



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

MÔNICA REGINA DA SILVA SCAPIM

**PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO, APLICAÇÃO E  
BIODEGRADABILIDADE DE FILMES DE BLENDS DE  
AMIDO E POLI(BUTILENO ADIPATO CO-TEREFTALATO)  
PRODUZIDOS POR EXTRUSÃO**

---

Londrina  
2009

MÔNICA REGINA DA SILVA SCAPIM

**PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO, APLICAÇÃO E  
BIODEGRADABILIDADE DE FILMES DE BLENDA DE  
AMIDO E POLI(BUTILENO ADIPATO CO-TEREFTALATO)  
PRODUZIDOS POR EXTRUSÃO**

Tese apresentada ao Programa de Mestrado e Doutorado em Ciência de Alimentos da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Ciência de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Fábio Yamashita.

Londrina  
2009

**Catálogo na publicação elaborada pela Divisão de Processos Técnicos da  
Biblioteca Central da Universidade Estadual de Londrina.**

**Dados Internacionais de Catalogação -na-Publicação (CIP)**

S284p Scapim, Mônica Regina da Silva.  
Produção, caracterização, aplicação e biodegradabilidade de filmes de blendas  
de amido e poli (butileno adipato co -tereftalato) produzidos por extrusão /  
Mônica Regina da Silva Scapim. – Londrina, 2009.  
139 f. : il.

Orientador: Fábio Yamashita.  
Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de  
Londrina, Centro de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Ciência  
de Alimentos, 2009.  
Inclui bibliografia.

1. Biopolímeros – Teses. 2. Filmes biodegradáveis – Teses. 3. Plásticos –  
Extrusão – Teses. I. Yamashita, Fábio. II. Universidade Estadual de Londrina.  
Centro de Ciências Agrárias. Programa de Pós-Graduação em Ciência de  
Alimentos. III. Título.

CDU 664.004.3

MÔNICA REGINA DA SILVA SCAPIM

**PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO, APLICAÇÃO E  
BIODEGRADABILIDADE DE FILMES DE BLENDS DE AMIDO E  
POLI(BUTILENO ADIPATO CO-TEREFTALATO) PRODUZIDOS POR  
EXTRUSÃO**

Tese apresentada ao Programa de Mestrado e Doutorado em Ciência de Alimentos da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Ciência de Alimentos.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Fabio Yamashita  
UEL – Londrina – PR

---

Profa. Dra. Florência Cecília Menegalli  
UNICAMP – Campinas – SP

---

Prof. Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia  
UEL – Londrina – PR

---

Profa. Dra. Suzana Mali  
UEL – Londrina – PR

---

Profa. Dra. Adelaide Del Pino Beléia  
UEL – Londrina – PR

Londrina, 06 de julho de 2009.

## **DEDICATÓRIA**

A Deus, onde reencontro as minhas forças.

À minha mãe sinônimo de persistência e coragem.

A meu pai que em forma de luz sempre esteve presente.

Ao Carlos, João Pedro e Gabriel meus laços de amor eterno.

Aos meus irmãos, Magno e Lelis (*“in memoriam”*), que sempre me apoiaram.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Prof. Dr. Fabio Yamashita, que sempre me orientou de um modo formidável, com segurança, amizade e incentivo. O seu exemplo é com certeza um dos grandes aprendizados deste curso.

Às Profas. Dra. Maria Victória Eiras Grossmann e Dra. Suzana Mali, cujo o trabalho, o empenho e a disponibilidade em compartilhar conhecimentos é um grande exemplo.

Ao Prof. Dr. Sérgio Ruffo que me orientou na condução dos experimentos de aplicação dos filmes biodegradáveis.

À Mirian que nos conhecemos pelo acaso, mas a amizade continua pela afinidade.

Ao grupo de Biofilmes: Suellen, Carmem, Lyssa, Vanessa, Renata e especialmente à Daryne. Ao Anderson que com competência e seriedade muito me auxiliou nas análises.

Ao Nelson Heitor Fuzinato pela disponibilidade em compartilhar experiências, cuja participação foi fundamental na condução deste trabalho.

Aos colegas de laboratório Rafaela, Michele, Nádia, Norma, Cláudio, Rafael, Dênis... que tornavam o ambiente ainda mais agradável.

À Sandra, Elzinha e Berenice e aos demais funcionários dos laboratórios do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos pela colaboração e a forma amigável pela qual sempre me trataram.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná pela liberação, em especial ao Prof. M.Sc. Celso Aparecido Gandolfo que partiu cedo deixando saudade e exemplo de dedicação, competência e carisma.

À BASF pelo fornecimento da matéria-prima.

À CAPES e pelo apoio financeiro.

“A mente que se abre a uma nova idéia jamais voltará ao seu tamanho original”.

Albert Einstein

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

## RESUMO

O volume de plástico utilizado e descartado é crescente, e constitui um grave problema ambiental. A utilização de polímeros biodegradáveis e preferencialmente de fonte renovável, como o amido pode minimizar esta situação. O objetivo deste trabalho foi obter por extrusão (sopro) filmes biodegradáveis com amido de mandioca termoplástico (ATp) e poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT), e determinar as propriedades mecânicas e térmicas, permeabilidade ao vapor de água e biodegradação. Os filmes foram testados na plasticultura para confecção de sacos de mudas. As blendas foram produzidas com 20, 30 e 40% de ATp (25 g glicerol/75 g de amido) adicionados ao PBAT. A adição de até 40% de ATp aumentou o coeficiente de solubilidade dos filmes, principalmente em umidades relativa acima de 64%, aumentando a permeabilidade ao vapor de água. As propriedades mecânicas não foram afetadas pela umidade relativa e a redução de 57% na resistência à tração foi atribuída à diminuição da cristalinidade destes filmes, enquanto o alongamento não foi afetado pela incorporação de ATp. A utilização destes filmes biodegradáveis na plasticultura é viável, pois as propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água mostraram-se compatíveis com esta finalidade. A produção em escala industrial de filmes biodegradáveis a partir blendas de ATp e PBAT é viável já que foi possível obter filmes com excelente processabilidade e selagem, com a mesma tecnologia de produção (extrusão sopro), utilizada para produção de filmes de polietileno de baixa densidade.

**Palavras-chaves:** Biopolímeros. Amido termoplástico. Propriedades térmicas. Biodegradação.

SCAPIM, Mônica Regina da Silva. **Production, characterization, application and biodegradability of films from starch and poly (butylene adipate co-terephthalate) blends by extrusion.** 2009. 119 f. Thesis (Doctorate in Food Science) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2009.

### **ABSTRACT**

The volume of plastic used and discharged is increasing, and is a serious environmental issue. The use of biodegradable polymers and preferably from renewable resource, such as starch can minimize these problems. The objective of this work was to manufacture by blow extrusion biodegradable films from thermoplastic cassava starch (TpS) and poly (butylene adipate co-terephthalate) (PBAT) blends and to determine their mechanical and thermal properties, water vapor permeability and biodegradation. The films were tested in plasticulture as seedling bags. The blends were produced with 20, 30 and 40% of TpS (25 g glycerol/75 g starch) blended with PBAT. The addition of up to 40% of ATP increased the solubility rate of the films, especially in relative humidity above 64%, increasing the water vapor permeability. The mechanical properties were not affected by relative humidity; a reduction of 57% in tensile strength was attributed to the crystallinity decrease of these films, while the elongation was not affected by addition of TpS. The use of biodegradable films in plasticulture is feasible because the mechanical properties and water vapor barrier are consistent with this purpose. The manufacture of biodegradable films in industrial scale from TpS and PBAT blends is feasible since it was possible to obtain films with excellent processability and sealing using the same manufacturing technology (blow extrusion) for low density polyethylene films.

**Keywords:** Biopolymers. Thermoplastic starch. Thermal properties. Biodegradation.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1</b> – Classificação de polímeros biodegradáveis .....	19
<b>Figura 2.2</b> – Estrutura do grânulo de amido .....	22
<b>Figura 2.3</b> – Estrutura química do poli(butileno adipato-co-tereftalato), “x” 29 representa a cadeia alifática e “y” a cadeia aromática .....	25
<b>Figura 2.4</b> – Esquema de uma extrusora monorosca .....	30
<b>Figura 2.5</b> – Esquema de uma rosca. ....	30
<b>Figura 2.6</b> – Esquema da permeação de gases e vapores através de materiais poliméricos .....	37
<b>Figura 3.1</b> – Extrusora utilizada na produção de pellets e filmes de PBAT e amido termoplástico (ATp) .....	48
<b>Figura 3.2</b> – Fluxograma da produção dos filmes de PBAT e amido termoplástico (ATp) .....	49
<b>Figura 4.1</b> – Isotermas de sorção de água dos filmes a 25°C. ....	62
<b>Figura 4.2</b> – PVA dos filmes em função do gradiente de umidade. ....	66
<b>Figura 4.3</b> – Espectros no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos filmes de ATp puro, PBAT com 20% de ATp, com 30% de ATp, com 40% de ATp e PBAT puro. ....	70
<b>Figura 4.4</b> – Espectros no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos filmes após a extração com diclorometano de filmes de PBAT com 20ATp, 30 ATp, 40 ATp, PBAT puro (após extração) e PBATS (PABT puro sem extração). ....	72
<b>Figura 4.5</b> – Tensão máxima dos filmes de PBAT com 20, 30 e 40% de amido termoplástico condicionados por 8 dias a 33, 64 e 97% de URE. ....	73
<b>Figura 4.6</b> – Elongação dos filmes de PBAT com 20, 30 e 40% de amido termoplástico condicionados por 8 dias a 33, 64 e 97% de URE. ....	75
<b>Figura 4.7</b> – Módulo de elasticidade dos filmes de PBAT com 20, 30 e 40% de amido termoplástico condicionados por 8 dias a 33, 64 e 97% de URE .....	76

<b>Figura 4.8</b> – Força na perfuração dos filmes de PBAT com 20, 30 e 40% de amido termoplástico condicionados por 8 dias a 33, 64 e 97% de URE .....	78
<b>Figura 4.9</b> – Deformação na perfuração dos filmes de PBAT com 20, 30 e 40% de amido termoplástico condicionados por 8 dias a 33, 64 e 97% de URE .....	78
<b>Figura 4.10</b> – Difratoograma de Raios-X dos filmes de PBAT puro, PBAT com 20% de ATp e ATp puro condicionados a 33 e a 64% de UR. ....	81
<b>Figura 4.11</b> – Difratoograma de Raios-X dos filmes de PBAT puro, PBAT com 30% de ATp e ATp puro condicionados a 33 e a 64% de UR. ....	82
<b>Figura 4.12</b> – Difratoograma de Raios-X dos filmes de PBAT puro, PBAT com 40% de ATp e ATp puro condicionados a 33 e a 64% de UR. ....	82
<b>Figura 4.13</b> – Exemplo da determinação da temperatura de transição vítrea, através de DSC, do filme de PBAT com 20% de ATp. ....	87
<b>Figura 4.14</b> – Curvas de TGA experimental e simulada dos filmes de PBAT com 20 (A), 30 (B) e 40% (C) de amido termoplástico. ....	92
<b>Figura 4.15</b> – Micrografia da superfície do filme de PBAT puro .....	94
<b>Figura 4.16</b> – Micrografias da superfície dos filmes 20% de amido termoplástico (AT), 30% de AT, 40% de AT e de AT puro .....	95
<b>Figura 4.17</b> – Micrografias das fraturas dos filmes de PBAT puro, com 20% de amido termoplástico (AT), 30% de AT, 40% de AT e de AT puro. ....	96
<b>Figura 4.18</b> – Perda de massa dos filmes de PBAT com 20, 30 e 40% de amido termoplástico em função do tempo de biodegradação (150 dias) .....	97
<b>Figura 4.19</b> – Estrutura química do PBAT e pontos onde pode ocorrer hidrólise da cadeia. ....	99
<b>Figura 4.20</b> – Aparência dos filmes ao final do processo de biodegradação (150 dias). ....	100
<b>Figura 4.21</b> – Imagem do solo onde os filmes foram enterrados, ao final do processo de biodegradação (150 dias) .....	100
<b>Figura 4.22</b> – Perda da resistência máxima à tração dos filmes de PBAT com 20, 30 e 40% de amido termoplástico em função do tempo de biodegradação .....	102

<b>Figura 4.23</b> – Perda na elongação dos filmes de PBAT com 20, 30 e 40% de amido termoplástico em função do tempo de biodegradação .....	103
<b>Figura 4.24</b> – Aumento do Módulo de Young dos filmes de PBAT com 20, 30 e 40% de amido termoplástico em função do tempo de biodegradação .....	104

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.1</b> – Propriedades do polímero poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT). .....	26
<b>Tabela 2.2</b> – Propriedades mecânicas de filmes biodegradáveis produzidos por extrusão. ....	44
<b>Tabela 3.1</b> – Atividade de água das soluções saturadas de sais .....	51
<b>Tabela 4.1</b> – Valores das constantes da equação de GAB a 25°C calculados por regressão não linear para filmes de PBAT e ATp de mandioca .....	64
<b>Tabela 4.2</b> – Permeabilidade ao vapor de água (PVA), densidade ( $\rho$ ), coeficientes de solubilidade ( $\beta$ ) e de difusão ( $D^w$ ) nos filmes de PBAT e ATp .....	65
<b>Tabela 4.3</b> – Gramatura dos filmes em função da formulação e umidade relativa de condicionamento .....	68
<b>Tabela 4.4</b> – Principais bandas observadas nas amostras dos filmes por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR). ....	69
<b>Tabela 4.5</b> – Teores de PBAT utilizados na formulação e extraídos dos pellets .....	71
<b>Tabela 4.6</b> – Resistência máxima à termossoldagem dos filmes de PBAT, PBAT:ATp e PEBD. ....	79
<b>Tabela 4.7</b> – Índice de cristalinidade dos filmes PBAT puro, PBAT com diferentes teores de amido termoplástico (ATp) e de ATp puro, condicionados a 33 e a 64% de umidade relativa por 7 dias .....	84
<b>Tabela 4.8</b> – Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e de fusão ( $T_m$ ), dos filmes de PBAT e de PBAT:ATp. ....	88
<b>Tabela 4.9</b> – Resultados obtidos através da primeira derivada das curvas de TGA dos filmes de PBAT de PBAT:ATp .....	91
<b>Tabela 4.10</b> – Carbono da biomassa microbiana do solo (BMS-C) dos filmes de PBAT:ATp .....	101

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>ABAM</b>	Associação Brasileira dos Produtores de Amido de Mandioca
<b>ATp</b>	Amido termoplástico
<b>BMS-C</b>	Carbono da biomassa microbiana do solo
<b>DSC</b>	Calorimetria diferencial de varredura
<b>FTIR</b>	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier Sentido longitudinal, ao processamento dos filmes
<b>MEV</b>	Microscopia eletrônica de varredura
<b>PBAT</b>	Poli(butileno adipato co-tereftalato)
<b>PBSA</b>	Poli(butileno succinato co-adipato)
<b>PCL</b>	Policaprolactona
<b>PEAD</b>	Polietileno de alta densidade
<b>PEBD</b>	Polietileno de baixa densidade
<b>PET</b>	Polietileno Tereftalato
<b>PHA</b>	Poli(hidroxialcanoato)
<b>PHB</b>	Poli(hidroxi butirato)
<b>PLA</b>	Ácido polilático
<b>PP</b>	Polipropileno
<b>PS</b>	Poliestireno
<b>PVA</b>	Permeabilidade ao vapor de água
<b>PVC</b>	Cloreto de polivinila
<b>PVOH</b>	Álcool polivinílico
<b>T</b>	Sentido transversal, ao processamento dos filmes
<b>TGA</b>	Análise de termogravimetria
<b>UR</b>	Umidade relativa
<b>URE</b>	Umidade relativa de equilíbrio

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	16
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	18
2.1	EMBALAGENS PLÁSTICAS FLEXÍVEIS	18
2.2	AMIDO	20
2.2.1	Fontes de Amido	23
2.2.2	Amido Termoplástico	23
2.3	POLIÉSTERES BIODEGRADÁVEIS	24
2.4	BLENDAS DE AMIDO E OUTROS POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS	26
2.5	PROCESSAMENTO DE FILMES POR EXTRUSÃO TERMOPLÁSTICA	29
2.6	ADIÇÃO DE PLASTIFICANTE À BLENDA	33
2.7	CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS	35
2.7.1	Propriedades de Barreira e de Transferência de Massa	36
2.7.2	Propriedades Térmicas	39
2.7.3	Microscopia Eletrônica de Varredura	41
2.7.4	Propriedades Mecânicas e Cristalinidade de Polímeros	41
2.7.5	Plástico na Agricultura	45
2.7.6	Biodegradação	45
<b>3</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b>	47
3.1	MATERIAL	47
3.2	MÉTODOS	47
3.2.1	Processamento dos Pellets	48
3.2.2	Processamento dos Filmes	49
3.2.3	Caracterização dos Filmes	50
3.2.3.1	Espessura	50
3.2.3.2	Microestrutura	50
3.2.3.3	Isotermas	50
3.2.3.4	Propriedades de barreira ao vapor de água	51
3.2.3.5	Transferência de massa	52
3.2.3.6	Propriedades mecânicas	53
3.2.3.6.1	<i>Testes de perfuração</i>	54

3.2.3.7	Gramatura .....	54
3.2.3.8	Resistência da termossoldagem à tração .....	54
3.2.3.9	Extração de PBAT dos Filmes com Diclorometano .....	55
3.2.3.10	Espectroscopia no infra-vermelho com transformada de Fourier (FT-IR) .....	55
3.2.3.11	Calorimetria diferencial de varredura (DSC) .....	56
3.2.3.12	Análise termogravimétrica (TGA) .....	56
3.2.3.13	Difração de raios-x .....	57
3.2.3.14	Biodegradabilidade .....	57
3.2.3.14.1	<i>Perda de massa e aparência</i> .....	57
3.2.3.14.2	<i>Determinação do carbono da biomassa microbiana do solo (BMS-C)</i> .....	58
3.2.3.14.3	<i>Determinação da perda das propriedades mecânicas</i> .....	59
3.2.3.15	Aplicação dos filmes como saco para produção de mudas de videira .....	60
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>62</b>
4.1	ISOTERMAS DE SORÇÃO .....	62
4.2	PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA, COEFICIENTES DE SOLUBILIDADE E DE DIFUSÃO .....	64
4.3	GRAMATURA E FT-IR DOS FILMES .....	67
4.3.1	Gramatura dos Filmes .....	67
4.3.2	Análise dos Filmes por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) .....	68
4.3.3	Análise dos Filmes por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) Após a Extração com Diclorometano .....	70
4.4	PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS FILMES .....	73
4.4.1	Propriedades de Tração .....	73
4.4.2	Resistência da Termossoldagem à Tração .....	78
4.5	CRISTALINIDADE DOS FILMES .....	80
4.6	PROPRIEDADES TÉRMICAS DOS FILMES .....	86
4.6.1	Análise por Calorimetria Diferencial de Varredura dos Filmes .....	86
4.6.2	Análise Termogravimétrica dos Filmes .....	90

4.7	MICROESTRUTURA .....	93
4.8	BIODEGRADAÇÃO .....	97
4.8.1	Perda de Massa dos Filmes .....	97
4.8.2	Determinação do Carbono da Biomassa Microbiana do Solo .....	100
4.8.3	Mudança nas Propriedades Mecânicas .....	101
4.9	APLICAÇÃO DOS FILMES NA PLASTICULTURA .....	105
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>107</b>
<b>6</b>	<b>SUGESTÕES .....</b>	<b>108</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>109</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Até alguns anos atrás o plástico devido as suas propriedades, durabilidade, versatilidade de aplicações e preço, apresentava-se como uma matéria-prima perfeita para produção de vários produtos, entre eles diferentes tipos de embalagens (FRANCHETTI, MARCONATO, 2006). A utilização e produção deste material são cada vez maiores, e grande parte é utilizada na produção de embalagens plásticas flexíveis para os mais diferentes fins, que normalmente são utilizadas por um curto espaço de tempo, conseqüentemente é grande a quantidade de resíduos plásticos descartados no meio ambiente. De acordo com Parra *et al.* (2004), cerca de 150 milhões de toneladas de plásticos são produzidos anualmente em todo mundo.

Os plásticos são obtidos a partir de polímeros sintéticos derivados de petróleo e constituem um sério problema ambiental, pois devido ao seu alto peso molecular, propriedades hidrofóbicas, por serem inertes face aos microrganismos e possuírem alta estabilidade química, podem levar mais de 100 anos para se decomporem totalmente (RUTIAGA *et al.*, 2005). Conseqüentemente, a comunidade científica e a indústria têm se dedicado ao estudo e desenvolvimento de novos materiais que sejam auto-sustentáveis e biodegradáveis ou recicláveis.

A reciclagem destes resíduos não é simples já que os polímeros plásticos que são descartados não pertencem aos mesmos tipos e devem ser separados, pois, se forem fundidos juntos, darão origem a um material de aplicação mais restrita. Além disso, não podem ser reciclados indefinidamente, pois durante a fabricação de materiais plásticos são utilizados aditivos, como antioxidantes, plastificantes e outros, para melhorar suas propriedades. Estes aditivos, durante o processo de reciclagem, podem contaminar os polímeros.

Estes problemas podem ser minimizados, ou até mesmo solucionados, se estas embalagens forem confeccionadas a partir de polímeros biodegradáveis, que não causam impacto ambiental, principalmente se forem obtidos de fontes renováveis.

Alguns experimentos já têm sido desenvolvidos com diferentes tipos de polímeros sintéticos biodegradáveis como a família dos polihidroxicanoatos (PHA) da qual fazem parte polihidroxibutirato (PHB) e polihidroxibutirato-co-

hidroxivalerato (PHBV), os polilactídeos como o ácido polilático (PLA), as policaprolactonas (PCL), as poliésteramidas (PEA), os *co*-poliésteres alifáticos como polibutileno succinato *co*-adipato (PBSA) e os *co*-poliésteres alifáticos e aromáticos como poli(butileno adipato *co*-tereftalato) (PBAT). Estes compostos apresentam boas características para a produção de embalagens, mas a substituição de polímeros sintéticos por biodegradáveis é dificultada pelo custo destes polímeros, que pode chegar a valer 5 ou 8 vezes mais que os polímeros sintéticos (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006).

Os polímeros naturais, chamados de agropolímeros, onde estão incluídos os polissacarídeos, as proteínas e os lipídeos podem ser utilizados na produção de embalagens biodegradáveis. Estes agropolímeros apresentam como vantagens a alta biodegradabilidade e o menor custo em relação aos polímeros sintéticos biodegradáveis. Entre estes, o amido têm se destacado por ser o mais abundante e o de menor custo.

A utilização do amido, como único polímero para produção de embalagens biodegradáveis, não parece ser indicada, pois vários estudos demonstram que filmes de amido são higroscópicos e de baixa resistência mecânica, característica que compromete a eficiência da embalagem e a qualidade do produto nela contido (SASAKI, 2000).

Neste âmbito, a utilização de blendas de amido com polímeros sintéticos biodegradáveis pode proporcionar embalagens com custos menores, mais biodegradáveis e com melhor performance. A produção destas embalagens pode ser realizada por extrusão, que consegue modificar a estrutura dos grânulos de amido utilizando baixa umidade, controlando-se o tempo e a temperatura de processamento. Além disso, esta é a técnica empregada na produção industrial de embalagens plásticas flexíveis convencionais.

Assim o objetivo deste trabalho foi obter filmes biodegradáveis, por extrusão, a partir de blendas de amido de mandioca e poli(butileno adipato *co*-tereftalato) (PBAT), caracterizá-los, avaliar a biodegradação e testá-los na produção de sacos para produção de mudas de videiras.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

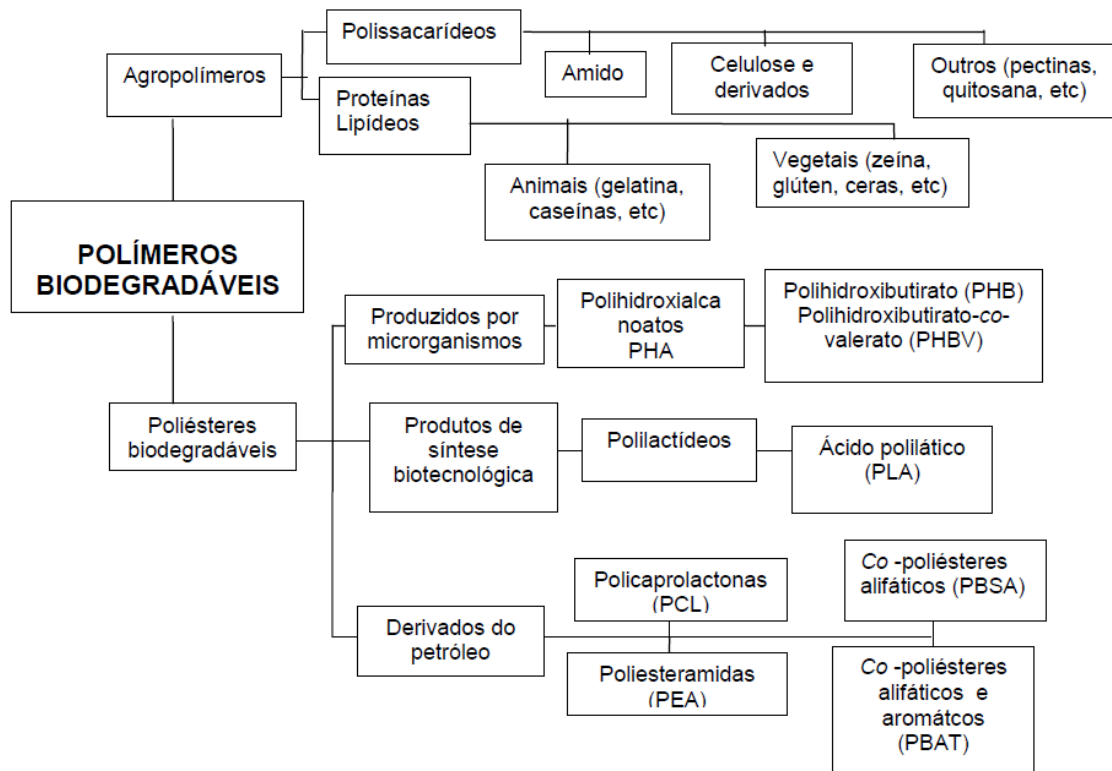
### 2.1 EMBALAGENS PLÁSTICAS FLEXÍVEIS

De acordo com Sarantópoulos *et al.* (2002), embalagens plásticas flexíveis são aquelas cujo formato depende da forma física do produto acondicionado e cuja espessura é inferior a 250  $\mu\text{m}$ . Estas embalagens podem variar principalmente quanto ao número de camadas, processo de obtenção, tipo e número de polímeros utilizados na fabricação da estrutura. Neste grupo se enquadra, por exemplo, filmes plásticos utilizados para confeccionar sacos plásticos de duas ou três soldas, sacolas, envoltórios esticáveis entre outros.

