



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

ADRIANA PASSOS DIAS

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS
BIODEGRADÁVEIS À BASE DE FARINHA DE AVEIA E POLI
(ADIPATO CO-TEREFTALATO DE BUTILENO)**

Londrina
2014

ADRIANA PASSOS DIAS

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS
BIODEGRADÁVEIS À BASE DE FARINHA DE AVEIA E POLI
(ADIPATO CO-TEREFTALATO DE BUTILENO)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência de Alimentos da Universidade Estadual de Londrina em cumprimento das exigências para obtenção do título de Mestre em Ciência de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Fábio Yamashita.
Co-orientador: Prof^a. Dr^a. Lyssa Setsuko Sakanaka

Londrina
2014

**Catálogo elaborado pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central da
Universidade Estadual de Londrina**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

D541d Dias, Adriana Passos.
Desenvolvimento e caracterização de materiais biodegradáveis à base de
farinha de aveia e poli (adipato co-tereftalato de butileno) / Adriana Passos
Dias. -Londrina, 2014.
113 f.: il.

Orientador: Fábio Yamashita.
Coorientador: Lyssa Setsuko Sakanaka.
Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual de
Londrina, Centro de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Ciência
de Alimentos, 2014.
Inclui bibliografia.

1. Alimentos - Embalagens - Teses. 2. Poliésteres - Propriedades mecânicas -
Teses. 3. Filmes biodegradáveis - Processo de extrusão - Teses. 4. Plástico
reforçado com farinha – Permeabilidade – Teses. 5. Farinha de aveia – Produtos
– Teses. I. Yamashita, Fábio. II. Sakanaka, Lyssa Setsuko. III. Universidade
Estadual de Londrina. Centro de Ciências Agrárias. Programa de Pós-Graduação
em Ciência de Alimentos. V. Título.

CDU 664.004.3

ADRIANA PASSOS DIAS

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS
BIODEGRADÁVEIS À BASE DE FARINHA DE AVEIA E POLI
(ADIPATO CO-TEREFTALATO DE BUTILENO)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência de Alimentos da Universidade Estadual de Londrina em cumprimento das exigências para obtenção do título de Mestre em Ciência de Alimentos.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Fabio Yamashita
UEL – Londrina – PR

Prof^a. Dr^a. Monica Regina da Silva Scapim
UEM – Maringá – PR

Prof^a. Dr^a. Juliana Bonametti Olivato
UEL – Londrina – PR

Londrina, 17de abril de 2014.

DEDICO

Dedico esta dissertação aos meus pais, Marinez e Sergio, meus grandes exemplos e incentivadores.

À minha irmã Mariana, aos meus avós Antonio e Iracilda, aos meus tios Angela e Luiz Fernando, e também aos pequenos João Paulo e Ana Helena.

Ao meu grande amor, Weslei.

Ao meu orientador Prof. Dr. Fabio Yamashita e a minha co-orientadora Prof^a. Dr^a. Lyssa Setsuko Sakanaka, pelo exemplo de professores, pesquisadores.

AGRADECIMENTOS

Em especial ao meu orientador Prof. Dr. Fabio Yamashita, pela incrível orientação, pela confiança depositada em mim no desenvolvimento deste trabalho. Por todos os momentos de convivência, conhecimentos transmitidos, pelo carinho e pela amizade.

Agradeço imensamente à minha co-orientadora Prof^a. Dr^a. Lyssa Setsuko Sakanaka, por ter despertado em mim o interesse pela pesquisa, por tudo que me ensinou e ainda ensina, pelo apoio em todos os momentos e pela grande amizade.

Ao Nelson Heitor Fuzinato, por compartilhar toda sua experiência, pela disposição, empenho e ajuda, também pelas conversas, conselhos e amizade.

Ao grupo POLIBIOTEC, à Prof^a. Dr^a. Maria Victória Eiras Grossmann, por compartilhar seus vastos conhecimentos e ensinamentos. Aos amigos: Ana Paula Bilk, Jaqueline Camisa, Juliana Bonametti Olivato, Juliano Zanela, Marianne Ayumi Shirai e Mônica Oliveira Reis, pelos ótimos momentos no laboratório, por toda ajuda e conhecimentos compartilhados que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

A Prof^a. Dr^a. Carmen Maria Oliveira Muller, pela disponibilidade na realização das análises de DMA.

Aos amigos que conheci ou conheci melhor durante o mestrado: Alécio, Bruna, Cyntia, Fernando, Fernanda, Flávia, Julyene, Melissa, pelo convívio, amizade e conhecimentos trocados.

À banca composta pela Prof^a. Dr^a. Monica Regina da Silva Scapim e pela Prof^a. Dr^a. Juliana Bonametti Olivato, por terem aceitado o convite e pelas correções e sugestões.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos, inclusive os que não tive contato, pelos ensinamentos repassados, que contribuíram para a minha formação acadêmica. Em especial à Prof^a. Dr^a. Marta de Toledo Benassi, exemplo de pessoa e professora, pelas conversas e carinho.

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), pela concessão da bolsa.

Aos meus pais, por todo amor, apoio, compreensão, inspiração, incentivo e por serem exemplos de dedicação ao conhecimento, sem vocês nada disso seria possível. Agradeço também à minha irmã Mariana, pela paciência, companheirismo e irmandade. Aos meus avós, meus tios e meus priminhos, por toda ajuda e carinho da vida inteira.

Ao Weslei, por todo amor, carinho, paciência e por acreditar tanto em mim.

Agradeço também a todos aqueles que, mesmo não tendo sido citados aqui, contribuíram de forma positiva nesta etapa importante da minha vida.

MUITO OBRIGADA!

"Nem tão longe que eu não possa ver
Nem tão perto que eu possa tocar Nem tão
longe que eu não possa crer
Que um dia chego lá Nem tão perto que eu
possa acreditar
Que o dia já chegou

Nem tão longe, impossível
Nem tampouco lá, já"

(Humberto Gessinger)

DIAS, Adriana Passos. **Desenvolvimento e caracterização de materiais biodegradáveis à base de farinha de aveia e poli (adipato co-tereftalato de butileno)**. 2014. 113 f. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Ciência de Alimentos) -Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2014.

RESUMO

O crescente acúmulo de lixo, principalmente de materiais plásticos, tem gerado grandes problemas ambientais. Uma das alternativas para reduzir este problema é o desenvolvimento de materiais biodegradáveis. A farinha de aveia é um material proveniente de recursos renováveis, possui baixo custo e apresenta um alto teor de amido, proteínas, além de uma considerável quantidade de lipídeos. O poli (adipato co-tereftalato de butileno) (PBAT) é um poliéster sintético biodegradável com propriedades mecânicas adequadas que permite seu uso em blendas com outros materiais. Este trabalho teve como objetivo principal o desenvolvimento e caracterização de materiais biodegradáveis de farinha integral de aveia, PBAT e glicerol, usado como plastificante, através da extrusão sopro em balão e a extrusão plana. Não foi possível a produção de filmes biodegradáveis através da extrusão sopro. Foram produzidas somente chapas biodegradáveis através da extrusão plana e calandragem. Em um primeiro momento, foram processadas formulações contendo somente a farinha de aveia integral e diferentes concentrações de PBAT e glicerol. As chapas biodegradáveis produzidas foram caracterizadas quanto às características físicas, químicas, propriedades mecânicas, térmicas e microestruturais e de permeabilidade ao vapor de água. A resistência à tração das chapas variou conforme a concentração de PBAT, quanto maior a concentração de PBAT maior foi a resistência. Os valores de permeabilidade ao vapor de água em diferentes gradientes de umidade relativa, a densidade e a perda de massa em água, não apresentaram diferenças significativas entre as formulações. Os resultados de módulo de armazenamento, de espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier e análise termogravimétrica, foram semelhantes para todas as chapas produzidas. Em seguida, a partir dos resultados obtidos, foi utilizado o ácido cítrico e estearato de magnésio na elaboração de chapas biodegradáveis de farinha de aveia integral/PBAT/glicerol, através da extrusão plana, com objetivo principal de melhorar as características destes materiais, já que estas substâncias possuem a função de compatibilizante e lubrificante, respectivamente. Pôde-se perceber que a adição destas substâncias melhorou significativamente o processamento das chapas e a análise subjetiva destes materiais. Quanto às propriedades mecânicas, não houve uma melhora significativa. A permeabilidade ao vapor de água das chapas com maiores conteúdos, exclusivamente de ácido cítrico e com maiores conteúdos das duas substâncias, foi menor. A perda de massa em água foi significativamente maior para a formulação com maiores teores de estearato de magnésio. As microestruturas das chapas se apresentaram homogêneas e sem rachaduras, porém não houve diferença visível entre a amostra controle e as outras. O módulo de armazenamento e a espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier foram similares para todas as formulações, independente da presença de ácido cítrico e do estearato de magnésio. É importante ressaltar que o papel do estearato de magnésio e ácido cítrico não é claro, sendo necessários mais estudos

para separar o efeito do destas substâncias nas propriedades das chapas biodegradáveis de farinha de aveia integral/PBAT/glicerol.

Palavras-chave: PBAT. Extrusão. Blendas. Permeabilidade ao vapor de água. Propriedades mecânicas. Farinha de aveia.

DIAS, Adriana Passos. **Development and characterization of biodegradable materials based on oat flour and poly (butylene adipate co-terephthalate)**. 2014. 113 p. Dissertation (Master's Degree in Food Science) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2014.

ABSTRACT

The increase on waste accumulation, particularly plastics, has raised sanitary and environmental problems. Concerns about the environment have stimulated the search for alternatives such as biodegradable materials. Oat flour is a material from renewable resources, has a low cost, a high content of starch, protein and a considerable amount of lipids. Poly (butylene adipate co-terephthalate) (PBAT) is a synthetic biodegradable polyester, has good mechanical properties and can be blended with other materials. The main objective of this work is the development and characterization of biodegradable materials of whole oat flour (WOF), PBAT and glycerol (GLY), used as a plasticizer, by blow extrusion and extrusion-calendering process. It was not possible to produce biodegradable films by blow extrusion. Biodegradable sheets were produced only through the flat extrusion and calendering. Firstly, formulations were processed containing only flour of whole oats and different concentrations of PBAT and GLY. The biodegradable sheets produced were characterized according to physical, chemical, mechanical, thermal, microstructural properties and water vapor permeability (WVP). The tensile strength of the sheets varied with the concentration of PBAT, higher the concentration of PBAT greater the resistance. The values of PVA at different gradients, density and weight loss in water showed no significant differences between the formulations. The results of the storage modulus, FTIR, TGA were similar for all sheets produced. From these results a second study was performed using citric acid (CA) and magnesium stearate (MS) in the production of biodegradable plates WOF/PBAT/GLY by flat extrusion, with main objective to improve the characteristics of these materials, since these substances have the function of compatibilizer and lubricant, respectively. Can be seen that the addition of these substances improved, significantly, the processing of sheets and subjective analysis of these materials. There was no significant improvement in mechanical properties with the addition of these substances. The formulations with higher citric acid content and with larger contents of the two substances had a lower WVP. The weight loss in water was significantly higher for the formulation with greater levels of magnesium stearate. The microstructures of the sheets showed no discernible differences between the sheets, without cracks and pores, and no visible phase separation of the components of the blend, thus forming a homogeneous structure. The storage modulus and the FTIR were similar regardless of the presence of citric acid and magnesium stearate. Importantly, the role of magnesium stearate (MS) and citric acid (CA) is unclear. More studies to separate the effects of MS and CA, the properties of biodegradable plates WOF / PBAT / GLY is required.

Keywords: PBAT. Extrusion. Blends. Water vapor permeability. Mechanical properties. Oat flour.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1 – Revisão Bibliográfica

Figura 1 – Estrutura química do PBAT	25
Figura 2 – Estrutura química do glicerol	30
Figura 3 – Estrutura química do ácido cítrico	32
Figura 4 – Representação de uma extrusora mono-roscas	34
Figura 5 – Representação do processo de produção de filmes por extrusão-sopro em balão.....	36
Figura 6 – Representação esquemática de uma extrusora plana	37

CAPÍTULO 2 – Caracterização da farinha de aveia

Figura 1 – Micrografias da farinha de aveia (Ampliação: 50x, 200x e 800x)	48
Figura 2 – Espectro de FT-IR para a farinha de aveia.....	49
Figura 3 – Curvas Tg e Dtg para a farinha de aveia.....	51

CAPÍTULO 3 – Testes preliminares para a produção de materiais biodegradáveis de farinha de aveia - Produção de perfis cilíndricos

Figura 1 – Imagens dos perfis cilíndricos	55
--	----

CAPÍTULO 4 – Produção de filmes biodegradáveis de farinha de aveia por extrusão-sopro em balão

Figura 1 – Materiais biodegradáveis à base de farinha de aveia/PBAT/glicerol a partir da extrusão-sopro em balão	60
Figura 2 – Extrusão plana da formulação P40G30.....	61

CAPÍTULO 5 – Development of biodegradable whole oat flour sheets using extrusion-calendering process.

Figure 1 – Biodegradable sheets of PBAT/WOF/GLY at the flat-die exit.....	69
Figure 2 – Weight loss in water (%) of the sheets	73
Figure 3 – Sorption isotherms of P30 G30, P40 G30 and P40 G25	74
Figure 4 – Images of the WOF/PBAT/GLY sheets	76

Figure 5 – Cross section SEM images of the WOF/PBAT/GLY sheets containing 30% PB AT	77
Figure 6 – Cross section SEM images of the WOF/PBAT/GLY sheets containing 40% PB AT	78
Figure 7 – Results of the storage modulus (a) and loss factor (tan delta (d) for the samples P30 G30, P40 G30 and P40 G25.....	80
Figure 8 – FTIR spectra of the WOF/PBAT/GLY sheets	81
Figure 9 – TG (a) and DTG (B) curves for formulations P30 G30, P40 G30 and P40 G25	82

CAPÍTULO 6 – Use of citric acid and magnesium stearate in the development of biodegradable sheets of oat flour and polyester.

Figure 1 – Biodegradable sheets of P BAT/WOF/G LY/MA/CA at the flat-die exit.....	94
Figure 2 – Weight loss in water (%) of the sheets	98
Figure 3 – Images of the WOF/PBAT/GLY sheets	100
Figure 4 – SEM images of the WOF/PBAT/GLY/MS/CA sheets	101
Figure 5 – SEM images of the WOF/P BAT/G LY/M S/CA sheets	102
Figure 6 – Storage modulus (a) and loss factor (tan delta) for selected WO F/P BAT/G LY/M S/CA sheets.....	104
Figure 7 – FTIR spectra of the WO F/P BAT/G LY/M S/CA sheets	105

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 2 – Caracterização da Farinha de Aveia

Tabela 1 – Especificações físico-químicas da farinha de aveia46

CAPÍTULO 3 – Testes preliminares para a produção de materiais biodegradáveis de farinha de aveia - Produção de perfis cilíndricos

Tabela 1 – Concentrações de PBAT, farinha de aveia e glicerol para elaboração dos perfis cilíndricos53

Tabela 2 – Avaliação subjetiva dos perfis cilíndricos54

Tabela 3 – Propriedades de tração dos perfis cilíndricos.....56

CAPÍTULO 4 – Produção de filmes biodegradáveis de farinha de aveia por extrusão-sopro em balão

Tabela 1 – Concentrações de PBAT, farinha de aveia e glicerol para elaboração dos filmes biodegradáveis por extrusão-sopro em balão58

CAPÍTULO 5 – Development of whole oat flour biodegradable sheets using extrusion-calendering process

Table 1 – Concentration of whole oat flour (WOF), poly (adipate-co butylene terephthalate) (PBAT), and glycerol (GLY) to produce biodegradable sheets64

Table 2 – Results of tensile testing of the sheets70

Table 3 – Slow Rate Penetration Resistance (SRPR) of the biodegradable sheets.....71

Table 4 – Water vapor permeability of the WOF/PBAT/GLY sheets72

Table 5 – Density, gramature and opacity of the WOF/PBAT/GLY sheets75

CAPÍTULO 6 – Use of citric acid and magnesium stearate in the development of biodegradable sheets of oat flour and polyester.

Table 1 – Concentration of whole oat flour (WOF), poly (adipate-co butylene terephthalate) (PBAT), and glycerol (GLY), magnesium stearate (MS) and citric acid (CA) to produce biodegradable sheets.....	90
Table 2 – Results of tensile testing of the sheets	95
Table 3 – Slow Rate Penetration Resistance (SRPR) of the biodegradable sheets.....	96
Table 4 – Water vapor permeability of the sheets	97
Table 5 – Density, gramature and opacity of the sheets	99

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	19
CAPÍTULO 1 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
1 MATERIAIS BIODEGRADÁVEIS	23
1.1 POLI (ADIPATO CO-TEREFTALATO DE BUTILENO) (PBAT)	25
2 AVEIA	26
3 PLASTIFICANTES	29
4 COMPATIBILIZANTES	31
5 PROCESSAMENTO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS	33
5.1 EXTRUSÃO TERMOPLÁSTICA	33
5.2 EXTRUSÃO-SOPRO EM BALÃO	35
5.3 EXTRUSÃO PLANA	37
REFERÊNCIAS	38
CAPÍTULO 2 – CARACTERIZAÇÃO DA FARINHA DE AVEIA	46
1 MATERIAL E MÉTODOS	46
1.1 MATERIAL.....	46
1.2 MÉTODOS.....	46
1.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	46
1.2.2 Espectroscopia Infravermelha com Transformada de Fourier (FT-IR).....	47
1.2.3 Análise Termogravimétrica (TGA)	47
2 RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
2.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	47
2.2 ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHA COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR).....	49
2.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).....	50
REFERÊNCIAS	51
CAPÍTULO 3 – TESTES PRELIMINARES PARA A PRODUÇÃO DE MATERIAIS BIODEGRADÁVEIS DE FARINHA DE AVEIA - PRODUÇÃO DE PERFIS CILÍNDRICOS	52
1 MATERIAL E MÉTODOS	52

1.1	MATERIAL.....	52
1.2	MÉTODOS.....	52
1.2.1	Formulações.....	52
1.2.2	Produção dos Perfis Cilíndricos.....	53
1.2.3	Caracterização dos Perfis Cilíndricos.....	53
1.2.3.1	Análise subjetiva.....	53
1.2.3.2	Propriedades mecânicas.....	54
2	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	54
2.1	ANÁLISE SUBJETIVA.....	54
2.2	PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	56
3	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	57
	REFERÊNCIAS.....	57

CAPÍTULO 4 – PRODUÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS DE FARINHA DE AVEIA POR EXTRUSÃO-SOPRO EM BALÃO.....		
		58
1	MATERIAL E MÉTODOS.....	58
1.1	MATERIAL.....	58
1.2	MÉTODOS.....	58
1.2.1	Formulações.....	58
1.2.2	Produção dos Perfis Cilíndricos, <i>Pellets</i> e Filmes Biodegradáveis.....	59
2	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	59
3	CONSIDERAÇÕES.....	61

CAPÍTULO 5 – DEVELOPMENT OF WHOLE OAT FLOUR BIODEGRADABLE SHEETS USING EXTRUSION-CALENDERING PROCESS.....		
		62
1	INTRODUCTION.....	62
2	MATERIALS AND METHODS.....	64
2.1	MATERIALS.....	64
2.2	METHODS.....	64
2.2.1	Sample Preparation.....	64
2.2.2	Pellets Preparation.....	65
2.2.3	Sheet Production.....	65

2.2.4	Subjective Analysis	65
2.2.4	Mechanical Properties.....	65
2.2.5.1	Tensile Testing.....	65
2.2.5.2	Slow Rate Penetration Resistance (SRPR).....	66
2.2.6	Water Vapor Permeability (WVP).....	66
2.2.7	Weight loss in Water	66
2.2.8	Sorption Isotherms of Water	66
2.2.9	Opacity	67
2.2.10	Density and Gramature	67
2.2.11	Scanning Electron Microscopy (SEM) Analysis	67
2.2.12	Dynamic Mechanical Analysis (DMA)	68
2.2.13	Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectroscopy	68
2.2.14	Thermogravimetric Analysis (TGA).....	68
2.2.15	Statistical analysis.....	69
3	RESULTS AND DISCUSSION	69
3.1	SUBJECTIVE ANALYSIS.....	69
3.2	MECHANICAL PROPERTIES.....	69
3.2.1	Tensile Tests.....	69
3.2.2	Slow Rate Penetration Resistance (SRPR).....	71
3.3	WATER VAPOR PERMEABILITY (WVP).....	71
3.4	WEIGHT LOSS IN WATER (WLW)	73
3.5	SORPTION ISOTHERMS	74
3.6	DENSITY, GRAMATURE AND OPACITY	75
3.7	SCANNING ELECTRON MICROSCOPY (SEM) ANALYSIS	76
3.8	DYNAMIC MECHANICAL ANALYSIS (DMA)	79
3.9	FOURIER TRANSFORM INFRARED (FT-IR) SPECTROSCOPY	80
3.10	THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS (TGA)	82
4	CONCLUSION	83
	ACKNOWLEDGEMENTS	83
	REFERENCES	83
	 CAPÍTULO 6 – USE OF CITRIC ACID AND MAGNESIUM STEARATE IN THE DEVELOPMENT OF BIODEGRADABLE SHEETS OF OAT FLOUR AND POLYESTER	 87

1	INTRODUCTION	87
2	MATERIALS AND METHODS	89
2.1	MATERIALS.....	89
2.2	METHODS.....	89
2.2.1	Sample Preparation.....	89
2.2.2	Pellets Preparation.....	90
2.2.3	Sheet Production.....	90
2.2.4	Subjective Analysis.....	90
2.2.5	Mechanical Properties.....	91
2.2.5.1	Tensile testing.....	91
2.2.5.2	Slow rate penetration resistance (SRPR).....	91
2.2.6	Water Vapor Permeability (WVP).....	91
2.2.7	Weight Loss in Water.....	92
2.2.8	Opacity.....	92
2.2.9	Density and Gramature.....	92
2.2.10	Scanning Electron Microscopy (SEM) Analysis.....	92
2.2.11	Dynamic Mechanical Analysis (DMA).....	93
2.2.12	Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectroscopy.....	93
2.2.13	Statistical Analysis.....	93
3	RESULTS AND DISCUSSION	93
3.1	SUBJECTIVE ANALYSIS.....	93
3.2	MECHANICAL PROPERTIES.....	94
3.2.1	Tensile Tests.....	94
3.2.2	Slow Rate Penetration Resistance (SRPR).....	96
3.3	WATER VAPOR PERMEABILITY (WVP).....	97
3.4	WEIGHT LOSS IN WATER (WLW).....	97
3.5	DENSITY, GRAMATURE AND APPARENT OPACITY.....	98
3.6	SCANNING ELECTRON MICROSCOPY (SEM) ANALYSIS.....	100
3.7	DYNAMIC MECHANICAL ANALYSIS (DMA).....	103
3.8	FOURIER TRANSFORM INFRARED (FT-IR) SPECTROSCOPY.....	104
4	CONCLUSION	106
	ACKNOWLEDGEMENTS	106
	REFERENCES	107

CAPÍTULO 7 – CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	110
ANEXOS.....	112
ANEXO A.....	113

INTRODUÇÃO

O sucesso da utilização dos plásticos derivados do petróleo bruto, recurso não renovável, se deve basicamente ao seu baixo custo, peso reduzido, elevada resistência, facilidade de processamento e grande variedade de aplicação, porém o descarte indevido deste tipo de embalagens gera um problema ambiental em grande escala, já que estes materiais não se degradam facilmente (AVELLA et al., 2005).

Além da ausência de legislações que proponham soluções para estes problemas em grande escala, surge a necessidade do desenvolvimento de materiais biodegradáveis com baixo impacto ambiental. Dessa forma, uma demanda pelo desenvolvimento de materiais plásticos biodegradáveis e obtidos de fontes renováveis foi gerada, podendo auxiliar na redução do impacto ambiental, pois estes plásticos podem ser efetivamente depositados no solo ou aplicados em compostagem (ZULLO; IANNACE, 2009).

Esta realidade estimula um grande número de pesquisas para o desenvolvimento de embalagens biodegradáveis a partir de fontes renováveis. Os chamados agropolímeros são materiais obtidos de fontes agrícolas que têm sido utilizados na produção de embalagens biodegradáveis e revestimentos comestíveis (VILPOUX; AVEROUS, 2003). Os polímeros à base de carboidratos têm se tornado interessante devido ao interesse mundial nos materiais sustentáveis, sendo que estas pesquisas se concentram em encontrar uma alternativa de características semelhantes aos polímeros não biodegradáveis. Entre eles se encontra o amido, uma matéria-prima abundante e disponível no mundo todo, além de possuir baixo custo e ser obtido a partir de fontes renováveis (VILPOUX; AVEROUS, 2003; MALI, GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

Existem polímeros sintéticos biodegradáveis que são obtidos por processos petroquímicos, fermentativos e tecnológicos, entretanto, seus custos são elevados, quando comparados aos polímeros comerciais não biodegradáveis (MARSH; BUGUSU, 2007).

O poli (adipato co-tereftalato de butileno) (PBAT) é um poliéster aromático--alifático biodegradável, podendo formar blendas poliméricas com os materiais de fontes renováveis como o amido e ainda ser processado através da

extrusão sopro ou calandragem, processo empregado para os plásticos tradicionais (VILPOUX; AVEROUS, 2003; REN et al., 2009).

A extrusão é uma técnica amplamente utilizada para o processamento de materiais poliméricos sintéticos, a qual alia a versatilidade, alta qualidade e uniformidade dos produtos. No caso do amido, sendo extremamente eficiente, já que permite gelatinizar/plastificar o amido e realizar modificações químicas no mesmo processo, resultando em redução dos custos de produção (RAQUÉZ et al., 2008).

Com o intuito de solucionar as limitações dos materiais de amido como a alta hidrofiliabilidade e propriedades mecânicas inadequadas para produção e aplicação em escala comercial e também o alto custo dos polímeros sintéticos biodegradáveis, diversos estudos vêm sendo realizados com a combinação de amido com polímeros biodegradáveis com melhor performance por meio do processo de extrusão, pois é o método como a maioria dos filmes comerciais é produzida.

A aveia é uma cultura de origem mediterrânea que tem apresentado novas formas de uso, visto que existe uma constante busca por maneiras de integrá-la em sistemas de produção economicamente viáveis (SUTIE; REYNOLDS, 2004). A farinha de aveia apresenta características interessantes como matéria-prima na produção de filmes biodegradáveis tais como baixo custo, alto teor de amido, presença de fibras que podem atuar como reforçador da matriz polimérica e lipídeos que podem reduzir a hidrofiliabilidade do material. Estudos que se referem à elaboração de filmes biodegradáveis à base de farinha de aveia não foram encontrados na literatura, o que justifica a proposição e elaboração do presente trabalho.

O objetivo deste trabalho foi produzir filmes biodegradáveis a partir de blendas de farinha de aveia, poli (adipato co-tereftalato de butileno) (PBAT) e glicerol como plastificante, com propriedades mecânicas e de barreira, processabilidade que permita sua produção e aplicação em escala comercial. As blendas e os materiais foram produzidos por extrusão-sopro em balão e por extrusão plana.

Este trabalho será apresentado em sete capítulos. A revisão bibliográfica e os capítulos que abrangem testes preliminar e último referentes às considerações finais, se encontram em português. Os outros dois capítulos desta

dissertação encontram-se na forma de artigo e em inglês, pois resultam dos artigos que serão enviados para a publicação em revistas internacionais ao final do mestrado.

Desta forma, a dissertação está dividida da seguinte forma:

Capítulo 1 – Revisão Bibliográfica

Apresenta uma revisão bibliográfica sobre materiais biodegradáveis, poli (adipato co-tereftalato de butileno), aveia e a farinha de aveia, plastificantes e compatibilizantes utilizados em materiais biodegradáveis, além do processamento de filmes e chapas biodegradáveis por extrusão.

Capítulo 2 – Caracterização da farinha de aveia

Abrange a caracterização da farinha de aveia integral utilizada para a produção dos materiais biodegradáveis.

Capítulo 3 – Testes preliminares para a produção de filmes biodegradáveis de farinha de aveia - Produção de perfis cilíndricos.

Apresenta os testes preliminares realizados com o objetivo de verificar a processabilidade de materiais biodegradáveis utilizando a farinha de aveia integral, as condições de processamento e também a determinação de possíveis formulações que foram utilizadas do decorrer do trabalho.

Capítulo 4 – Produção de filmes biodegradáveis de farinha de aveia por extrusão-sopro em balão.

