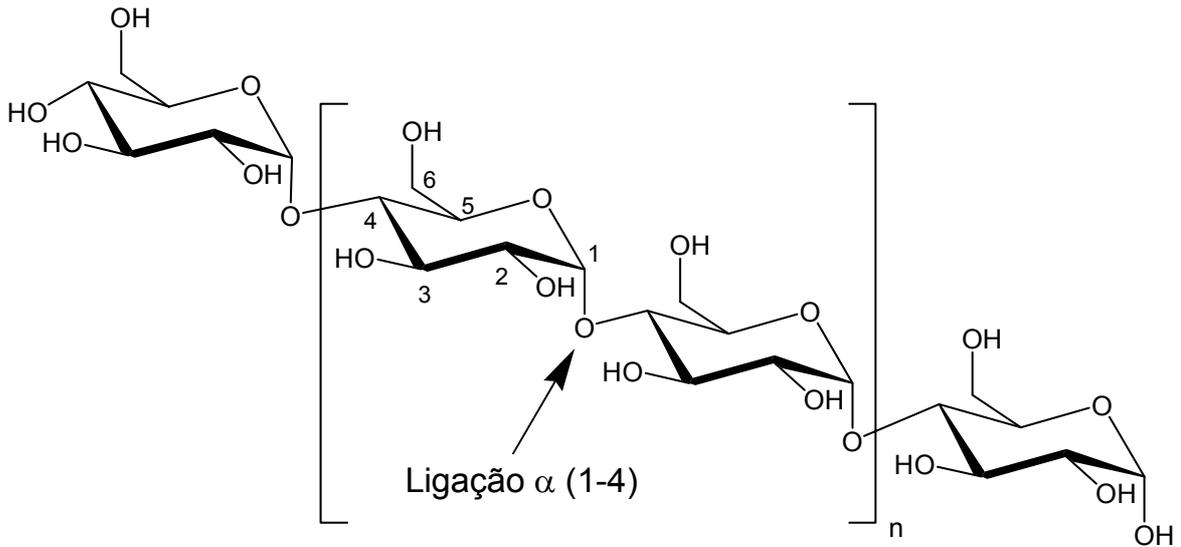
No estado nativo, o amido apresenta uma estrutura granular semi-cristalina<sup>21</sup> e as suas propriedades encontram-se directamente relacionadas com as características estruturais do grânulo, as quais dependem da origem natural, do local e das condições de crescimento, entre outras. Os grânulos de amido podem ser isolados de diversas plantas, apresentando forma e tamanho variáveis dependendo também, dos factores anteriormente mencionados.<sup>22</sup> Os grânulos do amido de arroz são dos mais pequenos apresentando dimensões que podem variar de 2 a 10  $\mu\text{m}$ ,<sup>23, 24</sup> enquanto os da batata se encontram entre os de maior tamanho com 32 a 42  $\mu\text{m}$ .<sup>25</sup> Neste trabalho, foi utilizado o amido de milho, cujo tamanho do grânulo pode variar de 4 a 14  $\mu\text{m}$  (Figura 3).<sup>26</sup>



**Figura 3** - Imagens de grânulos de amido de milho obtidas por microscopia electrónica de varrimento.

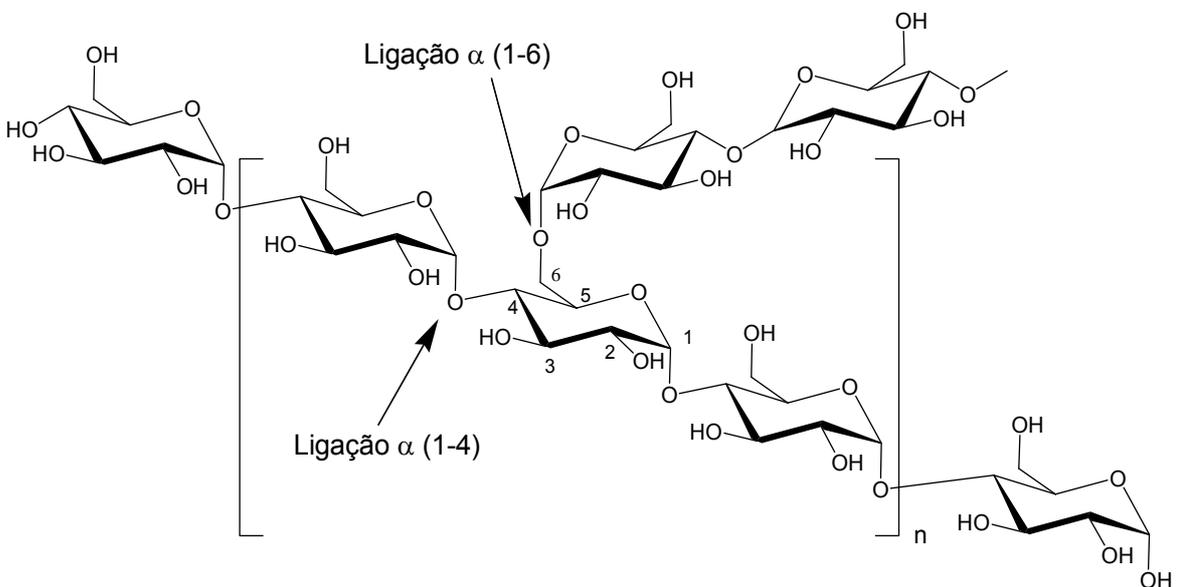
O amido é constituído por dois polissacarídeos: um de cadeia linear, a amilose e um de cadeia ramificada, a amilopectina, em proporções variáveis de acordo com a fonte produtora, o local e as condições de crescimento, o que irá conferir características específicas à pasta de amido.<sup>20</sup> Existem também amidos, que por processos de modificação genética, apresentam alterações nas percentagens de amilose, podendo estas variar de 1% a 70%.<sup>21</sup> É o caso do milho (*Zea mays*), da cevada (*Hordeum vulgare*) e do arroz (*Oryza sativa*).

A estrutura química da amilose consiste numa cadeia linear polimérica de moléculas de D-glucopirranose unidas por ligações glicosídicas  $\alpha$ -1,4 (Figura 4). O peso molecular médio encontra-se entre  $10^5$  e  $10^6$  g/mol, variando não apenas com as espécies de plantas, mas também com outros factores como o estado de maturação. As ligações  $\alpha$ -glicosídicas entre as moléculas de D-glucopirranose, conferem à amilose uma estrutura helicoidal dentro da qual se podem acomodar átomos de iodo. Esta junção, leva à formação de um composto azulado com absorção máxima a comprimentos de onda entre 620 e 680 nm. Esta reacção é bastante usada como indicador da presença de amido e para a determinação quantitativa de amilose.



**Figura 4 -** Estrutura química da amilose.

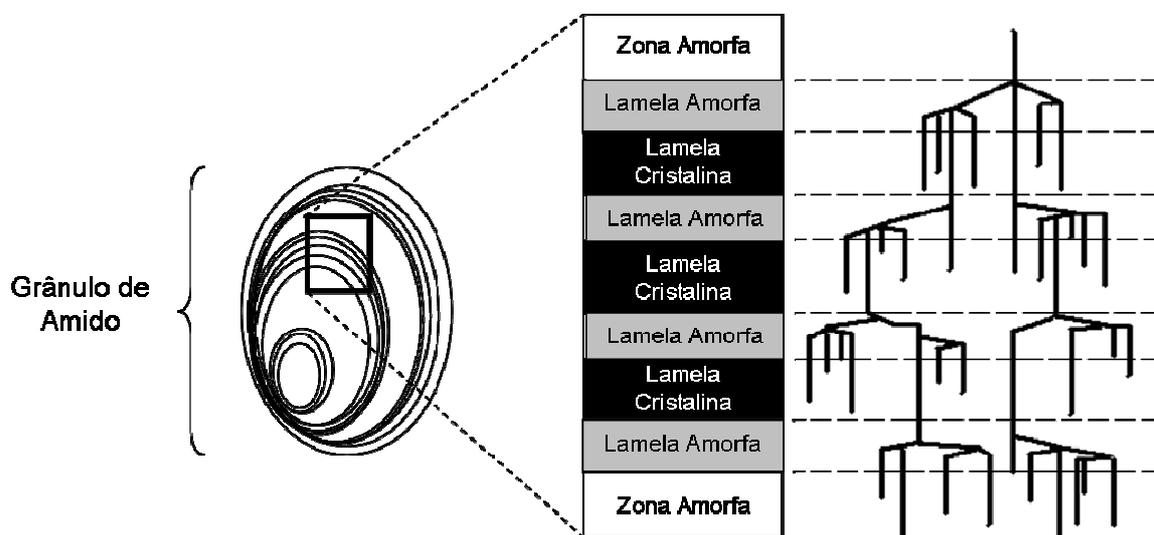
Por outro lado, a amilopectina (Figura 5) é um polissacarídeo ramificado pois, para além de ligações α-1,4 entre unidades de glucose, apresenta também ligações α-1,6 (cerca de 5% do número de ligações glicosídicas totais) que se encontram em cada 24 a 30 resíduos de glucose. O seu peso molecular varia entre  $10^6$  a  $10^8$  g/mol, de acordo com a sua origem.<sup>27</sup>



**Figura 5 -** Estrutura química da amilopectina.

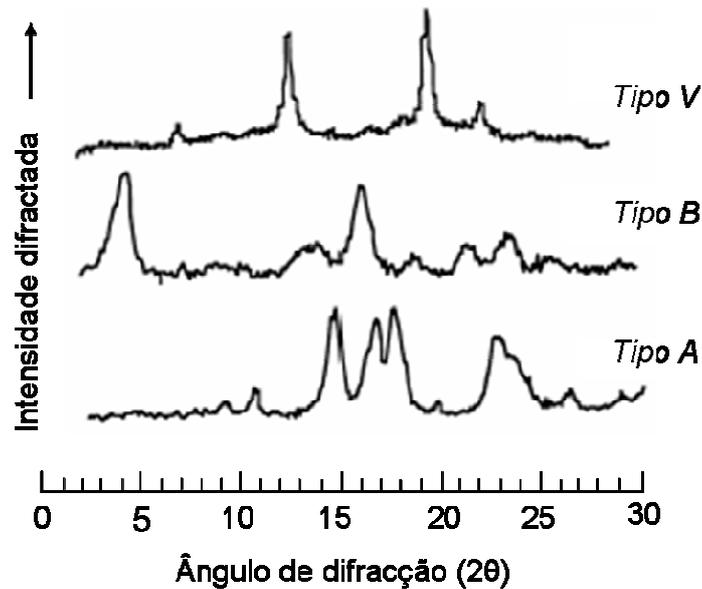
### 1.1.2. Cristalinidade do amido

Como foi referido anteriormente, os grânulos de amido são estruturas semi-cristalinas, ou seja, estruturas que apresentam um conjunto de regiões ordenadas (zona cristalina; 20-45%) alternadas com outras amorfas (Figura 6). Assim, nas zonas cristalinas existe uma elevada organização radial das macromoléculas, que se ligam umas às outras através de ligações por pontes de hidrogénio, entre os grupos hidroxilo. Os segmentos lineares da amilopectina são os principais responsáveis pelas características cristalinas do amido e estão presentes na forma de duplas hélices com aproximadamente 5 nm.<sup>21</sup> Por outro lado, a amilose e as regiões ramificadas da amilopectina constituem as zonas amorfas do grânulo de amido.



**Figura 6** - Representação esquemática da estrutura do grânulo do amido e da interacção entre a amilose e a amilopectina (adaptado da Ref.<sup>28</sup>).

De um modo geral, o grânulo de amido nativo apresenta 3 tipos de estruturas cristalinas, denominadas tipo A, B, C (Figura 7). A maioria dos amidos de cereais apresenta estruturas do tipo A, enquanto os amidos de tubérculos e os amidos resultantes de um processo de retrogradação, a do tipo B. A forma intermédia entre estes dois tipos, corresponde ao tipo C e, ocorre normalmente em amidos de legumes. Existe ainda o tipo V, que corresponde ao complexo amilose-ácidos gordos que surge após o processo de gelatinização do amido. A identificação das diferentes formas cristalinas é normalmente realizada por difracção de raios-X.<sup>21</sup>



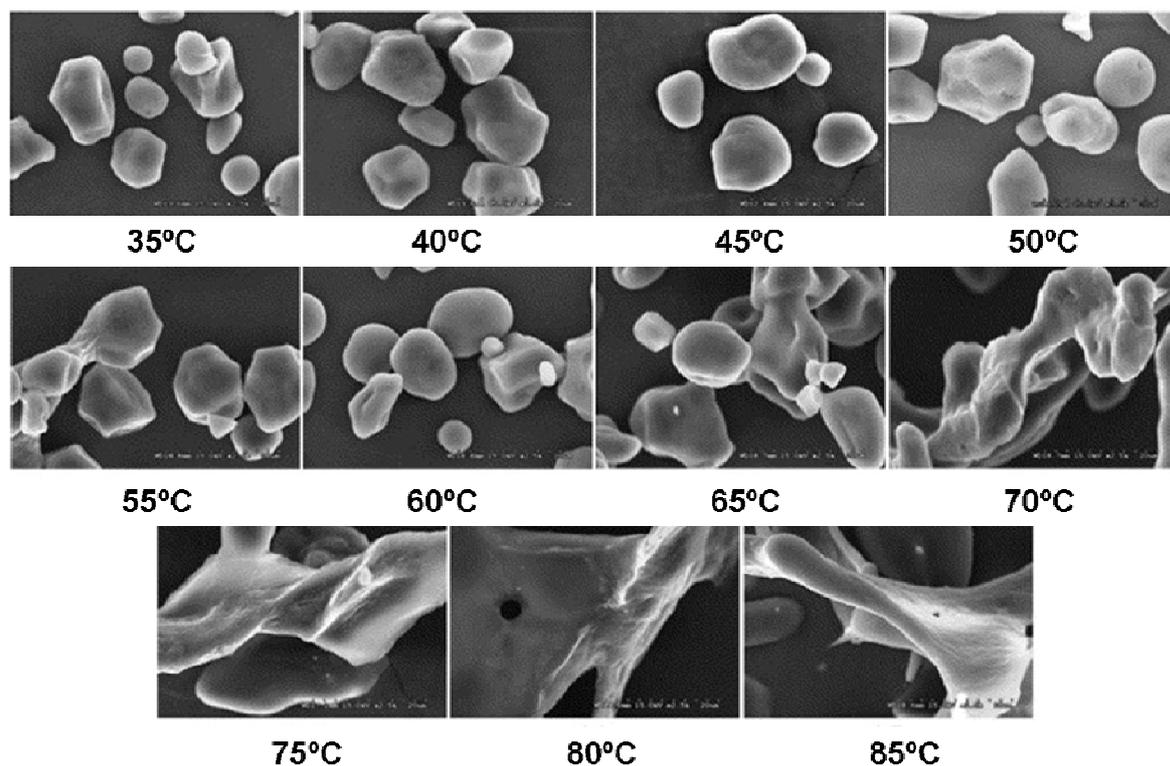
**Figura 7** - Difractogramas de raios-X das estruturas cristalinas de tipo A, B e V do amido (adaptado da Ref.<sup>21</sup>).

### 1.1.3. Transições de fase do amido

#### 1.1.3.1. Gelatinização e Retrogradação

Os grânulos de amido são insolúveis em água à temperatura ambiente e bastante resistentes à hidrólise enzimática. Para que o amido possa ser utilizado em aplicações industriais/alimentares, é necessário destruir a sua estrutura semi-cristalina através de processos químicos e físicos.

A desestruturação da organização granular do amido é normalmente conseguida com uma combinação de água e energia térmica, ocorrendo assim o processo de gelatinização. Na Figura 8 é possível observar, por microscopia electrónica de varrimento (SEM), as alterações estruturais dos grânulos de amido a diferentes temperaturas.



**Figura 8** - Imagens de microscopia electrónica de varrimento dos grânulos de amido de milho a diferentes temperaturas.<sup>29</sup>

Este processo é dependente da quantidade de água presente no meio, e a temperatura varia de acordo com a fonte de amido (Tabela 1).<sup>29</sup>

**Tabela 1** - Intervalos de temperatura de gelatinização para amidos provenientes de diferentes fontes, utilizando uma percentagem de água constante.

Fonte de Amido	Temperatura de gelatinização (°C)
Milho	62-72
Trigo	58-64
Arroz	68-78
Tapioca	49-70
Batata	59-68

O processo de gelatinização do amido envolve o intumescimento das regiões amorfas dos grânulos, ou seja, aumenta enormemente a afinidade para a água, que é favorecida pelo enfraquecimento das ligações entre as cadeias de amilose e de amilopectina devido à temperatura aplicada. Assim, o grau de cristalinidade diminui, permitindo que o grânulo inche rapidamente.<sup>30</sup> Durante o entumescimento, e como consequência deste processo, dá-se o rompimento dos grânulos solvatados, com a saída de moléculas de amilose e amilopectina para o exterior, formando-se uma pasta viscosa, na qual uma parte das ligações por pontes de hidrogénio está destruída. Obtêm-se assim uma diminuição da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do amido.

Sob condições de arrefecimento e armazenamento, o amido gelatinizado retorna a um estado mais ordenado, devido à cristalização da amilose e à recristalização da amilopectina. Este processo de reorganização estrutural é denominado de retrogradação, sendo normalmente classificado como uma etapa lenta, podendo demorar vários dias.<sup>31</sup> A influência do tempo de armazenamento no processo de retrogradação pode ser estudada por diversas técnicas, sendo a mais utilizada a análise por difracção de raios-X. Para além desta técnica, também é usada a propagação de ondas ultrasónicas,<sup>32</sup> no entanto, estas podem alterar o processo de retrogradação do amido, dependendo das suas características de velocidade e atenuação. A utilização da microscopia de força atómica também tem servido de meio para a compreensão da formação de redes moleculares durante a etapa de retrogradação.<sup>33</sup>

Entre os dois componentes macromoleculares constituintes do amido, a amilose é considerada a principal responsável pela ocorrência deste processo. As suas macromoléculas podem sofrer retrogradação devido ao alinhamento das cadeias, resultado da interacção destas, através de ligações por pontes de hidrogénio, formando partículas insolúveis. A amilopectina tem tendência a sofrer diferentes níveis de retrogradação conforme o tamanho da sua cadeia, pois quanto maior for este, mais facilmente ocorre o processo.<sup>34</sup>

O processo de retrogradação é bastante usado na preparação de soluções e dispersões aquosas de grande importância ao nível da indústria alimentar, nomeadamente em processos de modificação de propriedades, tais como a textura e a digestibilidade dos produtos finais.<sup>21</sup> No entanto, existem aplicações alimentares em que o processo de retrogradação não é desejado. Assim sendo, vários tipos de amidos, como o de milho,<sup>16</sup> trigo,<sup>32</sup> batata<sup>35</sup> e arroz<sup>36</sup> têm sido estudados a fim de eliminar ou reduzir este fenómeno.

## 1.2. Amido termoplástico

No início da década de 1990 surgiram as primeiras referências ao amido termoplástico (TPS - *Thermoplastic Starch*), que se diferencia de outros materiais devido ao facto de ser utilizado no estado puro sem qualquer tipo de modificação química e apresentar propriedades físico-químicas e mecânicas interessantes.

Desde então, o amido termoplástico tem vindo a ser usado em diferentes áreas. Na medicina, o TPS tem sido proposto com um biomaterial alternativo em várias aplicações, como por exemplo, no encapsulamento de fármacos,<sup>37</sup> onde é usado no seu estado puro, ou então, associado a outros polímeros para a produção de placas ósseas e parafusos médicos.<sup>38</sup> A mistura do amido termoplástico com outros polímeros biodegradáveis melhora as suas propriedades mecânicas e físicas e reduz a sua grande afinidade para a água. A produção de bioplásticos para embalagens alimentares, farmacêuticas e produtos de higiene é outra das importantes áreas de aplicação do amido termoplástico.<sup>39</sup>

### 1.2.1. Processamento

Para a obtenção de um material termoplástico (TPS - *thermoplastic starch*) a partir do amido nativo é necessário promover a disrupção dos seus grânulos, ou seja, destruir a sua estrutura semi-cristalina. Para isso, é necessário recorrer à sua gelatinização, como foi referido anteriormente. Durante este processo, a temperatura de transição vítrea tende a aproximar-se da temperatura de degradação das cadeias de amido, devido às fortes interações das ligações por pontes de hidrogénio que as unem. Isto pode levar à decomposição do amido, não podendo assim ser processado segundo as tecnologias convencionais, como mistura, extrusão, injeção, entre outras. Para evitar este fenómeno são adicionados plastificantes não voláteis, ou seja, substâncias que baixam a temperatura de transição vítrea, através da redução das forças inter-moleculares, não alterando a composição química do polímero.<sup>40, 41</sup> Para que ocorra então o processo de plastificação, o amido nativo é aquecido na presença de um plastificante e de água a temperaturas entre 90 e 180°C. Sob forças de cisalhamento, este passa a um estado líquido-viscoso, dando origem a um material homogéneo e amorfo, denominado de amido termoplástico (TPS) ou amido plastificado (PLS – *Plasticized Starch*).

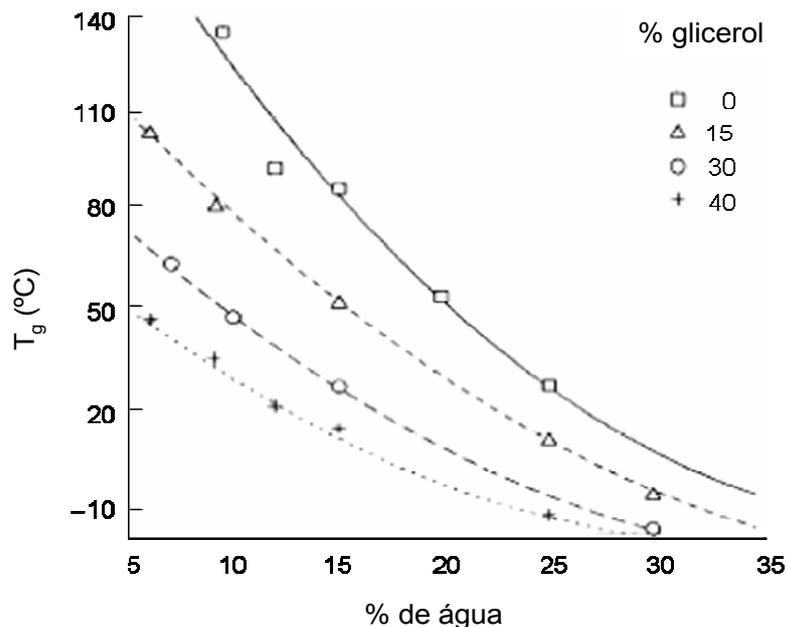
Contudo, por vezes, a adição de plastificante a um polímero provoca um aumento no módulo de Young e na tensão de ruptura e conseqüentemente uma diminuição do

alongamento máximo. Este facto deve-se à formação de cristalitos que funcionam como reticuladores físicos, alterando as propriedades do material. Este fenómeno é denominado de anti-plastificação e dá-se normalmente quando se adicionam pequenas quantidades de plastificante ao polímero.<sup>42</sup>

A natureza e a quantidade de plastificante são parâmetros determinantes no controlo das propriedades físicas do amido termoplástico, nomeadamente ao nível do grau de desestruturação e da acção de amolecimento do material plastificado. Um aumento da quantidade de plastificante leva a uma menor interacção entre as cadeias poliméricas, originando um material mais flexível. Se o aumento for bastante significativo, este material poderá ter um comportamento plástico de elevada maleabilidade.