Apesar dos benefícios de sua aplicação, os plásticos convencionais são manufaturados a partir de polímeros provenientes do petróleo. Entre os polímeros sintéticos mais utilizados para a produção de embalagens plásticas, pode-se ressaltar o polietileno tereftalato (PET), o polietileno de alta densidade (PEAD), o polietileno de baixa densidade (PEBD), o polipropileno (PP), o poliestireno (PS), o policloreto de vinila (PVC). Estes polímeros não são considerados biodegradáveis devido ao longo tempo que levam para se decompor. Dessa forma, a natureza é incapaz de assimilar estes compostos através de um ciclo equilibrado de produção, uso e descarte; o que provoca consequências ambientais comprometedoras para o equilíbrio do planeta. Este fato é agravado especialmente com relação às embalagens, pois o ciclo de vida do produto embalado é curto e ocasiona um rápido e preocupante aumento na geração de resíduos sólidos urbanos, um dos principais problemas ambientais enfrentados pela sociedade atual.

As pesquisas têm sido concentradas no intuito de desenvolver embalagens, confeccionadas a partir de polímeros biodegradáveis, que não agridam o meio ambiente, e que apresentem o mesmo desempenho de embalagens plásticas.

Existem várias classificações de polímeros biodegradáveis, entre elas a classificação baseada na proposta de Avérous e Boquillo (2004) (Figura 2.1), onde, os polímeros biodegradáveis podem ser divididos em duas grandes famílias, o agropolímeros e os poliésteres biodegradáveis.



**Figura 2.1** – Classificação de polímeros biodegradáveis.

**Fonte:** Adaptado de Avérous e Boquillo (2004).

Os agropolímeros biodegradáveis são moléculas presentes na natureza, onde destacam-se dois grupos, os polissacarídeos e as proteínas, já os lipídeos, principalmente na forma de ácidos graxos ou emulsificantes, têm sido mais utilizados como aditivo para conferir aos filmes biodegradáveis caráter hidrofóbico (JENSEN, 2007; RODRIGUEZ *et al.*, 2006; FERREIRA, 2005; PETERSON, STADING, 2005).

Entre os polissacarídeos, os amidos, principalmente os de milho, mandioca, batata, trigo e aveia, e os derivados de celulose, são os mais utilizados na produção de embalagens biodegradáveis. Os materiais derivados da celulose têm sido utilizados como agentes reforçadores. Neste âmbito, Muller (2007) mostrou que filmes de amido de mandioca reforçados com fibra de celulose eram mais estáveis a umidade, apresentando melhores propriedades mecânicas e menor permeabilidade ao vapor de água.

Os poliésteres biodegradáveis dividem-se em 3 grupos, de acordo com o processo de obtenção: produzidos por microorganismos (fermentação), que são os polihidroxicanoatos (PHA); produzidos por via biotecnológica, os

monômeros são sintetizados e depois polimerizados, que são os polilactídeos; e aqueles provenientes da indústria petroquímica, que são as policaprolactonas (PCL), as poliésteramidas (PEA), co-poliésteres alifáticos (PBSA) e co-poliésteres alifáticos e aromáticos (PBAT).

Os agropolímeros, de modo geral, são amplamente distribuídos na natureza e podem provir, inclusive, de resíduos industriais como, por exemplo, a celulose existente em fibras vegetais. Os processos industriais de extração destes agropolímeros estão bem estabelecidos e com custo relativamente menor do que os processos empregados para obtenção de poliésteres biodegradáveis. Em contrapartida, estes poliésteres são mais estáveis à umidade do que os agropolímeros, além de apresentarem características mecânicas mais próximas às dos polímeros sintéticos convencionais.

A produção de blendas de agropolímeros, como o amido, e de poliésteres biodegradáveis, como PBAT, pode favorecer a obtenção de embalagens com custo mais baixo e características apropriadas.

## 2.2 AMIDO

O amido é um polissacarídeo abundante na natureza, sintetizado em estruturas vegetais denominados plastídeos: cromoplastos nas folhas e amiloplastos nos órgãos de reserva, a partir da polimerização da glicose. Nas plantas, apresenta-se na forma de grânulos formados por dois polímeros, a amilose e a amilopectina, que apresentam funcionalidades e estruturas distintas (LEONEL; CEREDA, 2002).

Além disso, a presença de lipídios, proteínas e minerais dentro da estrutura granular, que também podem variar de acordo com o tipo de vegetal, podem definir as suas características funcionais (BILLIADERIS, 1991; VILLAR, THOMAS, ARMSTRONG, 1995).

A estrutura da amilose é formada por unidades de D-glicose, ligadas entre si por ligações  $\alpha$  1-4, e possui peso molecular de aproximadamente  $10^5$  a  $10^6$  g/mol, é predominantemente linear, mas pode apresentar um pequeno número de ramificações. A sequência de ligações tipo  $\alpha$  faz com que este polímero assumam formato

de uma hélice oca, onde o interior apresenta forte caráter hidrofóbico e a parte externa expõe numerosos grupos hidroxilas (HILL, LEDWARD, MITCHELL, 1998).

A amilopectina é um polímero onde as unidades de D-glicose também são ligadas por ligações  $\alpha$  1-4, mas apresenta ramificações laterais ligadas à cadeia principal por ligações  $\alpha$  1-6, possui peso molecular em torno de  $10^6$  a  $10^9$  Da. A parte linear desta molécula também forma uma estrutura helicoidal, estabilizadas por pontes de hidrogênio entre grupamentos hidroxila, as ramificações ficam expostas na parte externa, formando uma estrutura arborescente (HILL, LEDWARD, MITCHELL, 1998).

Os grânulos são como agregados semicristalinos no qual o tamanho, estrutura e formato variam substancialmente entre as fontes botânicas. Os diâmetros dos grânulos geralmente variam de menos de 1  $\mu$ m a mais de 100  $\mu$ m, e os formatos podem ser regulares (esférico, ovóide ou angular) ou bastante irregulares. A estrutura é ordenada, formada por camadas concêntricas, com um núcleo denominado hilo, formando regiões cristalinas mais ordenadas e regiões amorfas (ATICHOKUDOMCAI *et al.*, 2001; MALI *et al.*, 2004, MARQUES *et al.*, 2006; BANGYEKAN *et al.*, 2006).

As regiões cristalinas, separadas por uma região amorfa, podem desviar a luz polarizada incidente sobre o grânulo, fenômeno este conhecido como birrefringência (SOUZA; ANDRADE, 2000).

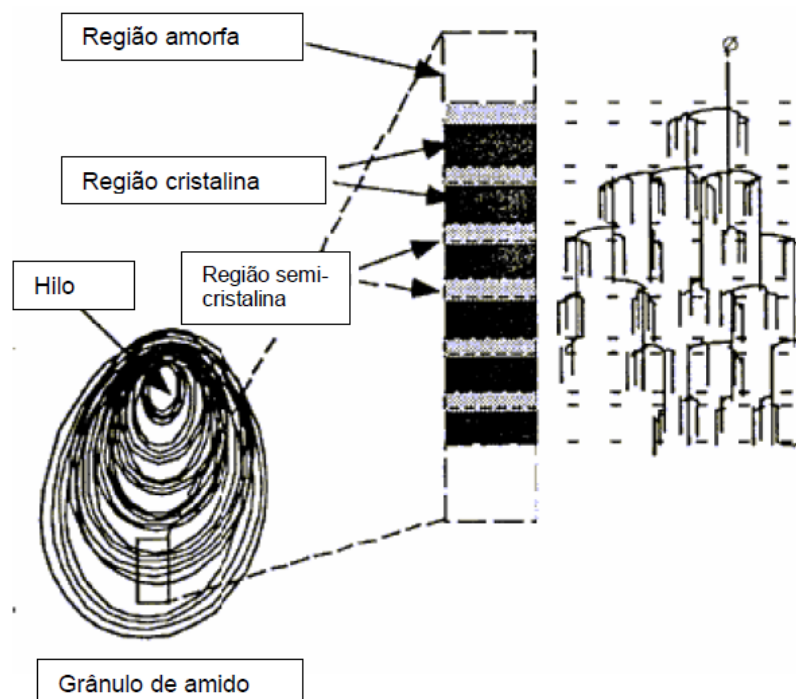
As áreas cristalinas do amido são mais densas, formadas principalmente pela parte linear da amilopectina. Estas áreas, como são mais compactas, mantêm a estrutura do grânulo, controlam o seu comportamento na água e torna o grânulo relativamente resistente ao ataque enzimático e químico (CIACCO, 1982).

De acordo com Billiaderis (1991), a região amorfa, em contraste com a cristalina, é menos densa, mais susceptível às modificações químicas e enzimáticas e absorve água mais prontamente em temperaturas abaixo da temperatura de gelatinização. A difusão de pequenas moléculas no interior do grânulo, a expansão e a hidratação são propriedades também associadas com a região amorfa.

Os grânulos de amido nativo são estruturas semicristalinas (Figura 2.2), pois a cristalinidade pode variar entre 15 e 45% (MA; YU, 2004). O tamanho

das cadeias de amilopectina, assim como a organização física das duas macromoléculas e a quantidade de água presente no grânulo, pode variar em função da fonte botânica do amido e conferir aos grânulos padrões de cristalinidade específicos (BILLIADERIS, 1991).

As estruturas cristalinas encontradas em grânulos de amido podem ser denominadas como: “A”, quando apresentam regiões cristalinas mais densas, encontradas geralmente em amidos provenientes de cereais; “B”, quando no grânulo há predominância de cadeias longas de amilopectina e maior conteúdo de água, sendo característico de amido de tubérculos, frutas, milho com alto teor de amilose e amidos retrogradados e “C”, estruturas características em amido de leguminosas (ZOBEL, 1988).



**Figura 2.2** – Estrutura do grânulo de amido.  
**Fonte:** Adaptado de Buleón *et al.* (1987)

De acordo com Van Soest e Vliegenthart (1997), em plásticos obtidos a partir de amido são encontrados dois grupos de estruturas cristalinas: a cristalinidade residual nativa, que são as estruturas dos tipos A, B ou C, devido a

fusão incompleta dos grânulos durante o processamento; e as estruturas cristalinas induzidas, dos tipos V ou E, formadas durante o processamento térmico.

### 2.2.1 Fontes de Amido

O amido é extraído principalmente de fontes como: milho, mandioca, batata, arroz e trigo. Há também outras fontes como cará, batata-doce, entre outros que ainda não apresentam relevância comercial.

De acordo com a Associação Brasileira dos Produtores de Amido de Mandioca, o Brasil é segundo produtor mundial de amido de mandioca, produz em torno de 680 mil toneladas deste amido, das quais, 460 mil são produzidas no Paraná (ABAM, 2009).

A mandioca no Brasil é de grande importância social, onde observa-se o cultivo tanto em pequenas como em grandes propriedades rurais. Além disso, a mandioca apresenta algumas vantagens em relação aos outros cultivos, tais como: fácil propagação, alta produtividade, elevado teor de amido nas raízes, alta resistência a estresses e pouca necessidade de insumos (ABAM, 2009).

Os grânulos do amido de mandioca apresentam o formato redondo e oval, com diâmetro variando entre 5 e 30  $\mu\text{m}$ , o teor de amilose pode variar entre 16 e 20% e o teor de amilopectina pode variar entre 84 e 80% (HOOVER, 2001; LI; YEH, 2001; MALI *et al.*, 2004).

### 2.2.2 Amido Termoplástico

O grânulo de amido quando é aquecido na presença de água em excesso, a sua estrutura cristalina é alterada devido ao rompimento de pontes de hidrogênio e as moléculas de água interagem com os grupos hidroxilas da amilose e da amilopectina (HOOVER, 2001). Este fenômeno é denominado gelatinização, caracterizado pela perda da birrefringência e solubilização do amido. A faixa de temperatura em que ocorre a gelatinização é determinada pela composição do

amido, tipo de grânulo e fonte botânica (ATWELL *et al.*, 1988). Em geral quanto maior o teor de amilose maior a temperatura de gelatinização do amido.

A transformação do amido em material termoplástico envolve aquecimento na presença de água ou outro plastificante, e a presença de uma força cisalhante para romper a estrutura granular. Durante o processo pode ocorrer gelatinização, mas quando a água está presente em pequenas quantidades ocorre preferencialmente a fusão dos grânulos, surgindo assim um material essencialmente amorfo (ROSA *et al.*, 2004). À medida que a temperatura diminui as cadeias poliméricas podem se associar, principalmente por pontes de hidrogênio, formando uma estrutura cristalina, processo conhecido como retrogradação. A presença de ramificações na estrutura da amilopectina dificulta a interação, por isso a retrogradação é primeiramente associada a amilose (MARQUES *et al.*, 2006, KURAKE, HAGIWARA, KOMAKI, 2004).

Mesmo após o processamento, a água pode atuar como plastificante em filmes de amido termoplástico, por este motivo embalagens com este polímero apresentam performance instável e dependente da umidade relativa do ambiente (THARANATHAN, 2003; AVEROUS; BOQUILLON, 2004; VARGHA; TRUTER, 2005). Villart *et al.* (1995) afirmam que, embora o amido possa ser termoplasticamente processado sob condições especiais, este polímero não pode ser considerado um polímero termoplástico típico.

### 2.3 POLIÉSTERES BIODEGRADÁVEIS

Os plásticos obtidos de polímeros biodegradáveis podem ser utilizados na produção de filmes, materiais para construção civil, embalagens rígidas e semi-rígidas e também sacos utilizados na agricultura para transporte e transplante de plantas (IMAM *et al.*, 2005).

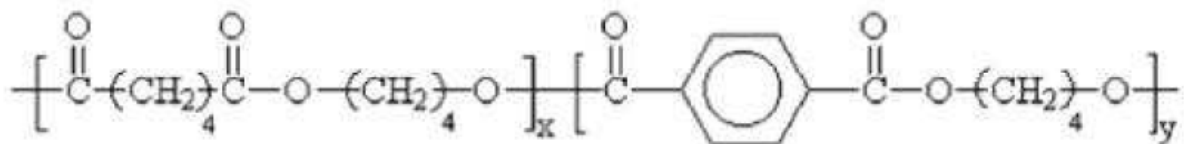
A grande parte de polímeros sintéticos biodegradáveis utilizados atualmente são poliésteres, e apresentam alto custo quando comparado aos polímeros plásticos convencionais (BAN, SONG, LUCIA, 2007). De acordo com Khare e Deshmukh (2006), estes poliésteres são biodegradáveis devido a presença, em sua estrutura, da ligação éster. Neste aspecto os poliésteres alifáticos, como

PHA e PLA, são mais biodegradáveis que os poliésteres aromáticos, como PBSA e PBAT, mas estes apresentam melhores propriedades mecânicas para a maioria das aplicações.

Além disso, Avérous e Fringant (2001) citam que o PBSA e o PBAT apresentam temperatura de fusão entre 92-94°C e 110-115°C, respectivamente, o que facilita o processo de extrusão em misturas com amido termoplástico. Estes mesmos autores comentam ainda que estes poliésteres apresentam temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) bem abaixo de zero, característica vantajosa em relação da estabilidade da embalagem.

O poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) é um copoliéster alifático-aromático, obtido pela combinação de 1,4 butanodiol, ácido adípico e ácido tereftálico (Figura 2.3). É composto por 22,2 mol % de ácido tereftálico, 27,8 mol % de ácido adípico e 50 mol % de butanodiol e pequenas quantidades de diácidos e dióis (WITT *et al.*, 2001).

O Ecoflex<sup>®</sup> é nome comercial de um PBAT produzido pela BASF AG (Alemanha) e, de acordo com o fabricante (Tabela 2.1), é um polímero versátil e permite a fabricação desde filmes para embalar alimentos até artefatos termomoldados, injetados, soprados e extrusados. Possui ainda potencial para ser combinado ao papel como componente multilaminar e ao amido e a outros polímeros biodegradáveis na formação de blendas poliméricas, além de ser resistente à gordura, a umidade e a variações de temperatura e devido à sua alta resistência a tensão, possibilitando boa proteção a quebras e rachaduras em embalagens (BASF, 2008; SHI *et al.*, 2005).



**Figura 2.3** – Estrutura química do poli(butileno adipato-co-tereftalato), “x” representa a cadeia alifática e “y” a cadeia aromática.

Fonte: Adaptado de Witt *et al.* (2001).

Este polímero, além de ser biodegradável, supera as características de outros polímeros biodegradáveis como o PLA, pois permite a obtenção por extrusão ou por *casting* de filmes plásticos flexíveis (GU *et al.*, 2008).

#### 2.4 BLENDA DE AMIDO E OUTROS POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

A mistura de dois ou mais polímeros diferentes é denominada blenda, que são preparadas com objetivo de melhorar as propriedades dos produtos, reduzir custos e obter produtos com características diferenciadas.

No ponto de vista microscópico as blendas podem ser homogêneas ou heterogêneas, mas se apresentarem heterogeneidade macroscópica serão consideradas incompatíveis. As blendas podem ser consideradas sistemas miscíveis, quando apresentam interações favoráveis entre os segmentos das cadeias, sem a ocorrência de separação de fases, ou imiscíveis e compatíveis quando apresentam boa processabilidade e propriedades mecânicas desejáveis, sem apresentar interações específicas (MATZINOS *et al.*, 2002; MANRICH, 2005; COSTA, 2008).

**Tabela 2.1** – Propriedades do polímero poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT).

Propriedade	PBAT
Temperatura de Fusão (°C)	100 – 120
Temperatura de Transição vítrea (°C)	-30
Temperatura inicial de decomposição (°C)	280
Resistência máxima à tração (N/mm <sup>2</sup> )	35 – 44
Alongamento (%)	560 – 710
Taxa de permeabilidade a vapor de água g.m <sup>-2</sup> .d <sup>-1</sup>	170
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	1,2 – 1,5
Solubilidade em água	Insolúvel

Fonte: Adaptado de Basf (2008).

Na maioria dos casos quando se faz uma mistura de polímeros o produto formado apresenta duas fases, a contínua, formada pelo componente presente em maior quantidade e a dispersa, formada pelo componente presente em menor quantidade (MATZINOS *et al.*, 2002).

O desenvolvimento de blendas a base de amido é de grande interesse, pois este polímero é biodegradável, de fonte renovável e de baixo custo, mas os filmes produzidos apenas com amido são higroscópicos e não apresentam boas propriedades mecânicas. No intuito de minimizar estas desvantagens este polímero deve ser misturado a polímeros sintéticos para que sua utilização em embalagens possa ser viabilizada (VILLAR *et al.*, 1995; MATZINOS *et al.*, 2002; ROSA *et al.*, 2004; PARRA *et al.*, 2004; LU *et al.*, 2005; MARSH; BUGUSU, 2008; KIJCHAVENGKUL *et al.*, 2008; REIS *et al.*, 2008).

Imam *et al.* (2005) testaram diferentes misturas para produção de filmes contendo poli(vinil álcool) (PVA) e diferentes proporções de resíduo proveniente da extração de suco de laranja (59% de fibras e 10% de umidade), amido (30% de amilose e 70% de amilopectina), glicerol, uréia, hexametoximetilmelamina (HMMM) e ácido cítrico, respectivamente, interligante e catalisador. Estes autores observaram que a presença de HMMM nos filmes tornou-os mais resistentes à água, mas diminuiu sua biodegradabilidade e que o filme denominado PORSt (PVA, resíduo fibroso, glicerol, uréia e amido), apesar de apresentar menor estabilidade térmica, não perdeu as características de material termoplástico, mostrando ser uma excelente opção para aplicação em diferentes tipos de embalagens.

Wang *et al.* (2004), ao avaliar a biodegradabilidade *in vitro* de filmes de poli(3-hidroxi butirato) (PHB); poli(3-hidroxi butirato-co-3-hidroxi hexanoato) (P(HB-co-HHx)) com 5, 12 e 20% de hidroxi hexanoato; e Ecoflex<sup>®</sup>, observaram que após 18 dias 40% do P(HB-co-12%HHx) e 20% do PHB tinha sido degradado, enquanto o Ecoflex<sup>®</sup> havia perdido apenas 5% da massa.

Estes mesmos autores analisaram as amostras dos filmes por microscopia eletrônica e encontraram indícios de que a cristalinidade e a morfologia da superfície podem desempenhar um papel importante na biodegradabilidade dos filmes, visto que o filme de P(HB-co-12%HHx) apresentou a superfície mais rugosa e

foi o mais biodegradável, enquanto que o de Ecoflex<sup>®</sup> apresentou a superfície mais lisa e apresentou menor biodegradabilidade durante a pesquisa.

A incorporação crescente de amido de milho aos polímeros policaprolactona (PCL), polihidroxibutirato-co-valerato (PHBV) e polihidroxibutirato (PHB), proporcionou aumento na taxa de degradação do PCL e do PHBV (ROSA *et al.*, 2001). Estes autores observaram através das micrografias de superfície que o PCL foi polímero que apresentou maior compatibilidade com amido, o que pôde ser confirmado pelos resultados dos ensaios mecânicos. Quando se misturou PHB com 50% de amido houve grande incompatibilidade entre os dois polímeros.

Em misturas de poli( $\epsilon$ -caprolactona) com diferentes teores de amido préextrusado e glicerol, Matzinos *et al.* (2002) observaram que quando a concentração de amido era de 40% o amido estava bem dispersado dentro da matriz polimérica, acima desta concentração havia uma tendência do amido formar aglomerados, ou seja, ocorria coalescência das moléculas de amido.

Sakanaka (2007), avaliando filmes de blendas de amido termoplástico (ATp) e PBSA, verificou que não houve alterações importantes nas ligações químicas e nas transições térmicas dos filmes, indicando que não houve formação de complexos ATp-PBSA. Entretanto, a partir de blendas com até 70% de ATp foi possível obter filmes tubulares por extrusão, o que indica que o material apresenta maquinabilidade, possibilitando aplicação em escala industrial.

Costa (2008), avaliou a produção de blendas de ATp com PBAT de mandioca na proporção de 50 até 90%, e verificou que os filmes apresentaram boa processabilidade por extrusão-sopro em balão, e que as propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água são compatíveis para aplicações onde não haja necessidade de filmes de alta performance. Neste mesmo trabalho pelas análises de espectroscopia no infravermelho não foi possível identificar a formação de novas ligações químicas entre o ATp e o PBAT, dando indício que não houve formação de complexo ATp-PBAT.

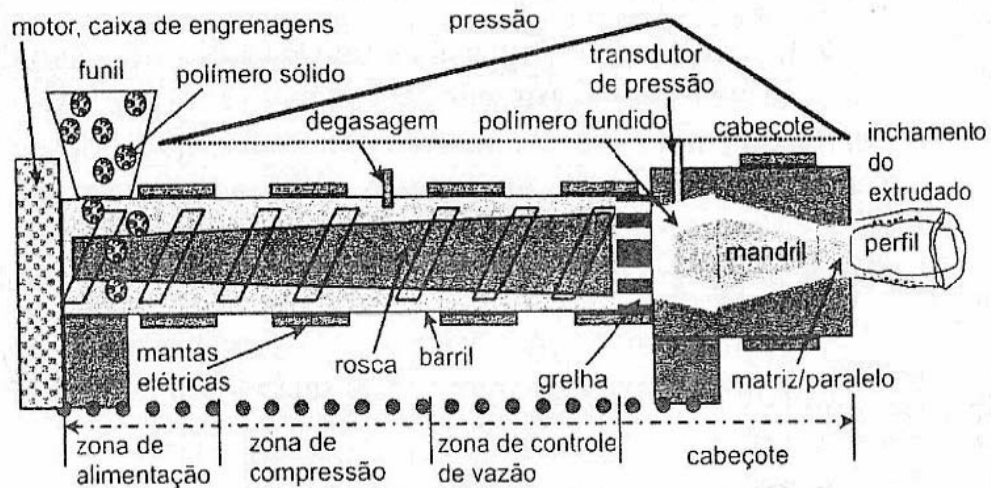
## 2.5 PROCESSAMENTO DE FILMES POR EXTRUSÃO TERMOPLÁSTICA

A extrusão termoplástica é uma operação termomecânica de ampla aplicação, utilizada no processamento alimentos como *snacks* e matinais, análogos de carnes e queijo, amidos modificados, alimentos instantâneos, no processamento de rações animais, na modificação de amidos para diferentes fins e no processamento de materiais poliméricos como plásticos (ALAVI *et al.*, 2002; EINDE *et al.*, 2004; WANG, PADUA, 2003; DING *et al.*, 2005; FISHMAN *et al.*, 2000).

Este processo consiste de um aquecimento contínuo combinado com operações de transporte de matéria-prima, mistura, conversão da energia mecânica em energia térmica; sendo versátil e baixo custo. Além disso, o fato do processo ocorrer sem a utilização de grande quantidade de água, apresenta a vantagem de não gerar efluentes, sendo assim considerado de baixo impacto ambiental.

O equipamento utilizado normalmente é dividido nas seguintes partes: canhão ou barril (zona de alimentação, zona de compressão, zona de controle de vazão), cabeçote, parafuso ou rosca e motor (Figura 2.4).