Abrange a produção de filmes biodegradáveis de farinha de aveia através do processamento por extrusão-sopro em balão, além de testes para o desenvolvimento das chapas biodegradáveis através da extrusão-plana e calandragem.

Capítulo 5 – Development of whole oat flour biodegradable films using extrusion-calendering process.

Apresenta um artigo referente à produção por extrusão plana de chapas biodegradáveis à base de farinha de aveia com diferentes concentrações de PBAT e glicerol.

Capítulo 6 – Use of citric acid and magnesium stearate in the development of biodegradable sheets of whole oat flour and polyester.

Artigo que aborda o estudo sobre a adição de ácido cítrico e estearato de magnésio no desenvolvimento das chapas biodegradáveis de farinha de aveia e PBAT.

Capítulo 7 – Considerações gerais

Este capítulo apresenta as considerações gerais sobre o desenvolvimento de novos materiais biodegradáveis utilizando a farinha integral de aveia.

CAPÍTULO 1

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1 MATERIAIS BIODEGRADÁVEIS

De acordo com a *American Society of Testing and Materials* (ASTM), biodegradável é definido como: "Capaz de sofrer decomposição em dióxido de carbono, metano, água, compostos inorgânicos ou biomassa, na qual o mecanismo predominante é a ação enzimática de microrganismos, que pode ser medida por teste padronizado em um específico período de tempo" (ASTM D5488-94, 2002).

Vários tipos de materiais biodegradáveis vêm sendo desenvolvidos, partindo desde polímeros sintéticos a naturais. Os polímeros sintéticos são derivados normalmente do petróleo, assim como os convencionais não biodegradáveis. Já os naturais, classificados como agropolímeros, como os polissacarídeos, derivados de plantas, estão disponíveis amplamente na natureza, sendo considerados recursos renováveis (ZULLO; IANACE, 2009; BOCCHINI; BATTEGAZZORE; FRANCHE, 2010).

Os materiais biodegradáveis de origem renovável fazem parte de uma geração de plásticos, com o potencial de reduzir em grandes proporções o impacto ambiental em termos de consumo energético e de volume de resíduos produzidos, ou seja, se comportam como plásticos tradicionais em termos de função, porém com o diferencial de serem totalmente biodegradáveis (GROSS; KALRA, 2002).

Os materiais biodegradáveis podem ser divididos em quatro categorias principais, de acordo com Averous e Bouquillon (2004) e Vilpoux e Averous (2003):

- a. Polímeros agrícolas ou agropolímeros, derivados da natureza, sozinhos ou em uma mistura com polímeros sintéticos biodegradáveis (exemplo: amidos, celulose, farinhas).
- b. Polímeros microbianos, formados a partir da fermentação dos polímeros agrícolas por microrganismos (exemplo: polihidroxialcanoatos (PHA)).

- c. Polímeros sintetizados a partir de mono ou oligômeros obtidos por fermentação de materiais agrícolas (exemplo: poli (ácido láctico) (PLA)).
- d. Polímeros obtidos por síntese à partir de mono ou oligômeros sintéticos, pela indústria petroquímica (exemplo: poliesteraminas (PEA), poli (adipato co-tereftalato de butileno) (PBAT), poli (adipato succinato de butileno) (PSBA)).

Os materiais biodegradáveis sintéticos ainda têm pequena participação no mercado internacional, pois apesar da vantagem quanto à preservação do meio ambiente, são mais caros quanto à sua produção e têm aplicações mais limitadas que os convencionais (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006).

Uma alternativa para a redução dos custos dos materiais biodegradáveis sintéticos é a incorporação de polímeros agrícolas, como o amido, aos filmes, por ser considerada uma macromolécula de baixo custo, abundante, renovável e biodegradável (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010; MALI et al., 2005).

O uso de amido para a produção de filmes é baseado nas propriedades físicas, químicas e funcionais das moléculas que o compõem, amilose e amilopectina. Para produção de amido termoplástico, a estrutura semicristalina do amido deve ser desestruturada e, juntamente com plastificantes, obter uma matriz polimérica homogênea e amorfa. A fonte de amido, tipo de plastificante, condições de processamento e armazenamento (temperatura e umidade relativa) influenciam o processo de recristalização da matriz polimérica amorfa (ZAMUDIO-FLORES et al., 2006).

Os filmes produzidos somente com amido apresentam baixa processabilidade, além de propriedades térmicas, mecânicas e de barreira que podem ser consideradas inconvenientes quando comparadas aos polímeros convencionais (YAVUZ; BABAÇ, 2003; SAKANAKA, 2007; MALI et al., 2005), tornando-se necessária uma melhora em suas características com o intuito de deixá-los competitivos frente aos convencionais (BORDES; POLET; AVÉROUS, 2009).

Estudos comprovam que a forma mais adequada de melhorar estas limitações é a produção de blendas de amido (ou outros polímeros agrícolas) com polímeros sintéticos, preferencialmente os biodegradáveis, como o poli (adipato co-

tereftalato de butileno) (PBAT) (COSTA, 2008; SCAPIM, 2009; BRANDELERO; YAMASHITA; GROSSMANN, 2010; FLORES et al., 2010; OLIVATO et al., 2012a; OLIVATO et al., 2012b), e também o poli (ácido láctico) (PLA) (YOKERASAHACHART; YOKSAN, 2011; SHIRAI et al., 2013;), o poli (succinato co-adipato de butileno) (PSBA) (SAKANAKA, 2007) entre outros.

O amido permite a formação de blendas com vários polímeros biodegradáveis sintéticos para a produção de materiais a custos competitivos frente às embalagens convencionais. Estas blendas apresentam compatibilidade com o processo de produção, como extrusão e injeção, podendo então ser utilizadas em plantas industriais para a confecção de diversos tipos de embalagens e utensílios plásticos (GROS; KALRA, 2002).

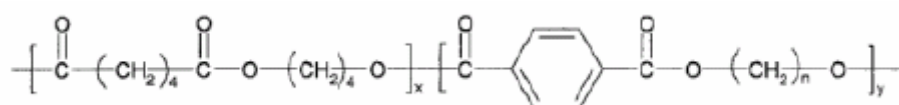
1.1 POLI (ADIPATO CO-TEREFTALATO DE BUTILENO) (PBAT)

O poli (adipato co-tereftalato de butileno) (PBAT) é um copoliéster alifático--aromático de natureza hidrofóbica, comercializado pela empresa alemã BASF com o nome comercial de Ecoflex®.

O Ecoflex® é um material plástico totalmente biodegradável e compostável que foi introduzido aos consumidores pela BASF no ano 2001. O material é resistente à água e também à gordura, tornando-o apropriado para o uso como embalagem descartável (KOLYBABA et al., 2003).

Para produção dos poliésteres alifático-aromáticos, incluindo o PBAT, é utilizada uma técnica de policondensação padrão, onde três diferentes dióis são utilizados como precursores, além de dois ácidos dicarboxílicos alifáticos e o ácido tereftálico, utilizados como componente aromático (MULLER et al., 1998; WITT et al., 2001). A estrutura molecular do PBAT pode ser visualizada na Figura 1.

Figura 1 – Estrutura química do PBAT



Fonte: AVÉROUS, 2004

Segundo a BASF (2004), o PBAT é um polímero versátil, que permite o processamento de filmes extrudados, soprados, termomoldados e

injetados, para embalar alimentos. É flexível e apresenta temperatura de fusão entre 110-115 °C (AVEROUS; FRIGANT, 2001). Este material é amplamente degradado em poucas semanas com o auxílio de enzimas que ocorrem naturalmente, superando ainda as desvantagens de muitos materiais alifáticos, como melhor resistência máxima à tração e ao alongamento, quando comparado ao polietileno de baixa densidade (PEBD) (WITT et al., 2001).

Este copoliéster alifático-aromático possui potencial para ser combinado com amido e ainda outros polímeros biodegradáveis na formação de blendas poliméricas, sendo processado através de extrusão-sopro em balão ou calandragem, processo empregado para plásticos tradicionais (VILPOUX; AVEROUS, 2003; RAQUEZ et al., 2008).

Estudos realizados por Costa (2008) demonstraram que a incorporação de apenas 10% (m/m) de PBAT em relação ao amido termoplástico é suficiente para melhorar a processabilidade e as propriedades mecânicas e de barreira destes materiais.

2 AVEIA

Dentre os cereais, a aveia ocupa o sétimo lugar em área de cultivo e em produção no mundo, logo após o milho, trigo arroz, cevada, sorgo e milheto, e representou 1,8% e 1,2% da área cultivada e da produção mundial de cereais, respectivamente, no período de 2002 e 2011 (MORI; FONATANELI; SANTOS, 2012).

No Brasil, a produção de aveia está concentrada nos estados da região centro-sul do país, sendo uma importante alternativa de cultivo de inverno-primavera nesta região. No período de 2007-2011, o Rio Grande do Sul representou 62,7% da área colhida (61,6% da produção), o estado do Paraná totalizou 34,4% da área de cultivo (36,9% da produção) e Mato Grosso do Sul foi responsável por 3,0% da área colhida (1,5% da produção) (MORI; FONATANELI; SANTOS, 2012).

Atualmente a alimentação animal é o principal destino da aveia em substituição ao milho, devido ao seu baixo custo de produção, sendo o restante utilizado para o consumo humano e como matéria-prima industrial (PEDÓ, 2000; MORI; FONATANELI; SANTOS, 2012). O Brasil apresenta um excedente de grãos de aveia, tanto para o consumo humano quanto para alimentação animal

(GUTKOSKI, 2000a), por isto existe uma constante busca por maneiras de integrá-la em sistemas de produção economicamente viáveis (SUTIE; REYNOLDS, 2004). Existe ainda um potencial muito grande para aumento do consumo humano de aveia e seus derivados (KARAM; GROSSMANN; SILVA, 2001; DAL MOLIN, 2011), porém outros tipos de usos para a aveia ainda devem ser propostos.

A composição química da aveia diferencia-se dos demais cereais pelos altos teores de proteínas, ácidos graxos insaturados e, principalmente, pela fração de fibras (LÀSZTITY, 1998).

A aveia apresenta uma proporção considerável de polissacarídeos não amiláceos, que são o principal componente da fibra total. A fibra alimentar total de aveia descascada pode variar entre 7,1 e 12,1%. Esta variação deve-se às diferenças entre cultivares e aos vários métodos de determinação utilizados (PEDÓ; SGARBIERI, 1997), sendo que a concentração de fibra alimentar solúvel no grão de aveia é relativamente maior quando comparada aos demais cereais, que variam em torno de 1%.

Os componentes mais importantes da fibra solúvel, na aveia, são as β -glucanas. A aveia integral sem a casca contém de 3,4 a 4,8% de β -glucanas (encontradas nas paredes celulares do endosperma), que são moléculas lineares compostas de ligações B-1, 3 e B-1, 4 entre as unidades D-glicopiranosil (PEDÓ, 2000; LÀSZTITY, 1998). As fibras alimentares insolúveis são lignina, pectinas insolúveis, celulose e hemiceluloses (WALKER, 1993; ARAÚJO; CRUZ, 2006).

A aveia integral apresenta elevado teor proteico (12,4 e 24,5%) e esse teor é dependente do tipo de cultivar e das condições ambientais. A aveia pode ser cultivada sob condições que maximizam o teor proteico sem que ocorram perdas na qualidade nutricional, pois o aumento proteico no grão é diretamente proporcional à concentração proteica no farelo e endosperma, onde ocorre a maior concentração (DAL MOLIN, 2011). Conforme McMullen (2000), a maior proporção de proteínas encontra-se no grão e a menor na casca apresentando variação, em diferentes espécies.

Os lipídeos presentes no grão de aveia variam de 3,9 a 10,9%, distribuídos por todo o grão (WEBER; GUTKOSKI; ELIAS, 2002). Este valor é considerado superior se comparado com outros grãos, como trigo (2,1-3,8%), arroz (1,83-2,5%), milho (3,9-5,8%), cevada (3,3-4,6%) e centeio (2,0-3,5%) (PEDÓ; SGARBIERI, 1997) Este percentual reflete principalmente na presença de ácidos

graxos insaturados como o oleico e linoleico, representando em torno de 95% do total, e ainda o ácido palmítico (PEDÓ; SGARBIERI, 1997; GUTKOSKI; EL-DASH, 1999).

No grão de aveia, os carboidratos variam entre 70-80% da massa seca, com o amido em maior quantidade. Na aveia, assim como nos demais cereais, o amido é o componente químico presente em maior quantidade (PEDÓ; SGARBIERI, 1997).

O amido da aveia está presente principalmente no endosperma do grão. E tem sido de pouco interesse comercial por conta da dificuldade de separação do mesmo dos demais componentes do grão, já que este amido pode estar fortemente associado às proteínas e às (3-glucanas (fibras solúveis) (ZHOU et al., 1998).

O amido de aveia é composto por grânulos poligonais pequenos (3-10 um), de formatos irregulares, fracamente birrefringentes e que formam aglomerados. Pode apresentar alta razão de amilose-amilopectina e alto teor de lipídeos (ZHOU et al., 1998). As variedades com altos e baixos teores de lipídeos no grão originam amidos com altos e baixos teores de lipídeos, respectivamente (WANG; WHITE, 1994).

Os conteúdos de amilose e amilopectina no amido de aveia são similares ao do trigo 16-27% e 81-74%, respectivamente (PEDÓ, 2000), sendo que 60% da amilose presente está complexada com os lipídeos (MUA; JACKSON, 1995). Devido à presença do alto teor de lipídeos neste amido e ao seu alto grau de complexação com a amilose, o amido proveniente da aveia apresenta comportamento diferenciado em relação aos dos demais cereais (GALDEANO, 2007; MUA; JACKSON, 1995). Filmes biodegradáveis à base de amido de aveia podem ser mais estáveis às condições ambientais devido ao maior teor de lipídeos, quando comparado com amidos provenientes de outras fontes (MALI et al., 2010; GALDEANO, 2007).

Pode-se considerar então que este amido apresenta uma menor retrogradação, o que pode estar relacionado à presença de lipídeos, que são hidrofóbicos. Com o resfriamento da pasta, reinicia-se a reassociação dos polímeros e por impedimento estérico ocasionado pela presença desses lipídeos, esta reaproximação é dificultada (ZHOU et al., 1998). O amido de aveia apresenta custo elevado quando comparado ao amido de outras fontes botânicas como o milho,

batata ou mandioca, mas apresenta propriedades funcionais diferenciadas e grande potencial de utilização (WEBER; GUTKOSKI; ELIAS, 2002).

As indústrias que processam aveia produzem, para o consumo humano, o farelo obtido pela moagem da aveia e posterior separação da farinha por peneiramento e aspiração. Durante esse processamento, surge um produto secundário, que é a farinha de aveia, apresentando maior teor de amido e menores teores de proteínas, lipídeos e fibra alimentar, em relação à farinha integral (GUTKOSKI, 2000b).

Segundo a SL Cereais e Alimentos (2012), empresa que forneceu a farinha de aveia para o presente trabalho, a aveia nacional possui, em média, 16,8% de proteína bruta, 6,8% de lipídeos, 72,0% de amido, 2,0% de fibra bruta, 4,9% de (3-glucanas e 2,2% de cinzas (dados experimentais baseados no histórico da indústria SL Cereais e Alimentos Ltda., 2012). Segundo a empresa, a farinha fornecida é um produto comercializado e se dá apenas pela moagem completa do grão de aveia descascado, comprovando assim que a mesma é considerada uma farinha de aveia integral.

Trabalhos foram desenvolvidos utilizando o amido de aveia para a produção de filmes e laminados biodegradáveis (GALDEANO et al., 2009). A farinha de arroz (SOUZA; JUNIOR; YAMASHITA, 2013) e o amido de arroz também foram utilizados para o desenvolvimento e caracterização de filmes biodegradáveis (DIAS et al., 2010), assim como farinha de arroz e celulose (DIAS et al., 2011). Filmes biodegradáveis de farinha de banana (*musa paradisiaca*) (PELLISSARI et al., 2013) também já foram produzidos, assim como filmes biodegradáveis à base de farinha de achira (ANDRADE--MAHECHA; TÁPIA-BLÁCIDO; MENEGALLI, 2012). Porém, estudos que se referem à elaboração de filmes biodegradáveis à base de farinha de aveia não foram encontrados na literatura, o que justifica a proposição e elaboração do presente trabalho.

3 PLASTIFICANTES

Cuq et al. (1997) definem plastificante como uma molécula pequena e pouco volátil que possui estrutura química similar à do polímero formador de filme. A adição de um agente plastificante é necessária para superar a fragilidade dos

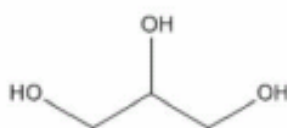
filmes biodegradáveis, que ficam quebradiços devido às extensivas forças intermoleculares (GUILBERT, CUQ; GONTARD, 1997).

No caso dos filmes de amido, os plastificantes têm a função de desestruturar a estrutura granular do amido, reduzindo assim as forças intermoleculares atrativas entre as macromoléculas, principalmente as ligações de hidrogênio, o que resulta em um aumento de volume e separação das cadeias, tornando a matriz menos densa; quando submetida a uma tensão, o movimento das cadeias poliméricas é facilitado, promovendo maior flexibilidade e extensibilidade para os filmes (GUILBERT, CUQ; GONTARD, 1997, PARRA et al., 2004; ALVES et al., 2007; OLIVATO, 2010).

Para uso combinado com o amido, os plastificantes devem ser polares, hidrofílicos e compatíveis, além de possuir elevado ponto de ebulição para que não ocorra ebulição e perdas durante o processamento (RAQUÉZ et al., 2008). Os plastificantes mais indicados para serem empregados em filmes de amido são os poliois, como o glicerol e o sorbitol, que são materiais que interagem com as cadeias de amido através de pontes de hidrogênio (MALI et al., 2005).

O glicerol é uma molécula hidrofílica pequena, com três grupos hidroxilas, que interagem facilmente com as cadeias do amido (MALI et al., 2004). A estrutura química do glicerol pode ser observada na Figura 2.

Figura 2 – Estrutura química do glicerol



Fonte: OLIVATO, 2010

O teor e tipo de plastificante apresentam uma relação direta com as propriedades mecânicas e de transição vítrea do material (VILPOUX; AVÉROUS, 2003). Estudos já realizados mostram que a adição de plastificantes em filmes de amido reduz a fragilidade dos filmes. Por outro lado, o uso de plastificantes como o glicerol, aumenta a afinidade dos filmes com a água, podendo prejudicar suas propriedades de barreira (MALI et al., 2004; MÜLLER; YAMASHITA; LAURINDO, 2008). Além do glicerol, outros plastificantes vêm sendo utilizados para elaboração

de filmes biodegradáveis como o sorbitol, o polietilenoglicol, a sacarose, a ureia e ainda o ácido cítrico (GALDEANO, 2007; SHI et al., 2007).

O glicerol foi utilizado como plastificante em filmes biodegradáveis de farinha de: banana (PELLISSARI et al., 2013), achira (ANDRADE-MAHECHA; TÁPIA-BLÁCIDO; MENEGALLI, 2012) e arroz (DIAS et al., 2010, DIAS et al., 2011; SOUZA; JUNIOR; YAMASHITA, 2013).

4 COMPATIBILIZANTES

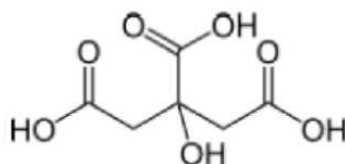
Para o desenvolvimento de blendas biodegradáveis como, por exemplo, de amido com um poliéster como o PBAT, faz-se necessário, por muitas vezes, o uso de outras substâncias que podem apresentar a função de compatibilizante, já que o amido e o PBAT possuem uma baixa compatibilidade a nível molecular (o amido possui caráter hidrofílico, e o poliéster hidrofóbico) (MA et al., 2009).

O compatibilizante atua como agente de auxílio na superação da diferença de polaridade. Ele permanecerá na interface destes polímeros, melhorando a adesão entre as duas fases poliméricas, o que pode diminuir a tendência de separação destes polímeros, pela redução da tensão interfacial (SHI et al., 2008; OLIVATO, 2010).

Vários estudos estão sendo realizados com o objetivo de avaliar o uso de compatibilizantes em blendas biodegradáveis. O ácido cítrico vem mostrando um comportamento satisfatório, quando usado como compatibilizante (SHI et al., 2008; MA et al., 2009; GHANBARZEDEH, ALMASI, ENTEZAMI, 2011; OLIVATO et al., 2012a; OLIVATO et al., 2012b; GARCIA et al., 2011). Outras substâncias químicas também estão sendo testadas para este fim, como anidrido maleico (OLIVATO et al., 2012b) e o estearato de magnésio.

O ácido cítrico é um ácido orgânico, e apresenta em sua estrutura um grupo hidroxila e três grupos carboxílicos, além de possuir um baixo custo e estar amplamente presente na natureza, como nas frutas cítricas (GHANBARZEDEH, ALMASI, ENTEZAMI, 2011; OLIVATO, 2010).

Figura 3 – Estrutura química do ácido cítrico



Fonte: OLIVATO, 2010

Por conta de sua estrutura multicarboxílica ele pode ser utilizado como agente de compatibilização. O intuito é que este ácido promova reações, como a esterificação e a transesterificação (ligações cruzadas), entre os polímeros para uma melhora na compatibilidade dos mesmos (OLIVATO et al., 2012a; GARCIA et al., 2011).

Estudos recentes comprovam que a utilização de ácido cítrico como compatibilizante melhorou as propriedades mecânicas, térmicas e de barreira de filmes biodegradáveis à base de amido de mandioca e PBAT, produzidos através da extrusão-sopro em balão (OLIVATO et al., 2011; OLIVATO et al., 2012a; OLIVATO et al., 2012b). Estas melhoras podem ter ocorrido devido à estrutura desse ácido, que promoveu a esterificação aumentando a hidrofobicidade do amido, tornando-o mais compatível, ou ainda como agente de ligação cruzada (SHI et al., 2008; OLIVATO, 2013). O ácido cítrico residual, ou em excesso, adicionado nessas blendas pode apresentar o papel de plastificante na blenda (SHI et al., 2007).

O estearato de magnésio é amplamente utilizado como lubrificante dentro da indústria farmacêutica. Alguns estudos já foram realizados, com o objetivo de testar a ação lubrificante desta substância, gerando resultados positivos (MARWWAHA; RUBINSTEIN, 1988). Desai et al. (1993) estudou a interação física do estearato de magnésio com derivados de amido e sua ação lubrificante.

Rodolfo-Jr, Nunes e Ormanji (2006), descrevem o uso de lubrificantes no processamento de materiais plásticos, considerando-os como aditivos que, quando adicionados em pequenas quantidades aos compostos de PVC, reduzem a barreira ao movimento relativo entre as moléculas do polímero e/ou entre a massa polimérica fundida e sua vizinhança, com mínima alteração de suas demais propriedades, citando vários tipos de lubrificante para PVC.

Não foram encontrados estudos na literatura que utilizassem o estearato de magnésio, com o papel de lubrificante, incorporado em filmes biodegradáveis.

5 PROCESSAMENTO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS

Casting, extrusão, moldagem por injeção, calandragem são algumas das técnicas que podem ser empregadas na produção de filmes biodegradáveis. Entre estas, a mais citada é a técnica de casting, que consiste na produção de filmes por evaporação do solvente de uma solução filmogênica. Porém apresenta-se inviável pelo gasto energético demandado pelo tempo necessário para a secagem, além da dificuldade de implantação em escala industrial.

Para a produção dos filmes biodegradáveis é desejável que seja utilizada uma técnica que combine alta produtividade, eficiência energética e que seja possível o emprego industrial (THUNWALL et al., 2008).

Atualmente, a maior parte da produção de filmes plásticos convencionais é feita a partir da extrusão, já que essa tecnologia oferece as vantagens associadas ao sistema contínuo de produção, incluindo versatilidade, baixo custo operacional e necessidade de menor espaço por utilidade de operação (SOTHORNVIT et al., 2007). Com o intuito de facilitar a viabilização da produção de plástico a partir de polímeros biodegradáveis, o ideal seria utilizar a mesma tecnologia disponível atualmente para os materiais convencionais.

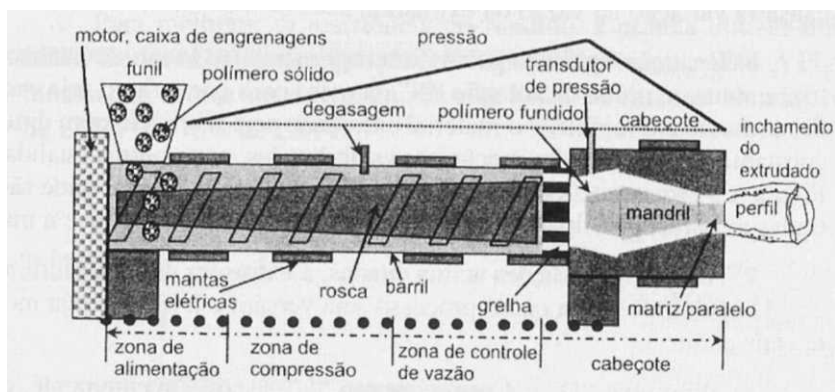
5.1 EXTRUSÃO TERMOPLÁSTICA

O processo de extrusão termoplástica é definido como um processo contínuo e térmico, que pela combinação de temperatura e cisalhamento é capaz de provocar mudanças substanciais nas matérias-primas, alterando formas, estruturas e características. Durante o processo, ocorrem diversas operações simultâneas como mistura, cisalhamento, plastificação cozimento e modelamento por meio de uma rosca-sem-fim (EL-DASH, 1981; FELLOWS, 2000).

Observando-se a Figura 4, vê-se que a extrusora é um equipamento constituído de um alimentador, uma rosca-sem-fim, um cilindro encamisado e uma matriz de saída de material. O alimentador deve ser equipado com um agitador ou

rosca para manter um fluxo contínuo de alimentação e permitir um bom funcionamento do equipamento. A rosca é a parte mais importante da extrusora, sua geometria influencia diretamente o processo, existindo diversos desenhos possíveis, dependendo da finalidade (RODOLFO-JR; NUNES; ORMANJI, 2006).

Figura 4 – Representação de uma extrusora mono-rosca



Fonte: MANRICH, 2005

O cilindro pode ser dividido em três partes: zona de alimentação, de compressão e de alta pressão. Na zona de compressão, o composto sofre todo o processo de plastificação e homogeneização. Na zona de alta pressão ou cisalhamento é produzida a máxima compactação e, sob as condições desenvolvidas de temperatura e pressão, o material é expulso através da matriz (RODOLFO-JR; NUNES; ORMANJI, 2006).

As extrusoras podem ser classificadas em relação à rosca, que pode ser única ou dupla. Extrusoras mono-rosca são mais simples que as de dupla-rosca, tanto do ponto de vista construtivo quanto em relação à sua operação (WOMER; YANG, 1999), sendo as extrusoras com dupla-rosca mais utilizadas no preparo e na extrusão de formulações de blendas termoplásticas, em razão de sua excelente característica de mistura e flexibilidade de operação (CRIPPA, 2006).

No processo de extrusão, a rosca tem capacidade de fundir ou amolecer, homogeneizar e plastificar o polímero. Isso se deve ao movimento e consequente cisalhamento sobre o material, sendo que a rosca única gera cerca de 80% da energia térmica e mecânica necessária para transformar os polímeros. O restante da energia é obtido por meio de aquecedores externos (MANRICH, 2005).

A produção de filmes biodegradáveis por extrusão é um processo multiestágio, que pode ser realizada com sucesso. Por exemplo, para produzir filmes

biodegradáveis de amido, a mistura do amido com o plastificante é extrudada para a formação de *pellets*, que são novamente reprocessados via extrusão-sopro em balão, injeção, termomoldagem ou compressão para formação dos filmes (ALVÉROUS; FRINGANTI, 2001; LIU et al., 2009; THUNWALL et al., 2008).

O amido deve ser primeiramente gelatinizado pela combinação de pressão, cisalhamento e temperatura, e transformado em um material termoplástico fundido (amido termoplástico - ATp). O amido sozinho não é um material termoplástico, porém quando submetido a essas condições de processamento, os grânulos e o plastificante se fundem originando um material amorfo (ALVÉROUS; FRINGANTI, 2001).

As alterações que acontecem no grânulo de amido durante o processamento são dependentes das condições operacionais como temperatura, velocidade de rotação do parafuso e conteúdo de plastificante, assim como o tipo de amido. Sendo assim, as propriedades mecânicas e microestruturais dos filmes acabam sendo dependentes da técnica e das condições utilizadas durante o processamento (OLIVATO, 2010; LIU et al., 2009).