De um modo geral, a utilização de plastificantes permite uma redução da dureza, da densidade e da viscosidade, e simultaneamente um aumento da flexibilidade, da deformação máxima e da constante dieléctrica do material. Como qualquer polímero amorfo, o amido termoplástico apresenta uma temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), que poderá ser determinada por DSC (Calorimetria diferencial de varrimento) ou DMA (Análise mecânico-dinâmica). Esta temperatura é um dos principais parâmetros de controlo das propriedades do material termoplástico. Tanto o aumento da quantidade de água como de plastificante origina uma diminuição da  $T_g$ , isto porque, a interacção entre as cadeias diminui, aumentando a sua mobilidade. A Figura 9 ilustra o efeito da variação das percentagens de água e de um plastificante (glicerol) sobre a  $T_g$  de um TPS.<sup>43</sup>

O efeito dos plastificantes nas propriedades do amido termoplástico tem vindo a ser testado ao longo dos anos, de diferentes formas, usando-se quantidades de plastificante que variam de 10 a 45% (w/w). As propriedades dos materiais obtidos têm-se demonstrado mais interessantes para valores de plastificante superiores a 30% (m/m), alcançando-se níveis de flexibilidade moderados.<sup>44, 45</sup>



**Figura 9** - Variação da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) em função da quantidade de água para amostras de TPS preparadas com diferentes percentagens de glicerol.<sup>28</sup>

Para que os plastificantes sejam eficazes e possam ser usados em determinadas aplicações, devem possuir características específicas entre as quais, compatibilidade com os polímeros a usar, estabilidade nas gamas de temperatura em que são usados, resistência à radiação ultravioleta (UV) e toxicidade baixa ou nula. Deverão ainda cumprir todas as normas de segurança e qualidade e, se possível, serem de baixo custo.

Actualmente, os plastificantes constituem cerca de um terço dos aditivos plásticos globais usados diariamente, existindo no mercado uma vasta gama, com diferentes características e aplicações. Como exemplos temos: os ftalatos, de longe os mais importantes, usados na plastificação do poli(cloreto de vinilo) (PVC);<sup>46</sup> os fosfatos (ex: fosfato de trifenilo) utilizados em processos de extrusão e que funcionam como retardadores de combustão; os benzoatos (ex: *benzoplast*®) usados na preparação de adesivos de álcool polivinílico (PVA); os citratos (ex: *Citroflex*®) utilizados para a produção de plásticos nomeadamente na área da medicina; entre outros.<sup>43</sup>

Na preparação do amido termoplástico foram já estudados diversos plastificantes, nomeadamente o glicerol, pertencente à família dos poli-álcoois (usado em percentagens de 20 a 40%).<sup>41, 47-49</sup> Para além dos estudos desenvolvidos usando apenas um tipo de plastificante, outros foram efectuados usando misturas, o que permitiu obter materiais com novas propriedades. Segundo Ma *et al.*,<sup>50</sup> a ureia e a etanolamina, como mistura de plastificantes para o TPS, melhora as propriedades térmicas e mecânicas do TPS,

impedindo os processos de retrogradação. Este fenómeno pode ser justificado de duas maneiras: pelo estabelecimento de fortes ligações por pontes de hidrogénio entre os grupos hidroxilo do amido e a mistura ureia/etanolamina, e pelo facto da etanolamina ser um bom solvente para a ureia, podendo ambos existir em contacto íntimo no TPS. Também segundo Yang *et al.*,<sup>51</sup> o uso de misturas de plastificantes, como a etilenobisformamida e o sorbitol, na preparação de amido termoplástico leva a um aumento das suas propriedades mecânicas, da sua resistência à água, o que não acontece caso os plastificantes sejam utilizados independentemente.

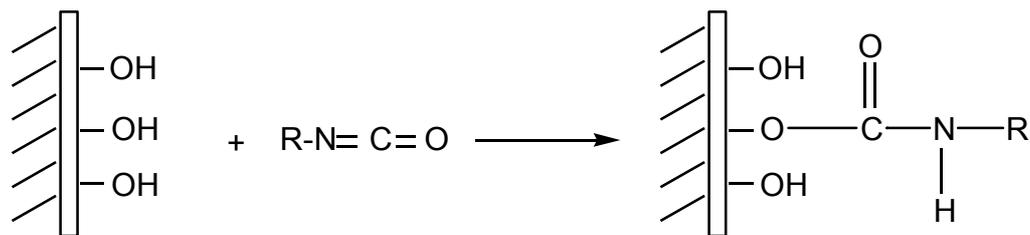
Para este trabalho experimental, foi necessário seleccionar um plastificante que apresentasse uma boa compatibilidade com o amido, aumentando a mobilidade molecular e consequentemente a flexibilidade do material. De acordo com dados da literatura, o glicerol é um sistema simples e acessível e o que mais se enquadra neste tipo de aplicações, sendo assim o escolhido para o desenvolvimento deste trabalho.

### **1.2.2. Potenciais aplicações do amido termoplástico**

O amido termoplástico, como material de partida para novas aplicações, apresenta grandes vantagens em relação a outros materiais já conhecidos e utilizados, nomeadamente por ser um material compostável e com origem em fontes renováveis, sem possuir na sua composição resíduos tóxicos.

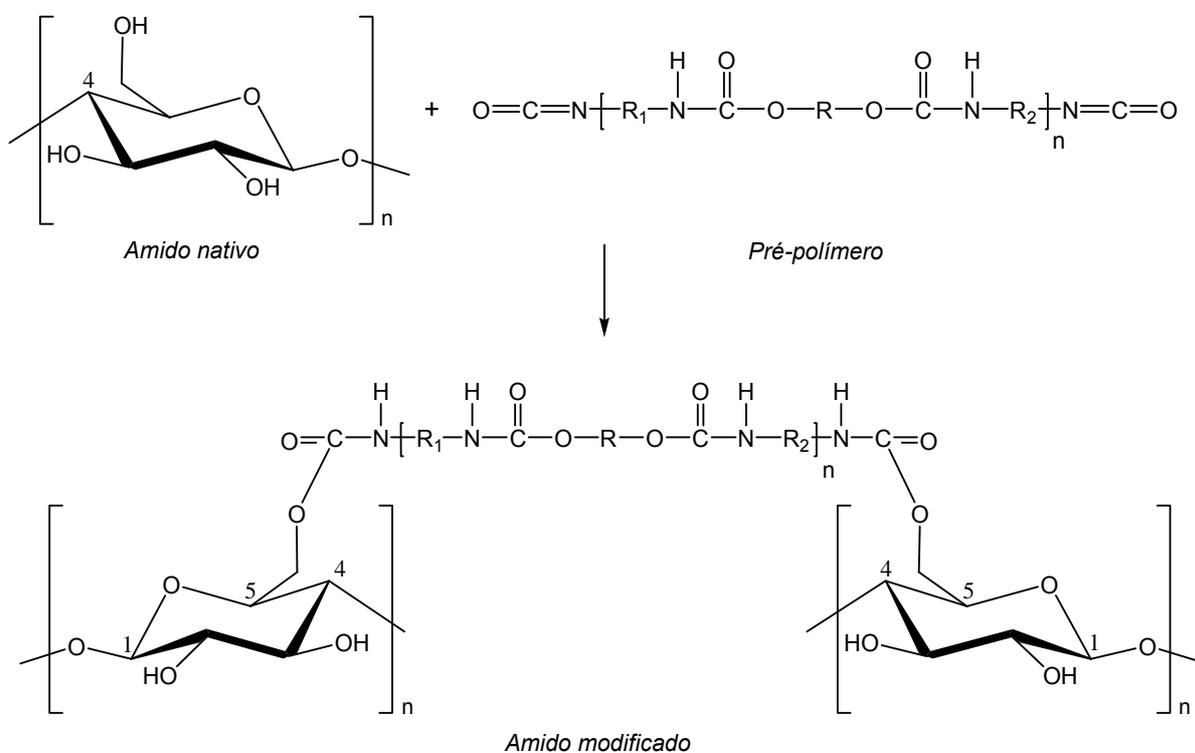
No entanto, devido à grande quantidade de grupos hidroxilo na sua constituição, o amido termoplástico apresenta um carácter hidrofílico que em algumas aplicações é uma desvantagem. Para ultrapassar este problema têm-se desenvolvido diversas estratégias, como por exemplo, a modificação química do material,<sup>52, 53</sup> com o objectivo de aumentar a resistência à água, ou seja, o seu carácter hidrofóbico e desta forma ampliar as suas aplicações. O grau de substituição, ou seja, o número médio de grupos OH modificados por unidade de anidrogucose, é um parâmetro importante no controlo das propriedades finais do material.

Do pequeno leque de publicações existente, destaca-se a modificação química da superfície do amido termoplástico com isocianatos (Figura 10), com cloreto de estearoílo e com epóxidos.<sup>53</sup>



**Figura 10** - Reacção entre os grupos hidroxilo do amido (TPS) e isocianatos, com formação de ligações uretano.<sup>53</sup>

Por outro lado, existem referências onde se procede à modificação química, não do TPS, mas sim do amido nativo, como por exemplo através da sua reacção com pré-polímeros de uretano, portadores de grupos terminais isocianato, com o objectivo de preparar novos co-polímeros hidrofóbicos. Barikani e Mohammadi<sup>54</sup> sintetizaram os pré-polímeros através da reacção entre a polycaprolactona diol e o hexametilenodiisocianato e usou-os posteriormente para preparar TPS. O produto final apresentou um comportamento hidrofóbico sendo mais significativo com o aumento da percentagem de pré-polímero.



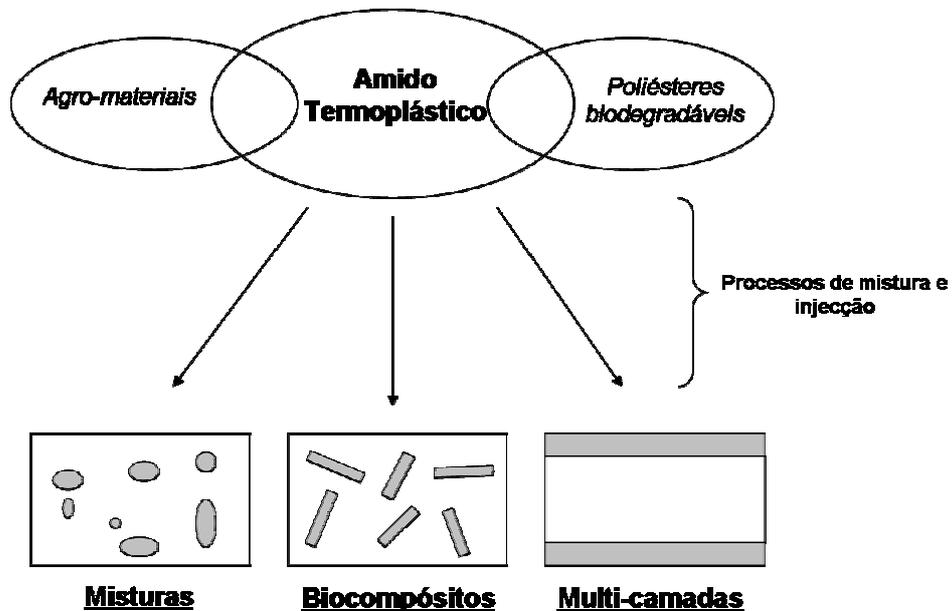
**Figura 11** - Preparação do amido modificado com poliuretanos (R<sub>1</sub> - deriva da polycaprolactona diol; R<sub>2</sub> - deriva do hexametileno diisocianato).<sup>54</sup>

Contudo, a estratégia de modificação química, quando realizada em solução, apresenta algumas limitações, tanto ao nível da toxicidade dos solventes usados, como da diversidade de subprodutos obtidos durante as reacções. A possível degradação das amostras e o custo associado às etapas do processo, ou seja, modificação do produto e purificação (para eliminar os subprodutos), são também aspectos que limitam esta abordagem.<sup>40</sup>

### 1.3. Sistemas multifásicos

Neste sentido, outras estratégias têm vindo a ser desenvolvidas, como é o caso da formação de sistemas multifásicos, onde o TPS é associado a outros materiais biodegradáveis, com diferentes propriedades, proporcionando a obtenção de novos produtos, apenas por processos de mistura, alguns dos quais com elevada resistência à humidade.

Com o objectivo de melhorar as propriedades do amido termoplástico, tanto ao nível químico como mecânico, é possível associá-lo a dois tipos de materiais diferentes: aos poliésteres biodegradáveis (PHB, PLA, etc) ou aos agro-materiais (lenhina, celulose, etc).<sup>55</sup> Destas junções é possível obter três tipos distintos de sistemas: misturas (“blends”), biocompósitos e sistemas multi-camadas (Figura 12).



**Figura 12** - Representação esquemática de sistemas multifásicos obtidos a partir do amido termoplástico (a branco – TPS; a cinzento – outros materiais).<sup>40</sup>

As misturas são normalmente criadas com o intuito de testar a compatibilidade entre os polímeros usados, pois apresentam uma maior superfície de contacto entre estes, comparativamente às multi-camadas. Dependendo do componente que é adicionado à mistura, dos métodos de processamento e dos aditivos, é possível obter distintas combinações de estruturas/propriedades, com diferentes aplicações. Existem referências onde se mistura o amido termoplástico com borracha natural,<sup>48</sup> ácido poliláctico modificado,<sup>56</sup> policaprolactona,<sup>57</sup> entre outras.

As multi-camadas, por sua vez, permitem a formação de uma estrutura, constituída por uma lamela central de TPS (hidrofílica) e por componentes hidrofóbicos biodegradáveis à superfície desta. Como exemplo, existem alguns estudos relacionados com a produção de filmes por multi-camadas, usando amido de trigo plastificado e poliésteres alifáticos biodegradáveis como a poli(ε-caprolactona) (PCL), o ácido poliláctico (PLA) e a poliesteramida (PEA).<sup>58</sup> Também o polietileno é utilizado segundo este princípio.<sup>59</sup>

Neste trabalho experimental estudou-se a preparação e caracterização de biocompósitos baseados numa matriz de TPS.

### **1.3.1. Biocompósitos**

Actualmente, uma das alternativas mais viáveis para o uso dos polímeros naturais consiste no desenvolvimento de biocompósitos, ou seja, materiais constituídos por uma matriz e um componente de reforço, normalmente fibras naturais, ambos biodegradáveis. Estas fases de reforço são, na maioria dos casos, materiais rígidos e mais resistentes que a matriz, proporcionando a obtenção de produtos biodegradáveis com propriedades físicas e mecânicas diferentes das dos componentes individuais, mas normalmente superiores. A qualidade da interface fibra-matriz e a arquitectura das fibras são dois dos pontos-chave na aplicação de fibras naturais como material de reforço. No entanto, a principal vantagem do uso destas fibras no desenvolvimento de materiais compósitos deve-se maioritariamente a razões económicas, pois o seu processamento não requer muita energia nem instrumentação complexa, quando comparado com o das fibras sintéticas. Para além da componente económica, as fibras vegetais apresentam outras vantagens tais como a elevada disponibilidade, biodegradabilidade e carácter renovável.

### 1.3.1.1. Fibras de celulose: composição química e morfológica

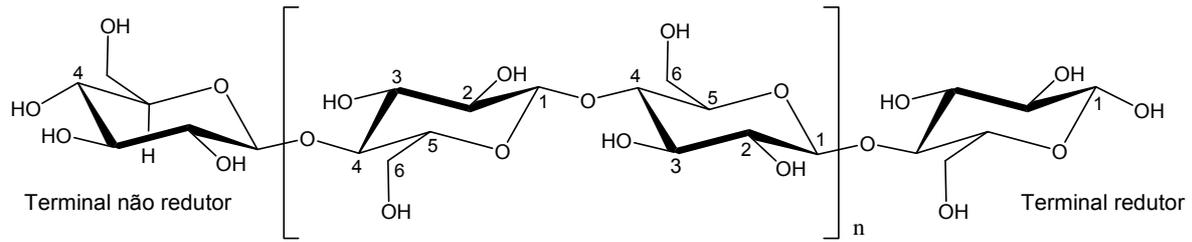
As fibras naturais podem ser subdivididas segundo a sua origem, podendo ser obtidas a partir de plantas, animais e minerais. Apresentam elevada resistência mecânica e baixa densidade, podendo substituir as fibras sintéticas, mesmo em aplicações onde sejam necessários grandes níveis de desempenho.<sup>6 49, 60, 61</sup>

As fibras vegetais são compostas principalmente por celulose, hemiceluloses e lenhina. De acordo com a sua fonte natural, o teor destes componentes é variável; destaca-se a título de exemplo, o algodão, constituído maioritariamente por celulose.

As hemiceluloses representam 15 a 30% dos componentes macromoleculares da massa seca de madeira, uma das fontes importantes de fibras naturais. São misturas de polissacarídeos constituídas por diferentes moléculas de açúcares como a glucose, a manose, a xilose, a arabinose e os ácidos glucurónico e metilglucurónico.<sup>62</sup>

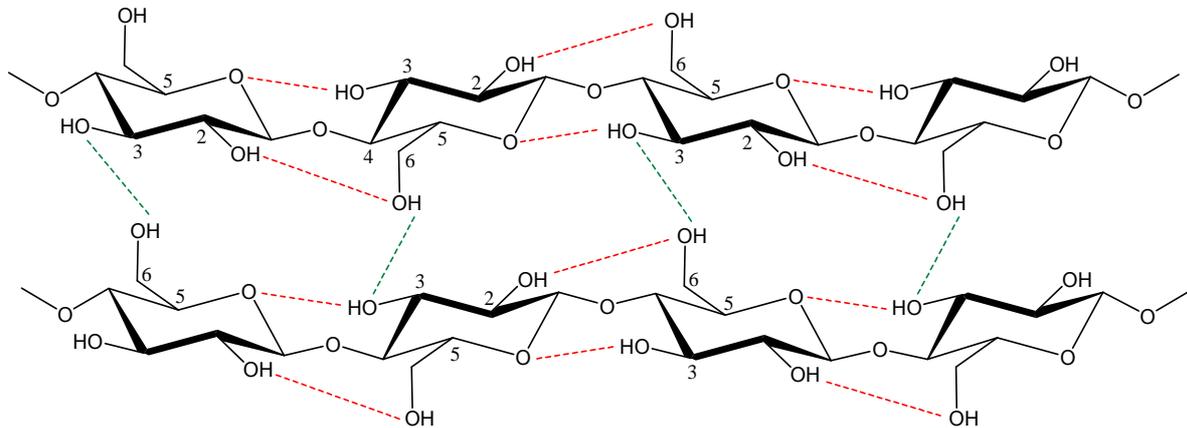
A lenhina é uma estrutura macromolecular reticulada, constituída por unidades derivadas do fenilpropano, que confere coesão à estrutura fibrosa no tecido vegetal. Ocorre essencialmente nas paredes celulares das plantas superiores e na lamela média (20-40 %) e apresenta um carácter amorfo.<sup>63</sup>

A celulose é o polímero natural mais abundante na Natureza e o mais usado como material de reforço na produção de biocompósitos. Nas madeiras, representa cerca de 40 a 50 %, podendo ser também encontrado em fibras naturais provenientes de diversas partes das plantas. Como exemplo, citam-se as fibras de sisal, extraídas das folhas, as fibras de trigo, cana-de-açúcar e bambú, retiradas dos caules e ainda o algodão retirado de sementes e frutos. Quimicamente, a celulose é um homopolímero (Figura 13) constituído por unidades de  $\beta$ -D-glucopiranosose unidas por ligações glicosídicas  $\beta(1-4)$ , o que permite uma rotação de  $180^\circ$  da unidade seguinte de glucose em redor do eixo C1-C4 do anel de piranosose. Esta configuração dos átomos de carbono anoméricos da celulose faz com que as cadeias apresentem uma disposição linear, o que não acontece no caso do amido, em que as ligações glicosídicas são  $\alpha(1-4)$ . A unidade monomérica da celulose, denominada de celobiose, é constituída por duas unidades de glucose ligadas entre si, pela eliminação de uma molécula de água entre os seus grupos hidroxilo nos carbonos 1 e 4. Os grupos OH das duas extremidades da cadeia de celulose apresentam comportamentos químicos distintos. O grupo OH do carbono 1 é um grupo derivado de um aldeído hidratado, resultante da formação do anel por uma ligação hemi-acetal intramolecular, razão pela qual possui propriedades redutoras, enquanto o grupo OH da extremidade C4 é do tipo álcool sem propriedades redutoras.