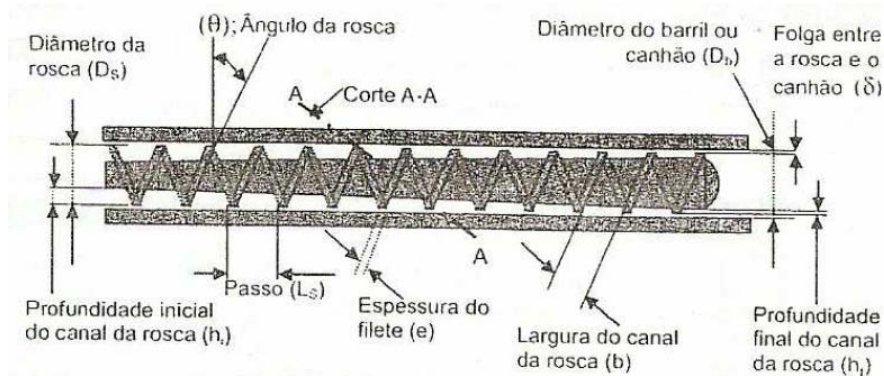
Assim como a composição da matéria-prima, as variáveis do processo como temperatura, configuração e velocidade da rosca, tamanho e forma da matriz, podem ser controladas com objetivo de submeter o material a diferentes condições de pressão e cisalhamento (ROSA *et al.*, 2004; DING *et al.*, 2005).



**Figura 2.4** – Esquema de uma extrusora monorosca.  
**Fonte:** Manrich (2005).

A rosca é a peça mais importante de uma extrusora, pois de acordo com Manrich (2005), os polímeros possuem baixa condutividade térmica e alta viscosidade no estado líquido. Assim, a plastificação deste material ocorre principalmente por trabalho mecânico, desenvolvido pelo movimento da rosca.

A rosca pode ser projetada para um tipo ou um grupo de polímeros, assim na geometria desta peça alguns parâmetros como: diâmetro ( $D_s$ ), comprimento ( $L$ ), profundidade do canal ( $h$ ), ângulo da rosca, passo ( $L_s$ ), espessura do filete ( $e$ ) e largura do canal podem ser alterados de acordo com o material a ser processado (Figura 2.5). Alterações nestes parâmetros podem causar variações no tempo de residência do material no canal, na taxa de cisalhamento e no atrito, consequentemente na estrutura do produto final (DING *et al.*, 2005).



**Figura 2.5** – Esquema de uma rosca.  
**Fonte:** Manrich (2005).

No início da rosca a profundidade do canal é maior que no final, para promover uma movimentação do material com baixa taxa de cisalhamento. Esta diferença é denominada taxa de compressão, assim uma rosca com taxa de compressão, por exemplo, de 1 para 2, significa que no começo a profundidade do canal é 2 vezes maior que no final. Quanto maior for a taxa de compressão mais drástico será o processo.

O barril ou canhão pode apresentar tamanho variado com 3 ou mais zonas de aquecimento, e a parte interna pode apresentar ranhuras que aumentam o coeficiente de atrito entre o polímero e a superfície do equipamento, e favorecem o fluxo do material elevando a pressão na seção seguinte (MANRICH, 2005). Em geral a temperatura é crescente da zona de alimentação, máxima na zona de aquecimento e decrescente em direção a zona de controle de vazão.

Ao chegar ao cabeçote, o material está sob forte pressão causada pela restrição ao fluxo, e a matriz pode apresentar diferentes configurações: planas para fabricação de filmes planos; anelares para tubos ou pellets; para fabricação de perfis plásticos como forros; ou para recobrimentos como na produção de cabos (MANRICH, 2005).

A extrusora monorosca é bastante utilizada, principalmente em pesquisas, pois seu custo é 2 a 3 vezes menor que a de dupla rosca. Esta última apresenta como vantagem melhor homogeneização e melhor controle do processo.

O filme extrusado deve apresentar espessura menor que 0,25 mm (SARANTÓPOULOS, 2002), sendo a uniformidade da espessura fundamental para obtenção das propriedades desejadas. Pode ser fabricado de duas formas, utilizando-se o processo de sopro ou de matriz plana.

O processo de sopro, conhecido como balão, é o mais comum e apresenta como vantagem importante sobre o de matriz plana a facilidade de bi-orientação. Assim, o filme apresenta melhores características físicas e mecânicas na direção transversal ao processamento.

Neste processo o filme é extrusado em forma tubular, o polímero fundido é pressionado contra a matriz anelar presente no cabeçote, e o jato de ar injetado na vertical promove o estiramento das paredes da bolha, promovendo orientação transversal ao processamento. Ao mesmo tempo que um jato de ar externo circunda o balão promovendo o resfriamento, o mesmo é distendido pelos rolos puxadores favorecendo a orientação no sentido longitudinal ao processamento.

Esta orientação biaxial pode fazer com que o material apresente um comportamento anisotrópico, ou seja, as propriedades mecânicas do filme no sentido longitudinal ao processamento, poderão ser diferentes no sentido transversal (SAKANAKA, 2007).

O comportamento de um filme não é apenas o resultado das características do polímero e das condições do processo de extrusão em si, mas também está relacionado com o esforço de cisalhamento, com a orientação que as moléculas sofrem quando passam pela matriz da extrusora de sopro e quando são puxadas pelos rolos. A taxa de resfriamento durante o processo de extrusão afeta significativamente a nucleação e o crescimento de cristais dos polímeros e, segundo Manrich (2005), a cristalinidade dos polímeros pode afetar as propriedades mecânicas, ópticas, de barreira e a solubilidade dos filmes. Por esta razão, pode se considerar que diferenças nas condições de fabricação podem ocasionar variações na morfologia dos filmes e ter impacto importante nas propriedades finais.

Durante a extrusão o amido granular é progressivamente comprimido, ocorrendo destruição de sua estrutura organizada e cristalina, sendo transformado em um material homogêneo essencialmente amorfo. Trata-se de processo no qual o amido é submetido a temperaturas superiores ao seu ponto de gelatinização, mas com umidade insuficiente para gelatinizar o mesmo (MATZINOS *et al.*, 2002; ROSA *et al.*, 2004).

De acordo com Alavi *et al.* (2002), na extrusão convencional o material amiláceo é aquecido sob pressão, em temperaturas variadas, mas sempre menor que 200°C e em umidade inferior a 20% (m/m). Durante este processo ocorre a ruptura dos grânulos, modificações no espectro cristalino, aumento da solubilidade em água fria e a liberação da amilose e amilopectina do grânulo, como consequência dos diferentes graus de gelatinização que pode ocorrer com os grânulos de amido.

A fragmentação do amido durante a extrusão depende das condições de operação da extrusora como velocidade do parafuso, temperatura nas diferentes zonas do equipamento, umidade assim como o tipo de amido usado (VILLART *et al.*, 1995). Em baixas umidades podem coexistir dentro da extrusora pequenas quantidades de amido gelatinizado, grânulos fundidos e fragmentos das ramificações de amilopectina, ocasionando decréscimo no peso molecular.

Tomka (1994), citado por Matzinos *et al.* (2002), afirma que a natureza heterogênea da estrutura granular do amido nativo não permite a

penetração de macromoléculas, o que dificulta a interação com outros polímeros, assim o processamento termoplástico adequado é essencial para facilitar a interação entre os compostos.

## 2.6 ADIÇÃO DE PLASTIFICANTE À BLENDAS

O amido quando utilizado na fabricação de filmes requer a presença de agente plastificante, que atuam como se fossem espaçadores, dificultando a interação entre as cadeias de amilose e amilopectina do amido, diminui a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e torna o material menos quebradiço, mas em contrapartida, se o plastificante utilizado for higroscópico o filme apresentará maior permeabilidade ao vapor de água. Os plastificantes mais utilizados são polióis como sorbitol e glicerol, mas em concentrações altas de glicerol os filmes de amido apresentam menor cristalinidade e decréscimo das propriedades mecânicas (MALI *et al.*, 2005; BANGYEKAN *et al.*, 2006).

A água é um excelente plastificante, no entanto este efeito é exercido pela umidade presente no amido, geralmente em torno de 13%, e não deve ser desprezado durante a fabricação dos filmes. Após a formação dos filmes, o aumento no teor de umidade do ambiente exerce efeito negativo nas propriedades mecânicas tornando-os muito flexíveis e diminuindo sua resistência.

O teor e o tipo de plastificante é um parâmetro bastante discutido, e deve ser definido de modo que os filmes sejam flexíveis e estáveis (MÜLLER *et al.*, 2008; BANGYEKAN *et al.*, 2006; CHANG *et al.*, 2006; MA *et al.*, 2006; MALI *et al.*, 2005; PARTANEN *et al.*, 2004; PARRA *et al.*, 2004).

Ao aplicar solução de quitosana em filmes de amido e glicerol, Bangyekan *et al.* (2006) observaram que os filmes produzidos com baixa concentração de glicerol (2%) e maiores concentrações (4%) de quitosana apresentaram aumento significativo da tensão na ruptura e no módulo de elasticidade, tanto na direção do processamento como na transversal, somente a porcentagem de alongamento decresceu.

Parra *et al.* (2004) avaliaram os efeitos da adição de misturas de glicerol e polietilenoglicol como plastificantes, e glutaraldeído como agente

reticulante (atua favorecendo ligações cruzadas na molécula de amido), em filmes de amido de mandioca. Foram utilizadas concentrações de 1, 2 e 3 g de glicerol, 0,1, 0,2, 0,3, 0,5 e 1 g de glutaraldeído, e 0,1, 0,2, 0,3 g de polietileno glicol, na solução filmogênica (1 g de amido de mandioca em 100 mL de água). Os maiores valores para resistência à tração foram obtidos com os filmes com 1 g de glicerol; nesta concentração o aumento na adição de glutaraldeído ou polietilenoglicol ocasionou aumento nos valores desta variável. A porcentagem de alongamento aumentou drasticamente com a adição de polietilenoglicol. No entanto, concentrações acima de 1 g de glicerol reduziram bastante a resistência à tração e aumentou muito a alongação.

O efeito do tipo e do teor de plastificante em filmes de amido de mandioca (3 g de amido/ 100 g solução filmogênica) foi avaliado por Mali *et al.* (2005). Foram utilizados glicerol, sorbitol e a mistura de 1:1 destes, nas proporções de 0, 20 e 40 g/100 g de amido. Estes autores observaram que entre os filmes com plastificante, os que continham glicerol apresentaram valores menores para resistência máxima à tração e Módulo de Young. Isso ocorreu porque o glicerol apresenta menor peso molecular que o sorbitol, e como foram adicionadas massas iguais destes plastificantes, o número de moles de glicerol presente era maior fazendo com este que exercesse maior efeito plastificante.

Veiga-Santos *et al.* (2005) estudaram a adição de goma xantana acetilada ou desacetilada (0 – 1% m/m) em filmes de amido de mandioca (3 – 5% m/m) adicionado de sacarose (0 – 2% m/m), fosfato de sódio (0 – 0,2% m/m), propilenoglicol (0 – 1% m/m), óleo de soja (0 – 0,06% m/m), considerando a massa total da solução filmogênica, em diferentes pH (4 – 8). A forma desacetilada da goma xantana apresentou maior efeito sobre o alongamento na ruptura, mas o aditivo que mais influenciou as características estudadas foi a sacarose. De acordo com os autores a ação da sacarose em filmes à base de amido deve ser mais investigada, pois a adição deste açúcar, embora tenha diminuído em até 94% a resistência máxima à tração e ocasionado o aumento na atividade de água e na hidrofiliabilidade, aumentou em até 2900% o alongamento na ruptura dos materiais.

Bangyekan *et al.* (2006) mostraram que o aumento no teor de glicerol em filmes de mandioca (dispersão de 6% de amido, m/v) reduziu a resistência máxima à tração. Os filmes contendo 2, 3, 4, 5 e 6% (m/v) apresentaram tensão na ruptura de 4,3, 2,2, 1,0, 0,54 e 0,36 MPa, respectivamente. Estes autores

observaram também um efeito negativo na alongação com aumento no teor de glicerol, mas não significa que os filmes ficaram mais quebradiços, ao contrário eles ficaram muito flexíveis e frágeis.

Segundo Chang *et al.* (2006) é importante avaliar também o efeito antiplastificante do glicerol, pois em seus estudos somente quando se adicionava pequenas quantidades de glicerol (2,5%) em filmes armazenados sob baixa umidade relativa ( $UR \leq 22\%$ ), este composto atuava como anti-plastificante.

Os efeitos da umidade e do glicerol em filmes de mandioca foram estudados por Chang *et al.* (2006), estes autores afirmaram que tanto a presença de umidade como de glicerol diminuíram a temperatura de transição vítrea, efeito esse bastante evidenciado por outros autores, entre eles Parra *et al.* (2004), Mali *et al.* (2005) e Bangyekan *et al.* (2006).

Os efeitos da estocagem controlada (64% de umidade relativa a 20°C) sobre as propriedades mecânicas dos filmes de milho, mandioca e cará, foram avaliados por Mali *et al.* (2006). Entre os filmes estudados, o de mandioca foi o mais frágil e flexível, em todas concentrações de glicerol, e com aumento na concentração deste plastificante foi o filme que apresentou maior decréscimo na resistência máxima à tração e no módulo de Young, e o maior aumento na porcentagem de alongamento na ruptura. Segundo os autores, isto ocorreu por que este tipo de amido era o que apresentava menor teor de amilose.

De acordo com Rindlav-Westing *et al.* (1998) a molécula de amilopectina é mais sensível à plastificação pelo glicerol do que a amilose, estes autores, em filmes obtidos por casting, não conseguiram avaliar as propriedades mecânicas de filmes de amilopectina contendo 10% de glicerol, o mesmo não ocorreu com os filmes ricos em amilose.

## 2.7 CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS

O desempenho de uma embalagem está diretamente relacionado às suas propriedades de barreira, mecânicas, térmicas e ópticas. Estas propriedades são definidas pelo tipo de polímero e de processamento utilizados na confecção desta embalagem. Atualmente, além destas características, a avaliação da

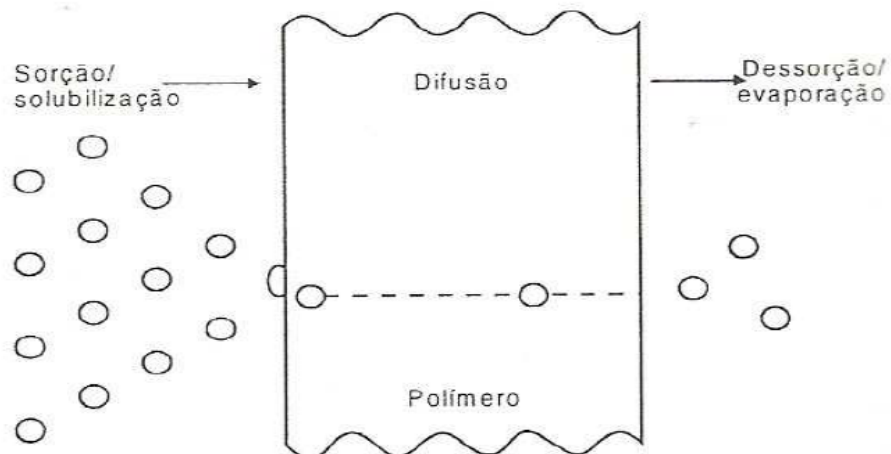
biodegradabilidade das de embalagens também tem recebido atenção especial, já que a preocupação com a conservação do meio ambiente é cada vez maior.

### 2.7.1 Propriedades de Barreira e de Transferência de Massa

A embalagem tem como função principal proteger o material nela contido, ou seja, garantir a estabilidade do produto sob diferentes aspectos (SARANTÓPOULOS *et al.*, 2002). Quando o amido é um dos polímeros que constitui a embalagem, devido ao seu forte caráter hidrofílico, a avaliação da permeabilidade ao vapor de água é uma análise essencial já que para muitos produtos o aumento no teor de umidade pode limitar o seu tempo de vida útil.

O transporte de gases e vapores através da embalagem envolve as etapas: sorção na superfície da embalagem, solubilização do permeante, difusão ou movimentação das moléculas através do material ocasionado pela ação de um gradiente, dessorção e evaporação na outra face da embalagem (SARANTÓPOULOS *et al.*, 2002; LAROTONDA *et al.*, 2005) (Figura 2.6).

A determinação da permeabilidade ao vapor de água é uma análise gravimétrica importante e refere-se ao produto da taxa de permeabilidade pela espessura do filme, dividido pelo gradiente de pressão de vapor entre as superfícies do material. Mas este dado não fornece informações sobre os mecanismos de transporte de vapor através do filme. Além disso, filmes constituídos por amido, que tem caráter hidrofílico, a permeabilidade pode-se alterar em função dos valores das umidades absolutas, para um mesmo gradiente de umidade relativa. Em filmes de polímeros convencionais, como são hidrofóbicos, isso não acontece.



**Figura 2.6** – Esquema da permeação de gases e vapores através de materiais poliméricos.

**Fonte:** Sarantópoulos *et al.* (2002).

Neste âmbito, vários autores (MOORE *et al.*, 2006; SAKANAKA, 2007; MÜLLER, 2007; COSTA, 2008) que trabalharam com filmes à base de polímeros naturais biodegradáveis, observaram que a permeabilidade ao vapor de água era influenciada pela mudança nos valores das umidades absolutas, para um mesmo gradiente de umidade relativa. De acordo com Krochta *et al.* (1994), citados por Müller (2007), a permeabilidade ao vapor de água envolve os processos de solubilização e difusão do soluto através do filme. Desta forma a determinação dos coeficientes de solubilidade ( $\beta$ ) e de difusão efetivo ( $D^w$ ) pode ser útil para determinar os mecanismos que comandam o transporte de vapor de água de água destes materiais.

De acordo com Larotonda *et al.* (2005) o coeficiente de solubilidade ( $\beta$ ) dos materiais é igual a primeira derivada do modelo de Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB) (Equação 2.1), que correlaciona a umidade de equilíbrio em função da atividade de água, dividida pela pressão de vapor da água na temperatura que a isoterma foi determinada. Entre os modelos disponíveis para descrever isotermas de sorção de alimentos, o modelo de GAB é considerado o mais versátil (TIMMERMANN, 2003; AL-MUHTASEB *et al.*, 2004) e tem sido muito utilizado por vários pesquisadores (MALI *et al.* 2005; VILLALOBOS *et al.*, 2006; PÉREZ-ALONSO *et al.*, 2006; MÜLLER *et al.*, 2008), pois apresenta um bom ajuste dos dados da isoterma experimental de filmes de polímeros naturais.

$$X_w = \frac{C.k.m_0.a_w}{[(1-k.a_w).(1-k.a_w + C.k.a_w)]} \quad (\text{Eq. 2.1})$$

Onde:  $X_w$  é a umidade de equilíbrio (g água/ g de massa seca),  $a_w$  a atividade de água (URE/100), os parâmetros de ajuste do modelo  $m_0$ ,  $C$  e  $K$  são, respectivamente, o teor de água na monocamada, o calor de sorção na primeira camada e o calor de sorção das multicamadas.

Assim, o coeficiente de solubilidade pode ser calculado pela equação 2.2.

$$\beta = \frac{C k m_0}{P_s} \left[ \frac{1}{(1-ka_w)(1-ka_w + Cka_w)} - \frac{a_w}{[(1-ka_w)(1-ka_w + Cka_w)]^2} [-k(1-ka_w + Cka_w) + (1-ka_w)(-k + Ck)] \right] \quad (\text{Eq. 2.2})$$

A partir da determinação dos valores de  $b$ , da permeabilidade ao vapor de água (**PVA**) e da densidade do filme ( $\rho$ ) é possível calcular o coeficiente de difusão efetivo, utilizando a equação 2.3.

$$D^w = PVA / \rho . \beta \quad (\text{Eq. 2.3})$$

Ao pesquisar a influência do tipo (glicerol e sorbitol) e da concentração (0,25, 0,30 e 0,35 g/g de amido seco) de plastificante sobre os processos de transferência de massa em filmes de amido de mandioca, Müller (2007) observou que para todas as formulações, na medida que o gradiente de umidade relativa de equilíbrio se deslocava para valores mais próximos da saturação e o teor de plastificante aumentava, houve aumento na permeabilidade ao vapor de água acompanhado pelo aumento do coeficiente de solubilidade. O autor demonstrou também que o aumento na concentração de plastificante não aumentou os espaços livres intermoleculares já que o coeficiente de difusão não foi alterado pelo aumento na concentração dos plastificantes.

Costa (2008) trabalhou com filmes de alto teor de amido termoplástico (ATp) de mandioca e PBAT e observou que a PVA e o coeficiente de solubilidade dos filmes contendo ATp aumentava com o aumento da URE dos gradientes de umidade utilizados. Mas o aumento na concentração de ATp, para as condições 0-33% e 33-64%, não afetou muito os valores de PVA, exceto para os filmes de ATp puro.

### 2.7.2 Propriedades Térmicas

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) e a análise termogravimétrica (TGA) permitem obter informações relevantes sobre as propriedades térmicas dos polímeros como, por exemplo, as temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ), cristalização, fusão e de decomposição térmica (CANAVEROLO, 2003).

A TGA é uma técnica na qual a variação de massa de uma substância é medida até a decomposição, em função da temperatura ou do tempo. As medidas são realizadas numa determinada atmosfera, geralmente gás nitrogênio (para condição de atmosfera inerte), ou em ar ou gás oxigênio (para uma atmosfera oxidante), onde a massa da amostra é monitorada por uma balança eletrônica com alta sensibilidade. A excitação térmica promove a movimentação vibracional até a ruptura, e assim é formada uma diversidade de fragmentos de radicais ou pequenas moléculas que podem reagir ou quebrar novamente (CANAVEROLO, 2003).

A caracterização de filmes biodegradáveis por esta técnica é importante pois permite a determinação da temperatura inicial de decomposição térmica, indicando assim o limite máximo da temperatura de processo.

De acordo com Marques *et al.* (2006), a degradação térmica de muitos polissacarídeos tem sido analisada, considerando principalmente os mecanismos de hidrólise na cadeia do polímero, formação de compostos voláteis e a energia de ativação. Esta avaliação é importante, principalmente para filmes biodegradáveis produzidos por extrusão, processo onde emprega-se altas temperaturas.

As temperaturas de degradação térmica, relatadas em literatura, para filmes biodegradáveis são superiores a 300°C. Para compósitos de PBAT e fibras naturais, adicionados de PBAT modificado por ácido maléico como compatibilizante, Alves (2007) encontrou valor médio de 378°C; Muller (2007) observou que todas as amostras analisadas apresentaram temperaturas máximas de degradação próximas a 350°C para filmes de amido de mandioca, glicerol e fibra de celulose; compósitos de amido de trigo e fibras apresentaram temperaturas máximas de degradação térmica próximas a 345°C, segundo os autores a presença

das fibras aumentou a estabilidade térmica destes materiais (AVÉROUS; BOQUILLO, 2004).

Na análise de DSC mede-se a diferença de temperatura entre a amostra e o material inerte de referência, quando submetidos a uma programação controlada de temperatura. Esta diferença é proporcional à variação de entalpia, à capacidade calorífica e à resistência térmica total ao fluxo calórico. Nesta análise determina-se a mudança na entalpia, induzida pelo rearranjo estrutural do polímero vítreo. Na curva gerada é possível identificar a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do material, na qual se inicia a passagem do estado vítreo (ordenado) para o estado elastomérico (mais flexível, menos ordenado), neste ponto a entalpia não sofre variação, mas o calor específico sofre uma mudança repentina (COLLARES *et al.*, 2002; CANAVEROLO, 2003; CHUNG; LIM, 2003).

De acordo com Yu e Christie (2001), os primeiros pesquisadores a utilizar o DSC para medir a temperatura de gelatinização do amido foram Stevens e Elton em 1971. Desde então outros pesquisadores têm utilizado as curvas do DSC para avaliar as mudanças ocorridas na  $T_g$  de filmes de amido, sob diferentes condições de umidade, concentração e tipo de plastificante (CHANG *et al.*, 2006; MA *et al.*, 2006; MALI *et al.*, 2005) e para determinar alterações nas propriedades térmicas de filmes de polímeros sintéticos biodegradáveis acrescidos de amido termoplástico (SAKANAKA, 2007; ALVES, 2007).

A temperatura de transição vítrea é um parâmetro físico importante usado no planejamento de processos e produtos poliméricos. Ela permite prever o comportamento de um determinado polímero em função da temperatura, assim como influencia as propriedades físicas e viscoelásticas de um polímero, principalmente quando este é hidrofílico, como é o caso de filmes contendo amido termoplástico. Este parâmetro é definido como a faixa de temperatura na qual ocorre a transição de um sólido vítreo para um estado gomoso, ou vice-versa, é específica para cada material e pode ser afetada pelo teor e o tipo de plastificante, massa molecular e composição (COLLARES *et al.*, 2002; PERDOMO *et al.*, 2009).

Ainda na curva de DSC é possível identificar as temperaturas de cristalização ( $T_c$ ) e a de fusão ( $T_f$  ou  $T_m$ ), respectivamente, nas zonas de resfriamento e de aquecimento da amostra.

O comportamento térmico do amido é mais complexo que de outros polímeros convencionais por causa das mudanças físico-químicas que ocorrem

durante o aquecimento, que podem envolver a gelatinização, fusão dos grânulos, transição vítrea, cristalização, expansão do volume, degradação molecular e mobilidade molecular (YU; CHRISTIE, 2001).

### 2.7.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura permite caracterizar a superfície do filme, e assim obter informações sobre presença de poros e rugosidade. Além disso, a avaliação da área de fratura vítrea, realizada na presença de líquido criogênico para evitar a deformação plástica, permite avaliar a morfologia interna da amostra (CANAVEROLO, 2003).

Esta análise permite a observação de separação de fases, quando presente, auxiliando na identificação de blendas imiscíveis. Alguns autores, a partir da análise de micrografias, têm relatado a presença de possíveis grânulos de amido que não foram desestruturados durante a extrusão, e que poderiam prejudicar as propriedades mecânicas do filme (SAKANAKA, 2007; ALVES, 2007; COSTA, 2008).

### 2.7.4 Propriedades Mecânicas e Cristalinidade de Polímeros

A análise das propriedades mecânicas de blendas poliméricas é fundamental para prever o comportamento do material quanto à flexibilidade, a resistência à ruptura, à abrasão e demais reações que poderão ocorrer na embalagem que afetarão a sua eficiência (MATZINOS *et al.*, 2002).