O controle do processo de extrusão é complexo devido ao grande número de variáveis que o afetam. Estas se relacionam com a engenharia do equipamento (desenho da rosca e matriz), matéria-prima (umidade e composição química) e com as condições operacionais (temperatura, fluxo de alimentação, velocidade e geometria da rosca) (RODOLFO-JR; NUNES; ORMANJI, 2006; CARVALHO et al., 2003).

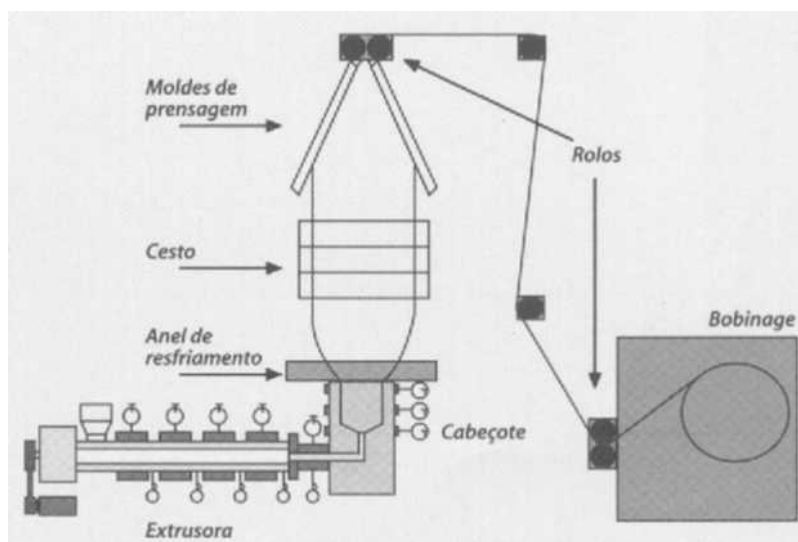
5.2 EXTRUSÃO-SOPRO EM BALÃO

Uma das técnicas para se obter filmes por extrusão é pela técnica de extrusão-sopro em balão. Esta técnica consiste no processamento do polímero com a utilização de matriz anelar, ou seja, uma matriz circular que forma um tubo com paredes delgadas, que são conectadas na saída do parafuso. O ar é introduzido no interior deste tubo e por meio de um orifício do centro da matriz com o objetivo de inflar o material fundido, formando o balão. Em sequência há o resfriamento do balão, e depois a solidificação do mesmo, sendo o material coletado por meio de rolos bobinadores. O polímero fundido resultante é sujeito a um estiramento

transversal e longitudinal, assim as moléculas são estiradas nestas duas direções (THUNWALL et al., 2008).

A Figura 5, a seguir, mostra o processo de formação de filme tubular por sopro em balão.

Figura 5 – Representação do processo de produção de filmes por extrusão-sopro em balão



Fonte: desconhecida

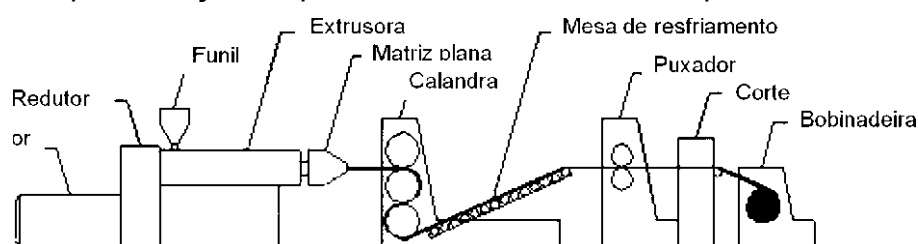
Existem diversos estudos sobre produção de filmes biodegradáveis por extrusão-sopro em balão a partir de blendas de amido com diferentes polímeros sintéticos. Raquéz et al. (2008) avaliou a compatibilização de blendas contendo amido termoplástico e PBAT por extrusão reativa através da produção de filmes de alto teor de amido termoplástico de mandioca com PBAT. Olivato et al. (2012a) e Olivato et al. (2012b) estudaram a utilização de compatibilizantes como anidrido maleico e ácido cítrico na extrusão reativa de blendas de amido e PBAT para a produção de filmes biodegradáveis. Brandelero, Grossmann e Yamashita (2011) estudaram o efeito dos parâmetros de processo em filmes biodegradáveis produzidos por extrusão-sopro em balão. Souza, Junior e Yamashita (2013) realizaram a produção de filmes biodegradáveis soprados a partir de blendas de farinha de arroz com PBAT, e muitos outros estudos (COSTA, 2008; SCAPIM, 2009; BILCK; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010; NÓBREGA et al., 2012; REIS, 2013).

5.3 EXTRUSÃO PLANA

O processo de extrusão plana, da qual se obtém filmes planos, chapas ou laminados, é largamente utilizado pela indústria para produção de filmes sintéticos (RODOLFO-JR; NUNES; ORMANJI, 2006). Quanto ao processamento, o polímero fundido que sai da extrusora é forçado através de uma matriz plana, que determina a espessura e a largura do filme. Em seguida, o material ainda em estado fundido entra na calandra, que é formada por cilindros metálicos, tendo a função de resfriar e dar polimento ao filme. Há ainda outros periféricos de extrusão, como os puxadores e bobinadeiras (VIDAL, 2011).

Na Figura 6, pode-se observar a representação esquemática de uma extrusora--plana com acoplamento da calandra no final da matriz. O processamento é similar a qualquer processo de extrusão, sendo que a única diferença encontrada seria na saída e formação do material ao final do processo.

Figura 6 – Representação esquemática de uma extrusora plana



Fonte: VIDAL, 2011

Na extrusão plana, após o polímero passar pela matriz plana, ele é esticado por uma curta distância e resfriado rapidamente nos rolos da calandra para promover a solidificação do polímero, sendo o resfriamento geralmente com água. Apesar de o processo parecer simples, o controle da espessura e da largura do produto final pode ser difícil em algumas condições de operação. A velocidade dos cilindros da calandra é superior à velocidade de saída do polímero da matriz da extrusora, o polímero sofre uma força de alongamento, podendo apresentar alguns defeitos que geralmente aparecem entre a saída da matriz e a entrada na calandra (SOLLOGOOG; DEMAY; AGASSANT, 2006). Os principais defeitos são causados pela redução da largura do filme ou pela redução não homogênea da seção do filme durante o alongamento, aumentando a espessura nas bordas do filme (SAKAKI et al., 1996).

Muitos estudos vêm sendo realizados utilizando a extrusão plana para produção de matérias biodegradáveis. Shirai et al. (2013) produziram materiais biodegradáveis à base de amido de mandioca e PLA; já Zanela (2013) propôs o uso da extrusão plana para laminados de amido de mandioca e poli (vinil álcool) (PVA). Chapas biodegradáveis elaboradas a partir de vários tipos de amido também já foram processadas por extrusão plana (GALICIA-GARCIA, et al., 2011).

REFERÊNCIAS

ALVES, V. D.; MALI, S.; BELEIA, A.; GROSSMANN, M.V.E. Effect of glycerol and amylose enrichment on cassava starch films properties. **Journal of Food Engineering**, v. 78, p. 941-946, 2007.

ANDRADE-MAHECHA, M. M.; TAPIA-BLACIDO, D. R., MENEGALLI, F. C. Development and optimization of biodegradable films based on achira flour. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, p. 449-458, 2012.

ARAÚJO, R. A.; CRUZ, W. M. S. Suplementação de fibra alimentar. **Nutrire**. São Paulo, v. 31, n. 2, p.91-102, 2006.

ASTM (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL). **Standard terminology of environmental labeling of packing material and packages**. D5488--94d, Philadelphia: ASTM, 2002.

AVELLA, M.; VLIEGER, J. J.; ERRICO, M. E.; FISHER, S.; VACCA, P.; VOLPE, M. G. Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications. **Food Chemistry**, v. 93, p. 467-474, 2005.

AVEROUS, L.; BOUQUILLON, N. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviors. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, p. 111-122, 2004.

AVEROUS, L.; FRINGANT, C. Association between plasticized starch and polyesters: processing and performance of inject biodegradable systems. **Polymer Engineering and Science**, v. 41, n. 5, p. 727-734, 2001.

BASF. 2004. Product information Ecoflex F BX 7011, Disponível em: <www.basf.de/ecoflex>. Acesso em: 8 dez. 2013.

BILK, A. P.; GROSSMANN, M. V. E., YAMASHITA, F. Biodegradable mulch films for strawberry production. **Polymer Testing**, v. 29, p. 471-476, 2010.

BOCCHINI, S.; BATTEGAZZORE, D.; FRACHE, A. Poly (butylensuccinate co-adipate)/ thermoplastic starch nanocomposite blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, p. 802808, 2010.

BORDES, P.; POLLET, E.; AVEROUS, L. Nano-biocomposites: biodegradable polyester/nanoclay systems. **Progress in polymer science**, v. 34, p. 125-155, 2009.

BRANDELERO, R. P. M.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Effect of the method of production of the blend on mechanical and structures proprieties of biodegradable starch films produced by blow extrusion. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, p. 1384-1390, 2011.

BRANDELERO, R. P. H.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M. V. E. The effect of surfactant tween 80 on the hydrophylicity, water vapour permeation, and mechanical properties of cassava starch and poly(butylenes adipate co-terephthalate) (PBAT) blends films. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, p. 1102-1109, 2010.

CARVALHO, A. J. F.; ZAMBON, M.D.; CURVELO, A.A.S.; GANDINI, A. Size exclusion chromatography characterization of thermoplastic starch composites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 79, p. 133-138, 2003.

COSTA, D. L. M. G. **Produção por extrusão de filmes de alto teor de amido termoplástico de mandioca com poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT)**. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos), Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2008.

CRIPPA, A. **Estudo do desempenho de filmes multicamadas em embalagens termoformadas**. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

CUQ, B.; GONTARD, N.; CUQ, J. L.; GUILBERT, S. Selected functional properties of fish myofibrillar protein-based films as affected by hydrophilic plasticizers. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 45, p. 622-626, 1997.

DAL MOLIN, V. T. S. Avaliação química e sensorial do grão de aveia em diferentes formas de processamento. 2011. 80p. **Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos)**, Universidade Federal de Santa Maria, 2011.

DESAI, D. S.; BUBITSKI, B. A.; VARIA, S. A.; NEWMAN, A. W. Physical interactions of magnesium stearate with starch-derived disintegrants and their effects on capsule and tablet dissolution. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 91, p. 217-226, 1993.

DIAS, A. B.; MULLER, C. M. O.; LAROTONDA, F.D.S.; LAURINDO, J. B. Biodegradable films based on rice starch and rice flour. **Journal of Cereal Science**, v. 51, p. 213-219, 2010.

_____. Mechanical and barrier properties of composite films based on rice flour and cellulose fibers. **LWT - Food Science and Technology**, v. 44, p. 535-542, 2011.

EL-DASH, A. A. Application and control of thermoplastic extrusion of cereals for food and industrial uses. In: POMERANZ, Y.; MUNICH, L. (Ed.). **Cereals: a renewable resource, theory and practice**. Saint Paul: American Association of Cereal Chemists, 1981. p. 165-216.

FELLOWS, P. Extrusion. In: FELLOWS, P. **Food processing technology: principles and practice**. Cambridge: Woodhead Publishing, p. 294-308, 2000.

FLORES, S. K.; COSTA, D.; YAMASHITA, F.; GERSCHENSON, L.N.; GROSSMANN, M.V.E. Mixture design for evaluation of potassium sorbate and xanthan gum effect on properties of tapioca starch films obtained by extrusion. **Materials Science and Engineering**, v. 30, p. 196-202, 2010.

FLOSS, E. L. **Uso de aveia na nutrição humana: aveia faz bem ao coração**. Passo Fundo, RS: UPF, 2005. 149p.

FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. Polímeros Biodegradáveis - uma solução parcial para diminuir quantidade de resíduos plásticos. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 811-816, 2006.

GALDEANO, M. C. **Filmes e laminados biodegradáveis de amido de aveia com diferentes plastificantes, produzidos por casting e extrusão**. Tese (Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos), Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007.

GALDEANO, M. C.; GROSSMANN, M. V. E.; MALI, S.; BELLO-PEREZ, L. A., ZAMUDIO-FLORES, P. B. Effects of production process and plasticizers on stability of films and sheets of oat starch. **Materials Science and Engineering**, v. 29, p. 492-498, 2009.

GALICIA-GARCÍA, T.; MARTÍNEZ-BUSTOS, F.; JIMÉNEZ-AREVALO, O.; MARTÍNEZ, A. B.; IBARRA-GÓMEZ, R.; GAYTÁN-MARTÍNEZ, M.; MENDOZA-DUARTE, M. Thermal and microstructural characterization of biodegradable films prepared by extrusion-calendering process. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, p. 354-361, 2011.

GARCIA, P. S.; GROSSMANN, M. V. E.; MALI, S.; DALL' ANTONIA, L. H.; BARRETO, W. J. Citric acid as multifunctional agente in blowing films starch/PABT. **Química Nova**, v. 34, n. 9, p. 1507-1510, 2011.

GHANBARZADEH. B.; ALMASI, H.; ENTEZAMI, A. A. Improving the barrier and mechanical properties of corn starch-based edible films: effect of citric acid and carboxymethyl cellulose. **Industrial Crops and Products**, v. 33, p. 229-235, 2011.

GROSS, R. A.; KALRA, B. Biodegradable polymers for the environment. **Science**, v. 297, p. 803-807, 2002.

GUILBERT, S.; CUQ, B.; GONTARD, N. Recent innovations in edible and/or biodegradable packaging materials. **Food Additives and Contaminants**, v. 14, p. 741-751, 1997.

GUTKOSKI, L. C. Moagem do Grão de Aveia. In: GUTKOSKI, L. C.; PEDÓ, I. **Aveia: composição química, valor nutricional e processamento**. São Paulo: Livraria Varela, p. 141-168, 2000a.

_____. Origem, Distribuição e Formas de Utilização. In: GUTKOSKI, L. C.; PEDO, I. **Aveia: composição química, valor nutricional e processamento**. São Paulo: Livraria Varela, p. 21- 40, 2000b.

GUTKOSKI, L. C.; EL-DASH, A. A. Efeito do cozimento por extrusão na estabilidade oxidativa de produtos de moagem de aveia. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 34, n. 1, p. 119-127, 1999.

KARAM, L. B.; GROSSMANN, M. V. E.; SILVA, R. S. S. F. Misturas de farinha de aveia e amido de milho com alto teor de amilopectina para a produção de snacks. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, Brasil, v. 21, n. 2, p. 158-153, 2001.

KOLYBABA, M.; TABIL, L.G.; PANIGRANI, S. CREARAR, W.J.; POWELL, T.; WANG, B. Biodegradable Polymers: Past, Present and Future. Written for presentation at the 2003 CSAE/ASAE, North Dakota, USA, 2003.

LÂSZTITY, R. Oat grain - A wonderful reservoir of natural nutrients and biologically active substances. **Food Reviews International**, v. 14, n. 1, p. 99-119, 1998.

LIU, H.; XIE, Y. U.; CHEN, L.; LI, L. Thermal processing of starch-based polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 34, p. 1348-1368, 2009.

MA, X.; CHANG, P. R.; YU, J.; STUMBORG, M. Properties of biodegradable citric acid-modified granular starch/thermoplastic pea starch composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 75, p. 1-8, 2009.

MALI, S.; SAKANAKA, L.S; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M.V.E. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. **Carbohydrate Polymers**, v. 60, p. 283-289, 2005.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; GARCÍA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, p. 129-135, 2004.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 31, p. 137-156, 2010.

MANRICH, S. **Processamento de termoplásticos: rosca única, extrusão, matrizes, injeção e moldes**. São Paulo: Artliber Editora, 2005.

MARSH, K.; BUGOSU, B. Food packaging - Roles Materials and Environmental Issues. **Journal of Food Science**, v. 72, n. 3, p. 39-55, 2007.

MARWAHA, S. B.; RUBINSTEIN, M. H. Structure-lubricity evaluation of magnesium stearate. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 43, p. 249-255, 1988.

MC MULLEN, M. S. OATS. In: KULP, K.; PONTE JR, J. G. **Handbook of cereal science and technology**. Marcel Dekker, p. 127-147, 2000.

MORI, C.; FONTANELI, R. S.; SANTOS, H. P. Aspectos econômicos e conjunturais da cultura da aveia. ISSN 1518-6512, ago. 2012.

MUA, J. P.; JACKSON, D. S. Gelatinization and Solubility Properties of Commercial Oat Strach. *Starch*, v. 47, n. 1, p. 2-7, 1995.

MÜLLER, C.; YAMASHITA, F.; LAURINDO, J. B. Evaluation of effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. **Carbohydrate Polymers**, v. 72, p. 82-87, 2008.

MULLER, R. J.; WITT, U.; RANTZE, E.; DECKWER, W. D. Architecture of biodegradable copolyesters containing aromatic constituents. **Polymer Degradation and Stability**, v. 59, p. 203-208, 1998.

NOBREGA, M. M.; BONA E.; MULLER, C. M. O.; YAMASHITA, F. Extruded cylindrical strands: mechanical properties correlated with the formation of biodegradable films through blow extrusion. **Polymers Engineering and Science**, v. 52, p. 35-41, 2012.

OLIVATO, J. B. **Compatibilizantes na extrusão reativa de blendas amido/poli (butilneo adipado co-tereftalato) para produção de filmes biodegradáveis**. 2010. 96f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) - Centro de Ciências Agrárias, Universidade Estadual de Londrina, 2010.

OLIVATO, J. B.; GROSSMANN, M.V.E.; YAMASHITA, F.; EIRAS, D.; PESSAN, L.A. Citric acid and maleic anhydride as compatibilizers in starch/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends by one-step reactive extrusion. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, p. 2614-2618, 2012a.

OLIVATO, J.B.; GROSSMANN, M.V.E.; BILCK, A.P.; YAMASHITA, F. Effect of organic acids as additives on the performance of thermoplastic starch/polyester blown films. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, p. 159-164, 2012b.

PARRA, D. F. *et al.* Mechanical properties and water vapor transmission in some blends of cassava edible films. **Carbohydrate Polymers**, v. 58, p. 475-481, 2004.

PEDÓ, I. Composição Química. In: GUTKOSKI, L. C.; PEDÓ, I. **Aveia: composição química, valor nutricional e processamento**. São Paulo: Livraria Varela, p. 41-75, 2000.

PEDÓ, I.; SGARBIERI, V. C. Caracterização química de cultivares de aveia (*Avena sativa* L). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 17, n. 2, p. 78-83, 1997.

PELISSARI, F. M.; ANDRADE-MACHETA, M. M.; SOBRAL P. J.; MENEGALLI, F. C. Comparative study on the properties of flour and starch films of plantain bananas (*Musa paradisiaca*). **Food Hydrocolloids**, v. 30, p. 681-690, 2013.

RAQUÉZ J. M.; NABAR, Y.; SRINIVASAN, M.; SCHIN, B. Y.; NARAYAN, R.; DUBOIS, P. Maleated thermoplastic starch by reactive extrusion. **Carbohydrate Polymers**, v. 74, p. 159-169, 2008.

REIS; M. O. Celulose microcristalina como reforço em filmes de amido/poli (adipato--cotereftalato de butileno). 2013. 96f. **Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos)** - Centro de Ciências Agrárias, Universidade Estadual de Londrina, 2010, 2013.

REN, J.; FU, H.; REN, T.; YUAN, W. Preparation, characterization and properties of binary and ternary blends with thermoplastic starch, poly (lactic acid) and poly (butylene adipate co-terephthalate). **Carbohydrate Polymer**, p. 1-7, 2009.

RODOLFO-JR, A.; NUNES, L. R.; ORMANJI, W. **Tecnologia do PVC**. São Paulo: ProEditores/ Braskem, 2002.

SAKAKI, K.; KATSUMOTO, R.; KAJIWARA, T.; FUNATSU, K. Three-dimensional flow simulation of a film-casting process. **Polymer Engineering and Science**, v. 36, n. 13, p. 1821-1831, 1996.

SAKANAKA, L. S. **Confecção de filmes biodegradáveis por extrusão de blendas de amido termoplástico e poli (butileno succinato co-adipado) (PBSA)**. 2007. 249f. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual de Londrina, 2007.

SCAPIM, M. R. S. **Produção, caracterização, aplicação e biodegradabilidade de filmes de blendas de amido e poli (butileno adipato co-tereftalato) produzidos por extrusão**. 2009. 119f. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual de Londrina, 2009.

SHI, R.; ZHANG, Z.; LIU, Q.; HAN, Y.; ZHANG, L.; CHEN, D.; TIAN, W. Characterization of citric acid/glycerol co-plasticized thermoplastic starch prepared by melt blending. **Carbohydrate Polymer**, v. 69, p. 748-755, 2007.

SHI, R.; BI, J.; ZHANG, Z.; ZHU, A.; CHEN, D.; ZHOU, X.; ZHANG, L.; TIAN, W. The effect of citric acid on the structural properties and cytotoxicity of the polyvinyl alcohol/starch films when molding at high temperature. **Carbohydrate Polymers**, v. 74, p. 763-770, 2008.

SHIRAI, M. A.; GROSSMANN, M.V.E.; MALI, S.; YAMASHITA, F.; GARCIA, P.S., MULLER, C.M.O. Development of biodegradable flexive films of starch and poly (lactic acid) plasticized with adipate or citrate esters. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, p. 19-22, 2013.

SHIRAI, M. A.; OLIVATO, J. B.; GARCIA, P. G.; MULLER, C. M. O.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMAHITA, F. Thermoplastic starch/polymers films: Effects of extrusion process and poly (lactic acid) addition. **Materials Science & Engineering C. Biomimetic Materials, Sensors and Systems**, v. 7, p. 4112-4117, 2013.

SOTHORNVIT, R.; OLSEN, C.W.; MCHUGH, T.H.; KROCHTA, J.M. Tensile properties of compression-molded whey protein sheets: determination of molding condition and glycerol content effects and comparison with solution-cast films. **Journal of Food Engineering**, v.78, p.855-860, 2007.

SOLLOGOUB, C.; DEMAY, Y.; AGASSANT, J. F. Non-isothermal viscoelastic numerical model of the cast-film process. **Journal of non-newtonian fluids mechanics**. v. 138, p. 76-86, 2006.

SOUZA G. M.; SOARES-JR, M. S.; YAMASHITA, F. Active biodegradable films with blends of rice flour and poly (butylene adipate co-terephthalate): Effect of potassium sorbate on film characteristics. **Materials Science and Engineering C**. v. 33, p. 3153-3159, 2013.

SUTIE J. M.; REYNOLDS, G. G. Fodder oats a world overview. Roma: FAO, 2004.

THUNWAL, M.; KUTHANOVÁ, V.; BOLDIZAR, A.; RIGDAHL, M. Film Blowing of thermoplastic starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 71, p. 583-590, 2008.

VIDAL, I. G. 2011. Manual de geossintéticos. Disponível em: <<http://www.engepol.com/manuais-geossinteticos/manual-geossinteticos.html>>. Acesso em: 9 dez. 2013.

VILPOUX, Olivier; AVEROUS, Luc. Plásticos à base de amido. In: CEREDA, Marney P.; VILPOUX, Olivier. **Processamento de amiláceas latino-americanas**. São Paulo: Fundação Cargill, p. 499-530, 2003.

WALKER, A. R. P. Does dietary fiber hypothesis really work? **Cereal Foods World**, v. 38, n. 3, p. 128-134, 1993.

WANG L. Z.; WHITE, P. J. Structure and physicochemical properties of starch from oats with different lipid contents. **Cereal Chemistry**, v. 71, n. 5, p. 443-450, 1994.

WEBER, F. H.; GUTKOSKI, L. C.; ELIAS, M. C. Caracterização química de cariopses de aveia (*Avena sativa* L) da cultivar UPF 18. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 22, n. 1, p. 39-44, 2002.

WITT, U.; EINIG, T.; YAMAMOTO, M.; KLEBEERG, I.; DECKWER, W. B.; MULLER, R. J. Biodegradation of aliphatic-aromatic copolyesters: evaluation of final biodegradability e ecotoxicological impact of degradation intermediates. **Chemosphere**, v. 44, p. 289-299, 2001.

WOMER, T. W.; YANG, V. X. Extruder and extrusion screw therefor. **US Patente 5,931,578**, aug. 1999.

YAVUZ, H.; BABAÇ, C. Preparation and biodegradation of starch, polycaprolactone films. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 11, n. 3, p. 107-113, 2003.

YOKERASAHACHART, C.; YOKSAN, R. Effect of amphiphilic molecules on characteristics and tensile properties of thermoplastics starch and its blends with poly (lactic acid). **Carbohydrate Polymers**. v.71, p. 22-31, 2011.

ZAMUDIO-FLORES, Paul B. *et al.* Films prepared with oxidized banana starch: Mechanical and barrier properties. **Starch/Starke**, v. 58, p. 274-282, 2006.

ZANELA, J. Desenvolvimento e caracterização de material biodegradável à base de amido e poli (vinil álcool) 2013. 106f. **Dissertação (Mestrado em Ciência de**

Alimentos) - Centro de Ciências Agrárias, Universidade Estadual de Londrina, 2010, 2013.

ZHOU, M.; ROBARDS, K., GLENNIE-HOLMES, M.; HELLIWELL, S. Structure and pasting properties of oat starch. **Cereal Chemistry**, v. 75, n. 3, p. 273-281, 1998.

ZULLO, R.; IANNACE, S. The effects of different starch sources and plasticizers on film blowing of thermoplastic starch: Correlation among process, elongational properties and macromolecular structure. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, p. 376-382, 2009.

CAPÍTULO 2

CARACTERIZAÇÃO DA FARINHA DE AVEIA

A caracterização da farinha de aveia foi realizada com o intuito de verificar sua composição química através dos grupos funcionais, além da análise microscópica e termogravimétrica da mesma.

1 MATERIAL E MÉTODOS

1.1 MATERIAL

A farinha de aveia utilizada para este trabalho foi fornecida pela SL Alimentos Ltda. (Brasil). Na Tabela a seguir serão apresentadas as características físico-químicas da mesma, dados fornecidos através de um laudo da empresa (ANEXOS).

Tabela 1 – Especificações físico-químicas da farinha de aveia

Análise Físico-Química	(g/100g de farinha de aveia)
Umidade	8,74
Óleo	6,20
Cinzas	2,00
Proteína	17,42
Acidez Álcool Solúvel	1,55
Atividade Enzimática	Negativa
β- glucanas	4,00
Carboidrato	72,38

Segundo a empresa, as análises foram realizadas seguindo os métodos oficiais da AOAC.

1.2 MÉTODOS

1.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise da microestrutura da farinha de aveia foi realizada através da Microscopia de Eletrônica de Varredura (MEV). Uma amostra da farinha de aveia

foi introduzida em um dessecador com dessecante cloreto de cálcio anidro (CaCl_2) por 7 dias, e então depositadas em suporte com fita C e revestidas com uma película de ouro (Sputter Coater BAL-TEC SCD 050, Leica Microsystems, Alemanha) (40-50 nm) a 25 °C sob pressão de 2,46 MPa por 180 segundos. A amostra foi analisada utilizando-se um acelerador de voltagem de 5 kV. A magnitude da observação será definida para cada amostra. Para a obtenção das micrografias foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura FEI, Quanta 200 (Hillsboro, Estados Unidos).

1.2.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

A análise de grupos funcionais da farinha de aveia foi realizada por espectroscopia de absorção da região do infravermelho com transformada de Fourier, através do empastilhamento com KBr, abrangendo um número de ondas de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução espectro de 4 cm^{-1} , com 12 varreduras. Foi utilizado um espectrofotômetro IR Prestige 21 (Shimadzu, Japão).

