

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**Síntese de poli(ácido aspártico) e estudo de suas blendas com amido e
poli(álcool vinílico)**

Autora: Thaís Franco da Silveira

Orientador: Dr. Antonio José Félix de Carvalho

São Carlos

2016

Thaís Franco da Silveira

Síntese de poli(ácido aspártico) e estudo de suas blendas com amido e poli(álcool vínlico)

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia de Materiais e Manufatura, da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Engenheira de Materiais e Manufatura.

Orientador: Dr. Antonio José Félix de Carvalho

São Carlos

2016

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO,
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

S587s Silveira, Thais Franco da
Síntese de poli(ácido aspártico) e estudo de suas
blendas com amido e poli(álcool vinílico) / Thais
Franco da Silveira; orientador Antonio José Félix de
Carvalho. São Carlos, 2016.

Monografia (Graduação em Engenharia De Materiais e
Manufatura) -- Escola de Engenharia de São Carlos da
Universidade de São Paulo, 2016.

1. Blendas. 2. Polímeros biodegradáveis. 3.
Poli(ácido aspártico). 4. Amido termoplástico. 5.
Poli(álcool vinílico). I. Título.

FORMULÁRIO PARA RELATÓRIO DE DEFESA DE TCC

Relatório de defesa pública de Trabalho de Conclusão de Curso da Escola de Engenharia de São Carlos, da Universidade de São Paulo.

Nome: Thais Franco da Silveira		Nº USP: 7127946
Orientador: Antonio José Félix de Carvalho		Nº USP: 117532
Título do TCC: Síntese de poli(ácido aspártico) e estudo de suas blendas com amido e poli(álcool vinílico)		
Curso: Engenharia de Materiais e Manufatura		
Disciplina: SMM0325 - Trabalho de Conclusão		
Local da defesa:	Data de defesa: 17/11/2016	Hora da defesa: 14:00:00

Após declarada aberta a sessão, o(a) Sr(a) Presidente passou a palavra aos examinadores para as devidas arguições. Em seguida, a Comissão Julgadora proclamou o resultado:

Membros da Comissão Julgadora	Vínculo	Sigla Unidade	Nota
Antonio José Félix de Carvalho	EESC	SMM	9,5
Marcelo Aparecido Chinelatto	EESC	SMM	8,5
Eliane Trovatti	UNIARA	PPGB-MRQM	9,0

Média= 9,0		
Resultado final	<input checked="" type="checkbox"/> Aprovado	<input type="checkbox"/> Reprovado

Eu, Ana Fabrício, Auxiliar Acadêmico, lavrei o presente relatório que assino com os(as) senhores(as). São Carlos, 17/11/2016.

 Marcelo Aparecido Chinelatto	 Eliane Trovatti
 Antonio José Félix de Carvalho	 Auxiliar Acadêmico

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, irmão, avós paternos e maternos pelo amor, incentivo e apoio incondicional frente à concretização dos meus sonhos.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, irmão, familiares e amigos pelo amor, confiança, educação sólida e incentivo na busca por meus sonhos e objetivos durante todas as etapas da minha vida, os quais certamente foram minha base para alcançar todas as minhas conquistas.

Ao meu orientador, Antonio José Félix de Carvalho, pelo suporte, incentivo, correções e amizade ao longo dos meus anos de iniciação científica e graduação.

À doutora, Letícia Felipe Abdias Pinto, pela amizade e co-orientação ao longo dos meus anos de iniciação científica.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro através da bolsa de Iniciação Científica para a realização deste estudo.

Aos técnicos e funcionários do Departamento de Engenharia de Materiais, em especial aos técnicos, Ricardo Gomes e Wagner Correa pela atenção, disposição e ajuda nas etapas de realização experimental deste projeto.

RESUMO

DA SILVEIRA, T. F. **Síntese de poli(ácido aspártico) e estudo de suas blendas com amido e poli(álcool vinílico)**. 2016. 79 f. Monografia – Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

Neste trabalho foi realizada a síntese e caracterização do poli(ácido aspártico)(PASP) e o estudo de suas blendas com amido termoplástico, as quais tiveram adição de glicerol, bem como blendas com poli(álcool vinílico)(PVA), avaliando a influência de suas diferentes composições nas propriedades finais do material desenvolvido. Para a síntese do poli(ácido aspártico) utilizou-se a polimerização térmica seguida de hidrólise alcalina. Os filmes das blendas PASP/amido produzidas com glicerol apresentaram maior flexibilidade e não apresentaram indícios de exsudação do plastificante. As blendas com maior porcentagem de amido tiveram maior êxito, revelando influência limitada do PASP. Para as blendas de PASP/PVA os filmes mostraram-se transparentes e sem absorção de água. No ensaio de FTIR, para ambas os tipos de blendas, não verificou-se deslocamento de bandas, apenas sobreposição e soma dos espectros característicos dos materiais puros. Estudada a estabilidade térmica, o PASP degradou-se na temperatura de 303°C, sem constatação de influência na diferenciação de sua porcentagem nos resultados das temperaturas de degradação das blendas porém notada ação plastificante deste polímero ao provocar a redução das temperaturas de degradação das blendas. A variação da porcentagem dos componentes PASP e PVA não influenciou no comportamento térmico do material. Entretanto, nos ensaios mecânicos de tração, a blenda 3:1 PVA/PASP resultou em maior módulo de elasticidade e de tensão máxima. Analisada a morfologia das blendas em microscópio eletrônico de varredura, os dois tipos de blendas majoritariamente apresentaram boa interação entre os componentes, sem observação de descolamentos interfaciais, indicando possível miscibilidade. O resultado da análise dinâmico-mecânica mostrou existência de única temperatura de transição vítrea para cada blenda de PASP/PVA.

Palavras chave: Blendas, polímeros biodegradáveis, poli(ácido aspártico), amido termoplástico, poli(álcool vinílico).

ABSTRACT

DA SILVEIRA, T. F. **Synthesis of poly(aspartic acid) and study of its blends with starch and poly(vinyl alcohol)**. 2016. 79 f. Monograph – São Carlos School of Engineering – University of São Paulo, São Carlos, 2016.

In this paper, the synthesis and characterization of poly (aspartic acid) (PASP) and the study of their blends with thermoplastic starch, which had addition of glycerol, as well as blends with poly (vinyl alcohol)(PVA) plasticized with glycerol was performed, assessing the influence of the different compositions in the final properties of the developed material. For the synthesis of poly (aspartic acid) was used thermal polymerization followed by alkaline hydrolysis. The films of the blends PASP/starch produced with glycerol showed greater flexibility and no evidence of exudation of the plasticizer. The blends with higher percentage of starch had greater success, revealing limited influence of PASP. For blends of PASP/PVA, films were transparent and showed no water absorption. The FTIR test for both types of blends, there was no displacement of bands, only sum and overlapping the characteristic spectra of the pure materials. Studied the thermal stability, the PASP has deteriorated in 303°C, without finding influence in differentiating their percentage in the results of degradation temperatures but noted action plasticizer of this polymer to cause the reduction of the blends degradation temperatures. The variation in the percentage of PASP and PVA components did not influence the thermal behavior of the material. However, in the mechanical test, the blend 3: 1 PVA / PASP resulted in greater Young's modulus and maximum tensile strength. Analyzed the morphology of the blends in a scanning electron microscopy, the two types of polymer blends mostly showed good interaction between the components, without notice interfacial detachments, indicating possible miscibility. The results of dynamic mechanical analysis showed presence of only one glass transition temperature for each blend of PASP / PVA.

Keywords: Blends, biodegradable polymers, poly (aspartic acid), starch, poly (vinyl alcohol).

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Estrutura química do Poli(ácido aspártico)
- Figura 2 - Síntese de poli(ácido aspártico)
- Figura 3 - Estrutura química do (A) Amido, (B) Amilose, (C) Amilopectina
- Figura 4 - Curva tensão-deformação de amidos conformados por compressão
- Figura 5 - Síntese do poli(álcool vinílico)
- Figura 6 - Morfologias de blendas (a) miscível (b) imiscível e (c) parcialmente miscível
- Figura 7 - Catálise ácida – Mistura de ácido aspártico e ácido fosfórico
- Figura 8 - Reação para produção da poli(succinimida)
- Figura 9 - Hidrólise alcalina de poli(succinimida)
- Figura 10 - Produto da precipitação em metanol
- Figura 11 - Poli(ácido aspártico)
- Figura 12 - Espectro de RMN de ^1H da poli(succinimida), (DMSO-d_6 , 400 MHz)
- Figura 13 - Prótons do metileno e metino e seus respectivos deslocamentos químicos
- Figura 14 - Distribuição de massa molar do poli(succinimida)
- Figura 15 - Espectros de FTIR para amostras de ácido aspártico, poli(succinimida) e poli(ácido aspártico)
- Figura 16 - Filmes de poli(ácido aspártico) com amido normal
- Figura 17 - Filmes de poli(ácido aspártico) com amido ceroso
- Figura 18 - Flexibilidade de blenda com adição de glicerol
- Figura 19 - Espectros de FTIR para amostras das blendas de poli(ácido aspártico) e amido termoplástico a) com amido normal b) com amido ceroso
- Figura 20 - Curvas de TGA para (a) amido normal e (b) ceroso, com e sem adição de glicerol e (c) PASP.
- Figura 21 - Curvas de TGA para blendas com amido normal
- Figura 22 - Curvas de TGA para blendas com amido ceroso

- Figura 23 - Micrografia das superfícies de fraturas das blendas de amido normal (a) 25%PASP 75%A3001; (b)50%PASP 50%A3001 e (c)75%PASP 25%A3001
- Figura 24 - Micrografia das superfícies de fraturas das blendas de amido normal com glicerol (a) G 25%PASP 75%A3001; (b) G 50%PASP 50%A3001
- Figura 25 - Micrografia das superfícies de fraturas das blendas de amido ceroso (a) 25%PASP 75%A4001; (b)50%PASP 50%A4001 e (c)75%PASP 25%A4001
- Figura 26 - Filmes de poli(ácido aspártico) e poli(álcool vinílico)
- Figura 27 - (a) Espectro padrão dos componentes puros das blendas (b) Espectros das blendas de PASP e PVA
- Figura 28 - Curvas de TGA para PASP e PVA puros
- Figura 29 - Curvas de TGA para blendas PASP/PVA
- Figura 30 - Curvas tensão-deformação para diferentes composições das blendas (a) 75%PASP 25%PVA (b)50%PASP 50%PVA (c) 25%PASP 75%PVA
- Figura 31 - Micrografia das superfícies de fratura das blendas (a) 25%PVA/75%PASP (b)50%PVA/50%PASP e (c) 75%PVA/25%PASP
- Figura 32 - Curva Tan Delta em função da temperatura obtida por DMA para os materiais puros
- Figura 33 - Curva Tan Delta em função da temperatura obtida por DMA para as blendas binárias

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1 - Características de amidos para diferentes fontes vegetais
- Tabela 2 - Dimensões dos corpos de prova do ensaio de tração de blendas de PASP e PVA
- Tabela 3 - Atribuições das principais bandas de FTIR no ácido aspártico, poli(succinimida) e poli(ácido aspártico)
- Tabela 4 - Atribuições das principais bandas de FTIR para os amidos normal e ceroso
- Tabela 5 - Temperaturas Onset com respectiva variação de massa
- Tabela 6 - Atribuições das principais bandas de FTIR do poli(ácido aspártico)
- Tabela 7 - Atribuições das principais bandas de FTIR do poli(álcool vinílico)
- Tabela 8 - Temperaturas Onset para blendas PASP/PVA
- Tabela 9 - Tensões máximas de tração para blendas PASP/PVA
- Tabela 10 - Módulos de elasticidade para blendas PASP/PVA
- Tabela 11 - Módulos de elasticidade para blendas PASP/PVA

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A3001 -	Amido de milho normal com 28% de amilose e 72% de amilopectina
A4001 -	Amido de milho ceroso com 100% de amilopectina
ATR -	Reflexão Total Atenuada
CP -	Corpo de prova
DMA -	Análise Dinâmico-Mecânica
DSC -	Calorimetria Exploratória Diferencial
E -	Módulo Elástico
FTIR -	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
G -	Glicerol
GA -	Goma de Angico
IPN -	Reticulados poliméricos interpenetrantes
IUPAC -	União Internacional de Química Pura e Aplicada
MEV -	Microscopia Eletrônica de Varredura
PASP -	Poli(ácido aspártico)
PS -	Poliestireno
PSI -	Poli(succinimida)
PVA -	Poli(álcool vinílico)
RMN -	Ressonância Magnética Nuclear
SEC -	Cromatografia por Exclusão de Tamanho
Tg	Temperatura de transição vítrea
TGA -	Termogravimetria
TPS -	Amido termoplástico

LISTA DE SÍMBOLOS

α	Alfa
β	Beta
$^{\circ}\text{C}$	Graus celsius
g	Gramas
Hz	Hertz
\bar{M}_w	Massa molar ponderal média
μ	Micrometros
ml	Mililitros
mm	Milímetros
E'	Módulo de armazenamento
ppm	Partes por milhão
kN	Quilo-Newtons
$\tan \delta$	Tangente de perda

SUMÁRIO

1. CONTEXTUALIZAÇÃO	27
1.1 Introdução.....	27
2. REFERENCIAL TEÓRICO	29
2.1 Polímeros biodegradáveis	29
2.2 Poli(ácido aspártico) PASP.....	30
2.3 Amido: estrutura e composição	32
2.3.1 Amido termoplástico.....	34
2.4 Poli(álcool vinílico)(PVA).....	36
2.5 Blendas poliméricas	37
2.5.1 Tipos de blendas.....	38
2.5.2. Miscibilidade de blendas	38
2.6 Blendas de amido.....	40
2.7 Blendas de poli(álcool vinílico).....	41
3. METODOLOGIA	43
3.1 Materiais	43
3.2 Métodos	43
3.2.1 Síntese de poli(succinimida)	43
3.2.2 Síntese de poli(ácido aspártico).....	44
3.2.3 Caracterização da síntese	44
3.2.3.1 Ressonância Magnética Nuclear.....	44
3.2.3.2 Cromatografia por Exclusão de Tamanho	45
3.2.4 Preparação das blendas de poli(ácido aspártico)/amido e blenda de poli(ácido aspártico)/poli(álcool vinílico).....	45
3.2.4.1 Blendas poli(ácido aspártico)/amido	45
3.2.4.2 Preparação de blendas poli(ácido aspártico)/poli(álcool vinílico)	46
3.2.5 Caracterizações das blendas	46
3.2.5.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier	46
3.2.5.2 Termogravimetria	46
3.2.5.3 Ensaio mecânico de tração.....	47
3.2.5.4 Microscopia eletrônica de varredura.....	47
3.2.5.5 Análise dinâmico-mecânica	48
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
4.1 Síntese.....	49

4.1.1	Síntese de poli(succinimida)	49
4.1.2	Síntese de poli(ácido aspártico).....	49
4.2	Caracterização da síntese	51
4.2.1	Ressonância Magnética Nuclear	51
4.2.2	Cromatografia de Exclusão de Tamanho	51
4.2.3	Espectroscopia de infravermelho	52
4.3	Blendas de poli(ácido aspártico)/amido.....	54
4.3.1	Características físicas dos filmes.....	54
4.3.2	Espectroscopia de infravermelho	56
4.3.3	Termogravimetria.....	58
4.3.4	Microscopia eletrônica de varredura	61
4.3.5	Análise dinâmico-mecânica	65
4.4	Blendas de poli(ácido aspártico)/poli(álcool vinílico).....	65
4.4.1	Características físicas dos filmes	65
4.4.2	Espectroscopia de Infravermelho.....	66
4.4.3	Análise termogravimétrica.....	67
4.4.4	Ensaio mecânico de tração.....	69
4.4.5	Microscopia eletrônica de varredura.....	71
4.4.6	Análise dinâmico-mecânica	73
5	CONCLUSÕES	75
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77

1. CONTEXTUALIZAÇÃO

1.1 Introdução

Polímeros naturais têm despertado a preocupação das indústrias em virtude de sua crescente preocupação com o desenvolvimento sustentável e descarte de produtos. Há a possibilidade de se utilizar materiais baseados em compostos biodegradáveis em detrimento aos polímeros sintéticos, desvantajosos pelo descarte prejudicial ao meio ambiente e que os substituam a fim de reduzir-se a dependência de fontes de petróleo, as quais são não renováveis e estão cada vez mais escassas.

Neste contexto, um polímero interessante é o poli(ácido aspártico), o qual é proveniente do aminoácido ácido aspártico e exhibe também biodegradabilidade e alta higroscopicidade. Assim, é alternativa para composição de detergentes e dispersantes bem como na liberação controlada de medicamentos e crescimento de tecidos e epidermes artificiais. O estudo de sua associação a outros polímeros é escasso em literatura, sendo encontrado majoritariamente o estudo em seu estado puro e, revelando assim oportunidades para investigação de seu uso com outros polímeros. O amido tem sido considerado um polímero natural com alto potencial por exhibir características vantajosas como grande disponibilidade, variedade de fontes, baixo custo e biodegradabilidade. Além da área alimentícia, é amplamente utilizado na composição de gomas, colas, medicamentos e aditivos para papel. No entanto, sua versatilidade esbarra em características como sua hidrofobicidade e pobres propriedades mecânicas. O poli(álcool vinílico), por sua vez, é um polímero biodegradável amplamente utilizado na composição de embalagens e colas e exhibe elevada resistência química e à passagem de oxigênio.