Na obtenção destes filmes por extrusão/sopro o material é inflado com um jato de ar interno ao mesmo tempo em que é tracionado pelos rolos bobinadores e a parede externa do material é resfriada. A temperatura de resfriamento do balão e a tração exercida pelos rolos podem modificar a cristalização, e conseqüentemente as propriedades mecânicas no sentido longitudinal ao processamento do balão podem diferir das do sentido de transversal

(expansão), comportamento definido como anisotrópico (SAKANAKA, 2007; THUWALL *et al.*, 2008).

As longas cadeias dos polímeros têm capacidade de se ordenar em relação a si mesma e as moléculas vizinhas. Assim os cristais presentes na massa polimérica sólida ou em solidificação, podem ser formados por moléculas que se dobram sobre elas mesmas e se empilham umas sobre as outras. As regiões cristalinas formadas são ligadas entre si formando uma trama molecular que se manifesta em nível macroscópico como resistência mecânica dos filmes (MANRICH, 2005).

Assim fatores que influenciam a organização destas moléculas como o tipo de polímero (tamanho e tipo das cadeias, a presença e a frequência de ramificações e hidrofiliçidade), compatibilidade entre os polímeros concentração de plastificantes e processo de obtenção afetam diretamente as propriedades mecânicas dos filmes.

Os filmes de amido termoplástico (ATp) puro são quebradiços e apresentam baixa elasticidade (MALI, 2002; MÜLLER, 2007; COSTA, 2008; FLORES *et al.*, 2007). A adição de plastificantes aumenta a elasticidade destes filmes, devido ao enfraquecimento das interações intermoleculares entre as cadeias do polímero, esta alteração até certo ponto é vantajosa por conferir maior flexibilidade, mas adição crescente deste aditivo causa diminuição na resistência e aumento na hidrofiliçidade do filme, limitando sua aplicação (CHANG *et al.*, 2006; MA *et al.*, 2006; MALI *et al.*, 2005; VEIGA-SANTOS *et al.*, 2005; MA; YU, 2004; MULLÄRINEM *et al.*, 2002; ALVES *et al.*, 2006).

Desde modo as propriedades mecânicas de filmes que contenham ATp, são afetadas pela proporção de amilose e amilopectina, o maior teor de amilose aumenta a resistência à ruptura, no entanto a maior concentração de amilopectina torna os filmes mais frágeis, provavelmente devido a maior tendência a cristalização apresentada pelas cadeias lineares da amilose (HAN *et al.*, 2006; MALI *et al.*, 2005; LIU, HAN, 2005). Em blendas poliméricas de amido com outros polímeros, a formação de filmes com propriedades mecânicas adequadas não está vinculada a formação de ligações químicas entre eles, o que normalmente ocorre em sistemas miscíveis. Estas blendas geralmente são imiscíveis, mas devem ser compatíveis, ou seja, não devem apresentar separação de fases do ponto de vista

macroscópico, mas boa processibilidade e propriedades mecânicas desejáveis (BARRA *et al.*, 2003).

A incorporação de amido termoplástico a outros polímeros biodegradáveis ou não ocasiona mudanças nas propriedades de tensão de ruptura, alongação e no módulo de Young. A intensidade destas mudanças está relacionada com a quantidade de amido e a natureza do outro polímero, as características finais ajudarão a definir a melhor aplicação para o filme. Vários autores relatam estas alterações apresentadas na Tabela 2.2.

De acordo com Manrich (2005), as propriedades mecânicas, solubilidade, permeabilidade a gases e vapores e propriedades ópticas de um polímero semicristalino são influenciadas pelo tamanho dos cristais e pelo grau de cristalinidade. Estas características podem ser determinadas pela análise de difração de raios-X, que utiliza o espalhamento coerente da radiação X, pelas estruturas organizadas (cristalinas) e permite o estudo morfológico da amostra (CANAVEROLO, 2003).

Em polímeros, a natureza macromolecular do material pode restringir os processos de cristalização, pois as cadeias poliméricas apresentam normalmente uma mobilidade restrita dificultando assim um empacotamento perfeito das cadeias, por isso os materiais poliméricos são normalmente considerados semicristalinos. O processo de cristalização vai depender da distribuição regular dos grupos químicos nas cadeias poliméricas e da presença de forças intermoleculares em magnitude suficiente para forçar o empacotamento destas cadeias.

Na literatura são relatados trabalhos com filmes de ATP puro, onde o aumento no índice de cristalinidade foi relacionado a uma melhora nas propriedades mecânicas e de barreira dos filmes (MALI, 2002; CORRADINI *et al.*, 2005; FAMÁ *et al.*, 2006).

A água é um excelente plastificante para polímeros hidrofílicos, e o armazenamento em umidade relativa elevada pode levar a uma redução da  $T_g$  destes materiais. Em temperaturas superiores a  $T_g$  haverá maior mobilidade molecular, induzindo, por exemplo, a cristalização da amilose e amilopectina em cristais do tipo B ou V em filmes que contenham ATP, influenciando as propriedades de materiais termoplásticos à base de amido (SAKANAKA, 2007).

**Tabela 2.2** – Propriedades mecânicas de filmes biodegradáveis produzidos por extrusão.

Filme	UR de condicionamento (%)	Tensão (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Elongação (%)	Referência
Amido de mandioca/glicerol (100g/20g)	64	5,4 L 5,0 T	47 L 45 T	44,8 L 48,5 T	Costa, 2008.
ATp / PBAT (50:50) ATp (100g amido de mandioca / 20g glicerol)	64	4,8 L 3,8 T	10 L 18 T	240 L 28 T	Costa, 2008.
ATp / PBAT (30:70) ATp (100g amido de milho / 20g glicerol)	50	10,5	0,48	660,4	Alves, 2007.
ATp / PCL (75:25) ATp (100g amido de milho/24g glicerol)	50	5,3	80	42,2	Avérous <i>et al.</i> , 2000.
ATp / PLA (25:75) ATp (100g amido de milho / 24g glicerol)	-	24,3	2,1	1,9	Iovino <i>et al.</i> , 2008.
ATp / PBSA (30:70) ATp (75g amido de mandioca / 25g glicerol)	64	5 L 3 T	110 L 110 T	50 L 12,5 T	Sakanaka, 2007.
PBAT	-	35 – 44	-	560 – 710	Basf, 2003.
PBSA	64	33,8 L 15 T	200 L 10 T	290 L 290 T	Sakanaka, 2007.
PCL	50	190	>550	14,2	Avérous <i>et al.</i> , 2000.

Sentido de corte das amostras: L = longitudinal ao processamento; T = transversal ao processamento.

### 2.7.5 Plástico na Agricultura

Os plásticos são utilizados na agricultura (plasticultura) há muitos anos, começou em países industrializados, e hoje a sua utilização é observada na maioria dos países. Os plásticos são utilizados mais na forma de filme, e os polímeros mais empregados não são biodegradáveis, como o polietileno de baixa densidade, em alguns casos o polietileno de alta densidade, cloreto de polivinila ou copolímeros de etileno com acetato de vinila. Estes materiais podem ser utilizados para proteger as plantações de condições climáticas severas, em coberturas de solo evitando a propagação de ervas daninhas, ou para evitar o contato de frutos com o solo como no caso de morangos, na confecção de *tubbets* e sacos para germinação e transportes de mudas (BRIASSOULIS, 2006).

O impacto ambiental gerado pelo descarte desordenado destes plásticos na natureza, é cada vez mais preocupante devido a contaminação permanente do solo e de lençóis freáticos. A reciclagem é praticamente inviável devido à contaminação deste material com solo. Assim a utilização de polímeros ou blendas biodegradáveis na plasticultura parece a melhor opção (BRIASSOULIS, 2006).

### 2.7.6 Biodegradação

A produção de plásticos empregando polímeros biodegradáveis é uma tendência, mas os produtos de degradação destes polímeros, quando descartados na natureza, devem ser naturalmente metabolizados sem gerar compostos tóxicos, e suscetível ao ataque biológico natural presente principalmente em ecossistemas como o solo natural, lodo ativado e aterros sanitários (KIM; KIM, 2008).

É importante ressaltar que há diferença entre plásticos degradáveis e biodegradáveis. O plástico degradável é aquele que apresenta perda de algumas propriedades se submetido a circunstâncias ambientais específicas, ocasionadas por mudanças significativas em sua estrutura química. O plástico só é considerado

biodegradável se a degradação resultar da ação enzimática de microrganismos naturais tais como fungos, bactérias e algas, sendo o material capaz de se decompor em dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), metano, água, compostos inorgânicos ou biomassa (RUTIAGA *et al.*, 2005; IMAM *et al.*, 2005; MOHANTY *et al.*, 2002; WANG *et al.*, 2004; KIJCHAVENGKUL *et al.*, 2008a; KHARE; DESHMUKH, 2006).

De acordo com Witt *et al.* (2001), a biodegradabilidade depende exclusivamente da estrutura do polímero sendo independente da origem da matéria-prima, ou seja, se é de origem petroquímica ou de fontes renováveis. Os poliésteres alifáticos, por exemplo o PHB, são suscetíveis ao ataque microbiano, mas a presença de componentes aromáticos diminui a degradação de poliésteres alifáticos -aromáticos por microrganismos, como no caso do PBAT. O amido, por ser um polímero natural com alta velocidade de biodegradação, pode facilitar a biodegradação de blendas poliméricas de PBAT e amido.

As mudanças ocasionadas pela degradação e a biodegradação, podem ser acompanhadas pela perda de massa das amostras, mudanças nas propriedades mecânicas, análises de espectroscopia de infra-vermelho, aumento do número de microrganismos no meio e acompanhamento da produção de CO<sub>2</sub> (KIJCHAVENGKUL *et al.*, 2008a).

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAL

O amido termoplástico (ATp) foi preparado a partir da mistura de amido de mandioca nativo (Indemil, Brasil) e glicerol (Synth P.A.) Utilizou-se um copoliéster biodegradável, poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT), produzido pela BASF (Alemanha) e comercializado com nome de Ecoflex<sup>®</sup> S BX 7025.

#### 3.2 MÉTODOS

O processamento dos filmes foi realizado no Laboratório de Tecnologia do departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos da UEL. O processo de extrusão foi realizado em uma extrusora piloto (Figura 3.1), monorosca, marca BGM modelo EL-25, acionado por motor de 10 CV com inversor de frequência e dotado de controladores e indicadores de temperatura digital microprocessado, controle proporcional integral derivativo (PID) das zonas de aquecimento e refrigeração, caixa de alimentação com refrigeração a água. A extrusora possuía 3 zonas de aquecimento no canhão, 1 zona de aquecimento no cabeçote para fio e duas zonas de aquecimento no cabeçote para produção de filmes por sopro. O dispositivo para injeção de ar interno permitia a formação do balão de diâmetro variável e o de ar externo o resfriamento da superfície externa do balão. O balão formado era tracionado na vertical por 2 rolos de poliuretano de acionamento pneumático e bobinado automaticamente, com velocidade ajustável. No processamento dos pellets (Figura 3.2), inicialmente era formado um fio, que em seguida era cortado em um granulador com regulador de velocidade acoplado a extrusora.

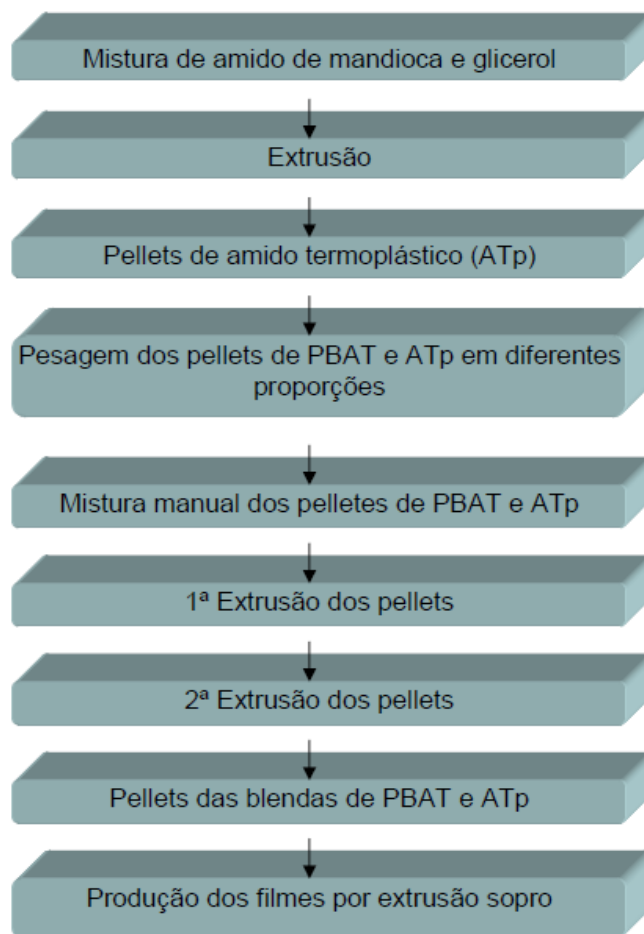


**Figura 3.1** – Extrusora utilizada na produção dos pellets e filmes de PBAT e amido termoplástico (ATp).

### 3.2.1 Processamento dos Pellets

A primeira etapa foi a produção do ATP, onde para cada parte de glicerol eram misturadas três partes de amido de mandioca, com o auxílio de uma batedeira doméstica Arno Ciranda Classic, em velocidade mínima (aproximadamente 780 rpm) por tempo suficiente para que todo o glicerol se dispersasse no amido. A extrusora era alimentada manualmente com esta mistura e o fio produzido cortado na forma de pellets.

Os pellets de PBAT e ATP foram pesados nas proporções de 100:0, 80:20, 70:30, 60:40, respectivamente, homogeneizados manualmente, e extrusados por duas vezes para melhor homogeneização das blendas. A temperatura utilizada foi de 120°C nas 3 zonas de aquecimento do canhão e 115°C no cabeçote para fio, com velocidade da rosca de 35 rpm.



**Figura 3.2** – Fluxograma da produção dos filmes de PBAT e amido termoplástico (ATp).

### 3.2.2 Processamento dos Filmes

A extrusora foi alimentada manualmente com os pellets (blendas) e o filme formado pela técnica de sopra (balão), pela injeção de ar comprimido na parte interna e externa ao balão; as velocidades dos rolos de poliuretano e da bobina foram mantidas constantes (Figura 3.2).

### 3.2.3 Caracterização dos Filmes

#### 3.2.3.1 Espessura

A espessura dos filmes foi avaliada manualmente com a utilização de um micrômetro (Mitutoyo, resolução 0,01 mm -São Paulo -SP). Foram avaliados 10 pontos aleatórios da área de cada amostra de filme, e o resultado final foi a média aritmética destas 10 medidas.

#### 3.2.3.2 Microestrutura

Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 200 (Japão) do Laboratório de Microscopia da UEL, com objetivo de avaliar e comparar a microestrutura dos filmes contendo diferentes concentrações de ATP. Foi utilizada a metodologia descrita por Rosa et al. (2004); as amostras foram imersas em nitrogênio líquido, fraturada com auxílio de pinças, condicionadas em dessecador com cloreto de cálcio, para remoção da umidade, por 3 semanas. Posteriormente foram revestidas, respectivamente, com capas de carbono e ouro por um metalizador Sputter Coater BAL-TEC SCD 050. Após este preparo foram visualizadas em microscópio eletrônico de varredura para análise da superfície e da área de fratura.

#### 3.2.3.3 Isotermas

As isothermas de sorção dos filmes a base de amido e polímero biodegradável foram determinadas em triplicata. As amostras medindo 20x20 mm foram condicionadas em dessecador contendo carbonato de cálcio anidro. Após 3 semanas as amostras foram colocadas em recipientes contendo diferentes soluções

saturadas de sais, com faixa de umidade relativa de equilíbrio de 11 a 97%, sob temperatura de 25°C condicionados em estufa para B.O.D. até atingirem a umidade de equilíbrio (Tabela 1). A umidade final das amostras foi determinada pelo método gravimétrico de secagem em estufa a 105°C por 24 horas.

Para modelagem das isotermas foi utilizado o modelo de Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB) (equação 3.1).

$$X_w = \frac{m_0 \cdot C \cdot K \cdot a_w}{[(1 - K \cdot a_w) \cdot (1 - K \cdot a_w + C \cdot K \cdot a_w)]} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

Onde:  $X_w$  (g de água/g de matéria seca) é a umidade relativa de equilíbrio;  $m_0$  é o teor de água na monocamada (g de água/g de sólidos);  $a_w$  a atividade de água; C e K constantes do modelo, respectivamente, a constante de Guggenheim que representa o calor de sorção na primeira camada e o calor de sorção das multicamadas.

**Tabela 3.1 – Atividade de água das soluções saturadas de sais.**

SAL	UMIDADE RELATIVA DE EQUILÍBRIO (25°C)
Cloreto de Lítio	0,113
Cloreto de Magnésio	0,330
Carbonato de Potássio	0,432
Nitrato de Magnésio	0,529
Cloreto de Cobalto	0,645
Cloreto de Sódio	0,753
Cloreto de Potássio	0,843
Cloreto de Bário	0,902
Sulfato de Potássio	0,970

#### 3.2.3.4 Propriedades de barreira ao vapor de água

Esta análise foi conduzida de acordo com método da American Society for Testing and Material (ASTM E96 – 95,1995), com algumas modificações. As amostras foram fixadas em cápsulas de determinação de permeabilidade, contendo em seu interior ou cloreto de cálcio anidro (0% UR), ou solução saturada

cloreto de magnésio (33% UR), ou solução saturada de cloreto de cobalto (64,5% UR). Estas cápsulas foram condicionadas em dessecadores com diferentes umidades relativas (33%, 64% e 97%) e os ensaios conduzidos em duplicata. Foram realizadas pesagens periódicas, até que a taxa de ganho de massa fosse constante. A taxa de permeabilidade ao vapor de água foi determinada de acordo com a equação 3.2.

$$TPVA = \left( \frac{m}{t} \right) \cdot \left( \frac{1}{A} \right) \quad (\text{Eq. 3.2})$$

Onde:  $m/t$  é o coeficiente angular da reta de ganho de massa (g) versus tempo (h), e  $A$  ( $m^2$ ) área de permeação do filme.

Assim o valor da permeabilidade ao vapor de água pode ser calculado de acordo com equação 3.3:

$$PVA = \left[ \frac{TPVA \cdot e}{p_s \cdot (UR_{ext} - UR_{int})} \right] \times 100 \quad (\text{Eq. 3.3})$$

Onde: PVA é a permeabilidade ao vapor de água ( $g \cdot m/m^2 \cdot Pa \cdot h$ ), TPVA (taxa de permeação ao vapor de água) ( $g/m^2 \cdot h$ ),  $e$  a espessura média do filme (média de 6 medidas) (m),  $p_s$  é a pressão de saturação de vapor à temperatura do ensaio (Pa),  $UR_{ext}$  a umidade relativa no exterior da cápsula (%) e  $UR_{int}$  a umidade relativa no interior da cápsula (%).

### 3.2.3.5 Transferência de massa

A transferência de massa foi estimada através do cálculo dos coeficientes de solubilidade ( $\beta$ ) e de difusão ( $D^w$ ). O coeficiente de solubilidade ( $\beta$ ) dos filmes ( $g \text{ água}/g \text{ sólido seco} \cdot Pa$ ) foi calculado de acordo com a metodologia proposta por Larotonda *et al* (2005), como sendo igual a primeira derivada do modelo que correlaciona a umidade de equilíbrio em função da atividade de água (Equação 3.1) e dividida pela pressão de vapor da água ( $p_s$ ) na temperatura que a isoterma foi determinada (Equação 3.4).

$$\beta = \frac{Ck m_p}{P_s} \left[ \frac{1}{(1-ka_w)(1-ka_w + Cka_w)} - \frac{a_w}{[(1-ka_w)(1-ka_w + Cka_w)]^2} [-k(1-ka_w + Cka_w) + (1-ka_w)(-k + Ck)] \right] \quad (\text{Eq. 3.4})$$

Onde:  $a_w$  (atividade de água) foi equivalente à  $a_w$  na URE media do gradiente utilizado na obtenção da PVA.

A densidade dos filmes foi determinada utilizando amostras de aproximadamente 20x20 mm, desidratadas em dessecador contendo  $\text{CaCl}_2$  anidro por 3 semanas. As amostras desidratadas foram pesadas e tiveram espessura e área medidas para determinação do volume.

A partir da determinação dos valores de permeabilidade a vapor de água (PVA), coeficiente de solubilidade ( $\beta$ ) e da densidade dos filmes ( $\rho$ ) pode-se calcular o coeficiente de difusão ( $D^w$ ) utilizando a equação 3.5.

$$D^w = \frac{PVA}{\rho \cdot \beta} \quad (\text{Eq. 3.5})$$

### 3.2.3.6 Propriedades mecânicas

As propriedades de tração foram determinadas em texturômetro Stable MicroSystem (modelo TAXT2i – Inglaterra), empregando-se metodologia baseada na norma ASTM D-882-91. Os corpos-de-prova foram cortados no sentido longitudinal e no sentido transversal ao processamento do filme, nas dimensões de 80 mm de comprimento e 6 mm de largura e ajustados às garras pneumáticas do equipamento. Foram realizadas no mínimo 10 análises para cada amostra em cada sentido. A distância inicial entre as garras foi de 30 mm e a velocidade de tração de 500 mm/min. As propriedades de tração determinadas foram: resistência máxima à tração na ruptura (MPa), alongamento na ruptura (%) e módulo elástico (MPa). Os corpos-de-prova foram condicionados por 7 dias a 25°C, sob umidades relativas de 33%, 64% e 97%.

### 3.2.3.6.1 Testes de perfuração

Os parâmetros força de perfuração (N) e deformação (mm) dos filmes foram determinados de acordo com procedimentos descritos por Mali *et al.* (2005). Os corpos-de-prova medindo 40x40 mm foram fixados sobre uma base quadrada do texturômetro, e uma sonda cilíndrica de 5 mm de diâmetro foi forçada, com velocidade de 1 mm/s, perpendicularmente à superfície do filme. Curvas de força *versus* deformação foram registradas, sendo que a força de perfuração (N) correspondeu ao ponto máximo da curva e a deformação (mm) à distância no ponto de força máxima. Foram realizadas no mínimo 10 medidas para cada amostra. As amostras foram condicionadas sob umidades relativas de 33%, 64% e 97% por sete dias a 25°C.

### 3.2.3.7 Gramatura

A determinação da gramatura seguiu o método citado por Sarantópoulos (2002) para filmes flexíveis. As amostras de cada formulação foram cortadas com estilete e auxílio de um gabarito na dimensão de 100x100 mm. Os corpos-de-prova foram cortados a 25 mm de distância da borda da bobina. As amostras foram condicionadas em dessecador a 53% e a 64% de umidade relativa, a 25°C por 7 dias. Após este período as amostras foram pesadas em balança analítica e a espessura de cada amostra foi a média de 5 medidas tomadas em diferentes pontos. Para cada formulação foram realizadas 5 repetições.

### 3.2.3.8 Resistência da termossoldagem à tração

Os ensaios foram realizados no laboratório de controle de qualidade da empresa Incoplast localizada no município de Marialva-PR. Inicialmente os corpos-de-prova foram selados a 120 e a 135°C por aproximadamente 1 segundo e

pressão de 4,2 Bar. Na determinação da resistência máxima a termosoldagem utilizou-se o equipamento universal Emic DL500MF, equipado com garras apropriadas distanciadas de 25 mm, os corpos-de-prova foram cortados com 25,4 mm da largura e 76 mm de comprimento e fixados nas garras. Foram realizadas análise no sentido transversal e longitudinal ao processamento dos filmes.

### 3.2.3.9 Extração de PBAT dos Filmes com Diclorometano

A extração do PBAT foi realizada em equipamento para Soxhlet, após a secagem dos pellets por 3 dias em estufa a 40°C com ventilação de ar forçada. Para cada formulação utilizaram-se três amostras de 2 g cada, condicionadas individualmente em papel filtro e depositadas cada uma no interior de uma cápsula de celulose. A extração foi realizada por refluxo de diclorometano por 24 horas. Após este período, cada solução de diclorometano e PBAT extraído foi vertida em uma placa e mantida em estufa, a 40°C, até evaporar todo solvente. Os filmes formados foram pesados para quantificação do PBAT extraído e armazenados e posteriormente avaliados por espectroscopia no infra-vermelho com transformada de Fourier.

### 3.2.3.10 Espectroscopia no infra-vermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

As análises de FT-IR foram realizadas com objetivo de verificar a formação de novas ligações químicas ou aumento na quantidade de ligações já existentes. Inicialmente foi realizada a secagem das amostras em dessecador contendo  $\text{CaCl}_2$  por 3 semanas, após este período foram realizados 3 espectros de cada formulação, do filme do PBAT, do filme de ATp puro e dos filmes formados após a extração de PBAT dos pellets.

As análises foram realizadas em um espectrofotômetro FT-IR Bomem FT-100, do Departamento de Química da Universidade Estadual de Maringá, com acessório para leitura de Refletância Total Atenuada (ATR) Pike

Miracle™ HATR com base de cristal diamante / ZnSe com tripla reflexão. As análises espectrais foram realizadas na região do infravermelho médio com Transformada de Fourier abrangendo número de onda de 4000 a 250  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 16 varreduras em cada amostra.

#### 3.2.3.11 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

O calorímetro diferencial de varredura (DSC) foi utilizado para determinar a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) dos filmes. As amostras foram resfriadas até  $-50^\circ\text{C}$  e então aquecidas até  $200^\circ\text{C}$ , numa taxa de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , para apagar o histórico térmico, depois resfriadas novamente à  $-50^\circ\text{C}$  e então reaquecidas até  $200^\circ\text{C}$  a taxa de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Utilizou-se um calorímetro SHIMADZU modelo DSC-50, do Departamento de Química da Universidade Estadual de Maringá. As análises foram realizadas em duplicata. O cálculo das temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) e de fusão ( $T_m$ ), dos filmes de PBAT e de PBAT:ATp foi realizado com auxílio do programa do próprio equipamento.

#### 3.2.3.12 Análise termogravimétrica (TGA)

As análises de TGA foram realizadas em um equipamento SHIMADZU modelo TGA-50 (Japão), do Departamento de Química da Universidade Estadual de Maringá. As amostras foram aquecidas de  $25^\circ\text{C}$  a  $600^\circ\text{C}$ , utilizando uma taxa de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , sob fluxo de nitrogênio de 50 mL/min. As análises foram realizadas em duplicata. A partir das curvas TG dos polímeros puros foi feito o ajuste matemático (combinação linear) somando estes na proporção em que os polímeros se encontram na blenda. As diferenças entre as curvas TG podem indicar uma contribuição para a estabilidade térmica das misturas, em relação aos polímeros puros.