1.2.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

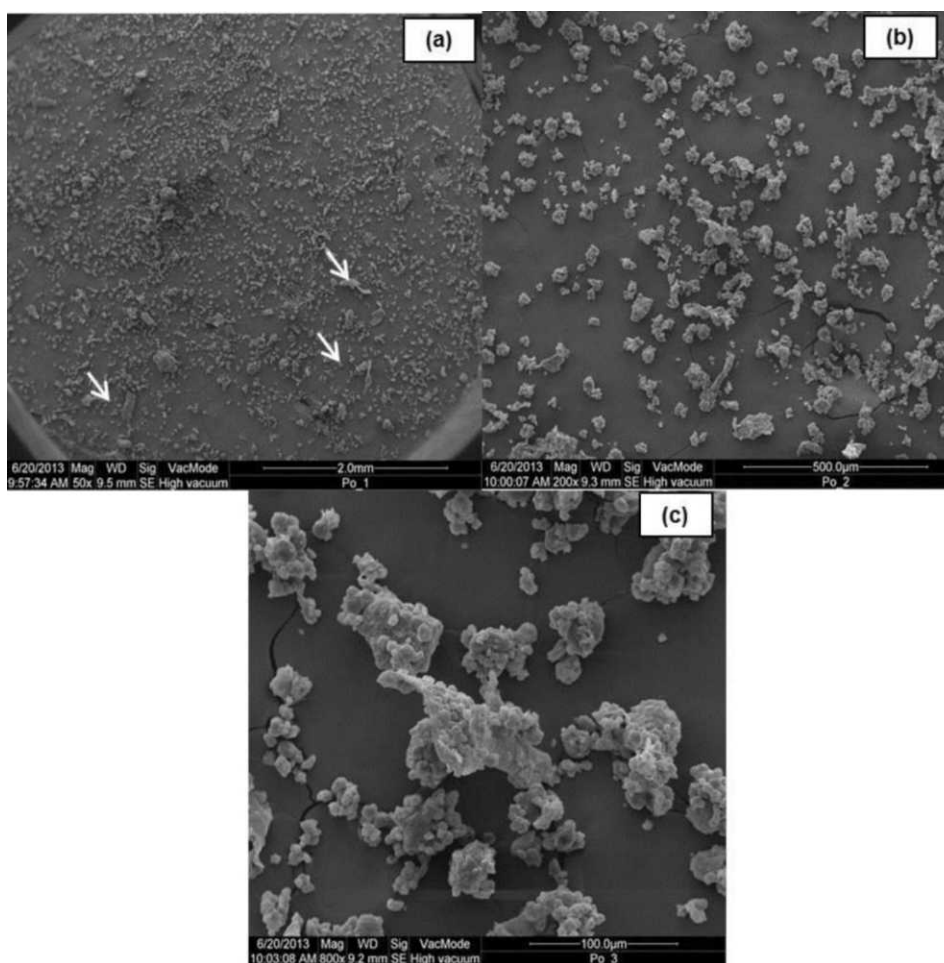
Para a análise termogravimétrica foi utilizado um analisador térmico gravimétrico de alta resolução (TGA 50, Shimadzu, Japão) com detector TA-60WS (Shimadzu, Japão), que determinou a temperatura de degradação dos constituintes da farinha de aveia. O Nitrogênio foi utilizado como o gás de remoção, com vazão de 60 mL/min e contrabalanço de 40 mL/min. As amostras foram aquecidas a 350 °C em uma taxa de 10 °C/min.

2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A microestrutura da farinha de aveia foi analisada por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV), podendo ser observada na Figura 1. As micrografias foram feitas em 3 ampliações: 50x (a), 200x (b) e 800x (c).

Figura 1 – Micrografias da farinha de aveia



Pode-se perceber, através das micrografias, que a farinha de aveia, mesmo possuindo diversos componentes, possui um perfil homogêneo em sua maior parte.

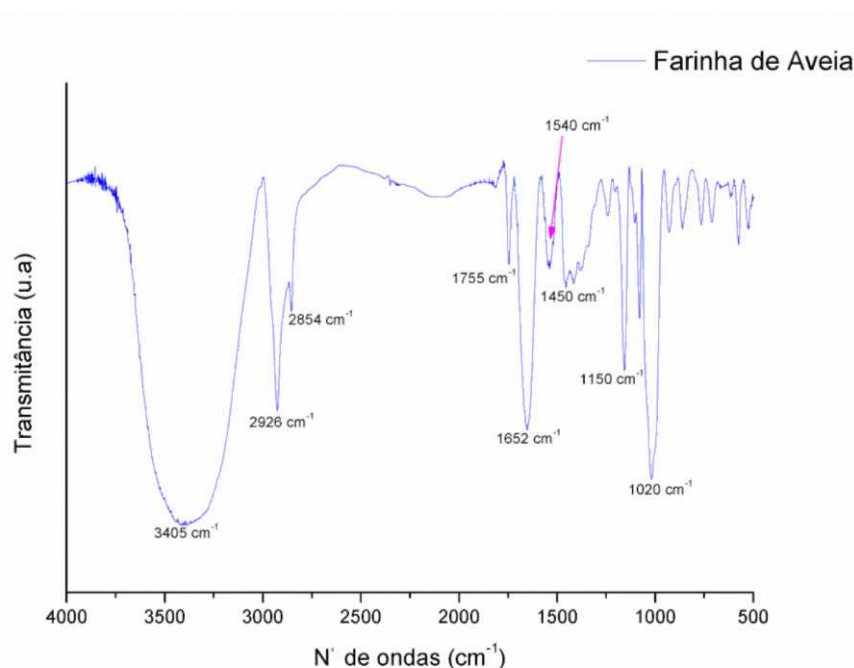
Na micrografia (a), percebe-se a presença de componentes com formatos diferentes da maioria, que podem ser identificados como resquícios da casca da aveia, já que a mesma é descascada, para a produção da farinha.

São observados também aglomerados de diferentes tamanhos, porém similares. Sendo assim, pode-se considerar que se trata de um produto com homogeneidade confirmada, o que é uma boa característica para a produção de materiais biodegradáveis.

2.2 ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHA COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)

O espectro de FT-IR para a farinha de aveia está apresentado na Figura 2.

Figura 2 – Espectro de FT-IR para a farinha de aveia



No espectro do infravermelho os grupos hidroxilas (O-H) apresentam picos de absorção na região de 3600-3200 cm⁻¹ (BARBOSA, 2007), assim sendo, a banda de absorção na região do número de onda 3405 cm⁻¹ é atribuído ao estiramento de O-H presente na farinha de aveia. Os grupamentos hidroxilas estão presentes em grande quantidade nas cadeias de amido ou ainda podem estar presentes por conta da umidade residual das amostras (OLIVATO, 2010).

A presença desta banda alargada pode indicar bandas de absorção de álcoois e fenóis. A presença destes grupos funcionais pode ser confirmada verificando a presença da banda de estiramento de C-O, em torno de 1300-1000 cm⁻¹ (PAVIA *et al.*, 2010), o que pode ser confirmada com a banda na região de 1020 cm⁻¹, presente no espectro da farinha de aveia.

A banda de OH do ácido carboxílico é geralmente larga e estende-se de 2500-3400 cm⁻¹, confirmado pela banda de estiramento C=O entre 1700-1725 cm⁻¹. As bandas finas na região de 2800-3300 cm⁻¹ podem ser atribuídas à presença de

estiramento de C-H, sendo que as bandas entre 3000-2850 cm^{-1} estão associadas a estiramento de ligações C-H de alcanos e grupos alquila. Quando maior a intensidade das bandas, maior o comprimento da cadeia carbônica destes compostos alifáticos, informação confirmada com a banda de absorção na região de 2854 cm^{-1} .

A região compreendida entre 1850-1610 cm^{-1} é importante, pois identifica grupos funcionais que possuem carbonilas (BARBOSA, 2007). A presença de ácido carboxílico também resulta em bandas alargadas entre 3400-2500 cm^{-1} , relacionadas aos ácidos graxos presentes na farinha de aveia.

Picos na região de 1613-1634 cm^{-1} podem corresponder à amina primária, que é relacionada às aminas presentes nas proteínas, particularmente por conta do estiramento em C=O. Já na região entre 1200-1350 cm^{-1} , considera-se a presença de aminas terciária (PELLISSARI *et al.*, 2013). Ambas as regiões podem ser consideradas no espectro da farinha de aveia, podendo confirmar assim a presença de proteínas na farinha de aveia.

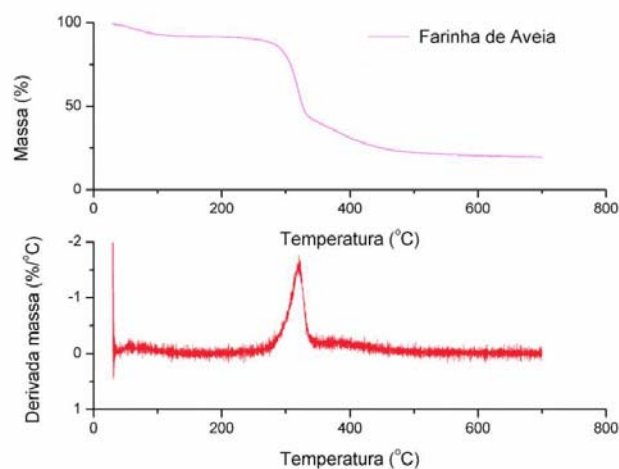
2.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

As temperaturas de degradação dos componentes da farinha de aveia foi determinada através da análise termogravimétrica (TGA), e os resultados são apresentados na Figura 3, através das curvas de Tg e Dtg.

Durante os processos térmicos, a amostra pode perder produtos voláteis devido a processos químicos e físicos, como desidratação, vaporização (MATOS; MACHADO, 2003). O que pode ser confirmado através da curva de Tg da farinha de aveia, onde aproximadamente em 100 °C ocorre uma leve perda de massa, podendo ser decorrente da evaporação da água presente na amostra.

Em torno de 320 °C pode ser observado o início de uma nova decomposição, desta vez proeminente, podendo ser identificada como a temperatura de degradação da amilose e amilopectina, que gira em torno de 360 °C (OLIVATO, 2013).

Figura 3 – Curvas Tg e Dtg para a farinha de aveia



A curva de Dtg apresenta as mesmas informações de uma forma mais facilmente visualizável, permitindo a pronta identificação da temperatura em que a taxa de variação de massa é máxima, sendo que a área do pico sobre a curva de Dtg é diretamente proporcional à variação da massa (MATOS; MACHADO, 2003).

REFERÊNCIAS

BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. Viçosa: UFV, 2007.

MATOS, J. R.; MACHADO, L. D. B. **Análise térmica - Termogravimetria**. In: CANEVAROLO-JR, S. V. Técnicas de caracterização de polímeros. São Paulo: Artliber Editora, 2003.

OLIVATO, J. B. **Blendas de amido termoplástico e poliéster: estudo da influência de compatibilizantes e agentes de reforço**. 2013. 158f. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual de Londrina, 2013.

_____. **Compatibilizantes na extrusão reativa de blendas amido/poli (butileno adipado co-tereftalato) para produção de filmes biodegradáveis**. 2010. 96f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) - Centro de Ciências Agrárias, Universidade Estadual de Londrina, 2010.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à espectroscopia**. Tradução da 4^a ed. norte-americana. Ed. Cengage Learning, 2010.

PELLISSARI, F. M.; ANDRADE-MACHETA, M. M.; SOBRAL, P.J.; MENEGALLI, F. C. Comparative study on the properties of flour and starch films of plantain bananas (*Musa paradisiaca*). **Food Hydrocolloids**, v.30, p. 681-690, 2013.

CAPÍTULO 3

TESTES PRELIMINARES PARA PRODUÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS DE FARINHA DE AVEIA - PRODUÇÃO DE PERFIS CILÍNDRICOS

Não foram encontrados na literatura consultada trabalhos sobre a produção de filmes biodegradáveis à base de farinha de aveia, por este motivo houve a necessidade de testes preliminares com o intuito de verificar o comportamento do material no processo de extrusão, além da determinação das formulações adequadas para o desenvolvimento destes materiais.

Inicialmente foram processados perfis cilíndricos ("espaguete") com diferentes formulações para definição das mais adequadas para produção de filmes e definição dos parâmetros de extrusão (perfil de temperatura e velocidade da rosca).

1 MATERIAL E MÉTODOS

1.1 MATERIAL

A farinha de aveia foi fornecida pela SL Alimentos Ltda. (Brasil). O glicerol grau técnico foi adquirido da Dinâmica (Diadema, Brasil), o polímero sintético biodegradável empregado foi o poli (adipato co-tereftalato de butileno) (pBAT), de nome comercial Ecoflex®, produzido pela Basf (Alemanha).

1.2 MÉTODOS

1.2.1 Formulações

Foram utilizadas formulações com diferentes quantidades de farinha de aveia, PBAT e glicerol, sendo que a concentração máxima de PBAT na formulação foi de 40%. As formulações utilizadas nesta primeira etapa estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1 – Concentração de PBAT, farinha de aveia e glicerol para elaboração dos perfis cilíndricos

Formulação	PBAT (kg/100 kg de mistura)	Farinha de aveia (kg/100 kg de mistura)	Glicerol (kg/100 kg de mistura)
P0 G30	-	70,0	30,0
P0 G33	-	67,0	33,0
P10 G30	10	63,0	27,0
P10 G33	10	60,3	29,7
P20 G30	20	56,0	24,0
P20 G33	20	53,6	26,4
P30 G30	30	49,0	21,0
P30 G33	30	46,9	23,1
P40 G30	40	42,0	18,0
P40 G33	40	40,2	19,8

As concentrações de PBAT variaram de 0,10, 20, 30 e 40 kg/100 kg mistura e foram utilizadas duas concentrações de glicerol em função da concentração de farinha de aveia (30 e 33 kg glicerol/100 kg farinha de aveia), totalizando 12 formulações.

1.2.2 Produção dos Perfis Cilíndricos

Com as formulações predefinidas, a farinha de aveia, o glicerol e o PBAT foram homogeneizados manualmente e em seguida extrudados para a elaboração dos perfis cilíndricos.

Os perfis cilíndricos foram produzidos utilizando uma extrusora dupla-roscas co-rotativa (BGM, modelo D-20, Brasil) com as seguintes especificações: diâmetro das roscas de 20 mm, razão L/D 34, com cinco zonas de aquecimento, alimentador com regulagem de velocidade e matriz com cinco orifícios de 2 mm cada. As condições de operação utilizadas foram: rotação de parafuso 100 RPM, com perfil de temperatura de 90 / 120 / 120 / 120 / 120 °C.

1.2.3 Caracterização dos Perfis Cilíndricos

1.2.3.1 Análise subjetiva

Os perfis cilíndricos foram analisados quanto à incorporação da farinha de aveia na mistura (avaliando a presença da farinha na superfície) a homogeneidade, manuseabilidade (manuseio sem ruptura), fragilidade (propensão ao rompimento) e processamento (continuidade).

1.2.3.2 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos perfis cilíndricos foram avaliadas através de testes de tração, utilizando um texturômetro Stable Micro System (modelo TA TX2i, Stable Micro System, Inglaterra), de acordo com o método proposto pela *American Society for Testing Materials* (ASTM D-882-02, 2002).

As amostras dos perfis cilíndricos foram cortadas com 50 mm e condicionadas sob umidade relativa (UR) de 53% (solução saturada de $Mg(NO_3)_2$) e 25 °C, por 48 horas antes da realização dos testes. Em seguida as garras pneumáticas dos equipamentos foram ajustadas para 30 mm e a velocidade de tração de 50 mm.min⁻¹.

As propriedades de tração determinadas para os perfis cilíndricos foram a resistência à tração (MPa), alongamento na ruptura (%) e módulo de Young (MPa). Para cada formulação foram preparados 10 corpos de prova.

2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.1 ANÁLISE SUBJETIVA

Os perfis cilíndricos foram avaliados manual e visualmente quanto à homogeneidade, manuseabilidade, fragilidade e processamento, sendo os resultados expressos na Tabela 2.

Tabela 2 – Avaliação subjetiva dos perfis cilíndricos

Formulações	Homogeneidade	Manuseabilidade	Resistência	Processamento
P0G30	XXX	X	X	XX
P0G33	XXX	X	X	X
P10G30	XXX	X	X	XX
P10G33	XXX	X	X	X
P20G30	XXX	XX	XX	XXX
P20G33	XXX	XX	XX	XX
P30G30	XXX	XXX	XXX	XXX
P30G33	XXX	XXX	XXX	XXX
P40G30	XXX	XXXX	XXXX	XXXX
P40G33	XXX	XXX	XXXX	XXXX

X - Deficiente; XX - Regular; XXX - Boa; XXXX - Excelente

O aumento nas concentrações de PBAT nas formulações melhorou as características observadas subjetivamente (Tabela 2). Somente para a "homogeneidade" não se notou diferenças visuais entre as formulações, podendo considerar que todas apresentam uma boa homogeneidade.

As amostras consideradas mais frágeis foram as formulações com 0 e 10% de PBAT, e as menos frágeis, no sentido de quebradiças foram as com 40% de PBAT, independente do conteúdo de glicerol utilizado.

Os resultados avaliados subjetivamente condisseram com o esperado, já que o PBAT como parte da mistura fornece características interessantes. como a resistência à tração, alongação que superam as características de materiais como a farinha de aveia.

Visualmente todas as formulações poderiam ser consideradas iguais, ou com diferenças mínimas de cor e espessura. Porém ao manuseá-las perceberam-se as diferenças entre elas, caracterizadas na Tabela 2.

As imagens dos perfis cilíndricos podem ser observadas na Figura 1, a seguir. Somente as formulações com 30% de glicerol foram representadas, já que o conteúdo de glicerol não influenciou nas características subjetivas.

Figura 1 – Imagens dos perfis cilíndricos



Fonte: o próprio autor

2.2 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Não foi possível a realização das análises de tração das formulações P0G33 e P10G30, pois os perfis cilíndricos produzidos eram frágeis e se rompiam ao serem colocados entre as garras do texturômetro.

Por conta da fragilidade dos perfis cilíndricos derivados das formulações com 0, 10 e 20% de PBAT, foi necessário um ajuste em dois parâmetros do equipamento, definidos como *Trigger Force* e *Break Sensitive*. Então, para amostras contendo até 20% de PBAT, independente da concentração de glicerol, foram utilizados 0,2 N e 0,2 N, respectivamente. Para as amostras com 30 e 40% de PBAT, independente da concentração de glicerol, os parâmetros utilizados foram 1,0 N e 1,0 N para *Trigger Force* e *Break Sensitive*.

Na Tabela 3, mostram-se as propriedades mecânicas dos perfis cilíndricos.

Tabela 3 – Propriedades de tração dos perfis cilíndricos

Formulações	σ (MPa)	ϵ (%)	E_0 (MPa)
P0G30	0,17 ^f (\pm 0,02)	8 ^d (\pm 2)	1,9 ^e (\pm 0,3)
P0G33	-	-	-
P10G30	0,24 ^f (\pm 0,10)	6 ^d (\pm 8)	3 ^e (\pm 1,5)
P10G33	-	-	-
P20G30	0,65 ^e (\pm 0,03)	57 ^c (\pm 11)	6,7 ^d (\pm 0,8)
P20G33	0,60 ^e (\pm 0,04)	53 ^c (\pm 12)	5,4 ^d (\pm 0,7)
P30G30	1,27 ^d (\pm 0,09)	93 ^b (\pm 8)	9,0 ^c (\pm 0,8)
P30G33	1,56 ^c (\pm 0,12)	114 ^b (\pm 16)	10,5 ^c (\pm 1,4)
P40G30	2,45 ^b (\pm 0,11)	151 ^a (\pm 17)	14,5 ^b (\pm 2,1)
P40G33	3,02 ^a (\pm 0,20)	160 ^a (\pm 50)	17,9 ^a (\pm 0,8)

σ : resistência à tração; ϵ : alongação na ruptura; E_0 : módulo de Young.

Resultados expressos em média (\pm desvio padrão).

^{a,b,c,d,e,f} Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa (teste de Tukey $p \leq 0,05$).

A resistência à tração, módulo de Young e alongação dos perfis cilíndricos aumentaram significativamente com o aumento da concentração de PBAT na blenda, e a formulação com maior resistência e alongação foi a P40G33, seguida da P40G30.

Este comportamento ocorreu, pois o PBAT, quando em menor concentração (10% e 20%), está na fase dispersa e a farinha na fase contínua da matriz polimérica. Com o aumento na concentração de PBAT nas formulações, esse papel é invertido, o PBAT passa para a fase contínua, contribuindo para melhorar as

propriedades mecânicas, pois na fase dispersa a contribuição do polímero de elevado desempenho é menor. Segundo a BASF (2004) filmes de PBAT puro possuem resistência de 35-44 MPa e alongação de 560 - 710 %.

Pode-se observar que o conteúdo de glicerol não exerceu influência significativa na maioria das formulações, somente as formulações com 40% de PBAT, nos parâmetros resistência à tração e módulo de Young. Pode ser que o conteúdo de glicerol utilizado não foi suficiente para a plastificação adequada da farinha de aveia em filmes com maiores teores de farinha

3 CONSIDERAÇÕES

Foi possível a elaboração de perfis cilíndricos à base de farinha de aveia/PBAT/glicerol com características adequadas para produção de materiais biodegradáveis. Os perfis com maiores concentrações de PBAT foram os que apresentaram melhor processabilidade, e também apresentaram melhores características subjetivas como manuseabilidade, além de serem menos frágeis.

As formulações com maior conteúdo de PBAT também apresentaram melhores propriedades mecânicas, o que pode sugerir que são as que formariam filmes biodegradáveis com melhores características. O conteúdo de glicerol não exerceu grande influência entre as amostras, fator que ainda deve ser investigado.

REFERÊNCIAS

ASTM (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS) D882-02. **Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting**. Annual book of American standard testing methods: Philadelphia ASTM, 2002.

BASF. 2004. Product information Ecoflex F BX 7011, Disponível em: <www.basf.de/ecoflex>. Acesso em: 8 dez. 2013.

COSTA, D. L. M. G. **Produção por extrusão de filmes de alto teor de amido termoplástico de mandioca com poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT)**. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos), Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2008.

CAPÍTULO 4

PRODUÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS DE FARINHA DE AVEIA POR EXTRUSÃO-SOPRO EM BALÃO

A partir dos resultados obtidos nos testes preliminares (Capítulo 3), foram propostas formulações e condições mais adequadas, com intuito de produção de filmes biodegradáveis por extrusão-sopro em balão à base de farinha de aveia, PBAT e glicerol.

1 MATERIAL E MÉTODOS

1.1 MATERIAL

Material utilizado descrito no capítulo anterior (Capítulo 4).

1.2 MÉTODOS

1.2.1 Formulações

Para a presente etapa foram escolhidas duas formulações já processadas na etapa anterior para a produção de perfis cilíndricos (Tabela 1).

Tabela 1 – Concentração de PBAT, farinha de aveia e glicerol para elaboração dos filmes biodegradáveis por extrusão-sopro em balão

Formulação	PBAT (kg/100 kg de mistura)	Farinha de aveia (kg/100 kg de mistura)	Glicerol (kg/100 kg de mistura)
P40G30	40	42	18
P40G33	40	40,2	19,8

As duas formulações escolhidas para esta etapa foram as com maior concentração de PBAT (40 kg/100 kg de mistura), já que apresentaram melhor processabilidade na produção dos perfis cilíndricos no capítulo anterior, assim como melhores propriedades mecânicas.

1.2.2 Produção dos Perfis Cilíndricos, Pellets e Filmes Biodegradáveis

A farinha de aveia, o glicerol e o PBAT foram homogeneizados manualmente e em seguida extrudados para a elaboração dos perfis cilíndricos.

Inicialmente produziram-se perfis cilíndricos com os componentes de cada formulação utilizando uma extrusora dupla-roscas co-rotativa (BGM, modelo D-20, Brasil) com as seguintes especificações: diâmetro das roscas, 20 mm, razão L/D 34, com cinco zonas de aquecimento, alimentador com regulagem de velocidade e matriz com cinco orifícios de 2 mm cada. As condições de operação utilizadas foram: rotação de parafuso 100 RPM, com perfil de temperatura de 90 °C / 120 °C / 120 °C / 120 °C / 120 °C. Na sequência os perfis foram cortados na forma de *pellets*.

Para a obtenção dos filmes, os *pellets* foram reprocessados por extrusão-sopro em balão, com o auxílio de uma extrusora mono-roscas (BGM, modelo EL-25, Brasil), composta por uma rosca de 25 mm de diâmetro e 750 mm de largura, razão L/D 30, cinco zonas de aquecimento e matriz com sistema com ar interno para a formação do balão e anel de ar externo para resfriamento. As condições de processamento foram: rotação de parafuso de 35 RPM, e perfil de temperatura de 90 °C / 120 °C / 120 °C / 120 °C / 120 °C.

2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O processo de extrusão-sopro em balão não foi adequado para a produção dos filmes biodegradáveis de farinha de aveia.

Primeiramente realizou-se a extrusão da formulação P40G33, não obtendo resultados satisfatórios, a rosca não conseguiu fazer com que os *pellets* fundidos fluíssem através da extrusora, o material ficou patinando e não avançava para a saída. Em seguida foi extrudada a formulação P40G30, obtendo-se o mesmo resultado.

Numa outra tentativa os *pellets* foram forçados manualmente a partir do alimentador para diminuir a patinação e pudessem fundir e chegar à matriz para produzir filmes por extrusão-sopro em balão. Os materiais produzidos podem ser observados na Figura 1.

Figura 1 – Materiais biodegradáveis à base de farinha de aveia/PBAT/glicerol a partir da extrusão-sopro em balão



Fonte: o próprio autor

As blendas apresentaram baixa extrudabilidade e processabilidade e os materiais produzidos eram rígidos, com baixa manuseabilidade e em quantidade insuficiente para a caracterização. Provavelmente o uso de plastificantes, combinado com o conteúdo de lipídeos presente na farinha de aveia pode ter lubrificado em excesso, fazendo com que o material fundido não fluísse, pois o atrito entre a rosca e a parede do canhão era baixo. Foram realizados testes com menores conteúdos de glicerol, mas o problema continuou.

Pode-se considerar que a extrusora mono-rosca não possui condições adequadas para o processamento de *pellets* à base de farinha de aveia/PBAT/glicerol para a produção de filmes biodegradáveis soprados, gerando a necessidade de outro tipo de processamento para a produção dos filmes.

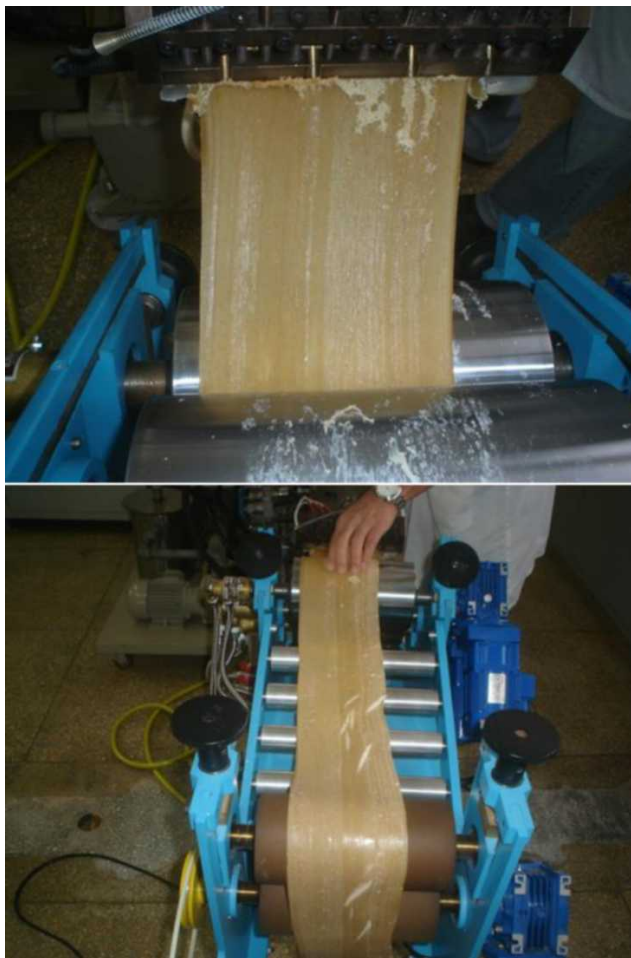
Partiu-se então para a produção de filmes biodegradáveis à base de farinha de aveia/PBAT/glicerol por extrusão plana.

Inicialmente foram realizados testes com o intuito de verificar se a extrusão plana seria um processo viável utilizando uma extrusora dupla-rosca co-rotativa (BGM, modelo D-20, Brasil). As condições de processamento utilizadas foram: perfil de temperatura de 90 °C / 120 °C / 120 °C / 120 °C / 120 °C e rotação de parafuso 100

RPM. A formulação utilizada para esta etapa foi a P40G30, já utilizada na extrusão-sopro em balão.

Foi possível a formação de chapas através da extrusão plana como se pode observar na Figura 2.

Figura 2 – Extrusão plana da formulação P40G30



Fonte: o próprio autor

As blendas apresentaram boa extrudabilidade e processabilidade, as chapas produzidas apresentaram boa manuseabilidade, não se apresentando frágeis e/ou quebradiças, além de quantidades suficientes para a posterior caracterização.