Uma alternativa para se produzir materiais a base de biopolímeros, como o amido e poli(ácido aspártico), com minimização de características menos vantajosas como suas propriedades mecânicas é sua combinação na forma de blendas com polímeros biodegradáveis sintéticos como o PVA. Desta forma, possibilita-se o desenvolvimento de novos materiais poliméricos de propriedades únicas e superiores, sem necessidade de síntese prévia, com baixo custo de obtenção e de menor impacto ao meio ambiente.

O principal objetivo deste trabalho consiste na síntese e caracterização do poli(ácido aspártico) e do estudo de suas blendas com amido termoplástico (TPS) obtido a partir do amido normal e ceroso bem como com poli(álcool vinílico), avaliando a miscibilidade do sistema e a influência da composição das blendas em suas propriedades. Serão investigadas as

seguintes propriedades: transparência, estabilidade térmica, miscibilidade de seus componentes e propriedades mecânicas de tensão-deformação. Ainda será estudado o possível efeito plastificante do poli(ácido aspártico).

O poli(ácido aspártico) foi preparado a partir do poli(succinimida), o qual será caracterizado quanto sua massa molar por Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC) e estrutura por Ressonância Magnética Nuclear (HRMN). As blendas, por sua vez, caracterizadas por Termogravimetria (TGA), Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise dinâmico-mecânica (DMA) e ensaios mecânicos de tração.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Polímeros biodegradáveis

Polímeros biodegradáveis são polímeros cuja degradação é resultante primariamente da ação de microorganismos como fungos, bactérias e algas (NORMA ASTM, D6400-04), com possível consumo em semanas ou meses quando em condições favoráveis à sobrevivência destes microorganismos (MOHANTY et al, 2005). Como produto desta ação, estes polímeros degradam-se em água, biomassa ou dióxido de carbono (FRANCHETTI, MARCONATO, 2006).

Os polímeros biodegradáveis podem ser divididos em duas classes: naturais ou sintéticos (CHANDRA, RUSTGI, 1998). Estes polímeros naturais podem ser provenientes de fontes como cana de açúcar, celulose, batata, milho e fontes animais como proteínas, quitosana e quitina. Podem ainda ser sintetizados por bactérias através de moléculas de ácido butírico ou ácido valérico (MOHANTY et al, 2008; RAY, BOUSMINA, 2005). Em geral, para a síntese de polímeros biodegradáveis naturais ocorrem reações catalisadas por enzimas e reações de crescimento de cadeia através de monômeros ativados, os quais formam-se dentro das células como resultado de processos metabólicos complexos. Exemplos destes polímeros são amido, quitosana, celulose, classe de poli(hidroxicarboxilatos)(PHAs) e polipeptídeos (FRANCHETTI, MARCONATO, 2006). Neste caso, o amido é utilizado disperso em uma matriz de poli(etileno), polímero sintético e não biodegradável para facilitar a ação de microorganismos na sua degradação. O amido, por exemplo, pode funcionar como aditivo, tendo sua matriz degradada parcialmente (KHANNA, SRIVASTAVA, 2005). Já a adição de amido proveniente de batata em poli(álcool vinílico)(PVA) resultou em perda de massa do polímero e alteração de sua parcela amorfa (TUDORACHI et al, 2000). Os polímeros biodegradáveis sintéticos, por sua vez, são resultantes de fontes fósseis como petróleo e são conhecidos como policaprolactonas (PCL), poliésteres amidas, copoliésteres alifáticos (BRITO et al, 2011). Sua biodegradação é decorrente de suas cadeias carbônicas hidrolisáveis. Quando biodegradados por meio de enzimas, a cadeia polimérica ajusta-se aos sítios ativos destas enzimas. São comumente utilizados como cápsulas de liberação controlada de fármacos e embalagens especiais (FRANCHETTI, MARCONATO, 2006).

Logo, os polímeros biodegradáveis enquadram-se no conceito de sustentabilidade. Os que mais atraem as atenções são os polímeros de fontes naturais decorrentes do menor impacto ambiental por conta de sua origem, o resultante balanço positivo de dióxido de

carbono (CO₂) e a possibilidade de um ciclo fechado, o qual envolve a produção dos recursos naturais, a síntese do polímero, seu processamento dos produtos, seu uso e descarte e por fim a etapa de biodegradação (RAY, BOUSMINA, 2005).

2.2 Poli(ácido aspártico) PASP

O poli(ácido aspártico)(PASP) é outro polímero que vem sendo explorado por exibir características interessantes como biodegradabilidade e solubilidade em água (NAKATO et al, 1997; NAKATO, KUSUNO, KAKUCHI, 2000; ROWETON, 1997). É proveniente do aminoácido ácido aspártico, um dos componentes das proteínas dos seres vivos e sua estrutura é apresentada na Figura 1. Poli(aminoácidos) como este apresentam grupos livres de ácidos carboxílicos (ZHAO, 2005).

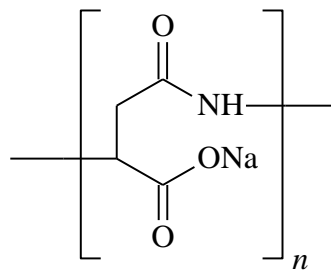


Figura 1 - Estrutura química do Poli(ácido aspártico) (Fonte: autora).

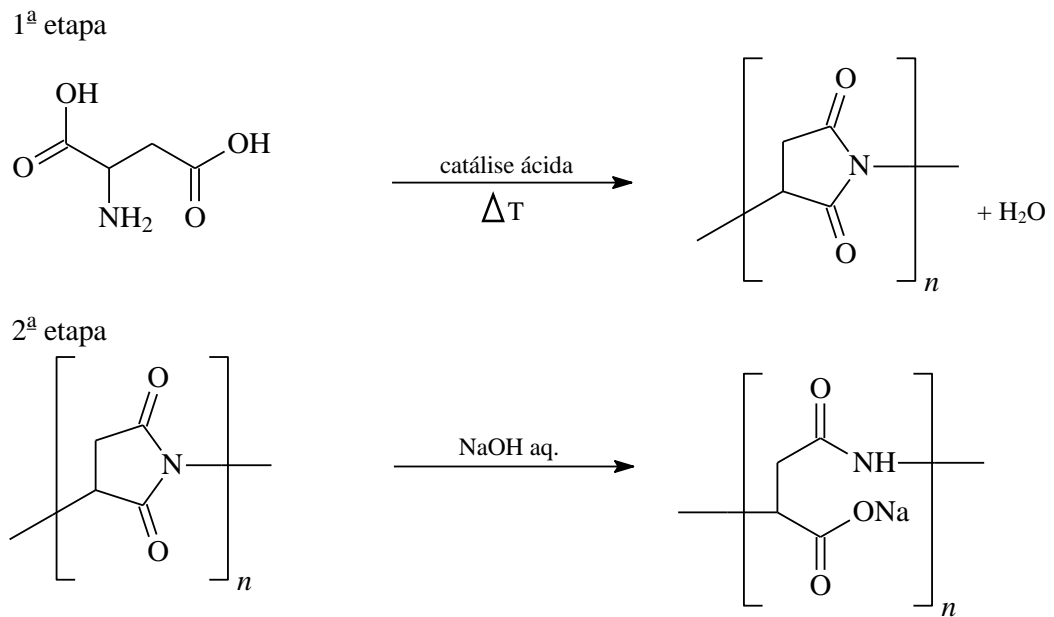
Devido a suas características apresentadas inicialmente, o poli(ácido aspártico) é alternativo na substituição de policarboxilatos e poliacrilatos (KUMAR, 2012), polímeros com biodegradabilidade reduzida e lenta, em aplicações como composição de detergentes, dispersantes e tratamento de água. Ele pode se biodegradar rápida e completamente, sendo absorvido pelo lodo, sem toxicidade e impactando em menor escala seu descarte no meio ambiente. Além destas aplicações, o poli(ácido aspártico) tem potencial para uso biomédico podendo ser empregado como componente em crescimento de tecidos e epidermes artificiais, sistemas de aplicação controlada de medicamentos e implantes ortopédicos ou ainda aplicação industrial no processamento de papéis e em aditivos de tintas (ROWETON, 1997).

O PASP pode ser obtido através de 3 métodos principais distintos (TOMIDA et al, 1997; ROWETON, 1997), o que facilita sua produção. Uma das maneiras de produzi-lo baseia-se na polimerização térmica de derivados de ácido maleico sob irradiação de microondas. Neste método, o anidrido maleico é hidrolisado a 100° C resultando em ácido maleico, o qual é convertido em derivado de amônio por adição de hidróxido de amônio. Com

a elevação de sua temperatura gradualmente, o anidro poli(ácido aspártico) é formado, fato que auxilia em alto rendimento da policondensação. A água da reação é removida através de destilação. Recorrendo a uma nova hidrólise à temperatura ambiente, o PASP linear é formado (KUMAR, 2012; ROWETON, 1997).

Um segundo método é a policondensação do N-carboxianidrido(NCA) ou éster ativado. N-carboxianidridos são monômeros de α -aminoácidos que são bloqueados em uma carboxila e ativados por polimerização em outra. Para sua preparação, segundo Hayashi e Iwatsuki(1990) envolve a reação entre o α -aminoácido e tetrahydrofurano e consequente purificação via recristalizações múltiplas. O poli(ácido aspártico) é assim preparado por este método utilizando a solução resultante de β -benzil-L-aspartato (β -BLA) NBA em dioxano e/ou clorido metileno e um amino iniciador (ROWETON, 1997).

Entretanto, a abordagem mais antiga e mais simples a ser realizada também neste presente trabalho é sua síntese através da polimerização térmica em massa do ácido aspártico por catálise ácida, com produto intermediário poli(succinimida)(PSI), que é tratado seguidamente por meio de hidrólise alcalina. Na primeira etapa o ácido aspártico juntamente com ácido fosfórico é aquecido em temperaturas próximas de 200°C, resultando na eliminação de água e formação de poli(succinimida). Este, por sua vez, reage com hidróxido de sódio em água de forma a provocar a clivagem parcial de seu anel, gerando o polímero de interesse. Esta síntese é indicada pela Figura 2. Este último método possui vantagens como: a presença do catalisador ácido diminui a temperatura de condensação, tempo de reação e também elevado rendimento, aproximando da completa conversão do reagente inicial no polímero de interesse. Portanto, estas características favorecem sua utilização em escala industrial (NAKATO, 1997; ROWETON, 1997; NAKATO, 2000; KUMAR, 2012).



Utilizando-se o ácido fosfórico na síntese, obtém-se 100% de biodegradabilidade, o que em sua ausência reduz-se a 70%. A biodegradabilidade deste polímero é afetada pelas estruturas de ramificação e grupos irregulares finais – quantidade de prótons da amida e razão dos grupos terminais de ácidos dicarboxílicos e grupos terminais de succinimida. Fatores como variações nas ligações amida e estereorregularidade não geram efeitos na biodegradabilidade (KUMAR, 2012).

2.3 Amido: estrutura e composição

O amido é um polímero natural e pertencente a classe dos polissacarídeos, sintetizado por vegetais como reserva energética, sendo encontrado em sementes, tubérculos e raízes (DA RÓZ, 2004). É formado pela união sucessiva de dois outros polissacarídeos – amilose e amilopectina, cujas estruturas químicas são dadas pela Figura 3 (DE MORAIS TEIXEIRA, 2007).

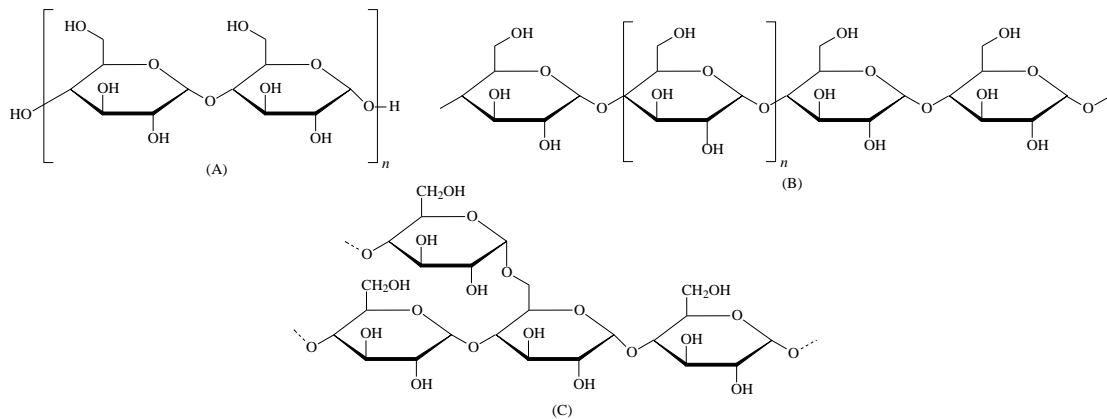


Figura 3 - Estrutura química do (A) Amido, (B) Amilose, (C) Amilopectina Fonte: Autora.

Estes dois polissacarídeos distinguem-se funcional e estruturalmente. Ambos são constituídos pela mesma molécula α -glicose. A amilose possui ligações α -1-4, sua cadeia é essencialmente linear, com poucas ramificações e disposta em forma helicoidal e corresponde a uma massa molar de 10^5 a 10^6 g/mol; a amilopectina, por sua vez, é formada por ligações α -1-4 e 4 a 5% de ligações α -1-6, com cadeias longas e ramificadas, possuindo ainda uma massa molar de aproximadamente 10^8 g/mol. O amido é parcialmente cristalino, de 20% a 45%, alternando lamelas com regiões amorfas e cristalinas. A cristalinidade é conferida pela amilopectina, através de duplas hélices. A amilose juntamente com pontos de ramificações da amilopectina representa as regiões amorfas do grânulo. A abundância das estruturas cristalinas no amido depende de fatores como massa molar, grau de ramificação, razão amilose/amilopectina e comprimento da cadeia de amilopectina (DE MORAIS TEIXEIRA, 2007).

Representando uma das mais abundantes fontes de carboidratos, o amido pode ser proveniente de vegetais como milho, batata, trigo, mandioca e arroz, diferindo em forma e tamanho dos grânulos, os quais podem variar em diâmetro de 2 a 100 micrômetros e nas porcentagens de amilose e amilopectina como representado na Tabela 1 (DE MORAIS TEIXEIRA, 2007).

Tabela 1 - Características de amidos para diferentes fontes vegetais

Fonte	Tipo de amido	Forma do grânulo	Diâmetro (μ)	Amilose (%)	Amilopectina (%)
Milho	Cereal	Redondo, poligonal	5-26	28	72
Trigo	Cereal	Redondo	2-10; 20-35	28	72
Arroz	Cereal	Poligonal, angular	3-8	30	70
Mandioca	Tubérculo	Redondo, oval	5-30	14-18	82-86
Batata	Tubérculo	Redondo, oval	15-100	18-20	80-82

Fonte: (Adaptado DE MORAIS TEIXEIRA,2007)

O amido é hidrofílico, porém insolúvel em água fria e sua temperatura de transição vítrea varia entre 60°C e 80°C. Possui ainda importantes propriedades de gelatinização e retrogradação. O primeiro fenômeno ocorre na presença de água com aquecimento, de forma a incorporar a estrutura do grânulo. Com o aumento da temperatura, a energia do sistema amido/água é suficiente para superar as ligações de hidrogênio do grânulo, assim ocorre a perda de cristalinidade, solvatando as regiões amorfas e inchando os grânulos. Com o rompimento dos grânulos, as moléculas de amilose e amilopectina tornam-se solúveis e difundem-se para fora do grânulo, fato que aumenta a viscosidade da solução. A temperatura de gelatinização é dependente da fonte do amido (DA RÓZ, 2004). Quando esta suspensão em repouso tem as moléculas gelatinizadas reassociadas ordenadamente e a água exsuda, caracteriza-se a retrogradação. Isto acontece pelo alinhamento das cadeias, de forma que estas se interagem por meio de ligações de hidrogênio originando partículas insolúveis (DA RÓZ, 2004).

2.3.1 Amido termoplástico

O amido, apesar da vasta gama de aplicações, não é utilizado diretamente, pois é pobre em estabilidade dimensional, propriedades mecânicas e processabilidade. Assim, para ser empregado como material principal ou na composição de blendas, expandindo seu uso não alimentício, o amido necessita compor um termoplástico (TPS). Quando sujeito a extrusão e a outros tipos de processamentos, o amido sofre a desestruturação dos grânulos com formação de uma fase contínua através da associação de energia térmica com o aumento da temperatura,

ação de forças de cisalhamento e presença de um plastificante (DE MORAIS TEIXEIRA, 2007). Esta combinação de fatores gera o inchamento do amido e assim o amido termoplástico adquire homogeneidade e sua cristalinidade é parcialmente perdida (DA RÓZ, 2004).

As propriedades mecânicas do TPS são controladas pelo comportamento microestrutural das regiões de amilopectina e amilose. Logo, elementos como razão amilose/amilopectina, diferenças na morfologia e estrutura do amido, tipos de fonte de amido, conteúdo de plastificante, temperatura e pressão podem interferir neste aspecto (HULLEMAN, JANSSEN, FEIL 1998). O amido termoplástico possui comportamento viscoelástico. Sua curva tensão-deformação é dada pela Figura 4, resultante de um ensaio de tração para fontes de amido diversificadas (HULLEMAN, JANSSEN, FEIL 1998).