### 3.2.3.13 Difração de Raios-X

As análises de difração foram realizadas para avaliar as alterações na cristalinidade dos filmes condicionados por 7 dias sob umidades relativas de 33, 64 e 97%. Os ensaios foram realizados em um difratômetro Philips X Pert (Holanda), no Laboratório de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina, utilizando radiação  $K\alpha$  de cobre ( $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ ), voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. As análises foram realizadas entre  $2\theta=2^\circ$  e  $2\theta=80^\circ$  com passo de  $0,05^\circ/\text{s}$ .

O índice de cristalinidade relativo (IC) foi calculado de acordo com o método proposto por Köksel *et al.* (1993), Snyder e Bish (1989), citados por Müller *et al.* (2009).

O difratograma de Raios-X de uma determinada amostra é dividido entre área cristalina ( $A_c$ ) e área amorfa ( $A_a$ ), sendo a área total a soma destas duas. Assim o IC é definido como a razão entre a área cristalina ( $A_c$ ) e a área total ( $A_t$ ), de acordo com a equação 3.6.

$$IC = \frac{AC}{At} = \frac{Ac}{Ac + Aa} \quad (\text{Eq. 3.6})$$

### 3.2.3.14 Biodegradabilidade

#### 3.2.3.14.1 Perda de massa e aparência

Amostras de filmes foram cortadas (30 x 100 mm), condicionadas à temperatura ambiente por 1 hora e pesadas em balança analítica. Posteriormente as amostras foram enterradas em solo proveniente da região da Universidade Estadual de Londrina (com umidade média de 25%), em recipientes plásticos de 2 L. A cada 15 dias, amostras eram retiradas do solo, lavadas com água corrente e esponja macia para retirada de resíduos, secas em estufa à  $40^\circ\text{C}$  por 2 h, condicionadas por 1 h à temperatura ambiente e pesadas. Para avaliação da perda de massa (%), o

resultado obtido da massa da amostra foi comparado com a massa da amostra original. A biodegradação das amostras também foi documentada através de fotos. As análises foram realizadas em quadruplicata.

#### 3.2.3.14.2 Determinação do carbono da biomassa microbiana do solo (BMS-C)

O conhecimento dos níveis de BMS-C é um importante indicador das alterações provocados no solo por ação de agentes externos. A determinação da BMS-C foi realizada através do método de fumigação-extração proposto por Vance *et al.* (1987) com algumas modificações descritas por Silva *et al.* (2007), citados por De-Polli, Guerra (1997).

Cada amostra de terra foi dividida em 7 partes, que foram pesadas e logo em seguida estas subamostras foram separadas: 3 subamostras foram submetidas à fumigação; 3 subamostras não sofreram fumigação; e 1 amostra foi submetida à secagem em estufa a 105°C por 24h para determinação da umidade, pois os valores da BMS devem ser corrigidos, tendo como base o solo seco à 105°C.

A fumigação foi conduzida a partir do acondicionamento de um frasco de 100 mL, contendo 20 g de terra (subamostra), em dessecador, juntamente com um frasco com água e um outro contendo 10 mL de clorofórmio isento de etanol, permanecendo sob fumigação em sala de incubação mantida no escuro, com temperatura controlada, por 24h. Na sequência, o clorofórmio foi removido por aspirações sucessivas. Acrescentou-se 50 mL de  $K_2SO_4$  0,5mol.L<sup>-1</sup> com o pH ajustado na faixa de 6,5 a 6,8, procedeu-se a extração em agitador com movimento circular horizontal à 220 rpm por 30 min. O material foi decantado por 30 min, filtrado lentamente em filtro de papel.

A determinação do carbono (C) nos extratos fumigados e não fumigados foi feita por dicromatometria, a partir da retirada de uma alíquota de 8 mL do extrato, ao qual adicionou-se 2 mL de  $K_2Cr_2O_7$  (dicromato de potássio) 0,066 mol.L<sup>-1</sup>, 10 mL de  $H_2SO_4$  concentrado e 5 mL de  $H_3PO_4$  concentrado. A mistura foi aquecida (ebulição) por 5 minutos usando-se refluxo em dedo de água. Após o resfriamento, adicionou-se 80 mL de água destilada e 3 gotas de difenilamina

preparada em 10 g.L<sup>-1</sup> em ácido sulfúrico concentrado. Com a adição do indicador a solução mudou da cor amarela para violeta. O dicromato em excesso foi titulado com (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (sulfato ferroso amoniacal) 0,033 mol.L<sup>-1</sup> (ponto de viragem: cor violeta para verde). Frascos sem solo (ensaio em branco) contendo todos os reagentes receberam o mesmo tratamento dado as amostras, sendo usados como controle.

O Carbono (mg. kg<sup>-1</sup>) extraído do solo foi calculado pela fórmula:

$$C = (V_b - V_a) * N * 0,003 * 50 / (8 * P_s) * 106 \quad (\text{Eq. 3.6})$$

Onde: C é a quantidade de carbono extraído do solo; V<sub>b</sub> é o volume de sulfato ferroso amoniacal gasto (mL) na titulação do branco (solução controle); V<sub>a</sub> é o volume gasto (mL) na titulação da amostra; N é a normalidade exata do (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O; P<sub>s</sub> é a massa de solo seco (g).

Assim a BMS (mg . kg<sup>-1</sup>) pode ser calculada pela fórmula:

$$BMS = FC / K_c \quad (\text{Eq. 3.7})$$

Onde: BMS é a biomassa de carbono microbiano do solo em mg de C por kg de terra (ou µg.g<sup>-1</sup>); FC é o fluxo obtido da diferença entre a quantidade de C (mg.kg<sup>-1</sup>) recuperada no extrato da amostra fumigada e a recuperada na amostra não fumigada; K<sub>c</sub> é o fator de correção, que para o Brasil este valor é de 0,33, a fim de expressar a fração do C da BMS recuperada após o processo de fumigação-extração.

#### 3.2.3.14.3 Determinação da perda das propriedades mecânicas

As análises foram conduzidas conforme os itens 4.2.3.7 e 4.2.3.7.1, respectivamente, para as propriedades de tração (resistência máxima à tração na ruptura, alongamento na ruptura e módulo elástico) e perfuração (força e deformação). Foram produzidos sacos das 3 formulações (20, 30 e 40% de ATP) com aproximadamente 390 mm de diâmetro (total), sendo que cada prega lateral possuía 80 mm de profundidade, e 345 mm de altura. Os sacos foram fechados à

quente na base, em seladora manual. À aproximadamente 40 mm do ponto de selagem foram feitas 4 carreiras com quatro furos em cada uma, para drenagem do excesso de água. O modelo utilizado acompanhou o de sacos de polietileno normalmente utilizados para mudas de frutíferas. Os sacos foram preenchidos com solo proveniente da região da Universidade Estadual de Londrina (com umidade média de 23%) e mantidos em casa de vegetação, no mesmo local e período em que foram conduzidos os experimentos com as mudas (seção 4.2.3.15). A cada 10 dias, 3 sacos de cada formulação eram esvaziados, lavados com água corrente e esponja macia para retirada de resíduos e secos em estufa à 40°C por 2 h.

Para as análises de tração os corpos-de-prova eram cortados nas dimensões supracitadas, nas direções longitudinal e transversal ao processamento dos filmes, condicionados 7 dias a 25°C, 64% UR e analisados.

Para as análises de perfuração seguiu-se o mesmo procedimento, não importando a direção do processamento. Foram utilizados no mínimo 10 corpos-de-prova para cada análise.

### 3.2.3.15 Aplicação dos filmes como saco para produção de mudas de videira

Os sacos utilizados neste experimento foram confeccionados como descrito no item 3.2.3.14.3.

Para produção das mudas de videira americana Isabel através de estaquias, foram utilizados 40 sacos de cada formulação (20, 30 e 40% de ATP) e 40 sacos de polietileno como controle (testemunha). O substrato, colocado dentro dos sacos era constituído de mistura de terra, areia, vermiculita e esterco de curral curtido, na proporção 2:1:1:1 v/v, respectivamente. Os sacos com as estaquias foram mantidos em casa de vegetação até formação dos brotos (agosto a novembro de 2007), protegidos da insolação direta e regados duas vezes ao dia. As mudas foram plantadas no campo experimental da Universidade Estadual de Londrina, sem a retirada dos sacos, e a distribuição das covas obedeceram a um delineamento inteiramente casualizado.

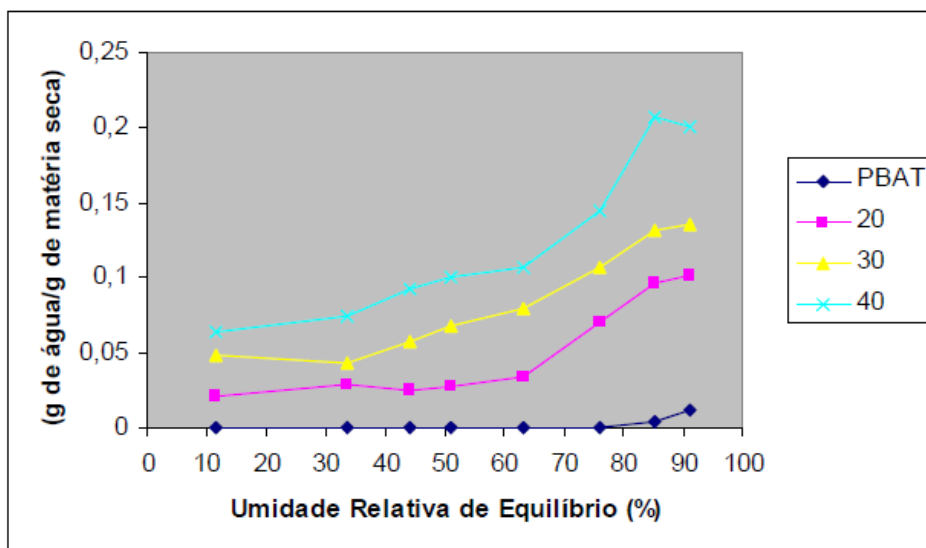
A influência da presença dos sacos foi acompanhada pela avaliação do desenvolvimento das plantas. Após o plantio das mudas de videiras, avaliou-se o

tempo necessário para que a brotação das mesmas atingisse o primeiro fio de arame da espadeira, e conseqüentemente, o tempo para a formação do cordão unilateral neste fim.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 ISOTERMAS DE SORÇÃO

As isotermas de sorção de um determinado material representam a relação de equilíbrio entre o conteúdo de umidade e a atividade de água correspondente, a uma dada temperatura e pressão constantes, e podem ser utilizadas para prever o nível de hidratação de filmes contendo polissacarídeos plastificados e as propriedades de embalagens em diferentes ambientes pertinentes a sua aplicação (PERDOMO *et al.*, 2009; GODBILLOT *et al.*, 2006; JANGCHUD, CHINNAN, 1999). A Figura 4.1 apresenta as isotermas de sorção dos filmes a 25°C contendo 20, 30 e 40% de ATp e do filme de PBAT puro.



**Figura 4.1** – Isotermas de sorção de água dos filmes de PBAT puro e de PBAT com 20, 30 e 40% de ATp, sob temperatura de 25°C.

Os resultados referentes as amostras de filmes condicionados na umidade relativa de 97% foram desprezadas, pois apresentaram condensação de água na superfície ocasionando erros na pesagem. Observa-se nas isotermas de

sorção que até umidades relativas de equilíbrio (URE) de aproximadamente 64 % os filmes apresentaram pequeno aumento da umidade absoluta. A partir deste valor a sorção de água cresceu de forma mais acentuada até URE de 85%, e no intervalo de 85 a 90% houve pouca variação.

A natureza hidrofílica do amido fez com que os filmes obtidos com a blenda de ATp e PBAT apresentassem maior capacidade de sorção de água do que o filme de PBAT puro, o que foi observado por outros autores que trabalharam com blendas de ATp e PBSA (SAKANAKA, 2007), e ATp e PBAT (ALVES, 2007; COSTA, 2008).

Os parâmetros do ajuste do modelo de GAB (Equação 3.1) aos dados de equilíbrio de sorção são apresentados na Tabela 4.1. O modelo se ajustou satisfatoriamente, com o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) variando entre 0,91 e 0,97.

O valor de  $m_0$  indica a quantidade de água que esta fortemente ligada em sítios de sorção na monocamada (MALI *et al.*, 2005; PÉREZ-ALONSO *et al.*, 2006). O aumento na quantidade de ATp nos filmes causou aumento no valor deste parâmetro, ocasionado pelo aumento no número de grupos -OH que funcionam como sítios ativos para a sorção da água. O valor máximo obtido para  $m_0$  (filme com 40% de ATP) foi 25% menor que o encontrado por Muller (2007) para filme de amido de mandioca com 25% de glicerol.

O acréscimo no teor de ATp dos filmes causou aumento nos valores do parâmetro  $C$ , a constante de Guggenheim. Este parâmetro está relacionado com a diferença na entalpia entre a monocamada e as multicamadas. Neste trabalho os valores encontrados foram da mesma magnitude daqueles citados por outros autores para filmes de ATp de mandioca (MALI *et al.*, 2005; MÜLLER *et al.*, 2007; COSTA, 2008).

**Tabela 4.1** – Valores das constantes da equação de GAB a 25°C calculados por regressão não linear para filmes de PBAT e ATP de mandioca.

Parâmetros do modelo de GAB	Formulação (% de ATP nos filmes)		
	20	30	40
$m_0$	0,0195	0,0438	0,0599
$C$	41,89	130,47	174,38
$K$	0,90	0,72	0,78
$R^2$	0,94	0,91	0,97

$m_0$ ,  $k$  e  $C$  – parâmetros do modelo de GAB, sendo  $m_0$  dado em g de água/g de sólidos.  
 $R^2$  – coeficiente de determinação do ajuste do modelo de GAB.

O parâmetro  $K$ , que é uma medida do calor de sorção da água nas multicamadas, apresentou valores inferiores a 1,0, similares aos encontrados na literatura para filme de ATP de mandioca (MALI *et al.*, 2005; MÜLLER *et al.*, 2007).

Observando-se os parâmetros de  $C$  e  $K$ , constata-se que todos os filmes apresentaram valores para  $K < 1$  e  $C > 2$ , característicos de isotermas Tipo II (BLAHOVEC, 2004), o que foi constatado por outros autores (CHANG *et al.*, 2006; MALI *et al.*, 2005; PERDOMO *et al.*, 2009) para filmes de polímeros biodegradáveis.

#### 4.2 PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA, COEFICIENTES DE SOLUBILIDADE E DE DIFUSÃO

Na Tabela 4.2 são apresentados os dados de densidade ( $\rho$ ), permeabilidade ao vapor de água (Equações 3.2 e 3.3), coeficiente de solubilidade (Equação 3.4) e coeficiente de difusão da água (Equação 3.5) dos filmes de PBAT e das blendas.

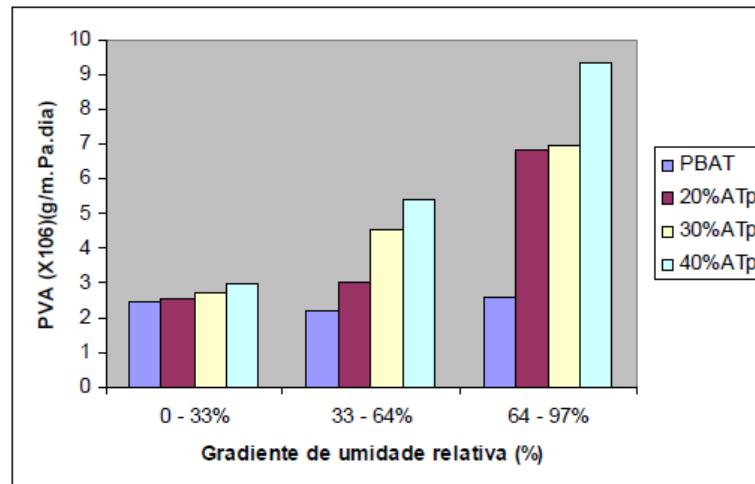
A PVA do filme de PBAT foi pouco alterada pelas mudanças nos valores de umidade absoluta, o que está de acordo com os resultados obtidos na curva de isoterma, onde o PBAT apresentou baixa capacidade de sorção de água. Os valores encontrados estão próximos aos  $3,33 \cdot 10^{-6}$  g/m.Pa.dia (sob um gradiente de 0-85% de URE) citado no manual técnico do fabricante (BASF, 2009).

**Tabela 4.2 –** Permeabilidade ao vapor de água (PVA), densidade ( $\rho$ ), coeficientes de solubilidade ( $\beta$ ) e de difusão ( $D^w$ ) nos filmes de PBAT e ATp.

Formulação	Gradiente URE	PVA ( $\times 10^6$ ) (g/m.Pa.dia)	$\rho$ ( $\times 10^6$ ) (g/m <sup>3</sup> )	$\beta$ ( $\times 10^5$ ) (g/g.Pa)	$D^w$ ( $\times 10^{-6}$ ) (m <sup>2</sup> /dia)
PBAT	0-33%	2,46 $\pm$ (0,10)		-	-
	33-64%	2,16 $\pm$ (0,10)	1,250	-	-
	64-97%	2,57 $\pm$ (0,07)		-	-
PBAT:ATp (80:20)	0-33%	2,55 $\pm$ (0,14)		1,22	0,23
	33-64%	3,01 $\pm$ (0,09)	0,90	1,8	0,19
	64-97%	6,81 $\pm$ (0,20)		7,22	0,10
PBAT:ATp (30:70)	0-33%	2,72 $\pm$ (0,01)		1,76	0,15
	33-64%	4,55 $\pm$ (0,13)	1,06	2,4	0,18
	64-97%	6,95 $\pm$ (0,26)		5,62	0,12
PBAT:ATp (40:60)	0-33%	2,96 $\pm$ (0,07)		2,42	0,12
	33-64%	5,41 $\pm$ (0,09)	1,06	3,91	0,13
	64-97%	9,34 $\pm$ (0,29)		10,9	0,08

Sob gradiente de umidade de 0-33% a adição de até 40% de ATP ao PBAT não alterou a permeabilidade ao vapor de água dos filmes, o que está de acordo com os resultados apresentados por Costa (2008) para filmes de PBAT com até 80% de ATP (com 20% de glicerol).

Essas alterações foram mais evidentes sob gradientes onde uma das umidades absolutas era igual a 64%, valor que coincide com o ponto da isoterma (Figura 4.1) no qual a sorção de água cresceu de forma mais acentuada, podendo ser considerado um ponto crítico, a partir do qual a sorção de água causa mudanças nas propriedades dos filmes. Portanto os valores de PVA dos filmes foram influenciados mais pela mudança no gradiente de umidade do que pelo aumento no teor de ATp dos filmes (Figura 4.2).



**Figura 4.2** – PVA dos filmes em função do gradiente de umidade.

Os valores de PVA permaneceram dentro da mesma magnitude ( $2-9 \times 10^{-6}$  g/m.Pa.dia), diferentemente dos resultados encontrados por Muller (2007), onde a PVA de filmes de amido de mandioca e glicerol aumentou 630% quando o gradiente de umidade mudou de 0-33% para 64-97%. No presente trabalho o aumento máximo foi de 215% para o filme com 40% de ATp, considerando a mesma alteração no gradiente.

A transferência do vapor de água está relacionada com duas propriedades do filme: a afinidade entre o filme e a água, representada pelo coeficiente de solubilidade e a taxa de permeação das moléculas de água através do material polimérico, representada pelo coeficiente de difusão (KROCHTA, DE MULDER-JOHNSTON, 1997; LAROTONDA *et al.*, 2005). Estes parâmetros são importantes para compreensão das alterações na PVA dos filmes (Tabela 4.2).

Comparando os valores de PVA com os de coeficientes de solubilidade, pode-se atribuir o aumento na transferência de vapor de água, sob os gradientes de 33-64% e 64-97%, ao aumento da hidrofiliçidade dos filmes, como já havia sido constatado por outros autores (MÜLLER, 2007; COSTA, 2008). De acordo com Lourdin *et al.* (1997), em condições de umidade relativa abaixo de 60%, a baixa sorção de água pelos filmes é ocasionada pela competição entre o glicerol e a água pelos sítios de ligação do amido, acima desta umidade, além da hidratação do amido, ocorre também a hidratação intrínseca do glicerol, o que justificaria o aumento na sorção.

A maior variação do coeficiente de solubilidade foi observada nos filmes com 20% de ATP e entre os gradientes 0–33% e 33–66%, onde o aumento foi de 300%, e a menor foi de 50% para o filme com 30% de ATP entre os mesmos gradientes.

De acordo com Krochta, De Mulder-Johnston (1997), o coeficiente de difusão é uma propriedade cinética influenciada pelo tamanho da molécula permeada e pela habilidade dos segmentos das cadeias poliméricas relaxarem e movimentar sua estrutura, permitindo o acesso do permeado aos espaços vazios formados recentemente. Neste trabalho os coeficientes de difusão dos filmes apresentaram uma tendência decrescente que, se comparada com a variação nos coeficientes de solubilidade, pode ser considerada desprezível.

### 4.3 GRAMATURA E FT-IR DOS FILMES

#### 4.3.1 Gramatura dos Filmes

A gramatura de filmes plásticos é uma característica diretamente relacionada com as propriedades de resistência mecânica e de barreira, onde na maioria dos casos uma maior gramatura pode significar maior resistência mecânica e melhor barreira a gases e ao vapor de água (SARANTÓPOULOS, 2002).

Os valores da gramatura dos filmes testados estão apresentados na Tabela 4.3. O condicionamento das amostras sob umidades relativas de equilíbrio (URE) de 53 e 64% não causou alterações significativas nos valores de gramatura. No entanto houve diferenças significativas entre as amostras, para mesma umidade de condicionamento.

**Tabela 4.3** – Gramatura dos filmes em função da formulação e umidade relativa de condicionamento.

Formulação PBAT:ATp	53% URE		64% URE	
	Espessura x10 <sup>3</sup> (mm)	Gramatura (g/m <sup>2</sup> )	Espessura x10 <sup>3</sup> (mm)	Gramatura (g/m <sup>2</sup> )
(100:0)	62	76 ± 2 <sup>b</sup>	61	72 ± 2 <sup>b</sup>
(80:20)	92	87 ± 6 <sup>a</sup>	86	89 ± 5 <sup>a</sup>
(30:70)	92	100 ± 9 <sup>a</sup>	87	96 ± 3 <sup>a</sup>
(40:60)	90	100 ± 9 <sup>a</sup>	87	95 ± 6 <sup>a</sup>

<sup>a, b</sup> médias com letras iguais na mesma coluna não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey (p<0,05).

O menor valor de gramatura obtido para o filme de PBAT pode ser explicado pelo fato da adição de ATp ter ocasionado um aumento na viscosidade e diminuição da elasticidade da massa polimérica, o que não permitiu a obtenção de filmes com ATp com a mesma espessura do filme de PBAT. O processamento dos pellets e dos filmes das blendas se tornava mais fácil à medida que o teor de ATp aumentava, mas quando se ajustava os parâmetros (fluxo de ar comprimido do sopro e velocidade dos rolos de bobinamento) para obter filmes com menor espessura o filme de PBAT puro se mostrava mais resistente sem apresentar rompimento. Não foram encontrados na literatura dados de gramatura para comparação de resultados.

#### 4.3.2 Análise dos filmes por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

A partir dos espectros corrigidos com a linha base e normalizados utilizando os recursos do software Win-Bomem Easy, pode-se calcular a relação entre a área de cada pico com a total do gráfico, os resultados estão apresentados na Tabela 4.4 e Figura 4.3.

Ao comparar os resultados obtidos com o cálculo da área de cada pico em relação à área total da amostra (Tabela 4.4), é possível observar que

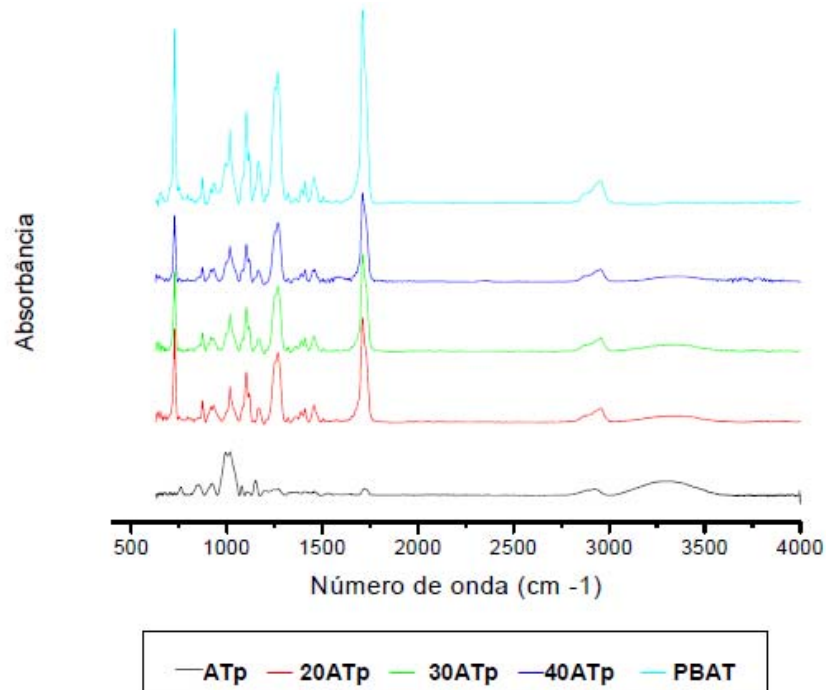
somente os picos presentes nas bandas  $1.409\text{ cm}^{-1}$  e  $873\text{ cm}^{-1}$ , apresentaram valores superiores nas amostras dos filmes formulados em relação ao filme de PBAT puro e não apareceram nas amostras de amido termoplástico (ATp). Estes resultados podem sugerir que houve interação química entre o ATp e o PBAT. De acordo com Solomons e Fryhe (2001) estes picos são, respectivamente, referentes às deformações angulares no plano de C-H em alcanos e fora do anel benzênico.

