

ESTUDO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE FILMES HÍBRIDOS AMIDO-TEOS

KARINA OLIVEIRA LIMA¹; SILVIA MOREIRA FERREIRA², ALVARO RENATO GUERRA DIAS² ; DANIELA BIANCHINI³.

¹*Universidade Federal de Pelotas – karinah_ol@hotmail.com*

²*Universidade Federal de Pelotas – silviaferreira92@gmail.com; alvaro.guerradias@gmail.com*

³*Universidade Federal de Pelotas – danielabianchini.ufpel@gmail.com*

1. INTRODUÇÃO

Os polímeros sintéticos, derivados do petróleo, têm sido empregados em diversos setores, sendo muito utilizados na indústria de embalagens. Esses polímeros apresentam um longo tempo de vida, acarretando em problemas ambientais quando descartados no meio ambiente, visto que, demoram centenas de anos para se decompor totalmente (RAY & BOUSMINA, 2005; ROSA, FRANCO, & CALIL 2001). A poluição gerada pelo acúmulo desses materiais tem incentivado pesquisas no desenvolvimento de embalagens biodegradáveis obtidas de fontes renováveis (XIE et al., 2013).

Dentre as fontes renováveis, o amido tem sido investigado para elaboração de filmes biodegradáveis, devido ao seu baixo custo, ampla disponibilidade e biodegradabilidade (CANO et al., 2014; XIE et al., 2013). Além de agregar valor à matéria-prima, o amido pode ser facilmente convertido em amido termoplástico através da ruptura da estrutura granular quando submetido ao processo de gelatinização e com a adição de plastificantes (BABAEI et al., 2015). Por outro lado, os materiais obtidos a partir de polímeros orgânicos podem apresentar algumas limitações, como baixa estabilidade térmica, mecânica, condutividade elétrica e ótica devido a sua natureza intrínseca, portanto, requerem a adição de materiais para melhorar suas propriedades e aplicações (MAHMOOD, KHAN, & AZARIAN, 2013).

Nesse contexto, a adição de materiais inorgânicos, dependendo da natureza, podem apresentar melhorias promissoras como, por exemplo, nas propriedades mecânicas, térmicas, óticas e físicas dos polímeros orgânicos. A combinação intencional de dois ou mais componentes dá origem a materiais híbridos que podem exibir novas propriedades que não são necessariamente encontradas nos componentes individuais (SZELUGA, KUMANEK, & TRZEBICKA, 2015). Então, pelo método sol-gel, é possível combinar um polímero orgânico com precursores inorgânicos, com processamento de baixo custo a fim de melhorar algumas propriedades (MAHMOOD, KHAN, & AZARIAN, 2013), através de processos de hidrólise e condensação do precursor inorgânico (MORALES-ACOSTA et al., 2013).

Os precursores inorgânicos mais comuns empregados no método sol-gel são os organoalcoxisilanos (MORALES-ACOSTA et al., 2013), dentre esses destaca-se o tetraetilortossilicato (TEOS), utilizado principalmente como um agente de reticulação em polímeros e como precursor na formação de dióxido de silício (KULPRATHIPANJA, 2010) *in situ*. A formação de partículas de sílica, com elevada área superficial específica e ligações químicas insaturadas com grupos hidroxila na superfície, facilita a sua dispersão nas cadeias macromoleculares (XIONG et al., 2008).

Dante do exposto, este trabalho investiga a síntese de filmes híbridos de amido de feijão carioca com diferentes teores de tetraetilotortossilicato (TEOS) através de reações de hidrólise e condensação *in situ*, sob pH controlado, e avaliar o efeito da adição nas propriedades mecânicas dos filmes.

2. METODOLOGIA

Os filmes foram preparados pelo método *casting* e de acordo com os procedimentos utilizados por SHI, WANG, LI, & ADHIKARI (2013), com modificações. As soluções filmogênicas foram preparadas nas proporções: 3,0 g de amido: 0,3 g de glicerol: 100 mL de água destilada, sendo o amido submetido a gelatinização, seguido do ajuste do pH para 9,0 e adição de TEOS, nos teores de 0, 5, 20 e 40% (m/m). A solução foi mantida a temperatura de 40°C por 1h, homogeneizada e retornada ao aquecimento por 1h adicional. Por fim, 20g da solução foram vertidos em placas de Petri e secos em estufa com circulação de ar a 30°C. As propriedades mecânicas dos filmes foram avaliadas utilizando um Analisador de Textura (TA.XT.plus, Stable Micro Systems) de acordo com a norma ASTM D-882-02 (ASTM, 2002). Foram determinados os parâmetros de resistência à tração, percentual de elongação no momento da ruptura e módulo de Young. Foram avaliadas 8 amostras de cada filme de 80 mm de comprimento e 25 mm de largura.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os dados referentes a resistência à tração, percentual de elongação e módulo de Young dos filmes com diferentes teores de TEOS e tempo de armazenamento estão apresentados na Figura 1 e na Figura 2.