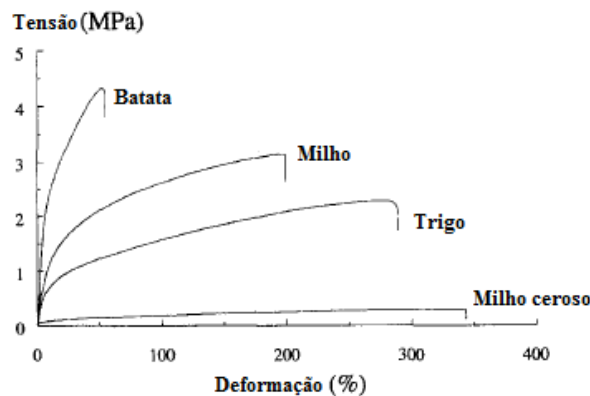


Figura 4 - Curva tensão-deformação de amidos conformados por compressão (Fonte: Modificada de (HULLEMAN, JANSSEN, FEIL, 1998).

O estudo do comportamento térmico do amido termoplástico é muito relevante, pois em situações de conformação a quente faz-se necessário o controle rígido a fim de evitar-se a degradação e alterações de suas propriedades e desempenho por conta de mudanças no aquecimento do amido. A termogravimetria revela a degradação decomposta em fases. Inicialmente a 100°C ocorre a saída de água do amido; a temperaturas mais elevadas moléculas são despolimerizadas e são formados produtos voláteis com baixa massa molecular, como o CO₂ e por fim um resíduo carbonizado é gerado (DA RÓZ, 2004). Portanto, mudanças irreversíveis estão sujeitas a ocorrerem.

Ainda que atualmente já existam produtos à base de TPS, algumas desvantagens devem ser consideradas: pequena compatibilidade com a maioria dos polímeros sintéticos, viscosidade superior a dos polímeros tradicionais, grande afinidade e sensibilidade à água,

fragilidade na ausência de plastificantes e caso seja armazenado a temperaturas superiores a sua T_g pode ocorrer o fenômeno da cristalização sujeitando a modificações de suas propriedades (DE CARVALHO, CURVELLO, AGNELLI, 2001). Para a minimização destas características, muitos esforços estão voltados para a combinação do TPS com outros polímeros, em blendas, por exemplo.

Assim como mencionado, a existência do plastificante no TPS é de extrema importância. Ele pode conferir maior flexibilidade e melhorar a processabilidade do material diminuindo a energia necessária para a movimentação das cadeias. O glicerol destaca-se para esta aplicação pelo fato que, apesar do elevado custo, revela-se muito vantajoso por sua biodegradabilidade por ser obtido como subproduto na produção do biodiesel. Sua indicação de uso em literatura baseia-se em cerca de 25 a 35% em massa (DA RÓZ et al, 2006).

2.4 Poli(álcool vinílico)(PVA)

O poli(álcool vinílico) (C_2H_4O)_n é uma resina sintética, com estrutura semicristalina relativamente simples com grupos hidroxilas pendentes e com alta afinidade com a água, dissolvendo-se facilmente nesta última (ZAINA, 2010). Foi sintetizado primeiramente por Herrman e Haehnel em 1924 (GUERRINI et al, 2006; ARANHA, 2001). Devido à instabilidade do monômero, não é possível realizar-se diretamente a polimerização do álcool vinílico, o qual se tautomeriza para a forma de acetaldeído. Assim, para sua obtenção utiliza-se a polimerização radicalar de acetato de vinila para poli(acetato de vinila), o qual é seguido com a hidrólise dos grupos acetatos para produção da cadeia polimérica hidroxilada (LEWIS, 2008; HASSAN, 2008), dada pela Figura 5.

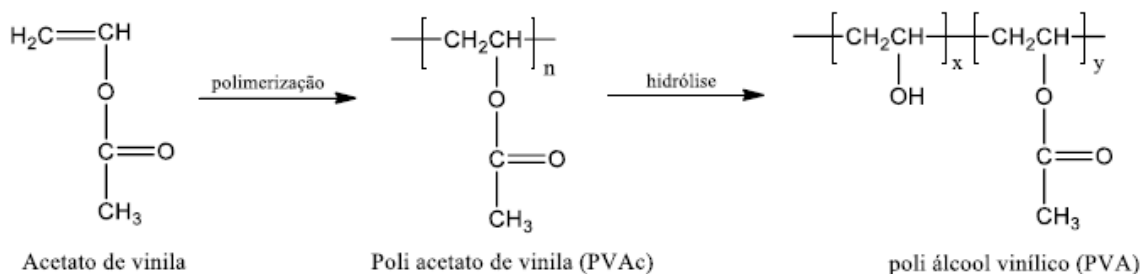


Figura 5 - Síntese do poli(álcool vinílico) (Fonte: LEWIS, 2008; HASSAN, 2008)

As propriedades básicas (químicas, solubilidade e cristalinidade) do poli(álcool vinílico) estão intimamente ligadas ao seu grau de polimerização e grau de hidrólise. O PVA pode então ser produzido com níveis de hidrólise de 70% a 100%. O aumento no grau de hidrólise implica na diminuição da solubilidade em água, fato associado à estabilização energética por conta das ligações de hidrogênio dentro e fora das cadeias e também um aumento na adesão sobre superfícies hidrofílicas, da resistência à tração e da viscosidade (MANSUR, 2005).

Este polímero possui boa resistência a solventes, óleos e graxas, resistência a passagem de oxigênio, excelente adesividade, biodegradabilidade e biocompatibilidade. Por conta de suas ótimas propriedades, o PVA tem ampla aplicação: é utilizado no processamento de fibra e papel, como estabilizante de emulsão, como matéria prima para filmes, fabricação de lentes de contato, colas e adesivos, componentes artificiais do organismo e sistemas de liberação controlada de fármacos, este último devido a sua propriedade de biodegradabilidade e não toxicidade (MARTEN, 1985; ARANHA, 2001).

2.5 Blendas poliméricas

Nos últimos tempos, a busca por novos materiais com propriedades específicas para cada aplicação e comercialmente viáveis tem despertado o interesse de pesquisadores. Blendas poliméricas mostram-se como uma atraente alternativa, de forma que as propriedades físicas e químicas podem ser alteradas e possibilita-se a obtenção de materiais poliméricos para ampla gama de aplicações. Segundo a IUPAC, uma blenda polimérica é “uma mistura macroscopicamente homogênea de duas ou mais espécies diferentes de polímeros”, sem que haja um elevado grau de ligações químicas primárias entre eles. Assim, cada componente da blenda deve contribuir com ao menos 2% da massa total para se considere o sistema como uma blenda polimérica (HAGE, 2001).

O processo do desenvolvimento de uma blenda polimérica envolve a obtenção de homogeneidade e compatibilidade na incorporação entre polímeros em equipamentos básicos de mistura como extrusoras, “*dry blender*” ou moinhos de rolos. Este fato permite que industrialmente esse processo seja viabilizado, de forma que qualquer empresa com infraestrutura de equipamentos básicos de mistura pode desenvolver blendas poliméricas, similarmente a incorporação de aditivos (HAGE, 2001).

2.5.1 Tipos de blendas

A classificação das blendas está ligada aos métodos de sua obtenção, podendo estes serem por solução, por mistura mecânica ou por reticulados poliméricos interpenetrantes.

- *Blendas por solução*

São comumente utilizadas em laboratórios. Neste método utiliza-se um solvente para a preparação das soluções de blendas poliméricas. Em uma primeira etapa, preparam-se soluções individuais dos polímeros através de um solvente comum, o qual deve promover rápida e eficiente dissolução dos componentes. Segue-se então com a mistura das duas soluções na proporção desejada e esta é agitada até atingir a homogeneidade da solução. Nesta etapa, pode-se utilizar temperatura para a maximização do grau de solubilidade dos componentes ou da mistura. A última etapa caracteriza-se pela evaporação do solvente, resultando na formação de um filme da blenda (HAGE, 2001).

- *Blenda mecânica*

Os polímeros nesta blenda são misturados no estado amolecido ou fundido. Com esta condição, os componentes precisam ser misturados com o auxílio do processo de extrusão ou de injeção. O grande desafio nesta preparação é definir as melhores condições de processamento, incluindo a avaliação de importantes parâmetros como temperatura e viscosidade (HAGE, 2001).

- *Reticulados poliméricos interpenetrantes (IPN)*

Neste caso, dois polímeros são reticulados um no outro, de maneira que os reticulados se interpenetrem, não havendo reação química entre eles. O IPN é visto como uma classe especial de blendas, uma vez que um dos polímeros pelo menos forma ligações cruzadas. A interpenetração completa das moléculas no reticulado pode ser impedida pelo fenômeno de separação de fases que ocorre anteriormente ao início do processo de reticulação. A interpenetração molecular ocorre apenas nas interfaces (HAGE, 2001).

2.5.2. Miscibilidade de blendas

Uma propriedade em uma blenda é sua miscibilidade. O melhor sinônimo para miscibilidade pode ser dado como solubilidade. Uma blenda é dada como miscível quando os

segmentos moleculares dos componentes poliméricos misturam-se tão intimamente de forma que não há nenhuma separação de fases. Logo, a blenda miscível é associada como uma solução de um polímero no outro, na qual o polímero em menor concentração é o soluto e em maior concentração o solvente (HAGE, 2001). O exemplo desta morfologia é dado pela Figura 6, na qual as linhas cheias representam um polímero A e as tracejadas, por sua vez, um polímero B.

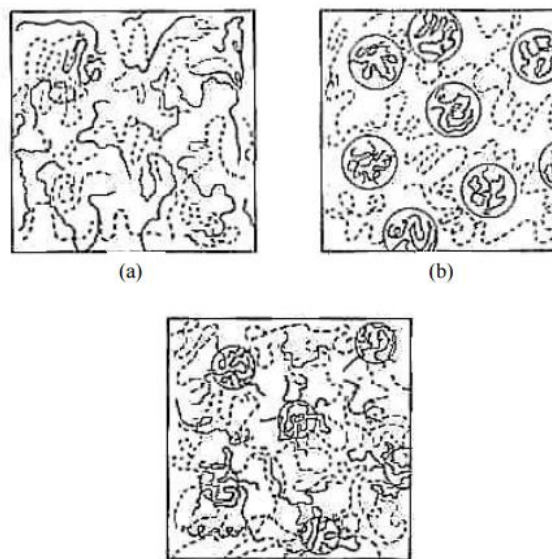


Figura 6 - Morfologias de blendas (a) miscível (b) imiscível e (c) parcialmente miscível (Fonte: HAGE, 2001).

Poucos polímeros formam blendas verdadeiramente miscíveis, uma vez que a maioria delas são imiscíveis, apresentando fases separadas morfologicamente com transições vítreas distintas associadas a cada uma das fases.

Pode-se investigar a miscibilidade de uma blenda através de métodos de análise térmica como DSC e DMA, as quais analisam as T_g dos polímeros e observação da sua morfologia a partir de microscopia eletrônica, esta que possibilitará a visualização das fases existentes a partir de grande aproximação. Na análise térmica as blendas completamente miscíveis apresentarão apenas uma T_g intermediária à dos componentes puros, a qual pode ser calculada a partir de composições dos polímeros na mistura e das T_g s dos componentes puros pela Regra das Misturas. Blendas imiscíveis se caracterizam por apresentarem T_g s referente aos polímeros que as compõem, uma vez que as interações entre as cadeias são muito fracas e são formados domínios separados dos componentes. Existem ainda, blendas nas quais há uma

pequena quantidade de cadeias de cada componente interagindo, proporcionando alteração na temperatura e na velocidade em que as cadeias adquirem mobilidade, refletindo em um leve deslocamento das T_g s dos componentes puros (LUCAS, SOARES e MONTEIRO, 2001).

2.6 Blendas de amido

Materiais a base de amido são importantes alternativas na substituição de materiais sintéticos devido ao amido ser um polímero natural e biodegradável. Entretanto, se comparado aos demais polímeros, o amido apresenta alta afinidade com água e pobres propriedades mecânicas. A fim de combinar sua biodegradabilidade e melhores propriedades mecânicas tem-se o desenvolvimento de blendas utilizando o amido.

Schlemmer e seus colaboradores (2010) estudaram blendas de poliestireno (PS) e amido termoplástico (TPS), as quais foram preparadas por *casting* e utilizando dois tipos de plastificantes – glicerol e óleo de buriti – sendo então caracterizadas por termogravimetria (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termodinâmica (TMA) e ressonância magnética nuclear (RMN). As blendas TPS/PS preparadas com óleo de buriti resultaram em contínua redução em sua T_g ; nas blendas com glicerol, por sua vez, estes parâmetros permaneceram inalterados. Na termogravimetria as blendas com óleo de buriti mostraram um aumento de perda de massa. No espectro de RMN os picos referentes ao amido desapareceram, indicando o consumo do amido por microorganismos. Logo, a adição de TPS ao PS associado ao óleo de buriti, componente natural, pode ajudar a degradabilidade do PS.

Jacob (2006) em seu trabalho estudou as propriedades das blendas de TPS e látex natural, utilizando amidos de mandioca e milho e látex da borracha natural extraído diretamente da seringueira, os quais foram processados em misturador intensivo com variação de temperatura, plastificantes e proporções (2,5 a 10%) dos componentes. O cisalhamento devido ao processamento levou a perda de cristalinidade e desestruturação do amido, enquanto o látex reduziu os valores de cristalinidade do amido também. A estabilidade das blendas esteve intimamente ligada com o tipo de amido utilizado, temperatura de processamento, teor de látex e tipo de plastificante. Blendas utilizando o amido de milho se comparadas as de amido de mandioca mostraram-se mais resistentes, enquanto as variações dos teores de látex apenas proporcionaram um mínimo aumento no alongamento à ruptura. A absorção de água diminuiu linearmente com a adição de látex, bem como o mesmo ocorreu com os valores de coeficientes de difusão de água.

Abatti e seus colaboradores (2010) apresentaram um estudo do comportamento de compostos de PVC com adição de amido para indústria calçadista. Neste trabalho foram avaliadas as propriedades mecânicas das blendas em proporção de 5%, 7,5% e 10% e índices de fluidez. A adição de amido ao PVC resultou em perda nas propriedades mecânicas, o que não se mostrou interessante para a aplicação em calçados. Com o envelhecimento em estufa, o processo de retrogradação do amido provocou menor fluidez e maior rigidez. O fraco comportamento mecânico sobrepôs-se ao baixo custo, dificultando a viabilização deste material desenvolvido.

Miranda e Carvalho (2011) estudaram blendas de polietileno de baixa densidade (PEBD) e TPS modificado com adição de ácido cítrico e glicerol utilizando extrusão reativa. A compatibilização das blendas mostrou-se satisfatória, apresentando redução na viscosidade da fase de TPS e na tensão interfacial entre fases PEBD e TPS. A compatibilização pelo ácido cítrico provocou deslocamento dos espectros das bandas de absorção do amido e alteração na morfologia das blendas, tornando-as estruturas com fases dispersas, mais homogêneas e finas.

2.7 Blendas de poli(álcool vinílico)

Por ser atóxico, solúvel em água e apresentar interessantes propriedades físicas, o PVA é alternativa interessante como componente em blendas poliméricas de forma a combinar suas características especiais com outros materiais que apresentam alguma restrição nestas propriedades.

Silva (2010) estudou em seu trabalho blendas de amido de inhame modificado com quitosana e PVA, avaliando suas propriedades funcionais e físico-químicas. As blendas amido modificado/quitosana/PVA foram preparadas pelo processo de “*casting*” e apresentaram boas características de permeabilidade ao vapor d’água. As alterações nas intensidades e formas das bandas nos espectros da análise de infravermelho bem como variações nas temperaturas de gelatinização confirmaram a ocorrência de interação do PVA e quitosana nas cadeias de amido nos filmes. Observou ainda que o PVA melhorou as propriedades mecânicas dos filmes preparados, garantindo maior flexibilidade.

Moraes e colaboradores (2008) analisaram a influência do grau de hidrólise do PVA nas propriedades físicas de filmes a base de blendas de gelatina e PVA com glicerol, preparadas por solução. Foram estudadas as propriedades mecânicas e térmicas, cor, opacidade, umidade e solubilidade e espectros de infravermelho. Logo, os filmes de PVA com

menor grau de hidrólise apresentaram-se mais higroscópicos e solúveis. Entretanto, a mudança no tipo de PVA não influenciou na cor, mas sim a opacidade e brilho dos filmes. Blendas com PVA de menor grau de hidrólise mostraram-se mais resistentes à tração, ainda que menos deformáveis na perfuração. Verificou-se também que o grau de hidrólise não influenciou a temperatura de transição vítrea dos filmes na primeira varredura assim como não afetaram as propriedades viscoelásticas também.

Cândido Jr e colaboradores estudaram blendas de poli(álcool vinílico) e goma de angico (GA), um heteropolissacarídeo natural. As blendas em solução foram preparadas com adição de solução de tetraborato de sódio e caracterizadas por espectroscopia no infravermelho, análise térmica e reometria. O estudo de espectroscopia revelou deslocamentos de bandas de absorção de PVA e da goma de angico, indicando formação de interações intermoleculares entre estes componentes. As curvas termogravimétricas mostraram aumento na temperatura de decomposição das blendas em comparação com a do componente isolado de PVA, indicando maior estabilidade térmica. Os estudos reológicos inferiram diminuição no módulo elástico(G') em blendas com maior proporção de goma de angico. Para blendas com proporções menores que 1:1 PVA/goma de angico houve predominância de caráter viscoso.

