FILMES BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO TERMOPLÁSTICO, POLI(BUTILENO SUCCINATO) E POLI(BUTILENO ADIPATO CO-TEREFTALATO)

Beluci, N.C.L.[1], *Marim, B. M.*[2], *Mali, S.*[3], *Yamashita F.*[4]

[1] Universidade Estadual de Londrina, Departamento de Bioquímica e Biotecnologia, Londrina/Paraná - Brasil. E-mail: natalia.beluci@uel.br.

[2] Universidade Estadual de Londrina, Departamento de Bioquímica e Biotecnologia, Londrina/Paraná - Brasil. E-mail: beatriz.marjorie@uel.br.

[3] Universidade Estadual de Londrina, Departamento de Bioquímica e Biotecnologia, Londrina/Paraná - Brasil. E-mail: smali@uel.br.

[4] Universidade Estadual de Londrina, Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Londrina/Paraná - Brasil. E-mail: fabioy@uel.br.

RESUMO

Poli(butileno succinato) (PBS) e poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) são polímeros biodegradáveis amplamente estudados como alternativas aos plásticos convencionais não biodegradáveis. Ambos apresentam propriedades físicas e mecânicas adequadas para aplicações em escala industrial, porém o alto custo limita sua ampla adoção comercial. A incorporação de amido termoplástico (TPS) como componente majoritário da matriz polimérica representa uma estratégia promissora para a produção de materiais biodegradáveis mais econômicos e sustentáveis. Neste trabalho, foram desenvolvidos dois filmes biodegradáveis por extrusão por sopro, compostos por PBAT/TPS e PBS/TPS, na proporção de 30/70% em massa. A formulação visou combinar as propriedades mais favoráveis de cada polímero: a flexibilidade do PBAT, a resistência mecânica do PBS e o baixo custo e biodegradabilidade do TPS. A caracterização dos filmes incluiu análise de opacidade, cor, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e propriedades mecânicas em tração. Ambos os filmes apresentaram coloração amarelada e elevada luminosidade, com a mesma cor geral (CIELab). O filme PBS/TPS apresentou maior cristalinidade (11,0%) e opacidade (62,4%) quando comparado ao filme PBAT/TPS (7,0% e 53,8%, respectivamente), o que é coerente com a natureza mais cristalina e opaca do PBS. A análise morfológica revelou que o filme PBAT/TPS apresentou superfície mais contínua e homogênea, com morfologia fibrilar, enquanto o filme PBS/TPS apresentou uma estrutura bifásica, indicando menor compatibilidade entre os seus componentes. Ainda assim, o filme PBS/TPS apresentou maior resistência à tração (6,1 MPa) e módulo de Young (62,4 MPa), em comparação ao filme PBAT/TPS (5,0 MPa e 19,7 MPa, respectivamente), comportamento atribuído às propriedades intrínsecas do PBS. Por outro lado, o alongamento na ruptura foi maior no filme PBAT/TPS (198,5%), em comparação ao PBS/TPS (23,1%), refletindo a maior flexibilidade do PBAT. Os resultados obtidos indicam que a substituição parcial de PBAT ou PBS por TPS pode ser uma alternativa viável para a obtenção de embalagens sustentáveis, com desempenho mecânico ajustável conforme a aplicação desejada. A utilização de processos convencionais de extrusão de filmes reforça o potencial de escalabilidade industrial. Além disso, a exploração de outras proporções entre os componentes poliméricos pode levar a formulações com desempenho ainda mais equilibrado, permitindo otimizações direcionadas conforme o uso final pretendido.

Palavras-chave: biopolímeros, embalagens sustentáveis, extrusão de filmes.

1. INTRODUÇÃO

A crescente preocupação com os impactos ambientais dos plásticos convencionais tem impulsionado a busca por materiais biodegradáveis que combinem desempenho técnico e menor custo ambiental. Entre os polímeros sintéticos biodegradáveis com destaque, estão o poli(butileno succinato) (PBS) e o poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT), que apresentam boas propriedades mecânicas e térmicas, além de processabilidade adequada para aplicações industriais, como filmes e embalagens (George et al., 2020; Muthuraj et al., 2014).