Na banda  $1017\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento C-O (SOLOMONS; FRYHE, 2001), o aumento observado está relacionado, provavelmente, com a inclusão crescente de ATp nas blendas. Para confirmar esta suposição foi feita uma simulação dos valores de  $A_P/A_T$  ( $A_{\text{PICO}}/A_{\text{TOTAL}}$ ) considerando a massa de cada polímero na blenda. Os valores de  $A_P/A_T$  para os filmes com 20, 30 e 40% de ATp foram 6,8, 9,1 e 11,3, respectivamente, pode-se observar que estes valores foram em média 31% maior que o valor experimental.

**Tabela 4.4 –** Principais bandas observadas nas amostras dos filmes por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR).

Banda ( $\text{cm}^{-1}$ )	$(A_{\text{PICO}}/A_{\text{TOTAL}}) \times 100$				
	Amostra				
	PBAT	F20	F30	F40	ATp
3.274	-	9,89	11,14	8,59	38,45
2.958	6,37	6,23	6,16	6,43	5,69
1.710	26,62	21,21	20,65	19,79	1,80
1.458	2,43	2,43	2,10	2,13	3,77
<b>1.409</b>	<b>1,60</b>	<b>2,56</b>	<b>2,34</b>	<b>2,55</b>	-
1.267	20,14	17,02	16,62	16,51	4,47
1.166	2,87	1,75	1,98	2,21	-
1.164	-	-	-	-	2,55
1.102	11,08	7,20	6,53	6,34	0,54
1.097	-	-	-	-	1,02
1.017	2,22	5,06	7,31	8,29	25,03
933	4,26	3,47	2,99	2,62	3,39
921	-	-	-	-	2,87
<b>873</b>	<b>0,97</b>	<b>1,73</b>	<b>2,01</b>	<b>1,58</b>	-
804	-	-	-	-	1,51
724	10,49	7,29	6,43	5,65	-

$A_{\text{PICO}}$ : área do pico no espectro normalizado;  $A_{\text{TOTAL}}$ : área total do espectro normalizado; Atp: amido termoplástico; F20, F30 e F40: amostras de filmes de PBAT com 20, 30 e 40% de Atp.



**Figura 4.3** – Espectros no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos filmes de ATP puro, PBAT com 20% de ATP, com 30% de ATP, com 40% de ATP e PBAT puro.

O pico referente à banda  $3.274 \text{ cm}^{-1}$  só foi observado nas amostras que continham amido termoplástico, de acordo com Silverstein *et al.* (2007) o intervalo de  $3.200 \text{ a } 3.600 \text{ cm}^{-1}$  refere-se ao estiramento O–H presentes em álcoois e fenóis com ligação de hidrogênio. Assim a ocorrência deste pico pode ser atribuída a pontes de hidrogênio formadas a partir de grupamentos hidroxila do amido e do glicerol, como citado por outros autores (ALVES, 2007; JENSEN, 2007; SOLOMONS; FRYHLE, 2001).

#### 4.3.3 Análise dos Filmes por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) após a Extração com Diclorometano

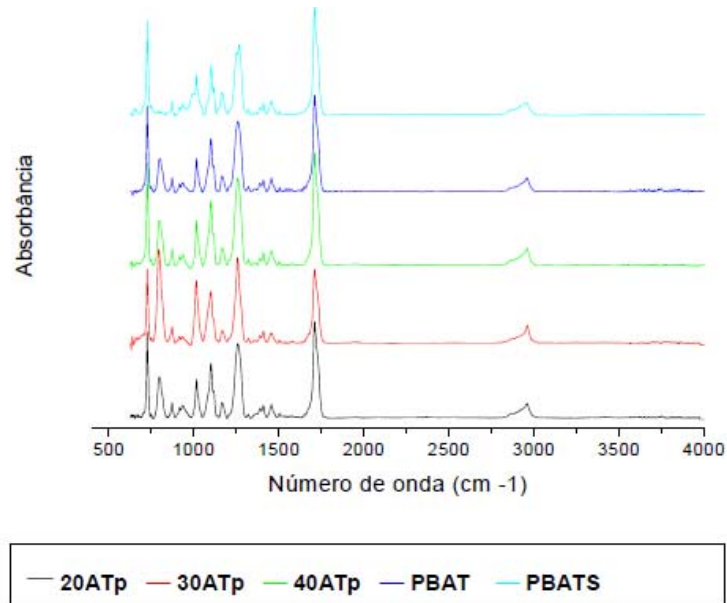
A extração e quantificação de PBAT presentes nos pellets de PBAT puro e das blendas de ATP, foi realizada pela extração com diclorometano, com o objetivo de verificar a possível interação entre PBAT-ATP, partindo do pressuposto

de que o PBAT complexado não seria recuperado e, conseqüentemente, quantificado. Na Tabela 4.5 estão mostrados o percentual de PBAT extraído dos pellets, os valores estão bem próximos das quantidades utilizadas nas formulações. Costa (2008) para esta mesma análise, encontrou para as amostras com 50 e 90% que o teor de PBAT extraído foi menor que o utilizado na blenda, o autor atribuiu a diferença como sendo resultado de perda de PBAT durante a extração, pois a quantidade de PBAT utilizada foi pequena.

**Tabela 4.5 – Teores de PBAT utilizados na formulação e extraídos dos pellets.**

Teor de amido (%)	Teor de PBAT na formulação (%)	Teor de PBAT extraído (%)
0	100	99,3±0,4
20	80	78,0±0,4
30	70	68,0±1,9
40	60	58,0±3,5

Neste trabalho optou-se por fazer a análise dos filmes (obtidos após a extração) por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) para verificar se houve mudança nos espectros (Figura 4.4). Ao comparar os espectros das amostras de PBAT puro (tratada com diclorometano e sem tratamento), a única diferença observada refere-se ao pico na região de  $873\text{ cm}^{-1}$  que aparece na amostra sem tratamento e na outra este pico foi deslocado para a região de  $802\text{ cm}^{-1}$ .



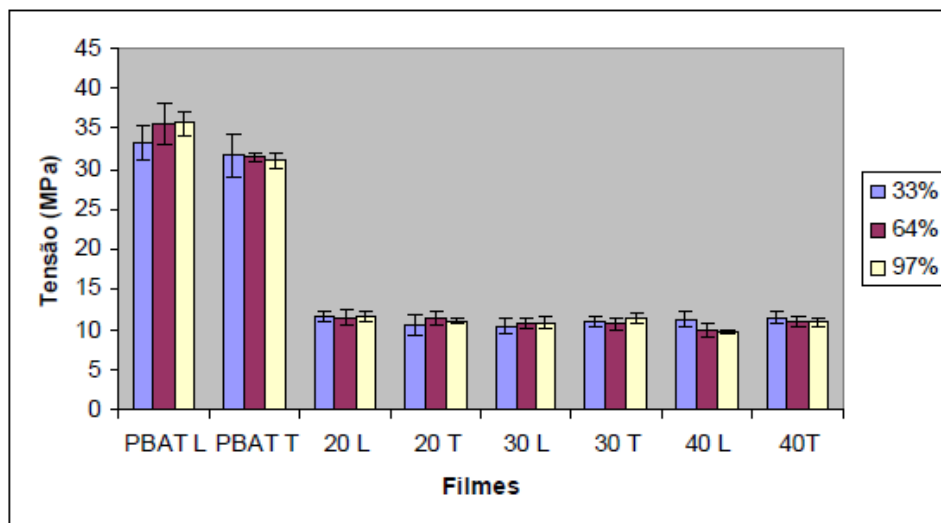
**Figura 4.4** – Espectros no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos filmes após a extração com diclorometano de filmes de PBAT com 20ATp, 30 ATp, 40 ATp, PBAT puro (após extração) e PBATS (PABT puro sem extração).

Todas as amostras apresentaram picos nas regiões 727, 935, 1.016, 1.101, 1.409, 1.458, 1.710 e 2.960  $\text{cm}^{-1}$ . O pico na região de 873  $\text{cm}^{-1}$  somente foi observado na amostra de PBAT não tratada com diclorometano, nas outras amostras que receberam este tratamento o pico foi deslocado para a região de 796 a 802  $\text{cm}^{-1}$ . O pico na região de 1.267 somente foi observado nos espectros das amostras de PBAT puro tratada com diclorometano e sem este tratamento, pois nas amostras dos filmes com ATp este pico foi deslocado para a região de 1259  $\text{cm}^{-1}$ . Estes dados sugerem que houve interação entre o ATp e o PBAT.

#### 4.4 PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS FILMES

##### 4.4.1 Propriedades de Tração

As propriedades de tração dos filmes foram avaliadas em 3 condições de umidade relativa de equilíbrio (URE), 33, 64 e 97%. Todas as amostras dos filmes analisados não se romperam na amplitude máxima das garras do texturômetro, que era de 700%, por isso as propriedades avaliadas não são para ruptura. Os resultados para tensão máxima estão apresentados na Fig. 4.5., para alongação na Fig. 4.5 e para o módulo de elasticidade na Fig. 4.6.



(L) sentido longitudinal e (T) sentido transversal ao processamento dos filmes.

**Figura 4.5** – Tensão máxima dos filmes de PBAT com 20, 30 e 40% de amido termoplástico condicionados por 8 dias a 33, 64 e 97% de URE.

A tensão máxima foi influenciada principalmente pela incorporação de ATp, o sentido de corte das amostras, longitudinal ou transversal ao processamento dos filmes, e o aumento na umidade no condicionamento das amostras, praticamente não afetaram esta propriedade. Costa (2008) avaliou as características de filmes de PBAT com altos teores de amido termoplástico de

mandioca e também afirmou que o sentido de corte das amostras não afetou a tensão na ruptura dos filmes.

No entanto, em blendas de amido de mandioca termoplástico e PBSA, Sakanaka (2007) observou que as amostras de filme cortadas no sentido longitudinal apresentaram maior resistência máxima à tensão na ruptura, que as amostras no sentido transversal. Este mesmo comportamento foi observado por Santana e Manrich (2005) em filmes obtidos a partir de compósitos em diferentes proporções de polipropileno, poliestireno de alto impacto, ambos provenientes de coleta seletiva, e carbonato de cálcio.

De acordo com Santana e Manrich (2005), as propriedades de tensão nos filmes são influenciadas, no sentido longitudinal pela relação entre a velocidade da rosca e a velocidade de tracionamento dos rolos de arraste, que por sua vez podem influenciar a orientação das moléculas na fase amorfa da matriz polimérica. No sentido transversal as propriedades de tensão são influenciadas pelo ajuste da pressão de ar de sopro.

No presente trabalho a velocidade da rosca e a velocidade de tracionamento dos rolos foram mantidas constantes, mas o equipamento não permitia a manutenção da pressão de ar do sopro com precisão.

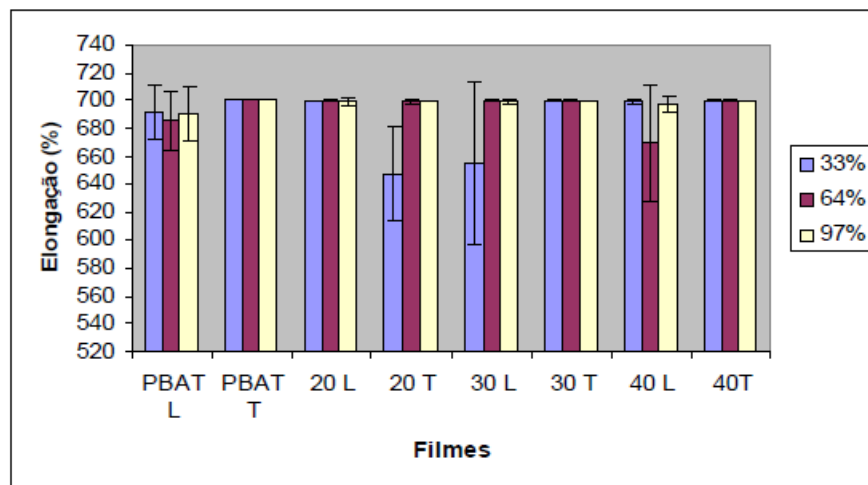
Como o amido termoplástico é hidrofílico, o aumento na umidade relativa de condicionamento poderia alterar a resistência à tração dos filmes, pois a água é um plastificante. Entretanto, este comportamento não foi observado, indicando que o aumento do teor de umidade parece não exercer o mesmo efeito sobre as propriedades de barreira e mecânica dos filmes pois, como foi discutido anteriormente, à medida que aumentava os valores de umidade absoluta nos gradientes de umidade, aumentava-se a permeabilidade ao vapor de água.

De acordo com Mali (2002), os plastificantes, como a água, o glicerol e outros, alteram as propriedades mecânicas dos filmes contendo amido, fazendo com que tenham maior flexibilidade e menor resistência à tração. Em filmes de amido termoplástico de mandioca e glicerol preparados por *casting*, Muller (2007) observou uma redução de 45% na tensão de ruptura entre filmes condicionados a 58% e a 75% de umidade relativa. Resultados semelhantes foram encontrados por Costa (2008), onde filmes de amido termoplástico obtidos por extrusão apresentaram redução média de 61% na tensão de ruptura, quando o condicionamento mudava de 53 para 64%, mas para os filmes de PBAT com 50, 60

e 80% de amido termoplástico o autor não encontrou relação entre a umidade relativa de condicionamento e os valores de tensão de ruptura.

O filme de PBAT apresentou, em média, tensão de 33,2 MPa e os filmes com ATp 10,9 MPa, uma redução média de 66,7% com a inclusão do ATp. Mesmo assim, as blendas apresentaram valores de resistência à tração próximos aos de resistência à tração na ruptura do polietileno de baixa densidade, que é de 7 a 16 MPa segundo Rindlav *et al.* (1998).

A inclusão de ATp não alterou a resistência à deformação por alongamento dos filmes (Fig. 4.6), este resultado permite afirmar que mesmo contendo 40% de ATp, os filmes podem ser manuseados sem rompimento, pré-requisito importante para materiais utilizados na confecção de embalagens, que devem suportar a pressão de ar durante a formação do balão na extrusão e a posterior bobinagem.

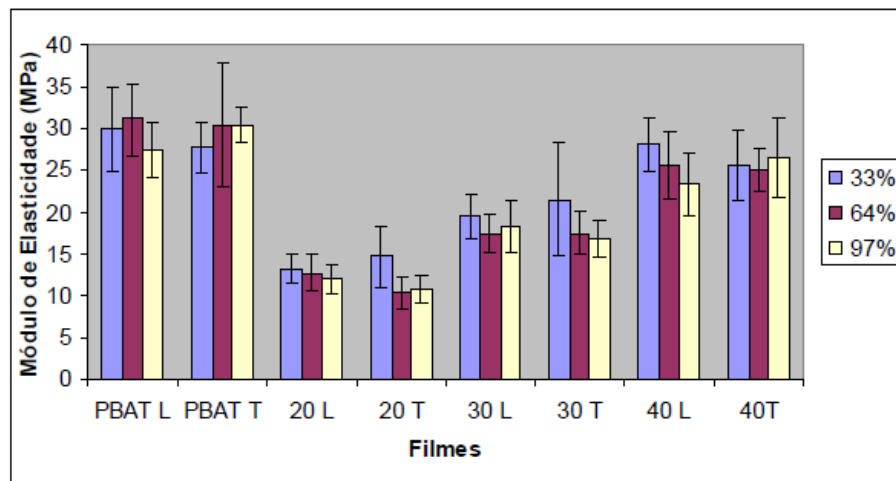


**Figura 4.6** – Elongação dos filmes de PBAT com 20, 30 e 40% de amido termoplástico condicionados por 8 dias a 33, 64 e 97% de URE.

Os filmes de PBAT eram bastante flexíveis e apresentaram módulo de elasticidade médio de aproximadamente 30 MPa, o sentido de corte e a umidade de condicionamento das amostras não afetaram esta propriedade (Fig. 4.7). A adição de 20% de ATp à blenda, fez com que os filmes se tornassem ainda mais flexíveis apresentando módulo de elasticidade médio de 12,6 MPa (20L) e 11,9 MPa (20T). Mas à medida que teor de ATp aumentou as amostras se tornaram mais

rígidas e os filmes com 40% de ATp apresentaram módulo de elasticidade médio em torno de 25,7 MPa, valor próximo ao apresentado pelo filme de PBAT puro.

Na região interfacial, entre duas fases presentes em uma blenda, a existência de alta tensão e fraca adesão entre os componentes dificulta o grau de dispersão da mistura e, conseqüentemente, contribui para a diminuição das propriedades mecânicas da blenda, pois quando um sistema multifásico é solicitado mecanicamente, a transferência de tensões de uma fase para a outra ocorre na interface. Se as interações nessa região forem fracas, haverá uma concentração de tensões que levará o sistema a um processo de falha prematura, induzindo o aparecimento de buracos resultando na diminuição da resistência a tração (HUNEAULT, LI, 2007; IOVINO *et al.*, 2008).



**Figura 4.7** – Módulo de elasticidade dos filmes de PBAT com 20, 30 e 40% de amido termoplástico condicionados por 8 dias a 33, 64 e 97% de URE.

Para Barra (2003), uma das soluções para resolver estes problemas é adicionar uma terceira substância (agente compatibilizante) que aumente as interações e a dispersão das fases presentes, principalmente na região entre as interfaces (HUNEAULT; LI, 2007).

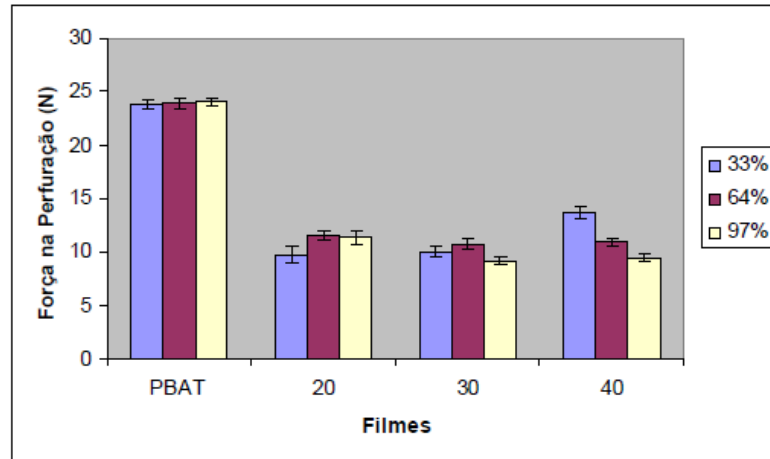
Em resumo, o principal efeito negativo da presença de ATp nos filmes, nas propriedades de tração, foi em relação a resistência à tração, onde independente da quantidade de ATp adicionada, a redução no valor desta propriedade foi de 60% em média. Mesmo assim os filmes com ATp foram bastante

flexíveis e não apresentaram rompimento durante a bobinagem. De acordo com estes resultados, e considerando que o objetivo é a obtenção de materiais resistentes e com maior quantidade de amido, a blenda com 40% de ATp pode ser considerada a mais indicada para ser utilizada na produção de filmes.

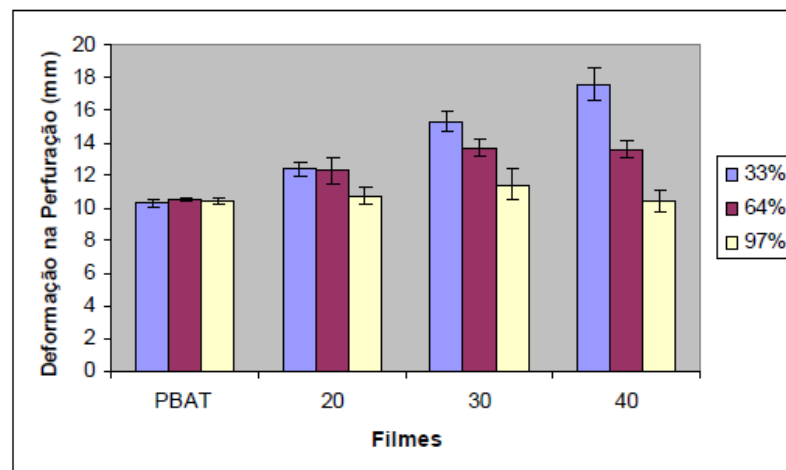
De acordo com Sarantópoulos (2002), a resistência à perfuração é um parâmetro importante para embalagens utilizadas no acondicionamento de produtos que apresentem alguma protuberância que possam danificar o material. No caso de saquinhos para mudas esta análise pode prever a resistência do material frente ao crescimento das raízes, a materiais com pontas como gravetos misturados ao solo e a agentes externos.

A presença de AT nos filmes diminuiu a força na perfuração (Figura 4.8), e os filmes com 30 e 40% de AT apresentaram as maiores reduções (aproximadamente 60%). Nesta propriedade é possível observar que a hidrofobicidade do amido influenciou os resultados, pois nos filmes com 40% de ATp houve uma tendência na diminuição no valor da força na perfuração quando ocorria aumento no teor de umidade relativa.

O aumento no teor de amido contribuiu para o acréscimo na deformação dos filmes (Figura 4.9), quando submetido a uma força de perfuração, principalmente em baixa umidade relativa. No condicionamento a 33% de umidade ocorreu em média o aumento de 19, 48 e 70% na deformação, respectivamente, para os filmes com 20, 30 e 40% de ATp. Em umidade relativa mais alta, este acréscimo foi cada vez menor, chegando ao máximo de 10% para o filme com 30% de ATp, condicionado a 97% de umidade.



**Figura 4.8** – Força na perfuração dos filmes de PBAT com 20, 30 e 40% de amido termoplástico condicionados por 8 dias a 33, 64 e 97% de URE.



**Figura 4.9** – Deformação na perfuração dos filmes de PBAT com 20, 30 e 40% de amido termoplástico condicionados por 8 dias a 33, 64 e 97% de URE.

#### 4.4.2 Resistência da Termossoldagem à Tração

As embalagens plásticas flexíveis normalmente são fechadas por termossoldagem com barras aquecidas. No processo duas partes do material são fundidas pela ação combinada de calor e pressão, formando assim uma camada homogênea. A qualidade da termossoldagem é influenciada pelas características

intrínsecas do material como: espessura, composição do material (massa molecular média e distribuição da massa molecular), presença de aditivos para impressão e condutividade térmica; e por fatores relacionados ao equipamento como temperatura, tempo e pressão (SARANTÓPOULOS, 2002).

O fechamento da embalagem deve ser resistente às solicitações mecânicas assegurando que no local não ocorrerá rompimentos ou trocas com ambiente externo que possam prejudicar a qualidade do produto contido. A avaliação da resistência máxima da termossoldagem à tração é um parâmetro que permite quantificar a força necessária para abrir a embalagem e também a capacidade do processo de fechamento produzir uma termossoldagem consistente (MALI, 2002; SARANTÓPOULOS, 2002).

Nos filmes obtidos a partir das blendas de PBAT e amido termoplástico (ATp) foi possível proceder a termossoldagem utilizando o mesmo procedimento para filmes flexíveis comuns como polietileno de baixa densidade (PEBD). Em filmes de amido de cará e glicerol, Mali (2002) também observou que foi possível fazer a termossoldagem do material.

A presença de ATp nas blendas diminuiu a resistência da termossoldagem à tração nos filmes (Tabela 4.6), principalmente no sentido transversal, as maiores quedas foram observadas nas amostras de filme com 20% de AT (41%) no sentido longitudinal e 40% de AT (42%) no sentido transversal. A perda da resistência da termossoldagem nos filmes não apresentou relação direta com o teor de ATp.

**Tabela 4.6** – Resistência máxima a termossoldagem dos filmes de PBAT, PBAT:ATp e PEBD.

Amostras	Resistência máxima da termossoldagem à tração (N/m <sup>2</sup> )	
	L	T
PBAT	582 ± 13	553 ± 8
20% de ATp	345 ± 20	488 ± 68
30% de ATp	517 ± 37	482 ± 2
40% de ATp	589 ± 41	320 ± 61
PEBD	1180 ± 72	867 ± 68

L sentido longitudinal; T sentido transversal.

Entre os filmes analisados o PEBD foi o que apresentou maior resistência da termossoldagem à tração, os filmes contendo ATp apresentaram, em média, resistências 59% e 50% menores que os de PEBD, respectivamente, nos sentidos longitudinal e transversal à máquina. Mesmo estes filmes tendo soldas menos resistentes que o PEBD, é importante salientar que os sacos produzidos a partir deste material não apresentaram rompimento no ponto de fechamento em nenhum momento do experimento, seja no envase da terra para cultivo das videiras ou durante o crescimento das mudas. Durante a condução do experimento para avaliar a perda das propriedades mecânicas durante a biodegradação, o ponto de fechamento também não apresentou alterações.

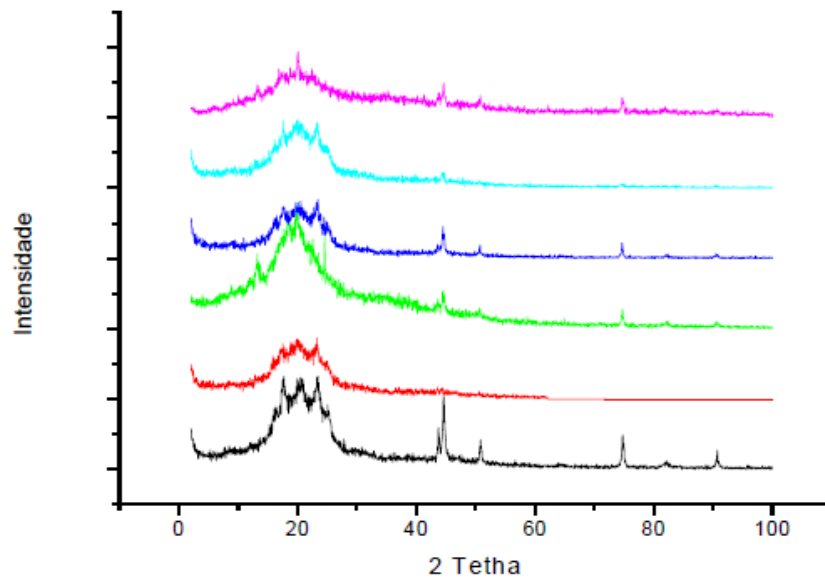
#### 4.5 CRISTALINIDADE DOS FILMES

Nas Figuras 4.10, 4.11 e 4.12 são mostrados, respectivamente, os difratogramas dos filmes de cada blenda (20, 30 e 40% de amido termoplástico) junto com os filmes de PBAT puro e ATp puro, para efeito de comparação, todos condicionados sob 33 e 64% URE. Estes resultados são importantes para entender o comportamento dos filmes, pois a área cristalina é formada pelas cadeias poliméricas que se ordenam, podendo dobrar-se sobre si mesmas e se empilharem sobre outras moléculas igualmente dobradas formando estruturas compactadas na forma de cristais. A facilidade com que estas cadeias se ordenam pode interferir nas propriedades dos materiais poliméricos (CANAVEROLO, 2003; MANRICH, 2005).

