UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO PAULO

CAMPUS DIADEMA

Marina Landim da Cruz

Revisão bibliográfica: blendas poliméricas de polietileno com termoplástico de amido

Diadema

2022

Marina Landim Da Cruz

Revisão bibliográfica: blendas poliméricas de polietileno com termoplástico de amido

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como exigência parcial para obtenção do título de Bacharel em Química, ao Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas da Universidade Federal de São Paulo – Campus Diadema.

Prof. Dr. Laura Oliveira Péres

Orientadora

Rebeca da Rocha Rodrigues

Co-Orientadora

Diadema

2022

Dados Internacionais da Catalogação na Publicação (CIP)

Cruz, Marina
Revisão bibliográfica: blendas poliméricas de polietileno com termoplástico de amido / Marina Cruz. – – Diadema, 2015.
65 f. f.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) - Universidade Federal de São Paulo - Campus Diadema, 2015.

Orientadora: Laura Oliveira Péres
Coorientadora: Rebeca da Rocha Rodrigues

1. Blendas. 2. Aolietileno. 3. Amido. 4. Biodegradação. I. Título.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas, Campus Diadema da Universidade Federal de São Paulo, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

AGRADECIMENTOS

Meu caminho nesses anos de graduação não foi fácil, contudo, ele não deixou também de ser muito bom. Com a conclusão dessa etapa tenho a agradecer uma verdadeira comunidade de apoio e inspiração que ser formou ao meu redor, agradeço à:

- A UNIFESP, seu corpo docente e discente, por me apresentar um mundo novo cheio de possibilidades;
- A todos os professores e professoras, por servirem de inspiração ao longo desse tempo. Em especial minha orientadora Laura Oliveira Péres;
- Aos amigos que fiz pelo caminho, em especial Amanda, Aymara, Letícia, Nataly e Renan, por se fazerem presentes e conseguirem tornar tudo mais leve sempre;
- Aos amigos de trabalho, por todas as perspectivas novas da ciência que tenho aprendido nesses anos;
- A minha família, em especial minha mãe Rosana, pelo apoio incondicional;
- Ao núcleo de apoio ao estudante, em especial a psicóloga Erika, por me emprestar seu olhar otimista e ajudar a reescrever meus planos quando necessário.

RESUMO

A crescente poluição por plásticos em ambientes marinhos e aquáticos torna necessário a busca de alternativas que diminuam o uso de materiais poliméricos, neste contexto, o desenvolvimento de blendas de polietileno com termoplástico de amido se mostra como uma possível rota de diminuição do uso de polímeros não biodegradáveis. O presente trabalho teve como objetivo avaliar a influência do amido nas propriedades de blendas com polietileno, bem como, apresentar uma visão geral dos pontos favoráveis e desfavoráveis do desenvolvimento desses materiais por meio de uma revisão bibliográfica. A coleta de dados se baseou na pesquisa de termos chave na base de dados escolhida *Web of Science* para os termos "*LDPE starch blends*", "*LLDPE starch blends*" e "*HDPE starch blends*", usou-se como critério de seleção os artigos mais recentes e mais citados. Os trabalhos obtidos passaram por leitura crítica e análise de dados por matriz SWOT. Por meio da revisão bibliográfica foi possível avaliar a influência de fatores como fonte de amido, densidade do polietileno e uso de compatibilizante nas propriedades finais da blenda. Para todos os casos estudados observou-se que as blendas possuíam propriedades inferiores ao polietileno puro, e um menor número de aplicações destinadas. Contudo, as modificações realizaram puderam ajudar a desenvolver blendas com propriedades melhores que substituem o polietileno puro em certos nichos de aplicação, como por exemplo, produção de filmes e embalagens alimentícias. Por fim, foram identificados alguns fatores favoráveis e desfavoráveis ao desenvolvimento das blendas, tendo como resultado para fatores favoráveis o crescimento de pesquisas que visam melhorar as propriedades do termoplástico de amido e compatibilizantes, como fatores desfavoráveis as lacunas de conhecimento em decorrência da falta de pesquisas que explorem com maior profundidas as propriedades das blendas.

Palavras-chave: Blendas, polietileno, amido, biodegradação.

ABSTRACT

The increasing pollution by plastics in marine and aquatic environments makes it necessary to search for alternatives that reduce the use of polymeric materials, in this context, the development of blends of polyethylene with starch thermoplastic is shown as a possible route to reduce the use of non-polluting polymers biodegradable. The present work aimed to evaluate the influence of starch on the properties of blends with polyethylene, as well as to present an overview of the favorable and unfavorable points of the development of these materials through a literature review. Data collection was based on a search for key terms in the chosen Web of Science database for the terms “LDPE starch blends”, “LLDPE starch blends” and “HDPE starch blends”, using as selection criteria the most recent and most cited. The works obtained underwent critical reading and data analysis by SWOT matrix. Through the literature review, it was possible to evaluate the influence of factors such as starch source, polyethylene density and use of compatibilizer on the final properties of the blend. For all the cases studied, a polymeric blend was obtained with properties inferior to those of pure polyethylene, and a smaller number of intended applications. However, modifying the factors mentioned above can help to develop blends with better properties that replace pure polyethylene in certain application niches, such as film production and food packaging. Finally, some favorable and unfavorable factors for the development of blends were identified, resulting in favorable factors for the growth of research aimed at improving the properties of starch thermoplastic and compatibilizers, as unfavorable factors are the knowledge gap due to the lack of research that explore the properties of blends in greater depth.

Keywords: Blends, polyethylene, starch, biodegradation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -Principais efeitos para a vida marinha causados pelo acumulo de plástico. 9
Figura 2 – Mecanismo de degradação de polímeros por microrganismos. 10
Figura 3 -Representação da estrutura molecular da Amilose (a) e Amilopectina (b). 11
Figura 4 -Representação das ligações ramificadas do polietileno. 15
Figura 5 -Representação da etapa de coleta de dados. 17
Figura 6 –Perguntas-chave respondidas durante a construção da matriz SWOT. .. 18
Figura 7 – Microscopia eletrônica de varredura para blenda de amido com polietileno. 23
Figura 8 – Análise térmica para LDPE, Amido e blendas de LDPE/Amido. 25
Figura 9 - Análise térmica para LDPE, Amido e blendas de LDPE/Amido. 26
Figura 10 – Espectros de FTIR para Amido, polietileno e blenda. 29
Figura 11 – Espectro FTIR para diferentes proporções de amido na blenda com polietileno. 31
Figura 12 - Comparação de espectro FTIR para Blendas sem compatibilizante versus Blendas com compatibilizante. 32
Figura 13 - Comparação de espectro FTIR para Blendas não degradadas versus Blendas degradadas. 33
Figura 14 - Microscopia eletrônica de varredura de diferentes fontes de amido. 35
Figura 15 - Microscopia eletrônica de varredura para blendas com diferentes origens de amido. 37
Figura 16 – Comparação de valores de alongamento de ruptura em blendas com amido de origens diferentes. 39
Figura 17 – Reação de polimerização do polietileno. 42
Figura 18 – Estrutura molecular do polietileno. 43
Figura 19 – Tipos de ramificação do polietileno de baixa densidade. 44
Figura 20 – Reação de compatibilização da blenda com PE-g-MAH. 47
Figura 21 – Estrutura de compatibilizantes utilizados nas blendas de amido com polietileno. 47

Figura 22 – Comparação de resistência a tração e alongamento de ruptura para blendas produzidas com compatibilizante PE-g-MAH. 48
Figura 23 – Análise térmica para blenda com compatibilizante. 49
Figura 24 - Microscopia eletrônica de varredura para blenda de amido com polietileno contendo nanopartículas..... 50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais aplicações do amido termoplástico. 19
Tabela 2 -Aplicações de blendas de polietileno com amido. 20
Tabela 3 – Propriedades Mecânicas para blendas de LDPE/TPS. 21
Tabela 4 - Propriedades de barreira para blendas de polietileno e termoplástico de amido. 24
Tabela 5- Proporção de polietileno e amido nas blendas estudadas. 27
Tabela 6 – Grupos característicos do espectro FTIR para Amido, polietileno e blenda. 30
Tabela 7 – Composição química para amido de fontes vegetais distintas. 34
Tabela 8 – Estratégias utilizadas para melhoria das propriedades do TPS. 40
Tabela 9 – Comparação das propriedades do polietileno em diferentes densidades. 45

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1- 13

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 8
1.1. POLUIÇÃO POR PLÁSTICOS 8
1.2. BIOPOLÍMEROS 9
1.3. AMIDO 11
1.4. BLENDAS 12
1.5. POLIETILENO 14
2. OBJETIVOS 16
3. METODOLOGIA 16
4. RESULTADOS 19
4.1. CARACTERÍSTICAS DE BLENDAS DE POLIETILENO COM TERMOPLÁSTICO DE AMIDO 19
4.2. AMIDO: INFLUÊNCIA NAS PROPRIEDADES DA BLENDA DE BIOPOLÍMERO COM POLIETILENO 33
4.3. POLIETILENO: INFLUÊNCIA NAS PROPRIEDADES DA BLENDA COM BIOPOLÍMERO 41
4.4. COMPATIBILIZANTES MAIS USADOS EM BLENDAS DE POLIETILENO COM TERMOPLÁSTICO DE AMIDO 45
4.5. MATRIZ SWOT 51
4.5.1. FORÇAS 51
4.5.2. FRAQUEZAS 51
4.5.3. OPORTUNIDADES 52
4.5.4. AMEAÇAS 52
5. CONCLUSÃO 53
REFERÊNCIAS 54

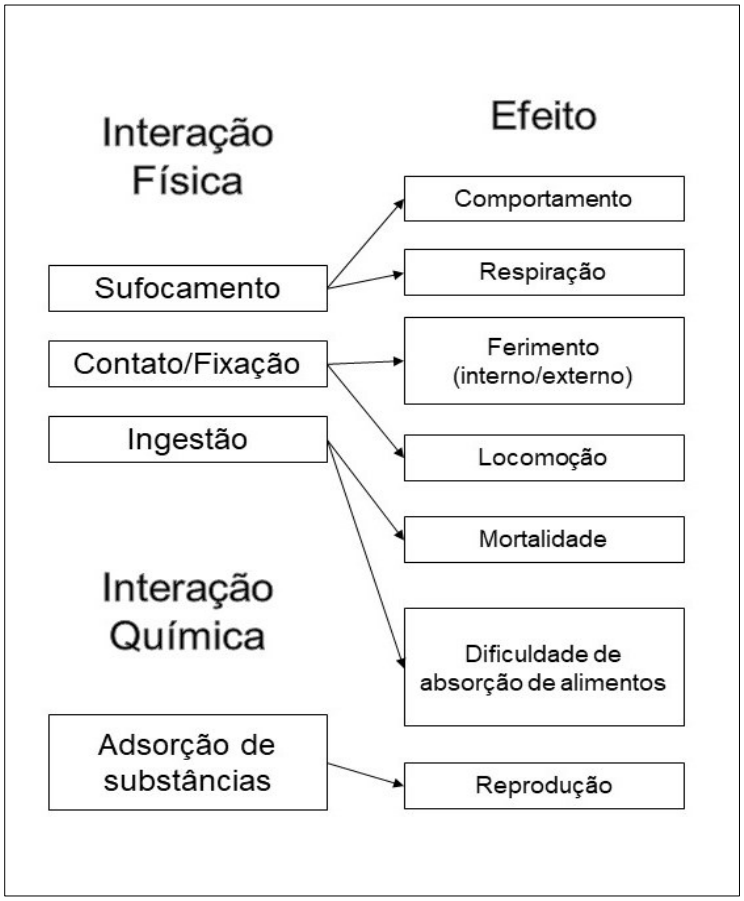
1. INTRODUÇÃO

1.1. POLUIÇÃO POR PLÁSTICOS

De acordo com relatório divulgado em 2022 pela WWF (*World Wide Fund for Nature*), Tekman et al. (2022), a respeito da poluição global por plástico em ambientes marinhos, estima-se que os oceanos acumulam de 86 a 150 milhões de toneladas de plástico até a data do estudo. O mesmo relatório divulga que de 60-95% desse plástico é destinado a materiais de uso único, por exemplo, itens descartáveis como garrafas e embalagens de alimentos. Os problemas causados pelo acumulo de resíduos de materiais plásticos são diversos, tais como, ingestão, contaminação da vida marinha, sufocamento e lixiviação química. Além disso, em ambientes terrestres essa poluição ocasiona problemas ambientais, sendo eles contaminação do solo e do ar ao serem queimados (TEKMAN et al., 2022).

Esse acumulo de resíduos plásticos acontece por dois fatores principais: o grande volume de plástico produzido anualmente e o longo tempo necessário para sua degradação. Esses materiais, principalmente quando derivados de fontes fosseis, podem levar para a degradação de dezenas a centenas de anos, dependendo das condições do ambiente (BRITO et al., 2011; HAN; LI, 2020). A Figura 1 traz um resumo dos principais efeitos que a poluição por polímeros tem na vida marinha.

Figura 1 -Principais efeitos para a vida marinha causados pelo acumulo de plástico.



Fonte: Adaptado de (TEKMAN et al., 2022).

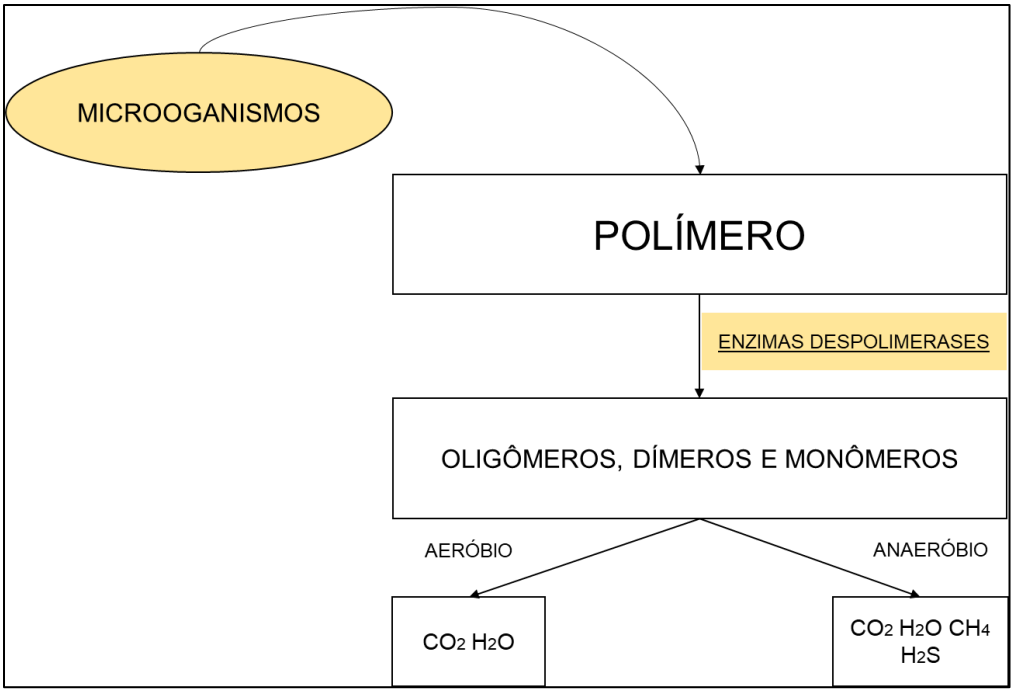
Como mostrado na Figura 1, os principais efeitos causados pela poluição por plásticos em ambientes marinhos estão relacionados a interações físicas e químicas com as espécies. Essa interação pode levar a sufocamento ou fixação (emaranhamento) ao envolver animais marinhos causando estrangulamento, ferimentos, restrição de movimento e até a morte. A ingestão de plásticos pode afetar a absorção de alimentos, causar bloqueios nos sistemas digestivos, além de levar a lesões internas. Em relação às interações químicas, estes interferem com os hormônios, interrompendo a reprodução e desenvolvimento. Até alguns plásticos rotulados como seguros para alimentos podem ser altamente tóxicos para animais aquáticos (TEKMAN et al., 2022).

1.2. BIOPOLÍMEROS

Uma forma de lidar com os resíduos de polímeros é a biodegradação. Esse processo consiste na quebra das longas cadeias de monômeros em pedaços menores por

fungos ou bactérias até que tenham peso molecular baixo o suficiente para serem metabolizadas, os subprodutos da biodegradação são principalmente H_2O e CO_2 (ZHANG; GENG, 2020; WEBB et al., 2013; POLMAN et al., 2021). Durante esse processo os microrganismos utilizam enzimas despolimerases responsáveis pela quebra das cadeias de polímeros (WEBB et al., 2013; POLMAN et al., 2021). A Figura 2 traz uma representação do mecanismo geral de biodegradação.

Figura 2 – Mecanismo de degradação de polímeros por microrganismos.



Fonte: Adaptado de (MOHANAN et al., 2020) e (OLIVEIRA, 2015).

Como alternativa ao uso de polímeros que demandam grandes períodos para a degradação completa, os polímeros biodegradáveis ganham espaço nas pesquisas. Os biopolímeros são materiais obtidos a partir de matérias-primas de fontes renováveis, tais como: milho, cana-de-açúcar, celulose, quitina, e entre outras (BRITO et al., 2011). Sua estrutura é muitas vezes constituída por átomos de oxigênio e nitrogênio, essa composição resulta em um tempo menor para de assimilação por microrganismo. Com isso, biopolímeros podem levar de alguns meses até dois anos para decomposição quando expostos a ambientes favoráveis a biodegradação (MOHANAN et al., 2020). Essa decomposição depende de fatores como presença de microrganismos, temperatura, pH e presença de oxigênio no meio. Neste contexto, o

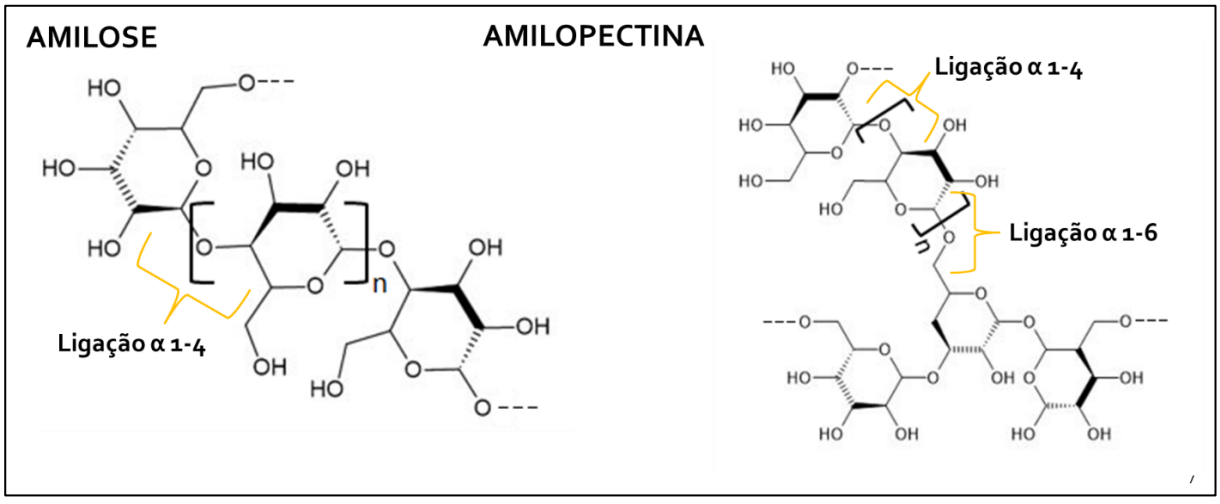
biopolímero de amido se destaca por sua fonte abundante e baixo custo de produção(OLIVEIRA, 2015; ALTAYAN; AL DAROUICH; KARABET, 2021).