3. METODOLOGIA

O poli(ácido aspártico) foi sintetizado a partir do poli(succinimida) por meio de uma reação de hidrólise com base forte em água, sendo necessário primeiramente, portanto, sintetizar o poli(succinimida) e converter este em poli(ácido aspártico).

3.1 Materiais

Para a nova síntese do polímero poli(ácido aspártico) utilizaram-se o ácido L-aspártico ($C_4H_2NO_4$) Synth com grau de pureza de 99,0 %, ácido fosfórico (H_3PO_4) Synth, 98%, água deionizada, hidróxido de sódio (NaOH) Synth, PA na forma de lentilhas, metanol (CH_3OH) Synth, 100%. Para preparo das blendas empregaram-se dois tipos de amido de milho, ambos fornecidos pela Ingredion - Amidex 3001 (amido normal constituído de 28% de amilose e 72% de amilopectina) e Amidex 4001 (amido ceroso com 100% amilopectina), poli(ácido aspártico) resultante de síntese prévia, plastificante glicerol ($C_3H_8O_3$) Synth, água deionizada como solvente e poli(álcool vinílico) ($C_4H_6O_2$)_n, Sigma – Aldrich com grau de hidrólise de 80% e Mw 9.000-10.000g/mol.

3.2 Métodos

3.2.1 Síntese de poli(succinimida)

A princípio realizou-se mistura manual de 100g de ácido aspártico e 5,32 ml de ácido fosfórico com auxílio de um bastão de vidro (Figura 7). Esta mistura foi transferida para uma placa de Petri e submetida em estufa a vácuo a 200° C durante 6 horas. Em intervalos regulares de duas horas, a mistura foi agitada manualmente com o propósito de promover homogeneização da mistura. Ao final deste período, a amostra foi resfriada e lavada com água destilada até obtenção de pH neutro, seguindo com lavagem com metanol. O produto resultante, que trata-se do poli(succinimida) foi seco em estufa a vácuo a 85° C durante aproximadamente 5 horas.



Figura 7 - Catálise ácida – Mistura de ácido aspártico e ácido fosfórico.

3.2.2 Síntese de poli(ácido aspártico)

Em um béquer de 600 ml foi adicionada uma solução de hidróxido de sódio obtida pela dissolução de 32g de hidróxido de sódio em 460 ml de água deionizada. A mistura foi agitada com auxílio de bastão de vidro de modo a garantir total dissolução da base na água destilada. O recipiente com a solução foi colocado em banho de gelo com agitação constante magnética (marca IKA), adicionando-se gradativamente poli(succinimida). Após completar a adição, o banho de gelo foi removido e a solução permaneceu vedada e com agitação durante uma hora. Precipitou-se a solução em 10 vezes o volume de metanol resfriado a -10°C . O produto precipitado foi filtrado à vácuo em Funil de Büchner. O poli(ácido aspártico) obtido foi então, seco em estufa a vácuo a 40°C em placas de Teflon[®] durante 7 dias, até total retirada da umidade.

3.2.3 Caracterização da síntese

3.2.3.1 Ressonância Magnética Nuclear

A técnica de ressonância magnética nuclear possibilitou determinar a estrutura da poli(succinimida) para confirmação da síntese. Sua estrutura foi identificada através dos experimentos de RMN de ^1H . Os espectros de RMN de ^1H foram realizados utilizando RMN 400 MHz – Agilent Technologies – modelo 400/54 Premium Shielded.

3.2.3.2 Cromatografia por Exclusão de Tamanho

O polímero poli(succinimida) teve sua massa molar e a correspondente distribuição determinada a partir da análise dos cromatogramas obtidos em um cromatógrafo HPLC Shimadzu modelo LC-10 AD com detector de índice de refração. Para as medidas utilizou-se uma combinação de quatro colunas, sendo duas Styragel HR 4 e duas Styragel HR 5, cujo preenchimento é constituído por partículas rígidas do copolímero poli(estireno-co-divinilbenzeno). A calibração foi feita usando padrões de poliestireno, Scientific Polymer Products, com massas molares compreendidas entre 2.500 e 600.000 g mol⁻¹. Utilizou-se tetrahidrofurano como eluente e para o preparo dos padrões e das amostras utilizou-se massa de 5 mg dissolvida em 2 mL de tetrahidrofurano. As medidas foram realizadas a 23 °C com fluxo de 0,7 mL×min⁻¹.

3.2.4 Preparação das blendas de poli(ácido aspártico)/amido e blenda de poli(ácido aspártico)/poli(álcool vinílico)

3.2.4.1 Blendas poli(ácido aspártico)/amido

As blendas foram preparadas por meio da evaporação do solvente de soluções dos polímeros a partir de suas soluções aquosas com concentração de 2% (v/m). As composições das blendas em filme seguiram 0%, 25%, 50%, 75% e 100% (g/g) de poli(ácido aspártico) com os dois tipos de amido. Para obtenção de filmes com maiores espessuras, prepararam-se os dois tipos de solução com volumes três vezes maiores. Utilizaram-se ainda quantidades em massa quatro vezes maiores para o amido, prevenindo-se a redução da solução durante o processo de aquecimento em sua preparação. Utilizaram-se 925 ml de água destilada para 18,5g de poli(ácido aspártico), agitando a solução durante 30 minutos em agitador magnético para dissolução total no solvente. As soluções de amido, por sua vez, foram preparadas com 4g de amido normal e 7,5g de amido ceroso, utilizando, respectivamente 200 ml e 375 ml de água destilada e foram aquecidas até 90°C em chapa aquecedora, agitadas e mantidas por 30 minutos. Para as blendas preparadas com glicerol, efetuou-se adição de 30% em massa deste plastificante com relação a composição final da blenda.

Para a preparação das blendas foram misturados volumes predeterminados das soluções, medidos por meio de provetas. Estas soluções foram misturadas em béquer com auxílio do bastão de vidro e vertidas em recipiente para secagem. Os filmes das blendas resultantes

foram secos a 40° C durante oito dias em estufa com ventilação até total evaporação do solvente. Após a secagem, os filmes foram armazenados em ambiente com umidade controlada a 53% com nitrato de magnésio para estabilização e início das análises.

3.2.4.2 Preparação de blendas poli(ácido aspártico)/poli(álcool vinílico)

Estas blendas foram preparadas com processo análogo das blendas anteriores. Para soluções de 2% (g/ml) de concentração, utilizaram-se 15g de poli(ácido aspártico) e 17g de poli(álcool vinílico) com adição de 750ml e 850 ml de água destilada, respectivamente. As proporções seguiram 25%/50%/75% de poli(ácido aspártico)/poli(álcool vinílico) sem adição de glicerol.

3.2.5 Caracterizações das blendas

3.2.5.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

A espectroscopia de infravermelho foi empregada para realizar a caracterização das blendas, buscando a caracterização das principais ligações presentes nas estruturas químicas dos materiais e investigação de sinais de miscibilidade das blendas. Foi utilizado o modo ATR (reflexão total atenuada). Os espectros foram obtidos na faixa de número de onda de 4000 a 600 cm^{-1} durante 32 varreduras com resolução de 16 cm^{-1} (Spectrum 100, Perkin-Elmer, USA). Os espectros obtidos foram normalizados e as bandas de vibração associadas aos principais tipos de ligações.

3.2.5.2 Termogravimetria

A técnica foi utilizada para determinar a temperatura de decomposição térmica bem como do teor de umidade das blendas PASP/amido e PASP/PVA. As amostras com aproximadamente 5mg foram avaliadas de acordo com as seguintes condições: intervalo de temperatura de 25°C a 600°C; atmosfera de nitrogênio com fluxo de 20 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$; razão de aquecimento de 10°C. min^{-1} em equipamento Pyris 1 Thermogravimetric Analyzer (PerkinElmer).

3.2.5.3 Ensaio mecânico de tração

Os ensaios foram realizados em uma máquina universal Instron, modelo 5969 com velocidade de 10 mm/min e carga máxima de 5kN apenas para as blendas de PASP/PVA, uma vez que os filmes das blendas de PASP/amido não alcançaram características físicas satisfatórias para o ensaio. Os corpos de prova apresentavam geometria retangular e suas dimensões são dadas pela Tabela 2.

Tabela 2 - Dimensões dos corpos de prova do ensaio de tração de blendas de PASP e PVA

Composição da blenda (%)	Espessura (mm)	Largura (mm)	Comprimento (mm)	Comprimento L₀ (mm)
25PASP /75PVA	0,74	14,82	75,97	40
	0,67	19,21	71,12	40
50 PASP /50PVA	1,09	22,35	63,18	40
	1,10	20,41	63,47	40
75%PASP/ 25PVA	0,67	21,58	64,65	40
	0,57	22,52	56,01	40

Fonte (Autora, 2016)

Analisaram-se as tensões máximas de tração e módulos de elasticidade dos corpos de prova.

3.2.5.4 Microscopia eletrônica de varredura

As seções transversais das amostras dos filmes de PASP/amidos e PASP/PVA foram analisadas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura. Para isto, realizou-se a fratura frágil das amostras de dimensões de 5mm x 10mm em nitrogênio líquido e recobrimento destas com nanocamada condutora de platina. As imagens foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Centro de Tecnologia de Materiais Híbridos (CTMH) da Universidade de São Paulo, São Carlos, pelo técnico Wagner Correr no equipamento Inspect F-50(FEI, Netherland).

3.2.5.5 Análise dinâmico-mecânica

Os ensaios foram realizados em um DMTA Perkin Elmer 8000 no modo *pocket*. O método através de *pocket* foi selecionado devido as limitações físicas das amostras, as quais encontravam-se sob a forma de filmes finos ou quebradiços. O modo de análise permite realizar a análise de materiais que não se sustentam, na forma de pó, pasta, gel ou líquido viscoso. No ensaio, o material é posicionado sobre uma fina lâmina de aço inoxidável, a qual é dobrada para formar uma estrutura do tipo “sanduíche”. O valor absoluto do módulo não tem significado físico, sendo portanto tomada a transição como característica da amostra (MENARD, 2008).

As amostras na forma de pó ou filmes foram colocadas entre duas chapas metálicas finas, formando um sanduíche e o conjunto foi ensaiado no modo de flexão de três pontos. O intervalo de temperatura foi de resfriamento em -80°C e aquecimento até 180°C em taxa de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, com deslocamento de 0,080 mm e frequência oscilação de 1Hz.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Síntese

4.1.1 Síntese de poli(succinimida)

A polimerização em massa, característica pela ausência de solvente, resultou no polímero intermediário da síntese final, o poli(succinimida)(PSI). A mistura inicial de ácido aspártico e ácido fosfórico de coloração branca adquiriu aparência de um pó amarelado após atingir 200°C e a cerca de 2 horas de início de reação. A mudança de coloração pode ser observada na Figura 8.



Figura 8 - Reação para produção da poli(succinimida).

Observou-se ainda durante este estágio da reação a evidência da eliminação de água através da sua condensação dentro do recipiente. Após as etapas de acerto de pH e secagem, a reação resultou em rendimento de 70% na produção de poli(succinimida) a partir do reagente inicial.

4.1.2 Síntese de poli(ácido aspártico)

Na etapa de hidrólise do PSI para a efetiva obtenção de poli(ácido aspártico), a solução inicial de hidróxido de sódio, água deionizada e PSI apresentou coloração rosa claro e com o prosseguimento de 1 hora de agitação sem banho de gelo, esta solução modificou-se para uma coloração amarela e sem presença de partículas sólidas. O fato é notado na Figura 9.



Figura 9 - Hidrólise alcalina de poli(succinimida).

A precipitação desta solução em metanol resultou no polímero desejado, poli(ácido aspártico), que apresentou aparência viscosa e coloração amarelada mostradas na Figura 10.



Figura 10 - Produto da precipitação em metanol.

Após sua secagem, o poli(ácido aspártico) apresentou-se na forma sólida dada pela Figura 11.



Figura 11 - Poli(ácido aspártico).

4.2 Caracterização da síntese

4.2.1 Ressonância Magnética Nuclear

A Figura 12 mostra o espectro de RMN ^1H do poli(succinimida). Observam-se os sinais em 2,7; 3,2 e 5,3 ppm atribuídos aos prótons do metileno e metino da unidade succinimida vistos na Figura 13.

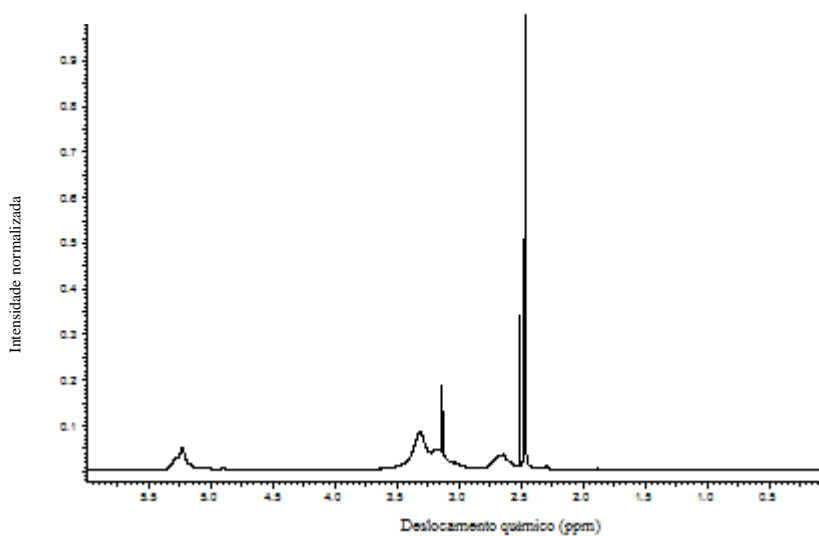


Figura 12 - Espectro de RMN de ^1H da poli(succinimida), (DMSO- d_6 , 400 MHz).

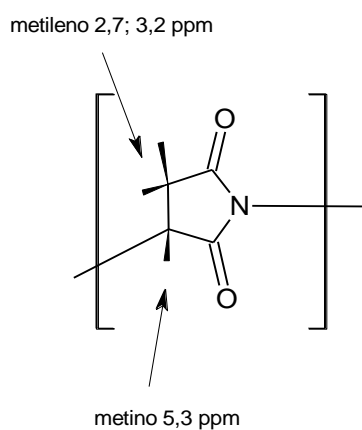


Figura 13 - Prótons do metileno e metino e seus respectivos deslocamentos químicos.

4.2.2 Cromatografia de Exclusão de Tamanho

A massa molar ponderal média (\overline{M}_w) do poli(succinimida) foi de $1,627 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. A distribuição da massa molar é observada na Figura 14.

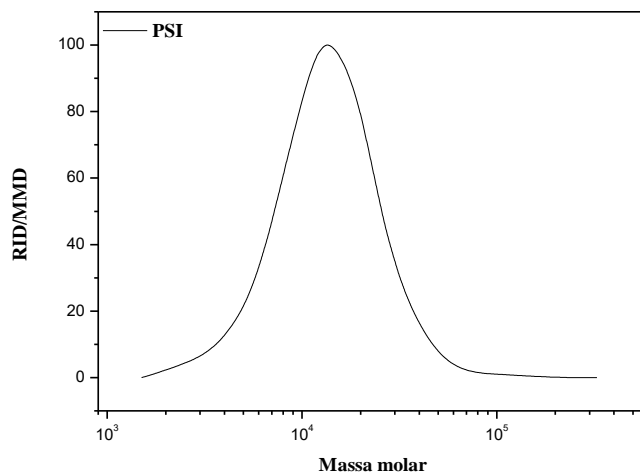


Figura 14 - Distribuição de massa molar do poli(succinimida).

4.2.3 Espectroscopia de infravermelho

A caracterização via FTIR foi empregada para identificação das principais bandas vibracionais referentes às ligações químicas presentes nos componentes de forma a confirmar se a síntese do poli(ácido aspártico) foi efetiva bem como estudar se houve sobreposição de bandas nas blendas. As principais bandas identificadas e as ligações atribuídas são ilustradas na Figura 15 e sumarizados na Tabela 3.

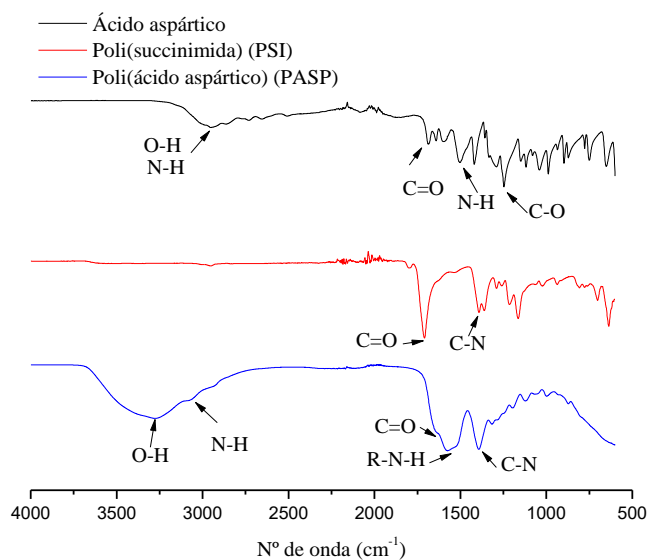


Figura 15 - Espectros de FTIR para amostras de ácido aspártico, poli(succinimida) e poli(ácido aspártico).