**Figura 13** - Estrutura molecular da celulose.

As cadeias de celulose têm uma elevada tendência para formar ligações por pontes de hidrogénio intra- (O3-H...O5' e O6...H-O2') e intermoleculares (O6-H...O3), como se pode verificar na Figura 14. O comprimento da cadeia de celulose expresso através do número de unidades de  $\beta$ -D-glucopiranoose (grau de polimerização) varia entre 100 e 20000, consoante a origem e o tratamento da matéria-prima.<sup>64</sup>



**Figura 14** - Representação esquemática das ligações intra- e intermoleculares entre cadeias de celulose.

Deste modo, as cadeias de celulose (Figura 15 - E) tendem a agregar-se originando fibrilas elementares (Figura 15 - D), ou seja, estruturas constituídas por regiões ordenadas (cristalinas) intercaladas por regiões amorfas (menos ordenadas). Por sua vez, as fibrilas elementares quando associadas formam microfibrilas (Figura 15 - C) e sucessivamente macrofibrilas (Figura 15 - B) e fibras de celulose (Figura 15 - A). Devido ao arranjo organizado das fibras, como consequência das ligações por pontes de hidrogénio, a celulose é insolúvel na maioria dos solventes.<sup>63</sup>

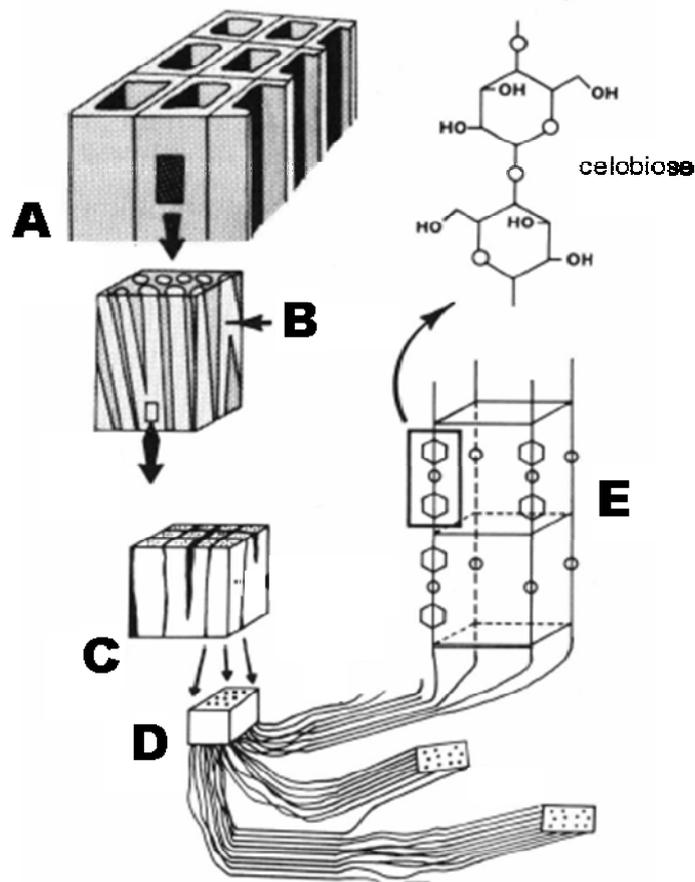
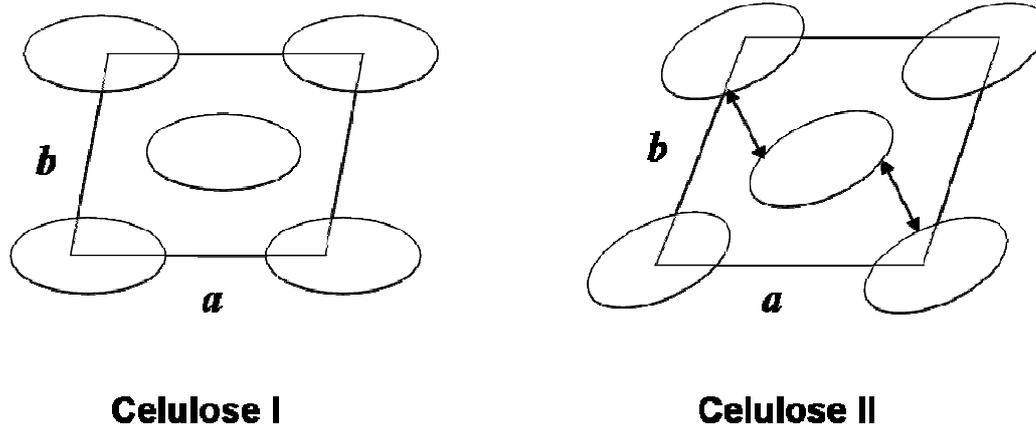


Figura 15 - Organização da celulose na parede celular fibrosa.<sup>65</sup>

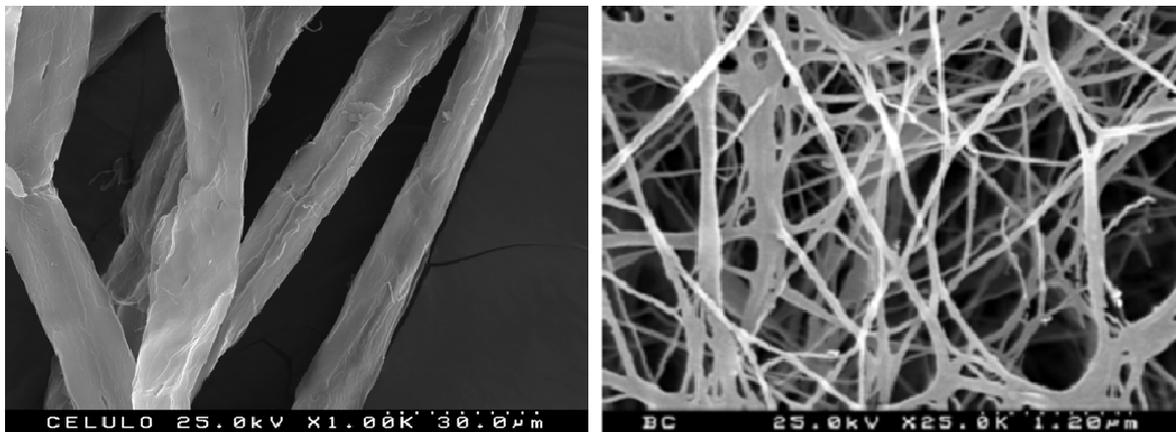
A estrutura cristalina da celulose vegetal nativa (Figura 16) tem como unidade elementar, uma célula unitária (celulose I), que consiste em 4 moléculas de D-glucopiranosose com arranjo paralelo, de onde resulta um baixo número de interações inter-moleculares. A celulose I quando em contacto com soluções alcalinas ( $\approx 18\%$ ) sofre intumescimento, ocorrendo assim destruição da sua estrutura cristalina, a qual poderá ser regenerada (processo de recristalização) a celulose II (Figura 16). Esta apresenta uma estrutura de arranjo anti-paralelo, o que permite maiores interações intra- e intermoleculares através de ligações por pontes de hidrogénio e Van der Waals, adquirindo assim uma elevada estabilidade termodinâmica. Daí não ser possível a passagem de celulose II a celulose I.<sup>63</sup>



**Figura 16** - Projeções axiais das estruturas de celulose nativa (celulose I) e regenerada (celulose II).<sup>63</sup>

Ainda existem as estruturas cristalinas de celulose tipo III e IV, obtidas a partir de tratamentos químicos e térmicos da do tipo I e II.<sup>61</sup>

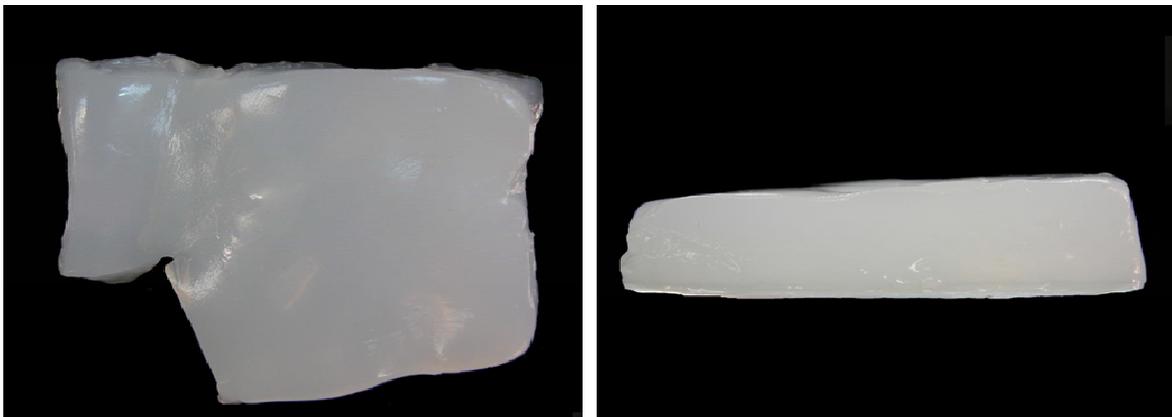
A celulose pode também ser sintetizada por bactérias (ex: *Acetobacter*), algas (ex: *Valonia*), animais (ex: tunicados) e fungos.<sup>66</sup> A celulose bacteriana é quimicamente semelhante à celulose vegetal, mas apresenta uma morfologia diferente, tornando-se assim uma importante matéria de estudo (Figura 17).



**Figura 17** - Representação esquemática das fibras vegetais (*esquerda*) e das nano e microfibrilas de celulose bacteriana (*direita*).

A celulose bacteriana é sintetizada por bactérias do género *Acetobacter*, *Rhizobium*, *Agrobacterium* e *Sarcina*, sendo as bactérias *Acetobacter xylinum*, as mais eficientes na produção deste tipo de celulose.<sup>67, 68</sup> São bactérias aeróbias, não

patogénicas, de forma elíptica, capazes de converter glucose, glicerol e outros substratos em celulose, e encontram-se geralmente em frutos maduros, vegetais, vinagre, etc. Quando cultivada num meio de cultura, sob condições estáticas, esta espécie sintetiza uma película de celulose bacteriana na interface ar/meio de cultura. A sua biossíntese envolve diversas etapas que se encontram dependentes de enzimas e de um operão denominado *bcs* (*bacterial cellulose synthesis*). A formação deste biofilme ocorre no sentido do meio de cultura, protegendo as colónias de desidratação, de inimigos naturais e radiação ultra-violeta, mantendo um ambiente húmido e rico em oxigénio. A celulose bacteriana obtida apresenta-se sob a forma de uma membrana gelatinosa constituída maioritariamente por água,  $\approx 98\%$  (Figura 18).



**Figura 18** - Imagens de uma manta de celulose bacteriana: vista de topo (esquerda) e vista de perfil (direita).

Esta membrana formada em condições de cultura clássicas é caracterizada por uma estrutura tridimensional composta por uma rede de nanofibras de celulose (3-8 nm) e estabilizada por pontes de hidrogénio (Figura 17). O seu grau de polimerização encontra-se no intervalo de 2000 a 8000.<sup>66, 68</sup> Comparativamente à celulose vegetal, uma das características mais importantes da celulose bacteriana é o seu elevado grau de pureza, visto que a celulose vegetal aparece normalmente associada à lenhina e a outros polissacarídeos, como as hemiceluloses. A elevada cristalinidade, elasticidade, resistência mecânica e a capacidade de retenção de água são também algumas das propriedades que a distinguem da celulose vegetal e que permitem alargar as suas áreas de aplicação. Podemos encontrá-la associada: à indústria têxtil na confecção de tecidos;<sup>69</sup> à indústria alimentar como alimentação controlada para dietas (nata de coco) e clarificante de bebidas;<sup>70</sup> à indústria papelreira como material de reforço;<sup>71</sup> à medicina

como pele artificial temporária,<sup>72</sup> componente de cartilagens<sup>73</sup> e vasos sanguíneos,<sup>74</sup> à indústria de comunicação e entretenimento como diafragmas electroacústicos;<sup>69</sup> à indústria de cosméticos como estabilizante de emulsões,<sup>69</sup> entre outras.

### 1.3.1.2. Biocompósitos baseados em amido termoplástico (TPS)

A utilização do amido termoplástico como matriz polimérica para a preparação de materiais biocompósitos já foi reportada na literatura por diversos autores. Como exemplo destes trabalhos, Curvelo *et al.*<sup>49</sup> utilizaram fibras de celulose provenientes de pasta de *Eucalyptus urograndis*, como reforço, numa matriz de amido termoplástico com o objectivo de implementar novas propriedades mecânicas. Os compósitos foram preparados usando amido de milho plastificado com glicerol (30% m/m) e reforçado com fibras celulósicas (16% m/m). Os compósitos obtidos apresentaram um aumento de 100% na força elástica e de mais de 50% no módulo de Young, quando comparados com os termoplásticos não reforçados, o que prova uma boa adesão entre as fibras e a matriz. Ma *et al.*<sup>75</sup> procederam de modo semelhante à preparação de biocompósitos, mas utilizando como plastificante uma mistura de ureia e formamida e como material de reforço, fibras de algodão. Os compósitos obtidos apresentaram uma boa dispersão e adesão entre as fibras e o amido, o que provocou um aumento do módulo de Young e conseqüentemente uma redução da deformação máxima. Foi também possível verificar um decréscimo do efeito de reforço dos compósitos com o aumento da quantidade de água (até 30%). Também Avérous e Boquillon<sup>55</sup> estudaram as propriedades destes agro-materiais reforçados, mostrando que estas variam de acordo com a quantidade (até 30%w/w), a natureza (celulose vs lenho-celulose) da fibra e o seu comprimento (60µm a 1mm).

Uma outra abordagem para a utilização da celulose vegetal como material de reforço, baseou-se na dissociação das fibras em microfibrilas. Assim, foi possível aumentar a área de superfície das fibras, e conseqüentemente, o número de interacções entre estas e a matriz de amido termoplástico, resultando num aumento do módulo de Young dos biocompósitos.<sup>76</sup> O uso de cristalitos de celulose, obtidos por processos intensos de hidrólise ácida da celulose nativa (algodão), foi também testado no reforço do amido termoplástico, apresentando resultados positivos, mesmo para baixas percentagens de material de reforço.<sup>77</sup> Além da utilização da celulose de origem vegetal na preparação de materiais compósitos baseados em amido termoplástico, foram

também testados whiskers de tunicados (celulose animal) como fase de reforço, dada à sua elevada cristalinidade e dimensões nanométricas.<sup>78</sup>

Contudo, que seja do nosso conhecimento, apenas dois trabalhos referem o uso de celulose bacteriana como material de reforço em materiais compósitos baseados em amido termoplástico. Um dos estudos, consistiu na produção de biocompósitos através da adição de microfibrilas de celulose bacteriana, obtida por hidrólise, a um sistema de amido pré-gelatinizado, não tomando obviamente, partido, da estrutura peculiar e consequentemente das suas especificidades.<sup>79</sup> O outro, recorreu à modificação dos meios de cultura de *Acetobacter sp.* pela técnica “bottom-up”, para introduzir o amido na rede de celulose.<sup>80</sup> Ambos têm como fim a preparação de biocompósitos, mas em nenhum dos casos é utilizado o método tradicional, onde o material de reforço é adicionado ao amido, durante o seu processo de plastificação. Deste modo, o presente trabalho visa a preparação e a caracterização de novos materiais compósitos baseados em amido termoplástico e celulose bacteriana obtidos por simples mistura mecânica.







# 2. PARTE EXPERIMENTAL

## 2.1. Matérias-primas

Na preparação do amido termoplástico foram utilizadas como matérias-primas, amido de milho (27% de amilose e humidade relativa de  $\approx 10\%$ ), glicerol 99,5+%, ácido esteárico puro 95%, todas fornecidas pela *Sigma-Aldrich*.

Na preparação dos biocompósitos utilizaram-se como substratos de celulose, fibras vegetais de *Eucalyptus globulus* (pasta branqueada ECF(DEDED)) e celulose bacteriana, na forma de fragmentos (produzidos em reaktor com agitação), fornecida pelo instituto Forschungszentrum für Medizintechnik Biotechnologie, Alemanha.

Para a determinação da energia de superfície das amostras foram usados os seguintes solventes: água destilada, etilenoglicol ( $C_2H_6O_2$ ; 99%, Merck), formamida ( $HCONH_2$ , mínimo 99%, *Sigma-Aldrich*) e diiodometano ( $CH_2I_2$ , 99%, *Sigma-Aldrich*).

## 2.2. Plastificação do amido

A preparação do amido termoplástico envolveu duas etapas, nomeadamente:

- 1ª Fase – Preparação da pré-mistura

Num saco de polietileno foram misturados manualmente, o amido, o glicerol e a água até à obtenção de uma massa homogénea. As proporções utilizadas foram de 30% de plastificante, 25% de água e 45% de amido (tendo em conta o teor de humidade deste), relativamente à capacidade útil da câmara (massa total de amostra) da misturadora (Figura 19), sendo o cálculo efectuado através da seguinte expressão:

$$m = V(\text{cm}^3) \cdot \rho_M(\text{g/cm}^3) \cdot K$$

onde,

$m$  = massa do material a testar;

$V$  = volume máximo da misturadora (30 cm<sup>3</sup>);

$\rho_M$  = densidade da amostra à temperatura ambiente ( $\rho_{\text{amido}} = 1,5 \text{ g/cm}^3$ ;

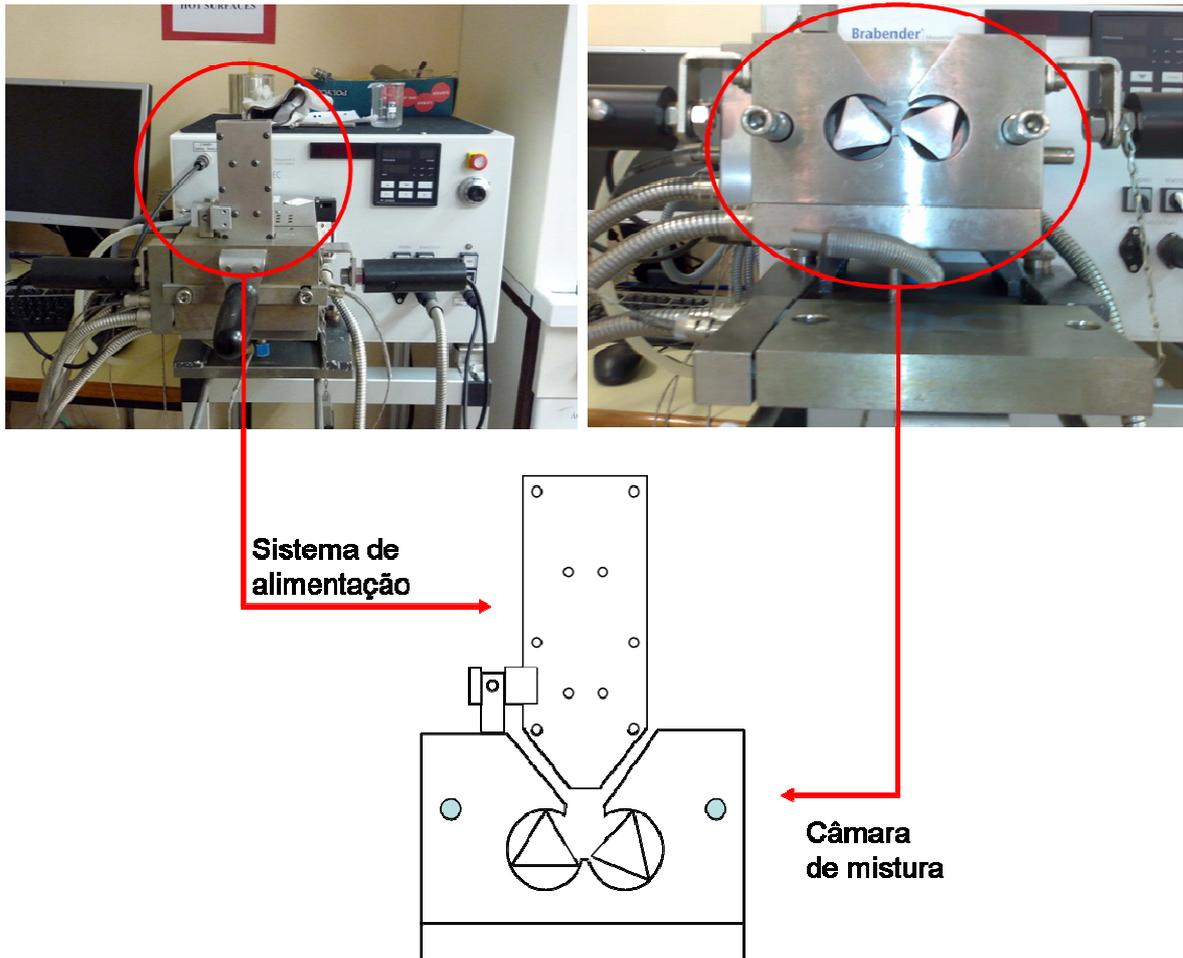
$\rho_{\text{glicerol}} = 1,2 \text{ g/cm}^3$ ;  $\rho_{\text{ácido esteárico}} = 0,8 \text{ g/cm}^3$ );

$K$  = capacidade útil da misturadora, que neste caso é 70%.

Foi ainda acrescentada a cada mistura, aproximadamente 0,5% de ácido esteárico (C<sub>18</sub>), de modo a facilitar a remoção do material processado na misturadora.

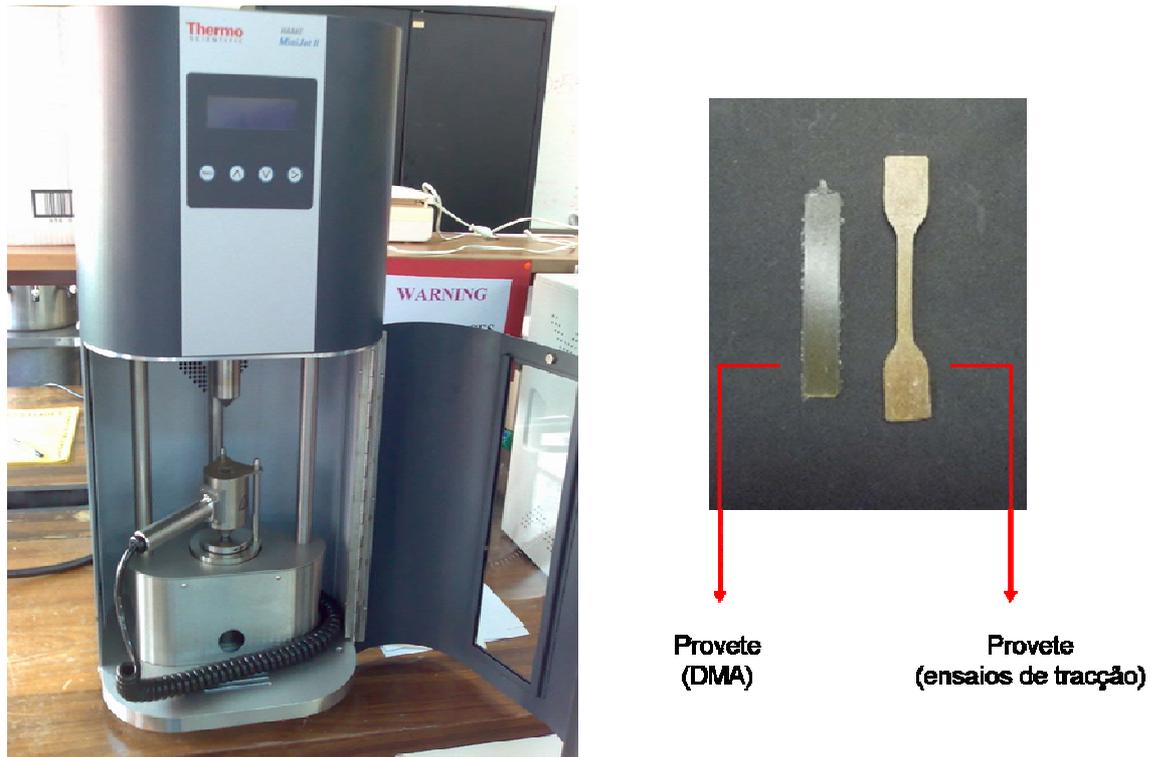
- 2ª Fase – Plastificação do amido

As pré-misturas preparadas anteriormente, foram introduzidas numa misturadora (*Plastograph EC Brabender*) já aquecida à temperatura de 120°C, e processadas durante 6 min a 60 rpm. O sistema de alimentação, constituído por um suporte e um êmbolo, foi removido periodicamente para a libertação de vapor de água. Na Figura 19 é possível observar a misturadora utilizada tal como o pormenor da câmara de mistura e do sistema de alimentação.