Entretanto, o elevado custo do PBS e do PBAT, três a quatro vezes superior ao de polímeros convencionais como o polietileno de baixa densidade (LDPE), limita sua adoção em larga escala (Rosenboom et al., 2022). Nesse contexto, o uso de amido termoplástico (TPS) como matriz majoritária desponta como alternativa promissora, devido ao seu baixo custo, abundância, biodegradabilidade e capacidade de formar filmes (Thunwall et al., 2008; Wang et al., 2020).

Estudos com misturas binárias PBS/TPS e PBAT/TPS produzidas por extrusão por sopro são escassos e geralmente, seu escopo se limita a misturas fundidas ou moldadas por compressão, que são técnicas mais estáveis e menos complexas em comparação com filmes produzidos por extrusão por sopro. Essa técnica é amplamente usada na indústria de embalagens flexíveis por permitir produção contínua e escalável (Wei et al., 2021; Yap et al., 2020)

2. OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo desenvolver e caracterizar filmes biodegradáveis à base de PBAT/TPS e PBS/TPS, na proporção de 30/70% (massa/massa), produzidos por extrusão por sopro. A proposta visa unir a flexibilidade do PBAT, a resistência do PBS e a sustentabilidade do TPS, explorando seu potencial para aplicações como embalagens sustentáveis.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Material

Foram utilizados poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) e poli(butileno succinato) (PBS) como polímeros biodegradáveis, adquiridos de fornecedores comerciais. O amido de milho nativo foi utilizado para a produção de amido termoplástico (TPS), plastificado com glicerol (70/30% massa/massa). A razão mássica para a composição do TPS foi de 70%, enquanto os poliésteres (PBAT ou PBS) foram adicionados na proporção de 30%. Assim, duas formulações foram desenvolvidas: PBAT/TPS (30/70%) e PBS/TPS (30/70%).

3.2. Produção dos Filmes Biodegradáveis

Pellets e filmes foram produzidos utilizando uma extrusora monorrosca (modelo EL-25, BGM, Brasil), com diâmetro de rosca de 25 mm e comprimento de rosca de 700 mm. Os componentes (PBS, PBAT, glicerol, ácido cítrico e amido de milho) foram misturados e alimentados na extrusora que operou com um perfil de temperatura no barril de 90/120/120/115 °C da zona de alimentação até a zona da matriz, e velocidade da rosca de 40

rpm, utilizando matriz com dois orifícios de 2 mm de diâmetro. Em seguida, os perfis cilíndricos extrudados foram pelletizados e novamente extrusados para a produção dos filmes. Os pellets foram processados com perfil de temperatura de 90/120/120/130 °C nas quatro primeiras zonas e 135 °C na matriz de sopro (50 mm), com velocidade da rosca de 40 rpm. As taxas de alimentação e fluxo de ar foram mantidas constantes para garantir a espessura dos filmes entre 100 –150 µm. Os filmes foram armazenados em embalagens aluminizadas seladas até a realização das análises de caracterização.

3.3. Opacidade e Cor

A opacidade aparente e a cor dos filmes biodegradáveis foram determinadas utilizando um colorímetro (CR-400, Konica Minolta, Japão) com iluminante D65 (luz do dia) e ângulo visual de 10°, de acordo com a metodologia proposta por Olivato et al. (2017). A opacidade (Y) foi determinada como a razão entre a opacidade do filme sobre o padrão preto (Yb) e o padrão branco (Yw), conforme indicado na Equação (1). As medições foram realizadas em cinco pontos diferentes de cada filme.