3 CONSIDERAÇÕES

Um dos objetivos propostos para este trabalho foi à elaboração de filmes biodegradáveis soprados à base de farinha de aveia/PBAT/glicerol. O objetivo não foi atingido já que o processamento destas formulações utilizando uma extrusora mono-roscas não foi possível.

Partiu-se então para a elaboração de laminados biodegradáveis utilizando a extrusão plana, que gerou chapas biodegradáveis adequadas para a continuidade deste estudo.

CAPITULO 5

DEVELOPMENT OF BIODEGRADABLE WHOLE OAT FLOUR SHEETS USING AN EXTRUSION-CALENDERING PROCESS

O capítulo cinco apresenta um artigo a respeito da produção de chapas biodegradáveis à base de farinha de aveia, PBAT e glicerol, produzidos através da extrusão plana, e sua posterior caracterização.

ABSTRACT: Whole oat flour (WOF) can be an interesting raw material for the development of biodegradable sheets by extrusion-calendering process, using poly (butylene adipate-co-terephthalate)(PBAT) and glycerol (GLY) as plasticizer. The concentration of PBAT, WOF and GLY in the formulations ranged from 20 to 40, 40.2 to 60 and 15 to 26.4 kg/100 kg of mixture, respectively. The samples with lower content of PBAT did not have a good processability. The average tensile strength for the WOF/PABT/GLY sheets ranged from 1.1 to 2.6 MPa, and the films with higher content of PBAT were more resistant. The WVP of the sheets ranged from 1.3 to 3.3x 10⁻¹⁰ g/m.Pa.s under the 0-33% and 33-64% gradients of RH, the sheets under gradient of 64-100% of RH ranged from 8.6 to 22.8 x 10⁻¹⁰ g/m.Pa.s, there were expected lower values from WVP, due to the lipids content of the flour, which was not observed. The WOF/PABT/GLY sheets were less soluble when compared with the starch films, and more opaque. The density of the laminate ranging from about 1 g/cm³, and the gramature about 900 g/m². The thermal and microstructural characterization of the sheets showed appropriate functional properties as packaging materials.

Key-words: PBAT. Blends. Water vapor permeability. Mechanical properties. Oat flour. Extrusion.

1 INTRODUCTION

Currently there is a need to develop biodegradable plastics in order to assist in reducing the environmental impact, this kind of plastic can be effectively deposited in landfills (DAVIS; SONG, 2006; MARSH; BUGUSU, 2007).

There are many sources of biodegradable plastics, such as natural polymers. Synthetic polymers are obtained from non-renewable source, as petroleum, whereas polymers such as polysaccharides and proteins are available in large amounts from renewable sources (ZULLO; IANNACE, 2009).

Natural biodegradable polymers such as proteins and polysaccharides have a potential application in the production of environmentally-

friendly packaging (PELISSARI et al., 2013). Starch is the most studied polysaccharide to produce biodegradable films due to its low cost and abundance (MALI, 2002; MALI et al, 2004; MALI et al., 2005; ZAMUDIO-FLORES et al., 2006; GALDEANO, 2007; MULLER; YAMASHITA; LAURINDO, 2008; ARAUJO-FARRO et al., 2010; BRANDELERO; GROSSMANN; YAMASHITA, 2011; PELISSARI et al, 2013). The drawbacks of these films are the poor mechanical properties and the high hydrophilicity, and several studies proposed the addition of protein, fiber, and lipids to improve these properties, but without good results.

To overcome the thermodynamic incompatibility that can cause phase separation, several studies used flour to produce biodegradable materials because the flour can be considered as a natural blend of starch, proteins, lipids, and fibers (ANDRADE-MAHECHA; TAPIA-BLACIDO; MENEGALLI, 2012). There are studies on banana (PELISSARI et al, 2012), achira (ANDRADE-MAHECHA; TAPIA-BLACIDO; MENEGALLI 2012), amaranthus (ELIZONDO; SOBRAL; MENEGALLI, 2009) and wheat flours (CHABRAT et al., 2012) to produce biodegradable materials.

The poly (butylene adipate co-terephthalate) is a biodegradable aliphatic-aromatic polyester, that can be blended with biopolymers from renewable resources such as starch and still being processed by blow extrusion or calendering process used for conventional plastics as low density polyethylene (LDPE) (VILPOUX; AVEROUS, 2003).

Oat is a culture of Mediterranean origin and there is a constant research to increase its consumption and production to integrate it into economically viable production systems (SUTIE; REYNOLDS, 2004).

Whole oat flour (WOF) has interesting characteristics as a raw material to produce biodegradable films such as low cost, high starch content, the presence of fibers that can act as a reinforcement of the polymer matrix and lipids that can reduce the hydrophilicity of the material. Studies relating the production of biodegradable materials based on WOF were not found in the literature.

The objective of this work was to produce biodegradable films from blends of whole oat flour, poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) and glycerol as plasticizer, with adequate mechanical and barrier properties, good extrudability and processability, and low cost, allowing their production and use as packaging in commercial scale.

2 MATERIALS AND METHODS

2.1 MATERIALS

Whole oat flour was provided by SL Alimetos Ltda. (Brazil). The technical grade glycerol by Dinamica (Brazil), the synthetic biodegradable polymer used was poly (butylene adipate-co-terephthalate) produced by BASF (Germany) with trade name Ecoflex®.

2.2 METHODS

2.2.1 Sample Preparation

The formulations were determined by preliminary tests using different compositions of whole oat flour (WOF), poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), and glycerol (GLY). The maximum concentration of PBAT in the blends was 40 kg/100 kg of mixture with the aim to produce materials with low costs (Table 1).

Table 1 – Concentration of whole oat flour (WOF), poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), and glycerol (GLY) to produce biodegradable sheets

Formulation	PBAT *	WOF *	GLY*
P20G33	20	53.6	26.4
P20G30	20	56	24
P20G27.5	20	58	22
P20G25	20	60	20
P30G33	30	46.9	23.1
P30G30	30	49	21
P30G27.5	30	50.75	19.25
P30G25	30	52.5	17.5
P40G33	40	40.2	19.8
P40G30	40	42	18
P40G27.5	40	43.5	16.5
P40G25	40	45	15

* kg/100 kg of mixture

2.2.2 Pellets Preparation

The mixture PBAT/WOF/GLY was extruded to produce cylindrical strands using a single-screw extruder (model EL-25, BGM, Brazil) with a 25-mm diameter screw, 35 RPM and temperature profile of 90/120/120/130 °C, and the cooled strands was pelletized.

2.2.3 Sheet Production

The PBAT/WOF/GLY pellets were extruded in a co-rotating twin-screw extruder (model D20, BGM, Brazil) with a 20-mm diameter screw, L/D ratio of 34, 100 rpm, temperature profile of 90/120/120/120/120 °C, with a flat die (0.584 mm) and a calender to produce the sheets.

2.2.4 Subjective Analysis

The sheets were subjectively evaluated by checking the processability and extrudability (continuous production without fluctuation of torque on the device), homogeneity (presence of micro bubbles and/or particles visible to the naked eye, variation on color and/or opacity), handleability (ability to be handled without risk of rupture) and continuity. The formulations whose sheets had problems were discarded.

2.2.5 Mechanical Properties

2.2.5.1 Tensile testing

The tensile testing were based on ASTM method D882-02 (2002a) using a texture analyser (model TA.XT2i, Stable Micro Systems, England) fitted with a 50-kg load cell. Ten samples of each formulation were cut in the longitudinal direction to a length of 50 mm and a width of 20 mm and fit to the tensile grips. The crosshead speed was set at 0.8 mm/s, and the initial distance between the grips was 30 mm. Before testing, the samples were conditioned at 23 ± 2 °C and $53 \pm 2\%$ RH

for 48 h. The tensile strength (MPa), elongation at break (%) and Young's modulus (MPa) were determined.

2.2.5.2 Slow rate penetration resistance (SRPR)

The slow rate penetration resistance (SRPR) of the sheets was performed according F1306-90 (98) (2002b) standard method using the same texturometer used for tensile testing, with a 3.2 mm diameter hemispherical probe and a sample test diameter of 30 x 30 mm. The force and the elongation to perforation were determined at 25 mm/min (velocity of the probe). Before testing, the samples were conditioned at 23 ± 2 °C and $53 \pm 2\%$ RH for 48 h.

2.2.6 Water Vapor Permeability (WVP)

The WVP were determined according the American Society for Testing and Materials (ASTM) standard E-96-00 (2000). Before the analysis, the samples were conditioned at 23 ± 2 °C and 53% relative humidity (RH) for 48 h. The relative humidity gradients were 0-33 %, 33-63 %, and 63-97 %. The tests were conducted in duplicate.

2.2.7 Weight Loss in Water

Samples were previously dried for three days in a desiccators containing anhydrous CaCl₂ (2% UR). After weighing, the sheets were immersed in distilled water, maintaining a proportion of 30:1 (water: sample), for 48 h at 25 °C. The samples were then removed and dried at 105 °C for 4 h, and weight to determine the % weight loss in water.

2.2.8 Water Sorption Isotherms

The sheets, previously cut into small pieces and conditioned at 0% RH (CaCl₂) for 10 days, were analyzed in an Aquasorp isotherm generator (Decagon, USA), with the conditions suggested by the manufacturer: a_w ranged from 0.1 to 0.85, flow rate 300 mL/min and pump at 25 °C.

The isotherms were modeled by GAB model (Guggenheim, Anderson and De Boer) shown in equation (X). Tests were made in duplicate.

$$X_w = \frac{C.K.m_0.a_w}{[(1-K.a_w).(1-K.a_w + C.K.a_w)]}$$

where:

X_w: equilibrium moisture content (gH₂O/g dried material)

C: constant Guggenheim, which represents the heat of adsorption in the first layer

K: heat of sorption of the multilayer

M₀: water content in the monolayer

a_w: water activity

2.2.9 Opacity

The opacity of the sheets was determined according to Sobral et al. (2010) using a colorimeter (BYK Gardner, Germany) with illuminant D65 and visual angle of 10 °. The opacity was determined as the ratio of the luminosity of the sample on the standard black (Y_p) and the luminosity of the sample on the white standard (Y_b), and is presented in arbitrary scale (0 - 100%). The analyses were performed in triplicate.

2.2.10 Density and Gramature

Samples of 20 mm x 20 mm were cut and conditioned for 7 days at 0% RH. Then, the samples were weighed, measured (length, width, and thickness) and the density and gramature were calculated in g/cm³ and g/m², respectively. The analyses were performed in triplicate.

2.2.11 Scanning Electron Microscopy (SEM) Analysis

The microstructure of the sheets was analyzed using a scanning electron microscope (Quanta 200, FEI Company, USA). The samples were submerged in liquid nitrogen and then broken (cryogenic fracture). Before coating

with a gold layer, the samples were conditioned at 25 °C and 0% RH for 3 days. The samples were coated with a sputter coater (BAL-TEC SCD 050, Leica Microsystems, Germany). The images of the fractured surface and surface of the sheets were taken at a magnification of 200x and 800x.

2.2.12 Dynamic Mechanical Analysis (DMA)

A Dynamical Mechanical Analyzer (DMA-Q800, TA Instruments, USA) was used to determine the storage modulus (MPa) and loss factor ($\tan \delta$) of the sheets. The samples were subjected to a sinusoidal strain in traction mode and scanned from -50 °C to 100 °C at a heating rate of 3 °C/min and a fixed frequency of 1 Hz. The glass transition temperatures (T_g) were expressed as the temperature of the $\tan \delta$ peaks.

2.2.13 Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectroscopy

The samples were conditioned at 0 % UR for 3 days prior to the analyses. The spectra were obtained with a FT-IR spectrophotometer (IRPrestige-21, Shimadzu, Japan) equipped with a universal attenuated total reflectance (UATR) module (Pike Miracle HATR) with a diamond/ZnSe crystal and triple reflection. The analyses were performed on the Fourier transform mid-infrared region with wave numbers ranging from 4000 to 400 cm^{-1} and a spectral resolution of 4 cm^{-1} . Twelve scans were performed on each sample.

2.2.14 Thermogravimetric Analysis (TGA)

The thermal stability of the sheets was determined using a thermogravimetric analyzer (TGA-50, Shimadzu, Japan) with a detector TA-60WS. Approximately 5 mg of sample was scanned from 25 °C to 700 °C at 20 °C/min under atmospheric air (flow rate 10 mL/min).

2.2.15 Statistical Analysis

The data were analyzed using the Statistica 8.0 software, with the analysis of variance (ANOVA) and Tukey's test evaluated at 5% significance level.

3 RESULTS AND DISCUSSION

3.1 SUBJECTIVE ANALYSIS

There were produced 16 sheets formulations at the same processing conditions according to Table 1. The samples with lower concentration of PBAT had poor processability and extrudability (Figure 1), and only the formulations P30G33, P30G30, P40G33, P40G30, P40G27.5, and P40G25 could be analyzed.

Figure 1 –Biodegradable sheets of PBAT/WOF/GLY at the flat-die exit



Source: the author

3.2 MECHANICAL PROPERTIES

3.2.1 Tensile Tests

Table 2 shows the results of the tensile testing of WOF/PBAT/GLY sheets.

Table 2 – Results of tensile testing of the sheets

Formulation	Thickness (μm)	σ (MPa)	ϵ (%)	E_0 (MPa)
P30G33	840 ^b (± 10)	1.5 ^e (± 0.3)	63 ^b (± 23)	9.0 ^a (± 3.5)
P30G30	1103 ^a (± 231)	1.1 ^d (± 0.3)	66 ^b (± 22)	2.0 ^b (± 1.2)
P40G33	803 ^b (± 61)	2.6 ^a (± 0.2)	142 ^a (± 30)	6.8 ^a (± 1.9)
P40G30	931 ^b (± 70)	2.3 ^{ab} (± 0.2)	153 ^a (± 24)	1.6 ^b (± 0.5)
P40G27.5	955 ^{ab} (± 86)	2.4 ^a (± 0.3)	160 ^a (± 36)	1.1 ^b (± 0.3)
P40G25	957 ^{ab} (± 67)	2.0 ^b (± 0.2)	138 ^a (± 33)	1.8 ^b (± 0.9)

σ : tensile strength; ϵ : elongation at break; E_0 : Young's modulus.

Results expressed as mean (\pm standard deviation).

a,b,c,d Different letters in the same column indicate significant differences (Tukey test $p \leq 0.05$).

The average tensile strength ranged from 1.1 to 2.6 MPa (Table 2), and the formulations P40G33, P40G30, and P40G27.5 were the most resistant ones.

Generally, the addition of plasticizers to starch films helps to decrease its inherent brittleness by reducing intermolecular forces, increasing the mobility of polymer chains, decreasing the glass transition temperature of these materials and improving their flexibility. The plasticizers must be compatible with the film-forming polymers, to aid processing and to modify the properties of the final product (MATHEW; DUFRESNE, 2002).

The average tensile strength ranged from 1.1 to 2.6 MPa (Table 2), and the formulations P40G33, P40G30, and P40G27.5 were the most resistant ones.

The sheets with higher concentration of glycerol (33 g/100 g of WOF) and the lower concentration of PBAT (30 g/100 g of mixture) had the lower tensile strength, but the higher Young's modules, more rigid ones.

The sheets with higher concentrations of PBAT (40 g/100 g of mixture) showed the greater elongation during the tensile testing. There were no significant differences between the elongations at break of the films with higher concentrations of PBAT.

Glycerol was compatible with WOF+PBAT matrix because of the adequate mechanical properties of the films, and the good processability and extrudability of the blends. There were no significant influence of the glycerol concentration on the tensile properties of OF/PBAT/GLY sheets. The formulation with the higher concentration of glycerol had the higher Young's modules.

Biodegradable films of rice flour and PBAT (47 g/100 g of mixture) had tensile strength around 6.2-7.1 MPa, elongation at break around 290-300%, and Young's modulus around 89-126 MPa (SOUZA; SOARES-JUNIOR; YAMASHITA, 2013), values higher than those obtained for the sheets of WOF/PBAT/GLY.

Biodegradable films of amaranthus flour produced by casting had tensile strength of 5.8 MPa and elongation at break of 13.8%. The addition of polyvinyl alcohol raised the tensile strength to 10.2 MPa and the elongation to 89.8% (ELIZONDO; SOBRAL; MENEGALLI, 2009).

3.2.2 Slow Rate Penetration Resistance (SRPR)

The SRPR results of the sheets are shown in Table 3.

Table 3 – Slow Rate Penetration Resistance (SRPR) of the biodegradable sheets

Formulation	Thicknesses (μm)	FP(N)	EP(mm)
P30G33	961 ^{a,b} (± 49)	24 ^b (± 2)	5.6 ^b (± 0.4)
P30G30	972 ^a (± 12)	18 ^b (± 7)	4.7 ^b (± 1.3)
P40G33	821 ^{b,c} (± 63)	33 ^a (± 3)	6.8 ^a (± 0.9)
P40G30	1021 ^a (± 85)	36 ^a (± 4)	6.8 ^a (± 0.8)
P40G27.5	968 ^a (± 93)	36 ^a (± 5)	6.4 ^a (± 0.4)
P40G25	782 ^c (± 102)	31 ^a (± 4)	6.9 ^a (± 1.1)

FP: force to perforation; EP: elongation to perforation

Results expressed as mean (\pm standard deviation).

^{a,b,c} Different letters in the same column indicate significant differences (Tukey test $p \leq 0.05$).

The sheets with higher PBAT concentrations (all P40GXX) had greater force to perforation, with no significant differences between them, similar to the elongation to perforation, and the plasticizer concentration (glycerol) did not influence the slow rate penetration resistance (SRPR).

The samples with lower concentrations of PBAT had no significant differences between them for the FP and EP parameters.

3.3 WATER VAPOR PERMEABILITY (WVP)

The water vapor permeability of the sheets are shown in Table 4.

Tabela 4 – Water vapor permeability of the WOF/PBAT/GLY sheets

Formulation	WVP ($\times 10^{10}$) (g/m.Pa.s)		
	0-33% RH	33-64% RH	64-100% RH
P30G33	3.1 ^{aB} (± 0.6)	3.2 ^{aB} (± 0.1)	16.3 ^{a,A} (± 1.1)
P30G30	2.0 ^{a,A} (± 0.0)	3.3 ^{a,A} (± 0.6)	22.8 ^{a,A} (± 14.3)
P40G33	2.1 ^{a,B} (± 0.6)	2.2 ^{a,B} (± 0.3)	10.4 ^{a,A} (± 0.2)
P40G30	1.7 ^{a,B} (± 0.7)	2.9 ^{a,B} (± 0.9)	8.6 ^{a,A} (± 2.0)
P40G27,5	2.9 ^{a,B} (± 1.1)	3.1 ^{a,B} (± 0.4)	12.5 ^{a,A} (± 1.8)
P40G25	1.3 ^{a,B} (± 0.2)	3.0 ^{a,B} (± 0.7)	17.6 ^{a,A} (± 1.1)

Results expressed as mean (\pm standard deviation) $\times 10^{10}$

^a Different lowercase letters in the same column indicate significant differences (Tukey test $p < 0.05$).

^{A,B} Different uppercase letters in the same lines indicate significant differences (Tukey test $p < 0.05$).

The WVP of the sheets ranged from 1.3 to 3.3 $\times 10^{-10}$ g/m.Pa.s under the 0-33% and 33-64% gradients, and there were no significant differences between than (formulation and gradient). The WVP of the sheets under gradient of 64-100% ranged from 8.6 to 22.8 $\times 10^{-10}$ g/m.Pa.s, and there were no difference between formulations but they were higher than the WVP determined under the 0-33% and 33-64% gradients.

There was no significant difference between the gradients for the formulation P30G33, and there were significant difference between the gradient 64-100% and the other two, for all the remaining formulations.

Plasticizers such as glycerol increase the materials hygroscopicity impairing their barrier properties (MULLER; YAMASHITA; LAURINDO, 2008). The glycerol, by its small size, easily penetrates in the material structure and the presence of a hydroxyl group on each carbon raises the materials hydrophilicity and consequently their water vapor permeability (MARTELLI et al., 2006; SOBRAL et al., 2001). In our study the glycerol concentration did not affected the WVP of WOF/PBAT/GLY sheets, probably due to the good glycerol compatibility with the blend.

The WVP of achira flour biodegradable films (ANDRADE-MAHECHA et al., 2012) were around 5.3 $\times 10^{-10}$ g/m.Pa.s, similar to those obtained in this work.

Sheets obtained exclusively with oat starch had WVP values around 0.22 $\times 10^{-10}$ g/m.Pa.s. The author pointed out that the presence of 1.36% lipid in native oat starch reduced the WVP of those sheets (GALDEANO, 2007), values noticeably smaller than WOF/PBAT/GLY sheets. Studies have shown that the

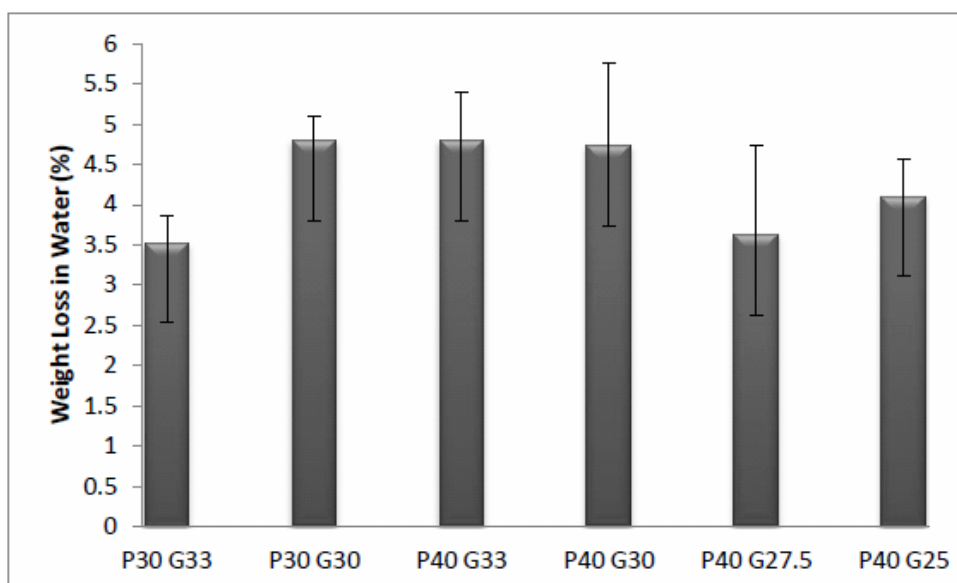
presence of hydrophobic material causes a reduction of the WVP due to the increased hydrophobicity of the biodegradable films (PALMU, 2003).

Although the high lipid content in whole oat flour (3.9-10%) (WEBER; GUTKOSKI, ELIAS, 2002), the WVP of the WOF/PBAT/GLY sheets was the same or higher than other formulations without lipids.

3.4 WEIGHT LOSS IN WATER (WLW)

In the Figure 2, it can be observed the results of the analysis of weight loss in water (WLW).

Figure 2 – Weight loss in water (%) of the sheets



The WLW of the sheets ranged from 3.53 to 4.79%, and there were no significant differences ($p < 0.05$) between the sheets according to the Turkey's test.

Plasticizers such as glycerol, increases the affinity of the material for water (MALI et al, 2004; MULLER; YAMASHITA; LAURINDO, 2008).

Films biodegradables based on achira flour presented WLW around 38% (ANDRADE-MAHECHA et al., 2012). Biodegradable sheets based in oat starch had WLW of about 23% (GALDEANO, 2007), higher than WOF/PBAT/GLY sheets. The lipid and fiber content present in whole oat flour probably reduced the WLW

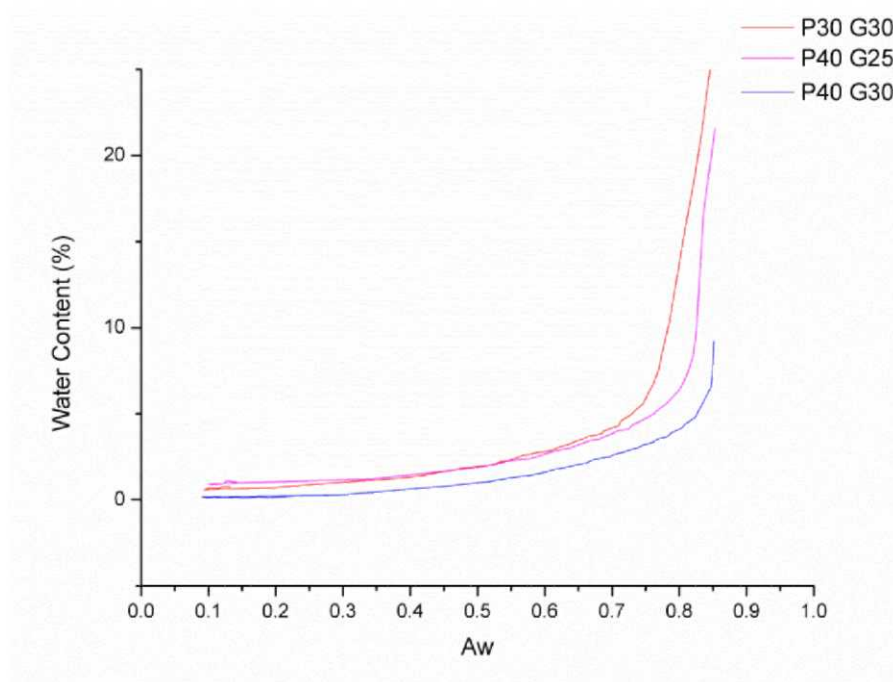
because both components difficult the starch solubilization due to an esteric hindrance.

3.5 SORPTION ISOTHERMS

The parameters of the GAB model for WOF/PBAT/GLY biodegradable sheets showed a good fit to the experimental data, with values of determination (R^2) ranging from 0.95 to 0.98.

Figure 3 shows the water sorption curves for the sheets of WOF/PBAT plasticized with glycerol.

Figure 3 – Sorption isotherms of P30 G30, P40 G30 and P40 G25



The sorption curves for WOF/PBAT/GLY sheets had similar behavior. However, the greater amount of adsorbed water beyond 0.7 of a_w was found for the formulation P30 G30, which characterizes it as a high hydrophilic material. Higher amounts of whole oat flour contributed to the increase hydrophilicity of the material, due to the starch and protein present in WOF composition. Despite the considerable amount of lipids, the material continued with high affinity for water, when exposed to high water activity (a_w).

The formulation P40 G30 showed the lower water adsorption when exposed to high water activity, due to the higher amount of PBAT present in the sample, since the PBAT is less hydrophilic than the others components.

3.6 DENSITY, GRAMATURE AND OPACITY

The density, gramature and opacity of the sheets can be observed in the Table 5.

Table 5 – Density, gramature and opacity of the WOF/PBAT/GLY sheets

Formulation	Density (g/cm ³)	Gramature (g/m ²)	Opacity (%)
P30G33	1.00 ^a (±0.05)	931 ^{b,c,d} (±99)	94 ^a (±5)
P30G30	1.11 ^a (±0.03)	1147 ^a (±54)	92 ^a (±9)
P40G33	1.00 ^a (±0.01)	828 ^d (±60)	84 ^a (±3)
P40G30	1.10 ^a (±0.03)	1091 ^{a,b} ±60)	88 ^a (±8)
P40G27.5	1.07 ^a (±0.04)	893 ^{c,d} (±46)	95 ^a (±6)
P40G25	1.04 ^a (±0.04)	1020 ^{a,b,c} (±47)	92 ^a (±5)

Results expressed as mean (± standard deviation).