**Figura 19** - Fotografias da misturadora, salientando o sistema de alimentação e a câmara de mistura.

Os materiais, obtidos após o processamento na misturadora, foram posteriormente injectados, para a preparação de provetes com dimensões desejadas, num sistema de injeção por molde *HAAKE* (Figura 20), usando as seguintes condições: temperatura de cilindro de 140°C, temperatura de molde de 100°C e pressão e pós-pressão de injeção de 400 (10s) e 200 (4s) bar, respectivamente. Foram utilizados dois moldes diferentes (Figura 20): um para ensaios de análise mecânico-dinâmica (DMA) de dimensões 60x10x1mm e o outro para ensaios mecânicos segundo a norma *ISO 527-2-5A*.



**Figura 20** - Fotografia do sistema de injeção por molde e dos provetes obtidos para DMA e ensaios de tracção.

### 2.3. Preparação dos biocompósitos

Num saco de polietileno foram preparadas pré-misturas semelhantes às anteriores, às quais se adicionou material de reforço (celulose vegetal ou celulose bacteriana) nas proporções de 1 e 5%, relativamente à massa total da mistura. A proporção de 5% foi a quantidade máxima estudada, pois a partir deste valor tornou-se difícil o processo de mistura, devido à grande quantidade de água associada à CB e à formação de grumos por parte da CV.

No caso dos compósitos reforçados com celulose vegetal, as fibras foram previamente dispersas em água, desintegradas com um agitador mecânico (*Yellow Line OST Basic*) e filtradas de forma a remover o excesso de água. A celulose bacteriana, na forma de fragmentos foi também ligeiramente desintegrada com a ajuda do agitador mecânico e filtrada para remover o máximo de água, pois neste caso, esta é composta por cerca de 95% de água. Os sistemas foram então introduzidos na misturadora, a 120°C, e processados durante 6 min. Para além deste modo de preparação dos compósitos (CV e CB), foram ainda realizados 2 outros ensaios: um, adicionando mais água aos compósitos CV, de forma a ficar nas mesmas condições que os compósitos CB

(≈25 mL); e outro aumentando o tempo de mistura dos compósitos CB para 40 min, tendo como objectivo a remoção do excesso de água.

Tal como o TPS, também os compósitos foram injectados e consequentemente caracterizados. Todas as amostras (TPS e biocompósitos) foram guardadas à  $T_{amb.}$  e a uma humidade de 30%, antes das análises.

#### 2.4. Caracterização do amido nativo, TPS e biocompósitos

O amido nativo, o amido termoplástico e os biocompósitos foram caracterizados por diversas técnicas, nomeadamente: determinação do teor de humidade, difracção de raios-X (XRD), análise termogravimétrica (TGA), microscopia electrónica de varrimento (SEM), análise mecânico-dinâmica (DMA), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR), determinação de energia de superfície por medição de ângulos de contacto, ensaios de tracção e estudos de absorção de água.

- **Determinação do teor de humidade do amido**

A determinação do teor de humidade do amido nativo foi realizada por secagem numa estufa a 100°C, até se atingir peso constante, de acordo com a seguinte expressão:

$$\%H = \frac{m - m_{as}}{m} \times 100$$

onde,

%H = percentagem de água na amostra de amido;

m = massa de amido inicial (gramas);

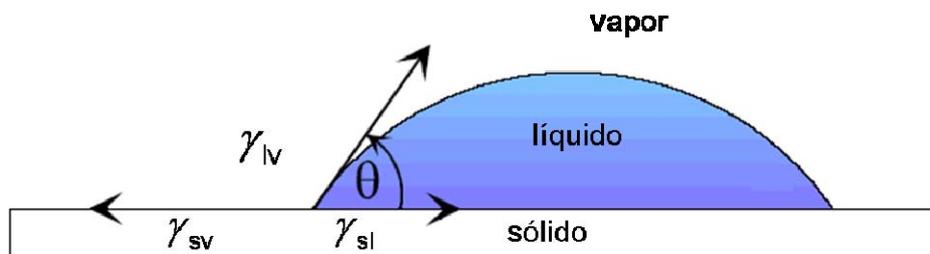
$m_{as}$  = massa de amido seco (gramas).

- **Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR)**

Os espectros de FTIR foram adquiridos num espectrómetro *Brucker IFS FTIR*, equipado com uma célula horizontal *Golden Gate ATR*, com resolução de 8  $\text{cm}^{-1}$  (256 scans).

- **Determinação da energia de superfície por medição de ângulos de contacto**

A medição de ângulos de contacto, com diferentes líquidos, constitui um método clássico para determinar energias livres entre um sólido e um líquido. A técnica utilizada para a medição deste ângulo foi o da gota séssil (Figura 21).



**Figura 21** - Ângulo de contacto e componentes da tensão superficial.

A tensão superficial de um líquido em equilíbrio com o vapor,  $\gamma_{lv}$ , e o ângulo de contacto de uma gota de líquido na superfície do sólido, estão relacionados pela equação de Young:

$$\cos \theta \gamma_{lv} = \gamma_{sv} - \gamma_{sl}$$

onde:  $\gamma_{lv}$  representa a energia livre da interface líquido-vapor;  $\gamma_{sv}$  a tensão superficial do sólido-vapor; e  $\gamma_{sl}$  a tensão interfacial sólido-líquido. Experimentalmente, os únicos parâmetros que podem ser medidos são  $\theta$  e  $\gamma_{lv}$ . Deste modo, para determinar indirectamente as duas tensões superficiais individuais do sólido,  $\gamma_{sv}$  e  $\gamma_{sl}$ , é necessária uma equação adicional. Neste trabalho foi usada a aproximação de Owens e Wendt que se baseia na hipótese que a tensão superficial total pode ser expressa como a soma das duas componentes,  $\gamma^d$  e  $\gamma^p$ , dispersiva e polar, respectivamente.<sup>81</sup> A tensão interfacial líquido-sólido, pode ser calculada por:

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - 2\sqrt{\gamma_{sv}^d \gamma_{lv}^d} - 2\sqrt{\gamma_{sv}^p \gamma_{lv}^p}$$

Utilizando as equações anteriores,  $\gamma_{sv}$  e  $\gamma_{sl}$  foram determinadas utilizando valores experimentais dos ângulos de contacto, medidos com diferentes líquidos (água, diiodometano, formamida e etilenoglicol) cujas componentes dispersiva e polar são conhecidas. O equipamento usado para a medição dos ângulos (Figura 22) foi

comercializado pela universidade de Brno, República Checa. Cada valor de  $\theta$  é o valor médio de 5 medições.



**Figura 22** – Fotografia do equipamento usado na medição dos ângulos de contacto das amostras.

Para a determinação dos ângulos de contacto do amido nativo, devido à sua morfologia, foram preparadas pastilhas com ajuda de uma prensa mecânica, o que não foi necessário para o TPS nem para os compósitos, pois foram utilizados sob a forma de provetes.

- **Microscopia electrónica de varrimento (SEM)**

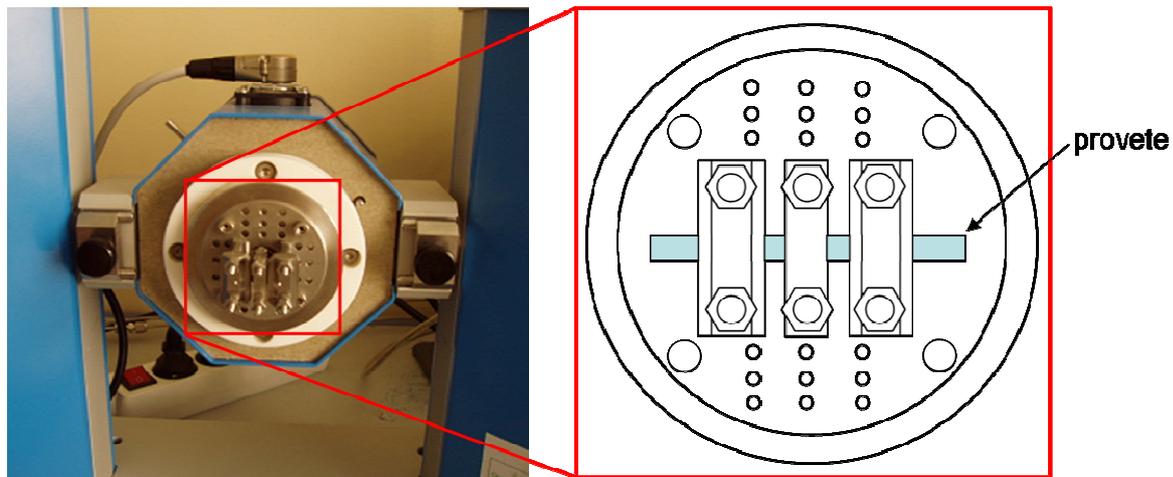
As imagens de microscopia electrónica de varrimento foram obtidas usando um microscópio *Hitachi SU-70 O SEM*, operando a 2,0 e 4,0 kV, dependendo da amostra a analisar. Para a preparação das amostras, os provetes dos biocompósitos foram mergulhados em azoto líquido e posteriormente quebrados, e as suas zonas de fractura cobertas com ouro para a análise microscópica.

- **Análise termogravimétrica (TGA)**

Os ensaios de termogravimetria foram realizados num analisador *Shimadzu TGA 50* equipado com uma célula de platina. As amostras foram aquecidas a uma velocidade constante de 10°C/min, de 25 a 800°C, sob uma corrente de azoto (20 mL/min).

- **Análise mecânico-dinâmica (DMA)**

Amostras de TPS e dos biocompósitos, com dimensões de aproximadamente 2,0 x 3,3 mm (espessura variável entre 1,0 e 1,2 mm), foram submetidas a uma deformação sinusoidal no modo de flexão em três pontos (Figura 23), no intervalo de -80 a 100°C. Estes testes foram realizados num *Tritec 2000 DMA*, *Triton Technology*, usando uma taxa de aquecimento de 4°C/min e uma frequência de oscilação de 1 Hz. Foram efectuadas 3 réplicas para cada amostra.



**Figura 23** – Fotografia do aparelho de DMA e representação esquemática do modo usado na fixação dos provetes.

Esta análise permitiu determinar diversos parâmetros, nomeadamente o módulo elástico  $E'$ , que representa uma medida de elasticidade do material e o módulo viscoso  $E''$ , que constitui uma medida da energia dissipada na forma de calor durante a deformação. Um outro parâmetro obtido é a tangente de perda, representado por  $\tan \delta$ , que traduz a razão entre o módulo viscoso  $E''$  e o elástico  $E'$ . Este constitui uma medida do amortecimento de um material, sendo um indicador do desvio ao comportamento totalmente elástico (comportamento ideal).

- **Ensaio de tracção**

Os ensaios de tracção, para o TPS e para os biocompósitos, foram realizados num texturómetro *TA-Hdi* (Texture Analyser) da *Stable Micro System*. Os provetes, de dimensões estabelecidas (norma *ISO 527-2-5A*), foram presos a uma garra fixa e a uma

móvel que se deslocou a uma velocidade de 0,50 mm/s. Foram efectuadas 5 réplicas para cada amostra.

Na Figura 24 está representada a montagem do equipamento utilizado para esse fim.



**Figura 24** - Fotografias do texturómetro e representação esquemática da montagem utilizada para os ensaios de tracção.

Esta técnica permitiu-nos determinar diversos parâmetros: o Módulo de Elasticidade mais conhecido por Módulo de Young, que se define como a razão entre a tensão (nominal) e a deformação correspondente, determinada dentro da zona elástica do material, onde a variação tensão x deformação é linear; a Tensão Máxima (nominal) que consiste na resistência máxima observada para uma dada amostra durante um teste de tracção; e a Deformação Máxima que se define como a taxa de alongamento máxima do material em relação ao seu comprimento original.

- **Difracção de raios-X (XRD)**

Para a caracterização do material por difracção de raios-X, foi utilizado um difractómetro *Philips X'pert MPD* usando radiação  $\text{Cu K}\alpha$ .

- **Absorção de água**

Para estudar a absorção de água pelos materiais, as diversas amostras foram inicialmente armazenadas na presença de pentóxido de fósforo, para a remoção de água e, de seguida, colocadas em atmosferas com diferentes humidades relativas. Para isso,

utilizaram-se câmaras de vidro onde foram adicionadas soluções saturadas de  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  e  $\text{BaCl}_2$ , que originaram taxas de humidade de 33, 50 e 91%, respectivamente. Para o cálculo das percentagens de absorção de água das amostras foi usada a seguinte equação:

$$\text{Absorção de água (\%)} = \left( \frac{\text{massa}_{(h)} - \text{massa}_{(s)}}{\text{massa}_{(s)}} \right) \times 100$$

onde:  $\text{massa}_{(h)}$  e  $\text{massa}_{(s)}$  são, respectivamente, a massa da amostra húmida em intervalos sucessivos de tempo e a massa da amostra seca.

# 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O presente trabalho envolveu a preparação de amido termoplástico e o seu uso no desenvolvimento de novos materiais biocompósitos com celulose bacteriana, mas também com celulose vegetal, como termo de comparação. Desta forma, a discussão dos resultados foi dividida em duas partes: a primeira onde é descrita a otimização das condições de preparação do TPS e a sua caracterização; e a segunda onde são apresentados os resultados relativos à preparação e caracterização dos novos materiais compósitos.

## 3.1. Preparação do amido termoplástico

Este estudo iniciou-se com a otimização das condições de plastificação do amido, de acordo com os dados da literatura. Para isso, prepararam-se diversos amidos termoplásticos usando diferentes condições de processamento: nomeadamente

proporções dos componentes (amido, glicerol e água), temperaturas, tempos de mistura e velocidades de rotação. A manipulação destes parâmetros, permitiu obter amidos termoplásticos com características bastante distintas, passíveis de serem utilizados em diferentes aplicações. Por exemplo: o aumento da quantidade de água e/ou plastificante promoveu um aumento da flexibilidade do material; o aumento da temperatura e/ou do tempo de mistura, contribuíram para a formação de TPSs mais rígidos e opacos; e o aumento da velocidade de rotação proporcionou um aumento da dispersão dos componentes da mistura e conseqüentemente da sua homogeneidade.

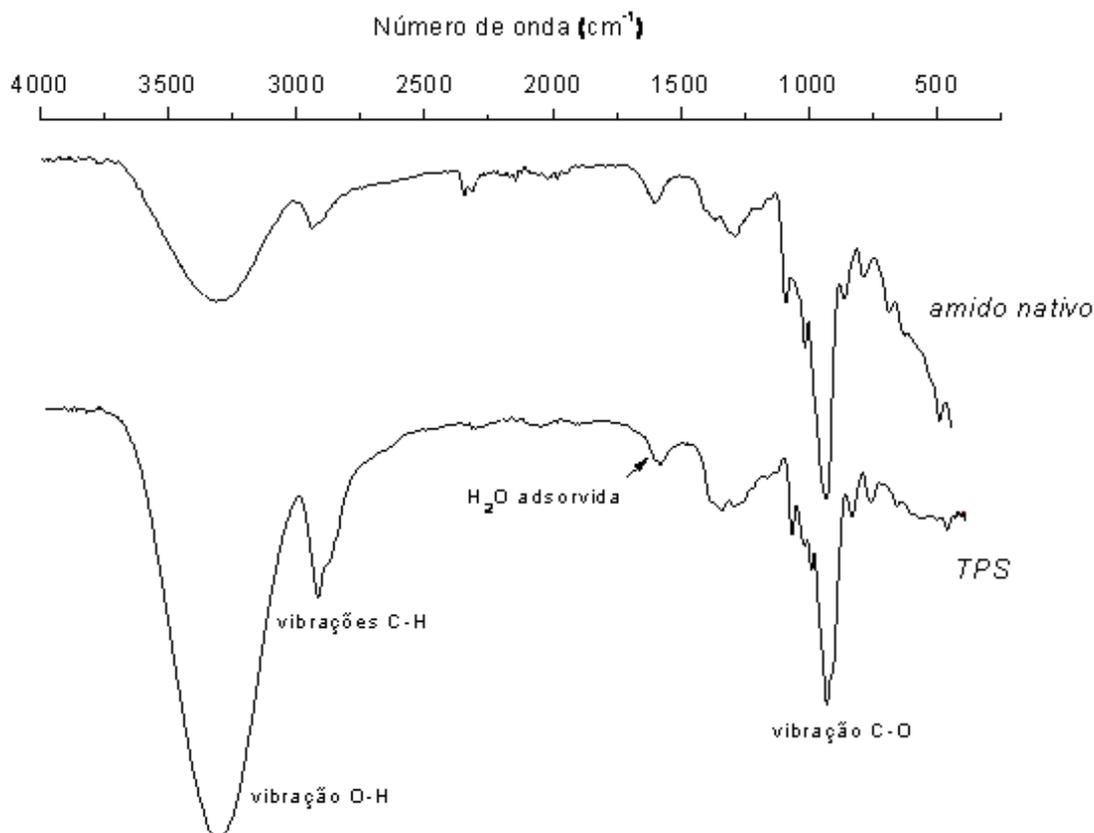
Do conjunto de TPSs preparados seleccionou-se apenas um, para servir de matriz na preparação de materiais biocompósitos, ou seja, escolheu-se aquele que reuniu as melhores características tanto a nível físico-químico como visual. As condições seleccionadas foram as seguintes: percentagens dos componentes de mistura = 30% glicerol, 25% água, 45% amido e 0,5% ácido esteárico; temperatura de mistura = 120°C; e tempo de mistura = 6 min. A escolha das condições foi feita recorrendo a estudos já realizados<sup>41, 47-49, 82</sup> e a observações e análises efectuadas aos TPSs testados. O material seleccionado foi posteriormente caracterizado por diversas técnicas.

### **3.1.1. Caracterização do amido termoplástico**

#### **3.1.1.1. Caracterização por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR)**

A espectroscopia de infravermelhos é uma técnica extremamente utilizada para caracterizar materiais poliméricos. A principal vantagem do FTIR é a sua capacidade em permitir identificar (e quantificar) alterações estruturais, nomeadamente, desaparecimento e introdução de grupos funcionais.

Na Figura 25 são apresentados os espectros de FTIR do amido nativo e do TPS.

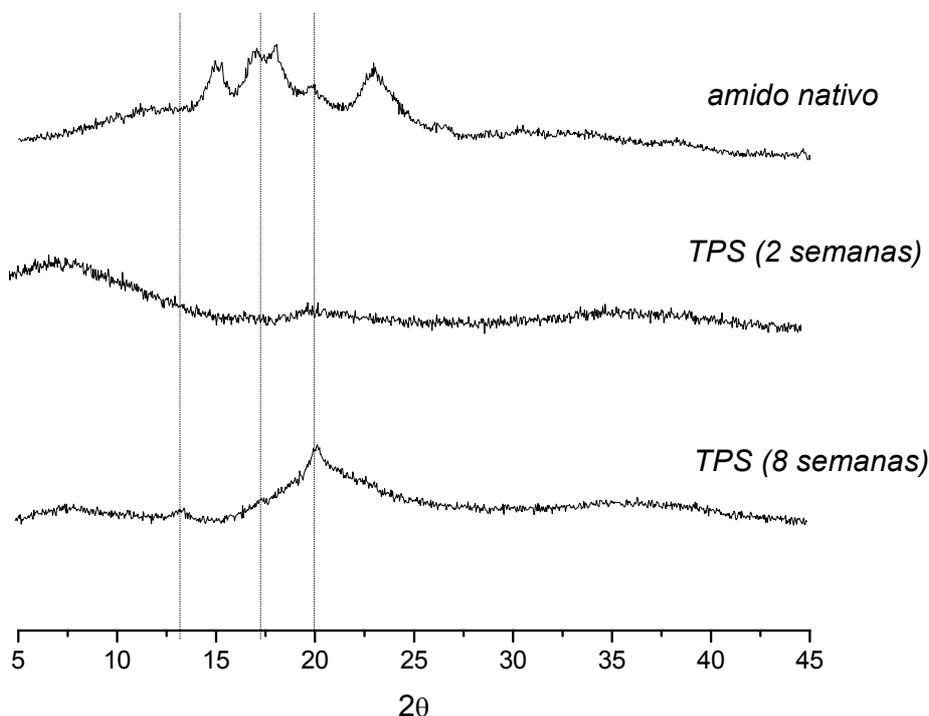


**Figura 25** - Espectros de FTIR-ATR do amido nativo e do TPS.

Como era de esperar, os espectros de FTIR-ATR do amido nativo e do termoplástico são muito semelhantes. Ambos apresentam bandas com máximo de absorção a:  $3200\text{ cm}^{-1}$  (vibração O-H),  $2800\text{ cm}^{-1}$  (vibrações C-H),  $1100\text{ cm}^{-1}$  (vibração C-O),  $1640\text{ cm}^{-1}$  (água adsorvida), entre outras.<sup>83, 84</sup> A diferença mais acentuada entre os espectros reside na maior intensidade relativa das bandas associadas à vibração dos grupos OH, na medida em que o TPS, para além do amido nativo contém glicerol e água. No entanto, também é possível verificar um aumento da banda correspondente à vibração da ligação C-H dos grupos  $\text{CH}_2$ , para o espectro do TPS, devido à presença de glicerol.