$$Y(\%) = \left(\frac{Y_b}{Y_w}\right) \times 100 \quad (1)$$

Nas mesmas condições, a cor de cada filme foi determinada pelo sistema CIELab, representado por L (luminosidade), a* (cromaticidade, -a verde, +a vermelho) e b* (cromaticidade, -b azul, +b amarelo). Os parâmetros ΔL*, Δa* e Δb* correspondem às diferenças nos respectivos valores CIELab medidos entre a amostra sobre o padrão branco e o padrão branco. A diferença total de cor (ΔE) foi calculada pela Equação (2).

$$\Delta E * = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (2)$$

3.4. Difração de Raios X

Os padrões de difração de raios X foram obtidos utilizando um difratômetro (XPert PRO, Panalytical, Philips, Holanda) com radiação Kα do cobre (λ = 1,5406 Å), operando à temperatura ambiente, 20 mA e 30 kV. A varredura na região de 2θ foi de 2,0° a 90,0°, com passo de 0,05° e velocidade de 0,05°/s. O índice de cristalinidade relativa (RCI) foi calculado em função da área das regiões cristalinas (CR) e da área das regiões amorfas (AR), conforme a Equação (3).

$$\text{RCI } (\%) = \frac{CR}{\text{CR+AR}}\ x\ 100 \quad (3)$$

3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura dos filmes (fratura e superfície) foram avaliadas por um microscópio eletrônico (FEI Quanta 200, EUA). As amostras foram criofraturadas em nitrogênio líquido, secas em dessecador com cloreto de cálcio (≈ 0% UR), e metalizadas com ouro (Sputter Coater BAL-TEC SCD 050, Alemanha). As imagens das fraturas e superfícies dos filmes foram obtidas com aumento de 1600x.

3.6. Propriedades Mecânicas

A resistência à tração (σ, MPa), o alongamento na ruptura (ε, %) e o módulo de Young (YM, MPa) dos filmes biodegradáveis foram determinados utilizando uma máquina universal de ensaios (EMIC, INSTRON, Brasil), equipada com célula de carga de 50 kgf, conforme a norma ASTM D882-18 (2018) com modificações. Dez corpos de prova de cada formulação foram cortados na direção longitudinal (100 mm x 25 mm) e testados. A velocidade do cabeçote foi ajustada para 0,8 mm/s, e a distância inicial entre as garras foi de 60 mm. Antes dos ensaios, os filmes foram mantidos em dessecador por 72 h, à temperatura de 25 ± 2°C e umidade relativa de equilíbrio de 53 ± 2%.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Aparência, Opacidade e Cor

As amostras PBAT/TPS e PBS/TPS apresentaram coloração amarelada e elevada luminosidade, atribuídas à presença do amido termoplástico (TPS) e às condições térmicas do processamento. Ambas exibiram valores de luminosidade (L*) elevados, indicando superfícies claras e homogêneas, o que é coerente com estudos anteriores com filmes TPS/poliéster (Olivato et al., 2017; Garcia et al., 2014).

Em termos de opacidade, observou-se que o filme PBS/TPS apresentou maior valor (62,4%) em comparação ao PBAT/TPS (53,8%). Essa diferença é coerente com a natureza mais cristalina do PBS, que dispersa mais a luz incidente, aumentando a opacidade (Wei et al., 2021). Além disso, a alta opacidade é característica de materiais com teor alto de TPS na sua formulação. Particularmente, essa característica pode ser vantajosa em aplicações que demandam menor transparência, como embalagens para produtos sensíveis à luz.

Apesar das diferenças nos valores de opacidade, ambos os filmes mantiveram uma aparência visual semelhante. Os valores dos parâmetros de cromaticidade (a* e b*) foram próximos entre si, com tendência ao amarelo (b* positivo), refletindo a influência do TPS no perfil de cor. A diferença total de cor (ΔE*) entre as formulações foi pequena, o que sugere que mudanças no tipo de poliéster não causaram variações perceptíveis ao olho humano.