Tabela 3 - Atribuições das principais bandas de FTIR no ácido aspártico, poli(succinimida) e poli(ácido aspártico)

Comprimento de onda (cm⁻¹)	Atribuição
3200-3000	O-H
3500-3070	N-H
1340-1250	C-N
1700	C=O
1640-1560	R-N-H

Pode-se observar que a polimerização do ácido aspártico em poli(ácido aspártico) com produto intermediário de poli(succinimida) resultou em um produto de combinação dos grupos funcionais de ambos os reagentes, de forma a apresentar grupos com ligações de N-H, C-N e C=O.

A intensidade da banda de atribuição O-H depende da concentração deste material. Desta maneira, notou-se que o produto poli(succinimida) após período de secagem apresentava baixos teores do grupo O-H, apresentando condições, portanto, para realização da etapa posterior da reação de síntese de poli(ácido aspártico). O poli(ácido aspártico) também apresentou esta banda devido à umidade do ambiente em que estava armazenado.

As principais bandas encontradas nos amidos normal e ceroso dispõem-se na Tabela 4. Ambos os amidos e o glicerol compartilham grupos funcionais como O-H, C-H e C-C.

Tabela 4 - Atribuições das principais bandas de FTIR para os amidos normal e ceroso.

Comprimento de onda (cm⁻¹)	Atribuição
3900-3300	Estiramento O-H
2920	Estiramento C-H
1640	Deformação angular H ₂ O
1462	Deformação CH ₂
1445-1325	Deformação angular C-H
1243	Deformação angular O-H

4.3 Blendas de poli(ácido aspártico)/amido

4.3.1 Características físicas dos filmes

Os componentes puros na forma de filmes apresentaram as seguintes características físicas: o poli(ácido aspártico) apresentou aparência viscosa e de cola; o amido normal resultou em filme frágil, quebradiço e translúcido; o de amido ceroso por sua vez mostrou-se mais flexível e transparente. Das 18 proporções propostas para composição das blendas, apenas 12 apresentaram condições físicas de filmes satisfatórios, como observado nas Figuras 16 e 17.

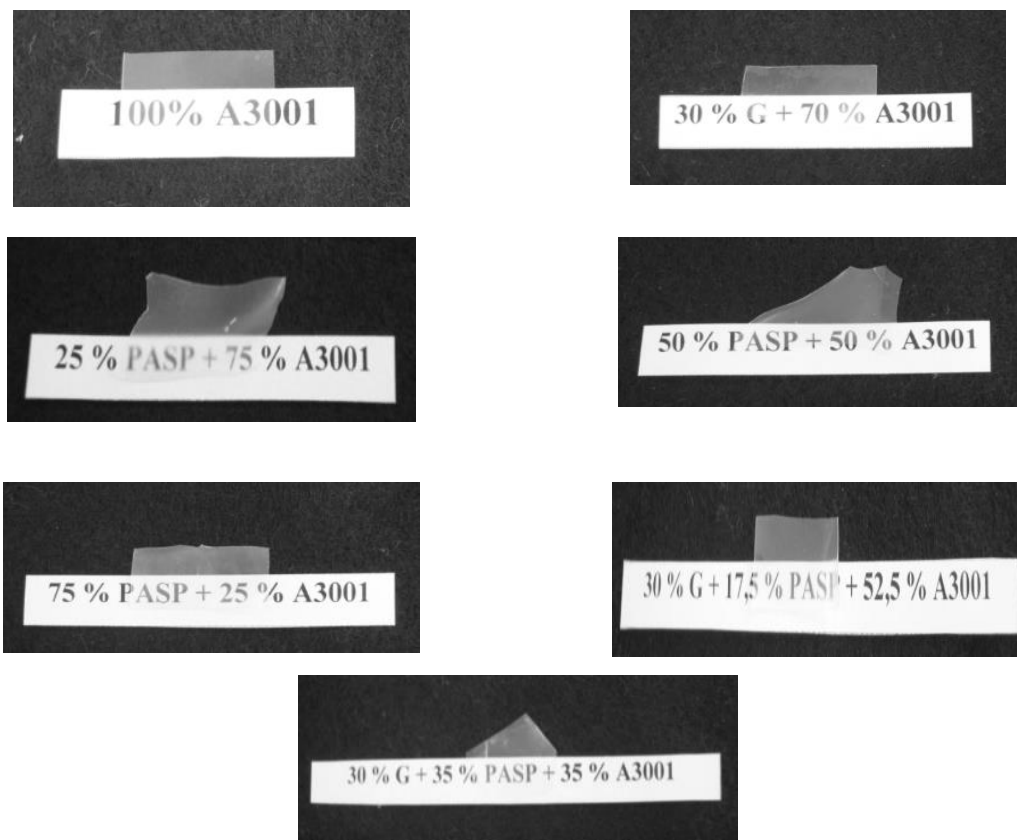


Figura 16 - Filmes de poli(ácido aspártico) com amido normal.

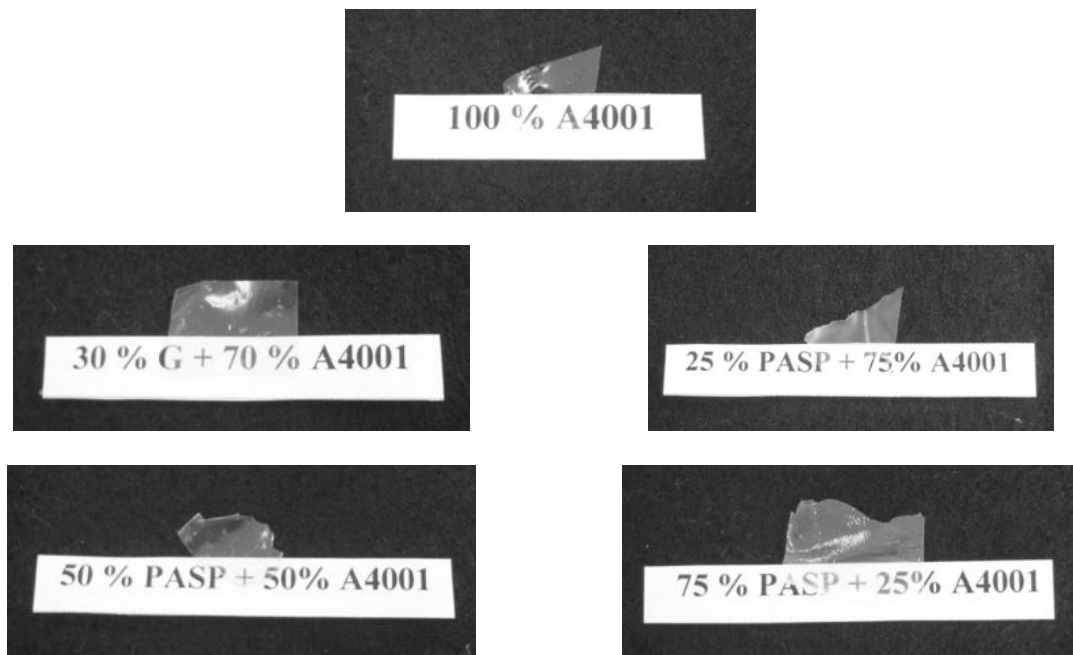


Figura 17 - Filmes de poli(ácido aspártico) com amido ceroso.

Este fato pode ser explicado pelos componentes das blendas. O amido ceroso por natureza apresenta maior higroscopicidade em relação ao amido normal, bem como blendas com glicerol também. Logo, a combinação na composição de glicerol e amido ceroso não gerou característica final de filmes como esperado. O filme esperado de 100% poli(ácido aspártico) também não obteve êxito, o qual permaneceu com aparência viscosa. Acredita-se ainda que a própria umidade controlada de nitrato de magnésio utilizada para o armazenamento contribuiu para que estes filmes umedecessem novamente.

Blendas obtidas com glicerol não apresentaram indícios de exsudação do plastificante para a superfície, representando um resultado satisfatório. Em geral, os filmes com adição de glicerol, portanto, apresentaram maior flexibilidade, fato que confirma uma das características intrínsecas quando há adição de um plastificante a um produto (Figura 18), se em comparação aos filmes sem glicerol que se evidenciaram mais frágeis e quebradiços. Estas últimas características físicas também dificultaram a retirada dos filmes dos recipientes e impossibilitaram a produção de corpos de provas para alguns ensaios desejados.

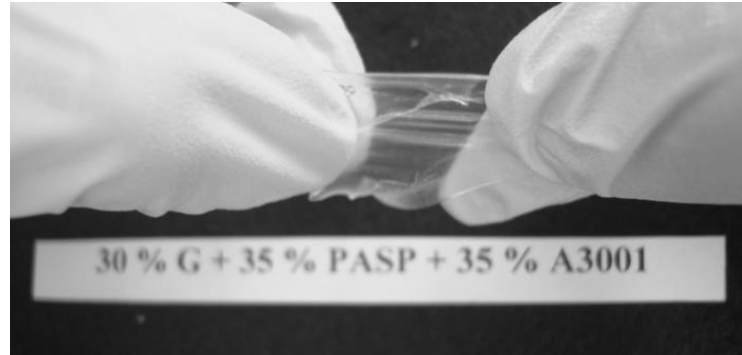


Figura 18 - Flexibilidade de blenda com adição de glicerol.

Comparando-se o efeito dos amidos e do poli(ácido aspártico) na composição das blendas, notou-se que blendas com maior porcentagem de amido obtiveram maior êxito. Portanto, a influência da porcentagem de poli(ácido aspártico) mostrou-se limitada. Comparando-se os dois tipos de amido, observou-se que o amido ceroso resultou em filmes melhores. Os filmes com amido ceroso evidenciaram-se mais resistentes em relação ao amido normal. O amido ceroso devido a sua composição apresenta estrutura mais normal e maior resistência e nota-se então, que a variação da proporção de amilose e amilopectina na constituição do amido influi nas propriedades finais dos filmes. A cristalinidade do grânulo do amido ceroso deve-se a molécula de amilopectina.

Portanto, as características físicas individuais dos componentes das blendas se combinaram nos resultados finais dos filmes.

4.3.2 Espectroscopia de infravermelho

As bandas vibracionais no infravermelho características da blenda, dos amidos e do poli(ácido aspártico) são representadas pela Figura 19. A disposição dos espectros ilustra o efeito comparativo para a constituição das blendas, de forma a apresentar o compartilhamento de grupos do amido quanto do poli(ácido aspártico) como soma dos espectros de cada componente isolado.

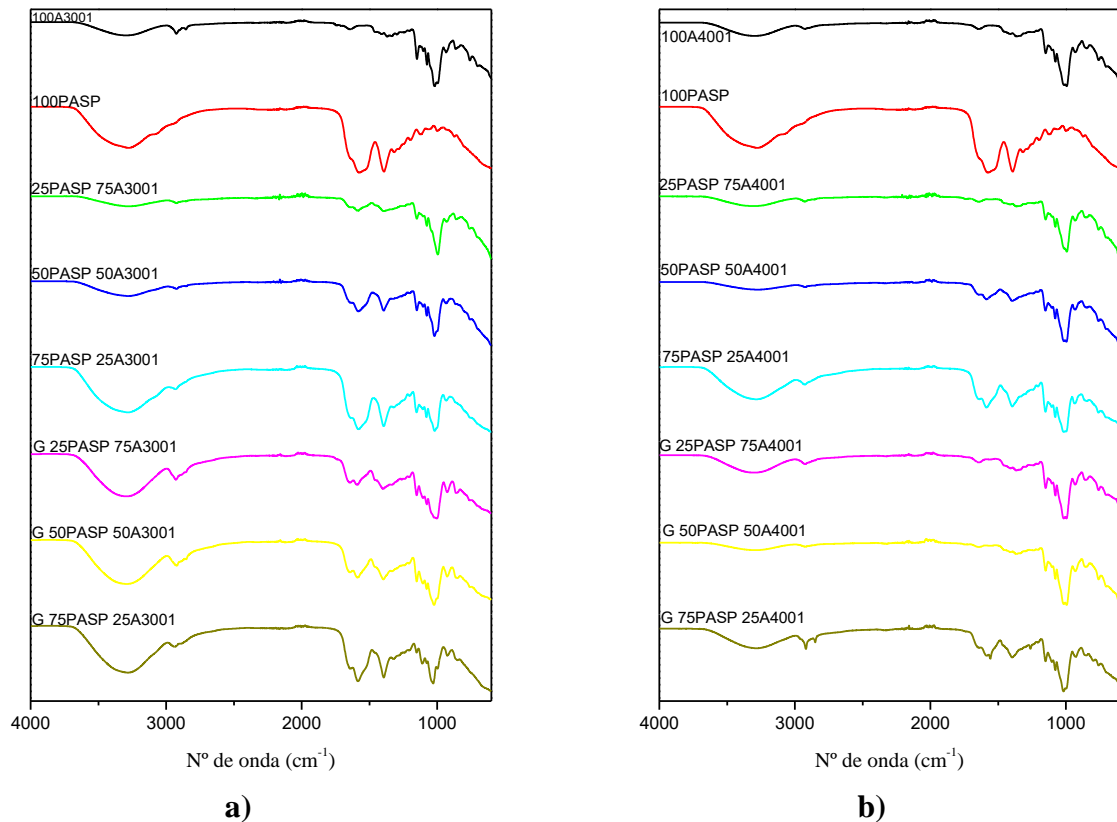


Figura 19 - Espectros de FTIR para amostras das blendas de poli(ácido aspártico) e amido termoplástico a) com amido normal b) com amido ceroso

Observou-se que quanto maior a porcentagem de amido e conseqüente menor quantidade de poli(ácido aspártico), maior compartilhamento de grupos funcionais do amido com a blenda em relação aos de poli(ácido aspártico). Com quantidades menores ou iguais em proporção de amido, os espectros resultaram apenas na sobreposição/soma dos espectros, de forma a apresentar mais de um grupo funcional em determinado número de onda.

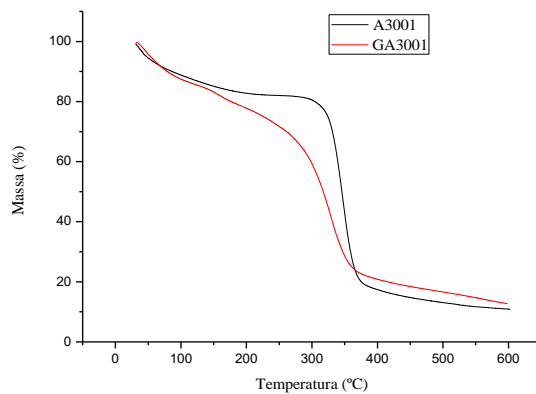
Uma das formas de se determinar a miscibilidade de uma blenda é a observação do seu espectro de infravermelho, uma vez que a mudança no ambiente químico por conta da miscibilidade, tem efeito no deslocamento das bandas. Logo, caso ocorra deslocamento de banda há indícios de miscibilidade, contudo a não ocorrência não indica necessariamente que o sistema não seja miscível. Desta forma, nas blendas estudadas não observou-se deslocamento de bandas, o que não exclui à princípio, a possibilidade das blendas serem miscíveis.

4.3.3 Termogravimetria

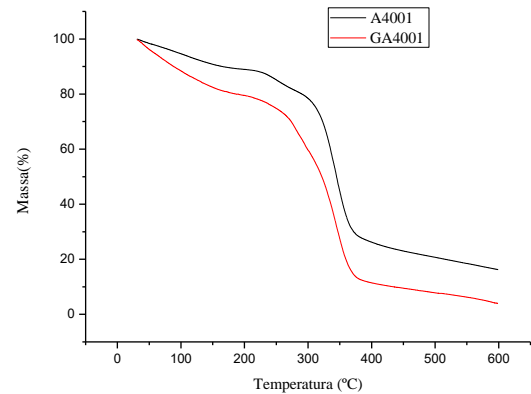
A Figura 20 apresenta as curvas de termogravimetria para os amidos normal e ceroso, com ou sem adição de plastificante glicerol e do poli(ácido aspártico). Nota-se que a presença de glicerol diminui a temperatura de degradação de ambos os amidos, uma vez que este é evaporado primeiramente com posterior degradação de amido ou poli(ácido aspártico). Observa-se na Figura 20 (c) um número maior de eventos de perda de massa do poli(ácido aspártico) em relação aos amidos. Este fato é explicado por maior higroscopicidade deste polímero.

Em geral, o primeiro evento a 100°C refere-se à perda de voláteis, como eliminação da água; o segundo evento, por sua vez, revela a decomposição e despolimerização e por fim, ocorre a formação de resíduo carbonáceo.