### 3.1.1.2. Análise por difracção de raios-X (XRD)

O amido de milho usado neste trabalho apresenta um padrão de difracção de raios-X (Figura 7) típico do amido de tipo A, característico dos cereais.<sup>85</sup> Os picos de difracção característicos desta estrutura cristalina aparecem a valores  $2\theta$ :  $15.0^\circ$ ,  $17.2^\circ$ ,  $18.0^\circ$  e  $23,2^\circ$ .<sup>86</sup>



**Figura 26** - Difractogramas de raios-X do amido nativo e do TPS, armazenado durante 2 e 8 semanas.

O processo de plastificação do amido, como já foi descrito na introdução, consiste na destruição da estrutura organizada do grânulo levando assim a mudanças significativas ao nível da organização supramolecular. A estrutura do TPS é maioritariamente de natureza amorfa, podendo existir uma pequena parte cristalina, que difere completamente da do amido nativo e cuja análise permite avaliar a extensão do processo de desestruturação.<sup>87</sup> Esta pequena fracção forma-se devido à recristalização da amilose e/ou aparecimento de complexos amilose-ácidos gordos (processo denominado de retrogradação), dando assim origem às zonas cristalinas do tipo B e V,<sup>88</sup> respectivamente. Na Figura 26 verifica-se que o TPS, após 2 semanas de armazenamento, não apresenta picos significativos de zonas cristalinas, o que poderá indicar que este se encontra numa fase inicial do processo de retrogradação (aparecimento das bandas típicas das estruturas do tipo B e V). De facto, para um tempo de armazenamento superior (ex: 8 semanas) já são visíveis, no difractograma do TPS, picos característicos dos complexos do tipo V para valores  $2\theta$  de 13,2° e 20,0° e um máximo característico das estruturas cristalinas do tipo B a 16,8° ( $2\theta$ ), embora menos intenso devido à baixa percentagem de ácido gordo usado. Desta maneira, é possível relacionar o tempo de armazenamento e a percentagem de amilose com a estrutura

cristalina do TPS. Ou seja, TPSs ricos em amilose e sujeitos a longos períodos de armazenamento, apresentam estruturas cristalinas significativas que melhoram a resistência mecânica do material resultando num aumento do módulo de Young e da tensão na quebra e uma diminuição da deformação máxima.<sup>89</sup>

### 3.1.1.3. Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) foi usada para avaliar a estabilidade térmica do amido nativo e do TPS, de maneira a conhecer a temperatura máxima de utilização destes materiais, sem que ocorra degradação ou perda das suas características. Na Figura 27 está representado o termograma do amido nativo, onde se verifica a presença de dois patamares: um relativo à saída de água (relacionado com a sua taxa de humidade), por volta dos 100°C; e outro devido à degradação do polissacarídeo, a 326,6°C.<sup>90</sup>

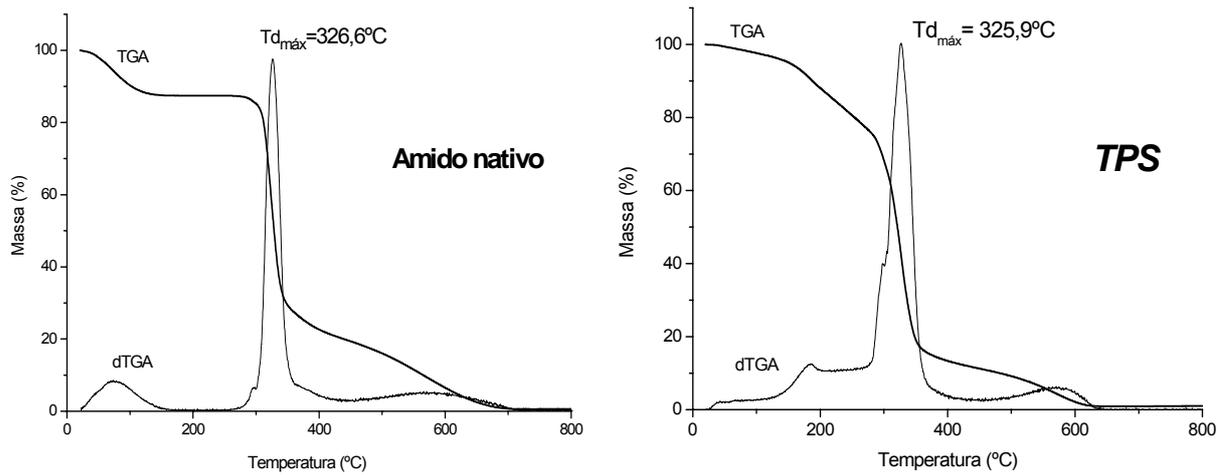


Figura 27 - Termogramas do amido nativo (esquerda) e TPS (direita) e respectivas derivadas.

Tabela 2 - Parâmetros termogravimétricos do amido nativo e termoplástico.

	Amostras	
	Amido nativo	TPS
Perda de massa a 100 °C (%)	8,6	1,2
Td <sub>máx.</sub> glicerol (°C)	-	183,4
Perda de massa glicerol (%)	-	16,2
Td <sub>máx.</sub> amido (°C)	326,6	325,9
Perda de massa amido (%)	66,1	70,0

O termograma do TPS (Figura 27) apresenta também um patamar de degradação inicial provocado pela perda da água ( $\approx 100^\circ\text{C}$ ), contudo menos significativa do que no caso do amido nativo. Este comportamento poderá ser justificado através da temperatura ( $120^\circ\text{C}$ ) usada no processo de mistura, a qual elimina uma boa parte das moléculas de água. Para além desta perda, no termograma do TPS observam-se ainda outros dois patamares: um por volta dos  $200^\circ\text{C}$  relativo à evaporação do glicerol e o outro mais intenso, próximo dos  $325^\circ\text{C}$ , relativo à degradação do amido. Ou seja, o TPS é mais instável do ponto de vista térmico do que o amido nativo.

### 3.1.1.4. Determinação da energia de superfície por medição de ângulos de contacto

A medição de ângulos de contactos com diferentes líquidos é bastante usada para determinar a energia de superfície ( $\gamma_s$ ) dos materiais. Na Tabela 3 estão expressos os valores dos ângulos de contacto e da energia de superfície obtidos para as amostras de amido nativo e TPS.

**Tabela 3** - Ângulos de contacto e energias de superfície do amido nativo e do TPS.

Amostra	Ângulos de Contacto ( $\theta$ )				Energia de Superfície ( $\text{mJ}/\text{m}^2$ )		
	Água	Formamida	Etilenoglicol	Diodometano	$\gamma_s^p$	$\gamma_s^d$	$\gamma_s$
Amido nativo	$39,9 \pm 0,4^\circ$	$30,4 \pm 1,1^\circ$	$31,5 \pm 0,6^\circ$	$22,0 \pm 1,0^\circ$	15,4	50,3	65,6
TPS	$55,5 \pm 3,0^\circ$	$59,5 \pm 5,3^\circ$	$61,8 \pm 6,7^\circ$	$28,8 \pm 4,1^\circ$	12,9	36,1	48,9

**Nota:** cada valor do ângulo de contacto, para as diferentes amostras e solventes, é resultado de uma média de 3 medições.

Tendo o amido nativo, um número elevado de grupos OH na sua estrutura molecular, deveria apresentar um valor de componente polar da energia de superfície ( $\gamma_s^p$ ) superior ao observado (Tabela 3). Este comportamento poderá ser explicado com base na prensagem prévia do amido de forma a obter uma superfície adequada para a medição dos ângulos de contacto. Esta operação poderá orientar os grupos OH para o interior do material. Outra justificação possível é a presença de impurezas resultantes do processo de extracção do amido.

No caso do TPS obteve-se também um valor da componente polar de energia de superfície ( $\gamma_s^p$ ) inferior à dispersiva ( $\gamma_s^d$ ). Estes resultados também não seriam de esperar, visto que o TPS é composto por amido, glicerol e água que apresentam um carácter hidrofílico. Para tal, podem ser sugeridas algumas explicações:

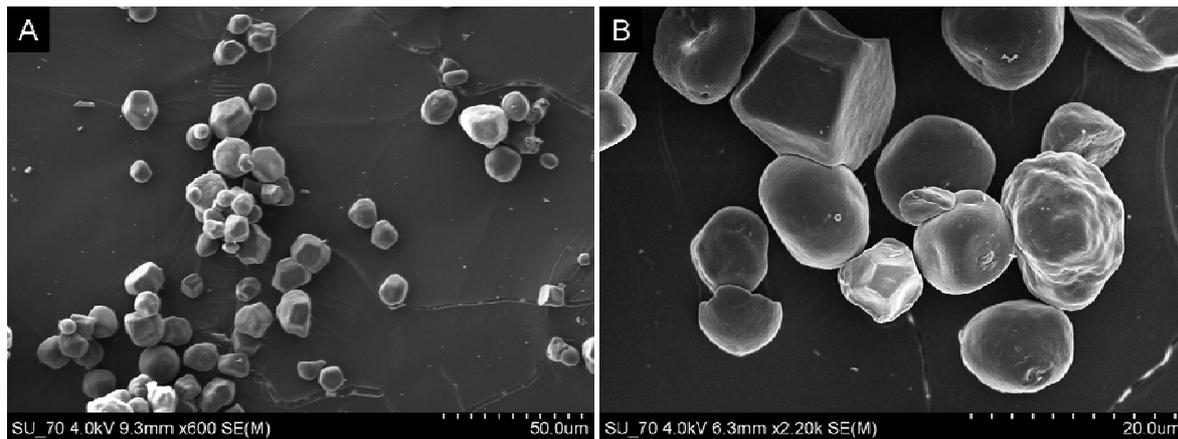
- quando o amido é processado na presença de glicerol tem tendência a formar hélices com os grupos OH orientados para o centro. Esta orientação é confirmada por difracção de raios-X e encontra-se documentada;<sup>53, 91</sup>
- as cadeias poliméricas no TPS apresentam uma maior mobilidade do que quando no amido nativo e os seus grupos OH podem orientar-se em relação ao material;<sup>53</sup>
- o ácido gordo adicionado (ácido esteárico), embora em baixa percentagem (0,5%), pode influenciar as propriedades da superfície do material, pois as suas cadeias alifáticas ( $C_{18}$ ) orientam-se para a superfície do TPS.<sup>92, 93</sup>

Estes factores podem contribuir para uma diminuição dos grupos hidroxilo à superfície do TPS, diminuindo assim a sua afinidade à água.

### 3.1.1.5. Análise por microscopia electrónica de varrimento (SEM)

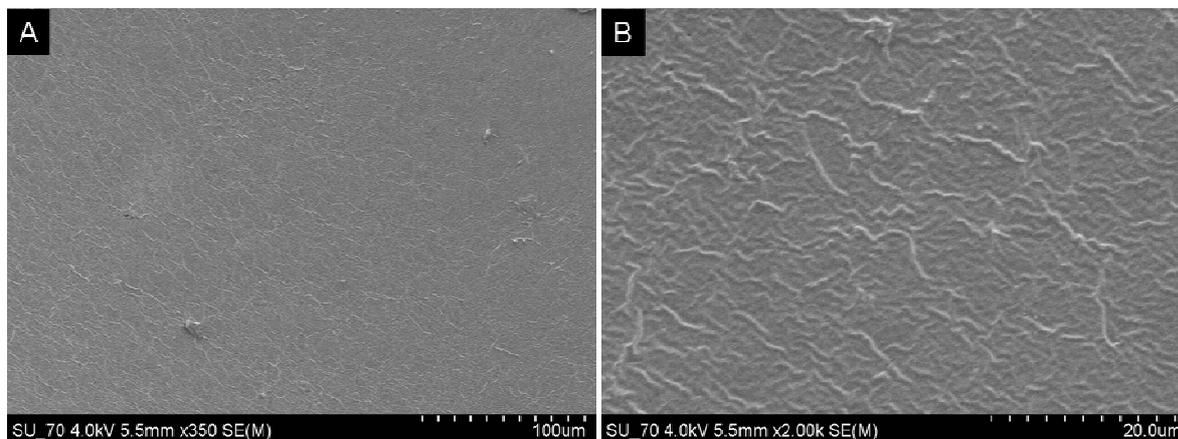
A microscopia electrónica de varrimento foi utilizada com o objectivo de se obter informação morfológica relativa à forma e distribuição de tamanhos dos grânulos de amido e também para estudar a superfície e zonas de fractura do amido termoplástico. Foram usadas duas ampliações diferentes: uma baixa para ilustrar a distribuição dos grânulos e outra alta para permitir uma observação mais detalhada da superfície destes.

Os grânulos de amido de milho usados neste trabalho, apresentam formas esférica e poliédrica, sendo estas últimas mais abundantes (Figura 28). O seu tamanho médio é de aproximadamente 10  $\mu\text{m}$ .<sup>26</sup>



**Figura 28** - Imagens de grânulos de amido de milho obtidas através de microscopia electrónica de varrimento. Ampliações: (A) 600x e (B) 2200x.

O amido termoplástico (Figura 29) apresenta uma morfologia bastante regular, que poderá ser justificada através do processo completo de gelatinização do amido nativo.<sup>82</sup> No entanto, na superfície da sua zona de fractura podem observar-se alguns aglomerados, com provável origem num processo de retrogradação.



**Figura 29** - Imagens da superfície da zona de fractura do TPS obtidas através de microscopia electrónica de varrimento. Ampliações: (A) 350x e (B) 2000x.

## **3.2. Preparação dos biocompósitos**

Como foi referido anteriormente, na segunda parte do trabalho foram preparados biocompósitos, utilizando como matriz o amido termoplástico (TPS) e como materiais de reforço, celulose vegetal e bacteriana.

As condições de temperatura, tempo de mistura e proporção de reagente, usadas na preparação dos biocompósitos, foram optimizadas durante o processo de plastificação do amido. Contudo, surgiu uma dificuldade na preparação destes materiais: a elevada taxa de humidade da celulose bacteriana (neste caso, uma taxa de humidade de 95%) aumentou a quantidade final de água dos compósitos, alterando assim as propriedades destes. Desta maneira, foi necessário ter em conta o efeito da água na caracterização dos compósitos, como será referido na discussão dos resultados.

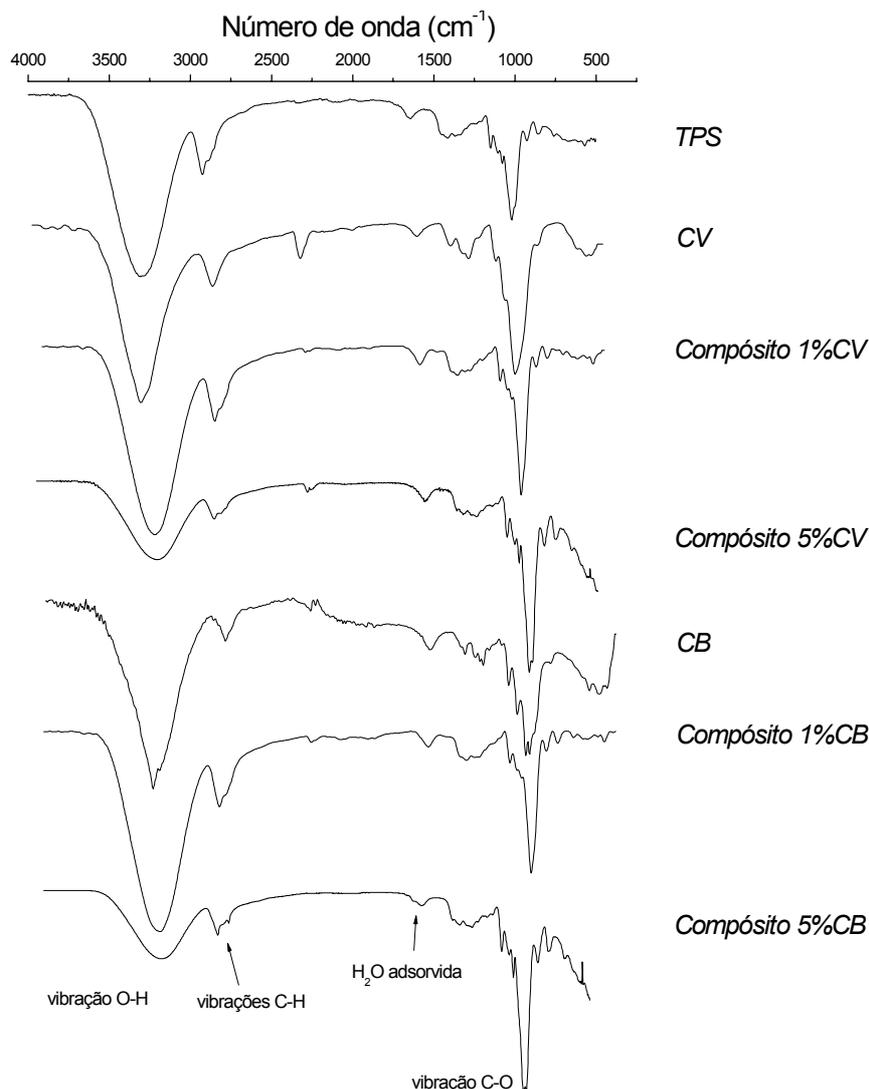
De uma maneira geral, todos os materiais preparados apresentaram um aspecto bastante homogéneo, sugerindo uma boa compatibilização.

### **3.2.1. Caracterização dos biocompósitos**

Todos os materiais biocompósitos preparados anteriormente foram caracterizados pelas técnicas mencionadas no capítulo 2, de modo a obter informação acerca da sua estrutura, propriedades e da interacção entre os componentes que os constituem.

#### **3.2.1.1. Caracterização por espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR-ATR)**

Na Figura 30 são apresentados os espectros de FTIR-ATR do TPS, da celulose vegetal e bacteriana e dos respectivos compósitos. Sendo a celulose, um material de natureza polissacarídica, cuja estrutura é idêntica à do amido, os espectros dos compósitos são extremamente semelhantes ao da matriz de TPS e das fibras de reforço, com bandas típicas desta família de materiais.



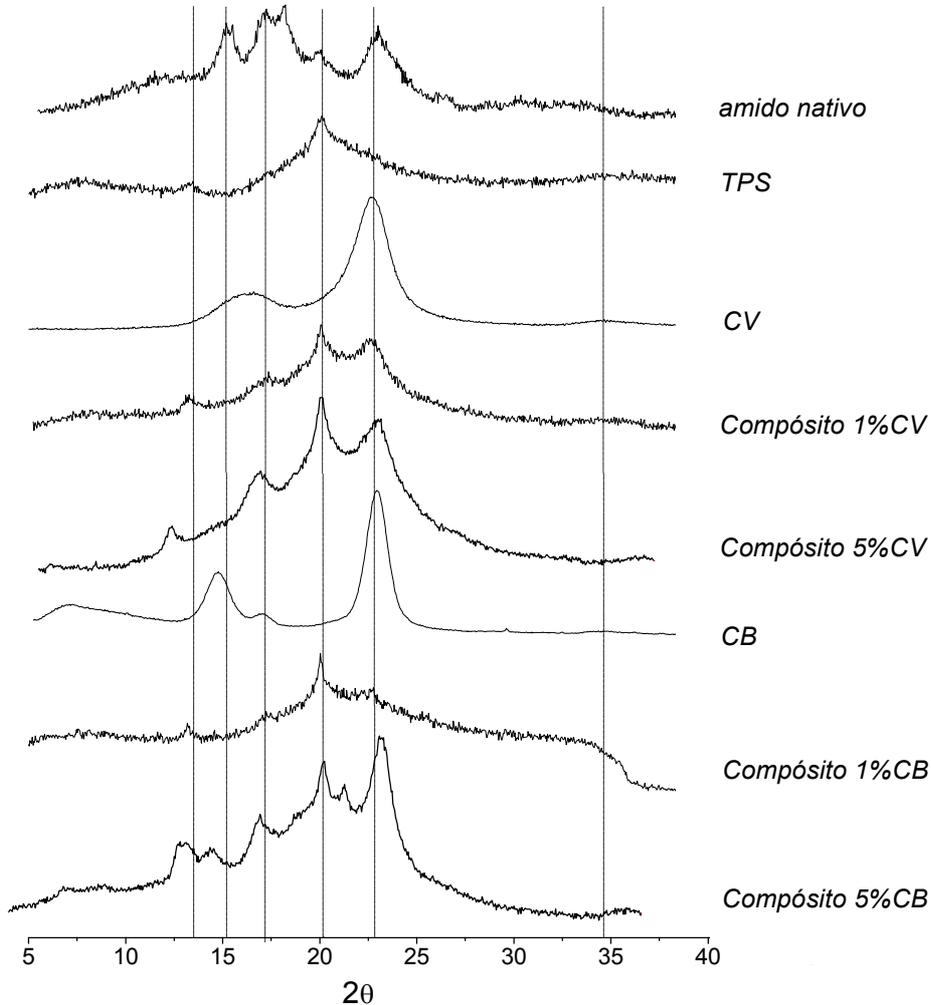
**Figura 30** - Espectros de FTIR-ATR do TPS, da celulose vegetal e bacteriana e dos respectivos compósitos (1 e 5%).

### 3.2.1.2. Análise por difracção de raios-X (XRD)

Os dois tipos de celulose (CV e CB) usados neste trabalho apresentam um padrão de difracção de raios-X idêntico, típico da celulose I. Os picos característicos desta estrutura cristalina aparecem a valores  $2\theta$ :  $14.9^\circ$ ,  $16.3^\circ$ ,  $22.5^\circ$  e  $34.6^\circ$ ,<sup>94</sup> atribuídos aos planos de difracção  $101$ ,  $10\bar{1}$ ,  $002$  e  $040$ , respectivamente.

Os materiais compósitos obtidos apresentam difractogramas (Figura 31) com picos de difracção típicos da celulose e do amido termoplástico ( $2\theta$ :  $12,6^\circ$ ,  $13,2^\circ$ ,  $16,8^\circ$ ,  $19,4^\circ$  e  $20,6^\circ$  (Figura 26 e Figura 31), sendo os deste último, os mais intensos. Isto deve-se à grande quantidade de amido que é utilizada na preparação dos materiais compósitos e que evidencia os picos de difracção característicos deste polímero. No entanto, para os

difractogramas dos compósitos com 5%CV e 5%CB verifica-se uma aparecimento/intensificação das bandas típicas da celulose. A análise dos difractogramas permite também concluir que a presença de fibras poderá favorecer o processo de retrogradação, pois neste caso os picos do amido são também mais evidentes.