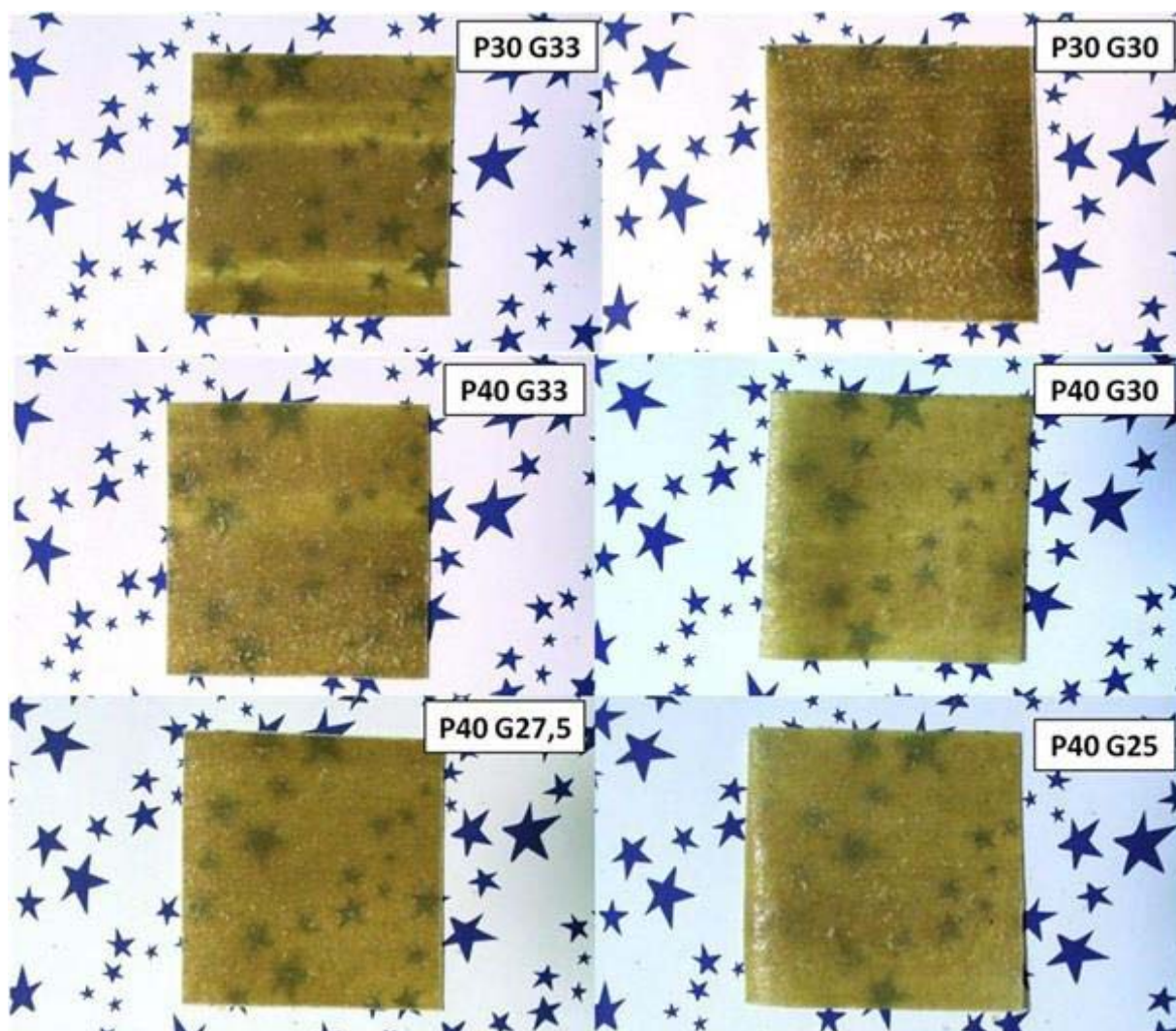
^{a,b,c,d} Different letters in the same column indicate significant differences (Tukey test $p \leq 0.05$)

The density of the sheets was around 1.00 g/cm³ and there were no significant differences ($p < 0.05$) between the sheets according to the Turkey's test. The density values founded in this study are similar than those founded by Dias et al (2010), for rice flour biodegradable films (around 1.30 g/cm³).

The gramature of the WOF/PBAT/GLY sheets ranged from 893 to 1147 g/m², and there was a significant difference between the formulations, probably due to the great difference in thickness between the sheets. Lower values (±100 g/m²) were found for gramature of biodegradable films of PBAT/Thermoplastic starch in the ratio of 40/60, produced by blow extrusion (SCAPIM, 2009).

The opacity ranged from 84 to 95%, and there were no significant differences between the samples. These high opacities (Figure 4) were due to the high sheets thickness, which ranged from 700-1100 micrometers, and the composition of the raw material (proteins, lipids, fibers). Similar results were found for films of banana flour and banana starch (PELLISSARI et al., 2013).

Figure 4 – Images of the WOF/PBAT/GLY sheets



Source: the author

3.7 SCANNING ELECTRON MICROSCOPY (SEM) ANALYSIS

The SEM micrographs of the cross section of the sheets are shown in Figure 5 and Figure 6.

Figure 5 – Cross section SEM images of the WOF/PBAT/GLY sheets containing 30% PBAT. Magnification of 200x and 800x.

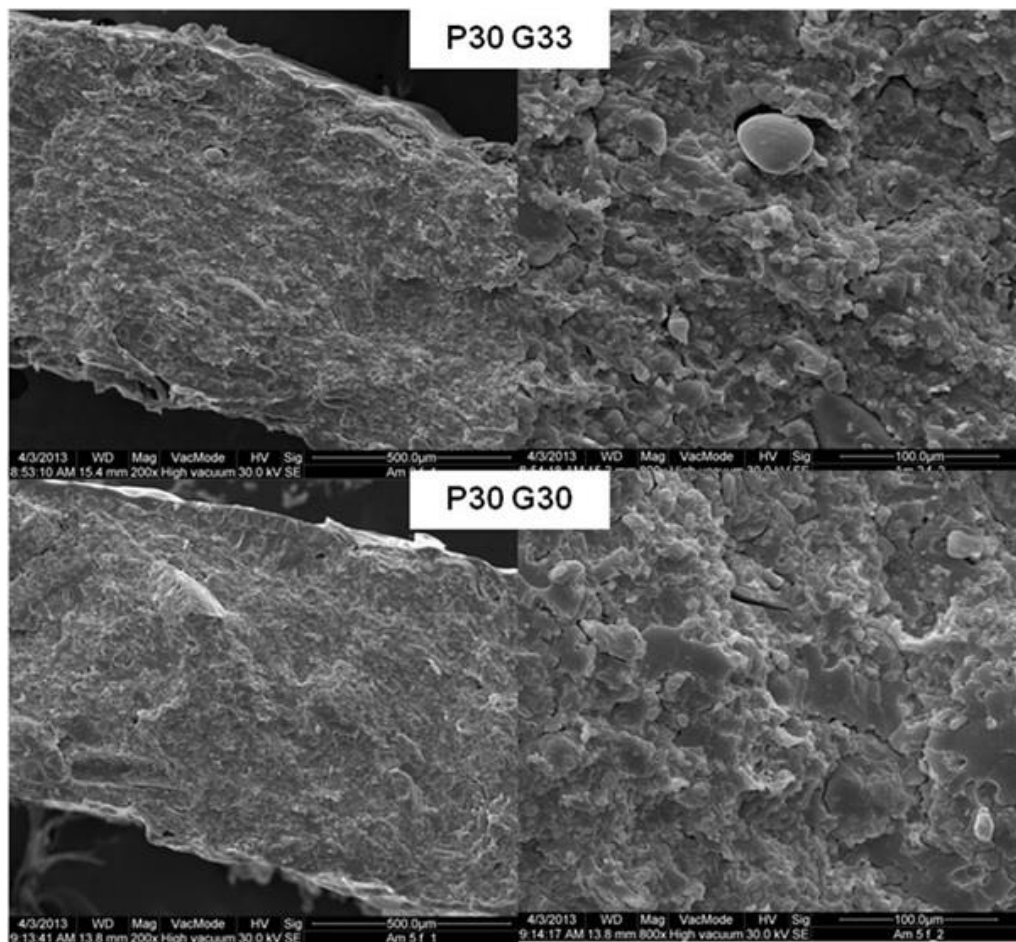
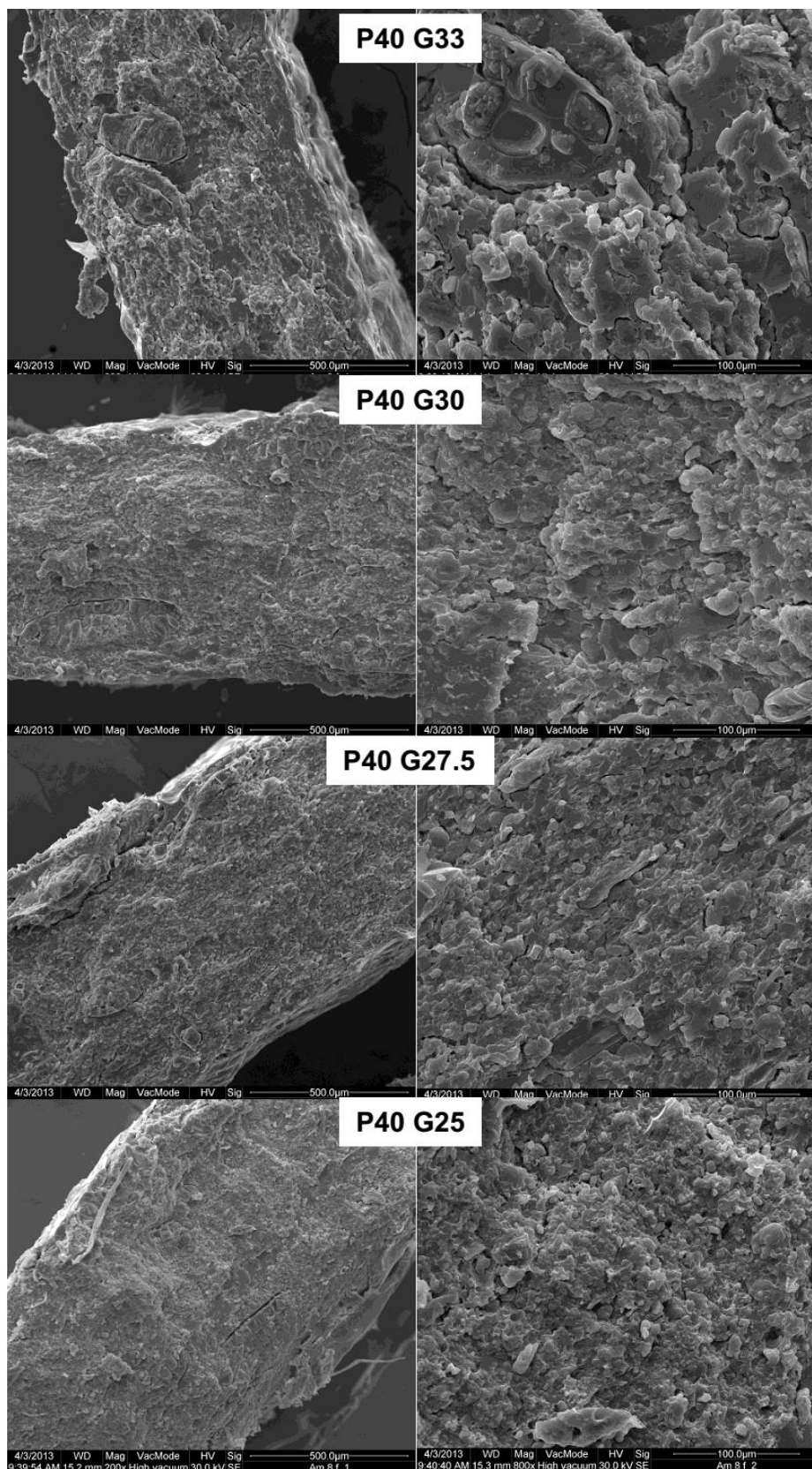


Figure 6 – Cross section SEM images of the WOF/PBAT/GLY sheets containing 40% PBAT. Magnification of 200x and 800x.



Micrographs of the fracture sample revealed that the sheets had a cohesive microstructure, with all components incorporated into the flour matrix. There were no cracks or pores throughout the cross section, suggesting a compact structure, and no differences were observed between the films containing different concentrations of plasticizers, or PBAT.

The microstructural characteristics of the sheets showed that processing conditions was satisfactory, with good incorporation of the flour components into the polymeric matrix.

3.8 DYNAMIC MECHANICAL ANALYSIS (DMA)

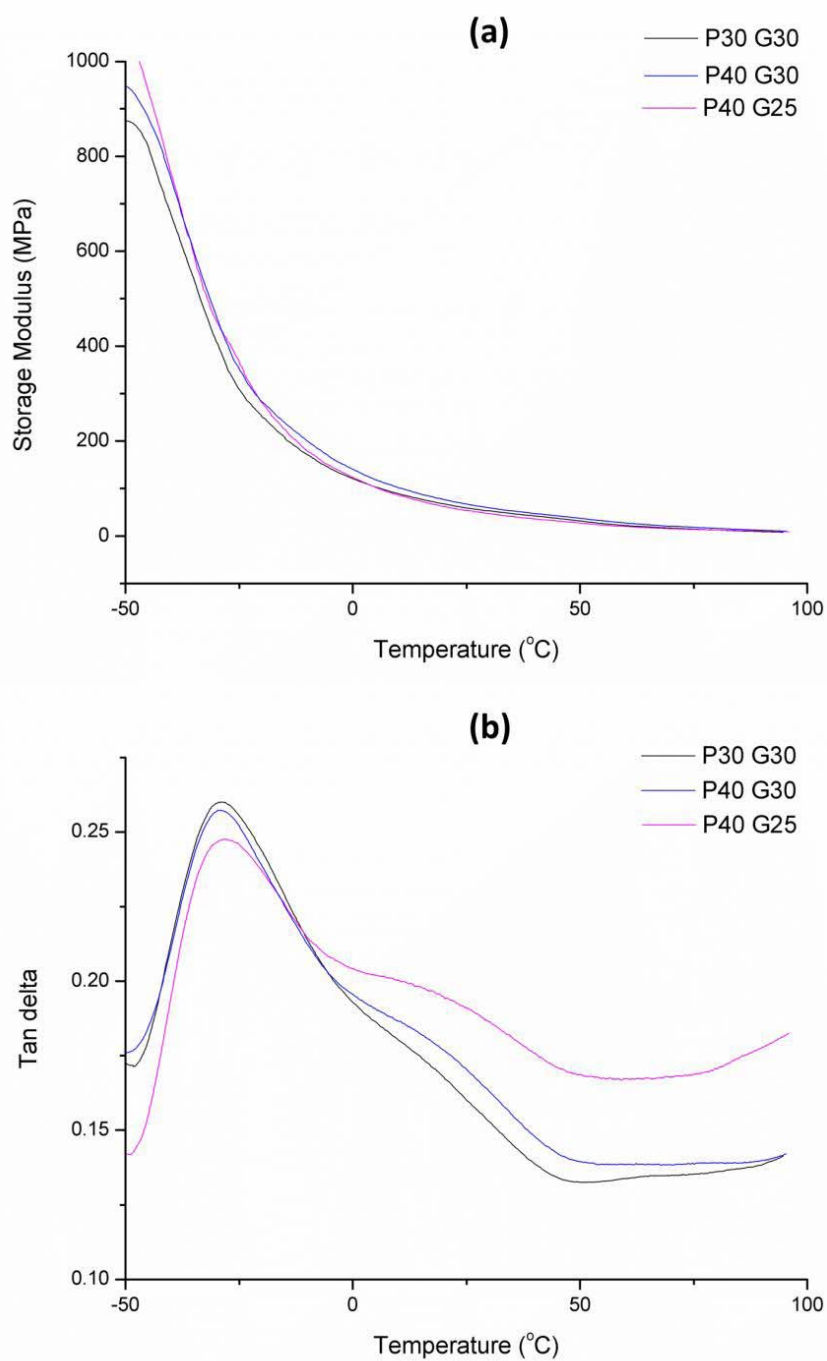
Dynamic mechanical analysis aims to provide the viscoelastic behavior of the materials analyzed. In the case of this study, it was performed to check the effect of different concentrations of glycerol and PBAT in the sheets produced using the whole oat flour.

The storage modulus (a) and loss factor (tan delta) (b) of the laminate are shown in Figure 7.

The results for the storage modulus are directly related to the ability of the material to store energy during shear (XIE et al., 2008). The storage modulus (Figure 6a) of the laminates produced with WOF / PBAT / GLY were similar for all formulations, different concentrations of glycerol and PBAT did not influence this property.

According to the loss factor (Figure 6b), the material had two Tg (~ -29 °C and ~ +30 °C), which corresponds to the PBAT, and the starch glass transition temperatures, respectively. These values are close to that found by Olivato (2010), around -26 °C, related to the PBAT-rich phase, in starch/PBAT/glycerol films produced by blow extrusion. The same authors found two more Tg, related to the glycerol-rich phase (-48 °C), and +84.7 °C, but these Tg were not observed for the sheets presented in this work.

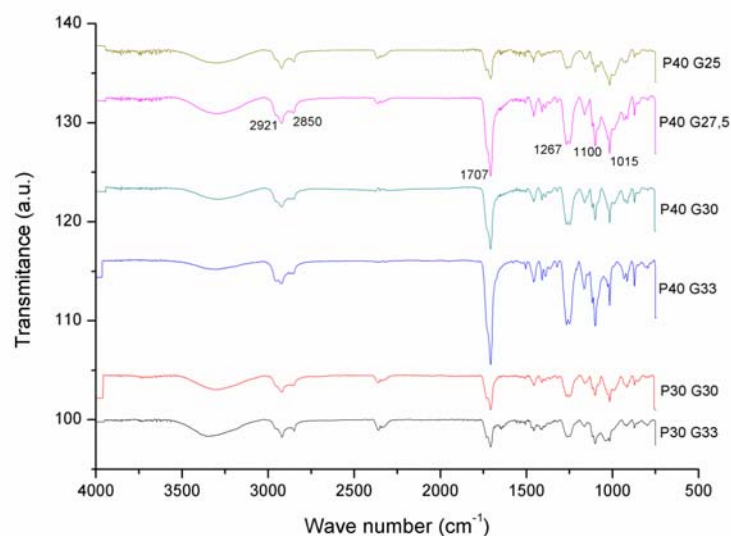
Figure 7 – Results of the storage modulus (a) and loss factor (tan delta) (b) for samples G30 P30, P40 and P40 G30 G25



3.9 FOURIER TRANSFORM INFRARED (FT-IR) SPECTROSCOPY

The FT-IR spectra (wave numbers between 4000-800 cm^{-1}) of the WOF/PBAT/GLI sheets produced by extrusion-calendering process is shown in Figure 8.

Figure 8 – FT-IR spectra of the WOF/PBAT/GLY sheets



According to the FT-IR spectra (Figure 8) all samples showed the same peaks, with different intensities, because of the different concentration of whole oat flour, PBAT and glycerol present in the sheets.

The peak in 1707 cm^{-1} , can be characterized as derived from PBAT, since peaks of around 1715 cm^{-1} characterize the presence of ester carbonyl stretch (C=O) that was originally present in the PBAT structure (OLIVATO et al., 2012).

The first and the second peaks (2921 cm^{-1} and 2850 cm^{-1} , respectively) found for the flour indicates the existence of CH_2 groups. Some authors mentioned that the different intensities of the bands located between 2800-3000 can be attributed to variation in the amounts of amylose and amylopectin (KIZIL; IRUDAYARAJ; SEETHRAMAN, 2002).

Comparisons for these same peaks detected in the spectra of biodegradable films of banana flour and banana starch, showed lower intensity for the films of banana flour, which may be associated with lower amylose content (PELISSARI et al., 2013). The band at 1613 cm^{-1} in this same study appears in the spectrum of the flour film only, this band corresponds to primary amine and it is related to the amide group of proteins, particularly to the C=O stretching. Others authors have also identified peaks in this region, for achira flour films (ANDRADE-MACHERA, 2009).

The peak relative to tertiary amine is normally located between 1200 and 1350 cm^{-1} (BARBOSA, 2007), and the presence of this peak in flour and starch

films is probably due to protein traces remain from raw materials. Therefore, the peak at 1267 cm^{-1} identified in WOF/PBAT/GLY sheets can indicate traces of protein.

The strong peak observed around 1015 cm^{-1} is characteristic of anhydroglucose ring present in starch, and/or the glycerol molecule (ELIZONDRO et al., 2009).

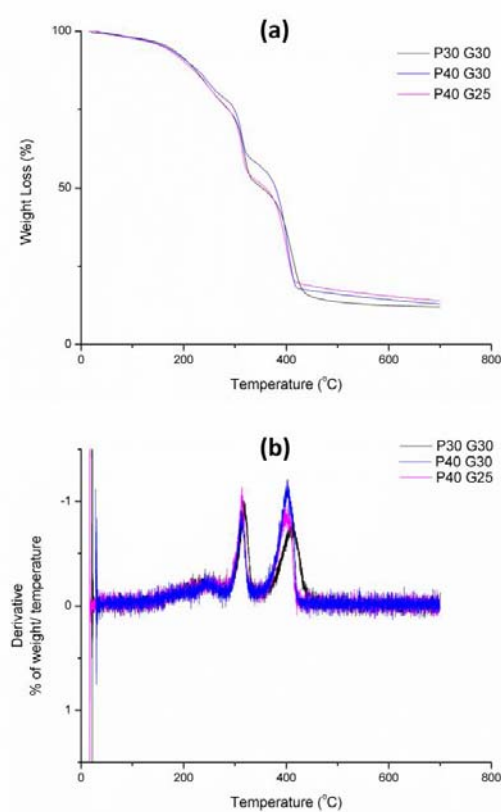
3.10 THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS (TGA)

The degradation temperatures of WOF/PBAT/GLY were measured by thermogravimetric analysis (TGA), and the results are in Figure 9.

According to Olivato (2013) the degradation temperature of the neat PBAT is around $439\text{ }^{\circ}\text{C}$, and the degradation temperatures of the TPS (thermoplastic starch) are $\sim 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ (water loss), $\sim 283\text{ }^{\circ}\text{C}$ (glycerol volatilization), and $\sim 360\text{ }^{\circ}\text{C}$ (amylose and amylopectin thermo degradation).

For WOF/PBAT/GLY sheets it can be seen the same behavior for all the formulation, including the same temperatures degradation.

Figure 9 – TG (a) and DTG (b) curves for formulations P30 G30, P40 G30 and P40 G25



The WOF / PBAT / GLY sheets had two important weight losses (Figure 9), around 320 °C, confirming the presence of starch in large quantities in oat flour, since this temperature is related to the amylose and amylopectin degradation, and around 420 °C, related to the PBAT degradation. It can be observed a subtle loss of mass around 260 °C, probably related to the glycerol degradation which normally occurs around 283 °C.

4 CONCLUSION

The whole oat flour (WOF) is a promising raw material to produce biodegradable sheets by extrusion calendaring process, whose properties can be modified by controlling the process conditions, and the formulation. The WVP of the sheets is high, despite the lipids content on WOF. The processability and the properties of the materials could be improved by using compatibilizers substances in the formulation.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors acknowledge CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) for financial support and the spectroscopy laboratory of UEL, for their assistance in some analyzes.

REFERENCES

ANDRADE-MACHERA, M.M. **Preparation and characterization of biofilms biri flour (*Canna indica* L.)**. 2009. Master thesis (Master in Food Engineering) - State University of Campinas, 2009.

ANDRADE-MAHECHA, M.M.; TAPIA-BLACIDO, D.R.; MENEGALLI, F.C. Development and optimization of biodegradable films based on achira flour. **Carbohydrate Polymers**, v.88, p. 449-458, 2012.

ARAÚJO-FARRO, P.C.; PODADERA, G.; SOBRAL, P.A.; MENEGALLI, F.C. Development of films based on quinoa (*Chenopodium quinoa*, Willdenow) starch. **Carbohydrate Polymers**, v.81, p.839-848, 2010.

ASTM (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS) D882-02. **Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting**.. Annual book of American standard testing methods: Philadelphia ASTM, 2002a.

ASTM (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS) F1306-90. **Standard test method for slow rate penetration** resistence of flexible barrier films and laminates. **Annual Book of ASTM Standards**. Philadelphia: ASTM, 2002b.

ASTM (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS) E96-00. Standard test methods for water transmission of material. **Annual Book ASTM Standards**. Philadelphia: ASTM, 2000.

BARBOSA, L.C.A. **Infrared spectroscopy characterization of organic compounds**. Viçosa: UFV, 2007.

BRANDELERO, R.P.M.; GROSSMANN, M.V.E.; YAMASHITA, F. Effect of the method of production of the blend on mechanical and structures proprieties of biodegradable starch films produced by blow extrusion. **Carbohydrate Polymers**, v.86, p.1384-1390, 2011.

CHABRAT, E.; ABDILLAHI, H.; ROUILLY, A.; RIGAL, L. Influence of citric acid and water on thermoplastic wheat flour/ poly(lactic acid) blends. I: Thermal, mechanical and morphological properties. **Industrial Crops and Products**, v.73, 238-246, 2012.

DAVIS, G; SONG, J.H. Biodegradable packaging based on raw materials from crops and their impact on waste management. **Industrial Crops and Products**, v.23, p.147-161, 2006.

DIAS, A.B.; MULLER, C.M.O.; LAROTONDA, F.D.S.; LAURINDO, J.B. Biodegradable films based on rice starch and rice flour. **Journal of Cereal Science**, v.51, p. 213-219, 2010.

ELIZONDRO, N.J.; SOBRAL, P.J.; MENEGALLI, F.C. Development of films based on blends of *Amaranthus cruentus* flour and poly(vinyl alcohol). **Carbohydrate Polymers**, v.75, p.592-598, 2009.

GALDEANO, M.C. Films and biodegradable sheets of oat starch with different plasticizers, produced by casting and extrusion. Thesis (Graduate Program in Food Science), State University of Londrina, Londrina, 2007.

KIZIL R.; IRUDAYARAJ, J.; STEETHARAMAN, K. Characterization of irradiated starches by using FT-Raman and FTIR spectroscopy. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v.50, n.20, p.3912-3918, 2002.

MALI, S.; SAKANAKA, L.S.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M.V.E. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. **Carbohydrate Polymers**, v.60, p.283-289, 2005.

MALI, S. Production, characterization and application of biodegradable yams starch-based plastic films. 2002. 150p. Thesis (Ph.D. in Food Science) - Londrina State University, 2002.

MALI, S.; GROSSMANN, M.V.E.; GARCÍA, M.A.; MARTINO, M.N.; ZARITZKY, N.E. Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. **Carbohydrate Polymers**, v.56, p.129-135, 2004.

MARSH, K.; BUGUSU, B. Food packaging: roles, materials, and environmental issues. **Journal of Food Science**, v.72, n.3, p-39-55, 2007.

MARTELLI S.M., MOORE G., PAES S.S., GANDOLFO C., LAURINDO J.B. Influence of plasticizers on the water sorption isotherms and water vapor permeability of chicken feather keratin films. **Food Science and Technology**, v.39, p.292-301, 2006.

MATHEW, A.P.; DUFRESNE, A. Plasticized waxy maize starch: effect of polyols and relative humidity on materials properties. **Biomacromolecules**, v.3, p.1101-1108, 2002.

MÜLLER, C.; YAMASHITA, F.; LAURINDO, J.B. Evaluation of effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. **Carbohydrate Polymers**, v.72, p.82-87, 2008.

OLIVATO, J.B. **Compatibilizers in blends of reactive extruded starch / poly (butylene adipate co-terephthalate) for the production of biodegradable films**. 2010. 96p. Master theses (Master in Food Science), State University of Londrina, Londrina, 2010

OLIVATO, J.B.; GROSSMANN, M.V.E.; BILCK, A.P.; YAMASHITA, F. Effect of organic acids as additives on the performance of thermoplastic starch/polyester blown films. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, p. 159-164, 2012b.

PALMU, P.S.T. **Preparation, properties, and applying the edible base wheat gluten biofilms**. 2003. Thesis (PhD in Food and Nutrition) - State University of Campinas, 2003.

PELISSARI, F.M.; ANDRADE-MACHETA, M.M.; SOBRAL; P.J.; MENEGALLI, F.C. Comparative study on the properties of flour and starch films of plantain bananas (*Musa paradisiaca*). **Food Hydrocolloids**, v.30, p.681-690, 2013.

SCAPIM, M.R.S. **Produção, caracterização, aplicação e biodegradabilidade de filmes de blendas de amido e poli (butileno adipato co-tereftalato) produzidos por extrusão**. 2009. 119f. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual de Londrina, 2009.

SOBRAL, P.J.A et al. Mechanical, water vapor barrier and thermal properties of gelatin based edible films. **Food Hydrocolloids**, v.15, n.4-6, p.423-432, 2001.

SOUZA G.M.; SOARES-JR, M.S.; YAMASHITA, F. Active biodegradable films with blends of rice flour and poly (butylene adipate co-terephthalate): Effect of potassium sorbate on film characteristics. **Materials Science and Engineering C**. v.33, p. 3153-3159, 2013.

SUTIE J.M.; REYNOLDS, G.G. Fodder oats a world overview. Roma: FAO, 2004.