1.3. AMIDO

O amido é um polissacarídeo encontrado em fontes renováveis como mandioca, milho, trigo e batata (ALTAYAN; AL DAROUICH; KARABET, 2021). Em sua forma natural se apresenta em grânulos e não possui as propriedades de um termoplástico, porém, na presença de plastificantes como água e glicerol resulta no termoplástico de amido (TPS) com possibilidades de aplicações diversas, sendo um exemplo a aplicação em embalagens descartáveis, como estudado nas pesquisas de Oliveira (2015), Altayan et al. (2022) entre outros.

O amido é formado pela amilose e amilopectina, que são dois tipos de polissacarídeos. A proporção entre esses dois componentes depende da fonte de extração do amido e é a partir dela que vão ser determinadas as propriedades do termoplástico (TPS) (OLIVEIRA, 2015). A amilose é caracterizada por uma estrutura linear formada por unidades de glicose unidas em α-1,4 por ligações glicosídicas, já a amilopectina possui alto grau de ramificações e estrutura de dupla hélice que favorece o ordenamento das cadeias poliméricas (CORRADINI et al., 2007; OLIVEIRA, 2015). A representação das estruturas mencionadas pode ser vista na Figura 3.

Figura 3 -Representação da estrutura molecular da Amilose (a) e Amilopectina (b).



Fonte: Autoral.

Na presença de plastificante e calor as moléculas de amilose e amilopectina sofrem gelatinização[1], perdendo completamente sua organização estrutural, o que acarreta perda da cristalinidade do amido e resulta em um material com maior flexibilidade. Este processo pode ser parcialmente reversível, conforme literatura (OLIVEIRA, 2015). A proporção entre esses dois componentes do amido, ou seja, amilose e amilopectina, tem grande influência na estrutura final do termoplástico (TPS) e irá definir propriedades como ponto de fusão, resistência mecânica e velocidade de biodegradação (ALTAYAN; AL DAROUICH; KARABET, 2021).

A biodegradação do termoplástico de amido se dá pela ação de microrganismos que provocam a hidrólise das cadeias poliméricas da amilose e amilopectina nas ligações α-1,4 e α-1,6 respectivamente (OLIVEIRA, 2015). Em condições favoráveis, tais como presença de microrganismo, temperatura e pH adequados, a degradação desse termoplástico leva de alguns meses a dois anos. Contudo, as propriedades físicas do biopolímero formado por amido ainda não são robustas o suficiente para garantir a substituição total de polímeros não biodegradáveis (OLIVEIRA, 2015). Por essa razão, materiais como blendas de termoplástico de amido com outros polímeros vêm sendo estudadas.

1.4. BLENDAS

Blendas são obtidas pela junção de dois ou mais polímeros, para sua formação é necessária a mistura mecânica de termoplásticos, isso ocorre por processo de extrusão sem que haja formação de ligações químicas entre eles (OLIVEIRA, 2015; DIAS, 2016). O desenvolvimento desses misturas poliméricas possibilita obter materiais que possuem as propriedades combinadas de seus polímeros formadores, por essa razão a formação de blendas é um processo que envolve menos tempo e custos para a criação de novos materiais poliméricos (OLIVEIRA, 2015; DIAS, 2016).

A morfologia, que determina as propriedades da blenda, é influenciada por fatores como composição, natureza química dos polímeros, compatibilidade e condições de produção da blenda. A morfologia diz respeito a forma e dispersão de fase dos componentes e tem relação com a tensão interfacial entre os polímeros formadores

[1] Gelatinização: processo referente a destruição da estrutura cristalina dos grânulos de amido em decorrência do aquecimento das moléculas na presença de água (CORRADINI et al., 2007).

da blenda (DIAS, 2016; OLIVEIRA, 2015). Termodinamicamente, a tensão interfacial pode ser definida como o aumento da energia livre de Gibbs causada pelo incremento da área de interface entre superfícies (OLIVEIRA, 2015).

Essa mistura física entre dois ou mais polímeros pode resultar em sistemas miscíveis, ou imiscíveis. Os sistemas miscíveis se caracterizam pelas altas interações intermoleculares entre as cadeias de polímeros e geram blendas homogêneas, que apresentam uma única fase. Porém quando existe alta tensão interfacial entre os polímeros formadores da blenda, a tendência é a formação de materiais imiscíveis, ou seja, blendas heterogêneas que apresentam mais de uma fase. É possível avaliar a miscibilidade de sistemas poliméricos através da equação de energia livre de Gibbs (ALMEIDA, 2019;DIAS, 2016).

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1)$$

Nesta equação ΔG_m é a variação de energia livre da blenda. ΔH_m corresponde a variação molar da entalpia, ΔS_m corresponde a variação molar da entropia e T é a temperatura absoluta. O termo responsável pela variação de energia livre de Gibbs é a variação de entalpia ΔH_m, pois nesse processo a variação de entropia será sempre positiva e tende a ter valores reduzidos em razão da elevada massa molar dos polímeros (ALMEIDA, 2019;DIAS, 2016).

O valor de ΔH_m depende das ligações dipolo-dipolo e ligações de hidrogênio que podem ocorrer entre as cadeias de polímeros da blenda. Para blendas imiscíveis observa-se valores de $\Delta H_m > 0$, resultando em $\Delta G_m > 0$, nestes casos a miscibilidade pode ser aumentada modificando-se a temperatura do sistema. Em temperaturas elevadas o termo entrópico irá prevalecer e com isso aumentando a miscibilidade da blenda. Em situações em que $\Delta H_m < 0$ observa-se blendas miscíveis com $\Delta G_m < 0$, como resultado de interações específicas entre as moléculas do sistema. Em $\Delta H_m = 0$ o sistema encontra-se em equilíbrio e com isso a miscibilidade depende apenas do termo entrópico da equação (DIAS, 2016).

É conhecido que a maioria das misturas poliméricas formam blendas imiscíveis, ou seja, levam a materiais heterogêneos que tem uma distribuição não uniforme dos

polímeros de origem. Contudo, mesmo polímeros imiscíveis podem resultar em blendas compatíveis, pois, uma blenda imiscível pode ser considerada compatível ao atingir adesão entre fases, com isso resultar em um material polimérico com possibilidades de aplicação. Em muitos casos são utilizadas moléculas compatibilizantes em misturas imiscíveis para controlar o tamanho e dispersão entre fases e assim modificar as propriedades finais do material (QUENTAL et al., 2010).

O controle dos parâmetros que interferem na morfologia da blenda é a chave para o desenvolvimento de materiais de baixo custo, propriedades robustas e com gama de aplicações (QUENTAL et al., 2010). Ao utilizar compatibilizantes, por exemplo, é possível formar blendas que utilizam o termoplástico de amido com polietileno. Esse material possui propriedades de interesse do polietileno e é parcialmente biodegradável por conta do amido (ALTAYAN; AL DAROUICH, 2022). Do ponto de vista ambiental, essa se apresenta como uma medida que, combinada ao gerenciamento de resíduos sólidos, pode reduzir a quantidade de polímeros acumulados no ambiente através da redução do uso de polímeros não biodegradáveis (PANRONG; KARBOWIAK; HARNKARNSUJARIT, 2019).

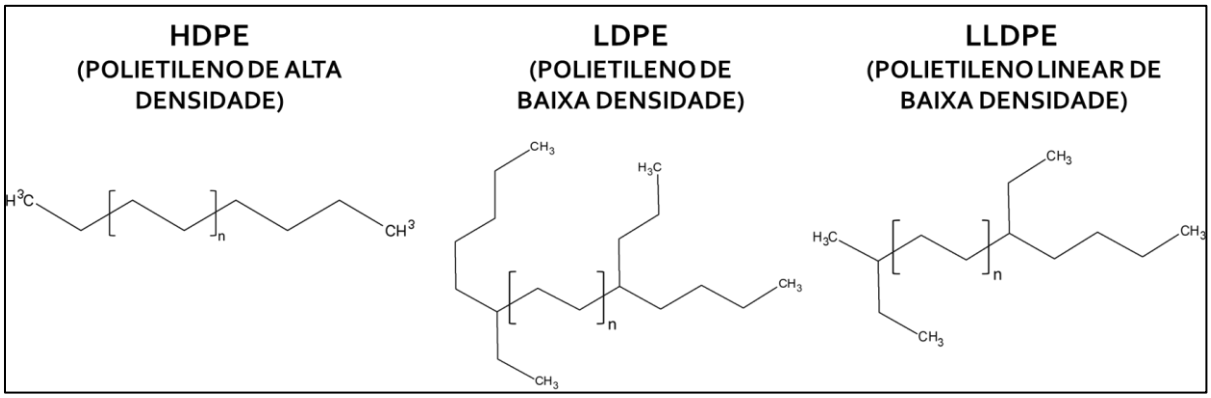
1.5. POLIETILENO

O polietileno (PE) é um polímero versátil e entre suas características estão boa resistência química, térmica, flexibilidade e não toxicidade (GROVER et al., 2015). Todas essas características conferem ao PE uma gama de aplicações, sendo este polímero muito usado desde a produção de itens de uso único a bens duráveis, como embalagens de alimentos, utensílios de cozinha e peças automobilísticas. Além disso, o polietileno é a estrutura mais simples entre os hidrocarbonetos, sendo formado pela repetição do monômero de etileno. Essa estrutura representa facilidade de produção quando comparado a outros polímeros mais complexos (GOMES, 2015; DO NASCIMENTO; PINHEIRO, 2007). Em relação a sua fonte, o polietileno pode ser obtido pela polimerização do etileno derivado de fonte fóssil ou renovável, como é o caso PE produzido através do etanol de cana-de-açúcar (BRITO et al., 2011).

A combinação desses três fatores, versatilidade, facilidade de processamento e disponibilidade de fontes de etileno, fazem do polietileno um dos polímeros mais largamente comercializados no mundo (HAN; LI, 2020). São três os tipos de polietileno

que podem ser produzidos: polietileno de baixa densidade (LDPE), polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) e o polietileno de alta densidade (HDPE) (GOMES, 2015;DO NASCIMENTO; PINHEIRO, 2007). Os polietilenos de baixa densidade são caracterizados por um alto número de ramificações ao longo da sua cadeia principal quando comparados ao mesmo polímero de alta densidade ou linear. A Figura 4 traz uma representação das diferenças estruturais entre os tipos de polietileno mencionados acima.

Figura 4 -Representação das ligações ramificadas do polietileno.



Fonte: Autoral.

As ramificações, encontradas em maior número em polímeros de baixa densidade, dificultam o ordenamento das cadeias do polímero em um arranjo regular, com isso resultam em um material com menor grau de empacotamento entre as cadeias e menos compactado como é o caso do polímero exemplificado na Figura 4 (b). O empacotamento afeta a intensidade em que as forças intermoleculares atuam entre as cadeias de polímeros, por essa razão o polímero exemplificado na Figura 4 (a) possui valores mais altos de ponto de fusão e resistência mecânica (GOMES, 2015).

A mistura de polietileno com amido tem como objetivo a produção de blendas que possuem as propriedades desejadas do polietileno (como resistência mecânica, térmica e flexibilidade) e parcialmente a biodegradabilidade do amido. Contudo, a incompatibilidade desses materiais poliméricos ainda é um desafio a ser superado dentro desse campo de pesquisa. Blendas de termoplástico de amido com polietileno (PE/TPS) são imiscíveis, e suas propriedades de resistência mecânica e térmica inferiores ao polietileno puro. Observa-se que o aumento da proporção de amido na

blenda provoca piora nas propriedades mencionadas (MIRANDA, 2011; BIKIARIS et al., 1999). A análise de sua morfologia por microscopia eletrônica de varredura (MEV) revela baixa a adesão e a separação entre as fases (HOSSEN BEG et al., 2015; ALTAYAN; AL DAROUICH; KARABET, 2021).

Visto que a morfologia da blenda é um fator de impacto das características mecânicas do material, um dos critérios de sucesso para a formação de uma blenda pode ser definido como alta interação interfacial. Ao longo do desenvolvimento das blendas, alguns fatores podem ser modificados de forma a melhorar a adesão entre as fases e distribuição dos polímeros. Para o caso das blendas estudadas esses fatores são: proporção de amilose/amilopectina do amido, densidade do polietileno e utilização de moléculas compatibilizantes (MIRANDA, 2011; CARVALHO; GABELLINI, 1995).

2. OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo analisar a influência do termoplástico de amido em blendas envolvendo polietileno por meio de uma revisão bibliográfica.

Como objetivos específicos do trabalho tem-se:

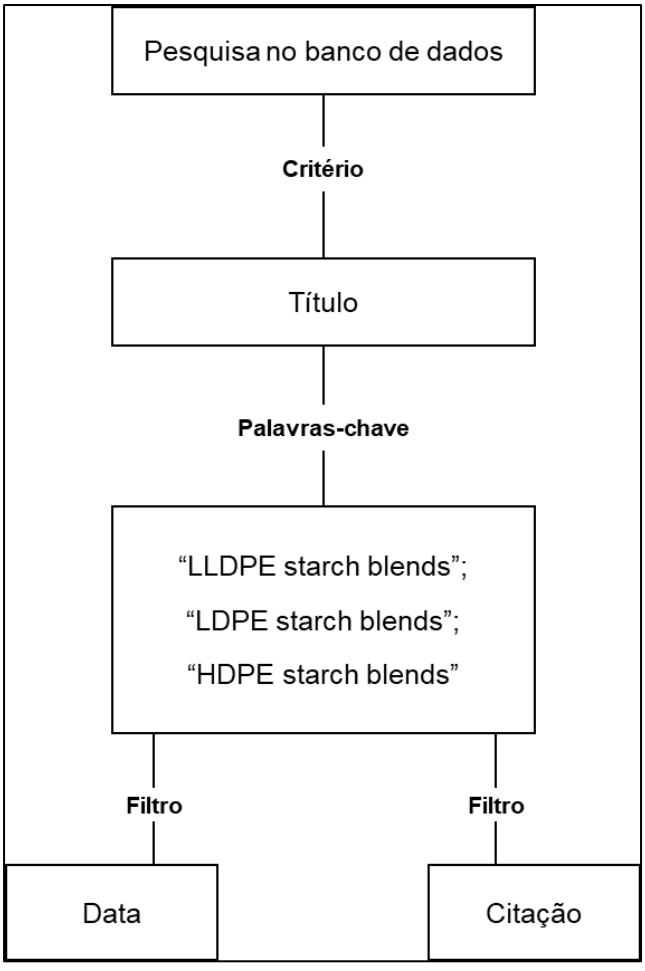
- Realizar a análise das propriedades blenda de biopolímero de amido e polietileno
- Avaliar a influência dos fatores: origem de amido e densidade de polietileno;
- Avaliar quais os principais compatibilizantes usados para produção de blendas de amido com termoplástico de amido.
- Identificar as características positivas e negativas das blendas em relação a sua aplicação e identificar fatores favoráveis e desfavoráveis ao avanço das pesquisas envolvendo essas blendas;

3. METODOLOGIA

Para atingir os objetivos estabelecidos a revisão bibliográfica foi realizada em duas etapas. Primeira etapa de seleção de artigos e coleta de dados. Em seguida etapa de análise dos dados obtidos por meio de uma matriz de análise SWOT.

- **COLETA DE DADOS:** Essa etapa da pesquisa bibliográfica consistiu na seleção de artigos a serem analisados. O banco de dados escolhidos para a pesquisa foi o *Web of Science*. As palavras-chave utilizadas foram "*LLDPE starch blends"; "LDPE starch blends"; "HDPE starch blends*". Tendo como critério de seleção esses termos no Título dos artigos. Os filtros aplicados foram data (de 1990 a 2022) e citação (artigos com número de citações entre 1.250 e 200), com isso foram selecionados tanto os artigos mais recentes como os artigos mais citados respectivamente. A Figura 5 traz um resumo esquematizado dos passos da pesquisa na etapa de coleta de dados do trabalho.

Figura 5 -Representação da etapa de coleta de dados.



Fonte: Autoral

- **ANÁLISE DE DADOS POR MATRIZ SWOT:** A matriz SWOT permite reunir as informações disponíveis de um determinado tema/projeto, classificando-as

como Forças, Fraquezas, Oportunidades ou Ameaças *("Strengths", "Weaknesses", "Opportunities" e "Threats")* (BOSCHMANN, 2014 ; SILVA et al., 2011). Esta é uma ferramenta qualitativa e multifuncional muito aplicada em planejamento e gestão, porém no contexto do presente trabalho essa matriz pode ser utilizada para padronizar a forma de análise dos dados coletados e gerar replicabilidade à pesquisa. A definição de cada um dos parâmetros SWOT aplicado a pesquisa de blendas de biopolímeros segue abaixo demonstrado na Figura 6, para montagem da matriz foram definidas perguntas-chave a serem respondidas.

Figura 6 –Perguntas-chave respondidas durante a construção da matriz SWOT.

	PONTOS POSITIVOS	**PONTOS NEGATIVOS**
FATORES INTERNOS	**FORÇAS** Quais são as características das blendas de biopolímero de amido com polietileno que tornam esse material atrativo para o mercado e com possibilidades de aplicação?	**FRAQUEZAS** Quais as características das blendas de biopolímero de amido com polietileno que dificultam a utilização desse material em grande escala?
FATORES EXTERNOS	**OPORTUNIDADES** Quais os fatores externos que alavancam as pesquisas sobre biopolímero de amido com polietileno?	**AMEAÇAS** Quais os fatores externos que desfavorecem o avanço das pesquisas de blendas de biopolímero de amido com polietileno ?