A estrutura cristalina do PBAT é mista, constituída por cristais tanto do componente aromático (BT) quanto do alifático (BA) (SHI et al., 2005). No presente trabalho os filmes de PBAT puro, independente da umidade de condicionamento apresentaram picos em  $2\theta = 20,6; 23,4; 44,5$  e  $50,7$  (Fig. 4.7). De acordo com Chivrac et al. (2006) o PBAT pode apresentar 5 picos em  $2\theta = 16,4; 17,4; 20,6; 22,8$  e  $24,7$ .

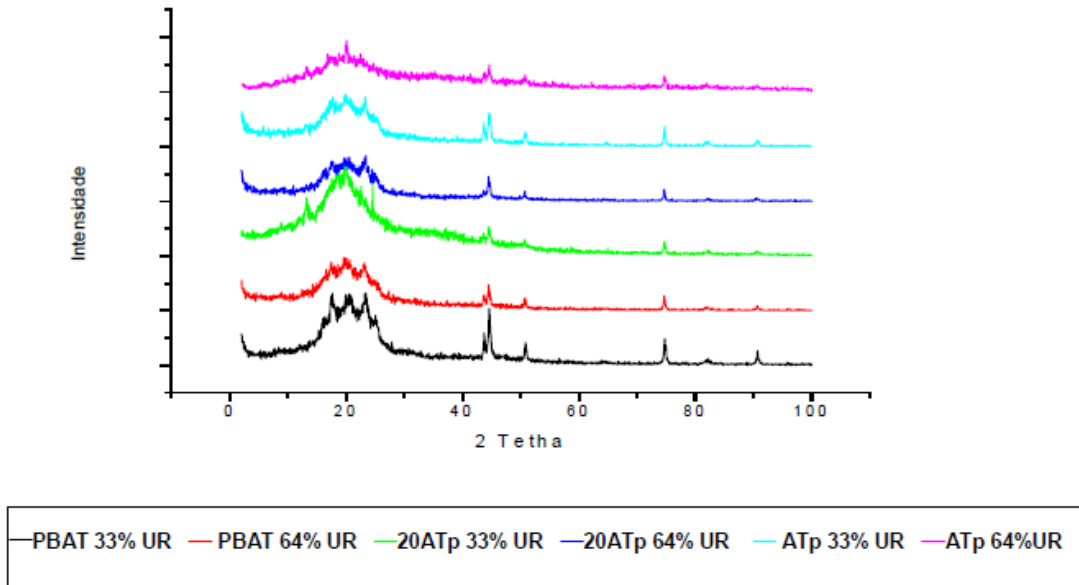
Com a inclusão de amido termoplástico (ATp) às blendas houve uma pequena alteração na estrutura cristalina do PBAT, pois os filmes com 20%, 30% e 40% de ATp apresentaram os mesmo picos em  $2\theta = 23,4; 44,5$  e  $50,7$ , mas o pico em  $2\theta = 20,6$  não foi observado, mas sim um novo pico em  $2\theta = 19,93$ . Este pico

pode ser associado a presença de ATp, já que nos filmes de ATp puro este pico também apareceu. Mesmo tendo sido pequenas, estas alterações no padrão cristalográfico causaram diminuição do índice de cristalinidade do PBAT, e podem estar associadas a redução de alguns parâmetros das propriedades mecânicas nas blendas, principalmente em relação à resistência máxima à tração. É interessante ressaltar que os filmes com ATp apresentaram a mesma elasticidade que o filme de PBAT puro, de acordo com Shi *et al.* (2005) a elasticidade do PBAT é devida a transição reversível de cristais de BT da forma  $\alpha$  para a forma  $\beta$  durante a deformação.

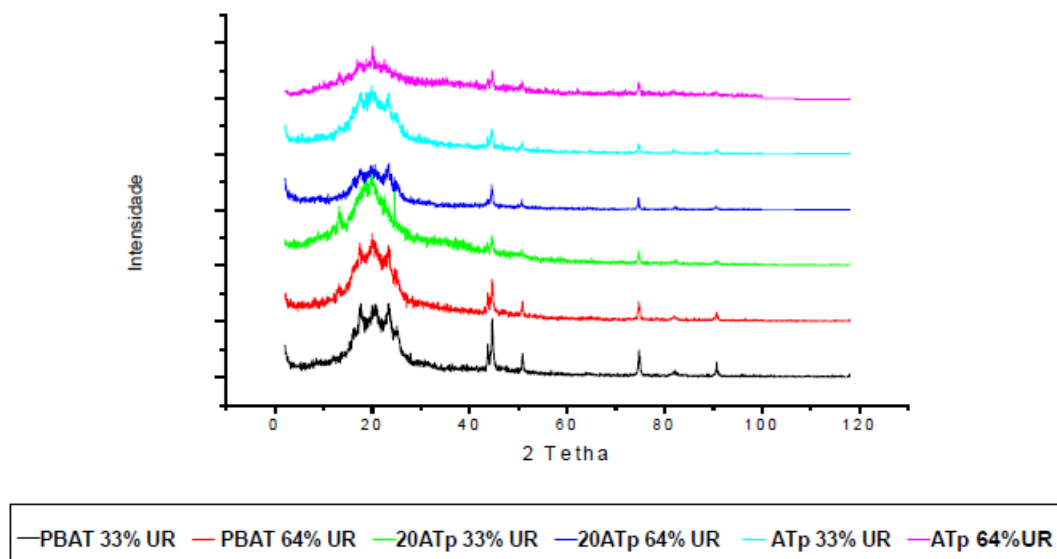


— PBAT 33% UR — PBAT 64% UR — 20ATp 33% UR — 20ATp 64% UR — ATp 33% UR — ATp 64%UR

**Figura 4.10** – Difratograma de Raios-X dos filmes de PBAT puro, PBAT com 20% de ATp e ATp puro condicionados a 33 e a 64% de UR.



**Figura 4.11** – Difratoograma de Raios-X dos filmes de PBAT puro, PBAT com 30% de ATp e ATp puro condicionados a 33 e a 64% de UR.



**Figura 4.12** – Difratoograma de Raios-X dos filmes de PBAT puro, PBAT com 40% de ATp e ATp puro condicionados a 33 e a 64% de UR.

Os grânulos de amidos nativos são estruturas semicristalinas e podem ser caracterizados, de acordo com o perfil do difratograma de raios-X, em três padrões conhecidos como: tipo A (comum em cereais) caracterizada por apresentar um duplete em  $2\theta = 18$ , um pico em  $2\theta = 23$  e um aumento na intensidade do pico em  $2\theta = 15$ ; tipo B (comum em tubérculos), uma estrutura

menos compactada que a A caracterizada por um duplete em  $2\theta = 5$  e  $6$ , dois singletos em  $2\theta = 15$  e  $17$ , outro duplete em  $2\theta = 22$  e  $24$  e um pico de intensidade máxima em  $2\theta = 16,8$ ; e o tipo C que seria uma combinação dos tipos A e B. Após o processamento o amido pode apresentar a cristalinidade induzida pelo processo: tipo  $V_H$ -referente a cristalização da amilose com pico máximo em  $2\theta = 12,6$  e  $19,4$ ; o tipo  $V_A$ -com pico máximo em  $2\theta = 13,2$  e  $20,6$ ; e o tipo EH, que normalmente só é encontrado quando o processo é conduzido em temperaturas acima de  $180^\circ\text{C}$  (RAQUEZ *et al.*, 2008; VAN SOEST; ESSERS, 1997).

Nos filmes de ATp puros, os picos de maior intensidade foram em  $2\theta = 19,93$  e  $24,58$  e com pico máximo em  $2\theta = 20,08$  e  $22,48$ , respectivamente para 33 e 64% URE, que pode ser associados a cristalização da amilose.

Nos filmes obtidos a partir das blendas foram observados picos em aproximadamente  $2\theta = 19,9$ ;  $23,3$ ;  $44,5$  e  $50,8$ . Os picos de maior intensidade foram em  $2\theta = 19,9$  e  $23,3$ . Nos filmes com 40% de ATp, o aumento nos índices de cristalinidade podem ser associados ao aumento na intensidade destes picos.

O índice de cristalinidade dos filmes de PBAT e de ATp puros e das blendas de PBAT com 20, 30 e 40% de ATp, condicionados à umidade relativa de 33 e 64%, são mostrados na Tabela 4.7. As amostras condicionadas a 97% de umidade relativa não foram analisadas, pois apresentaram crescimento de mofos na superfície.

**Tabela 4.7 – Índice de cristalinidade dos filmes PBAT puro, PBAT com diferentes teores de amido termoplástico (ATp) e de ATp puro, condicionados a 33 e a 64% de umidade relativa por 7 dias.**

Amostra	Umidade Relativa de condicionamento (%)	Índice de Cristalinidade (%)
PBAT	33	48
	64	46
Atp	33	23
	64	25
20% Atp	33	36
	64	37
30% Atp	33	36
	64	37
40% Atp	33	39
	64	40

Os filmes obtidos a partir das blendas de PBAT / ATp apresentaram índice de cristalinidade menores que os de PBAT puro. A presença de ATp provavelmente dificultou a organização das cadeias poliméricas do PBAT, tornando os filmes mais amorfos e, de acordo com Gopakumar *et al.* (1999), os polímeros semicristalinos podem apresentar maior cristalização quando estirados e, conseqüentemente, maior alinhamento das cadeias, elevando a rigidez e resistência mecânica do material. Este comportamento pode ser comprovado pela diferença das propriedades mecânicas dos filmes (item 4.4), onde as blendas apresentaram, em média, resistência à tração 67% menor que os filmes de PBAT puro. Além disso, os filmes com 40% de ATp foram os que apresentaram índices de cristalinidade e módulos de elasticidade mais próximos aos do PBAT puro.

Nos filmes condicionados a 33% de umidade relativa, a incorporação de 20, 30 e 40% de ATp reduziu o índice de cristalinidade em 23, 24 e 17%, respectivamente, em relação ao filme de PBAT puro e sob 64% URE esta redução foi de 19, 20 e 13%, respectivamente. Esta diferença pode estar relacionada com a diminuição da cristalinidade dos filmes de PBAT puro com o aumento na umidade relativa e o efeito plastificante da água, que aumenta a mobilidade das cadeias de amido e possibilita uma recristalização. Este efeito pode ser observado no filme de

ATp puro que apresentou aumento de 9% no índice de cristalinidade com aumento na umidade relativa. Müller (2007) também observou aumento no índice de cristalinidade de filmes de amido termoplástico de mandioca e glicerol quando a umidade relativa passou de 58 para 75%.

O índice de cristalinidade dos filmes com 20, 30 e 40% de ATp apresentou aumentos desprezíveis quando a umidade relativa de condicionamento passou de 33 para 64%, provavelmente por isso estes filmes não apresentaram alterações relevantes na resistência à tração e nem nos coeficientes de difusão quando houve aumento na umidade relativa.

De acordo com Russo *et al.* (2009), a ordenação das moléculas na fase cristalina faz com que permeação das moléculas da água seja mais difícil do que na fase amorfa. Neste filmes têm-se a fase cristalina do PBAT e do ATp, pois como foi mostrado, os filmes de ATp puro também apresentaram alta cristalinidade, o que contribuiu para a estabilidade apresentada pelos filmes.

Um outro resultado interessante foi o índice de cristalinidade relativamente alto dos filmes de amido termoplástico (23 a 25%), pois em filmes de amido de mandioca (0,30g de glicerol/g de amido seco) produzidos por *casting*, acondicionado por 3 dias a 58% e 75% de umidade, MÜLLER *et al.* (2009) mostrou que este índice foi de 0 e 5%, respectivamente. Entretanto Flores *et al.* (2007), também trabalhou com filmes de amido de mandioca (0,50g de glicerol/g), obtidos por *casting*, e encontrou índices de 15,5 a 30%, onde os filmes mais cristalinos foram aqueles submetidos a um tempo maior de aquecimento (gelatinização) e secagem, sendo esta última em ambiente com maior umidade relativa.

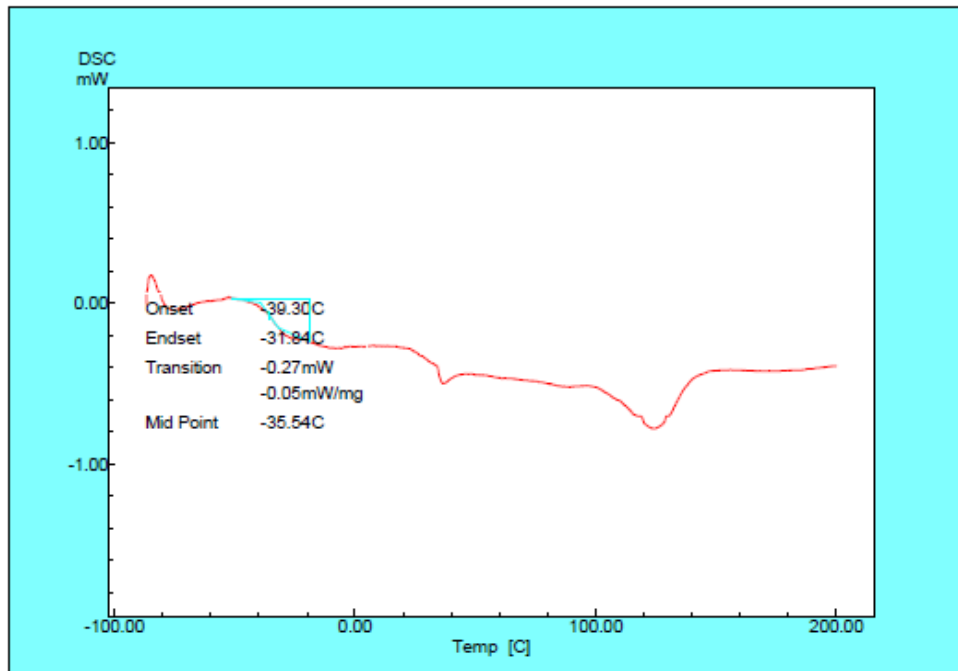
De acordo com Funke (1997), o aquecimento do amido em condições mais drásticas resultará em maior fragmentação das cadeias poliméricas, conseqüentemente redução da massa molar, facilitando assim a ordenação das cadeias e favorecendo o processo de cristalização.

## 4.6 PROPRIEDADES TÉRMICAS DOS FILMES

### 4.6.1 Análise por Calorimetria Diferencial de Varredura dos Filmes

As curvas obtidas através da análise por calorimetria diferencial de varredura (DSC) do segundo ciclo de aquecimento dos filmes apresentaram três eventos térmicos diferentes, sendo dois aumentos da capacidade calorífica, um em temperaturas acima de  $-30^{\circ}\text{C}$  e o outro acima de  $25^{\circ}\text{C}$ , e um pico endotérmico acima de  $100^{\circ}\text{C}$ . Estes eventos podem ser associados à temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), para os eventos ocorridos abaixo de  $0^{\circ}\text{C}$  e acima de  $30^{\circ}\text{C}$ , e acima de  $100^{\circ}\text{C}$  à temperatura de fusão dos cristais do PBAT (FIGURA 4.13).

As temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) obtidas através da análise por DSC do segundo ciclo de aquecimento dos filmes estão na Tabela 4.8. Para o filme de PBAT foi observada uma  $T_g$  de  $-43,9^{\circ}\text{C}$  enquanto que na literatura são relatados valores de  $-30^{\circ}\text{C}$  (AVÉROUS; FRINGANT, 2001) e  $-34^{\circ}\text{C}$  (KIJCHAVENGKUL *et al.*, 2008a) para este polímero. A curva de DSC deste filme também apresentou um pico endotérmico em  $124,3^{\circ}\text{C}$ , que pode ser associado a temperatura de fusão ( $T_m$ ), e é próximo ao valor de  $121,6^{\circ}\text{C}$  encontrado por Kijchavengkul *et al.*, (2008a).



**Figura 4.13** – Exemplo da determinação da temperatura de transição vítrea, através de DSC, do filme de PBAT com 20% de ATP.

A presença de amido termoplástico (ATp) diminuiu a  $T_m$  dos filmes quando comparado ao filme de PBAT puro. O mesmo resultado foi observado por Matzinos *et al.* (2002), em filmes obtidos por extrusão a partir de blendas de PCL e ATP (amido de milho com 20% de glicerol), a concentração crescente de ATP nas blendas causou um pequeno decréscimo na  $T_m$  dos filmes, o filme de PCL puro apresentou  $T_m$  de 64,8°C e no filme com 50% de ATP a  $T_m$  foi de 63,1°C. No entanto, no trabalho com blendas de PHB-HV e amido de milho Reis *et al.* (2008) observaram que os filmes com a adição de até 30% de amido reduziu a  $T_m$  das blendas de 169°C ( $T_m$  do PHB-HV puro) para 167°C ( $T_m$  do filme com 30% de amido), mas as blendas com 40 e 50% de amido apresentaram, respectivamente,  $T_m$  de 174,5 e 170,9°C.

**Tabela 4.8 –** Temperatura de transição vítrea (Tg) e de fusão (Tm), dos filmes de PBAT e de PBAT:ATp.

Amostra	2 <sup>a</sup> Varredura			
	Tg <sub>1</sub> (°C)	Tg <sub>2</sub> (°C)	Tm (°C)	ΔH (J/g)
PBAT	-43,9 ± 4,0	-	124,3 ± 0,3	-13,7 ± 0,4
20% de ATp	-32,6 ± 2,2	31,0	123,1 ± 1,9	-9,8 ± 3,9
30% de ATp	-31,6 ± 0,3	26,6 ± 5,9	121,9 ± 0,7	-8,2 ± 1,3
40% de ATp	-31,3 ± 0,1	45,8	122,3 ± 0,2	-6,8 ± 0,8

Segundo Martim e Averous (2001) o discreto decréscimo no valor de Tm em relação à do polímero puro, pode indicar imiscibilidade dos polímeros presentes na blenda. Estes autores ainda discutem que com a adição de amido termoplástico a Tm de polímeros semicristalinos diminui, pois o ATp teve sua estrutura granular semicristalina destruída durante o processamento termoplástico, tornando-se um polímero essencialmente amorfo.

Sakanaka (2007) constatou, ao comparar os resultados das análises de propriedades mecânicas com os valores de Tm, que os filmes obtidos de blendas de PBSA e polímeros termoplásticos naturais (ATp de amido de mandioca e glicerol; gelatina, ATp de amido de mandioca, amido de milho modificado e amido de milho hidroxipropilado e glicerol; ATp de amido de mandioca, amido de milho modificado e glicerol), que apresentaram as maiores reduções nos valores de Tm em relação ao PBSA puro, foram os que apresentaram as piores propriedades mecânicas. O autor associou este resultado a baixa miscibilidade entre os polímeros nas blendas.

No presente trabalho observou-se também que é possível estabelecer uma relação entre as propriedades mecânicas e os valores de Tm, pois as blendas apresentaram valores para tensão máxima inferiores aos valores apresentados pelo PBAT puro e a Tm foi menor. Mas é importante salientar que no trabalho de Sakanaka (2007) a redução foi de até 4% no valor de Tm quando se adicionou 30% de polímeros termoplásticos naturais (gelatina, ATp de amido de mandioca, amido de milho modificado e amido de milho hidroxipropilado e glicerol), enquanto, neste trabalho ao adicionar 30% de ATp ao PBAT esta redução não chegou a 2%. Mas a blenda de PBAT e ATp parece ser mais miscível do que a de

PBSA e AT, pois os filmes não apresentaram redução na elongação em relação ao PBAT puro.

A alteração do valor de  $T_m$  apresenta implicações também em relação à processabilidade das blendas, pois se o decréscimo neste parâmetro fosse muito grande a produção destes filmes por extrusão no método de sopro seria dificultada, assim como acontece com PCL puro que apresenta a  $T_m$  de aproximadamente 65°C (MATZINOS *et al.*, 2002; SAKANAKA, 2007).

Neste trabalho, apesar dos dados mostrarem que a  $T_m$  decrescia com a adição de AT, foi observado que durante a produção dos filmes, à medida que o teor de amido nas blendas aumentava, melhorava a processabilidade do material. Durante o processo, a temperatura no canhão da extrusora foi de 120°C e no cabeçote 115°C, quando o filme de PBAT puro foi processado qualquer desvio positivo da temperatura no cabeçote dificultava a formação deste filme, este efeito também foi observado para os filmes com 20% de ATp.

Nas blendas observou-se que a presença de amido termoplástico aumentou o valor de  $T_g$  dos filmes, como foi observado por Averous *et al.* (2000) em blendas de ATp (amido de milho) e PCL e Sakanaka (2007) em blendas PBSA e diferentes tipos de ATp (amido de mandioca e glicerol; amido de mandioca, gelatina e glicerol; amido de milho modificado e glicerol), condicionados por 6 meses a temperatura ambiente e 54% de UR. Mesmo assim todas as blendas apresentaram valores de  $T_g$  bem abaixo da temperatura ambiente. De acordo com Avérous e Fringant (2001), o fato da temperatura ambiente estar entre a  $T_g$  e a  $T_m$ , na região denominada “plateau”, é vantajoso porque as mudanças relacionadas a passagem do estado vítreo para o gomoso já ocorreram, assim o material apresentará propriedades mecânicas mais estáveis Este resultado está de acordo com a estabilidade mecânica apresentada pelos filmes nos teste mecânicos, realizados com as amostras condicionadas nas umidades relativas de 33, 64 e 99%.

A segunda  $T_g$  foi observada somente nos filmes em que o ATp estava presente, este evento térmico foi menos intenso que a primeira  $T_g$  e os valores apresentaram maiores desvios e não foi observado em todas as repetições. Nas curvas de DSC para os filmes de AT puro não foi possível determinar nenhum valor de  $T_g$ , mas os valores encontrados para a segunda  $T_g$ , dos filmes obtidos a partir das blendas, estão próximos de 37,6°C citado por Chang (2006), para filmes de amido de mandioca com 20% de glicerol. De acordo com Yu e Christie (2001) o

comportamento térmico de amidos termoplásticos é mais complexo do que polímeros convencionais devido às mudanças que ocorrem durante o aquecimento, tais como gelatinização, fusão, transição vítrea, cristalização, mudanças na estrutura cristalina, expansão do volume, degradação molecular, hidrofobicidade e mobilidade da água. Zou *et al.* (2008) em um trabalho com blendas de amido de milho e PVA, também não conseguiram determinar as temperaturas de transição vítrea e de fusão através do DSC dos filmes de AT puro.

#### 4.6.2 Análise Termogravimétrica dos Filmes

A estabilidade térmica dos filmes de PBAT puro, de blendas de PBAT e ATp e de ATp puro foi analisada por análise termogravimétrica (Tabela 4.9). A primeira derivada da curva de TGA dos filmes de PBAT e AT puros mostram que ambos apresentaram a degradação somente em um estágio, com picos bem definidos em 397,2°C e 317,0°C, respectivamente.

O filme de PBAT puro apresentou uma temperatura na taxa máxima de degradação (T<sub>tmd</sub>) superior à encontrada por Alves (2007), que foi de 375,3°C, mas bem próximos ao valor de 395°C reportado por Chivrac *et al.* (2006). Estes autores não mencionaram em seus trabalhos se houve mais de um estágio de decomposição para este polímero.

O valor de T<sub>tmd</sub> do filme de AT puro (317,0°C) foi menor que 352°C, citado por Müller (2007), para filme de amido de mandioca e glicerol, e 354°C para filme de amido de mandioca sem glicerol. Esta diferença pode estar relacionada ao método de processamento para obtenção das amostras, pois no trabalho de Müller (2007) os filmes foram produzidos por *casting* e no presente trabalho os filmes foram obtidos por extrusão.