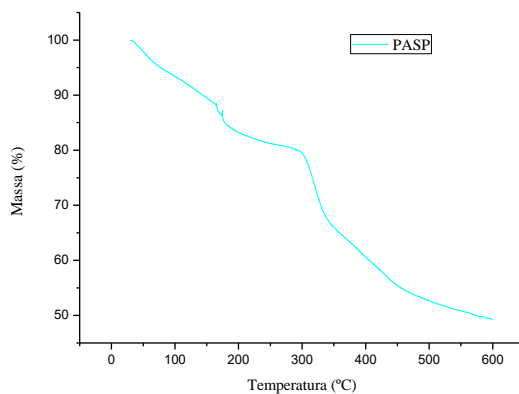
Analisando os três compostos puros, observa-se que a temperatura Onset do amido normal foi de 326°C enquanto do amido ceroso 314°C. Para o poli(ácido aspártico) tem-se 303 °C, o qual se degrada mais facilmente que os dois tipos de amido.



(a)



(b)



(c)

Figura 20 - Curvas de TGA para (a) amido normal e (b) ceroso, com e sem adição de glicerol e (c) PASP.

As Figuras 21 e 22 mostram o comportamento das blendas quando submetidas ao aquecimento, cujas temperaturas Onset são dadas pela Tabela 5.

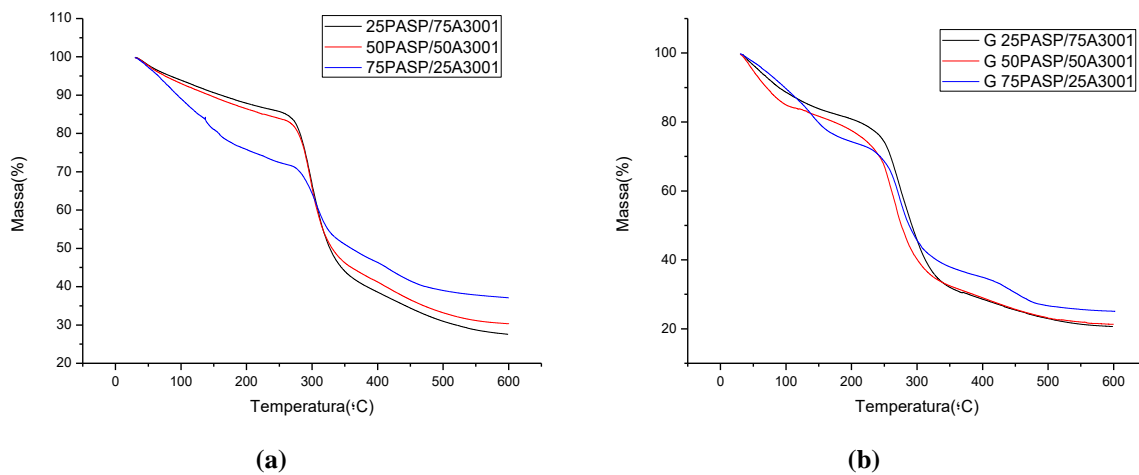


Figura 21 - Curvas de TGA para blendas com amido normal.

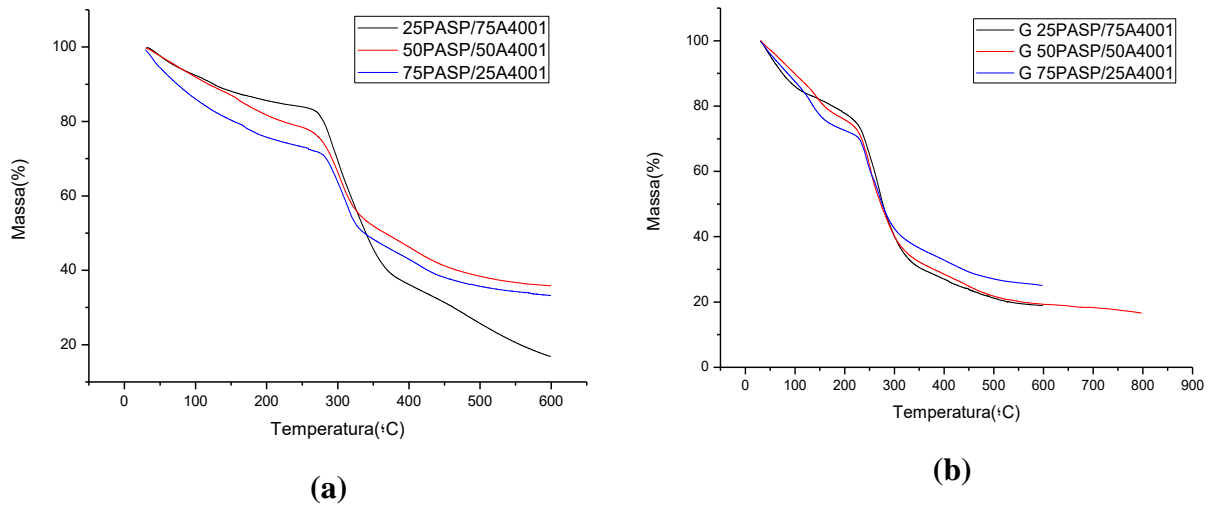


Figura 22 - Curvas de TGA para blendas com amido ceroso.

Tabela 5 - Temperaturas Onset com respectiva variação de massa

Composição da blenda(%)	Temperatura Onset (°C)	Varição de massa(%)
100A3001	326	81,7
G/100A3001	287	68,3
100A4001	314	77,3
G/100 A4001	270	76,8
100PASP	303	80,2
G /100PASP	235	62,9
25PASP/ 75 A3001	276	84,2
50PASP /50 A3001	281	82,4
75PASP /25 A3001	286	70,9
G /25PASP /75 A3001	245	78,5
G/ 50PASP /50 A3001	240	74,7
G /75PASP/ 25 A3001	252	71,0
25PASP /75 A4001	275	83,0
50PASP/ 50 A4001	279	76,6

75PASP /25 A4001	286	71,5
G /25PASP/ 75 A4001	230	75,7
G /50PASP /50 A4001	233	72,9
G/ 75PASP /25 A4001	233	70,4

Observa-se que a etapa de degradação majoritariamente entre as blendas envolveu uma perda de massa acima de 70%, com exceção da composição de glicerol e poli(ácido aspártico) e glicerol e amido normal. Para todas as composições com glicerol obtiveram-se temperaturas de degradação inferiores as sem uso deste plastificante, fato que confirma que o glicerol executou efetiva função sobre as blendas, de forma a ser evaporado primeiro e por isso temperaturas menores.

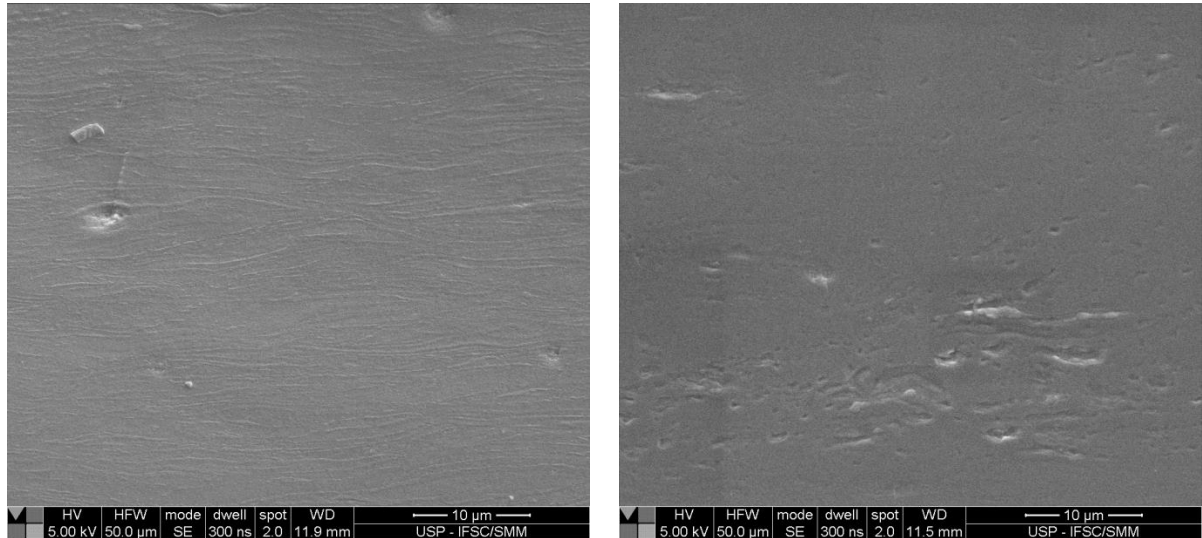
Não verificou-se efetiva influência da variação da contribuição de poli(ácido aspártico) na temperatura de degradação das blendas, uma vez que mesmo aumentando seu teor as temperaturas mantiveram-se com valores muito próximos. Entretanto, no primeiro patamar o qual refere-se a perda de voláteis, nota-se que teores mais elevados de poli(ácido aspártico) contribuem para a facilidade na perda de massa, o qual pode ser explicado pela alta higroscopicidade que o polímero possui.

Para as blendas sem glicerol, a variação entre amido normal e ceroso não gerou diferença nas temperaturas Onset, o que já não foi observado para as blendas com adição de glicerol, as quais a combinação de glicerol e amido ceroso mostrou-se mais efetiva nesta temperatura, atingindo valores inferiores da combinação glicerol + amido normal.

Em geral, infere-se que o poli(ácido aspártico) possui indícios de ação plastificante, pois a adição deste polímero nas composições dos amidos puros gerou a diminuição da temperatura de degradação, tendo efeito similar ao comportamento térmico dos amidos com apenas glicerol.

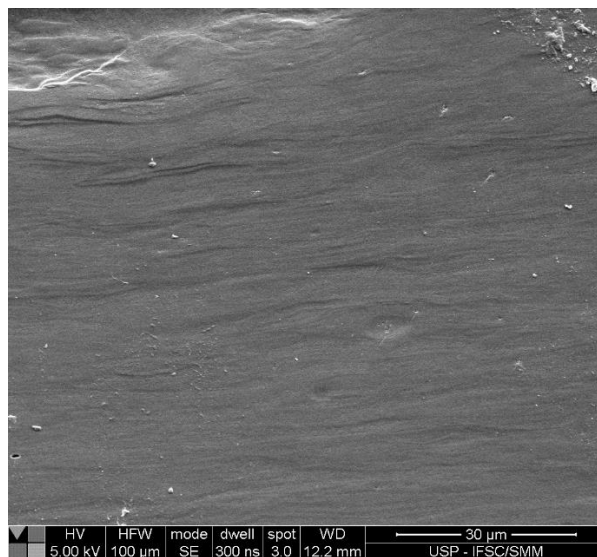
4.3.4 Microscopia eletrônica de varredura

Os resultados serão divididos entre blendas com amido normal e com amido ceroso. As Figuras 23 e 24 revelam as morfologias da criofatura das blendas de amido normal/PASP sem glicerol e com sua adição, respectivamente.



(a)

(b)



(c)

Figura 23 - Micrografia das superfícies de fraturas das blendas de amido normal (a) 25%PASP/75%A3001; (b)50%PASP/ 50%A3001 e (c)75%PASP/25%A3001.

Para as todas as composições de blendas sem adição de glicerol da Figura 23 observam-se indícios de morfologias de blendas miscíveis, com aparência homogênea, não havendo presença aparente de interfaces neste sistema. Entretanto, não se pode inferir sobre a

ocorrência ou não de fases distintas, uma vez que não foi possível extração de fase ou tingimento.

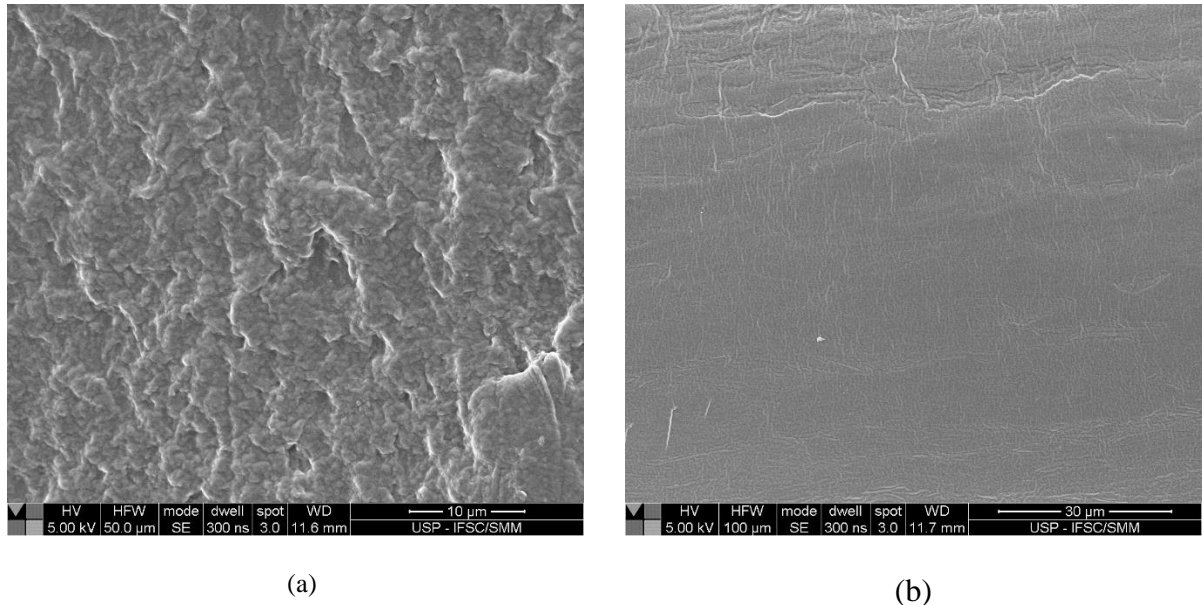
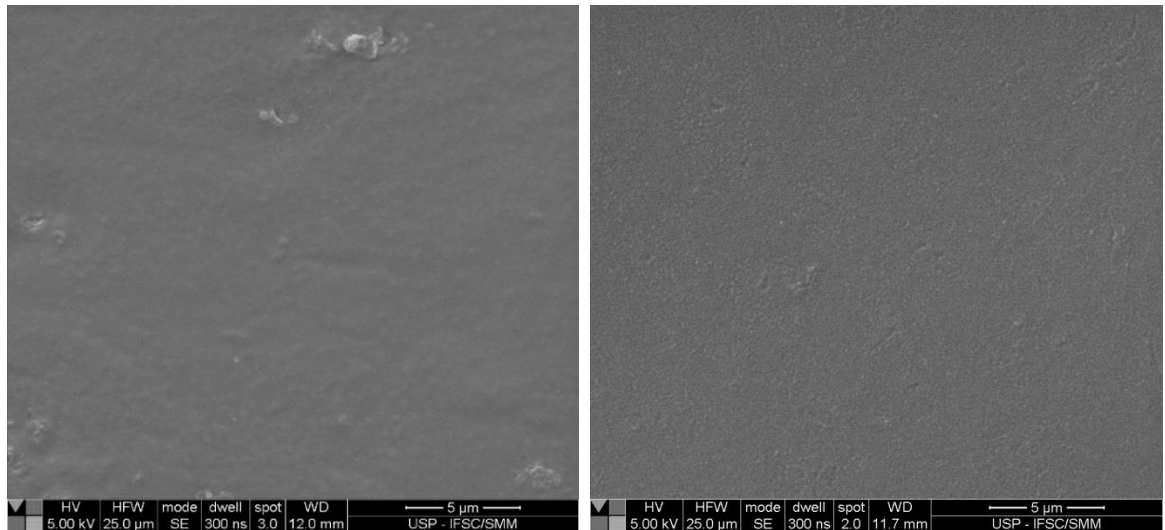


Figura 24 - Micrografia das superfícies de fraturas das blendas de amido normal com glicerol (a) G/25%PASP/ 75%A3001; (b)G/50%PASP/ 50%A3001.

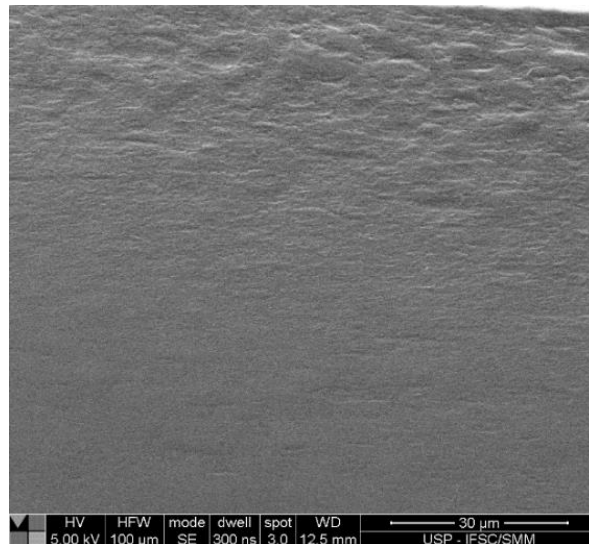
Tratando-se das blendas com plastificante, pode-se inferir que a blenda (a) da Figura 24 possui morfologia de blenda homogênea porém com certa rugosidade. Já a blenda (b) da mesma Figura, por sua vez, revela uma morfologia também homogênea porém lisa. A diferença das morfologias, neste caso, pode estar relacionada com a cristalinidade do sistema.

A Figura 25 trata-se das morfologias das superfícies das blendas de poli(ácido aspártico) produzidas com amido ceroso. As blendas com glicerol não revelaram resultado satisfatório na forma de filme que viabilizasse a realização destas composições neste ensaio.