Fonte: Autoral.

4. RESULTADOS

4.1. CARACTERÍSTICAS DE BLENDAS DE POLIETILENO COM TERMOPLÁSTICO DE AMIDO

O conhecimento das propriedades físicas, mecânicas, térmicas e ópticas de um polímero determina a aplicação mais adequada do material. No que diz respeito às blendas de polietileno com amido, observa-se que a maior parte dos trabalhos prioriza a formação de blendas com o polietileno de baixa densidade, um exemplo disso é a amostragem de pesquisas feita sobre o tema. Dentre os artigos analisados apenas 5% fazem uso do HDPE enquanto o restante dos 95% formam a blenda com LDPE ou LLDPE. Uma explicação para essa composição está nas propriedades mecânicas do termoplástico de amido. A Tabela 1 a seguir exemplifica as aplicações mais comuns encontradas em literatura para o uso desse biopolímero, sendo o uso na indústria alimentícia o mais expressivo, como já abordado no trabalho de Raj et al. (2004) onde o termoplástico de amido não apresenta efeito negativo para segurança e qualidade dos alimentos quando utilizado para esse fim.

Tabela 1 – Principais aplicações do amido termoplástico.

Aplicação	Referência
Filme plástico biodegradável	(SAHARI et al., 2013) (SANYANG et al., 2015)
Utensílios alimentícios descartáveis	(VOLPE et al., 2018)
Sacolas plásticas	(KHAN et al., 2017) (DIYANA et al., 2021)

Fonte: Autoral.

O termoplástico de amido é muito aplicado na produção de filmes poliméricos, assim como o polietileno de baixa densidade. Por essa razão os dois materiais possuem mais possibilidades em comum de aplicação e um número maior de pesquisas sobre blendas exploram essa combinação de amido com LDPE/LLDPE (SAHARI et al., 2013; SANYANG et al., 2015; VOLPE et al., 2018; KHAN et al., 2017; DIYANA et al.,

2021). Além disso, como sugerem as pesquisas de Raj et al (2004), Arvanitoyannisa et al. (1998), Rapa et al. (2010) entre outros, a adição de amido à fase de polietileno atinge os valores mínimos de estabilidade térmica e propriedades mecânicas que possibilitam a usabilidade da blenda. A Tabela 2 ilustra as principais aplicações encontradas para esses materiais poliméricos, sendo a aplicação em produção de embalagens alimentícias a área mais pesquisada de desenvolvimento das blendas.

Tabela 2 -Aplicações de blendas de polietileno com amido.

Composição	Aplicação	Referência
LDPE/Amido	Embalagens alimentícias	(ARVANITOYANNISA et al., 1998) (RAJ; SANKAR; SIDDARAMAIAH, 2004) (PSOMIADOU et al., 1997) (JÚNIOR, 2014)
LDPE/Amido /PE-g-MAH	Polímero utilizado em agricultura	(RAPA et al., 2010) (TORABI ANGAJI; HAGHEEGHATPADJOOH HAMID, 2004)
LDPE/Amido /PE-g-MAH	Filme polimérico	(YEH; CHAI; WU, 2007)
LDPE/Amido /Nanocomposito(Prata)	Embalagens alimentícias	(BERBER YAMAK, 2016)
LDPE/Amido/PE-g-MAH	Embalagens alimentícias	(ALTAYAN; AL DAROUICH, 2022)
LLDPE/Amido	Embalagens alimentícias	(PANRONG; KARBOWIAK; HARNKARNSUJARIT, 2020) (PANRONG; KARBOWIAK; HARNKARNSUJARIT, 2019)

Fonte: Autoral.

Em relação as propriedades dessas blendas, são observados valores diferentes de resistência a tração e percentual de alongamento mesmo para trabalhos que fazem uso das mesmas proporções de amido e polietileno. Essas diferenças são decorrentes da influência que a composição do amido (em relação a proporção de amilose e amilopectina) exerce nas propriedades do termoplástico. O uso de amido com teores mais elevados de amilose resulta em um termoplástico com valores mais baixos para resistência a tração e mais altos para alongamento de ruptura. Um exemplo da variação de propriedades mecânicas dessa blenda pode ser visto na comparação entre os resultados obtidos nas pesquisas de Arvanitoyannisa et al. (1998) (Referência A) e Raj et al. (2004) (Referência B), como mostra a Tabela 3.

Tabela 3 – Propriedades Mecânicas para blendas de LDPE/TPS.

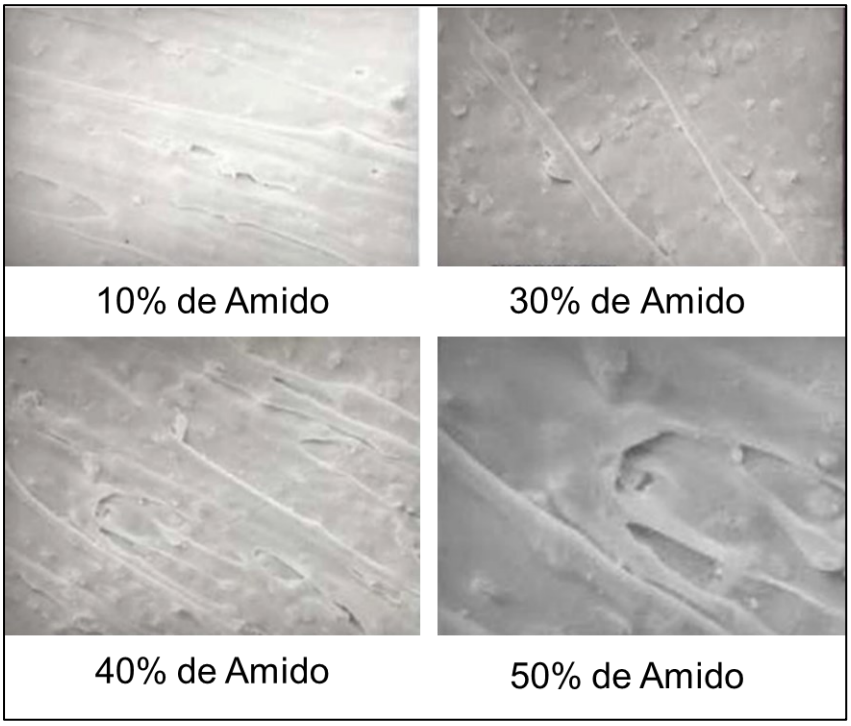
Composição (LDPE/TPS) % massa/massa	Referência	Resistência a tração (Mpa)	Porcentagem de alongamento (%)
95/05	A	7,34 ± 0,51%	490,0 ± 20%
	B	10,10 ± 6.4%	45 ± 13,5%
90/10	A	7,52 ± 0,48%	340 ± 23%
	B	8,92 ± 17,3%	39 ± 25%
80/20	A	6,88 ± 0,38%	160 ± 13%
	B	7,35 ± 31,80%	29 ± 44,2%
70/30	A	5,76 ± 0,29%	110 ± 12%
	B	6,67 ± 39,10%	23 ± 55,8%
60/40	A	4,96 ± 0,27%	55 ± 6%
	B	5,68 ± 47,3%	15 ± 71,1%

Fonte: Referência A:(ARVANITOYANNISA et al., 1998) e referência B:(RAJ; SANKAR; SIDDARAMAIAH, 2004).

Com a medida de resistência à tração obtêm-se o valor de resistência a quebra de um material quando submetido a tração direta (RAJ; SANKAR; SIDDARAMAIAH, 2004;ALTAYAN; AL DAROUICH; KARABET, 2021). A partir da Tabela 3, é possível observar uma diminuição gradual da resistência à tração e alongamento de ruptura com o aumento do teor de amido na blenda com polietileno, dois fatores agem na diminuição dessas propriedades. O primeiro fator é referente à incorporação de amido na matriz de LDPE que enfraquece as forças de London entre as camadas de polietileno. Outro fator é referente as propriedades do termoplástico de amido, pois este apresenta menor alongamento comparado ao LDPE (RAJ; SANKAR; SIDDARAMAIAH, 2004).

Grande parte de trabalhos como Arvanitoyannisa et al. (1998) e Raj et al. (2004) não fazem a caracterização do amido utilizado, com isso os dados referentes a proporção de amilose e amilopectina nessas blendas não estão disponíveis. Porém, com base em trabalhos como Altayan el al. (2021) e Hossen (2015) é possível inferir que o amido usado por Raj et al. (2004) contém maior proporção de amilopectina em relação ao amido utilizado na pesquisa de Arvanitoyannisa et al. (1998), devido aos valores superiores obtidos de resistência a tração e valores inferiores obtidos para a propriedade de alongamento de ruptura. Além disso, na pesquisa de Raj et al. (2004) a medida que aumenta-se a proporção de amido na blenda a variação da medida também cresce, passando de 20% para 71,1% para as blendas contendo 5% e 40% de amido respectivamente. Essa variação de medida pode ser explicada pela distribuição não homogênea do amido na matriz de polietileno. A Figura 7 extraída da pesquisa de Raj et al. (2004) mostra a morfologia da blenda vista pela técnica de microscopia eletrônica de varredura e na imagem é possível ver a separação entre as fases da mistura polimérica.

Figura 7 – Microscopia eletrônica de varredura para blenda de amido com polietileno.



Fonte: Adaptado de (RAJ; SANKAR; SIDDARAMAIAH, 2004).

A formação de aglomerados de amido na matriz da blenda como visto na Figura 7 resulta em um material polimérico sem propriedades homogêneas. Dessa forma a alta variação nos valores de propriedades mecânicas como visto na pesquisa de Raj et al. (2004) é esperado.

Outra medida abordada em pesquisas são as propriedades de barreira da blenda, sendo elas as taxas de transmissão de água, oxigênio e a resistência à gordura (RAJ; SANKAR; SIDDARAMAIAH, 2004;PANRONG; KARBOWIAK; HARNKARNSUJARIT, 2019a). A taxa de transmissão de água deve ser considerada na seleção de materiais usados para alimentos higroscópicos, enquanto a taxa de transmissão de oxigênio deve ser usada para a seleção de materiais em contato com alimentos sensíveis ao oxigênio. Para materiais de embalagem que são usados em contato direto com alimento a resistência à gordura deve ser medida para verificar a infiltração de gordura (RAJ; SANKAR; SIDDARAMAIAH, 2004). Pesquisas como Raj et al. (2004) e Panrong et al. (2019) trazem resultados similares quanto ao efeito causado nas propriedades de barreira pela adição de amido na blenda com polietileno, esses resultados podem ser observados na Tabela 4.

Tabela 4 - Propriedades de barreira para blendas de polietileno e termoplástico de amido.

Composição (LDPE/TPS) % massa/massa	Taxa de transmissão de vapor de água ($g/m^2/d$)	Taxa de transmissão de vapor de oxigênio ($g/m^2/d$)	Resistência a gordura (dias)
100/0	14,9	9,5	10
90/10	19,0	11,0	9
80/20	24,2	14,5	9
70/30	32,5	21,5	7
60/40	48,0	33,5	4

Fonte: (RAJ; SANKAR; SIDDARAMAIAH, 2004).

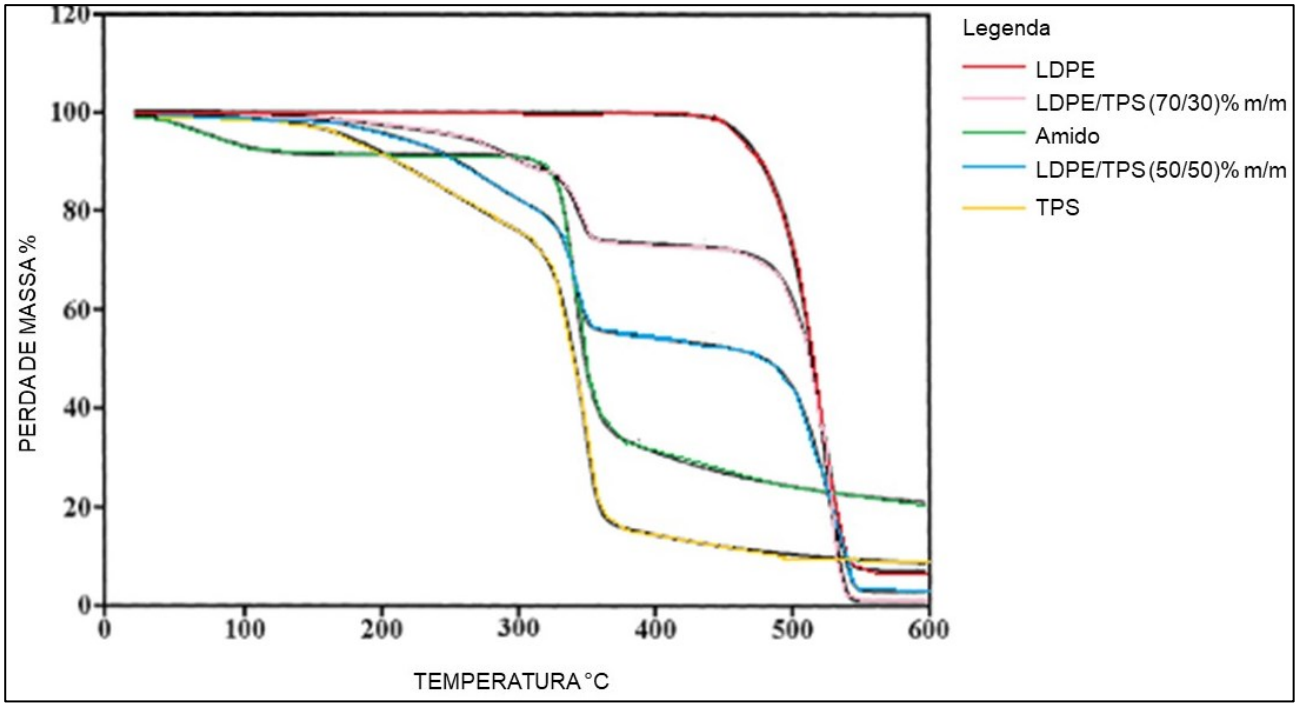
Como exemplificado na Tabela 4 a taxa de transmissão de vapor de água cresce com o aumento da proporção de amido na blenda. Essa taxa crescente se deve à morfologia do material polimérico formado. A adição de amido na matriz de polietileno proporciona passagem para que a umidade penetre na superfície, pois o amido promove a redução da atração intermolecular entre as camadas de polietileno. Taxas crescentes de transmissão de vapor de oxigênio também são observadas nessas blendas e são decorrentes do mesmo efeito do amido (PANRONG; KARBOWIAK; HARNKARNSUJARIT, 2019).

Um exemplo de aplicação para blendas com taxa de transmissão de água entre 50-100 $g/m^2/d$ é a produção de embalagens para produtos frescos para controlar a evaporação da umidade e aumentar a vida útil do produto. Além disso, materiais com altas taxas de transmissão de vapores de oxigênio podem ser usados para embalagens de alimentos frescos como frutas e hortaliças para controlar suas trocas gasosas e aumentar sua vida útil (RAJ; SANKAR; SIDDARAMAIAH, 2004).

Em relação as propriedades térmicas, a pesquisa de Rodriguez et al. (2003) fornece os termogramas referentes a degradação do LDPE, amido, amido termoplástico, e blendas de LDPE/TPS e os resultados podem ser vistos na Figura 8. A primeira curva observada no termograma ocorre em 100°C e é referente a evaporação da água presente no amido. Por volta de 180°C é possível observar a curva de degradação corresponde ao glicerol. Entre 300°C e 400°C ocorre a degradação do amido e por último ocorre a degradação do polietileno na faixa entre 500°C e 600°C (RODRIGUEZ-GONZALEZ; RAMSAY; FAVIS, 2003). O mesmo resultado é observado nas pesquisas

de Altayan et al.(2022), Thakore et al.(2001), Shujun et al.(2005) (ALTAYAN; AL DAROUICH, 2022) (THAKORE et al., 2001)(SHUJUN; JIUGAO; JINGLIN, 2005).

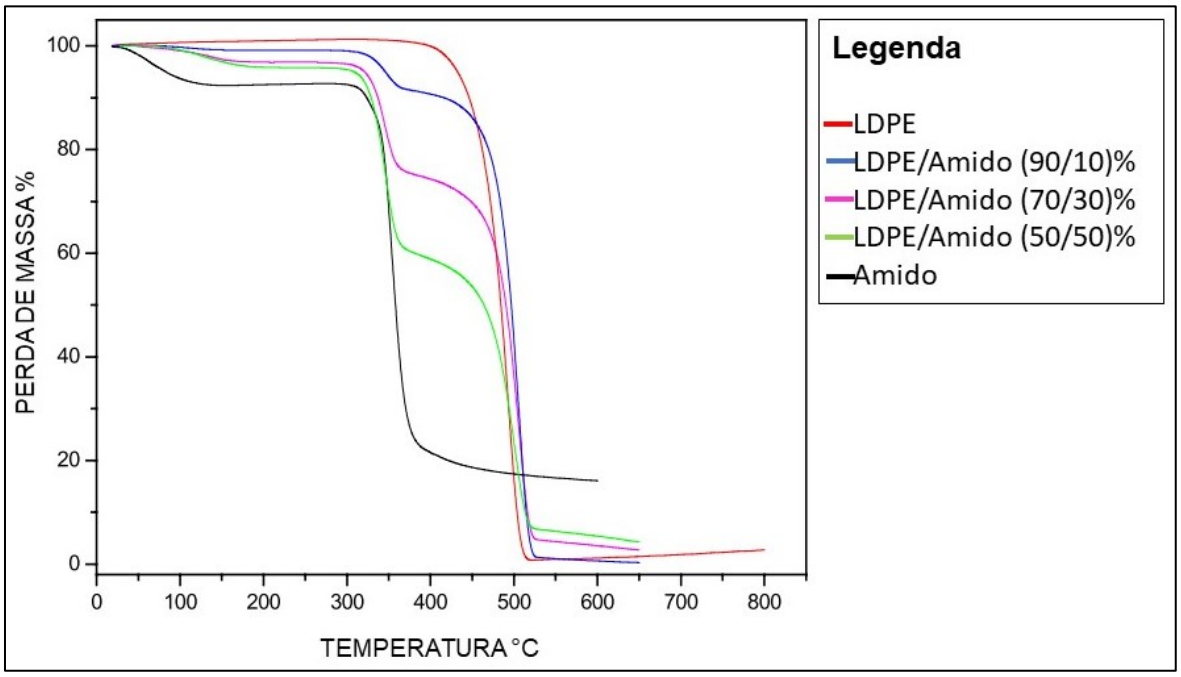
Figura 8 – Análise térmica para LDPE, Amido e blendas de LDPE/Amido.