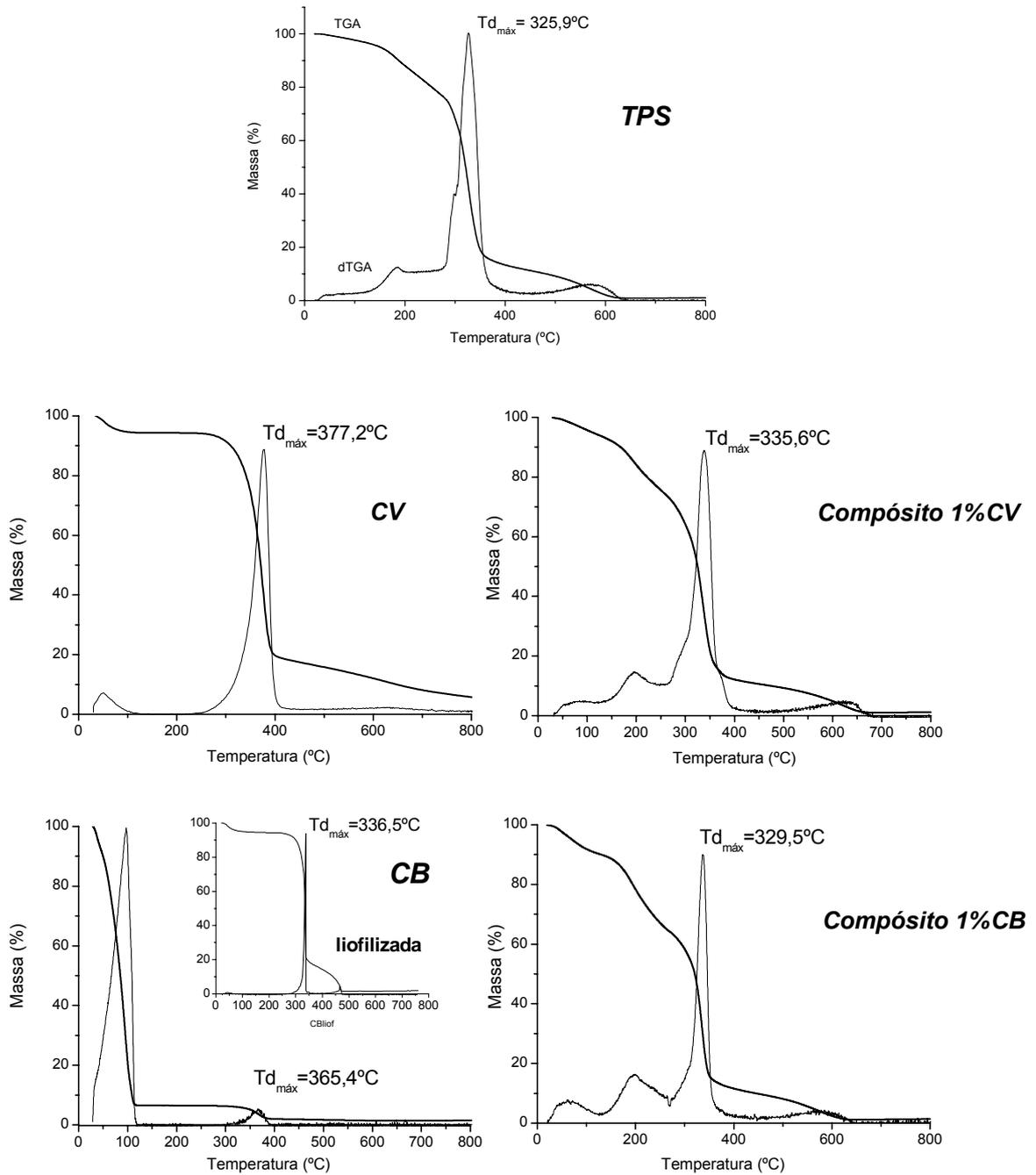


**Figura 31** - Diagramas de difracção de raios-X das seguintes amostras: amido nativo; CV; CB; TPS; Compósito 1%CV, 5%CV; e Compósito 1%CB, 5% CB.

### 3.2.1.3. Análise termogravimétrica (TGA)

Na Figura 32 estão representados os termogramas dos materiais compósitos preparados, e também da celulose vegetal e bacteriana (antes e depois da liofilização), e do TPS. Nos termogramas da CV e CB verifica-se a presença de dois picos correspondentes à eliminação da água e à degradação do polímero, respectivamente, estando perfeitamente de acordo com os dados da bibliografia.<sup>9, 95</sup> Como era de esperar o termograma da CB sem liofilização, apresentou uma maior perda de massa a 100°C

devido à grande percentagem de água deste material. Contudo, após liofilização, o termograma da CB é semelhante ao da CV.



**Figura 32** - Termogramas das amostras de TPS, CV, CB (antes e após liofilização), Compósito 1%CV e Compósito 1%CB.

**Tabela 4** - Parâmetros termogravimétricos das amostras de CV, CB, TPS, Compósito 1 e 5%CV e Compósito 1 e 5%CB.

	Amostras						
	TPS	CV	Cp-1%CV	Cp-5%CV	CB	Cp-1%CB	Cp-5%CB
<b>Perda de massa a 100 °C (%)</b>	1,2	6,7	7,4	4,3	94,1	11,2	8,4
<b>Td<sub>máx.</sub> glicerol (°C)</b>	183,4	-	195,5	190,6	-	189,7	193,8
<b>Perda de massa glicerol (%)</b>	16,2	-	20,1	13,9	-	25,6	20,7
<b>Td<sub>máx.</sub> celulose e/ou amido (°C)</b>	325,9	377,2	335,6	337,6	365,4	329,5	332,7
<b>Perda de massa celulose e/ou amido (%)</b>	70,0	75,4	62,5	70,4	4,2	54,7	58,1

Dada a mesma composição química, é possível observar-se, na Figura 32, uma similaridade entre os termogramas dos materiais compósitos de celulose vegetal e bacteriana. Em ambos, é notória a perda de massa às seguintes temperaturas:  $\approx 100^\circ\text{C}$  devido à perda de água, a  $\approx 200^\circ\text{C}$  correspondente à evaporação do glicerol e a  $\approx 330^\circ\text{C}$  à degradação dos polímeros (celulose e amido).<sup>49</sup> A este último valor de temperatura verificam-se as perdas de massa mais significativas (Tabela 4), visto ocorrer degradação do composto maioritário, o amido. Também o facto de ser visível apenas um único pico para esta temperatura ( $\approx 330^\circ\text{C}$ ), permite-nos depreender que o processo de preparação dos materiais compósitos é eficaz, existindo uma boa compatibilidade entre as fibras de reforço e a matriz de TPS, conferindo-lhes homogeneidade. Adicionalmente, através da Tabela 4, é possível também verificar que a adição das celuloses (CV e CB) à matriz de TPS desloca os picos de degradação do glicerol e dos polímeros para temperaturas mais elevadas, tornando o material mais resistente. No entanto, analisando as percentagens (1 e 5%) de material de reforço usadas, não se observam diferenças significativas entre elas, sendo o comportamento térmico dos materiais, semelhante.

Ainda na Tabela 4 pode verificar-se a maior percentagem de água por parte dos compósitos reforçados com CB, sendo mais visível para 1% de material de reforço ( $\approx 11,2\%$ ).

### 3.2.1.4. Determinação da energia de superfície por medição de ângulos de contacto

Na Tabela 5 apresentam-se os valores dos ângulos de contacto e respectivas energias de superfície ( $\gamma_s$ ) dos biocompósitos e do TPS (como termo de comparação). Sendo os biocompósitos preparados do mesmo modo que o TPS, a sua componente dispersiva ( $\gamma_s^d$ ) é superior à polar ( $\gamma_s^p$ ), como é possível visualizar na tabela. Por outro lado, o material de reforço (CV e CB) presente nos biocompósitos deveria estabelecer interações com a matriz de amido plastificado e assim diminuir ainda mais o número de OH livres. No entanto, não se consegue estabelecer uma relação entre as componentes, polar e dispersiva, e a quantidade de material de reforço adicionado, pois esta poderá não ter sido suficiente.

**Tabela 5** – Ângulos de contacto e energias de superfície do TPS e dos biocompósitos.

Amostra	Ângulos de Contacto ( $\theta$ )				Energia de Superfície (mJ/m <sup>2</sup> )		
	Água	Formamida	Etilenoglicol	Diodometano	$\gamma_s^p$	$\gamma_s^d$	$\gamma_s$
TPS	55,5 ± 3,0°	59,5 ± 5,3°	61,8 ± 6,7°	28,8 ± 4,1°	12,9	36,1	48,9
Compósito 1%CV	62,0 ± 1,6°	64,2 ± 3,8°	49,8 ± 5,4°	44,7 ± 3,5°	8,3	38,6	46,9
Compósito 5%CV	52,1 ± 0,9°	68,5 ± 1,6°	58,1 ± 7,8°	54,3 ± 2,1°	15,9	30,1	45,9
Compósito 1%CB	41,7 ± 5,2°	48,8 ± 4,1°	48,9 ± 6,0°	42,3 ± 3,5°	18,8	37,9	56,7
Compósito 5%CB	83,6 ± 7,3°	66,7 ± 2,9°	54,5 ± 1,8°	57,4 ± 2,5°	1,8	38,3	40,1

**Nota:** cada valor do ângulo de contacto, para as diferentes amostras e solventes, é resultado de uma média de 3 medições.

### 3.2.1.5. Propriedades mecânicas

A avaliação das propriedades mecânicas dos materiais é um aspecto extremamente importante para compreender o seu desempenho e se necessário melhorá-lo, tendo em vista a selecção de uma possível gama de aplicações. Neste trabalho as propriedades mecânicas dos biocompósitos foram estudadas através da realização de ensaios de tracção e de análises mecânico-dinâmicas (DMA).

### 3.2.1.5.1. Ensaio de tracção

Os ensaios de tracção permitem avaliar a resistência dos materiais a uma dada força. Como foi referido no capítulo 2, através desta técnica, podemos determinar diversos parâmetros, nomeadamente, o módulo de Young, a tensão na quebra e no ponto de ruptura e a deformação máxima, para os diferentes materiais compósitos. Na Tabela 6 estão expressas as médias e os respectivos desvios-padrão das análises mecânicas, que nos dão indicação de uma boa reprodutibilidade nos ensaios realizados.

**Tabela 6** - Valores da deformação máxima, módulo de Young e tensão máxima, para o TPS e biocompósitos.

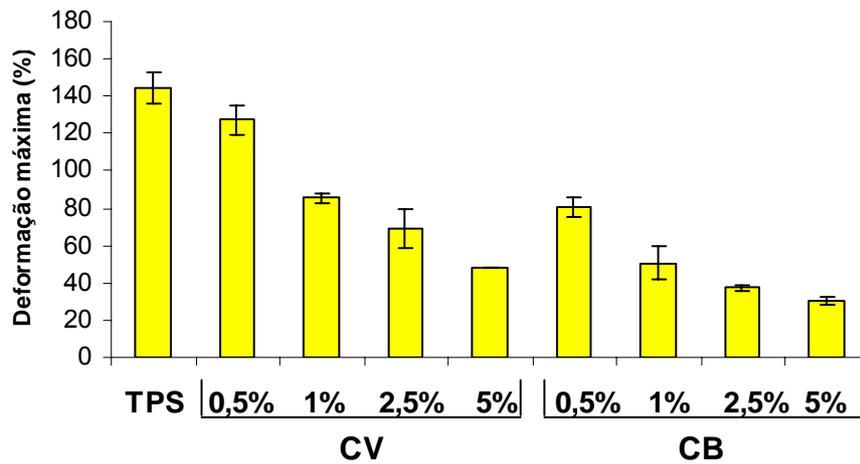
Amostras	Deformação máxima (%)	Módulo de Young (MPa)	Tensão máxima (MPa)
<b>TPS</b>	152,263 ± 8,038	0,695 ± 0,009	0,506 ± 0,040
<b>Compósito 0,5% CV</b>	124,963 ± 8,286	1,650 ± 0,258	0,714 ± 0,094
<b>Compósito 1% CV</b>	85,497 ± 2,784	2,856 ± 0,709	0,873 ± 0,160
<b>Compósito 2,5% CV</b>	69,088 ± 10,316	6,596 ± 0,564	1,872 ± 0,160
<b>Compósito 5% CV</b>	47,807 ± 0,175	12,180 ± 1,207	2,386 ± 0,193
<b>Compósito 0,5% CB</b>	76,013 ± 5,201	2,085 ± 0,192	0,534 ± 0,036
<b>Compósito 1% CB</b>	50,754 ± 8,596	2,523 ± 0,353	0,749 ± 0,029
<b>Compósito 2,5% CB</b>	37,173 ± 1,796	5,851 ± 0,141	1,048 ± 0,076
<b>Compósito 5% CB</b>	30,551 ± 2,152	11,247 ± 1,096	1,399 ± 0,056

**Nota:** cada valor expresso na tabela corresponde à média de 3 ensaios.

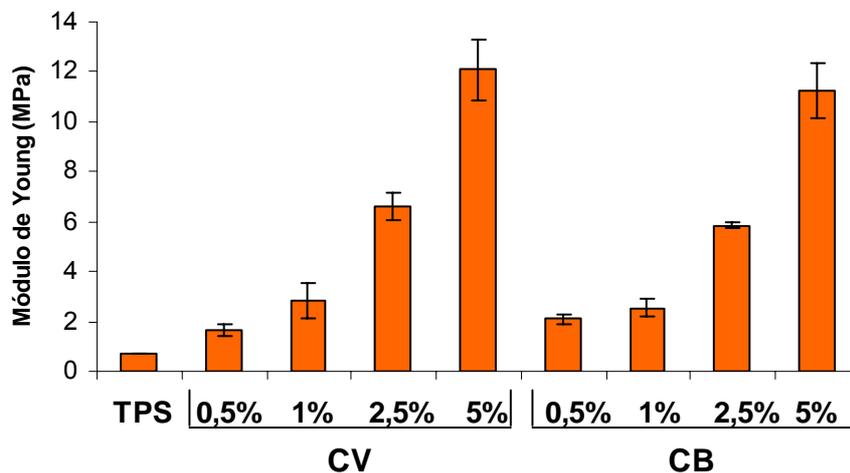
Os resultados obtidos mostram que as amostras de TPS são aquelas que apresentam maiores taxas de deformação (Figura 33) e conseqüentemente valores do módulo de Young mais baixos (Figura 34), pois estruturalmente são materiais com características elásticas. Como foi referido no capítulo introdutório, o glicerol diminui a energia necessária para que ocorra mobilidade das moléculas, aumentando assim, a flexibilidade do material.

Por outro lado, os materiais reforçados com CV e CB apresentam uma taxa de deformação inferior, pois a incorporação de fibras na matriz de TPS, torna os materiais

mais rígidos e naturalmente menos flexíveis. Na Figura 34 podemos verificar que quanto maior o teor de celulose (CV ou CB) dos compósitos, maior a sua resistência a uma determinada força aplicada, e conseqüentemente maior o módulo de Young.<sup>75, 96</sup> A qualidade da interface matriz-fibra é também um dos factores que influencia a resistência do material, uma vez que apenas uma boa interface permite a transferência de stress da matriz para o reforço, sendo necessária assim maior força para o quebrar.<sup>97</sup>

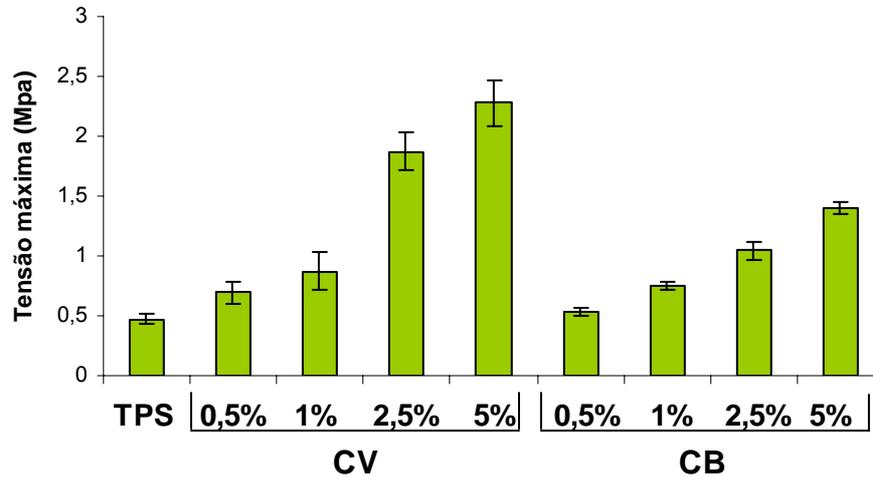


**Figura 33** - Representação gráfica da deformação máxima para as amostras de TPS e dos biocompósitos.



**Figura 34** - Representação gráfica do módulo de Young para as amostras de TPS e dos biocompósitos.

Para além da determinação dos parâmetros mecânicos anteriores, foi também analisada a tensão máxima para as diferentes amostras (Figura 35), chegando-se à mesma relação entre elas, ou seja, maior resistência/tensão por parte dos materiais com percentagens de reforço mais elevadas.



**Figura 35** - Representação gráfica da tensão máxima para as amostras de TPS e dos biocompósitos.

Comparando os materiais compósitos CB e CV, verifica-se que os valores do módulo de Young são semelhantes (Figura 34), o que não era de esperar, visto que a natureza nanofibrilar e tridimensional da CB (Figura 17) deveria originar materiais mais resistentes. Uma possível justificação para este facto advém da elevada quantidade de água contida nos fragmentos de CB, que provoca o aumento da flexibilidade do material, e não permite o seu controlo no processamento dos compósitos.

De modo a avaliar efeito da percentagem de água na resistência dos compósitos foram preparados compósitos com diferentes percentagens finais de água obtidos por tempos de mistura diferentes ou por adição de mais água. Deste modo, preparou-se um compósito com CV e um TPS com uma percentagem superior de água (igual à apresentada pelo ensaio do biocompósito 5%CB), de maneira a aproximar a quantidade de água nos diversos materiais. Foi também preparado um material compósito com 5%CB usando um processo de mistura mais longo (40 min, 120°C), na tentativa de eliminar água.

Na Tabela 7 estão expressos os dados relativos aos ensaios realizados com estes materiais e também, aos realizados anteriormente, como termo de comparação.

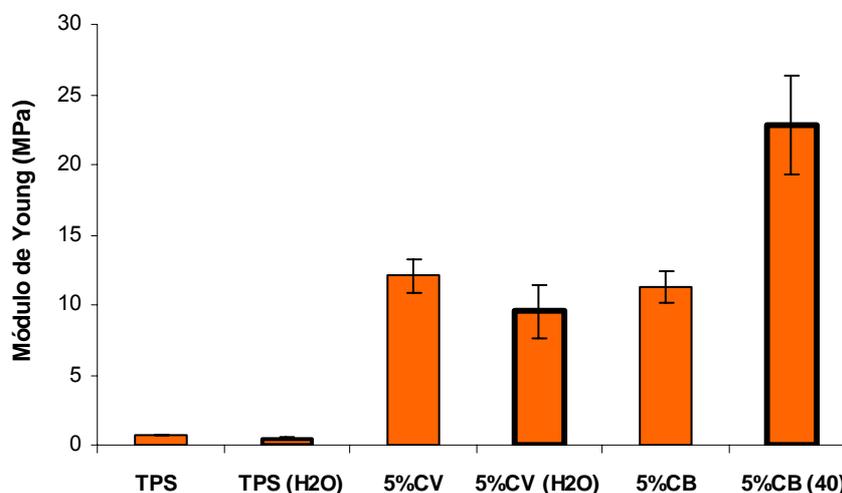
**Tabela 7** - Valores da deformação máxima, módulo Young e tensão máxima, referentes aos ensaios da determinação do efeito de água. (a *itálico* - dados dos ensaios anteriores para comparação).

Amostras	Humidade (%)	Deformação máxima (%)	Módulo de Young (MPa)	Tensão máxima (MPa)
<b>Compósito 5% CB *</b>	3,3	27.427 ± 1.544	21.163 ± 3.531	3.095 ± 0.628
<b>Compósito 5% CV **</b>	5,1	62.121 ± 1.374	9.531 ± 1.896	1.985 ± 0.319
<b>TPS **</b>	4,4	173.973 ± 5.400	0.488 ± 0.087	0.271 ± 0.042
<b>Dados dos ensaios anteriores</b>				
<i>Compósito 5% CB</i>	8,4	30,551 ± 2,152	11,247 ± 1,096	1,399 ± 0,056
<i>Compósito 5% CV</i>	4,3	47,807 ± 0,175	12,180 ± 1,207	2,386 ± 0,193
<i>TPS</i>	1,2	152,263 ± 8,038	0,695 ± 0,009	0,506 ± 0,040

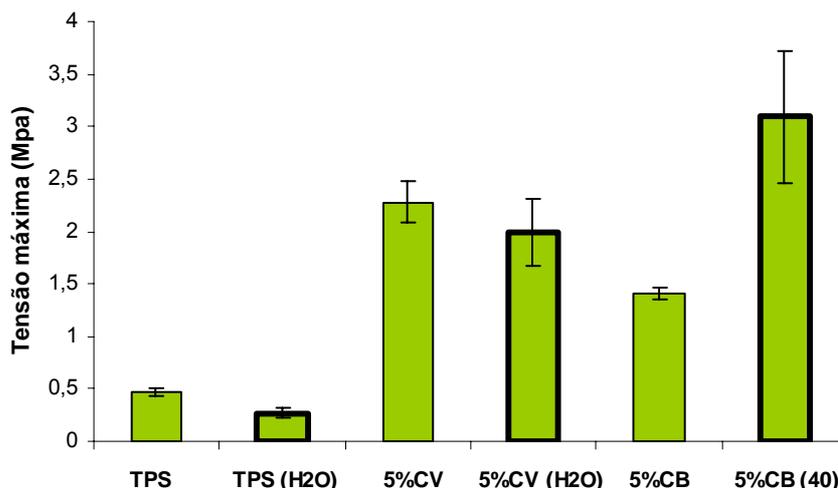
**Nota:** cada valor expresso na tabela corresponde à média de 3 ensaios.

\* sofreu um processo de mistura durante 40 min a 120°C.

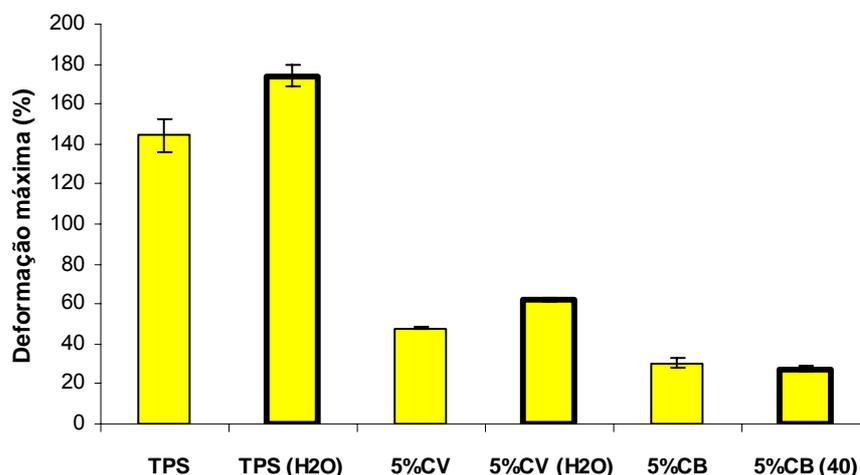
\*\* para a preparação deste compósito foi usada a mesma quantidade de água aplicada nos compósitos 5%CB.