(a)

(b)



(c)

Figura 25 - Micrografia das superfícies de fraturas das blendas de amido ceroso (a) 25%PASP/75%A4001; (b)50%PASP/50%A4001 e (c)75%PASP/25%A4001.

Todas as blendas representadas pela Figura 25 mostram uma superfície lisa e aparentemente homogênea, sem sinal de fases separadas por uma interface definida, caracterizando-se portanto, blendas miscíveis. A presença de certa rugosidade observada com maior efeito no topo da imagem (c) pode ser atribuída aos efeitos de preparação das amostras durante a criofratura ou mesmo o fato que de o amido em questão apresenta sua total composição de amilopectina que confere cristalinidade intrinsecamente, ainda que a blenda seja constituída majoritadamente por poli(ácido aspártico).

De forma geral, as blendas com amido ceroso se comportaram como as blendas de amido normal sem plastificante.

4.3.5 Análise dinâmico-mecânica

Os resultados das curvas de módulo de armazenamento (E') e tangentes de perda ($\tan \delta$) da análise para os componentes puros e suas blendas não foram satisfatórios para interpretação e conclusão, sugerindo-se, portanto, realização de um novo ensaio. Para ambas as curvas, estas não apresentaram as transições características do ensaio, como a indicação da temperatura de transição vítrea, fator importante para investigação da miscibilidade das blendas.

4.4 Blendas de poli(ácido aspártico)/poli(álcool vinílico)

4.4.1 Características físicas dos filmes

As imagens das fotografias das blendas de PASP/PVA na forma de filmes é representada pela Figura 26.

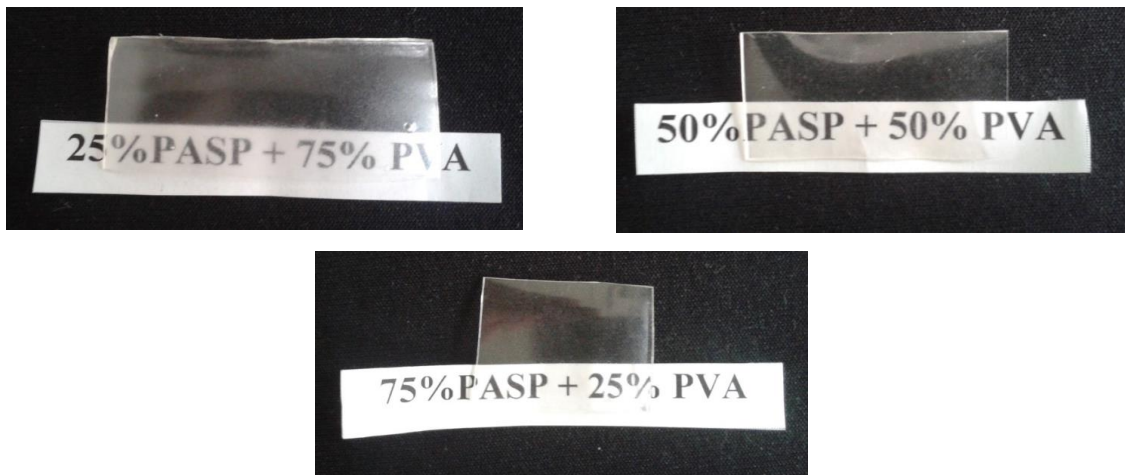


Figura 26 - Filmes de poli(ácido aspártico) e poli(álcool vinílico).

Em geral, as três composições das blendas resultaram aparentemente em filmes transparentes a luz. Os filmes demonstraram resultados satisfatórios, não apresentando aspectos de higroscopicidade, fato observado com as blendas de poli(ácido aspártico) e amido. O filme de maior porcentagem de PVA apresentou maior espessura se comparado aos demais.

4.4.2 Espectroscopia de Infravermelho

As principais bandas vibracionais identificadas nas blendas e seus respectivos números onda são apresentados na Figura 27 e Tabelas 6 e 7.

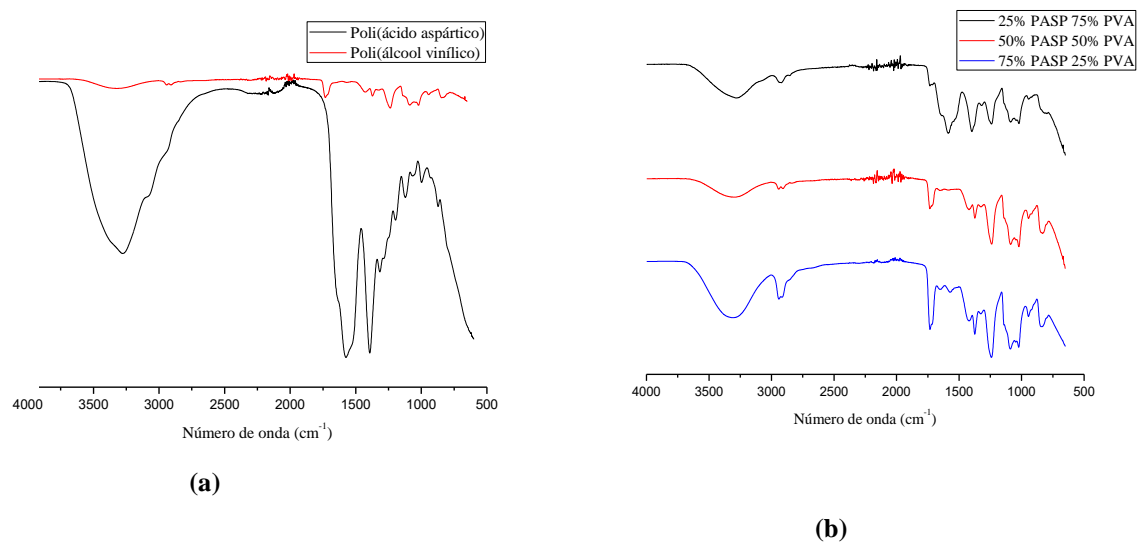


Figura 27 - (a) Espectro padrão dos componentes puros das blendas (b) Espectros das blendas de PASP e PVA.

Tabela 6 - Atribuições das principais bandas de FTIR do poli(ácido aspártico)

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
3200-3000	O-H
3500-3070	N-H
1340-1250	C-N
1700	C=O
1640-1560	R-N-H

Tabela 7 - Atribuições das principais bandas de FTIR do poli(álcool vinílico)

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
3354	O-H
2942	C-H
1428	(C-H)-CH ₂
1088	C-OH
844	C-C

Pode-se notar a sobreposição/soma dos espectros característicos do poli(ácido aspártico) e do poli(álcool vinílico) nas blendas, fato esperado tratando-se de blendas. Logo, observou-se que quanto maior a contribuição do poli(ácido aspártico) em porcentagem nas composições da blendas, mais evidentes as bandas características deste polímero. Portanto, a preparação das blendas atingiu resultados satisfatórios. Apenas para a blenda de 25%PASP e 75%PVA observou-se deslocamento da banda de 1550 cm⁻¹ em relação banda de 1750 cm⁻¹, o qual pode indicar inicialmente sinal de miscibilidade. Porém para as demais blendas não foi constatado nenhum deslocamento de bandas.

4.4.3 Análise termogravimétrica

As Figuras 28 e 29 mostram o comportamento dos componentes puros poli(ácido aspártico) e poli(álcool vinílico) bem como de suas blendas, respectivamente. A Tabela 8 indica as temperaturas Onset e suas respectivas perdas de massa.

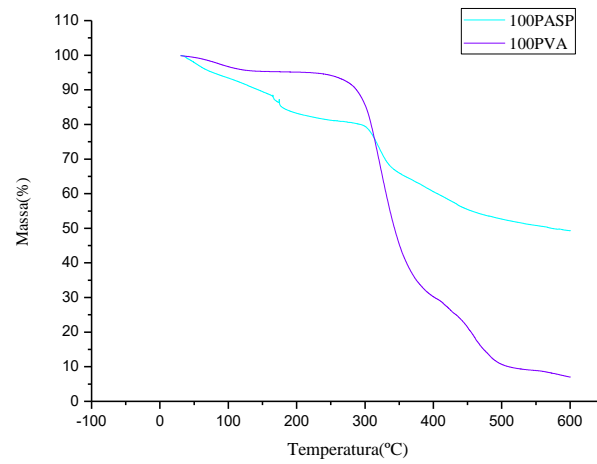


Figura 28 - Curvas de TGA para PASP e PVA puros.

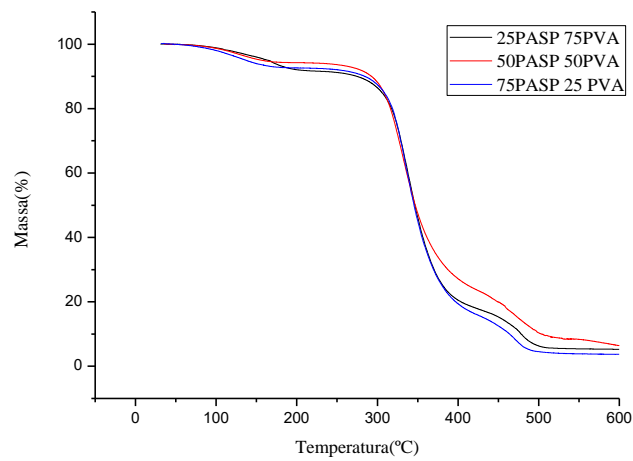


Figura 29 - Curvas de TGA para blendas PASP/PVA.

Tabela 8 - Temperaturas Onset para blendas PASP/PVA

Composição da blenda (%)	Temperatura Onset (°C)	Variação de massa (%)
100PASP	302,99	80,27
100PVA	301,96	94,86
25PVA/75PASP	311,66	92,36
50PVA/50PASP	305,00	93,94
75PVA/25PASP	309,02	90,80

A partir da Figura 29, se vê que as temperaturas de degradação do PASP e PVA são similares, com mínima variação. Entretanto, a perda de massa do PVA é muito mais intensa que do PASP. Em geral, a variação da composição das blendas não revelou efeito na temperatura Onset, com as três curvas apresentando comportamentos muito parecidos.

4.4.4 Ensaio mecânico de tração

As curvas tensão-deformação resultantes do ensaio de tração para as diferentes composições de blendas PASP/PVA são dadas pela Figura 30, bem como as propriedades mecânicas de tensão máxima de tração e módulo de elasticidade representadas pelas Tabelas 9 e 10.

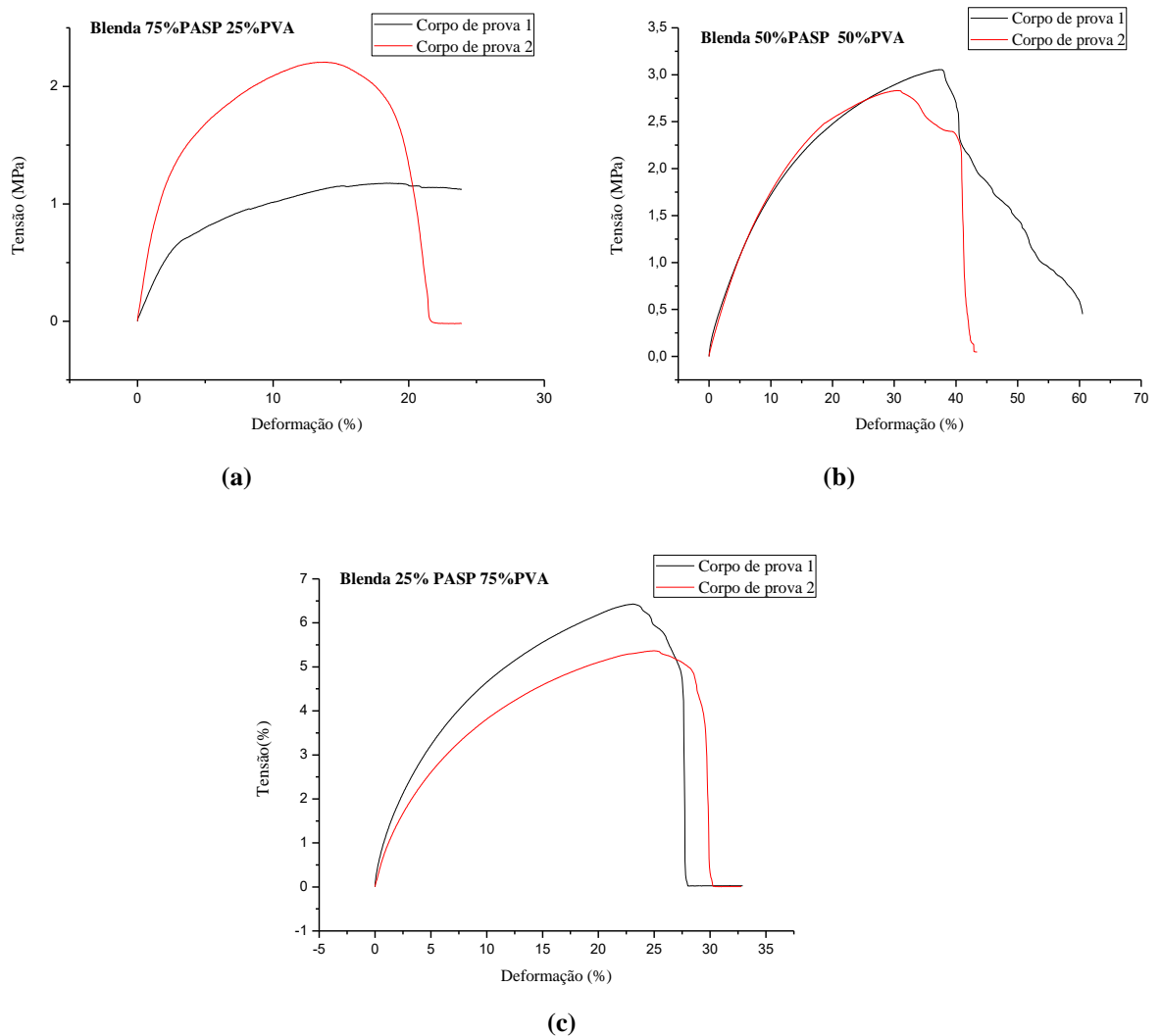


Figura 30 - Curvas tensão-deformação para diferentes composições das blendas (a) 75%PASP/25%PVA (b)50%PASP/50%PVA (c) 25%PASP/75%PVA.

Tabela 9 - Tensões máximas de tração para blendas PASP/PVA

Composição das blendas (%)		Tensão máxima (MPa)	Média (MPa)	Desvio padrão
75PASP/25PVA	CP1	1,176		
	CP2	2,208	1,692	0,729734198
50PASP/50PVA	CP1	3,054		
	CP2	2,831	2,9425	0,157684812
25PASP/ 75PVA	CP1	6,429		
	CP2	5,366	5,8975	0,751654508

Tabela 10 - Módulos de elasticidade para blendas PASP/PVA

Composição das blendas (%)		Módulo de Elasticidade (MPa)*	Média (MPa)	Desvio padrão
75PASP/25PVA	CP1	26,79		
	CP2	72,66	49,725	32,43499
50PASP/50PVA	CP1	42,98		
	CP2	26,27	34,625	11,81575
25PASP/75PVA	CP1	145,51		
	CP2	86,85	116,18	41,47888

* Ressalta-se que o módulo elástico é obtido nas regiões iniciais das curvas em que há comportamento linear.

Para comparação dos resultados experimentais com os valores teóricos e sabendo que estas blendas são binárias, utiliza-se equação da “regra das misturas” (Equação 1) de materiais compósitos para estimar o módulo elástico teórico (E_{blenda}) de cada blenda.

$$E_{blenda} = V_{PVA} * E_{PVA} + (1-V_{PVA}) * E_{PASP} \quad (1)$$

sendo que $(1-V_{PVA})$ é o volume correspondente do poli(ácido aspártico).

O valor experimental do módulo elástico do filme de poli(álcool vinílico) é 0,4086GPa. Em literatura, não foi encontrado o módulo elástico do poli(ácido aspártico) para comparação. Logo, não foram utilizados valores individuais teóricos para comparação.

Analisando as curvas tensão-deformação pode-se observar que os valores médios de tensões máximas de tração assim como os módulos de elasticidades aumentaram de acordo com o aumento da porcentagem de contribuição de poli(álcool vinílico) nas blendas. Logo, os maiores valores de propriedades mecânicas foram obtidos para a blenda 75%PVA/25%PASP. Esta composição de blenda obteve resultados satisfatórios quanto ao módulo de elasticidade sendo que a adição de PVA nestas blendas foi relevante para maximização das propriedades mecânicas.

Na Figura 30 (b) observa-se o decaimento da tensão decorrente do rasgamento do corpo de prova após se atingir a tensão máxima de tração.

4.4.5 Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 31 (a), (b) e (c) apresentam as morfologias capturadas das blendas de PVA/PASP.