Fonte: Adaptado de (RODRIGUEZ-GONZALEZ; RAMSAY; FAVIS, 2003).

Resultados similares referentes a análise térmica podem ser observados na pesquisa de Ceolin (2007) mostrado na Figura 9, onde são apresentados termogramas para a degradação de polietileno puro (LDPE), Amido (termoplástico) e blendas em diferentes proporções de LDPE/Amido.

Figura 9 - Análise térmica para LDPE, Amido e blendas de LDPE/Amido.



Fonte: Adaptado de (CEOLIN; BONA, 2007)

É possível ver que a adição de amido na matriz polimérica do polietileno não interfere no mecanismo de degradação térmica dos componentes puros, sendo possível observar os mesmos três estágios de decomposição, sendo eles correspondentes à evaporação da água, amido e ao LDPE, respectivamente. Nos estudos citados foi observado que quanto maior o conteúdo de amido na blenda, maior o deslocamento para limites inferiores de porcentagem de massa e a curva de decomposição térmica, ou seja, a adição de amido na matriz de polietileno contribui para a diminuição da estabilidade térmica da blenda (CEOLIN; BONA, 2007;RODRIGUEZ-GONZALEZ; RAMSAY; FAVIS, 2003).

Em relação a biodegradabilidade a literatura mostrou um aumento à medida que cresce a quantidade de amido na blenda, porém os trabalhos analisados indicam que devido a influência do termoplástico de amido nas propriedades térmicas e mecânicas da blenda essa adição de amido tende a apresentar um limite relacionado a aplicabilidade da blenda. De acordo com pesquisa realizada por Ceolin (2007) as blendas com proporção acima de 50% de amido não são capazes de formar filmes. Resultados similares são observados nos trabalhos de Rapa et al. (2010), Raj et al.

(2004), Torabi et al. (2004), entre outros. Na Tabela 5 são apresentadas as proporções de polietileno (PE) e amido (TPS) utilizadas nas blendas estudadas.

Tabela 5- Proporção de polietileno e amido nas blendas estudadas.

Proporção PE/TPS	Referência
95/05	(BIKIARIS et al., 1998)
	(HOSSEN BEG et al., 2015)
	(ABD EL-REHIM et al., 2004)
90/10	(HAMMACHE; SERIER; CHAOUI, 2020)
	(CHANDRA; RUSTGI, 1997)
	(THAKORE et al., 2001)
	(ABIOYE; OBUEKWE, 2020)
	(ST-PIERRE et al., 1997)
	(SRISUWAN; BAIMARK, 2021)
	(BIKIARIS et al., 1998)
	(SHUJUN; JIUGAO; JINGLIN, 2005)
	(WANG; YU; YU, 2005)
	(HOSSEN BEG et al., 2015)
	(ABD EL-REHIM et al., 2004)
	(DATTA et al., 2019)
85/15	(ALTAYAN; AL DAROUICH, 2022)
	(BIKIARIS et al., 1998)
	(ABD EL-REHIM et al., 2004)
80/20	(HAMMACHE; SERIER; CHAOUI, 2020)
	(CHANDRA; RUSTGI, 1997)
	(THAKORE et al., 2001)
	(ABIOYE; OBUEKWE, 2020)
	(ST-PIERRE et al., 1997)
	(SRISUWAN; BAIMARK, 2021)
	(BIKIARIS et al., 1998)
	(SHUJUN; JIUGAO; JINGLIN, 2005)
	(WANG; YU; YU, 2005)
	(HOSSEN BEG et al., 2015)
	(ZHANG et al., 2020)
75/25	(ABD EL-REHIM et al., 2004)
	(DATTA et al., 2019)

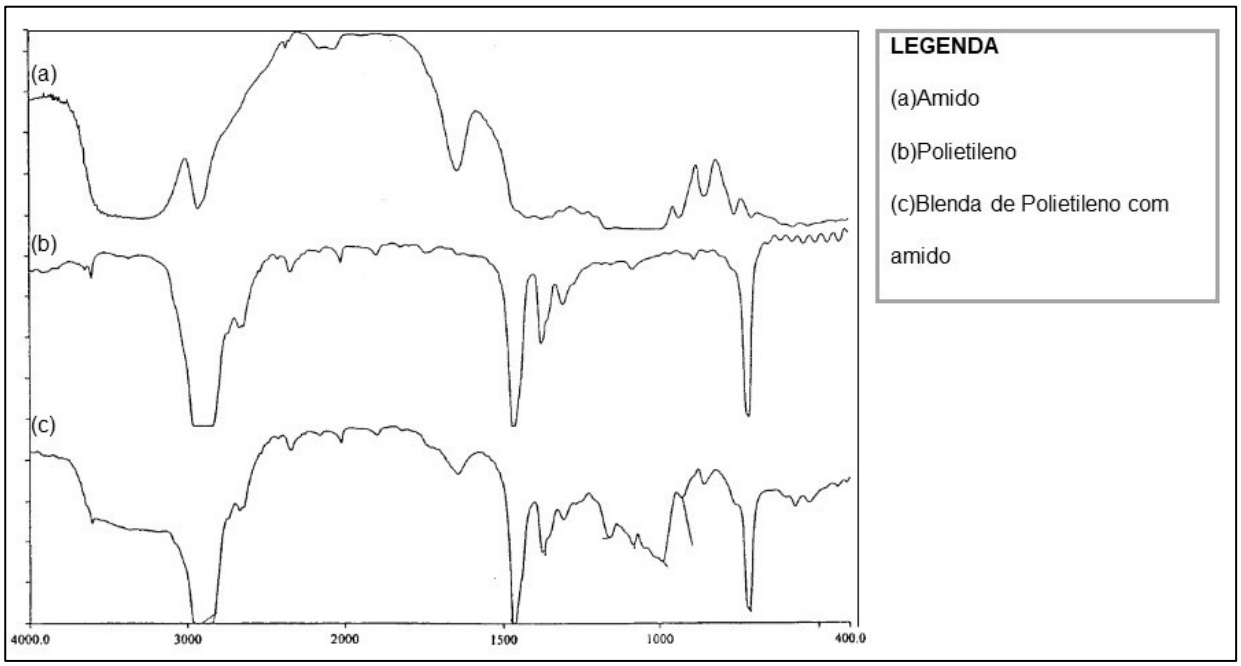
70/30	(SMAIL; CHAOUI, 2021) (ABDELGHANY; ORABY; ASNAG, 2019) (HAMMACHE; SERIER; CHAOUI, 2020) (DATTA; HALDER, 2020) (CHAOUI et al., 2020) (CHANDRA; RUSTGI, 1997) (THAKORE et al., 2001) (MATZINOS et al., 2002) (ABIOYE; OBUEKWE, 2020) (PEDROSO; ROSA, 2005) (RODRIGUEZ-GONZALEZ; RAMSAY; FAVIS, 2003) (ST-PIERRE et al., 1997) (SRISUWAN; BAIMARK, 2021) (OZDEMIR et al., 2021) (BIKIARIS et al., 1998) (WANG; YU; YU, 2005) (HOSSEN BEG et al., 2015) (PANRONG; KARBOWIAK; HARNKARNSUJARIT, 2019a)
60/40	(CHANDRA; RUSTGI, 1997) (PANRONG; KARBOWIAK; HARNKARNSUJARIT, 2020) (ABIOYE; OBUEKWE, 2020) (PEDROSO; ROSA, 2005) (ST-PIERRE et al., 1997) (OZDEMIR et al., 2021) (WANG; YU; YU, 2005) (HOSSEN BEG et al., 2015) (PANRONG; KARBOWIAK; HARNKARNSUJARIT, 2019a)
50/50	(CHANDRA; RUSTGI, 1997) (ABIOYE; OBUEKWE, 2020) (PEDROSO; ROSA, 2005) (PERES; ORÉFICE, 2020) (RODRIGUEZ-GONZALEZ; RAMSAY; FAVIS, 2003)

	(PERES; PIRES; ORÉFICE, 2016)
40/60	(CHANDRA; RUSTGI, 1997)

Fonte: Autoral.

O espectro de infravermelho da blenda que contém polietileno e termoplástico de amido é demostrado em diversos trabalhos, tais como Altayan (2022), Ozdemir et al. (2021), Srisuwan (2021), Thiebaud et al. (1996), Chaoui et al. (2020), entre outros. A técnica de espectroscopia de infravermelho (FTIR) é muito utilizada nos trabalhos que exploram as propriedades dessas blendas na presença de outros materiais, como compatibilizantes. Por meio do FTIR é possível identificar grupos funcionais oriundos da reação dos polímeros com essas moléculas e obter informações mais detalhadas sobre a estrutura da blenda (SRISUWAN; BAIMARK, 2021;THIEBAUD et al., 1996). Um espectro FTIR na faixa de 4000 – 400 cm^{-1} que compara os sinais de polietileno (LDPE), amido, e blenda de LDPE/amido é mostrado na Figura 10. Todos os picos característicos do amido(a) e polietileno (b) podem ser vistos no espectro da blenda (c).

Figura 10 – Espectros de FTIR para Amido, polietileno e blenda.



Fonte: Adaptado de (RAJ; SANKAR; SIDDARAMAIAH, 2004).

Exemplos de bandas que podem ser observadas nessas blendas estão em 3365cm^{-1} correspondente a ligação O-H, 2919cm^{-1} referente a ligação C-H, 1645 cm^{-1} e 862 cm^{-1} referente a ligação -C-C-(O), todas presentes também no espectro de amido. Além disso, observa-se as seguintes bandas referentes a ligações C-H no polietileno: em 2919 cm^{-1}, 1468 cm^{-1} e 720 cm^{-1} para CH, CH_3 e CH_2 respectivamente (RAJ; SANKAR; SIDDARAMAIAH, 2004). Todas as bandas características da blenda são expostas na Tabela 6.

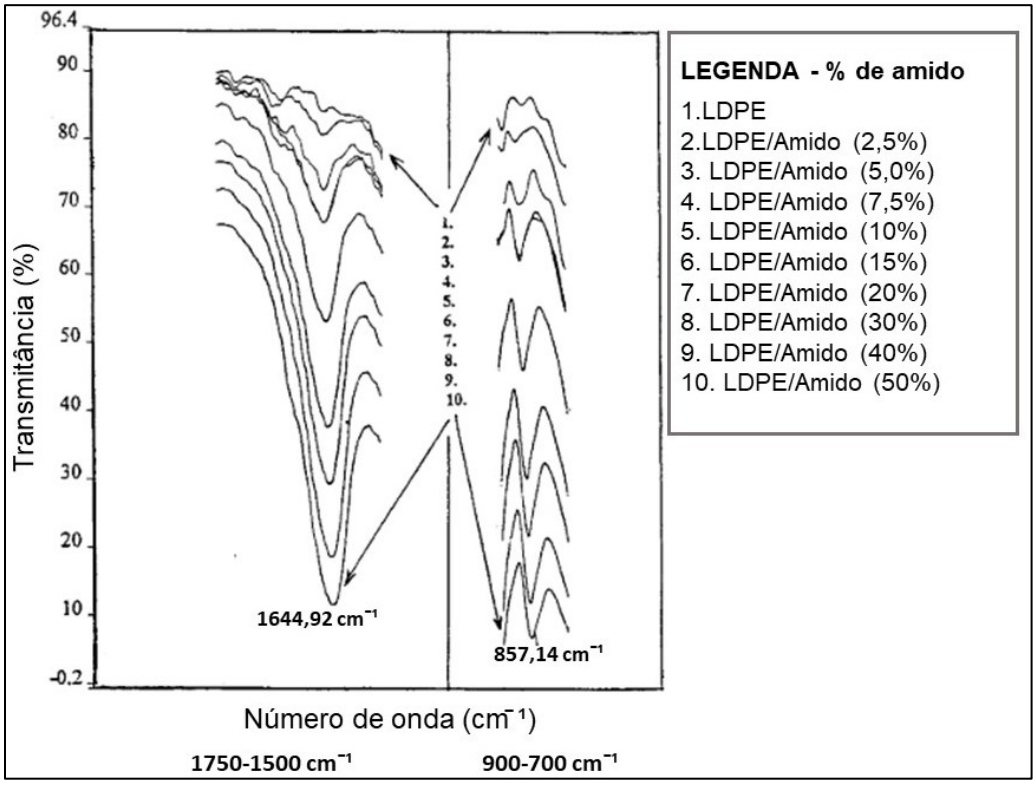
Tabela 6 – Grupos característicos do espectro FTIR para Amido, polietileno e blenda.

Polietileno	Amido	Blenda Polietileno com Amido	Grupo característico
-	3331	3365	O-H
2900	2926	2919	C-H
-	1642	1645	-C-C-(O)
1460	-	1468	$-CH_3$
-	-	1367	-C-H
-	852	862	-C-C-(O)
730	-	720	$-CH_2-$

Fonte:(RAJ; SANKAR; SIDDARAMAIAH, 2004).

De acordo com Raj et al. (2004), esses resultados indicaram que a fase de biopolímero de amido está distribuída de maneira uniforme na matriz de polietileno. Resultados que ilustram essa diferença de intensidade podem ser observado no trabalho de Raj et al. (2004), nesta pesquisa espectros semelhantes para as bandas características de amido referentes a ligação C-C-(O) em 1652cm^{-1} e para a ligação C-H_2 em 857cm^{-1} são observados nas blendas de polietileno com o biopolímero. Os resultados ilustrados na Figura 11 mostram que a transmitância percentual aumentou gradualmente com o aumento do teor de amido nas blendas de LDPE.

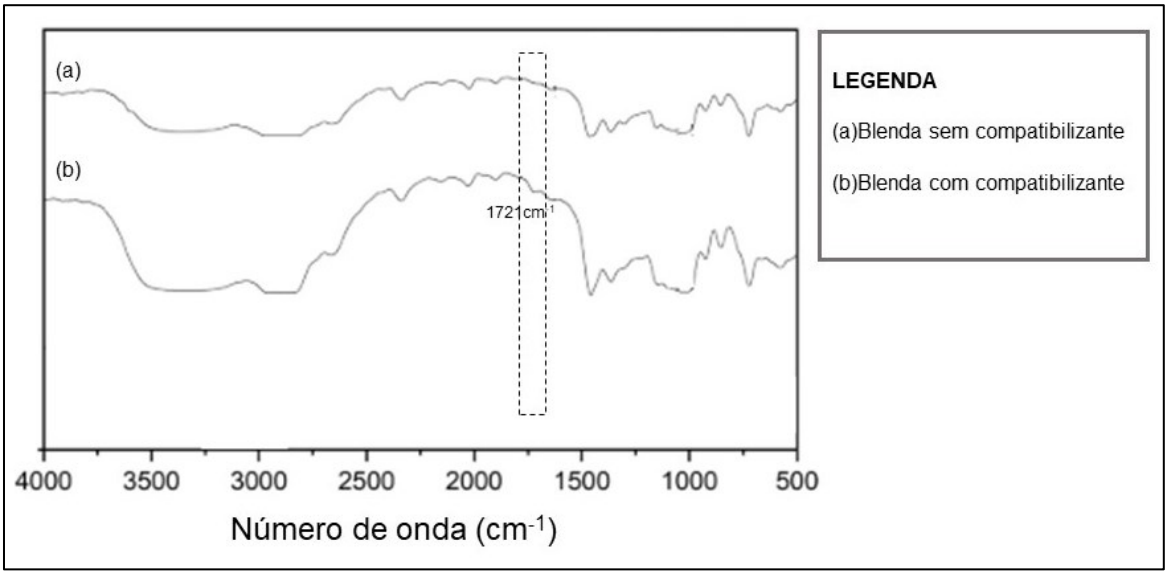
Figura 11 – Espectro FTIR para diferentes proporções de amido na blenda com polietileno.



Fonte: Adaptado de (RAJ; SANKAR; SIDDARAMAIAH, 2004).

Também é possível avaliar por meio do FTIR se o compatibilizante utilizado na blenda é eficaz ao aumentar a interação interfacial entre todos os componentes. Para blendas que não estejam compatibilizadas espera-se obter um espectro de FTIR que se sobrepõe perfeitamente ao espectro dos polímeros puros (NING et al., 2007). Um exemplo da utilização do FTIR para essa finalidade está nos trabalhos de Sailaja (2001) e Altayan (2022) em que uma blenda de LLDPE (polietileno linear de baixa densidade) e termoplástico de amido (TPS) é formada na presença do compatibilizante PE-g-MA. Na análise de FTIR um pico é observado em 1721 cm^{-1}, característica da ligação C ═ O da carboxila, confirmando a presença de ligações éster formadas a partir dos grupos hidroxila do biopolímero de amido com os grupos anidridos presentes no compatibilizante. A Figura 12 traz os espectros FTIR para blenda sem compatibilizante (a) em comparação a blenda com compatibilizante (b).

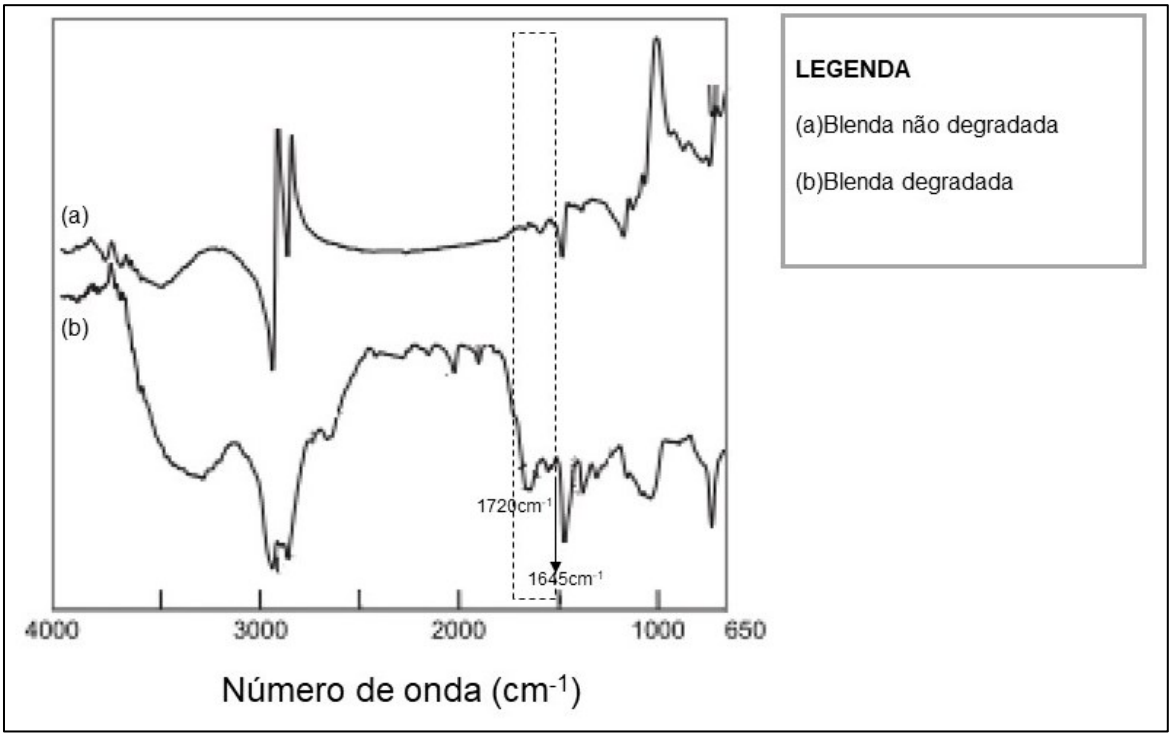
Figura 12 - Comparação de espectro FTIR para Blendas sem compatibilizante *versus* Blendas com compatibilizante.