De acordo com a Figura 1 não foram observadas diferenças para os filmes ST0, ST5 e ST20 em relação a resistência à tração, em ambos tempos de armazenamento. Porém, pode ser observado um aumento nesse parâmetro quando armazenados por um maior período (15 dias). Isso provavelmente está relacionado ao processo de envelhecimento, quando ocorre a acomodação das cadeias de amido e nos filmes contendo TEOS, ainda ocorre a condensação lenta das partículas de sílica.

A maior resistência à tração foi observada para o filme ST40 para ambos tempos de armazenamento. Aliado a isso, pode ser observada uma diminuição no percentual de elongação aos 15 dias de armazenamento, sugerindo interações fortes entre o precursor inorgânico e o amido que induzem a uma perda de mobilidade macromolecular evitando o deslizamento das cadeias de amidoumas sobre as outras. Dessa forma, a sílica atua como um reforço no material polimérico. Vale ressaltar, que os filmes ST40 são resistentes em um tempo menor de armazenamento, o excesso de material inorgânico parece levar a uma separação de fase e à migração do material inorgânico para a borda do filme (dados não mostrados), o que pode acelerar o processo de envelhecimento pela condensação das espécies inorgânicas na superfície do filme.

De maneira geral, os filmes contendo TEOS apresentam um percentual de elongação menor do que os filmes ST0 reforçando que, além do tempo de armazenamento, o teor de TEOS afeta significativamente as propriedades mecânicas dos filmes. O efeito da adição de precursores inorgânicos também foi estudado por LIM et al. (2015), os quais reportaram que houve um aumento na resistência a tração e uma diminuição na elongação dos filmes de acordo com o aumento do teor de ácido bórico. Os autores sugeriram que houve uma

reticulação com fortes orientações intermoleculares entre os dois componentes, tornando o material mais coeso e rígido, o que dificulta o deslizamento das cadeias.

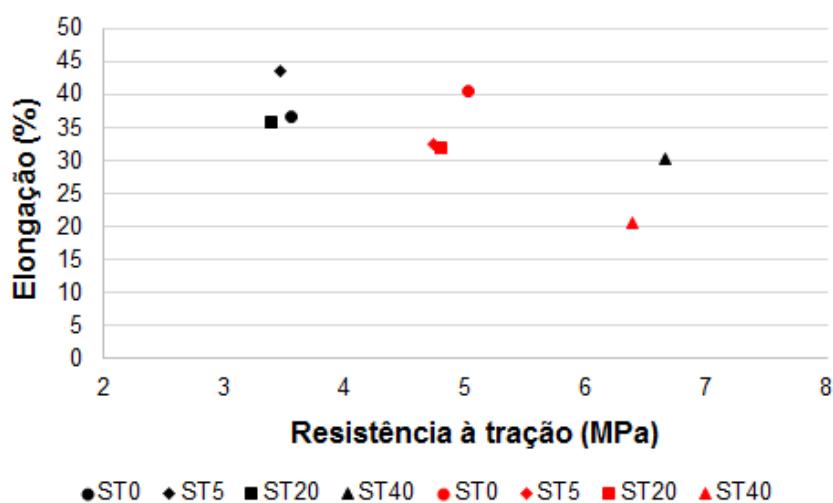


Figura 1. Gráfico da elongação em função da resistência à tração para os filmes.
Preto: 3 dias de armazenamento; Vermelho: 15 dias de armazenamento.

Os resultados dos ensaios de resistência mecânica obtidos como curvas do tipo tensão *versus* deformação dos filmes estão ilustrados na Figura 2, apresentando perfil com uma deformação inicial elástica seguida por escoamento. A deformação elástica consiste no alongamento das moléculas da cadeia na direção da tensão aplicada e não é permanente, ou seja, o material retorna a forma inicial quando a carga é liberada (CALLISTER, 2002). A inclinação do segmento linear corresponde ao módulo de Young o qual está relacionado com a rigidez dos filmes, podendo ser observado uma maior inclinação para os filmes ST40.