**Figura 36** - Representações gráficas do módulo de Young, referentes aos ensaios da determinação do efeito de água (a **negrito**).



**Figura 37** - Representações gráficas da tensão máxima, referentes aos ensaios da determinação do efeito de água (a negrito).

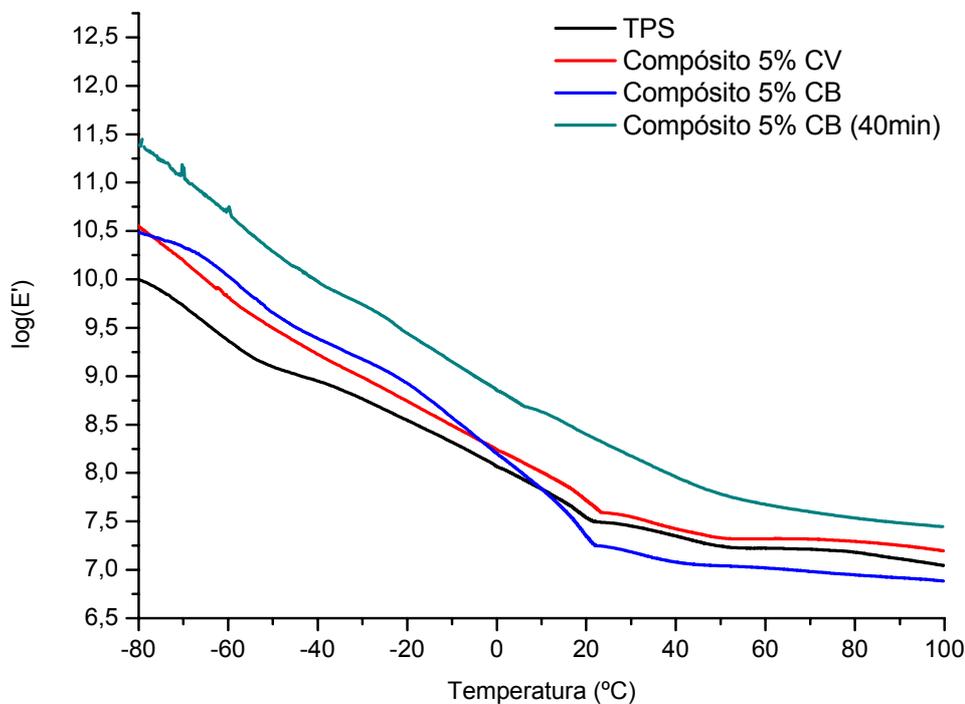


**Figura 38** - Representações gráficas da deformação máxima, referentes aos ensaios da determinação do efeito de água (a negrito).

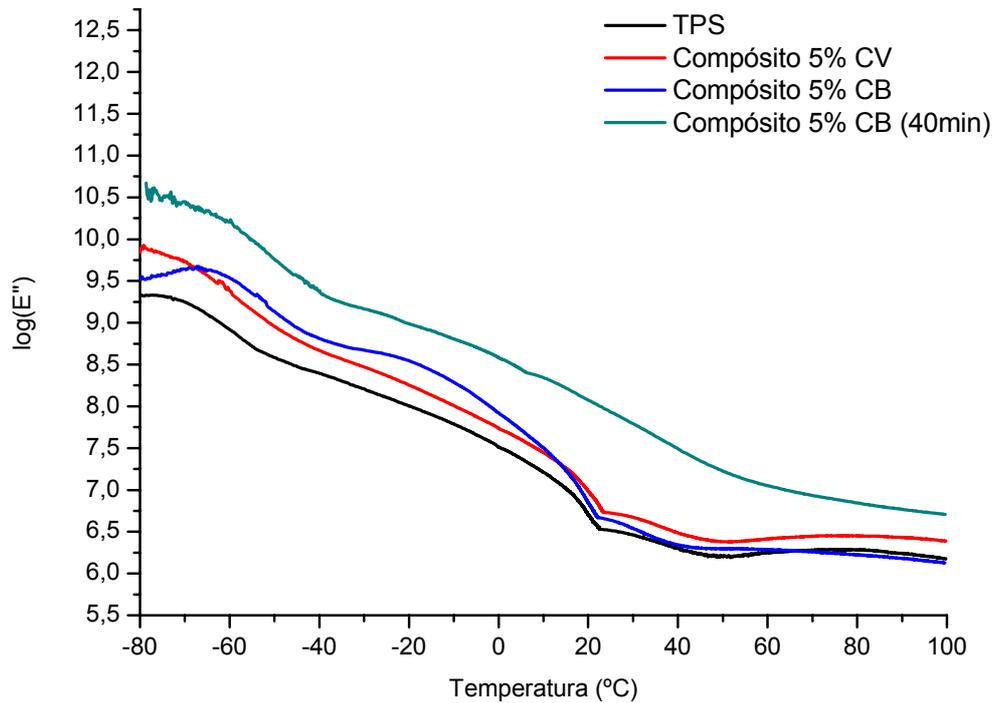
Estes resultados (Tabela 7 e Figuras 36, 37 e 38) confirmaram que a quantidade de água influencia enormemente a rigidez dos biocompósitos. No caso do compósito 5%CB (40 min, 120°C) observou-se um aumento considerável no módulo de Young e conseqüentemente uma diminuição na sua deformação máxima, uma vez que a eliminação de água (120°C) permitiu a coesão do material, ou seja, reduziu a mobilidade das cadeias poliméricas. Em contrapartida, a água adicionada ao compósito 5%CV e ao TPS tornou-os mais flexíveis e maleáveis, diminuindo assim o módulo e aumentando a taxa de deformação. Pode concluir-se então a eficácia da CB como material de reforço na preparação de biocompósitos.

### 3.2.1.5.2. Análise mecânico-dinâmica (DMA)

Esta análise caracteriza-se por ser uma das técnicas mais sensíveis, de entre as disponíveis, para a avaliação do comportamento mecânico de materiais. Nas Figuras 39 e 40 estão representados os gráficos do módulo elástico,  $\log(E')$ , e do módulo viscoso,  $\log(E'')$ , em função da temperatura, no intervalo de -80 a 100°C, para as amostras de TPS e dos biocompósitos. O compósito 5%CB (40min) apresenta maior módulo, ou seja, propriedades mecânicas superiores, quando comparado com o compósito 5%CV, mostrando mais uma vez, o efeito da percentagem de água no desempenho dos materiais e o sucesso do reforço do TPS com CB e também CV. Estes resultados estão em perfeito acordo com os ensaios de tracção.

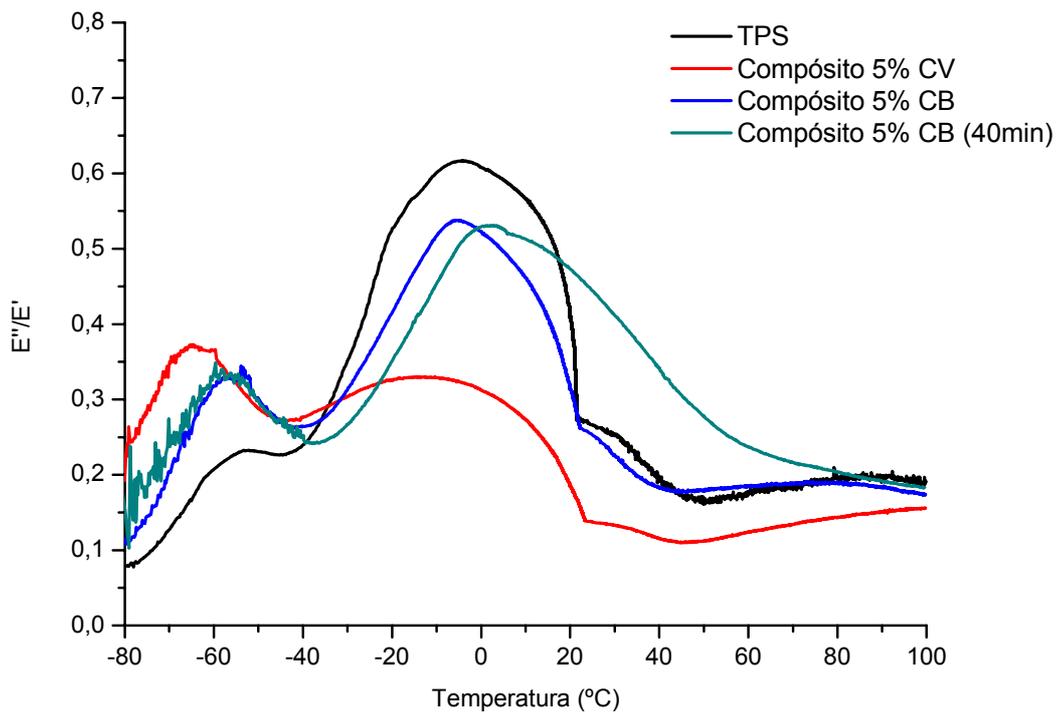


**Figura 39** - Variação do logaritmo do módulo elástico em função da temperatura, para as amostras de TPS e dos biocompósitos.



**Figura 40** - Variação do logaritmo do módulo viscoso em função da temperatura, para as amostras de TPS e dos biocompósitos.

A evolução da tangente de  $\delta$  das diferentes amostras (Figura 41) apresenta duas bandas: uma associada ao pico mais largo da  $\tan \delta$ , que aparece por volta dos  $0^{\circ}\text{C}$  e que corresponde à transição vítrea do TPS; e outra associada a um pico que se encontra a uma temperatura de  $\approx -60^{\circ}\text{C}$  e que corresponde à fase rica em glicerol.<sup>89</sup> Comparando as diferentes amostras pode verificar-se que o compósito 5%CB (40 min) é o que apresenta a  $T_g$ , correspondente ao TPS, superior ( $\approx 3^{\circ}\text{C}$ ). Isto deve-se a baixa percentagem de água do biocompósito, que aumenta a rigidez do material, sendo necessária maior temperatura para que as cadeias de amido ganhem mobilidade. A adição de material de reforço à matriz de TPS também deveria aumentar a sua  $T_g$ , uma vez que o número de interações celulose-matriz é maior.<sup>77, 96, 98</sup> No entanto neste caso, este comportamento não é muito evidente (Figura 41), pois a quantidade de material de reforço é reduzida ( $\leq 5\%CB$ ) para provocar o aumento da  $\tan \delta$ , embora tenham sido observados aumentos no módulo e nas propriedades mecânicas das amostras.

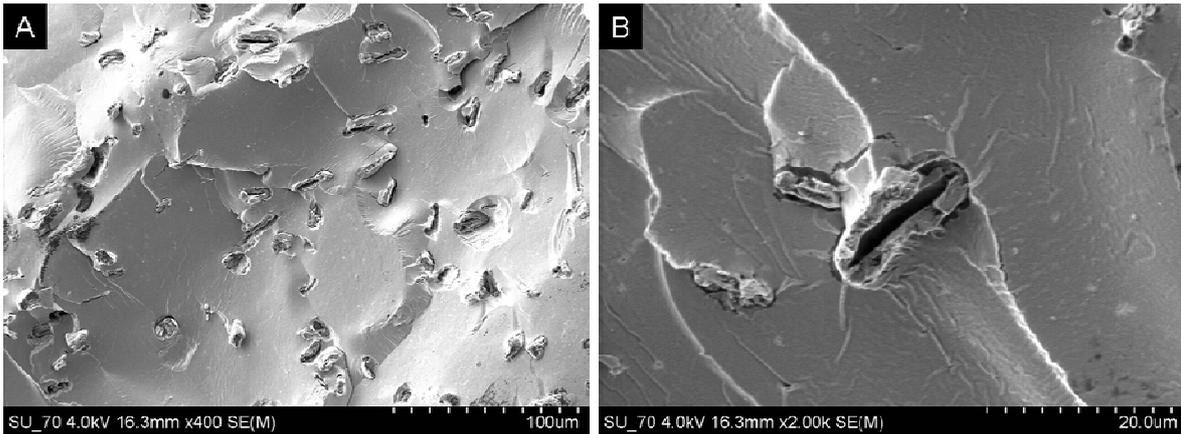


**Figura 41** - Representação gráfica da tangente de perda ( $\tan \delta = E''/E'$ ) em função da temperatura, para as amostras de TPS e dos biocompósitos.

### 3.2.1.6. Análise por microscopia electrónica de varrimento (SEM)

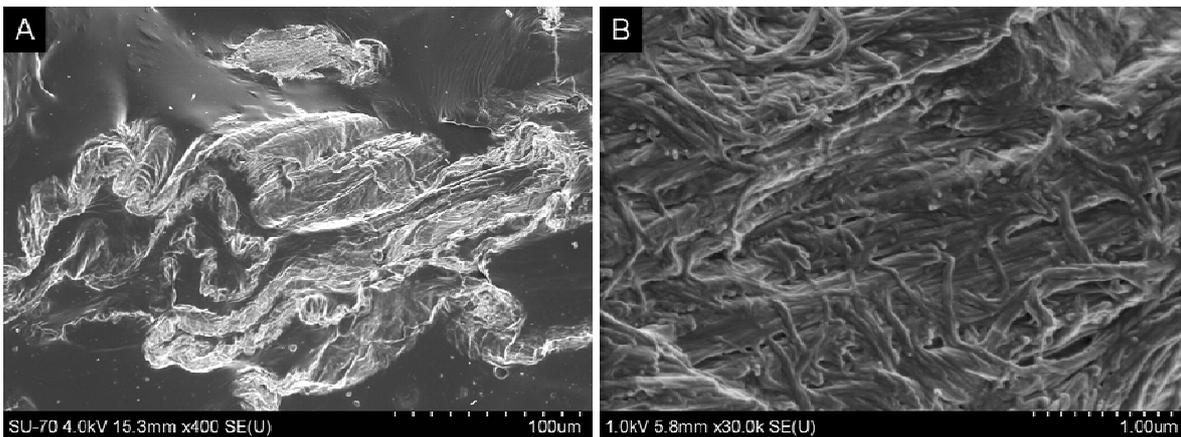
As zonas de fractura dos biocompósitos preparados, formadas após imersão em azoto líquido e quebra, foram analisadas por microscopia electrónica de varrimento com o objectivo de avaliar a dispersão e a adesão das fibras na matriz, os defeitos do material, etc.

As imagens obtidas para os materiais compósitos de CV mostram uma boa dispersão (homogénea) das fibras de celulose (imagem A, Figura 42) na matriz de TPS, bem como uma boa adesão entre estes dois componentes. Na imagem B (Figura 42) a ampliação usada permitiu observar uma fibra e a sua perfeita compatibilização com a matriz.



**Figura 42** - Imagens de SEM das zonas de fractura do compósito 5%CV. Ampliações: (A) 400x e (B) 2000x.

A análise das imagens de SEM das zonas de fractura dos compósitos reforçados com CB permitiu observar também uma boa dispersão dos fragmentos de CB na matriz. No entanto, a adesão do sistema CB/matriz é nitidamente superior à anterior (CV/matriz), uma vez que a distribuição da rede nanofibrilar da celulose bacteriana favorece a sua interacção com o amido termoplástico.<sup>49, 96</sup> Na imagem B da Figura 43 é possível observar, com maior detalhe, o cruzamento e a sobreposição das nanofibrilas de CB, cobertas pelo TPS. De facto, a rede tridimensional das fibras de CB está completamente embebida na matriz de TPS.



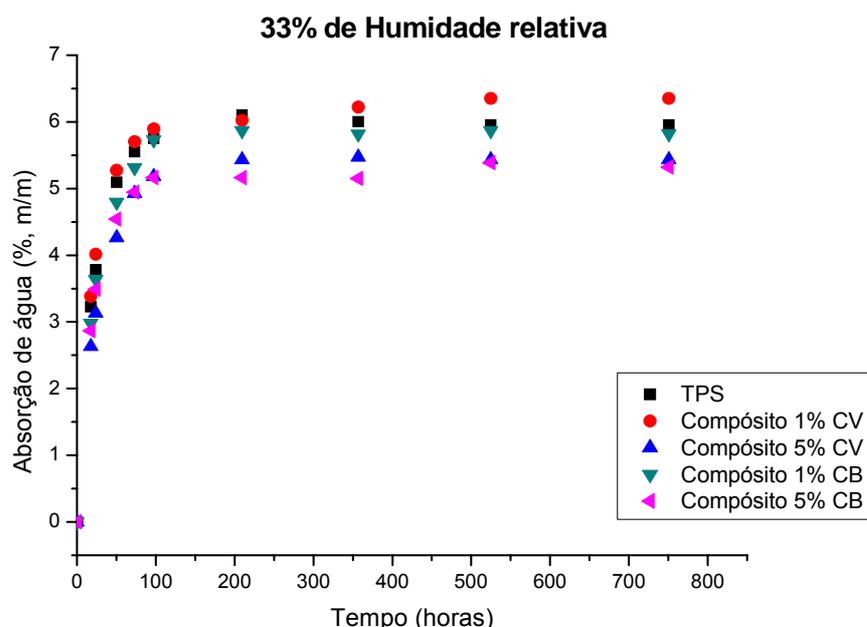
**Figura 43** - Imagens de SEM do compósito 5%CB. Ampliações: (A) 400x e (B) 30000x.

A análise SEM corroborou claramente os resultados obtidos nos ensaios mecânicos e na análise termogravimétrica, ou seja, da boa adesão entre os materiais de reforço (CV e CB) e a matriz de TPS.

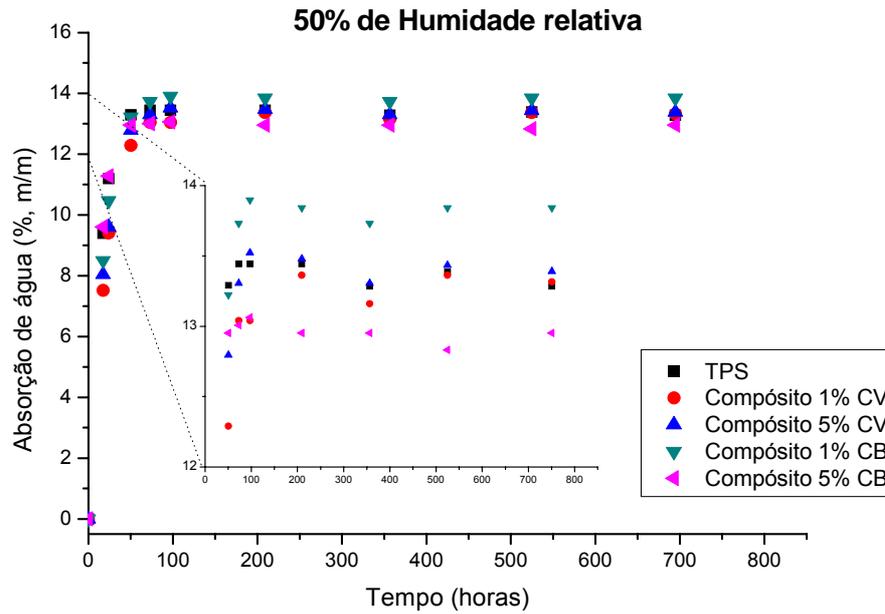
### 3.2.1.7. Estudo da absorção de água

Esta técnica foi usada para determinar a quantidade de água absorvida pelos compostos termoplásticos e a velocidade/facilidade com que esta se difunde no seu interior, uma vez que a higroscopicidade é uma limitação deste tipo de materiais. De uma maneira geral e como era de esperar, a absorção de água, por parte dos materiais, aumentou com o aumento da humidade relativa. Na Figura 44 e na Figura 45 estão representadas apenas as curvas de absorção de água pelos materiais, em atmosferas com 33 e 50% de humidade. Foi igualmente feito um ensaio a 90,1% de humidade relativa, mas observou-se a degradação das amostras e conseqüentemente alterações nas suas massas. Deste modo, não foi possível estabelecer qualquer tipo de relação aceitável entre a capacidade de absorção de água dos materiais e o tipo de reforço.

Verifica-se que a absorção de água diminui com o aumento do teor de fibra na matriz (Figura 44).<sup>75, 77</sup> Este comportamento pode ser justificado através da formação de ligações por pontes de hidrogénio entre a celulose e o amido que pode diminuir o número de grupos hidroxilo disponíveis. Assim e como se pode observar nas curvas de absorção, a 30% de humidade, o TPS apresenta a taxa de absorção mais elevada, sendo seguido pelos compósitos com baixa percentagem de CV ou CB e finalmente com os de maior percentagem. Com o aumento da percentagem de humidade, para 50%, esta relação não é tão evidente pois podemos verificar algumas alterações na absorção de água, por parte dos diferentes materiais.



**Figura 44** – Curvas de absorção de água em função do tempo para amostras de TPS e seus compósitos (1 e 5% de CV e CB), condicionadas em ambientes com 33% de humidade relativa.



**Figura 45** - Curvas de absorção de água em função do tempo (e respectivas ampliações) para amostras de TPS e seus compósitos (1 e 5% de CV e CB), condicionadas em ambientes com 50% de umidade relativa.



## 4. CONCLUSÃO

Com este trabalho pretendeu desenvolver-se novos materiais compósitos, recorrendo ao aproveitamento de recursos derivados de fontes renováveis, nomeadamente, uma matriz de amido termoplastificado com glicerol (TPS) e um reforço de celulose bacteriana (CB).

Na primeira parte deste trabalho foram optimizadas as condições de preparação de amido termoplástico, tendo sido seleccionados os seguintes parâmetros: componentes da mistura, 30% glicerol, 25% água e 45% amido; temperatura de mistura, 120°C e tempo de mistura, 6 min. No entanto, a manipulação destes parâmetros, durante os ensaios de optimização, permitiu também obter TPSs com características distintas, que poderiam dar origem a um vasto leque de aplicações de grande interesse.

Os materiais compósitos foram obtidos por adição das fibras durante o processo de plastificação do amido. Todos os materiais foram caracterizados por diversas técnicas:

determinação do teor de humidade, difracção de raios X (XRD), análise termogravimétrica (TGA), microscopia electrónica de varrimento (SEM), análise mecânico-dinâmica (DMA), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR), determinação da energia de superfície por ângulos de contacto, ensaios de tracção e estudos de absorção de água.

Os resultados obtidos permitiram demonstrar o grande potencial e as características únicas da celulose bacteriana como material de reforço. Mesmo quando usada em baixas percentagens, este substrato celulósico revelou uma excelente compatibilidade com a matriz de amido termoplástico, melhorando significativamente as propriedades mecânicas dos materiais compósitos. Tudo isto se deve à morfologia da CB, que se apresenta sob a forma de uma rede de nanofibrilas, com grande área de superfície e que facilmente interage com o amido plastificado.