Fonte: Adaptado de (ALTAYAN; AL DAROUICH, 2022).

Além da caracterização estrutural do material, o FTIR também pode ser usado para identificação da degradação da blenda, como é feita nos trabalhos de Huang et al. (2005), Pedroso (2005) e Karimi (2019). Nesses artigos é possível comparar os espectros de FTIR de blendas não degradadas *versus* blendas degradadas e observar o surgimento das bandas em 1645cm^{-1} e 1720cm^{-1} correspondente ao estiramento da ligação C-O e C═O, respectivamente. Esses grupos funcionais podem ser identificados na blenda após a oxidação da fase de polietileno e se diferenciam das bandas geradas pelas vibrações das ligações de amido em razão de seu formato (HUANG et al., 2005 ;PEDROSO; ROSA, 2005; KARIMI; BIRIA, 2019). A Figura 13 traz a comparação para os espectros mencionados acima para blenda não degradada *versus* a blenda degradada.

Figura 13 - Comparação de espectro FTIR para Blendas não degradadas *versus* Blendas degradadas.



Fonte: Adaptado de (HUANG et al., 2005).

4.2. AMIDO: INFLUÊNCIA NAS PROPRIEDADES DA BLENDA DE BIOPOLÍMERO COM POLIETILENO

O amido se destaca entre os biopolímeros por sua abundância, baixo custo, biodegradabilidade e facilidade de manuseio (ALTAYAN; AL DAROUICH; KARABET, 2021). Essa abundância se deve a variedade de suas fontes, podendo ser encontrado em trigo, milho, arroz, batata, mandioca entre outros. O amido é comercializado como um pó seco branco com diferentes propriedades físicas dependendo de fatores como época de colheita, crescimento e tipo de planta da qual foi extraído (ALTAYAN; AL DAROUICH; KARABET, 2021).

Esse biopolímero é constituído por dois homopolímeros da glicose: amilose e amilopectina, já expostos na Figura 3 (GUINESI et al., 2006). Como mostrado na introdução, a amilose forma cadeias poliméricas lineares ou levemente ramificadas, compostas por moléculas de glicose interconectadas por ligações glicosídicas em α-1,4. Já a amilopectina é um polímero altamente ramificado com ligações glicosídicas

na cadeia principal em α-1,4 e ligações em α-1,6 nas partes ramificadas (ALTAYAN; AL DAROUICH; KARABET, 2021; OLIVEIRA, 2015; GUINESI et al., 2006). A diferença entre as proporções desses dois homopolímeros é explorada em diversos trabalhos que tem como tema central o desenvolvimento de termoplástico de amido (TPS), alguns exemplos são Hossen (2015), Corradini (2007), Mali (2010) e Guinesi (2006), os resultados encontrados para proporção de amilose e amilopectina em relação a fonte vegetal são mostrados na tabela 7.

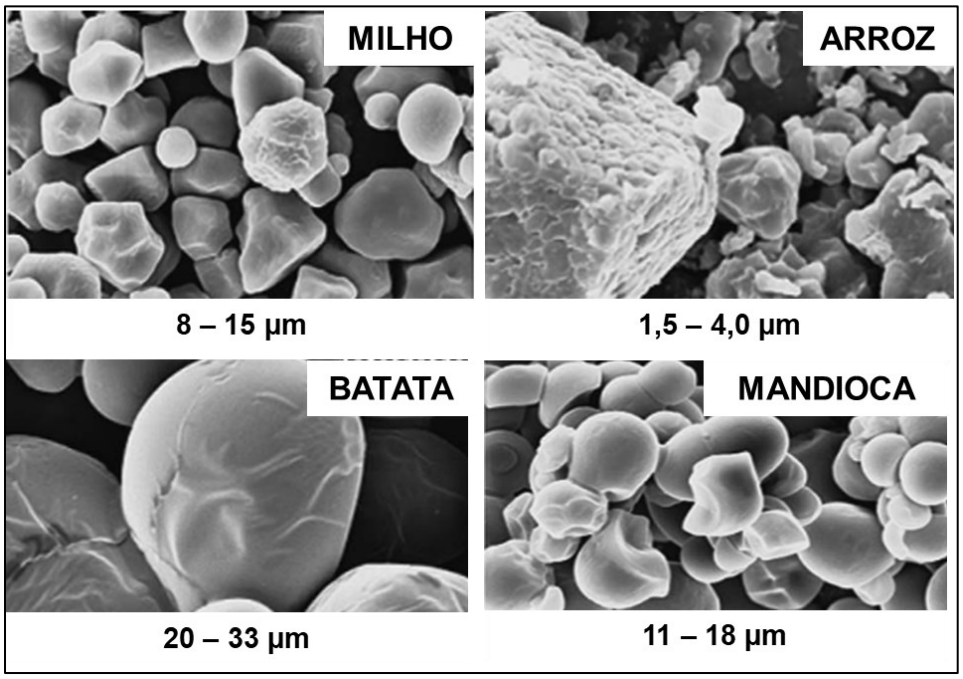
Tabela 7 – Composição química para amido de fontes vegetais distintas.

Fonte vegetal	Amilose (%)	Amilopectina (%)
Milho	25-28	72-75
Batata	18-27	74-82
Mandioca	14-20	75-86
Trigo	18-20	72-80
Arroz	15-30	70
Inhame	30	70
Aveia	16-33	67-84

Fonte: Adaptado de (HOSSEN BEG et al., 2015) , (CORRADINI et al., 2007), (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010) e (GUINESI et al., 2006).

Na pesquisa de Guinesi (2006) por exemplo, é possível observar a diferença entre as fontes de amido e suas proporções de amilose e amilopectina. No mesmo estudo o tamanho dos grânulos de amido é relacionado com sua fonte de extração. A batata apresenta os maiores grânulos entre as fontes estudadas, com diâmetro de 20 - 33 μm, o arroz apresenta grânulos de 1,5 - 4,0 μm, para o amido extraído de milho foram encontrados diâmetros de 8 – 15 μm e para a mandioca de 11 – 18 μm. A Figura 14 apresenta os grânulos dessa fontes por microscopia eletrônica de varredura (MEV), com essa técnica é possível verificar que além da variação de diâmetro, os grânulos também variam em seu formato, podendo ser ovais, esféricos, alongados, etc (HELENA et al., 2020;GUINESI et al., 2006).

Figura 14 - Microscopia eletrônica de varredura de diferentes fontes de amido.



Fonte: Adaptado de (GUINESI et al., 2006).

Como reportado no trabalho de Radfar et al. (2020), o tamanho dos grânulos de amido é um fator que afeta as propriedades mecânicas da blenda de PE/TPS. Isso ocorre devido à capacidade de dispersão mais uniforme que as partículas pequenas de amido tem em matriz de polietileno. O menor valor de resistência a tração foi observado em blendas produzidas com amido contendo maior diâmetro granular, enquanto os maiores valores de resistência foram obtidos para blenda produzida a partir de amido de menor grânulo. No estudo de Radfar et al. (2020) observa-se uma relação inversa entre o tamanho do amido granular e a resistência mecânica da mistura polimérica. Uma tendência semelhante foi relatada para o módulo de elasticidade e resistência ao escoamento dos filmes estudados contendo diferentes tamanhos de grânulos. Como resultado, pode-se dizer que com o uso de amido de grânulos menores é possível aumentar o teor de amido na blenda sem que haja diminuição na qualidade do material final (RADFAR et al., 2020).

Esse biopolímero em sua forma de grânulos cristalinos não possui propriedades de termoplástico, porém, ele pode ser modificado com a adição de plastificantes na presença de pressão e calor, como resultado os grânulos de amido perdem sua estrutura cristalina e dão espaço a uma fase continua na forma de um material viscoso fundido chamado termoplástico de amido (TPS) (HELENA, 2020). O TPS apresenta

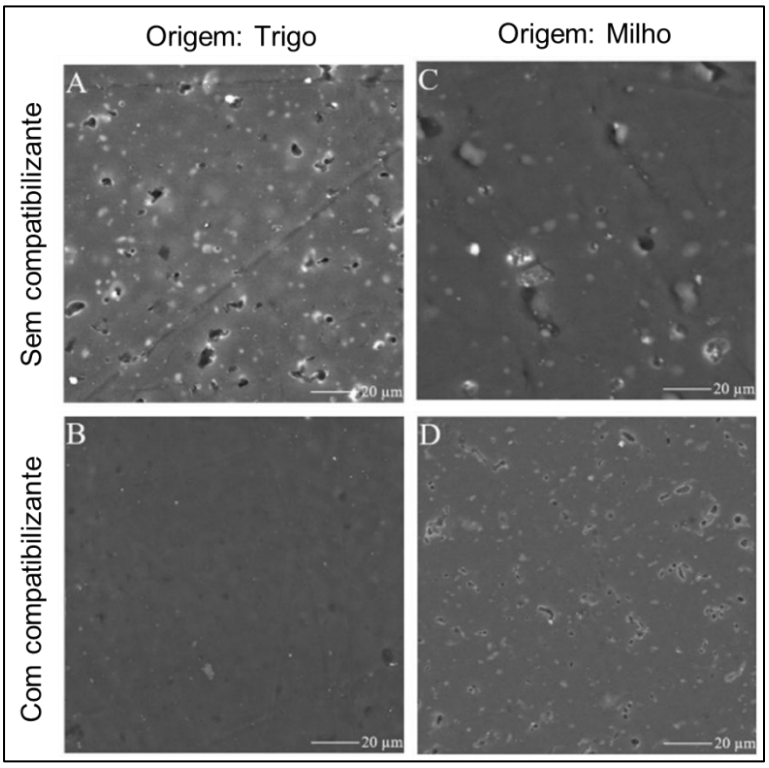
flexibilidade resultante da dissociação das ligações intramoleculares de hidrogênio entre as cadeias de amilose e amilopectina, esse efeito conseguido com o plastificante promove um maior espaçamento intermolecular gerando maior mobilidade entre as cadeias de polímeros (ALTAYAN; AL DAROUICH; KARABET, 2021 ;HELENA et al., 2020).

Para preparação do termoplástico de amido o plastificante mais largamente utilizado é o glicerol. As vantagens de sua utilização são baixo custo, não toxicidade, alto ponto de ebulição e alto número de grupos hidroxila (ALTAYAN; AL DAROUICH; KARABET, 2021). A presença de grupos hidroxila favorece a formação de ligações de hidrogênio entre o plastificante e as cadeias de biopolímero. Sua não toxicidade favorece a aplicação desse biopolímero no ramo alimentício, onde o plástico está em contato direto com o alimento (ALTAYAN; AL DAROUICH; KARABET, 2021). Além do glicerol, o processo de plastificação do amido leva água, que tem um papel fundamental, levando os grânulos para uma fase amorfa, neste estado os grânulos de amido perdem sua estrutura cristalina e o material passa a ter as características de um termoplástico (ALTAYAN; AL DAROUICH; KARABET, 2021).

A molécula de amido possui dois principais grupos funcionais: o grupo hidroxila OH e a ligação C-O-C (CHANDRA; RUSTGI, 1998). A ligação C-O-C é a parte da molécula suscetível a quebra da cadeia. Já o grupo OH é suscetível a reações de substituição e tem caráter nucleofílico, e é a partir da ligação de moléculas com esses grupos que as propriedades físicas do amido podem ser modificadas. Um exemplo é reportado no trabalho de Chandra (1998), em que a ligação cruzada com grupos hidroxila promove o aumento da viscosidade, resistência térmica e diminui a retenção de água do biopolímero.

Nas blendas estudadas, de polietileno com termoplástico de amido, o componente de maior proporção (chamado de matriz da blenda) forma uma fase contínua, e o componente em menor proporção forma uma fase dispersa ao longo dele. Como exemplo, o trabalho de Altayan et al. (2022) usa o polietileno como matriz na proporção de 85%, e 15% massa/massa na blenda de PE/TPS. Na Figura 15 é possível observar por meio da microscopia eletrônica de varredura a morfologia da blenda formada.

Figura 15 - Microscopia eletrônica de varredura para blendas com diferentes origens de amido.



Fonte: Adaptado de (ALTAYAN; AL DAROUICH, 2022).

Na Figura 15 é possível observar a morfologia da blenda por meio da técnica de MEV. As imagens A e C apresentam a blenda gerada sem compatibilizante, onde são formados aglomerado de amido dispersos de maneira desordenada na matriz de polietileno. Neste caso existe baixa adesão entre as fases. Isso acontece devido ao caráter hidrofóbico do polietileno (matriz apolar) e caráter hidrofílico do amido (fase polar)(ALTAYAN; AL DAROUICH, 2022). Essa baixa adesão entre fases resulta diretamente na piora das propriedades mecânicas da blenda, gerando um material plástico menos resistente, como reportado nas pesquisas de Altayan (2022), Hossen et al (2015), Sailaja (2001) e Panrong (2020). Em comparação as blendas com baixa interação entre fases, na Figura 15 nas imagens B e D são apresentadas as blendas geradas na presença de compatibilizante.

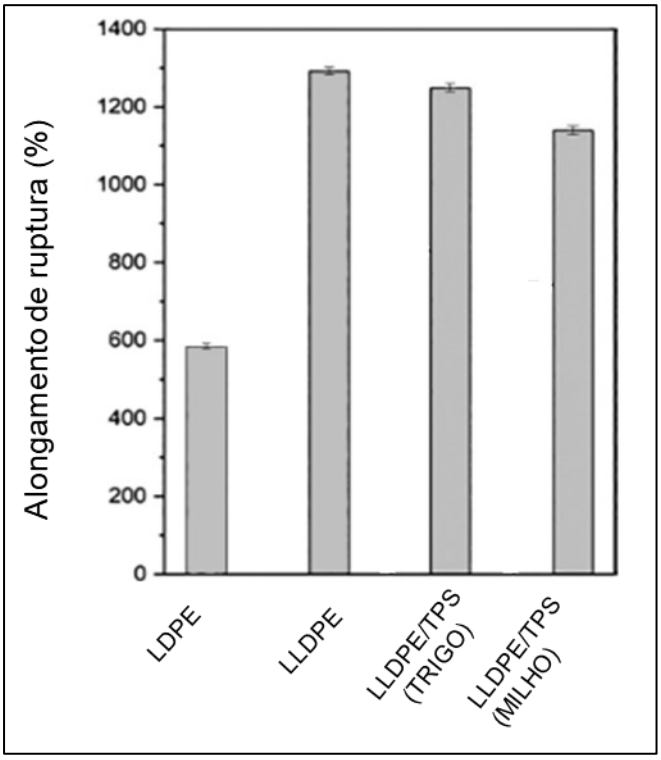
Mesmo após a compatibilização, é possível observar que existe diferença na distribuição das fases para amidos extraídos de origens diferentes como ilustrado na Figura 15. O amido proveniente do trigo tem uma proporção maior de amilose em

relação ao mesmo biopolímero quando extraído do milho (HOSSEN BEG et al., 2015). Amilose e amilopectina tem diferentes tendências para formar ligações de hidrogênio com o plastificante durante o processo de plastificação. A fração de amilose consegue formar ligações mais fortes que a fração de amilopectina. Dessa forma, pode-se dizer que as ligações de hidrogênio variam em número e força dependendo da quantidade de amilose presente no biopolímero e uma morfologia mais homogênea (sem a presença de grânulos de amido aglomerados) vista na Figura 15 pode ser explicada (ALTAYAN; AL DAROUICH, 2022; HOSSEN BEG et al., 2015).

Pesquisas como Altayan et al. (2022) ilustram os efeitos da composição do amido nas características mecânicas da blenda de PE/TPS, sendo elas alongamento de ruptura (%) e resistência a tração (Mpa). Ambas são propriedades altamente influenciadas pela tensão interfacial das fases da mistura de polímeros (HOSSEN BEG et al., 2015). A proporção de amilose do amido contribui com o aumento do alongamento de ruptura, por essa razão blendas com teor elevado de amilose apresentam resultados melhores para essa propriedade. Enquanto isso, a estrutura ramificada da amilopectina contribui para a maior rigidez do material, incrementando os valores de resistência a tração, que é uma medida da resistência de um material a forças de estiramento.

Além do maior número de ligações de hidrogênio que a amilose faz com o compatibilizante, a nível estrutural essa diferença de comportamento entre os biopolímeros de amido pode ser explicada pelas ramificações presentes nas cadeias de amilopectina. Essas ramificações em α-1,6 restringem a movimentação das cadeias de polímeros e com isso contribuem para diminuição dos valores de propriedades relacionadas a flexibilidade, como alongamento de ruptura. O mesmo não acontece com a amilose em razão de sua estrutura linear (ALTAYAN; AL DAROUICH, 2022). Na Figura 16 são comparados os resultados referentes a alongamento de ruptura (%) para blendas formadas com termoplástico de amido oriundo de diferentes espécies.

Figura 16 – Comparação de valores de alongamento de ruptura em blendas com amido de origens diferentes.



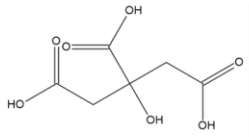
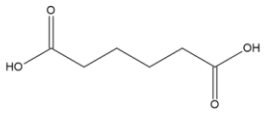
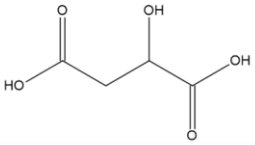
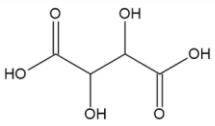
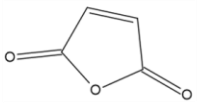
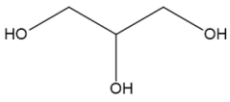
Fonte: Adaptado de (ALTAYAN; AL DAROUICH, 2022).