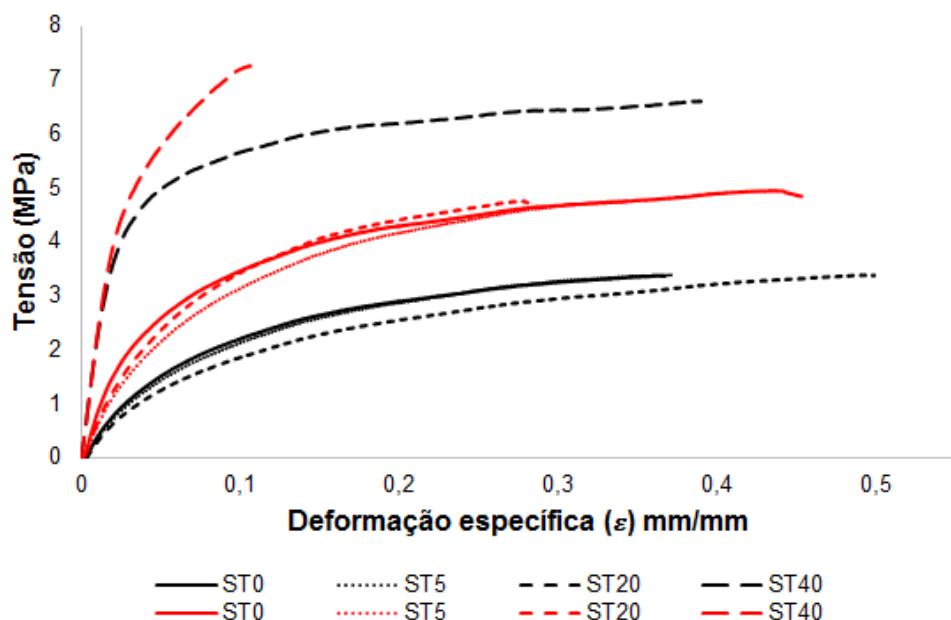


Figura 2. Curvas de tensão *versus* deformação específica para os filmes. Preto: 3 dias de armazenamento; Vermelho: 15 dias de armazenamento.

Os valores do módulo de Young foram obtidos através do cálculo da inclinação da região linear da curva de tensão-deformação sendo obtidos para os filmes com 3 dias de armazenamento $48,13 \pm 6,85$; $42,77 \pm 13,06$; $45,84 \pm 12,16$ e $226,14 \pm 43,70$ MPa para os filmes ST0, ST5, ST20 e ST40, respectivamente. Já para os filmes com 15 dias de armazenamento $90,29 \pm 6,85$; $64,57 \pm 13,06$; $70,87 \pm 12,16$ e $226,76 \pm 46,31$ MPa. Dessa forma, confirmando os valores mais elevados para os filmes ST40. Além disso, foi possível observar que o maior tempo de armazenamento propiciou um aumento nessa propriedade para os filmes ST0, ST5 e ST20.

4. CONCLUSÕES

A partir de amido de feijão carioca e TEOS foram obtidos filmes híbridos homogêneos com desempenho mecânico melhorado pela adição de 40% de precursor inorgânico. Aliado a isso, o tempo de armazenamento influenciou nas propriedades mecânicas dos filmes, sendo que um maior tempo acarretou em um aumento na resistência à tração juntamente com uma diminuição na elongação dos filmes. Vale ressaltar que as características dos filmes dependem para qual finalidade serão utilizados, como o produto e o local onde será armazenado. Nesse contexto, os produtos alimentares exigem alguns requisitos mais rigorosos do que os demais itens, exigindo um maior controle nas propriedades de tração, o que foi obtido com êxito neste trabalho.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BABAEE, M., JONOobi, M., HAMZEH, Y., & ASHORI, A. Biodegradability and mechanical properties of reinforced starch nanocomposites using cellulose nanofibers. *Carbohydrate Polymers*, 132, 1–8, 2015.
- CALLISTER Jr., W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução.** (5^a ed.) Rio de Janeiro: Livros técnicos e científicos- LTC, 2002. (Capítulo 16).
- CANO, A., JIMÉNEZ, A., CHÁFER, M., GÓNZALEZ, C., & CHIRALT, A. Effect of amylose:amylopectin ratio and rice bran addition on starch films properties. *Carbohydrate Polymers*, 111, 543–555, 2014.
- MORALES-ACOSTA, M. D., ALVARADO-BELTRÁN, C. G., QUEVEDO-LÓPEZ, M. A., GNADÉ, B. E., MENDOZA-GALVÁN, A., & RAMÍREZ-BON, R. Adjustable structural, optical and dielectric characteristics in sol-gel PMMA-SiO₂ hybrid films. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 362(1), 124–135, 2013.
- RAY, S. S., & BOUSMINA, M. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world. *Progress in Materials Science*, 50(8), 962–1079, 2005.
- SHI, A. M., WANG, L. J., LI, D., & ADHIKARI, B. Characterization of starch films containing starch nanoparticles Part 1: Physical and mechanical properties. *Carbohydrate Polymers*, 96, 593–601, 2013.
- SZELUGA, U., KUMANEK, B., & TRZEBICKA, B. Synergy in hybrid polymer/nanocarbon composites. A review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 73, 204–231, 2015.
- XIE, F., POLLET, E., HALLEY, P. J., & AVÉROUS, L. Starch-based nano-biocomposites. *Progress in Polymer Science*, 38(10-11), 1590–1628, 2013.
- XIONG, H., TANG, S., TANG, H., & ZOU, P. The structure and properties of a starch-based biodegradable film. *Carbohydrate Polymers*, 71(2), 263–268, 2008.