Contudo, provou-se que a percentagem de água, associada aos fragmentos de celulose bacteriana, influencia directamente a flexibilidade dos biocompósitos, devendo ser tida em conta na preparação destes materiais ou em qualquer outra aplicação.

Neste trabalho, os compósitos reforçados com celulose vegetal, utilizados como termo de comparação, apresentaram também boas propriedades mecânicas, no entanto, as dimensões micrométricas das suas fibras não permitiram um nível de homogeneidade tão eficaz, como o da rede nanofibrilar da celulose bacteriana. Destaca-se assim a importância do desenvolvimento da área de nanotecnologia associada à preparação de materiais compósitos.

Apesar de todas as vantagens, referidas ao longo do trabalho, relativamente à utilização de amido termoplástico e seus biocompósitos, estes materiais apresentam ainda uma grande limitação. O facto de serem materiais sensíveis à água, ou seja, se degradarem na presença desta, faz com que as suas aplicações sejam mais limitadas. Desta forma, a manipulação das propriedades de superfície do amido termoplástico é uma questão fulcral no que respeita a sua aplicação e que implica uma investigação profunda e sistemática. Algumas alternativas poderão passar pela modificação com reagentes hidrofóbicos, bem como pelo desenvolvimento de novos plastificantes e materiais de reforço, também de carácter hidrofóbico.

Por outro lado o facto dos materiais biocompósitos serem facilmente degradáveis em água, poderá ser um aspecto positivo em aplicações de curta duração, como por exemplo, na preparação de películas e filmes, para a área alimentar e da medicina.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Kolybaba, M.; Tabil, L. G.; Panigrahi, S.; Crerar, W. J.; Powell, T.; Wang, B., Biodegradable Polymers: Past, Present, and Future. *The Society for engineering in agricultural, food and biological systems* **2003**, RRV03-0007.
2. Farahani, S.; Worrell, E.; Bryntse, G., CO2-free paper? *Resour. Conserv. Recy.* **2004**, 42 (4), 317-336.
3. Clark, J. H.; Budarin, V.; Deswarte, F. E. I.; Hardy, J. J. E.; Kerton, F. M.; Hunt, A. J.; Luque, R.; Macquarrie, D. J.; Milkowski, K.; Rodriguez, A.; Samuel, O.; Tavener, S. J.; White, R. J.; Wilson, A. J., Green chemistry and the biorefinery: A partnership for a sustainable future. *Green Chem.* **2006**, 8 (10), 853-860.
4. Rinaudo, M., Chitin and chitosan: Properties and applications. *Prog. Polym. Sci.* **2006**, 31 (7), 603-632.

5. Abdou, E. S.; Nagy, K. S. A.; Elsabee, M. Z., Extraction and characterization of chitin and chitosan from local sources. *Bioresource Technol.* **2008**, 99 (5), 1359-1367.
6. Gandini, A.; Belgacem, M. N., Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources. *Elsevier Science & Technology Books* **2008**.
7. Krajewska, B., Membrane-based processes performed with use of chitin/chitosan materials. *Sep. Purif. Technol.* **2005**, 41 (3), 305-312.
8. Kallioinen, M.; Pekkarinen, M.; Mänttari, M.; Nuortila-Jokinen, J.; Nyström, M., Comparison of the performance of two different regenerated cellulose ultrafiltration membranes at high filtration pressure. *J. Membr. Sci.* **2007**, 294 (1-2), 93-102.
9. Freire, C. S. R.; Silvestre, A. J. D.; Neto, C. P.; Belgacem, M. N.; Gandini, A., Controlled heterogeneous modification of cellulose fibers with fatty acids: Effect of reaction conditions on the extent of esterification and fiber properties. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, 100 (2), 1093-1102.
10. Hong, P.; Fa, C.; Wei, Y.; Sen, Z., Surface properties and synthesis of the cellulose-based amphoteric polymeric surfactant. *Carbohydr. Polym.* **2007**, 69 (4), 625-630.
11. Campana-Filho, S. P.; Britto, D.; Curti, E.; Abreu, F. R.; Cardoso, M. B.; Battisti, M. V.; Sim, P. C.; Goy, R. C.; Signini, R.; Lavall, R. L., Extraction, Structures and Properties of  $\alpha$ - and  $\beta$ -Chitin. *Quim. Nova* **2007**, 30 (3), 644-650.
12. Peniche Covas, C. Estudios sobre Quitina y Quitosana. Tese de Doutorado. Universidad de La Habana, Habana, 2006.
13. Rhoades, J.; Roller, S., Antimicrobial Actions of Degraded and Native Chitosan against Spoilage Organisms in Laboratory Media and Foods. *Appl. Environ. Microbiol.* **2000**, 66 (1), 80-86.
14. Zhang, M.; Tan, T.; Yuan, H.; Rui, C., Insecticidal and Fungicidal Activities of Chitosan and Oligochitosan. *J. Bioact. Compat. Polym.* **2003**, 18 (5), 391-400.
15. Ellis, R. P.; Cochrane, M. P.; Dale, M. F. B.; Dupus, C. M.; Lynn, A.; Morrison, I. M.; Prentice, R. D. M.; Swanston, J. S.; Tiller, S. A., Starch Production and Industrial Use. *J. Sci. Food Agr.* **1998**, 77, 289-311.

16. Mua, J. P.; Jackson, D. S., Retrogradation and Gel Textural Attributes of Corn Starch Amylose and Amylopectin Fractions. *J. Cereal Sci.* **1998**, 27 (2), 157-166.
17. Waliszewski, K. N.; Aparicio, M. A.; Bello, L. A.; Monroy, J. A., Changes of banana starch by chemical and physical modification. *Carbohydr. Polym.* **2003**, 52 (3), 237-242.
18. Limberger, V. M.; da Silva, L. P.; Emanuelli, T.; Comarela, C. G.; Patias, L. D., Chemical and physical modification of broken rice starch (*Oryza sativa* L.) for use in food industry. *Quim. Nova* **2008**, 31 (1), 84-88.
19. Rajan, A.; Sudha, J. D.; Abraham, T. E., Enzymatic modification of cassava starch by fungal lipase. *Ind. Crop. Prod.* **2008**, 27 (1), 50-59.
20. Jobling, S., Improving starch for food and industrial applications. *Curr. Opin. in Plant Biol.* **2004**, 7 (2), 210-218.
21. Buléon, A.; Colonna, P.; Planchot, V.; Ball, S., Starch granules: structure and biosynthesis. *Int. J. Biol. Macromol.* **1998**, 23, 85–112.
22. Singh, N.; Singh, J.; Kaur, L.; Singh Sodhi, N.; Singh Gill, B., Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. *Food Chem.* **2003**, 81 (2), 219-231.
23. Lindeboom, N.; Chang, P. R.; Tyler, R. T., Analytical, Biochemical and Physicochemical Aspects of Starch Granule Size, with Emphasis on Small Granule Starches: A Review. *Starch - Stärke* **2004**, 56 (3-4), 89-99.
24. Singh, N.; Kaur, L.; Sandhu, K. S.; Kaur, J.; Nishinari, K., Relationships between physicochemical, morphological, thermal, rheological properties of rice starches. *Food Hydrocolloid.* **2006**, 20 (4), 532-542.
25. Singh, N.; Isono, N.; Srichuwong, S.; Noda, T.; Nishinari, K., Structural, thermal and viscoelastic properties of potato starches. *Food Hydrocolloid.* **2008**, 22 (6), 979-988.
26. Mishra, S.; Rai, T., Morphology and functional properties of corn, potato and tapioca starches. *Food Hydrocolloid.* **2006**, 20 (5), 557-566.

27. Yuryev, V.; Tomasik, P.; Bertoft, E., *Starch: Achievements in Understanding of Structure and Functionality - Book review*. Nova Publishers: **2006**.
28. Soest, J. J. G. V.; Vliegthart, J. F. G., Crystallinity in starch plastics: Consequences for material properties. *Trends Biotechnol.* **1997**, 15 (6), 208-213.
29. Ratnayake, W. S.; Jackson, D. S., A new insight into the gelatinization process of native starches. *Carbohydr. Polym.* **2007**, 67 (4), 511-529.
30. Oates, C. G., Towards an understanding of starch granule structure and hydrolysis. *Trends Food Sci. Tech.* **1997**, 8 (11), 375-382.
31. Karim, A. A.; Norziah, M. H.; Seow, C. C., Methods for the study of starch retrogradation. *Food Chem.* **2000**, 71 (1), 9-36.
32. Lionetto, F.; Maffezzoli, A.; Ottenhof, M.-A.; Farhat, I. A.; Mitchell, J. R., Ultrasonic investigation of wheat starch retrogradation. *J. Food Eng.* **2006**, 75 (2), 258-266.
33. Tang, M. C.; Copeland, L., Investigation of starch retrogradation using atomic force microscopy. *Carbohydr. Polym.* **2007**, 70 (1), 1-7.
34. Chang, Y. H.; Lin, J. H., Effects of molecular size and structure of amylopectin on the retrogradation thermal properties of waxy rice and waxy cornstarches. *Food Hydrocolloid.* **2007**, 21 (4), 645-653.
35. Karlsson, M. E.; Eliasson, A.-C., Gelatinization and retrogradation of potato (*Solanum tuberosum*) starch in situ as assessed by differential scanning calorimetry (DSC). *Lebensm. Wiss. Technol.* **2003**, 36 (8), 735-741.
36. Vandeputte, G. E.; Vermeulen, R.; Geeroms, J.; Delcour, J. A., Rice starches. III. Structural aspects provide insight in amylopectin retrogradation properties and gel texture. *J. Cereal Sci.* **2003**, 38 (1), 61-68.
37. Stepto, R. F. T., Thermoplastic Starch and Drug Delivery Capsules. *Polym. Int.* **1997**, 43 (2), 155-158.
38. Espigares, I.; Elvira, C.; Mano, J. F.; Vázquez, B.; San Román, J.; Reis, R. L., New partially degradable and bioactive acrylic bone cements based on starch blends and ceramic fillers. *Biomaterials* **2002**, 23 (8), 1883-1895.

39. Lörcks, J., Properties and applications of compostable starch-based plastic material. *Polym. Degrad. Stabil.* **1998**, 59 (1-3), 245-249.
40. Avérous, L., Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: A review. *J. Macromol. Sci.-Pol. R.* **2004**, C44 (3), 231-274.
41. Rodriguez-Gonzalez, F. J.; Ramsay, B. A.; Favis, B. D., Rheological and thermal properties of thermoplastic starch with high glycerol content. *Carbohydr. Polym.* **2004**, 58 (2), 139-147.
42. Lourdin, D.; Bizot, H.; Colonna, P., "Antiplasticization" in starch-glycerol films? *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, 63 (8), 1047-1053.
43. Rahman, M.; Brazel, C. S., The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges. *Prog. Polym. Sci.* **2004**, 29 (12), 1223-1248.
44. Da Róz, A. L.; Carvalho, A. J. F.; Gandini, A.; Curvelo, A. A. S., The effect of plasticizers on thermoplastic starch compositions obtained by melt processing. *Carbohydr. Polym.* **2006**, 63 (3), 417-424.
45. Laohakunjit, N.; Noomhorm, A., Effect of Plasticizers on Mechanical and Barrier Properties of Rice Starch Film. *Starch - Stärke* **2004**, 56 (8), 348-356.
46. Marcilla, A.; Garcia, S.; Garcia-Quesada, J. C., Migrability of PVC plasticizers. *Polym. Test.* **2008**, 27 (2), 221-233.
47. Rodriguez-Gonzalez, F. J.; Ramsay, B. A.; Favis, B. D., High performance LDPE/thermoplastic starch blends: a sustainable alternative to pure polyethylene. *Polymer* **2003**, 44 (5), 1517-1526.
48. Carvalho, A. J. F.; Job, A. E.; Alves, N.; Curvelo, A. A. S.; Gandini, A., Thermoplastic starch/natural rubber blends. *Carbohydr. Polym.* **2003**, 53 (1), 95-99.
49. Curvelo, A. A. S.; Carvalho, A. J. F.; Agnelli, J. A. M., Thermoplastic starch-cellulosic fibers composites: preliminary results. *Carbohydr. Polym.* **2001**, 45 (2), 183-188.
50. Ma, X. F.; Yu, J. G.; Wan, J. J., Urea and ethanolamine as a mixed plasticizer for thermoplastic starch. *Carbohydr. Polym.* **2006**, 64 (2), 267-273.

51. Yang, J.-h.; Yu, J.-g.; Ma, X.-f., Study on the properties of ethylenebisformamide and sorbitol plasticized corn starch (ESPTPS). *Carbohydr. Polym.* **2006**, 66 (1), 110-116.
52. Carvalho, A. J. F.; Zambon, M. D.; Curvelo, A. A. D.; Gandini, A., Thermoplastic starch modification during melt processing: Hydrolysis catalyzed by carboxylic acids. *Carbohydr. Polym.* **2005**, 62 (4), 387-390.
53. Carvalho, A. J. F.; Curvelo, A. A. S.; Gandini, A., Surface chemical modification of thermoplastic starch: reactions with isocyanates, epoxy functions and stearoyl chloride. *Ind. Crop. Prod.* **2005**, 21 (3), 331-336.
54. Barikani, M.; Mohammadi, M., Synthesis and characterization of starch-modified polyurethane. *Carbohydr. Polym.* **2007**, 68 (4), 773-780.
55. Avérous, L.; Boquillon, N., Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. *Carbohydr. Polym.* **2004**, 56 (2), 111-122.
56. Huneault, M. A.; Li, H., Morphology and properties of compatibilized polylactide/thermoplastic starch blends. *Polymer* **2007**, 48 (1), 270-280.
57. Avérous, L.; Moro, L.; Dole, P.; Fringant, C., Properties of thermoplastic blends: starch-polycaprolactone. *Polymer* **2000**, 41 (11), 4157-4167.
58. Martin, O.; Schwach, E.; Avérous, L.; Couturier, Y., Properties of Biodegradable Multilayer Films Based on Plasticized Wheat Starch. *Starch - Stärke* **2001**, 53 (8), 372-380.
59. Dole, P.; Avérous, L.; Joly, C.; Valle, G. D.; Bliard, C., Evaluation of starch-PE multilayers: Processing and properties. *Polym. Eng. Sci.* **2005**, 45 (2), 217-224.
60. Avérous, L., Cellulose-based biocomposites: comparison of different multiphasic systems. *Compos. Interface.* **2007**, 14 (7-9), 787-805.
61. Bledzki, A. K.; Gassan, J., Composites reinforced with cellulose based fibres. *Prog. Polym. Sci.* **1999**, 24 (2), 221-274.
62. McKendry, P., Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresour. Technol.* **2002**, 83 (1), 37-46.

63. Sjostrom, E., *Wood chemistry: fundamentals and applications*. 2 ed.; Elsevier Science & Technology Books: New York, **1993**; p 312.
64. Percival Zhang Y. H.; R., L. L., Determination of the Number-Average Degree of Polymerization of Cellodextrins and Cellulose with Application to enzymatic Hydrolysis. *Biomacromolecules* **2005**, 6, 1510-1515.
65. Krässig H. A., Cellulose - Structure, Accessibility and Reactivity. *Gordon and Breach Science Publishers* **1993**.
66. Klemm, D.; Heublein, B.; Fink, H. P.; Bohn, A., Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2005**, 44 (22), 3358-3393.
67. Peter, R.; Raphael, M.; Moshe, B., Cellulose Biosynthesis and Function in Bacteria. *Microbiol. Rev.* **1991**, 55 (1), 35-58.
68. Iguchi, M.; Yamanaka, S.; Budhiono, A., Bacterial cellulose - a masterpiece of nature's arts. *J. Mater. Sci.* **2000**, 35 (2), 261-270.
69. Nakagaito, A. N.; Iwamoto, S.; Yano, H., Bacterial cellulose: the ultimate nano-scalar cellulose morphology for the production of high-strength composites. *Appl. Phys. A-Mater.* **2005**, 80 (1), 93-97.
70. Krystynowicz, A.; Bielecki, S.; Czaja, W.; Rzycka, M.; Bielecki, S.; Tramper, J.; Polak, J., *Application of bacterial cellulose for clarification of fruit juices - progress in Biotechnology*. Elsevier: **2000**; Vol. 17, p 323-327.
71. Jia, Y. Y.; Tang, W. H.; Li, F.; Jia, S., Application of bacterial cellulose in nonwood base paper. *Second International Papermaking and Environment Conference, Proceeding, Books a and B* **2008**, 977-980.
72. Czaja, W. K.; Young, D. J.; Kawecki, M.; Brown, R. M., The future prospects of microbial cellulose in biomedical applications. *Biomacromolecules* **2007**, 8 (1), 1-12.
73. Svensson, A.; Nicklasson, E.; Harrah, T.; Panilaitis, B.; Kaplan, D. L.; Brittberg, M.; Gatenholm, P., Bacterial cellulose as a potential scaffold for tissue engineering of cartilage. *Biomaterials* **2005**, 26, 419-431.

74. Klemm, D.; Schumann, D.; Udhardt, U.; Marsch, S., Bacterial synthesized cellulose - artificial blood vessels for microsurgery. *Prog. Polym. Sci.* **2001**, 26 (9), 1561-1603.
75. Ma, X.; Yu, J.; Kennedy, J. F., Studies on the properties of natural fibers-reinforced thermoplastic starch composites. *Carbohydr. Polym.* **2005**, 62 (1), 19-24.
76. Mondragón, M.; Arroyo, K.; Romero-García, J., Biocomposites of thermoplastic starch with surfactant. *Carbohydr. Polym.* **2008**, 74, 201-208.
77. Lu, Y. S.; Weng, L. H.; Cao, X. D., Biocomposites of plasticized starch reinforced with cellulose crystallites from cottonseed linter. *Macromol. Biosci.* **2005**, 5 (11), 1101-1107.
78. Mathew, A. P.; Dufresne, A., Morphological Investigation of Nanocomposites from Sorbitol Plasticized Starch and Tunicin Whiskers. *Biomacromolecules* **2002**, 3, 609-617.
79. Orts, W. J.; J., S.; Imam, S. H.; Glenn, G. M.; Guttman, M. E.; Revol, J. F., Application of Cellulose Microfibrils in Polymer Nanocomposites. *J. Polym. Environ.* **2005**, 13 (4), 301-306.
80. Grande, C. J.; Torres, F. G.; Gomez, C. M.; Troncoso, O. P.; Canet-Ferrer, J.; Martinez-Pastor, J., Morphological characterisation of bacterial cellulose-starch nanocomposites *Polym. Polym. Compos.* **2008**, 16 (3), 181-185.
81. Owens, D. K.; Wendt, R. C., Estimation of the surface free energy of polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* **1969**, 13 (8), 1741-1747.
82. Gang, L.; Sarazin, P.; Fabis, B. D., Relationship between Starch Gelatinization and Morphology Control in Melt-Processed Polymer Blends with Thermoplastic Starch. *Macromol. Chem. Physic.* **2008**, 209 (10), 991-1002.
83. Park, J. W.; Im, S. S.; Kim, S. H.; Kim, Y. H., Biodegradable polymer blends of poly(L-lactic acid) and gelatinized starch. *Polym. Eng. Sci.* **2000**, 40 (12), 2539-2550.
84. Mano, J. F.; Koniarova, D.; Reis, R. L., Thermal properties of thermoplastic starch/synthetic polymer blends with potential biomedical applicability. *J. Mater. Sci.-Mater. M.* **2003**, 14 (2), 127-135.

85. Xiaofei M., J. Y., Kang H., Thermoplastic Starch Plasticized by Glycerol as Solid Polymer Electrolytes. *Macromol. Mater. Eng.* **2006**, 291 1407-1413.
86. Rosa, R. C. R. S.; Andrade, C. T., Effect of chitin addition on injection-molded thermoplastic corn starch. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, 92 (4), 2706-2713.
87. Bagdi, K.; Muller, P.; Pukánszky, B., Thermoplastic starch/layered silicate composites: structure, interaction, properties. *Compos. Interface.* **2006**, 13 (1), 1-17.
88. Soest, V.; G., J. J.; Hulleman, S. H. D.; de Wit, D.; Vliegthart, J. F. G., Crystallinity in starch bioplastics. *Ind. Crop. Prod.* **1996**, 5 (1), 11-22.
89. Corradini, E.; Lotti, C.; Medeiros, E. S.; Carvalho, A. J. F.; Curvelo, A. A. S.; Mattoso, L. H. C., Comparative studies of corn thermoplastic starches with different amylose content. *Polímeros* **2005**, 15 (4), 268-273.
90. Schlemmer, D.; Oliveira, E. R.; Sales, M. J. A., Polystyrene/thermoplastic starch blends with different plasticizers - Preparation and thermal characterization. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2007**, 87 (3), 635-638.
91. Simmons, S.; Thomas, E. L., Structural characteristics of biodegradable thermoplastic starch/poly(ethylene-vinyl alcohol) blends. *J. Appl. Polym. Sci.* **1995**, 58 (12), 2259-2285.
92. Aburto, J.; Alric, I.; Thiebaud, S.; Borredon, E.; Bikiaris, D.; Prinos, J.; Panayiotou, C., Synthesis, characterization, and biodegradability of fatty-acid esters of amylose and starch. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, 74 (6), 1440-1451.
93. Thiebaud, S.; Aburto, J.; Alric, I.; Borredon, E.; Bikiaris, D.; Prinos, J.; Panayiotou, C., Properties of fatty-acid esters of starch and their blends with LDPE. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, 65 (4), 705-721.
94. Hon, D. N. S., Chemical Modification of Lignocellulosic Materials. *Marcell Dekker: New York* **1996**.
95. George, J.; Ramana, K. V.; Sabapathy, S. N.; Jagannath, J. H.; Bawa, A. S., Characterization of chemically treated bacterial (*Acetobacter xylinum*) biopolymer: Some thermo-mechanical properties. *Int. J. Biol. Macromol.* **2005**, 37 (4), 189-194.

96. Avérous, L.; Fringant, C.; Moro, L., Plasticized starch-cellulose interactions in polysaccharide composites. *Polymer* **2001**, 42 (15), 6565-6572.
97. Wollerdorfer, M.; Bader, H., Influence of natural fibres on the mechanical properties of biodegradable polymers. *Ind. Crop. Prod.* **1998**, 8 (2), 105-112.
98. Ma, X.; Chang, P. R.; Yu, J., Properties of biodegradable thermoplastic pea starch/carboxymethyl cellulose and pea starch/microcrystalline cellulose composites. *Carbohydr. Polym.* **2007**, 72, 369-375.