A Figura 16 traz resultados presentes na pesquisa de Altayan et al. (2022) para blendas formadas com polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) e termoplástico de amido (TPS), as indicações abaixo da composição da blenda (trigo e milho) fazem referência a origem do amido utilizado. Na etapa de caracterização o conteúdo de amilose foi determinado como 31% e 22% para trigo e milho, respectivamente. Pode-se verificar que à medida que o biopolímero é adicionado à matriz de polietileno, os valores de alongamento de ruptura decrescem. Contudo, com a comparação entre as blendas é possível observar valores mais altos de alongamento de ruptura para blenda formada com amido proveniente do trigo, que contem maior teor de amilose.

Em trabalhos como os de Altayan (2022) é possível identificar que a maior influência que o amido exerce na blenda é referente as propriedades mecânicas iniciais do termoplástico usado. Nesse sentido, pesquisas que trabalham na melhora das propriedades do TPS contribuem também como referência para a construção de blendas de termoplástico de amido e polietileno com propriedades mais robustas. Alguns exemplos dessas pesquisas estão nos trabalhos de Helena et al. (2020) e

Oliveira (2015), as alternativas para melhora das propriedades do TPS são listadas abaixo na Tabela 8.

Tabela 8 – Estratégias utilizadas para melhoria das propriedades do TPS.

Alternativa para melhora de propriedades	Molécula utilizada	Estrutura	Resultado da utilização
Reticulação com ácido carboxílico	Ácido Cítrico		Melhor resistência térmica Melhor resistência mecânica Melhor da resistência a água
	Ácido Adípico		
	Ácido Málico		
	Ácido Tártico		
Plastificação com Anidrido Maleico	Anidrido Maleico		Diminuição da viscosidade
Plastificação com Glicerol	Glicerol		Melhor resistência térmica Melhor resistência mecânica

Fonte: Autoral.

Os ácidos carboxílicos promovem a reticulação do amido por meio da reação com os grupos hidroxila presentes nesse polímero. Essas moléculas podem ser usadas durante o processo de polimerização do termoplástico e sua função é diminuir a viscosidade do amido e assim melhorar a tensão interfacial entre a fase de polietileno e amido na blenda. Pesquisas envolvendo esse material chegam a resultados de resistência mecânica do TPS 150% superiores quando comparadas aos matérias sem esses ácidos. A reticulação também aumenta a resistência a água do amido, pois as

ligações cruzadas formadas no processo formam uma estrutura mais densa que restringe as regiões acessíveis a água (HELENA et al., 2020; OLIVEIRA, 2015).

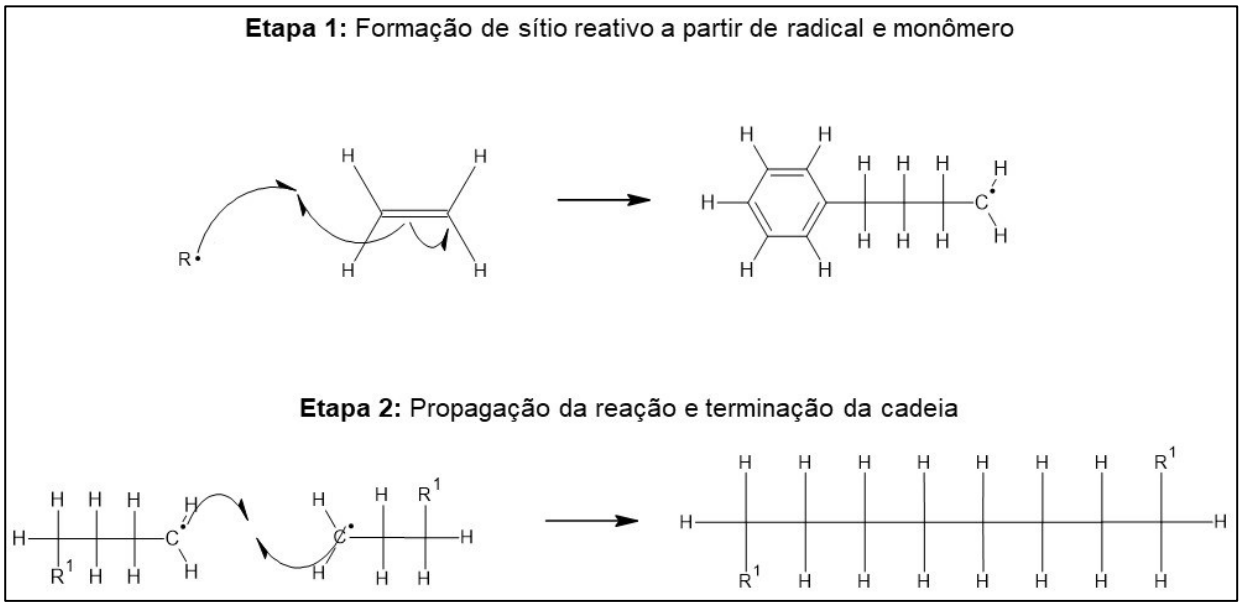
O anidrido maleico e glicerol funcionam como plastificantes, sua função é formar ligações de hidrogênio com os grupos hidroxila do amido e diminuir o número de interações entre as cadeias de amilose e amilopectina, dessa forma as propriedades de resistência da blenda são modificadas. Além disso, o glicerol também promove melhora da resistência térmica do termoplástico (OLIVEIRA, 2015).

4.3. POLIETILENO: INFLUÊNCIA NAS PROPRIEDADES DA BLENDA COM BIOPOLÍMERO

O Polietileno (PE) é um dos polímeros mais amplamente utilizados tanto para fabricação de produtos duráveis como descartáveis, alguns exemplos são utensílios domésticos, brinquedos, garrafas e principalmente embalagens de uso único (GOMES, 2015). A razão dessa gama de aplicações está em algumas características do polietileno, tais como baixo custo de produção, facilidade de manuseio, não toxicidade e resistência mecânica, podendo ser usado inclusive em contato com alimentos ou produtos farmacêuticos. Além disso, esse polímero é inerte, isso se dá pela sua natureza parafínica e estrutura cristalina (HUANG et al., 2003).

A fonte mais tradicional para obtenção desse material polimérico é a fóssil, sendo a maior parte do monômero etileno produzido por meio do craqueamento da nafta, proveniente do refino do petróleo, o PE também pode ser obtido através do gás natural (HAN; LI, 2020). Em países como Brasil e Índia - que são grandes produtores de cana de açúcar (HAN; LI, 2020), o etileno também é obtido pelo etanol, possibilitando a produção do polietileno de fonte renovável(GOMES, 2015; HAN; LI, 2020). Este termoplástico é produzido a partir da polimerização da molécula de etileno pela técnica da adição na presença de um iniciador da reação, pressão e alta temperatura (HAN; LI, 2020 ;GOMES, 2015). Seu mecanismo de reação é ilustrado na Figura 17.

Figura 17 – Reação de polimerização do polietileno.

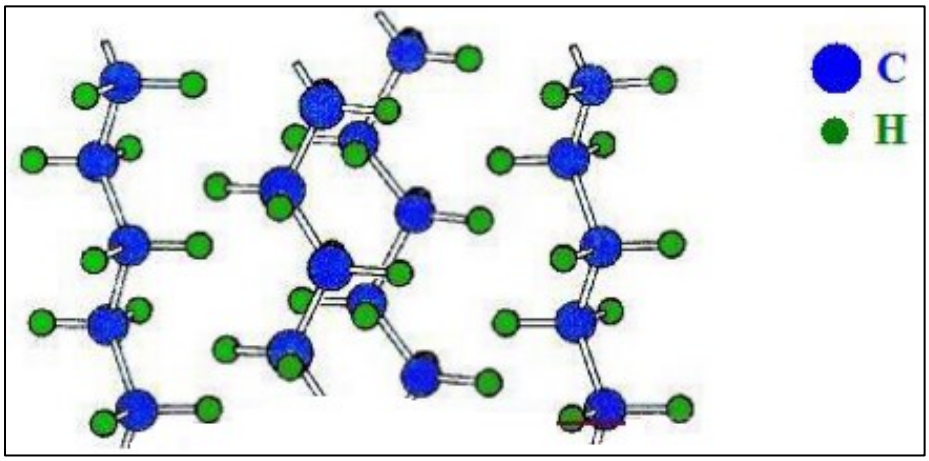


Fonte: Adaptado de (HUANG et al., 2003).

A reação apresentada na Figura 17 usa um radical livre como iniciador dessa reação, em geral moléculas de peróxidos orgânicos ou oxigênio são as mais utilizadas (HUANG et al., 2003). Na presença de calor essas moléculas iniciadoras são capazes de gerar radicais livres, assim, eles iniciam a formação da cadeia polimérica que posteriormente passará por sucessivas adições de monômero de etileno (BARBOSA et al., 2017).

A representação molecular do polietileno pode ser vista na Figura 18, sua estrutura planar obedece a conformação zig-zag constituída pela repetição do monômero $(CH_2)_n$ e finalizado com grupos CH_3 (GOMES, 2015). Essa estrutura principal confere ao polietileno possibilidade de formar polímeros com diferentes graus de ramificações, dependendo de fatores como temperatura e pressão utilizadas para polimerização (RESENDE, 2014). Essas ramificações interferem na densidade do polietileno e tem impacto direto nas propriedades mecânicas ligadas a resistência e flexibilidade do polímero (RESENDE, 2014).

Figura 18 – Estrutura molecular do polietileno.



Fonte : (GOMES, 2015).

Em razão das ramificações sua densidade varia e esse polímero é classificado na maior parte da literatura sobre o tema em três categorias (GOMES, 2015; MIRANDA, 2011; RESENDE, 2014):

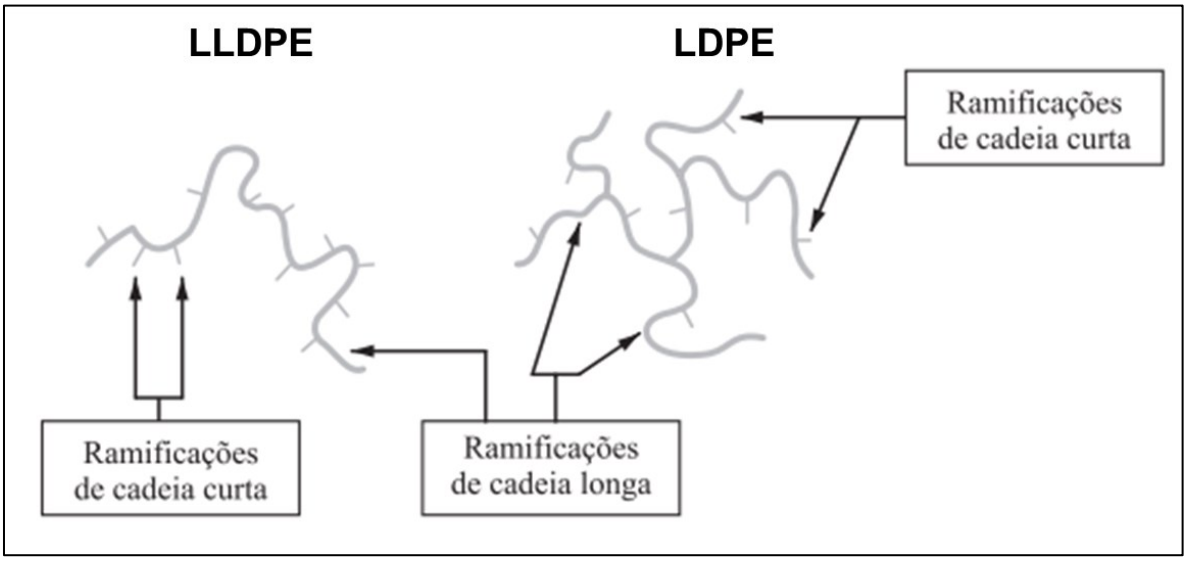
- Polietileno de alta densidade (HDPE – *High Density Polyethylene*);
- Polietileno de baixa densidade (LDPE - *Low Density Polyethylene*);
- Polietileno linear de baixa densidade (LLDPE – *Linear Low Density Polyethylene*).

No que diz respeito a produção de blendas, o tipo de polietileno escolhido afeta a aplicação do material final, pois essas densidades diferentes conferem aos polietilenos diferentes propriedades físicas, mecânicas, térmicas e ópticas (HUANG et al., 2003; BARBOSA et al., 2017).

Em relação ao polietileno de baixa densidade (LDPE), o processo de polimerização utiliza pressões entre 1000 e 3000 atm e temperaturas entre 100 e 300 °C. A grande quantidade de ramificações presentes nessa cadeia de polímero se dá pela natureza exotérmica da reação submetida a altos valores de pressão (HUANG et al., 2003). Essas ramificações podem ser tão longas quanto à cadeia principal do polímero e contêm algumas dezenas ou centenas de átomos de carbono. Esse tipo de ramificação contribui para o aumento da viscosidade do polímero e determina o grau de cristalização do polietileno (HUANG et al., 2003;BARBOSA et al., 2017). Além disso, no polímero de LDPE também são observadas ramificações curtas, são elas grupos n-butila, etila e n-hexila em menores proporções. Em relação ao polietileno linear de baixa densidade, a diferença principal é estrutura molecular de cadeias

lineares com ramificações curtas e distribuição de peso molecular estreita quando comparada com a do polietileno de baixa densidade mais ramificado (HUANG et al., 2003;BARBOSA et al., 2017). Uma representação desses dois polímeros é apresentada na Figura 19.

Figura 19 – Tipos de ramificação do polietileno de baixa densidade.



Fonte: (HUANG et al., 2003).

O alto teor de ramificações reduz a cristalinidade do polímero e tem impacto significativa nas características mecânicas do material, como resultado tem-se aumento no alongamento na ruptura e uma redução da resistência à tração (HUANG et al., 2003).

Em razão da estrutura apresentada, o polietileno de baixa densidade (linear ou ramificado) tem a propriedade de alta resistência ao impacto, alta flexibilidade e boa processabilidade (BARBOSA et al., 2017). Alguns exemplos de aplicação para esse material polimérico são filmes para alimentos destinados a embalagens de líquidos e sólidos, embalagens para produtos farmacêuticos e hospitalares, brinquedos, utilidades domésticas, revestimento de fios, cabos e tubos (HUANG et al., 2003;BARDAJÍ et al., 2020)

Em relação ao polietileno de alta densidade (HDPE), sua polimerização se dá em condições de baixa pressão na faixa de 10 a 15 atm e temperatura de 20 a 80 ºC. O HDPE é um polímero altamente cristalino pois apresenta um baixo número de ramificações. Essa linearidade do polímero resulta em maior alinhamento e empacotamento das cadeias, e dessa forma as forças intermoleculares (Van der

Waals) agem mais intensamente, e conferem ao HDPE maior cristalinidade quando comparado ao polímero de baixa densidade (HUANG et al., 2003).

Em decorrência de sua rigidez mais elevada as aplicações do HDPE são voltadas à fabricação de produtos como baldes, bacias, potes para alimentos, assentos sanitários, bandejas, tampas para garrafas, engradados, caixas d'água, entre outros. O HDPE e LDPE possuem aplicações em comum, porém em geral o polímero de maior densidade é mais duro e resistente enquanto o polietileno de baixa densidade é mais flexível e transparente (HUANG et al., 2003). As propriedades apresentadas para essas variações de polietileno são resumidas abaixo na Tabela 9.

Tabela 9 – Comparação das propriedades do polietileno em diferentes densidades.

	Propriedade	LDPE	LLDPE	HDPE
Físicas	Densidade (g/cm^3)	0,910 – 0,925	0,926 – 0,940	0,941 – 0,965
Mecânicas	Resistência a tração (10^2 Kgf/cm^2)	0,4 – 1,4	0,8 – 2,4	2,1 – 3,8
	Alongamento de ruptura (%)	90/800	50/600	20/100
	Módulo de flexão (10^4 Kgf/cm^2)	0,06 - 0,5	0,5 – 1,0	0,7 – 1,5
	Dureza Rockwell R	10	15	65
Térmicas	Condutividade térmica (10^{-4}cal/s cm^2 °C/cm)	8,0	8,0 – 10,0	11,0 – 12,4
	Expansão térmica linear (10^{-5} cm/°C)	20	15	14
	Temperatura de deflexão (°C)	32 - 42	42 - 50	45 - 55
Ópticas	Índice de refração	1,51	1,52	1,52
	Transmitância (%)	4 - 50	40 - 50	10 -50

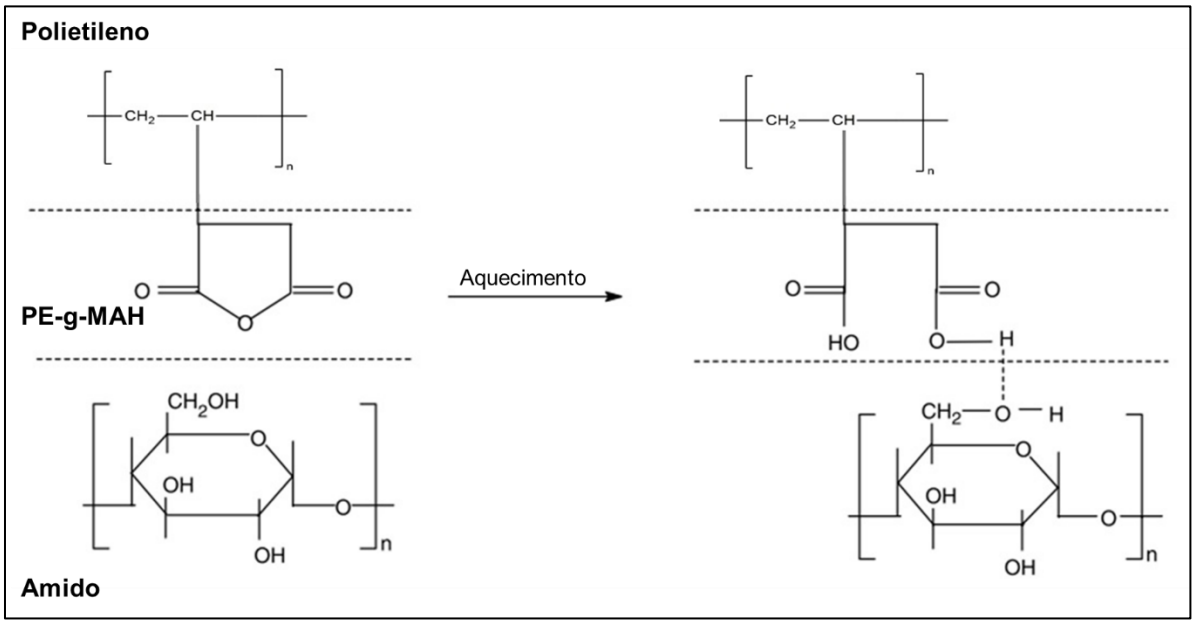
Fonte: Adaptado de (HUANG et al., 2003).