VILPOUX, Olivier; AVEROUS, Luc. Plásticos à base de amido. In: CEREDA, Marney P.; VILPOUX, Olivier. **Processamento de amiláceas Latino-Americanas**. São Paulo: Fundação Cargill, p.499-530, 2003.

WEBER, F.H.; GUTKOSKI, L.C.; ELIAS, M.C. Caracterização química de cariopses de aveia (*Avena sativa* L) da cultivar UPF 18. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.22, n.1, p.39-44, 2002.

XIE, F.; YU, L.; CHEN, L.; LI, L. A new study of starch gelatinization under shear stress using dynamic mechanical analysis. **Carbohydrate Polymers**, v.72, p.229-234, 2008.

ZAMUDIO-FLORES, Paul B. et al. Films prepared with oxidized banana starch: Mechanical and barrier properties. **Starch/Starke**, v.58, p.274-282, 2006.

ZULLO, R.; IANNACE, S. The effects of different starch sources and plasticizers on film blowing of thermoplastic starch: Correlation among process, elongational properties and macromolecular structure. **Carbohydrate Polymers**, v.77, p.376-382, 2009.

CAPÍTULO 6

USE OF CITRIC ACID AND MAGNESIUM STEARATE IN THE DEVELOPMENT OF BIODEGRADABLE SHEETS OF OAT FLOUR AND POLYESTER

O capítulo 6 aborda o estudo sobre a adição de substâncias como o ácido cítrico e estearato de magnésio na elaboração das chapas biodegradáveis de farinha de aveia, PBAT e glicerol, para verificar se a adição de substâncias compatibilizantes e lubrificantes melhoraria ou não as características destes novos materiais.

ABSTRACT: Biodegradable sheets produced with whole oat flour (WOF), poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) and glycerol with addition of citric acid and magnesium stearate as compatibilizer and lubricant, had better extrudability than the formulations without compatibilizers. The tensile strength of the formulations ranged from 2.5 to 2.9 MPa and the elongation ranged from 140 to 241%, which demonstrates good elasticity of the material. The water vapor permeability (WVP) varied from $0.1-3.6 \times 10^{-10}$ g/m.Pa.s, and the sheets with higher citric acid content had the lowest WVP. The materials were opaque ($\pm 80\%$ opacity), and the weight loss in water (WLW) was higher for sheets with 1% magnesium stearate. The SEM images showed a homogeneous structure without cracks and phase separation, and the FTIR spectra showed no formation of new absorption peaks.

Key-words: PBAT. Blends. Water vapor permeability. Mechanical properties. Extrusion-calendering process. Citric acid.

1 INTRODUCTION

The large consumption of conventional plastics like polyethylene and polypropylene is due to the fact that they are chemically inert, with excellent mechanical properties and low cost.. However the major disadvantage of these plastics is that they are not biodegradable, strongly contributing to environmental pollution. For this reason the interest in the development of biodegradable polymers, from renewable resources, which can reduce the environmental impact generated by the synthetic plastics (ZULLO; IANNACE; 2009).

Biodegradable materials can be produced using starch as a biopolymer, however these materials are fragile and with high affinity for water. The starch-based materials can be blended with others biodegradable polymers to solve

these defects (KOLYBABA et al., 2003; GROSS, KALRA, 2002). Starch from various sources has been widely used to produce biodegradable films (ARAUJO-FARRO; SOBRAL; MENEGALLI, 2010), but other renewable botanical sources can also be used for this purpose.

The use of natural blends directly obtained from agriculture sources takes advantage of each component in the original system and appears to be a new source of material in the area of biodegradable films (TAPIA-BLACIDO; SOBRAL; MENEGALLI, 2005). Pelissari et al. (2013) produced biodegradable films using flour and banana starch. Andrade-Mahecha, Tapia-Blacido, and Menegalli (2012), employed flour from achira. Amaranthus flour was also used (ELIZONDRO; SOBRAL; MENEGALLI, 2009). Dias et al. (2010) and Souza. Soares-Junior and Yamashita (2013) developed biodegradable films based on rice flour.

The poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) is aliphatic-aromatic copolyester, fabricated by BASF, with trade name Ecoflex®. PBAT is considered a flexible and biodegradable polymer having physical properties similar to low density polyethylene (LDPE), and it is also suitable for the production of blends with other biodegradable polymers (BASF, 2004). Many studies used blends of PBAT with thermoplastic starch to improve the properties of starch-based materials (BRANDELEIRO; YAMASHITA; GROSSMANN, 2010; REN et al., 2009; SCAPIM, 2009; COSTA, 2008).

The plasticizers acts reducing intermolecular forces and increasing the mobility of the polymer chains, with an improvement in continuity and decrease of brittle zones, thus resulting in materials with lower glass transition temperatures (T_g) and greater flexibility. (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010). Glycerol is the most commonly plasticizer for biodegradable starch-based materials (ZHANG, HAN, 2006; MALI et al., 2005) and also for biodegradable materials from different sources such as achira (ANDRADE-MAHECHA; TAPIA-BLACIDO; MENEGALLI 2012), banana (PELLISSARI et al., 2013.), and rice (Dias et al., 2010. Dias et al., 2011; SOUZA; JUNIOR; YAMASHITA, 2013).

Citric acid is a low cost organic acid, and has a hydroxyl group and three carboxylic groups in its structure (GHANBARZEDEH, ALMASI, ENTEZAMI, 2011; OLIVATO, 2013). Some authors (SHI et al., 2007; WANG et al., 2009) have reported that citric acid could form an ester bond with starch. The esterification could

take place between the carboxyl groups on citric acid and the hydroxyl groups in starch that could modify the characteristics of the material.

Even if no ester bond was formed between citric acid and starch, it was reported that citric acid form strong hydrogen bond interactions with the starch, stronger than glycerol. So the thermal and water sensitive of those thermoplastic starch was improved and the retrogradation was inhibited (CHABRAT et al., 2012).

The magnesium stearate can be used as lubricant (MARWAHA; RUBINSTEIN, 1988), but no studies using magnesium stearate as a lubricant for production of biodegradable films have been reported in the literature.

Therefore, the purpose of this work was to produce by extrusion-calendering biodegradable sheets of whole oat flour, PBAT, and glycerol, with magnesium stearate as lubricant e citric acid as compatibilizer.

2 MATERIALS AND METHODS

2.1 MATERIALS

Whole oat flour was provided by SL Food Ltda. (Brazil). The technical grade glycerol by Dinamica (Brazil), the synthetic biodegradable polymer used was poly (butylene adipate-co-terephthalate) produced by BASF (Germany) with trade name Ecoflex®.

2.2 METHODS

2.2.1 Sample Preparation

The control formulation (without citric acid and magnesium stearate) used in this study was determined by preliminary tests. The concentration of whole oat flour (WOF) and poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) were maintained constant for all proposed formulations. The plasticizer content glycerol (GLY) varied by the addition of magnesium stearate (MS) and citric acid (CA) (Table 1).

Table 1 – Concentration of whole oat flour (WOF), poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), glycerol (GLY), magnesium stearate (MS) and citric acid (CA) to produce biodegradable sheets.

Formulation	PBAT *	WOF *	GLY*	MS*	CA*
P40 G30	40	42	18.00	0	0
P40 G30 MS0.5	40	42	17.50	0.5	0
P40 G30 MS1.0	40	42	17.00	1.0	0
P40 G30 CA0.02	40	42	17.98	0	0.02
P40 G30 CA0.04	40	42	17.96	0	0.04
P40 G30 MS0.5 CA0.02	40	42	17.48	0.5	0.02
P40 G30 MS1.0 CA0.04	40	42	16.96	1.0	0.04

kg/100 kg of mixture

2.2.2 Pellets Preparation

The mixture PBAT/WOF/GLY/MS/CA was extruded to produce cylindrical strands using a single-screw extruder (model EL-25, BGM, Brazil) with a 25-mm diameter screw, L/D ratio of 30, 40 rpm, temperature profile of 90/120/120/130 °C, and the cooled strands were pelletized.

2.2.3 Sheet Production

The PBAT/WOF/GLY/MS/CA pellets were extruded in a co-rotating twin-screw extruder (model D20, BGM, Brazil) with a 20-mm diameter screw, L/D ratio of 34, 100 rpm, temperature profile of 90/120/120/120/120 °C, with a flat die (0.584 mm) and a calender to produce the sheets.

2.2.4 Subjective Analysis

The sheets were subjectively evaluated by checking the processability and extrudability (continuous production without fluctuation of torque on the device), homogeneity (presence of micro bubbles and/or particles visible to the naked eye, variation on color and/or opacity), handleability (ability to be handled without risk of rupture) and continuity.

2.2.5 Mechanical Properties

2.2.5.1 Tensile testing

The tensile testing were based on ASTM method D882-02 (2002a) using a texture analyser (model TA.XT2i, Stable Micro Systems, England) fitted with a 50-kg load cell. Ten samples of each formulation were cut in the longitudinal direction to a length of 50 mm and a width of 20 mm and fit to the tensile grips. The crosshead speed was set at 0.8 mm/s, and the initial distance between the grips was 30 mm. Before testing, the samples were conditioned at 23 ± 2 °C and $53 \pm 2\%$ RH for 48 h. The tensile strength (MPa), elongation at break (%) and Young's modulus (MPa) were determined.

2.2.5.2 Slow rate penetration resistance (SRPR)

The slow rate penetration resistance (SRPR) of the sheets was performed according F1306-90 (98) (2002b) standard method using the same texture analyser used for tensile testing, with a 3.2 mm diameter hemispherical probe and a sample test diameter of 30 x 30 mm. The force and the elongation to perforation were determined at 25 mm/min (velocity of the probe). Before testing, the samples were conditioned at 23 ± 2 °C and $53 \pm 2\%$ RH for 48 h. Ten samples for each formulation were analyzed.

2.2.6 Water Vapor Permeability (WVP)

The WVP were determined according the American Society for Testing and Materials (ASTM) standard E-96-00 (2000). Before the analysis, the samples were conditioned at 25 °C and 53% relative humidity (RH) for 48 h. The relative humidity gradients were 0-33 %, 33-63 %, and 63-97 %. The tests were conducted in duplicate.

2.2.7 Weight Loss in Water

Samples were previously dried for three days in a desiccators containing anhydrous CaCl₂ (0% UR). After weighing, the sheets were immersed in distilled water, maintaining a proportion of 30:1 (water: sample), for 48 h at 25 °C. The samples were then removed and dried at 105 °C for 4 h, and weighed to determine the % weight loss in water.

2.2.8 Opacity

The opacity of the sheets was determined according to Sobral et al. (2010) using a colorimeter (BYK Gardner, Germany) with illuminant D65 and visual angle of 10 °. The opacity was determined as the ratio of the luminosity of the sample on the standard black (Y_p) and the luminosity of the sample on the white standard (Y_b), and is presented in arbitrary scale (0 - 100%). The analyses were performed in triplicate.

2.2.9 Density and Gramature

Samples of 20 mm x 20 mm were cut and conditioned for 7 days at 0% RH. Then, the samples were weighed, measured (length, width, and thickness) and the density and gramature were calculated in g/cm³ and g/m², respectively. The analyses were performed in triplicate.

2.2.10 Scanning Electron Microscopy (SEM) Analysis

The microstructure of the sheets was analyzed using a scanning electron microscope (Quanta 200, FEI Company, USA). The samples were submerged in liquid nitrogen and then broken (cryogenic fracture). Before coating with a gold layer, the samples were conditioned at 25 °C and 0% RH for 3 days. The samples were coated with a sputter coater (BAL-TEC SCD 050, Leica Microsystems, Germany). The images of the fractured surface and surface of the sheets were taken at a magnification of 200x and 800x.

2.2.11 Dynamic Mechanical Analysis (DMA)

A Dynamical Mechanical Analyzer (DMA-Q800, TA Instruments, USA) was used to determine the storage modulus (MPa) and loss factor ($\tan \delta$) of the sheets. The samples were subjected to a sinusoidal strain in traction mode and scanned from $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ at a heating rate of $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ and a fixed frequency of 1 Hz. The glass transition temperatures (T_g) were expressed as the temperature of the $\tan \delta$ peaks.

2.2.12 Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectroscopy

The samples were conditioned at 0 % UR for 3 days prior to the analyses. The spectra were obtained with a FT-IR spectrophotometer (IRPrestige-21, Shimadzu, Japan) equipped with a universal attenuated total reflectance (UATR) module (Pike Miracle HATR) with a diamond/ZnSe crystal and triple reflection. The analyses were performed on the Fourier transform mid-infrared region with wave numbers ranging from 4000 to 400 cm^{-1} and a spectral resolution of 4 cm^{-1} . Twelve scans were performed on each sample.

2.2.13 Statistical Analysis

The data were analyzed using the Statistica 8.0 software, with the analysis of variance (ANOVA) and Tukey's test evaluated at 5% significance level.

3 RESULTS AND DISCUSSION

3.1 SUBJECTIVE ANALYSIS

As can be seen in Figure 1, the sheets had similar appearance regardless of the formulation.

The material processability was improved by the addition of the compatibilizer and the lubricant substances, citric acid (CA) and magnesium stearate (MS), respectively. The control sheets (P40 G30) were rougher and thicker than the other formulations.

Figure 1 – Biodegradable sheets of PBAT/WOF/GLY/MS/ CA at the flat-die exit



Source: the author

3.2 MECHANICAL PROPERTIES

3.2.1 Tensile Tests

Table 2 shows the results of the tensile testing of WOF/PBAT/GLY/MS/CA sheets

Table 2 – Results of tensile testing of the sheets

Formulation	a (MPa)	e (%)	Eo(MPa)
P40 G30	2.5 ^a (±0.1)	141 ^a (±29)	23 ^c (±1)
P40 G30 MS0.5	2.6 ^a (±0.1)	241 ^b (±29)	26 ^{b,c} (±2)
P40 G30 MS1.0	2.6 ^a (±0.1)	161 ^a (±18)	25 ^{b,c} (±6)
P40 G30 CA0.02	2.5 ^a (±0.1)	166 ^a (±31)	22 ^c (±2)
P40 G30 CA0.04	2.8 ^a (±0.8)	152 ^a (±29)	32 ^a (±6)
P40 G30 MS0.5 CA0.02	2.8 ^a (±0.5)	179 ^a (±47)	25 ^{b,c} (±3)
P40 G30 MS1.0 CA0.04	2.9 ^a (±0.2)	175 ^a (±18)	28 ^{a,b} (±2)

a: tensile strength; e: elongation at break; E0: Young's modulus.

Results expressed as mean (± standard deviation).

^{a,b,c} Different letters in the same column indicate significant differences (Tukey test $p < 0.05$).

There was no significant difference between the tensile strength (TS) of the formulations; and the TS ranged from 2.5 to 2.9 MPa, and the P40 G30 MS0.5 sheet had the higher elongation (241%). The sheets with the highest citric acid concentration (P40 G30 CA0.04) had the highest Young's modulus.

Olivato et al. (2012) concluded that increasing the proportion of CA in blends of starch/PBAT/glycerol there is an increase in the tensile strength, resulting in stronger films due to the crosslinking reactions (transesterification) between the polymeric molecules.

The citric acid did not improve the tensile strength and elongation of the WOF/PBAT/GLY/MS/CA sheets. Probably the CA hydrolyzed the starch and/or acted as plasticizer, instead of promoting crosslinking reactions.

Shi et al. (2007) found that the citric acid that is not involved in crosslinking with starch, could act as a plasticizer, resulting in less brittle films. The residual citric acid acting as a plasticizer reduces the hydrogen bonds between starch chains, which can weaken the structure of the films.

Blends of cassava starch, PBAT, glycerol and 2% citric acid as compatibilizer presented tensile strength around 9 MPa and elongation at break around 59%; the films without citric acid were more fragile and with higher elongation (OLIVATO, 2010), differing from the sheets produced in this work.

Chabrat et al. (2012) produced films with poly (acid lactic), glycerol and wheat flour with addition of citric acid, and found that with increasing concentration of citric acid the elongation at break of the films decreased, due to the competition between glycerol and citric acid for the plasticization of films.

3.2.2 Slow Rate Penetration Resistance (SRPR)

The SRPR results of the sheets are shown in Table 3.

Table 3 – Slow Rate Penetration Resistance (SRPR) of the biodegradable sheets

Formulation	Thickness (urn)	FP (N)	EP (mm)
P40 G30	1000 ^a (±46)	18 ^{a,b} (±3)	5.5 ^{a,b,c} (±1.5)
P40 G30 MS0.5	763 ^c (±80)	14 ^{b,c} (±2)	5.6 ^{a,b,c} (±1.2)
P40 G30 MS1.0	538 ^d (±87)	13 ^c (±2)	6.9 ^a (±1.6)
P40 G30 CA0.02	860 ^b (±50)	20 ^a (±1)	4.8 ^c (±0.1)
P40 G30 CA0.04	558 ^d (±60)	12 ^c (±3)	6.5 ^{a,b,c} (±1.7)
P40 G30 MS0.5 CA0.02	850 ^{b,c} (±95)	22 ^a (±4)	4.9 ^{b,c} (±0.1)
P40 G30 MS1.0 CA0.04	600 ^d (±50)	14 ^{b,c} (±3)	6.7 ^{a,b} (±1.7)

FP: force to perforation; EP: elongation to perforation Results expressed as mean (± standard deviation).

^{a,b,c,d}Different letters in the same column indicate significant differences (Tukey test $p < 0.05$).

The formulation with both lower concentrations of MS and AC (P40 G30 MS0.5 CA0.02) had the higher force to perforation (22 N), and the formulation P40 G30 CA0.04 had the lower (12N). The formulations with higher MS concentration (1 kg/100kg of mixture) had greater flexibility, and stretched around 6.7-6.9 mm, and the lower elongation was for the sample with lower CA concentrations (0.02 kg/100kg of mixture), around 4.8-4.9 mm.

Such a different behavior for some formulations can be explained by the difference in thickness between the samples. Formulations with greater thicknesses may have punctured more resistance to perforation requiring more FP and resulting in a shorter elongation. It was not possible to control adequately the sheets thickness because they depended on the processability and/or extrudability of the material during the flat extrusion. Although the process is considered simple, the control of the thickness and the width of the final product are difficult because sometimes the calender rollers speed exceeds the speed of the material output from the flat die, causing defects on materials, which can influenced the properties (SOLLOGOUG; DEMAY; AGASSANT, 2006).

The role of the magnesium stearate (MS) and citric acid (CA) on the mechanical properties of the biodegradable materials is not clear. It will be necessary more studies to separate the effect of MS and CA and the thickness on these properties.

3.3 WATER VAPOR PERMEABILITY (WVP)

The water vapor permeability of the sheets is shown in Table 4.

Table 4 – Water vapor permeability of the sheets

Formulation	WVP ($\times 10^{10}$) (g/m.Pa.s) 33-64%
P40 G30	3.6 ^a (± 0.7)
P40 G30 MS0.5	2.8 ^a (± 2.8)
P40 G30 MS1.0	2.8 ^a (± 0.1)
P40 G30 CA0.02	2.5 ^a (± 2.5)
P40 G30 CA0.04	0.1 ^b (± 0.1)
P40 G30 MS0.5 CA0.02	3.3 ^a (± 1.9)
P40 G30 MS1.0 CA0.04	0.1 ^b (± 0.1)

Results expressed as mean (\pm standard deviation) $\times 10^{10}$

^{a,b}Different letters in the same column indicate significant differences (Tukey test $p < 0.05$).

As can be observed only two sheets had WVP smaller than the other ones (P40 G30 CA0.04 and P40 G30 MS1.0 CA0.04), ranging around 0.1×10^{10} g/m.Pa.s. The other sheets had similar values, the formulation with higher WVP was the control sample (P40 G30) with 3.6×10^{10} g/m.Pa.s, but there was no statistical difference between them.

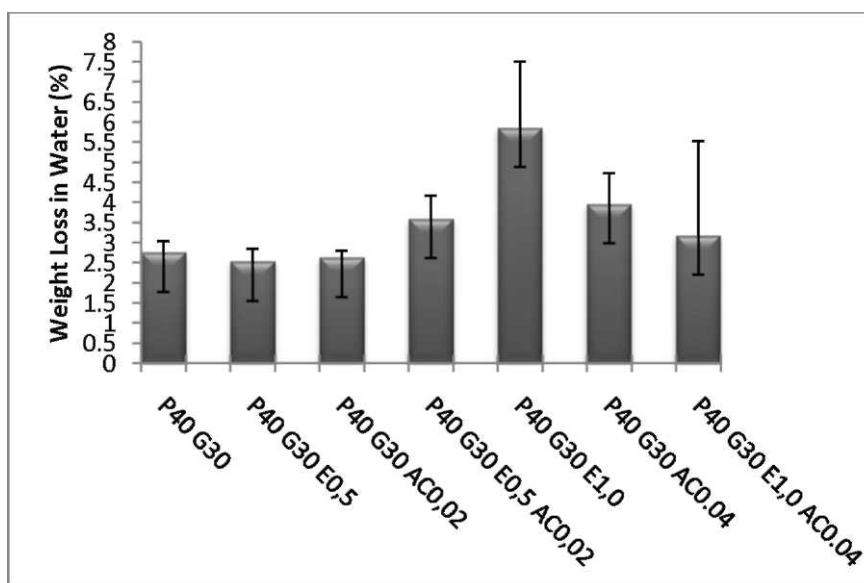
The results of this study showed that the increase in CA concentration led to lower WVP values as well as the use of the same together with the MS in higher concentrations. That did not happen with the exclusive use of MS. These results may suggest that CA concentration lower than 0.02 kg/100 kg of mixture are insufficient to contribute positively in crosslinking reactions.

When cross-linking reactions happen, there is a reduction of the molecular mobility of the polymer chain, hindering the water diffusion through the matrix, possibly what happened to the formulations containing higher concentrations of CA in this study (OLIVATO et al., 2012).

3.4 WEIGHT LOSS IN WATER (WLW)

In the Figure 2, it can be observed the results of the analysis of weight loss in water (WLW).

Figure 2 – Weight loss in water (%) of the sheets



The WLW of the sheets ranged from 2.5 to 5.8 %, and the formulation with the highest concentration of MS was more soluble, probably due to the excess of plasticizer in the formulation, because the MS may have played the plasticizer role rather than solely the lubricant.

The sheets with higher citric acid concentration (0.04 kg/100kg of mixture) had higher WLW than the sheets with lower concentration (0.02 kg/100kg of mixture). Olivato et al. (2012), working with films starch / PBAT, noticed an increase WLW with the addition of organic acids, as higher the acid concentration, higher the WLW. According to them, the organic acid partially hydrolyzed the starch during the film processing, making them more soluble. Yoon, Chough and Park (2006) also confirm this behavior.

3.5 DENSITY, GRAMATURE AND APPARENT OPACITY

The apparent opacity and density of the sheets can be observed in the Table 5, below.

Table 5 – Density, gramature and opacity of the sheets

Formulation	Density (g/cm ³)	Gramature (g/m ²)	Opacity (%)
P40 G30 P40 G30 MS0.5	1.18 ^b (±0.08)	1038 ^c (±107)	80 ^{a,b} (±4.5) 82 ^{a,b}
P40 G30 MS1.0	1.45 ^a (±0.07) 1.15 ^b	1360 ^a (±19)	(±6.8)
P40 G30 CA0.02 P40 G30	(±0.02)	746 ^d (±30) 1162 ^{b,c}	85 ^a (±0.3)
CA0.04	1.20 ^b (±0.01)	(±55)	80 ^{a,b} (±3.6)
P40 G30 MS0.5 CA0.02 P40	1.07 ^b (±0.03)	607 ^d (±50) 1248 ^{a,b}	80 ^{a,b} (±0.04)
G30 MS1.0 CA0.04	1.53 ^a (±0.14) 1.08 ^b	(±106)	80 ^{a,b} (±3.6) 75 ^b
	(±0.01)	572 ^d (±28)	(±0.01)

Results expressed as mean (± standard deviation).

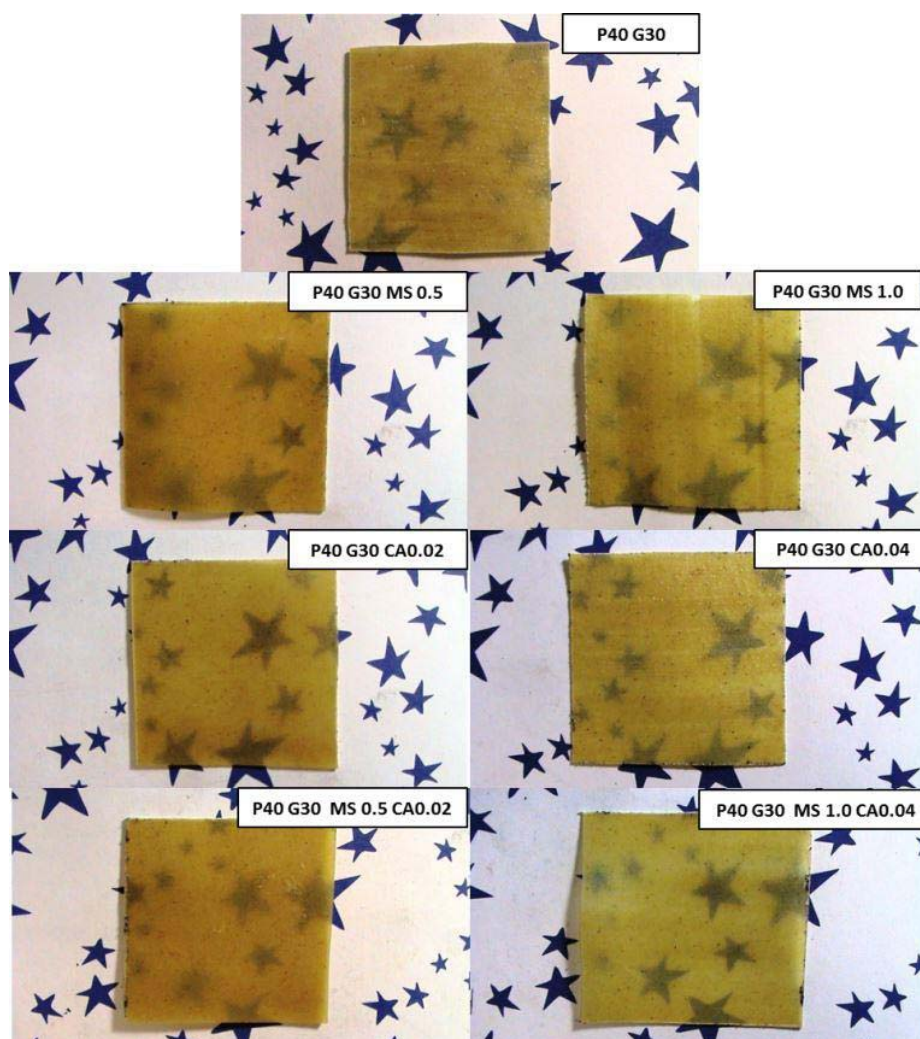
^{a,b,c,d} Different letters in the same column indicate significant differences (Tukey test $p < 0.05$)

All formulations showed similar values for density, ranging from 1.07 to 1.53 g/cm³. The samples P40G30 MS0.5CA0.02 and P40G30MS0.5 were the denser, differing significantly from the others.

The sheets with the lower concentrations of MS and AC had the greater gramature (1248 g/m²), and the sheets with the greater concentrations of MS and AC had the lower gramature (572 g/m²).

All sheets were highly opaque, ranging from 75-85% of opacity (Table 5, Figure 3), and the formulation more opaque was P40 G30 MS1.0 and less opaque was P40 G30 MS1.0 CA0.04. It is interesting to note that 0.04 kg citric acid/100 kg mixture transformed the more opaque sheet into the less opaque. The high opacity of the sheets may be linked more with the composition of whole oat flour, that with the addition of substances such as citric acid and magnesium stearate. The differences in thickness depend on the formulations contributed to significant differences of the opacities. These differences in thickness are related to the flat extrusion, as discussed previously.

Figure 3 – Images of WOF/PBAT/GLY sheets



Source: the author

3.6 SCANNING ELECTRON MICROSCOPY (SEM) ANALYSIS

The SEM micrographs of the cross section of the sheets are shown in Figure 4 and Figure 5, for all the formulations in the magnification of 200x and 800x, respectively.