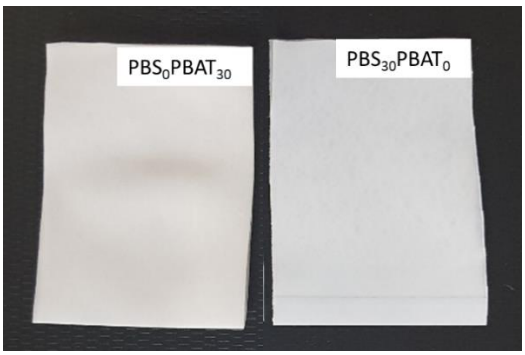

Figura 1. Imagens dos filmes.

4.2. Cristalinidade

A análise de difração de raios X evidenciou diferenças na organização estrutural dos filmes. O filme PBS/TPS apresentou maior cristalinidade relativa (11,0%) em comparação ao

PBAT/TPS (7,0%). Este resultado está de acordo com a literatura, que aponta o PBS como um polímero semicristalino com alta tendência à formação de regiões ordenadas durante o resfriamento (Muthuraj et al., 2014; Fahrngruber et al., 2020).

A maior cristalinidade do PBS/TPS está associada não apenas à sua estrutura química, mas também à sua maior capacidade de recristalização durante a extrusão, mesmo em presença de TPS, um componente mais amorfo. Essa organização mais densa e regular impacta diretamente nas propriedades físicas e mecânicas do material, como resistência à tração e rigidez (George et al., 2020).

4.3. Morfologia

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura revelaram diferenças morfológicas entre os filmes. A amostra PBAT/TPS apresentou superfície mais contínua e homogênea, com morfologia fibrilar bem distribuída, indicando boa compatibilidade e dispersão entre o PBAT e o TPS. Esse comportamento está alinhado com estudos que demonstram que o PBAT apresenta melhor miscibilidade com TPS, mesmo sem o uso de compatibilizantes (Wei et al., 2021; Yap et al., 2020).

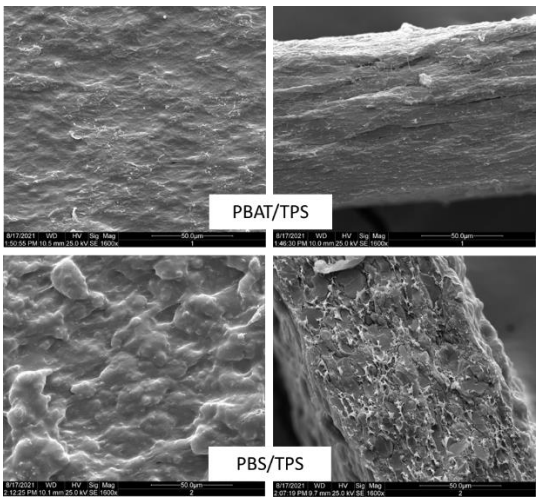

Figura 2. Micrografias dos filmes.

Por outro lado, o filme PBS/TPS mostrou uma estrutura bifásica, com presença de domínios distintos e descontinuidade na interface, evidenciando uma menor compatibilidade entre o PBS e o TPS. Essa separação de fases pode afetar negativamente propriedades como alongamento e resistência ao impacto, além de favorecer falhas mecânicas localizadas (Garcia et al., 2014).

4.4. Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas em tração revelaram o comportamento contrastante das duas formulações. O filme PBS/TPS apresentou maior resistência à tração (6,1 MPa) e módulo de Young (62,4 MPa) em comparação ao PBAT/TPS (5,0 MPa e 19,7 MPa, respectivamente), resultado coerente com a maior cristalinidade e rigidez do PBS. Esses valores estão em

conformidade com a literatura que relata o PBS como um polímero com excelente resistência e módulo elástico, mesmo quando combinado com TPS (Bilck et al., 2021; Muthuraj et al., 2014).