4.4. COMPATIBILIZANTES MAIS USADOS EM BLENDAS DE POLIETILENO COM TERMOPLÁSTICO DE AMIDO

O efeito da adição de amido em uma matriz de polietileno é estudado em diferentes trabalhos como exposto nos tópicos 4.2 (Amido: influência nas propriedades da blenda de biopolímero com polietileno) 4.3 (Polietileno: influência nas propriedades da blenda com biopolímero), foi observado que a diferença de polaridade entre esses dois componentes leva a blendas imiscíveis, resultando em piora nas propriedades do material polimérico (como exemplo, perda de resistência mecânica e resistência térmica). Como alternativa para tornar viável a aplicação dessas blendas diversos trabalhos fazem o uso de compatibilizantes. Exemplos de compatibilizantes são compostos que possuem grupos funcionais como carboxila, anidrido ou epóxi. Esses grupos são capazes de reagir com os grupos funcionais do polietileno e do amido e com isso melhorar a interação entre as fases (RADFAR et al., 2020).

Tendo em vista a coleta de dados realizada, o compatibilizante mais comum para esse tipo de blenda é o Polietileno grafitizado com anidrido maleico (Pe-g-MAH), representando 42% do total de trabalhos que produzem blendas com compatibilizante. Um exemplo do uso dessa molécula é visto na pesquisa de Altayan et al. (2022). Para blendas produzidas com o compatibilizante a fase de termoplástico de amido se distribui de forma mais homogênea na matriz de polietileno. A compatibilidade entre esses dois polímeros foi induzida por meio da adição de uma molécula que interage fisicamente com um dos polímeros e quimicamente com outro. Os grupos anidrido presentes no PE-g-MAH tem a capacidade de formar ligações de éster com os grupos hidroxila do amido. Além disso, ligações de hidrogênio são formadas entre os grupos hidroxila do amido e carboxila do compatibilizante. Em relação a matriz da blenda, a interação se dá pela parte da molécula grafitizada com polietileno e as cadeias de polietileno do polímero. Isso acontece através das interações de dipolo-induzido (ALTAYAN; AL DAROUICH, 2022;WANG; YU; YU, 2005;HOSSEN BEG et al., 2015). A Figura 20 abaixo mostra a reação de compatibilização para a blenda.

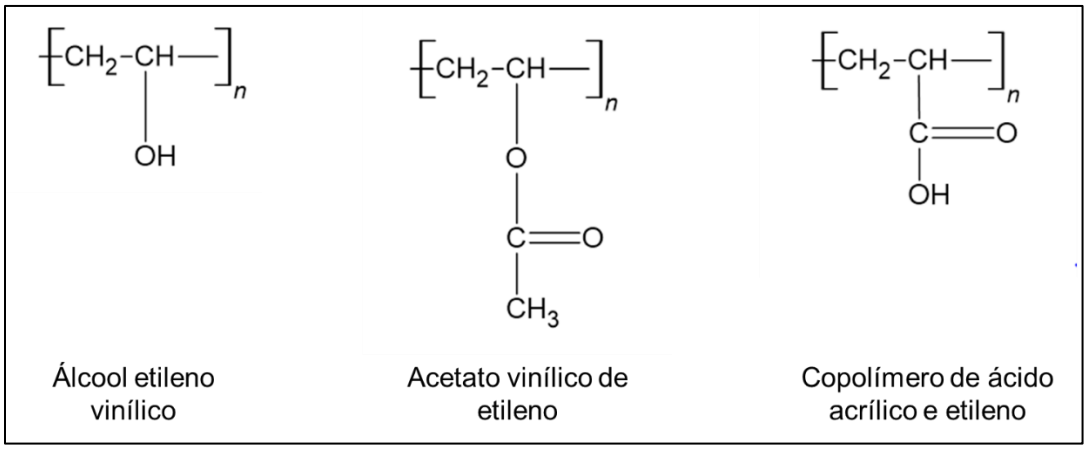
Figura 20 – Reação de compatibilização da blenda com PE-g-MAH.



Fonte: Adaptado de (WANG; YU; YU, 2005).

Alguns outros compatibilizantes presentes nos demais trabalhos analisados são álcool etileno vinílico, acetato vinílico de etileno e copolímero de ácido acrílico e etileno. O mecanismo de compatibilização para essas moléculas citadas segue o mesmo processo já exposto na Figura 20 para compatibilização com PE-g-MAH (RADFAR et al., 2020) e a estrutura dos compatibilizantes citados é apresentada na Figura 21 abaixo.

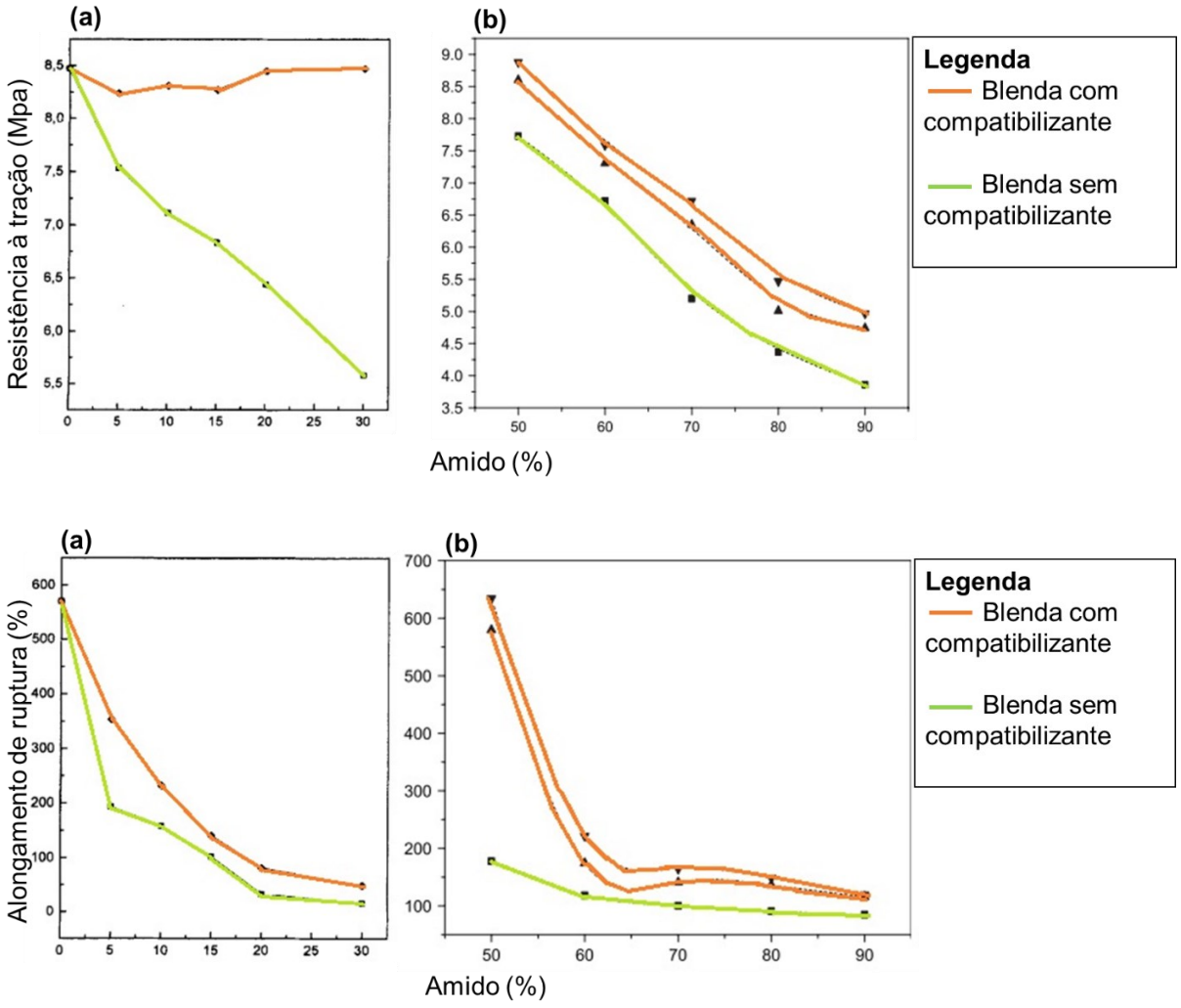
Figura 21 – Estrutura de compatibilizantes utilizados nas blendas de amido com polietileno.



Fonte: Autoral.

Em relação as propriedades mecânicas das blendas, a partir da melhor interação entre fases a resistência a tração tende a apresentar valores maiores quando comparado a blenda sem compatibilizante. Essa tendência pode ser observada nos trabalhos de Bikiaris et al. (1998) e Shujun (2005) como mostra a Figura 22. Com a adição de amido na matriz de polietileno espera-se obter um material polimérico com valores inferiores de resistência a tração devido a influência amido na interação entre as cadeias de polieteleno e suas propriedades iniciais inferiores ao polietileno puro. A mesma tendência em relação a propriedade de alongamento de ruptura é esperado pelo efeito do amido. A adição de compatibilizante não altera esse cenário, porém o grau de decaimento da resistência diminui pela melhora da interação entre as fases.

Figura 22 – Comparação de resistência a tração e alongamento de ruptura para blendas produzidas com compatibilizante PE-g-MAH.

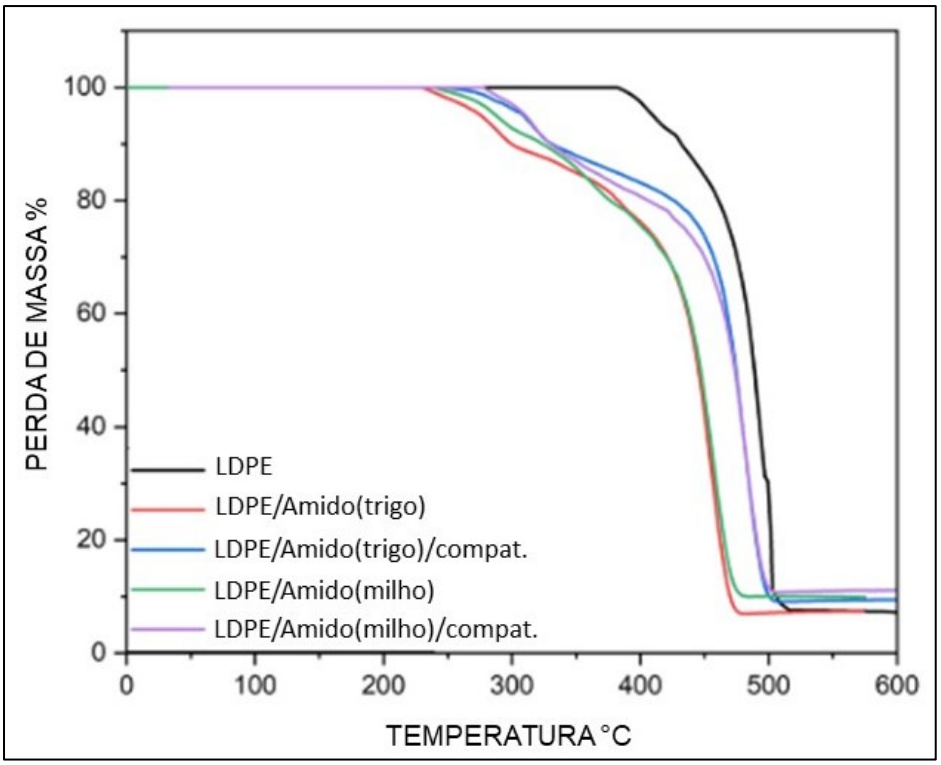


Fonte: Adaptado de (a) (BIKIARIS et al., 1998) e (b) (SHUJUN; JIUGAO; JINGLIN, 2005).

Na Figura 22 a curva verde representa a blenda produzida sem a presença de compatibilizante em (a) e (b). Em (b) as duas curvas vermelhas correspondem a blendas produzidas com compatibilizante em diferentes proporções. Além da resistência tração, os resultados obtidos referentes ao alongamento de ruptura também podem ser comparados para as duas pesquisas como mostrado na Figura 22.

Em relação as propriedades térmicas, é possível observar que apesar da presença do compatibilizante, a adição de amido na matriz de polietileno reduz a estabilidade térmica do material polimérico. Na Figura 23 a curva de degradação térmica da blenda presente na pesquisa de Altayan et al. (2022) é mostrada.

Figura 23 – Análise térmica para blenda com compatibilizante.



Fonte: Adaptado de (ALTAYAN; AL DAROUICH, 2022).

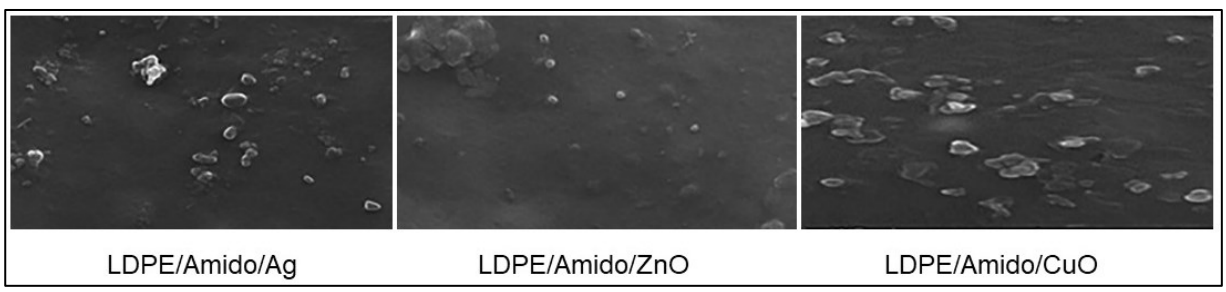
Na Figura 23 a curva LDPE corresponde a análise do polietileno puro, LDPE/Amido(trigo) e LDPE/Amido(milho) correspondem as blendas produzidas a partir de polietileno e termoplástico de amido sem a presença de compatibilizante tendo como fontes para o amido respectivamente, trigo e milho. As curvas

LDPE/Amido(trigo)/compat. e LDPE/Amido(milho)/compat. correpondem as blendas produzidas com compatibilizante e tendo como origem do amido respectivamente trigo e milho. A proporção de amido e polietileno foi mantida em todas as blendas analisadas na Figura 23. É possível observar, a partir do termograma apresentado por Altayan et al. (2022), que a adição de compatibilizante provoca um deslocamento das curvas de degradação da blenda, indicando a melhora na estabilidade térmica da blenda com o uso de compatibilizante.

É valido ressaltar que além do uso de moléculas que melhoram a interação entre as fases da blenda, é possível aprimorar as propriedades desse material polimérico por meio da adição de nanomateriais que agregam as propriedades da mistura polimérica. O uso de nanopartícula para esse fim pode ser observado em trabalhos como Ozdemir et al. (2021), Peres et al. (2020), Datta et al. (2020).

Na pesquisa de Ozdemir et al. (2021) são produzidos filmes com a adição de nanocompósitos em blendas de polietileno e termoplástico de amido. O uso de aditivos de metal e óxido de metal reduzem a densidade bacteriana e proporcionam uma certa quantidade de atividade antibacteriana. (OZDEMIR et al., 2021). Além disso, os resultados obtidos para a propriedade de resistência a tração mostram que o uso combinado de nanopartículas de ZnO junto a um compatibilizante obtém-se aumento significativo da resistência a tração. De acordo com a análise de microscopia eletrônica de varredura, as blendas contendo nanopartículas de ZnO e Ag obtém uma melhor distribuição do que o as blendas contendo CuO, como é mostrado na Figura 24.

Figura 24 - Microscopia eletrônica de varredura para blenda de amido com polietileno contendo nanopartículas.



Fonte: Adaptado de (OZDEMIR et al., 2021).

Além disso, em relação ao uso de CuO foi observado aumento nos valores de alongamento de ruptura em relação ao polietileno puro e blenda de LDPE/Amido não compatibilizado. Os resultados obtidos por Ozdemir et al. (2021) podem ser suportados pela morfologia da blenda mostrada na Figura 24, para as blendas formadas com nanopartículas de Ag e ZnO e é observado uma melhor distribuição de fases com menor grau de aglomerados na fase de polietileno, sendo esses aglomerados constituídos por amido e nanopartículas.

Porém, além da influência nas propriedades mecânicas e atividade antibacteriana nas blendas, o uso de nanopartículas diminui significativamente a biodegradabilidade desses materiais como observado na pesquisa de Ozdemir et al. (2021).

4.5. MATRIZ SWOT

4.5.1. FORÇAS

Tendo em vista as pesquisas avaliadas, as características mais atrativas das blendas de polietileno com termoplástico de amido são referentes a:

- Possibilidade de produção de materiais poliméricos parcialmente biodegradáveis: apesar do enfraquecimento das propriedades mecânicas e térmicas do polietileno, a mistura desses polímeros ainda resulta em materiais que podem ser aplicados em filmes poliméricos, embalagens alimentícias e usos na agricultura;
- Blenda com baixo custo de produção: a abundância das fontes de amido, bem como sua característica renovável contribui para o baixo custo desse material. Além disso, as pesquisas avaliadas indicaram o baixo custo para produção de polietileno. Facilidade de processo de polimerização também foram apontados como fatores relevantes no uso desses dois materiais, conferindo dessa forma à blenda de polietileno com amido baixo custo de produção.

4.5.2. FRAQUEZAS

As características das blendas de polietileno com termoplástico de amido que dificultam a utilização desse material em grande escala são referentes a:

- Enfraquecimento do polietileno com a adição de amido: Com a adição de biopolímero na matriz de polietileno ocorre o enfraquecimento da blenda, com a perda de alongamento e resistência a tração, além da diminuição da estabilidade térmica. Essa alteração resulta em um número menor de aplicações possíveis para o polímero formado quando comparado ao polietileno puro. Tendo em vista todas as aplicações apontadas do polietileno, é possível afirmar, a partir das pesquisas analisadas, que a substituição total de polietileno puro por blendas de PE/TPS não é possível apenas com a combinação com amido.
- Variação das propriedades obtidas em função da origem do amido: Como apontado em diversas pesquisas, a origem do amido utilizado exerce grande influência nas propriedades finais da blenda em razão da proporção de amilose e amilopectina. Neste cenário a fabricação de blendas com propriedades idênticas é dificultado e sua utilização em grande escala apresenta um desafio relacionado a padronização do amido.