Figure 4 – SEM images of the cross section of the WOF/PBAT/GLY sheets

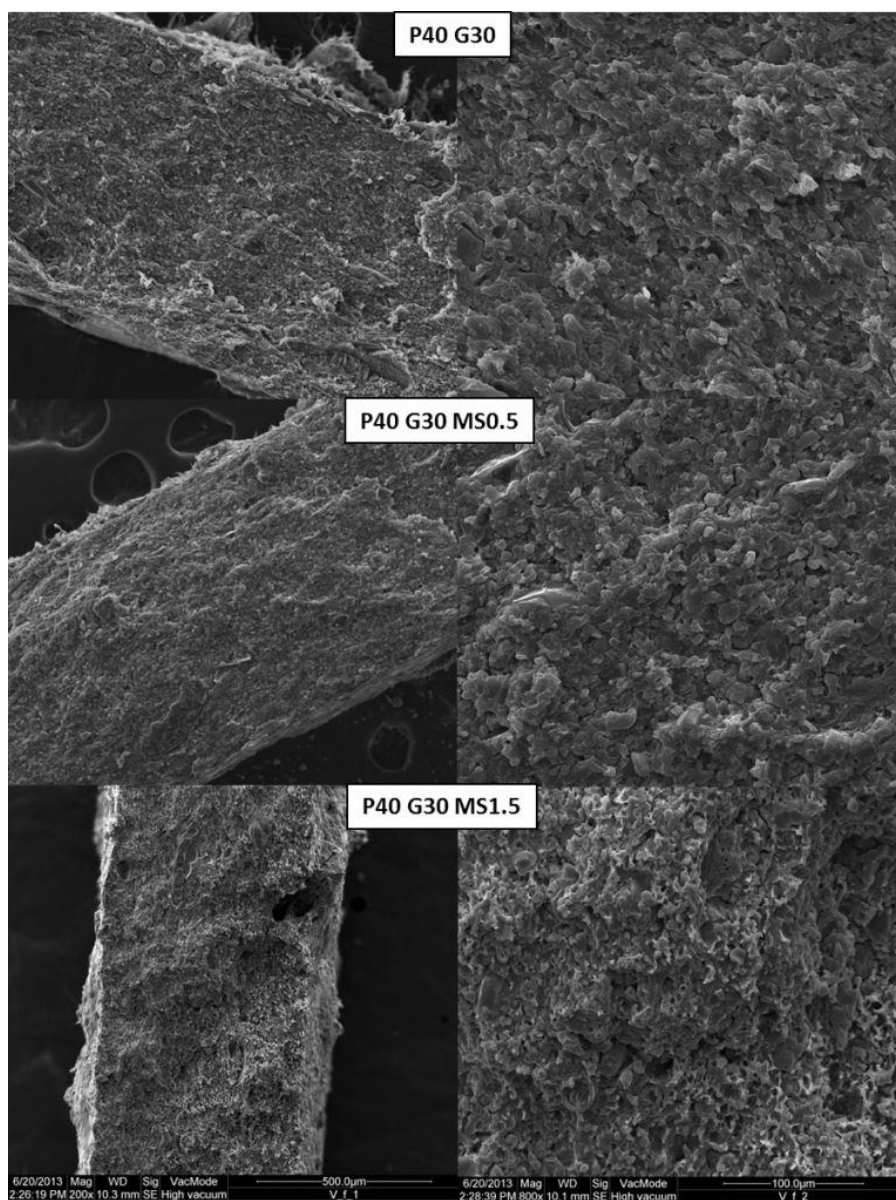
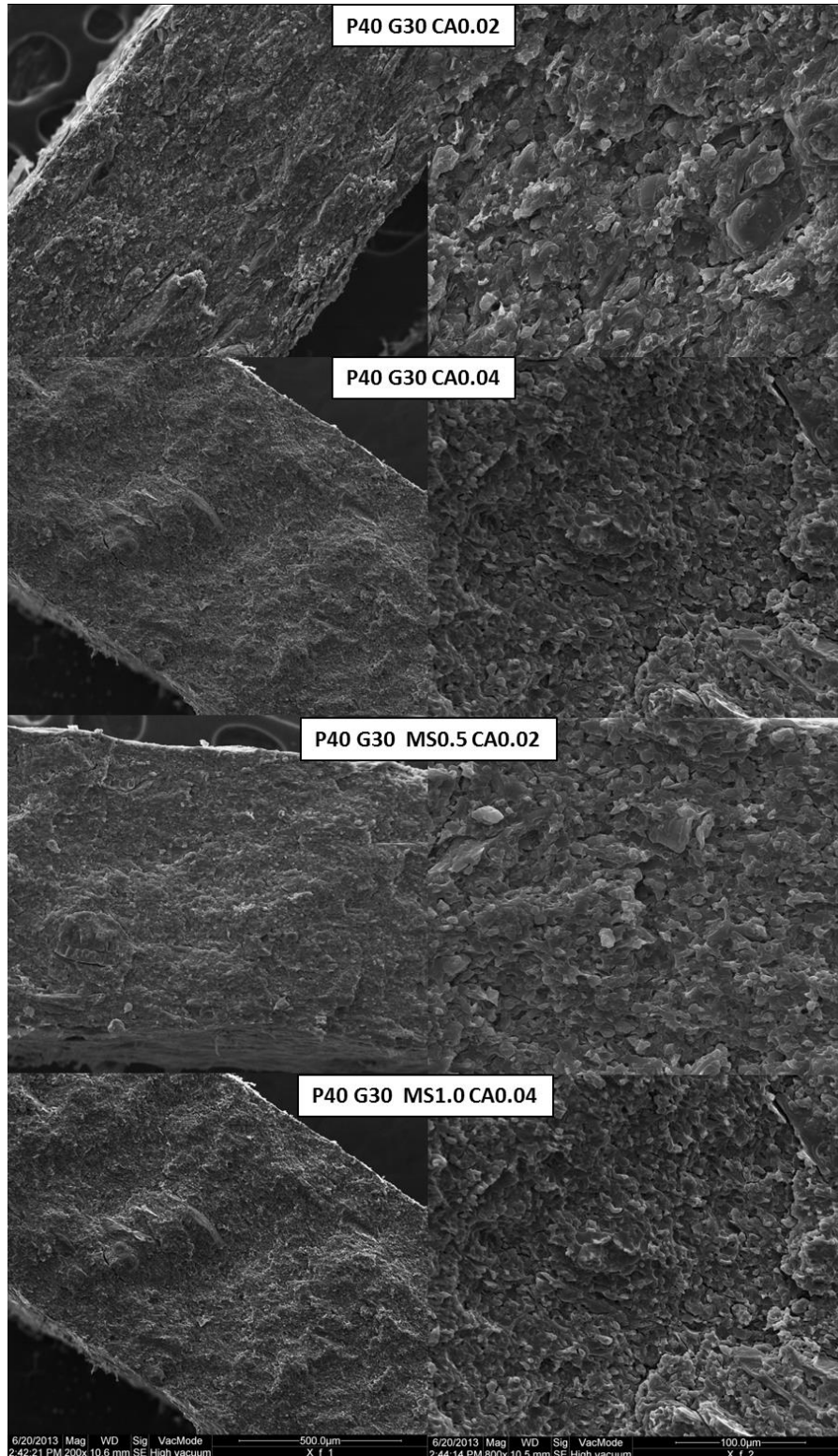


Figure 5 – SEM images of the cross section of the WOF/PBAT/GLY sheets



The morphology of the laminate was evaluated by SEM analysis. It can be seen that the processing of the WOF/PBAT/GLY sheets was conducted under appropriate conditions. It is possible to realize a cohesive structure, without granules of starch, or even other substances present in the oat flour. There were no

discernible differences between the sheets, without cracks and pores, and no visible phase separation of the components of the blend, thus forming a homogeneous structure.

The compatibilizers MS and CA did not improve the morphological structure of the sheets, regardless of concentration.

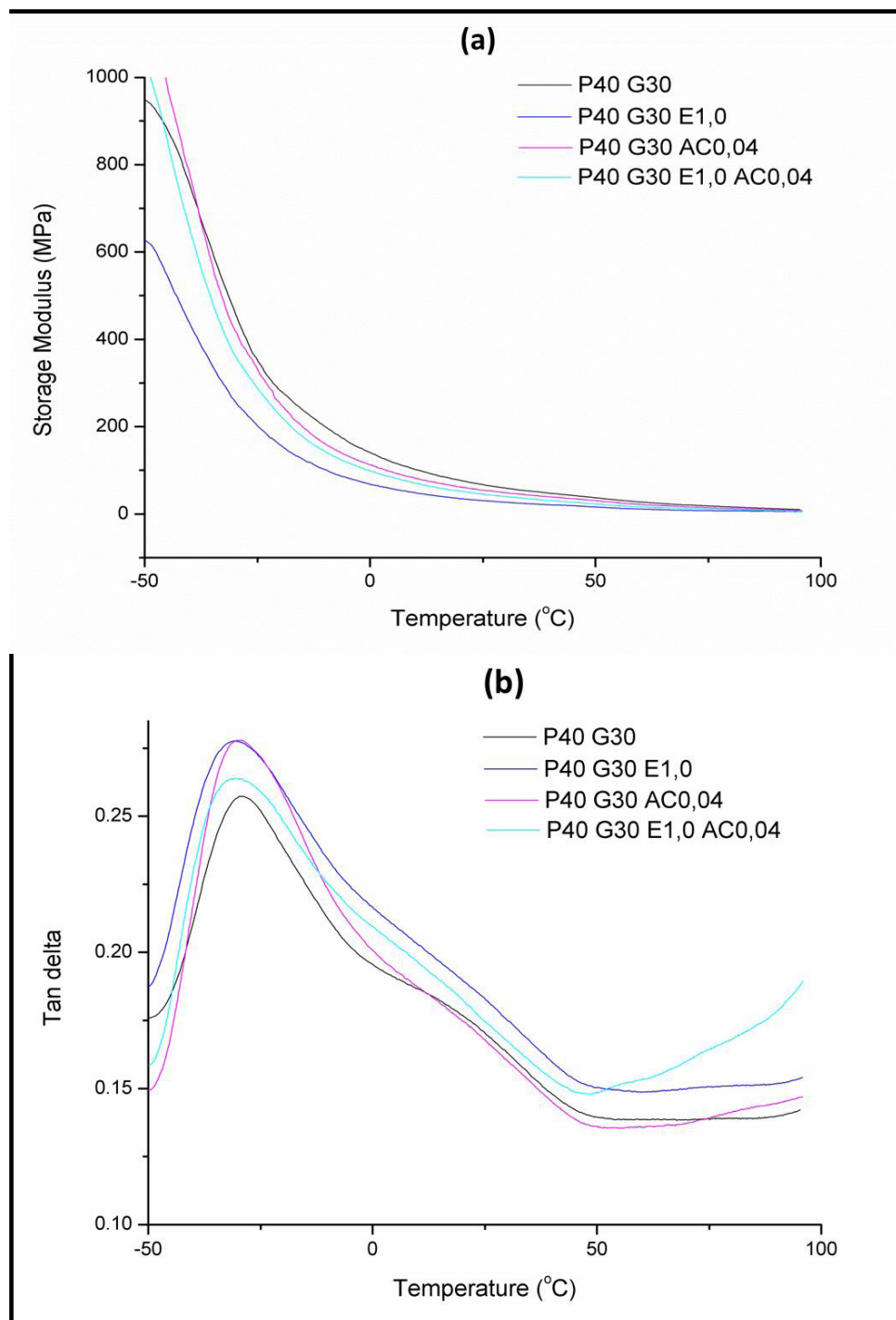
3.7 DYNAMIC MECHANICAL ANALYSIS (DMA)

The storage modulus and the loss factor (tan delta) of the selected sheets are shown in Figure 5.

Typically, the addition of compatibilizer substances improves the adhesion between phases of the blend, resulting in higher storage modulus (OLIVATO, 2013). As can be seen in Figure 6 (a) storage modulus had a similar behavior for all sheets, indicating that CA did not act as a compatibilizer at this concentration.

The loss factor (tan delta) (Figure 6 b) shows one distinct peak, T_g of approximately $-28\text{ }^{\circ}\text{C}$, and a smaller peak at $= 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, which corresponds to the PBAT-rich phase and the starch-rich phase, respectively. The T_g values were similar regardless of the formulation. No peaks related to the other components of whole oat flour were observed.

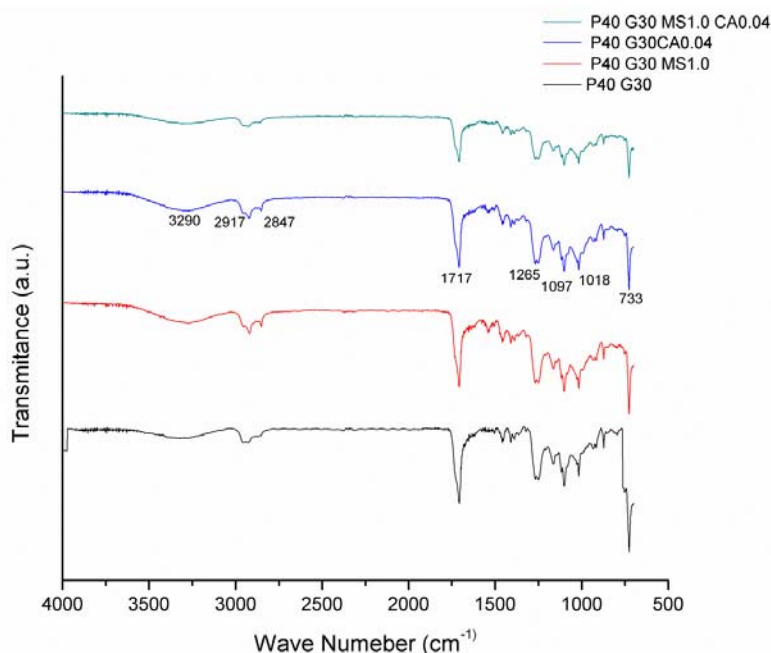
Figure 6 – Storage modulus (a) and loss factor (tan delta) (b) for selected WOF/PBAT/GLY sheets



3.8 FOURIER TRANSFORM INFRARED (FT-IR) SPECTROSCOPY

Figure 7 shows the FT-iR spectra (wave numbers between 4000-800 cm^{-1}) were obtained for the sheets of WOF/PBAT/GLI/MS/CA produced by extrusion-calendering process.

Figure 7 – FT-IR spectra of the WOF/PBAT/GLY sheets



There were no major differences between the sheets, with the addition of CA and MS, regardless of concentration. Therefore, the samples with higher concentrations of these substances were chosen to perform the analysis of FTIR. No distinctive and unique peak in any of the formulations was observed, confirming that there was no formation of new functional groups.

Bands near 3290 cm^{-1} characterize the presence of O-H which may be present in the starch chains, or assigned hydrogen interactions between the hydroxyl groups of the starch/glycerol, citric acid/glycerol, or even glycerol and citric acid.

The characteristic peak at 1717 cm^{-1} , in those sheets, characterizes the stretching of the carbonyl group ($\text{C}=\text{O}$), which is naturally present in the structure of PBAT (OLIVATO et al. 2012). In all formulations is possible to observe this peak, which could be directly related to the vibration of $\text{C}=\text{O}$, may be a result of transesterification reactions between citric acid and oat starch, present in the flour, and/or starch glycerol. However, the fact that PBAT already have ester linkages in its structure, the presence of carbonyl groups cannot be used as a conclusion of the occurrence of these esterification reactions.

Shi et al. (2008) consider the absorption peak of carbonyl group ($\text{C}=\text{O}$) in pure citric acid is 1709 cm^{-1} . It is apparent in any formulation tested, even

though the CA content gift to rotate about 0.04 g/100 g. Indicating what may have happened displacement to peak 1717 cm^{-1} .

Barbosa (2007) reported that the C-O ester bond shows absorption peaks around 1200 to 1000 cm^{-1} . In the spectra analyzed, this functional group showed absorption peak around 1265 or 1097 cm^{-1} .

The peak observed at the end of the spectrum around 733 cm^{-1} can be interpreted as an asymmetric angular deformation of CH_2 , which are usually found in the starch-based films, with peaks usually around 720 - 725 cm^{-1} (BARBOSA, 2007).

4 CONCLUSION

It is possible to develop biodegradable materials with whole oat flour, PBAT and glycerol, with the addition of compatibilizers such as citric acid (CA) and lubricants such as magnesium stearate. These additives increased the processability, and improved the homogeneity of the sheets. The water vapor permeabilities (WVP) were considerably lower for the sheets with higher CA contents but, there were no major differences in mechanical properties between the formulations. The CA promoted cross-reactions decreasing the WVP of the sheets, but the tested concentrations were not sufficient to improve the mechanical properties. The micrographs confirm the compact and homogeneous structure formed in these blends, without phase separation, even with the immiscibility of the raw materials used.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors acknowledge CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) for financial support and the spectroscopy laboratory of UEL, for their assistance in some analyzes.

REFERENCES

- ANDRADE-MAHECHA, M.M.; TAPIA-BLACIDO, D.R., MENEGALLI, F.C. Development and optimization of biodegradable films based on achira flour. **Carbohydrate Polymers**, v.88, p. 449-458, 2012.
- ARAÚJO-FARRO, P.C.; PODADERA, G.; SOBRAL, P.A.; MENEGALLI, F.C. Development of films based on quinoa (*Chenopodium quinoa*, Willdenow) starch. **Carbohydrate Polymers**, v.81, p.839-848, 2010.
- ASTM (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS) D882-02. **Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting..** Annual book of American standard testing methods: Philadelphia ASTM, 2002a.
- ASTM (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS) F1306-90. **Standard test method for slow rate penetration** resistence of flexible barrier films and laminates. **Annual Book of ASTM Standards.** Philadelphia: ASTM, 2002b.
- ASTM (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS) E96-00. Standard test methods for water transmission of material. **Annual Book ASTM Standards.** Philadelphia: ASTM, 2000.
- BARBOSA, L.C.A. **Infrared spectroscopy characterization of organic compounds.** Viçosa: UFV, 2007.
- BASF. 2004. Product information Ecoflex F BX 7011, Disponível em: <www.basf.de/ecoflex>. Acesso em: 8 dez. 2013.
- BRANDELERO; R.P.H.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M.V.E. The effect of surfactant tween 80 on the hydrophylicity, water vapour permeation, and mechanical properties of cassava starch and poly(butylenes adipate co-terephthalate) (PBAT) blends films. **Carbohydrate Polymers.** v.82, p.1102-1109, 2010.
- CHABRAT, E.; ABDILLAHI, H.; ROUILLY, A.; RIGAL, L. Influence of citric acid and water on thermoplastic wheat flour/ poly(lactic acid) blends. I: Thermal, mechanical and morphological properties. **Industrial Crops and Products**, v.73, 238-246, 2012.
- COSTA, D.L.M.G. **Production by extrusion of films high content of thermoplastic cassava starch with poly (butylene adipate co-terephthalate) (PBAT).** Master theses (Master in Food Science), State University of Londrina, Londrina, 2008.
- DIAS, A.B.; MULLER, C.M.O.; LAROTONDA, F.D.S.; LAURINDO, J.B. Mechanical and barr ier properties of composite films based on rice flour and cellulose fibers. **LWT -Food Science and Technology**, v.44, p.535-542, 2011.
- DIAS, A.B.; MULLER, C.M.O.; LAROTONDA, F.D.S.; LAURINDO, J.B. Biodegradable films based on rice starch and rice flour. **Journal of Cereal Science**, v.51, p.213-219, 2010.

ELIZONDRO, N.J.; SOBRAL, P.J.; MENEGALLI, F.C. Development of films based on blends of *Amaranthus cruentus* flour and poly(vinyl alcohol). **Carbohydrate Polymers**, v.75, p.592-598, 2009.

GHANBARZADEH. B.; ALMASI, H.; ENTEZAMI, A.A. Improving the barrier and mechanical properties of corn starch-based edible films: effect of citric acid and carboxymethyl cellulose. **Industrial Crops and Products**, v.33, p.229-235, 2011.

GROSS, R.A; KALRA, B. Biodegradable polymers for the environment. *Green Chemistry*. Download in: <www.sciencemag.org>, v.297, 2002.

KOLYBABA, M. et al. Biodegradable Polymers: Past, Present and Future. Written for presentation at the 2003 CSAE/ASAE, North Dakota, USA, 2003.

MALI, S.; SAKANAKA, L.S.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M.V.E. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. **Carbohydrate Polymers**, v.60, p.283-289, 2005.

MALI, S.; GROSSMANN, M.V.E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciências Agrárias**, v.31, p. 137-156, 2010.

MARWAHA, S.B.; RUBINSTEIN, M.H. Structure-lubricity evaluation of magnesium stearate. **International Journal of Pharmaceutics**, v.43, p.249-255, 1988.

OLIVATO, J.B. **Compatibilizers in blends of reactive extruded starch / poly (adipate co-terephthalate butilneo) for the production of biodegradable films**. 2010. 96p. Master theses (Master in Food Science), State University of Londrina, Londrina, 2010.

OLIVATO, J.B.; GROSSMANN, M.V.E.; BILCK, A.P.; YAMASHITA, F. Effect of organic acids as additives on the performance of thermoplastic starch/polyester blown films. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, p. 159-164, 2012b.

OLIVATO, J.B. **Blends of thermoplastic starch and polyester: study of the influence of compatibilizers and fillers**. 2013. 158p. Thesis (Ph.D. in Food Science), State University of Londrina, 2013.

PELISSARI, F.M.; ANDRADE-MACHETA, M.M.; SOBRAL; P.J.; MENEGALLI, F.C. Comparative study on the properties of flour and starch films of plantain bananas (*Musa paradisiaca*). **Food Hydrocolloids**, v.30, p.681-690, 2013.

REN, J.; FU, H.; REN, T.; YUAN, W. Preparation, characterization and properties of binary and ternary blends with thermoplastic starch, poly (lactic acid) and poly (butylene adipate co-terephthalate). **Carbohydrate Polymer**, p. 1-7, 2009.

SCAPIM, M.R.S. **Production, characterization, and application of biodegradable films from blends of starch and poly (butylene terephthalate adipate co-terephthalate) produced by extrusion**. 2009. 119p. Thesis (Ph.D. in Food Science) -State University of Londrina, Londrina, 2009.

SHI, R.; ZHANG, Z.; LIU, Q.; HAN, Y.; ZHANG, L.; CHEN, D.; TIAN, W. Characterization of citric acid/glycerol co-plasticized thermoplastic starch prepared by melt blending. **Carbohydrate Polymer**, v. 69, p. 748-755, 2007.

SHI, R.; BI, J.; ZHANG, Z.; ZHU, A.; CHEN, D.; ZHOU, X.; ZHANG, L.; TIAN, W. The effect of citric acid on the structural properties and cytotoxicity of the polyvinyl alcohol/starch films when molding at high temperature. **Carbohydrate Polymers**, v. 74, p. 763-770, 2008.

SOLLOGOUB, C.; DEMAY, Y.; AGASSANT, J.F. Non-isothermal viscoelastic numerical model of the cast-film process. **Journal of non-newtonian fluids mechanics**. v.138, p.76-86, 2006.

SOUZA G.M.; SOARES-JR, M.S.; YAMASHITA, F. Active biodegradable films with blends of rice flour and poly (butylene adipate co-terephthalate): Effect of potassium sorbate on film characteristics. **Materials Science and Engineering C**. v.33, p. 31533159, 2013.

TAPIA-BLACIDO, D.; SOBRAL, P.J.; MENEGALLI, F.C. Development and characterization of edible films based on amaranthus flour (*Amaranthus caudatus*). **Journal of Food Engineering**, v.67,p.215-223,2005.

WANG L.Z.; WHITE, P.J. Strutue and physicochemical properties of starch from oats with different lipid contents. **Cereal Chemistry**, v.71, n.5, p.443-450, 1994.

YOON, S.; CHOUGH, S.; PARK, H. Effects of additives with different functional groups on the physical properties of starch/PVA blend film. *Journal Applied Polymer Science*, v.100, p.3733-3740, 2006.

ZHANG, I.; HAN, J.H. Plasticization of pea starch films with monosaccharides and polyols. **Journal of Food Science**, v.71, n.6, p.253-261, 2006.

ZULLO, R.; IANNACE, S. The effects of different starch sources and plasticizers on film blowing of thermoplastic starch: Correlation among process, elongational properties and macromolecular structure. **Carbohydrate Polymers**, v.77, p.376-382, 2009.

CAPITULO 7

CONSIDERAÇÕES GERAIS

Foi possível produzir por extrusão plana materiais biodegradáveis elaborados com farinha de aveia integral, poli (adipato co-tereftalato de butileno) e glicerol. Os materiais, dependendo da formulação, apresentaram características adequadas de processabilidade, manuseabilidade, propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água.

Materiais feitos exclusivamente com a farinha de aveia não foram elaborados, já que através dos testes preliminares dos perfis cilíndricos pode-se perceber que não haveria fluidez e nem formação adequada de um material que fosse passível de caracterização.

A produção de filmes biodegradáveis por extrusão-sopro em balão não foi possível, devido à fluidez inexistente do material através da rosca, portanto, só foram produzidas chapas biodegradáveis por extrusão-plana e calandragem.

Formulações com maiores concentrações de PBAT foram as que tiveram melhor processabilidade durante a extrusão, em torno de 30-40 g/100 g de mistura em cada formulação. Menores quantidades formaram chapas com muitos defeitos, como rasgos, rachaduras e pouca fluidez durante o processamento.

Os conteúdos de glicerol utilizados não influenciaram diretamente em nenhuma das propriedades caracterizadas, todas as formulações testadas apresentaram resultados semelhantes, portanto, partiu-se utilizando concentrações intermediárias do mesmo.

É importante ressaltar que o motivo da escolha da farinha de aveia integral como fonte renovável para a elaboração de materiais biodegradáveis se deu por conta da sua composição química, com teores consideráveis de amido, lipídeos, proteínas e fibras. Esperava-se que estes componentes funcionassem de maneira sinérgica, gerando materiais com propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água superior aos de materiais biodegradáveis elaborados com amido, entretanto isto não ocorreu.

A adição do ácido cítrico como compatibilizante e o estearato de magnésio como lubrificante não melhoraram as propriedades mecânicas, porem os valores e permeabilidade ao vapor de água dos materiais biodegradáveis à base de

farinha de aveia integral foi menor com adição destas substâncias. Tanto o ácido cítrico quanto o estearato de magnésio atuaram como adjuvantes de processo, pois melhoraram a processabilidade e as características visuais e de manuseabilidade.

Levando em conta os resultados obtidos no presente trabalho, a farinha integral de aveia deve ser considerada como uma alternativa viável para a produção de materiais biodegradáveis. Algumas opções devem ser consideradas para a continuidade deste trabalho, como a mistura da farinha de aveia com outros polímeros biodegradáveis e/ou outros compatibilizantes, mudança nos parâmetros de processamento, ou até mesmo outro tipo de processamento.

ANEXOS

ANEXO A



LAUDO DE ANÁLISE

Produto: FARINHA DE AVEIA - SCS 30KG

Análise: 201201076

Lote: L00721

Data: 12/7/2012

FAB.: 21/6/2012

VAL.: 21/12/2012

ANÁLISE		RESULTADO	MÉTODO
Físico-Química			
Umidade	%	8,74	ME-0028
Óleo	%	6,20	ME-0017
Cinzas	%	2,00	ME-0009
Proteína	%	17,42	ME-0022
Acidez Alcool Solúvel	%	1,55	ME-0002
Atividade Enzimática	%	Negativa	ME-0018
Granulometria			
ABNT 100	%	39,90	ME-0013
ABNT 140	%	3,60	ME-0013
ABNT 170	%	2,50	ME-0013
Fundo	%	54,00	ME-0013
Microbiológica			
Contagem Padrão em Placas	UFC/g	7400	ME-0053
Coliforme Total	UFC/g	50	ME-0054
Coliforme Fecal	UFC/g	<10	ME-0054
Bolores e Leveduras	UFC/g	<1000	ME-0052
Salmonela SSP	UFC/g		NT 0001 (SFDK)
Sensoriais			
Aspecto		Conforme Padrão	ME-0032
Cor		Conforme Padrão	ME-0040
Odor		Conforme Padrão	ME-0046
Sabor		Conforme Padrão	ME-0047

Análise Complementar (Laudos): PRODUTO EXPURGADO DE: 9/7/2012 08:45 a 14/7/2012 08:45

Observações: Análise de Vomitoxina: 26,40 ppb e Aflatoxina: 0,00 ppb

Resultado: Aprovada

MAUA DA SERRA - PR 12 de julho de 2012

pp

 CRISTIANE FIORENTIN
 RESPONSÁVEL TÉCNICO LABORATÓRIO

EDUARDO AMARAL DE TOLEDO
 QUÍMICO - CRO 06201371
 GERENTE GAR. E CONT. QUALIDADE