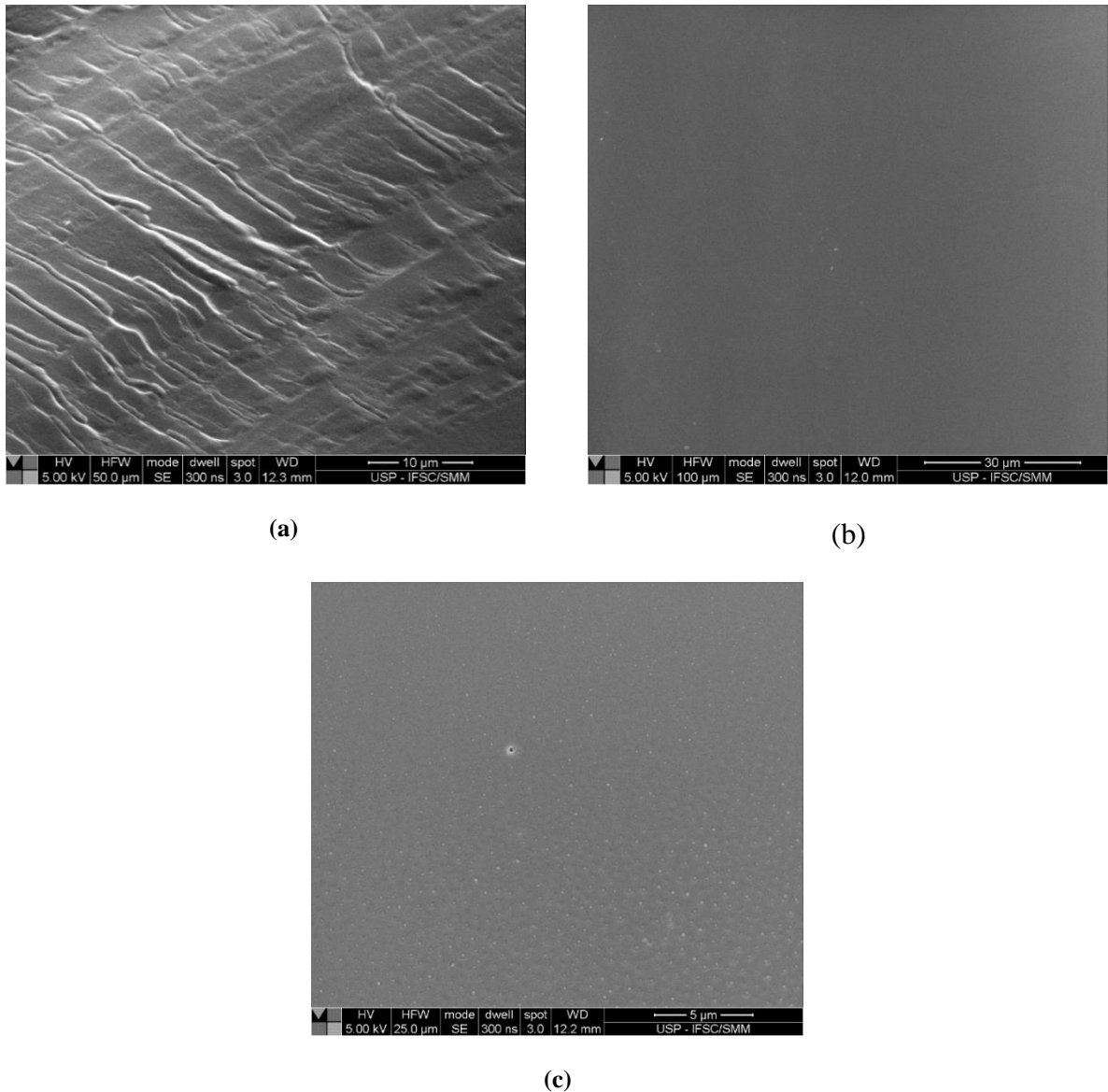


Figura 31 - Micrografia das superfícies de fratura das blendas a) 25%PVA/75%PASP b)50%PVA/50%PASP e c) 75%PVA/25%PASP.

A observação das superfícies de fratura apresentadas na Figura 31 (b) e (c) não revela presença de descolamentos interfaciais. Nota-se aparente homogeneidade na morfologia, com constituição de uma morfologia com boa interação entre os componentes, indicando possível miscibilidade. Para a blenda (c) suspeita-se de nanoblendas, pela existência de estruturas pontuais de mínimas dimensões. Para a blenda de composição (a) o aspecto estriado não traz resultados conclusivos. Não é possível afirmar sobre a presença ou não de fases distintas, uma vez que não foram realizados extração de fase devido a solubilidade em água dos componentes das blendas ou a opção de tingimento.

4.4.6 Análise dinâmico-mecânica

As curvas resultantes de tangentes de perda são dadas pelas Figuras 32 e 33, respectivamente, para os materiais puros e suas blends. As curvas de E' não apresentaram resultados satisfatórios, sem aparecimento das transições características.

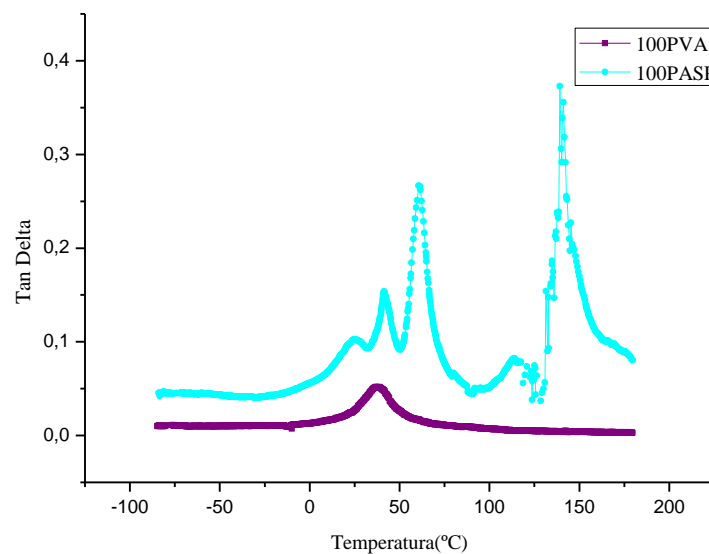


Figura 32 - Curva Tan Delta em função da temperatura obtida por DMA para os materiais puros.

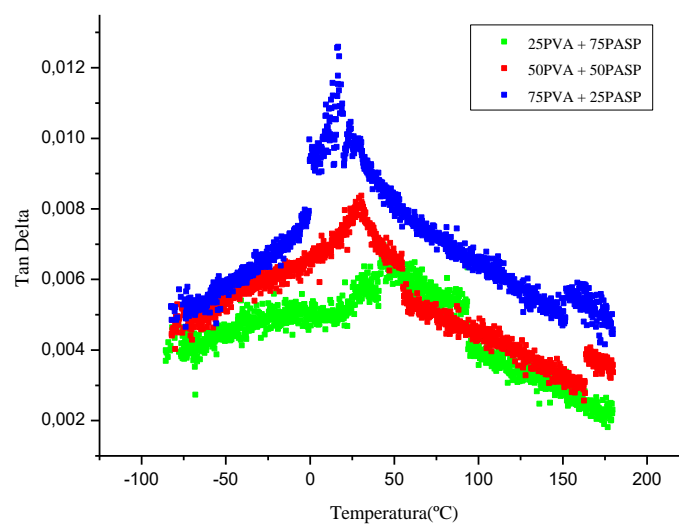


Figura 33 - Curva Tan Delta em função da temperatura obtida por DMA para as blends binárias.

Pode-se observar na Figura 32 que o PVA apresenta T_g bem definida em 37,5°C, enquanto o PASP apresenta T_g aproximada de 61,3°C. Em seu trabalho Neamtu (2007) ao submeter o PASP a ensaio de calorimetria diferencial de varredura (DSC), cita que o PASP não exibe temperatura de transição vítrea mas sim se decompõe em suas etapas - a primeira, entre 150° a 158°C e a segunda em 200°C, sem fundir. Para cada blenda da Figura 33 verifica-se o aparecimento de uma única T_g bem definida, dada a seguir na Tabela 11

Tabela 11 - Temperaturas de transição vítrea para blendas de sistema PVA/PASP

Composição (%)	T_g (°C)
25PVA +75PASP	43,05
50PVA +50PASP	30,4
75PVA +25PASP	16,72

O aparecimento de uma única T_g infere boa interação entre os componentes, o que corrobora para os resultados obtidos por MEV para as blendas 75PVA/25PASP e 50PVA/50PASP. Ainda nota-se que quanto maior a concentração de PVA, as T_g s das blendas são deslocadas para temperaturas inferiores, fato condizente pelo PVA apresentar T_g menor que do PASP e estar em maior quantidade.

5 CONCLUSÕES

A síntese do poli(ácido aspártico) utilizando o procedimento minimamente diferenciado da síntese registrada em literatura é satisfatória, obtendo-se os produtos desejados, os quais sua efetiva formação foi confirmada perante suas caracterizações em FTIR, RMN e SEC.

A higroscopicidade típica do poli(ácido aspártico) é fator de restrição em algumas análises, as quais não produziram resultados satisfatórios, como a preparação dos filmes de algumas composições das blendas.

As blendas de amido termoplástico/poli(ácido aspártico) com adição de glicerol não apresentam indícios de exsudação do plastificante e mostram-se mais flexíveis se comparadas as sem glicerol, cujos filmes são quebradiços e mais frágeis. Além disso, analisando-se a diferenciação entre amido normal e ceroso, neste observa-se maior desempenho, cujos filmes exibem maior resistência. Entretanto, a combinação de glicerol e amido ceroso resulta em filmes altamente higroscópicos. Blendas com maiores contribuições de amido termoplástico tiveram maior êxito, o que indica influência limitada do uso de PASP neste tipo de preparação. Ainda que a análise de FTIR tenha revelado apenas soma/sobreposição dos espectros dos componentes puros, como resultado da contribuição de cada um destes, o estudo da morfologia destas blendas em MEV mostra indícios de boa interação química entre os componentes, sem presença clara de fases distintas. Entretanto, para maior investigação da miscibilidade das blendas, sugere-se um estudo mais detalhado com as técnicas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e de análise dinâmico-mecânica, a qual não apresentou resultados conclusivos. O estudo de TGA mostra que o PASP tem temperatura de degradação inferior aos amidos termoplásticos, a variação da sua contribuição nas composições não tem efeitos significativos nas temperaturas de degradação das diferentes blendas, mas ele possui ação plastificante, atuando na redução da temperatura de degradação quando adicionado ao amido termoplástico.

Os filmes das blendas poli(ácido aspártico)/poli(álcool vinílico) são transparentes e sem nenhuma indicação de higroscopicidade. Os espectros de análise infravermelho destas blendas são resultados apenas da sobreposição dos espectros dos materiais puros, sem sinais de deslocamentos de bandas, com exceção da composição da blenda de 25%PASP e 75%PVA. No estudo de estabilidade térmica, a variação da porcentagem de PVA e PASP nas blendas não mostra influência nas curvas termogravimétricas, as quais apresentaram

comportamentos muito similares. O ensaio mecânico de tração mostra maior módulo de elasticidade e de tensão máxima de tração para a composição 3:1 PVA/PASP se comparada as demais. Na verificação de sua miscibilidade, o MEV revelou boa interação química entre os componentes das blendas, sem descolamentos interfaciais, cuja existência ou não de fases distintas poderia ser investigada melhor através de novos ensaios com tingimento. A análise dinâmico-mecânica resultou na existência de apenas uma temperatura de transição vítrea para as blendas, cujas temperaturas foram deslocadas para valores menores de acordo com o aumento da porcentagem de PVA.

Em geral, os sistemas PASP/amido termoplástico e PASP/PVA exibem boa interação e resultou em um sistema compatível embora a miscibilidade dos componentes necessite ser estudada mais profundamente para confirmação. Assim, a associação entre polímeros biodegradáveis como os estudados é uma alternativa efetiva para o desenvolvimento de novos materiais com propriedades satisfatórias para futuras aplicações.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABATTI, L.; DOMINGUES, N.S. **Estudo do comportamento de compostos de PVC com adição de amido**. Nova Hamburgo, 2010.

Amido: Fontes, estruturas e propriedades funcionais - Disponível em: http://www.insumos.com.br/aditivos_e_ingredientes/materias/124.pdf Acesso em: 27/09/2016.

ARANHA, I.B.; **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 2001.

BRITO, G. F. et al. **Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 6, n. 2, p. 127-139, 2011.

CÂNDIDO JR, J.R.; et al. **Blendas de álcool polivinílico (PVA) e goma de angico (GA)**, Fortaleza.

DE CARVALHO, A. J. F.; CURVELO, A. A. S.; AGNELLI, J. A. M. **A first insight on composites of thermoplastic starch and kaolin**. Carbohydrate Polymers, v. 45, n. 2, p. 189-194, 2001.

CHANDRA, R.; RUSTGI, R. **Biodegradable polymers**. Progress in polymer science, v. 23, n. 7, p. 1273-1335, 1998.

DA RÓZ, A. L., **Preparação e caracterização de amidos termoplástico**. Tese (Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

DA RÓZ, A. L. et al. **The effect of plasticizers on thermoplastic starch compositions obtained by melt processing**. Carbohydrate Polymers, v. 63, n. 3, p. 417-424, 2006.

SILVA, P. **Desenvolvimento de blendas de amido de inhame codificado com quitosana e PVA**. 2010.

DE MORAIS TEIXEIRA, E. **Utilização de amido de mandioca na preparação de novos materiais termoplásticos**. 2007. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

FRANCHETTI, S. M. M; MARCONATO, J.C. **Polímeros biodegradáveis-uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos**. Química Nova, v. 29, n. 4, p. 811, 2006.

GUERRINI, M.L. et al.; **Polímeros: Ciência e Tecnologia**; 2006.

HAGE, E.; PESSAN, L. A. **Aperfeiçoamento em tecnologia de plásticos**. Módulo 7: blendas poliméricas. Apostila de curso, UFSCar, 2001.

HASSAN, C.M.; PEPPAS, N.A.; **Advances in polymer science**, New York, 2008.

HULLEMAN, S.; JANSSEN, F.; FEIL, H. **The role of water during plasticization of native starches**. *Polymer*, v. 39, n. 10, p. 2043-2048, 1998.

JACOB, R.F. **Estudo das Propriedades das Blendas de Amido Termoplástico e Látex Natural**. 2006. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

KHANNA, S.; SRIVASTAVA, A.K.; **Process Biochem**, 2005.

KUMAR, A. **Polyaspartic acid-a versatile green chemical**. *Chem Sci Rev Lett*, v. 1, p. 162-167, 2012.

LEWIS, A.; YANG, Y.; LIU, K. **Mechanical Characterization of hidrogels for Tissue Engineering Applications**, 2008.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. **Caracterização de polímeros: Determinação de peso molecular e análise térmica**. Rio de Janeiro, 2001.

MANSUR, A. A. P.; MANSUR, H. S. *Anais do 8o Congresso Brasileiro de Polímeros*. 2005.

MARTEN, F.L. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, New York, 1985.

MIRANDA, V.R.; DE CARVALHO, A.J.F. **Blendas compatíveis de amido termoplástico e polietileno de baixa densidade compatibilizadas com ácido cítrico**. São Carlos, 2011.

MENARD, Kevin P. **Dynamic mechanical analysis: a practical introduction**. CRC press, 2008.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L.T. (Ed.). **Natural fibers, biopolymers, and biocomposites**. CRC Press, 2005.

MORAES, I.C et al. **Influência do grau de hidrólise do poli (vinil álcool) nas propriedades físicas de filmes à base de blendas de gelatina e poli (vinil álcool) plastificados com glicerol**. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 28, n. 3, p. 738-745, 2008.

NAKATO, T.; KUSUNO, A.; AKUCHI, T. **Synthesis of poly (succinimide) by bulk polycondensation of L-aspartic acid with an acid catalyst.** Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, v. 38, n. 1, p. 117-122, 2000.

NEAMTU, I. et al. **Investigation of poly (aspartic acid)/vinyl polymer interpolymer complex.** Journal of optoelectronics and advanced materials, v. 9, n. 4, p. 981-984, 2007.

Norma ASTM D6400-04. **Standard Specification for Compostable Plastics.**

RAY, S.S.; BOUSMINA, M. **Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: in greening the 21st century materials world.** Progress in materials science, v. 50, n. 8, p. 962-1079, 2005.

ROWETON, S.; HUANG, S. J.; SWIFT, G. **Poly (aspartic acid): synthesis, biodegradation, and current applications.** Journal of environmental polymer degradation, v. 5, n. 3, p. 175-181, 1997.

SCHLEMMER, D.; SALES, M. JA; RESCK, I. S. **Preparação, caracterização e degradação de blendas PS/TPS usando glicerol e óleo de buriti como plastificantes.** Polímeros, v. 20, p. 6-13, 2010

TOMIDA, M. et al. **Convenient synthesis of high molecular weight poly (succinimide) by acid-catalysed polycondensation of L-aspartic acid.** Polymer, v. 38, n. 18, p. 4733-4736, 1997.

TOMIDA, M. et al. **Preparation conditions and properties of biodegradable hydrogels prepared by γ -irradiation of poly (aspartic acid) s synthesized by thermal polycondensation.** Polymer, v. 38, n. 11, p. 2791-2795, 1997.

TUDORACHI, N. et al. **Testing of polyvinyl alcohol and starch mixtures as biodegradable polymeric materials.** Polymer Testing, v. 19, n. 7, p. 785-799, 2000.

ZAINA, N.A.M.; SUHAIMIB M.S.; IDRIS,A. Biochemical Engineering Journal, 2010.

ZHAO, Y. et al. **Superabsorbent hydrogels from poly (aspartic acid) with salt-, temperature-and pH-responsiveness properties.** Polymer, v. 46, n. 14, p. 5368-5376, 2005.