Entretanto, o alongamento na ruptura foi maior no filme PBAT/TPS (198,5%) em relação ao PBS/TPS (23,1%). O elevado valor de alongamento do PBAT/TPS reflete sua estrutura mais flexível e sua melhor compatibilidade com o TPS, favorecendo maior deformação antes da ruptura — característica desejável em embalagens flexíveis, como filmes agrícolas ou sacolas (Yap et al., 2020; George et al., 2020).

Esses resultados demonstram que a escolha do poliéster influencia diretamente o desempenho mecânico dos filmes: enquanto o PBS/TPS é mais rígido e resistente, o PBAT/TPS é mais flexível e deformável. A combinação com TPS, mesmo em alta proporção (70%), permitiu a produção de filmes com propriedades distintas e ajustáveis conforme a aplicação final.

5. CONCLUSÕES

Os filmes biodegradáveis PBAT/TPS e PBS/TPS desenvolvidos neste estudo apresentaram propriedades ópticas, estruturais e mecânicas distintas, atribuídas às características intrínsecas dos poliésteres utilizados. O PBAT conferiu maior flexibilidade aos filmes, enquanto o PBS proporcionou maior rigidez e resistência. A presença de TPS em ambos os sistemas pode reduzir custos e aumentar a biodegradabilidade, mantendo propriedades técnicas adequadas para aplicações em embalagens.

Os resultados obtidos demonstram que a substituição parcial de PBS ou PBAT por TPS é uma alternativa viável para a produção de embalagens sustentáveis. Além disso, a utilização da extrusão por sopro como técnica de processamento reforça o potencial de aplicação industrial dessas formulações. A exploração de outras proporções entre os componentes pode levar à formulação de materiais com desempenho ainda mais equilibrado.

REFERÊNCIAS

BELUCI, N.C.L.; et al. “Reactive biodegradable extruded blends of thermoplastic starch and polyesters”. Carbohydrate Polymer Technologies and Applications (2023) 5, 100274.

BILCK, A.P.; et al. “Characterization and application of starch/polyester packaging produced by blown extrusion.” Carbohydrate Polymer Technologies and Applications (2021) 2, 100088.

DA SILVA, N.M.C.; et al. “PBAT/TPS composite films reinforced with starch nanoparticles produced by ultrasound.” International Journal of Polymer Science (2017), 4308261.

FAHRNGRUBER, B.; et al. “Starch/PBS compatibilizers: Effect of different reaction-approaches on the properties of thermoplastic starch-based compostable films.” Journal of Polymers and the Environment (2020) 28, 257–270.

GARCIA, P.S.; et al. “Improving action of citric acid as compatibiliser in starch/polyester blown films.” Industrial Crops and Products (2014) 52, 305–312.

GEORGE, A.; et al. “A comprehensive review on chemical properties and applications of biopolymers and their composites.” International Journal of Biological Macromolecules (2020) 154, 329–338.

MUTHURAJ, R.; et al. “Biodegradable PBS and PBAT blends: Reactive extrusion and performance evaluation.” Journal of Polymers and the Environment (2014) 22(3), 336–349.

OLIVATO, J.B.; et al. “Color and opacity analysis of biodegradable starch-based films.” Carbohydrate Polymers (2017) 173, 179–186.

ROSENBOOM, J.G.; et al. “Bioplastics for a circular economy.” Nature Reviews Materials (2022) 7(2), 117–137.

THUNWALL, M.; et al. “Film blowing of thermoplastic starch.” Carbohydrate Polymers (2008) 71, 583–590.

WANG, Y.; et al. “Thermoplastic starch: A review of recent developments in modification, processing and applications.” Carbohydrate Polymers (2020) 245, 116502.

WEI, X.Y.; et al. “Ternary blend of PBS, PBAT and plasticized starch for packaging applications.” Polymers (2021) 13(6), 1003.

YAP, J.Y.; et al. “Development and characterization of PBAT/PBS/TPS blown films for packaging.” Polymer Testing (2020) 81, 106229.