4.5.3. OPORTUNIDADES

Além das pesquisas relacionadas diretamente a fabricação de blendas de polietileno e termoplástico de amido, algumas outras áreas de conhecimento podem fornecer informações relevantes e alavancar o desenvolvimento dessas blendas. Neste cenário, trabalhos que visam a melhora das propriedades do termoplástico de amido (TPS), pesquisas sobre compatibilizantes para blendas imiscíveis e nanomateriais servem como base para a criação de blendas com propriedades mais robustas e com mais possibilidades de aplicação.

4.5.4. AMEAÇAS

Apesar das informações mostradas no tópico 4.1 (características de blendas de polietileno com termoplástico de amido) e quantidade de pesquisas expressiva sobre o tema, muitos trabalhos sobre as blendas de PE/TPS limitam-se a análises mecânicas (alongamento de ruptura e resistência a tração) e térmicas, resultando em uma lacuna de conhecimento mais aprofundados a respeito de propriedades mecânicas, térmicas, ópticas e físicas.

5. CONCLUSÃO

Ao final da revisão bibliográfica foi possível avaliar a influência do termoplástico de amido em blendas envolvendo polietileno. Foi verificado que fatores como origem do amido, densidade do polietileno e uso de compatibilizante são os que exercem a maior influência nas propriedades finais das blendas. Em relação ao amido, o ponto chave para a modificação das propriedades está na proporção de amilose amilopectina. No que diz respeito ao polietileno o número de ramificações é o fator determinante para a aplicação das blendas. O compatibilizante atua na melhora da interação entre fases, sendo o PE-g-MAH a molécula mais utilizada para esse fim.

Foi possível também identificar pontos positivos e negativos referentes aos desenvolvimentos das blendas. As características que tornam este material polimérico atrativo são biodegradabilidade e baixo custo de produção. Em relação aos pontos negativos obtêm-se fatores como limitação de aplicações devido ao enfraquecimento das propriedades do polietileno e variação das propriedades obtidas para blenda em função da origem do amido.

Pontos favoráveis ao avanço das pesquisas sobre o tema se apresentam como pesquisas relacionadas a melhora das propriedades do termoplástico de amido e compatibilizantes. Contudo, uma lacuna de conhecimento sobre as propriedades das blendas de polietileno com termoplástico de amido existe no que diz respeito a propriedades mecânicas, térmicas, ópticas e físicas, desfavorecendo a aplicação desse material em larga escala.

REFERÊNCIAS

ABD EL-REHIM, H. A. et al. Synergistic effect of combining UV-sunlight-soil burial treatment on the biodegradation rate of LDPE/starch blends. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 163, n. 3, p. 547–556, 2004.

ABDELGHANY, A. M.; ORABY, A. H.; ASNAG, G. M. Structural, thermal and electrical studies of polyethylene oxide/starch blend containing green synthesized gold nanoparticles. **Journal of Molecular Structure**, v. 1180, p. 15–25, 2019.

ABIOYE, A. A.; OBUEKWE, C. C. Investigation of the biodegradation of low-density polyethylene-starch Bi-polymer blends. **Results in Engineering**, v. 5, n. November 2019, p. 100090, 2020.

ALMEIDA, L. J. DE. Propriedades mecânicas e térmicas de blenda de poliamida 6/ Rejeitos de Ionômero surlyn. **2019. Dissertação** (Mestrado em Engenharia mecânica) - Centro Universitario FEI, São Bernardo do Campo, 2019.

ALTAYAN, M. M.; AL DAROUICH, T. Toward reducing the food packaging waste impact: a study on the effect of Starch type and PE type in thermoplastic starch-polyethylene blends. **Chemical Papers**, v. 76, p. 2447–2457, 2022.

ALTAYAN, M. M.; AL DAROUICH, T.; KARABET, F. Thermoplastic starch from corn and wheat: a comparative study based on amylose content. **Polymer Bulletin**, v. 78, n. 6, p. 3131–3147, 2021.

ARVANITOYANNISA, I. et al. Carbohydrate Polymers Biodegradable films made from low-density polyethylene (LDPE), rice starch and potato starch for food packaging applications : Part 1. **Carbohydrate Polymers 36**, v. 36, p. 89–104, 1998.

BARBOSA, L. A. et al. Low density polyethylene-LDPE: Market, production, properties and applications. **Espacios**, v. 38, n. 17, p. 10, 2017.

BARDAJÍ, D. K. R. et al. A mini-review: current advances in polyethylene biodegradation. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 36, n. 2, p. 1–10, 2020.

BERBER YAMAK, H. Thermal, Mechanical and Antibacterial Properties of Ldpe/Starch Bio-Based Polymer Blends for Food Packing Applications. **Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry**, v. 3, n. 3, p. 637–58, 2016.

BIKIARIS, D. et al. LDPE / plasticized starch blends containing PE-g-MA copolymer as compatibilizer. **Pol.vmer Degradation and Smhrliry 59**, v. 3910, n. 97, p. 287–291, 1998.

BIKIARIS, D. et al. Mechanical Properties and Biodegradability of LDPE Blends with Fatty-Acid Esters of Amylose and Starch. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 71, n. 7, p. 1089–1100, 1999.

BOSCHMANN, M. N. A análise SWOT como ferramenta para o planejamento estratégico governamental na área da saúde. **2014, Artigo** (Especialização em Gestão de Organização Pública em Saúde), Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2014.

BRITO, G. F. et al. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6.2, n. 5, p. 127–139, 2011.

CARVALHO, B.; GABELLINI, G. Fatores Determinantes da Morfologia em Blendas de Termoplásticos de Engenharia com Cristais Líquidos Poliméricos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 5, n. 2, p. 31–37, 1995.

CEOLIN, J.; BONA, D. E. Preparação e caracterização de filmes biodegradáveis a partir de blendas de amido com polietileno. **2007, Dissertação** (Mestrado em

Engenharia de alimentos), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradation of maleated linear low-density polyethylene and starch blends. **Polymer Degradation and Stability**, v. 56, n. 2, p. 185–202, 1997.

CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradable polymers. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 23, n. 7, p. 1273–1335, 1998.

CHAOUI, S. et al. Effect of Starch Nanocrystals on the Properties of Low Density Polyethylene/Thermoplastic Starch Blends. **Engineering, Technology & Applied Science Research**, v. 10, n. 4, p. 5875–5881, 2020.

CORRADINI, E. et al. Amido Termoplástico. **v. 1, São Carlos, Embrapa Instrumentação Agropecuária**, 2007.

DATTA, D. et al. Parametric optimization and kinetic elucidation of degradation of starch blended LDPE films through central composite design approach towards application in packaging. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 130, p. 94–114, 2019.

DATTA, D.; HALDER, G. Blending of phthalated starch and surface functionalized rice husk extracted nanosilica with LDPE towards developing an efficient packaging substitute. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 2, p. 1533–1557, 2020.

DIAS, P. D. P. Blendas Biodegradáveis De Poli(Ácido Láctico) E Poli(Ɛ-Caprolactona) Tenacificadas Por Compatibilização Não-Reativa – Influência Do Teor De Compatibilizante. **2016, Dissertação** (Mestrado em Clências), Universidadede São

Paulo, São Carlos, 2016.

DIYANA, Z. N. et al. Physical properties of thermoplastic starch derived from natural resources and its blends: A review. **Polymers**, v. 13, n. 9, p. 5–20, 2021.

DO NASCIMENTO, E.; PINHEIRO, L. A. Estudo da degradação termo-oxidativa do polietileno de alta densidade para uso em elementos estruturais. **2007, Dissertação** (Mestrado em Engenharia de estruturas), Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

GOMES, V. O. R. Acompanhamento da bioatividade do solo puro e tratado durante o processo de biodegradação das blendas de polietileno/amido termoplástico/quitosana (PEBD/TPS/Q) e amido termoplástico/quitosana (TPS/Q). **2015, Dissertação** (Mestrado em Ciências), Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2015.

GROVER, A. et al. Polythene and Environment. **International Journal of Environmental Sciences**, v. 5, n. 6, p. 1091, 2015.

GUINESI, L. S. et al. Kinetics of thermal degradation applied to starches from different botanical origins by non-isothermal procedures. **Thermochimica Acta**, v. 447, n. 2, p. 190–196, 2006.

HAMMACHE, Y.; SERIER, A.; CHAOUI, S. The effect of thermoplastic starch on the properties of polypropylene/high density polyethylene blend reinforced by nano-clay. **Materials Research Express**, v. 7, n. 2, p. 0–12, 2020.

HAN, X.; LI, X. Processes and characterization of bioethanol and biopolyethylene. In: ZHANG, Y. (Ed.). . **Processing and Development of Polysaccharide-Based Biopolymers for Packaging Applications**. 1. ed. [s.l.] Elsevier Inc., 2020. p. 171–

183.

HELENA, C. Desenvolvimento e caracterização de blendas baseadas em amido termoplástico/modificado e poli(butileno succinato). **2020, Dissertação** (Mestrado em Química), Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2020.

HOSSEN BEG, M. D. et al. Effects of different starch types on the physico-mechanical and morphological properties of low density polyethylene composites. **Journal of Polymer Engineering**, v. 35, n. 8, p. 793–804, 2015.

HUANG, C. Y. et al. Effect of compatibiliser on the biodegradation and mechanical properties of high-content starch/low-density polyethylene blends. **Polymer Degradation and Stability**, v. 90, n. 1, p. 95–105, 2005.

HUANG, H. P. et al. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 1, p. 1–13, 2003.

JÚNIOR, A. V. Blendas de polietileno-amido duo-funcionais: ações antioxidante e antimicrobiana em produto cárneo. **2014,** Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Fderal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

KARIMI, M.; BIRIA, D. The promiscuous activity of alpha-amylase in biodegradation of low-density polyethylene in a polymer-starch blend. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 1–10, 2019.

KHAN, B. et al. Thermoplastic Starch: A Possible Biodegradable Food Packaging Material—A Review. **Journal of Food Process Engineering**, v. 40, n. 3, 2017.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Starch films: Production, properties and potential of utilization. **Semina:Ciencias Agrarias**, v. 31, n. 1, p. 137–

156, 2010.

MATZINOS, P. et al. Processing and characterization of LDPE/starch/PCL blends. **European Polymer Journal**, v. 38, n. 9, p. 1713–1720, 2002.

MIRANDA, V. A. R. DE. Blendas de polietileno e amido termoplástico modificado. **2011, Dissertação** (Mestrado em Ciência dos Materiais), Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2011.

MOHANAN, N. et al. Microbial and Enzymatic Degradation of Synthetic Plastics. **Frontiers in Microbiology**, v. 11, n. November, p. 580709, 2020.

NING, W. et al. The influence of citric acid on the properties of thermoplastic starch/linear low-density polyethylene blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 67, n. 3, p. 446–453, 2007.

OLIVEIRA, C. F. P. Obtenção e caracterização de amido termoplástico e de suas misturas com polipropileno. **2015, Tese (Doutorado em Engenharia) Universidade de São Paulo, São Paulo**, 2015.

OZDEMIR, E. et al. The effect of Ag, ZnO, and CuO nanoparticles on the properties of the compatibilized polyethylene/thermoplastic starch blend films. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 27, n. 3, p. 543–554, 2021.

PANRONG, T.; KARBOWIAK, T.; HARNKARNSUJARIT, N. Thermoplastic starch and green tea blends with LLDPE films for active packaging of meat and oil-based products. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 21, p. 100331, 2019a.

PANRONG, T.; KARBOWIAK, T.; HARNKARNSUJARIT, N. Thermoplastic starch and green tea blends with LLDPE films for active packaging of meat and oil-based products. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 21, n. May, p. 100331, 2019b.

PANRONG, T.; KARBOWIAK, T.; HARNKARNSUJARIT, N. Effects of acetylated and octenyl-succinated starch on properties and release of green tea compounded starch/LLDPE blend films. **Journal of Food Engineering**, v. 284, p. 110057, 2020.

PEDROSO, A. G.; ROSA, D. S. Mechanical , thermal and morphological characterization of recycled LDPE / corn starch blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 59, p. 1–9, 2005.

PERES, A. M.; ORÉFICE, R. L. Effect of incorporation of Halloysite nanotubes on the structure and properties of low-density polyethylene/thermoplastic starch blend. **Journal of Polymer Research**, v. 27, n. 8, 2020.

PERES, A. M.; PIRES, R. R.; ORÉFICE, R. L. Evaluation of the effect of reprocessing on the structure and properties of low density polyethylene/thermoplastic starch blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 136, p. 210–215, 2016.

POLMAN, E. M. N. et al. Comparison of the aerobic biodegradation of biopolymers and the corresponding bioplastics: A review. **Science of the Total Environment**, v. 753, p. 141953, 2021.

PSOMIADOU, E. et al. Biodegradable films made from low density polyethylene (LDPE), wheat starch and soluble starch for food packaging applications. Part 2. **Carbohydrate Polymers**, v. 33, n. 4, p. 227–242, 1997.

QUENTAL, A. C. et al. Blendas de PHB e seus copolímeros: Miscibilidade e compatibilidade. **Quimica Nova**, v. 33, n. 2, p. 438–446, 2010.

RADFAR, R. et al. Factors Affecting Mechanical Properties of Low-Density Polyethylene (Ldpe)/Starch Blends: a Review. **Carpathian Journal of Food Science and Technology**, v. 12, n. 4, p. 6–26, 2020.

RAJ, B.; SANKAR, U. K.; SIDDARAMAIAH. Low density polyethylene/starch blend films for food packaging applications. **Advances in Polymer Technology**, v. 23, n. 1, p. 32–45, 2004.

RAPA, M. et al. Biodegradable blend based on LDPE/Starch with agriculture applications. **Materiale Plastice**, v. 47, n. 3, p. 346–351, 2010.

RESENDE, J. M. Nanocompósitos com matriz de polietileno de alta densidade (PEAD) reforçados por nanofolhas de titanatos sintetizadas a partir das areias minerais ilmeníticas. **2014, Dissertação** (Engenharia de Materiais, processos Químicos e Metalurgicos), Pontífica Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2014.

RODRIGUEZ-GONZALEZ, F. J.; RAMSAY, B. A.; FAVIS, B. D. High performance LDPE/thermoplastic starch blends: A sustainable alternative to pure polyethylene. **Polymer**, v. 44, n. 5, p. 1517–1526, 2003.

SAHARI, J. et al. Thermo-mechanical behaviors of thermoplastic starch derived from sugar palm tree (Arenga pinnata). **Carbohydrate Polymers**, v. 92, n. 2, p. 1711–1716, 2013.

SAILAJA, R. R. N.; CHANDA, M. Use of maleic anhydride-grafted polyethylene as compatibilizer for HDPE-tapioca starch blends: Effects on mechanical properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 80, n. 6, p. 863–872, 2001.

SANYANG, M. L. et al. Effect of Plasticizer Type and Concentration on Dynamic Mechanical Properties of Sugar Palm Starch–Based Films. **International Journal of Polymer Analysis and Characterization**, v. 20, n. 7, p. 627–636, 2015.

SHUJUN, W.; JIUGAO, Y.; JINGLIN, Y. Preparation and characterization of compatible thermoplastic starch/polyethylene blends. **Polymer Degradation and Stability**, v. 87,

n. 3, p. 395–401, 2005.

SILVA, A. A. et al. A Utilização da Matriz Swot como Ferramenta Estratégica – um Estudo de Caso em uma Escola de Idioma de São Paulo. **VIII Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia**, p. 11, 2011.

SMAIL, D.; CHAOUI, S. Influence of organoclay filler and dicumyl peroxide (DCP) on the properties of the low-density polyethylene (LDPE)/thermoplastic starch (TPS) blend. **Polymers and Polymer Composites**, v. 29, n. 9, p. 1599–1611, 2021.

SRISUWAN, Y.; BAIMARK, Y. Improvement of water resistance of thermoplastic starch foams by dip-coating with biodegradable polylactide-b-polyethylene glycol-b-polylactide copolymer and its blend with poly(D-lactide). **Progress in Organic Coatings**, v. 151, n. November 2020, 2021.

ST-PIERRE, N. et al. Processing and characterization of thermoplastic starch/polyethylene blends. **Polymer**, v. 38, n. 3, p. 647–655, 1997.

TEKMAN, M. B. et al. Impacts of Plastic Pollution in the Oceans on Marine Species, Biodiversity and Ecosystems. **Summary of a Study for Wwf**, 2022.

THAKORE, I. M. et al. Studies on biodegradability , morphology and thermo-mechanical properties of LDPE / modi ® ed starch blends. v. 37, p. 151–160, 2001.

THIEBAUD, S. et al. Properties of Fatty-Acid Esters of Starch and Their Blends with LDPE. **Journal of applied polymer science**, v. 65, n. 4, p. 705–721, 1996.

TORABI ANGAJI, M.; HAGHEEGHATPADJOOH HAMID, R. Preparation of biodegradable low density polyethylene by starch - Urea composition for agricultural applications. **Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering**, v. 23, n. 1, p. 7–11, 2004.

VOLPE, V. et al. Use of sunflower seed fried oil as an ecofriendly plasticizer for starch and application of this thermoplastic starch as a filler for PLA. **Industrial Crops and Products**, v. 122, p. 545–552, 2018.

WANG, S.; YU, J.; YU, J. Compatible thermoplastic starch/polyethylene blends by one-step reactive extrusion. **Polymer International**, v. 54, n. 2, p. 279–285, 2005.

WEBB, H. K. et al. Plastic degradation and its environmental implications with special reference to poly(ethylene terephthalate). **Polymers**, v. 5, n. 1, p. 1–18, 2013.

YEH, J. T.; CHAI, W. L.; WU, C. S. Application of LDPE/biodegradable starch blend in blown films. **Journal of Polymer Engineering**, v. 27, n. 6–7, p. 483–506, 2007.

ZHANG, K. et al. Effect of hyperbranched poly(citric polyethylene glycol) with different polyethylene glycol chain length on starch sizing and compatibility with blended yarns. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 137, n. 31, p. 1–8, 2020.

ZHANG, Y.; GENG, X. Principle of biopolymer plasticization. In: ZHANG, Y. (Ed.). . **Processing and Development of Polysaccharide-Based Biopolymers for Packaging Applications**. 1. ed. Elsevier Inc., 2020. p. 1–19.