A presença de ATp nos filmes de blendas poliméricas diminuiu a estabilidade térmica do PBAT. Nestes filmes foram observados dois estágios e as temperaturas de decomposição em cada estágio foram similares, sendo independentes da concentração de cada polímero na blenda. Foi possível observar diferenças na porcentagem de massa residual entre as blendas. Na primeira faixa de temperatura de degradação observou-se uma pequena decomposição, que pode ser

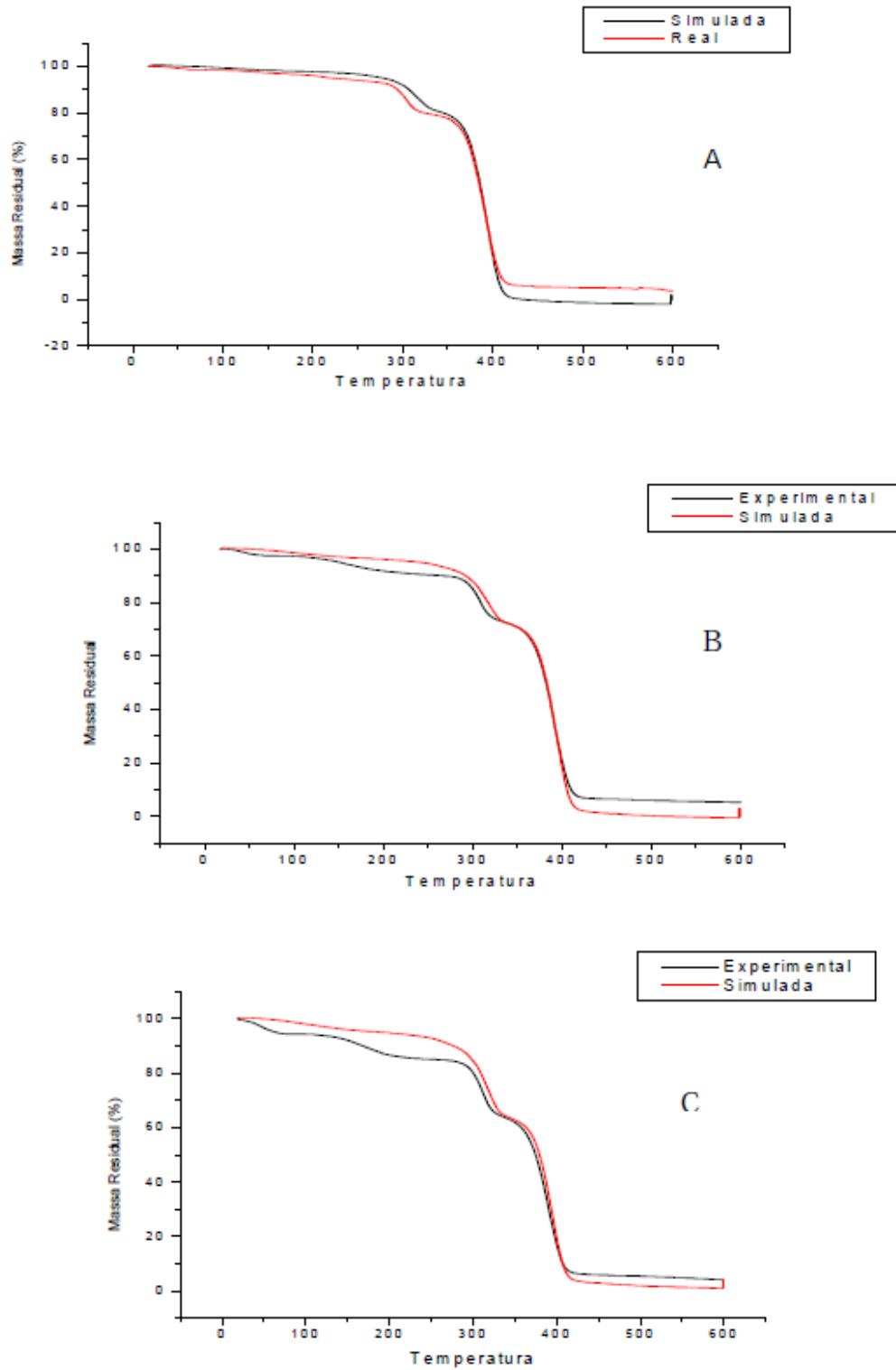
associada à decomposição do ATp. No segundo estágio a perda de massa foi mais acentuada, devido à decomposição do PBAT.

**Tabela 4.9** – Resultados obtidos através da primeira derivada das curvas de TGA dos filmes de PBAT de PBAT:AT.

<b>Amostra</b>	<b>Temperatura de degradação no primeiro estágio (°C)</b>	<b>Temperatura na taxa máxima de degradação (°C)</b>	<b>Teor de resíduos (%)</b>
PBAT	-	397,2 ± 0,2	5,1 ± 0,4
20% de ATp	301,8 ± 0,1	391,6 ± 0,7	4,2 ± 0,7
30% de ATp	308,7 ± 0,7	392,7 ± 0,5	5,0 ± 0,4
40% de ATp	310,2 ± 0,8	391,2 ± 0,4	4,8 ± 1,0
ATp	-	317,0 ± 2,6	8,6 ± 1,0

As curvas da TGA das blendas podem ser analisadas por comparação entre a curva experimental e a simulada teoricamente. As simulações das curvas de TGA das blendas contendo 20, 30 e 40% de ATp foram feitas a partir dos teores de massa residual dos polímeros puros (ATp e PBAT) e considerando as proporções em que estes se encontravam nas blendas (Figuras 4.14 A, B e C).

Ao comparar as curvas simuladas de TGA com as experimentais é possível observar que nas curvas simuladas há um deslocamento do pico de decomposição para as regiões de maior temperatura. Este resultado sugere que nas blendas as reações de degradação térmica são diferentes das que ocorrem nos polímeros puros, provavelmente devido às interações que ocorrem entre estes (FERNANDES, 2005).



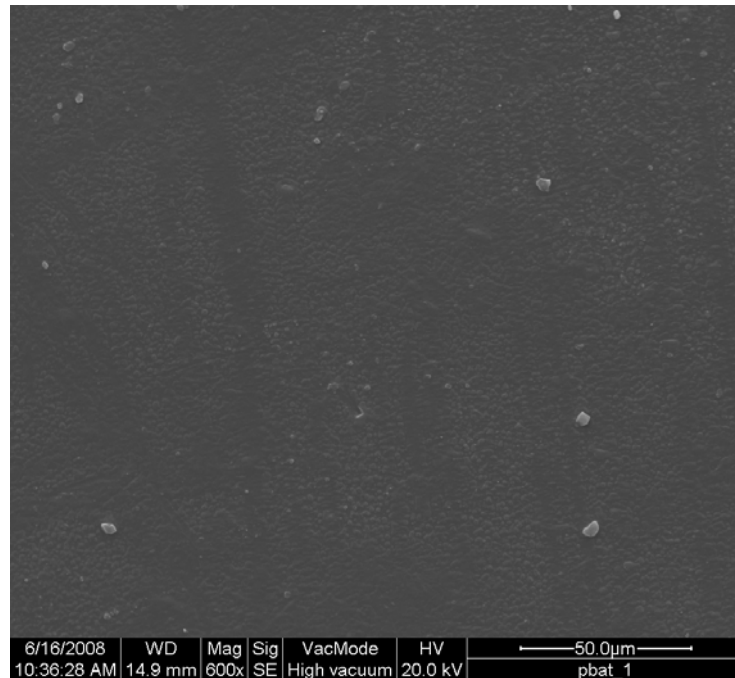
**Figura 4.14** – Curvas de TGA experimental e simulada dos filmes de PBAT com 20 (A), 30 (B) e 40% (C) de amido termoplástico.

#### 4.7 MICROESTRUTURA

As micrografias da superfície e da área de fratura dos filmes de PBAT puro, PBAT com 20, 30, 40% de amido termoplástico (ATp) e de ATp puro são apresentadas, respectivamente, nas Figuras 4.15, 4.16 e 4.17, onde é possível observar que não há ocorrência de poros ou fissuras nas superfícies.

Em um trabalho com filmes de amido de milho nativo e modificado (acetilado e inter cruzado, hidroxipropilado e inter cruzado, modificado por adição de ácido), obtidos por *casting*, López *et al.* (2008) encontraram poros e fissuras somente em filmes sem plastificante. Os autores não comentam o diâmetro dos poros, mas comparando com a escala de 50  $\mu\text{m}$  presente na micrografia, o poro aparenta ter um diâmetro de aproximadamente 2,5  $\mu\text{m}$ , este defeito na morfologia dos filmes pode aumentar a permeabilidade ao vapor de água, favorecendo o processo de difusão.

A micrografia do filme de PBAT (Figura 4.15) evidencia uma estrutura coesa e compacta e, ao comparar com as outras micrografias (Figuras 4.16 e 4.17), observamos que quando há adição de ATp, os grânulos que não foram plastificados se distribuem ao longo desta estrutura, podendo formar cachos (clusters), como relatado por Matzinos *et al.* (2002). A presença destes grânulos de amido pode ter contribuído para a alteração das propriedades mecânicas destes filmes, mesmo assim as superfícies dos filmes apresentavam-se homogêneas e não eram ásperas ao tato.



**Figura 4.15** – Micrografia da superfície do filme de PBAT puro.

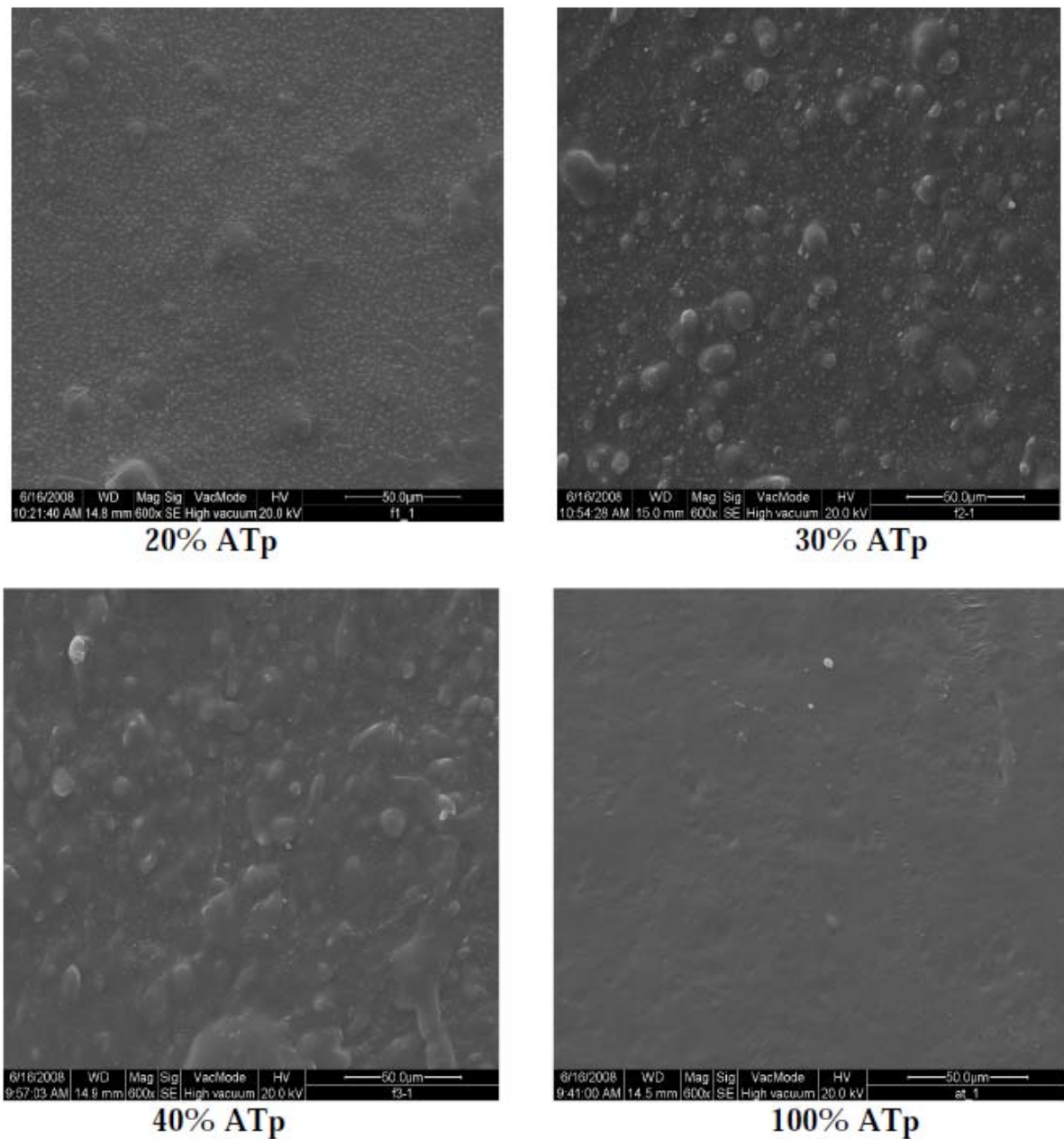
Em filmes obtidos a partir de blendas de ATp e diferentes polímeros, a presença de grânulos de amido dispersos na matriz polimérica têm sido citada por vários autores: Azhari, Wong (2001) em filmes de ATp de mandioca e polipropileno obtidos por extrusão; Sakanaka (2007) em filmes extrusados de ATp e PBSA; Santayanon e Woothikakhan (2003) em filmes de ATp de mandioca modificado e poliuretano produzidos por prensagem a quente.

Alves (2007) trabalhando com filmes extrusados de ATp de milho e PBAT comentou que, a temperatura de extrusão, máxima de 135°C, não foi suficiente para plastificar os grânulos. Assim como nas micrografias apresentadas por estes autores, nas micrografias dos filmes com ATp do presente trabalho, é possível observar que os grânulos de amido estão dispersos na matriz e fracamente aderidos a ela. Assim como afirmado por Azhari e Wong (2001) a dispersão dos grânulos diminui à medida que o conteúdo de amido aumenta.

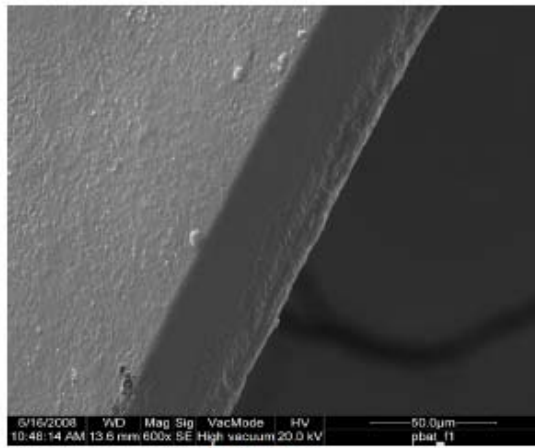
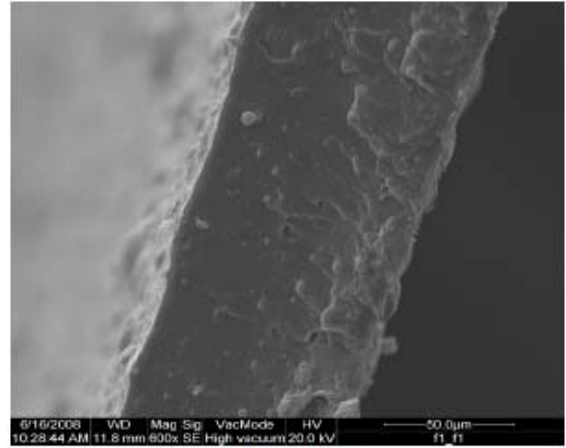
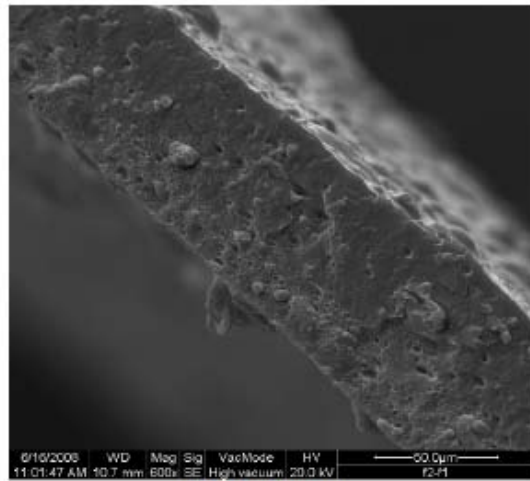
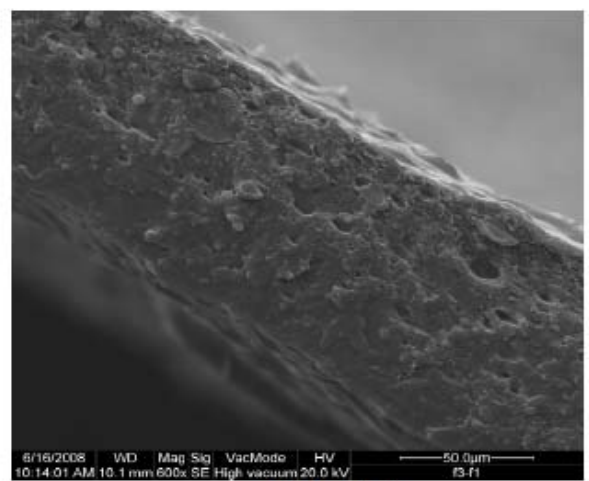
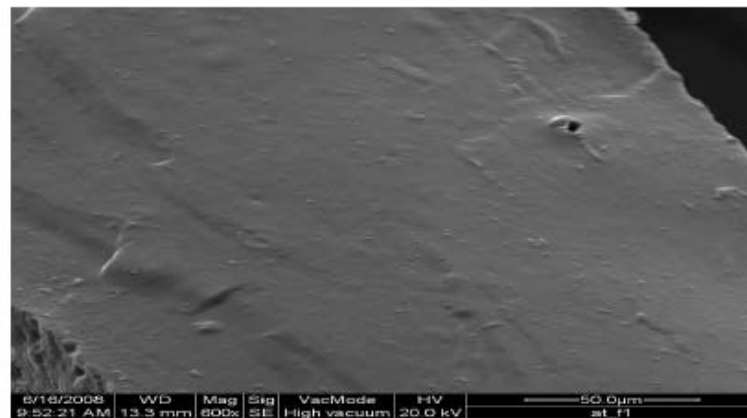
Na Figura 4.16 é possível observar que a área de fratura do filme de ATp puro apresenta algumas cavidades no canto esquerdo (em baixo), provavelmente devido à saída dos grânulos durante a fratura, estas cavidade também estão presentes nas áreas de fratura dos filmes adicionados de ATp.

Sarazin *et al.* (2008) examinaram a morfologia de filmes extrusados, obtidos a partir de blendas binárias de ATp (amido de trigo e glicerol) com PLA e

terciária, deste ATp com PLA e PCL. As amostras foram cortadas com micrótomo para criar uma face de plano perfeito e então analisadas em microscópio eletrônico de varredura, assim foi possível visualizar a fase dispersa de ATp na matriz polimérica. No presente trabalho, tanto nas micrografias de superfície como nas áreas de fratura das blendas não foi observado a ocorrência de separação de fases.



**Figura 4.16** – Micrografias da superfície dos filmes 20% de amido termoplástico (ATp), 30% de ATp, 40% de ATp e de ATp puro.

**PBAT****20% ATp****30% ATp****40% ATp****100% ATp**

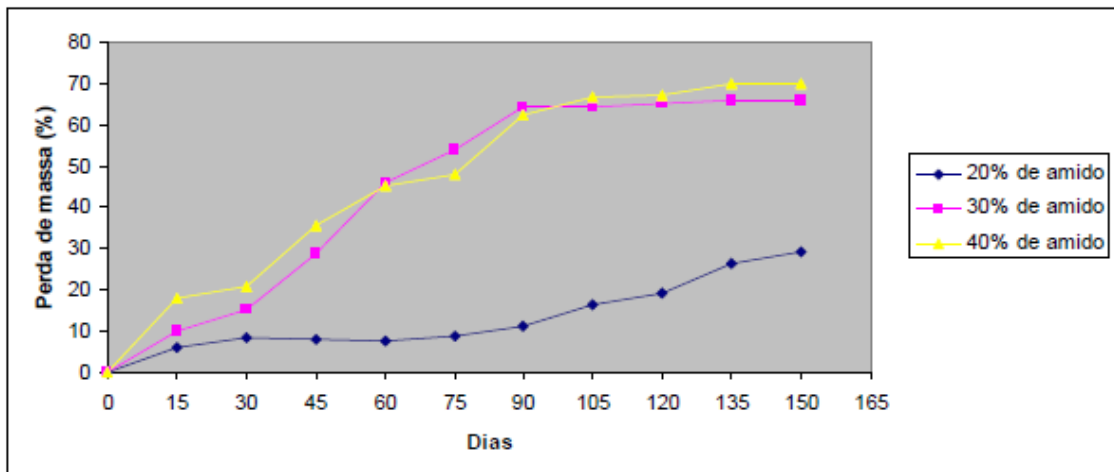
**Figura 4.17 –** Micrografias das fraturas dos filmes de PBAT puro, com 20% de amido termoplástico (ATp), 30% de ATp, 40% de ATp e de ATp puro.

## 4.8 BIODEGRADAÇÃO DOS FILMES

### 4.8.1 Perda de massa dos Filmes

A perda de massa de filmes poliméricos no solo é um processo natural devido a atuação de microrganismos como bactérias, mofos, leveduras e algas, além de organismos macroscópicos que podem degradar o material. Mas os resíduos não podem ser tóxicos ou persistirem no ambiente, e devem ser completamente mineralizados. O amido é totalmente biodegradável, mas quando misturado a um polímero sintético, predominantemente hidrofóbico, a taxa e a extensão da biodegradação pode mudar, devido a interações entre os polímeros, ou pelo fato do amido se dispersar na matriz dificultando o acesso por exemplo de enzima hidrofílicas (RUSSO *et al.*, 2009; KIM, KIM, 2008; SCARASCIA-MUGNOZZA *et al.*, 2006; FRANCHETI; MARCONATO, 2006).

Nos testes de biodegradação a perda de massa foi dependente da quantidade de amido termoplástico (ATp) presente na matriz polimérica. Filmes com 20% de amido apresentaram a menor perda de massa durante todo o período de análise (29,4%), enquanto que os filmes com 30 e 40 % de amido, ao final dos 150 dias, apresentaram perda de massa de 65,9 e 70,0%, respectivamente (Figura 4.18).



**Figura 4.18** – Perda de massa dos filmes de PBAT com 20, 30 e 40% de amido termoplástico em função do tempo de biodegradação (150 dias).

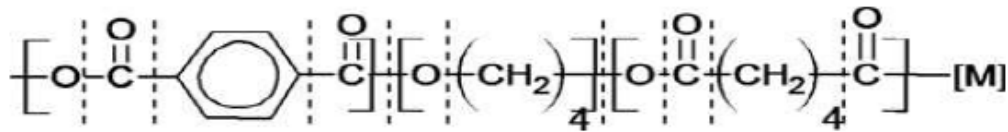
A biodegradação do amido termoplástico (ATp) em filmes de blendas de ATp (amido de milho com 36% de glicerol) e polietileno de baixa densidade (PEBD), em lodo ativado, foi avaliado por Tena-Salcido *et al.* (2008). Estes autores observaram que para o filme de ATp puro a perda de massa atingiu 100% em 21 dias, nos filmes das blendas a perda de massa de ATp foi dependente da quantidade adicionada deste polímero, e após 45 dias os filmes com 32 e 68% de ATp haviam perdido, respectivamente, 39 e 92% da massa. Baseado nestes resultados os autores concluíram que as partículas do ATp estavam dispersas na matriz de PEBD, pois se estivessem somente na superfície a perda de massa destes filmes seria igual a do filme de ATp puro, já que o filme de PEBD puro não apresentou alterações durante o mesmo período.

Wang *et al.* (2004) avaliaram a biodegradabilidade de filmes produzidos com poli(3-hidroxi butirato-co-3-hidroxi hexanoato) (PHBHHx), poli(3-hidroxi butirato) e PBAT, e observaram que após 18 dias em lodo ativado a perda de massa dos filmes foi de 40, 20 e 5%, respectivamente. Estes autores observaram que a morfologia da superfície desempenhou um papel importante na degradação do PHBHHx. Além disso, este polímero apresenta baixa cristalinidade e superfície áspera, por isso foi degradado mais rapidamente, enquanto o filme de PBAT apresentou a superfície mais lisa quando visualizado em microscópio eletrônico de varredura.

O PBAT é um excelente copoliéster alifático aromático, devido a suas características térmicas e propriedades mecânicas, pois supera as desvantagens de muitos materiais alifáticos mas, de acordo com Witt *et al.* (2001), a degradação deste material por microrganismos decresce à medida que a quantidade de componentes aromáticos aumenta. Este fato reforça a importância das blendas deste polímero com amido, que mostrou melhorar a biodegradabilidade dos filmes analisados.

De acordo com Kijchavengkul *et al.* (2008a), a estrutura do PBAT pode sofrer hidrólise em vários pontos da cadeia, conforme o esquema apresentado na Figura 4.19. Em um experimento com filmes de PBAT em condições simuladas de exposição a radiação solar, estes autores relataram que entre a segunda e a terceira semana, a principal modificação na estrutura foi a quebra da ligação éster. A análise de FT-IR também mostrou que a partir da terceira semana os picos referentes ao grupo metileno tinham diminuído de intensidade, e a partir da quarta

semana os grupos benzenos mudaram para outras formas, devido a ação de ligações cruzadas formadas a partir da ação de raios ultra-violeta. Os autores comentam também que a formação de ligações cruzadas diminuiu a biodegradabilidade dos filmes, e que os mesmos deveriam apresentar um menor teor de constituintes benzênicos assim seriam mais biodegradáveis.

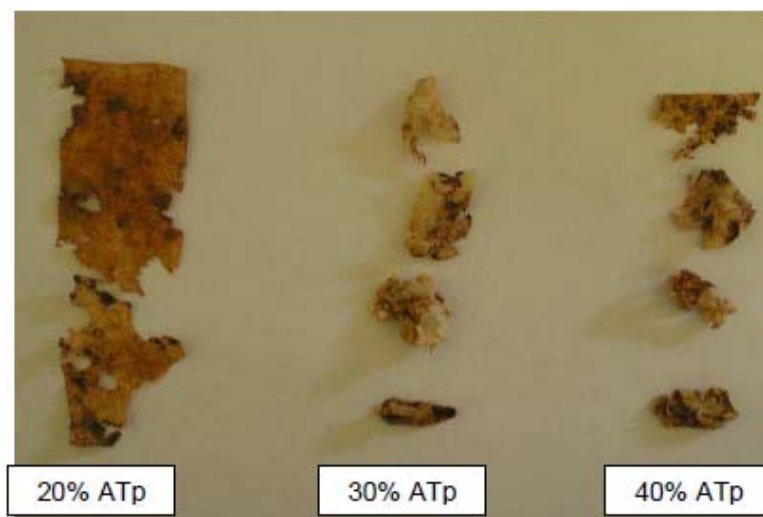


**Figura 4.19** – Estrutura química do PBAT e pontos onde pode ocorrer hidrólise da cadeia.  
**Fonte:** Kijchavengkul et al. (2008a).

Em geral, a biodegradação de um poliéster biodegradável depende, principalmente, da estrutura química e especialmente da hidrólise da ligação éster na cadeia principal, favorecendo a formação de monômeros e oligômeros que serão facilmente absorvidos pelos microrganismos. O tempo para início da degradação enzimática pode ser longo, indicando que a flora microbiana requer um período de adaptação para produzir enzimas capazes de hidrolisar a cadeia polimérica (IOVINO *et al.*, 2008; KIM, KIM, 2008).

Bucci *et al.* (2007), estudando a biodegradação de embalagens de PHB (polihidroxibutirato) em diferentes meios, observaram que a biodegradação deste material ocorre em até 90 dias em meios em que há uma atividade microbiana própria, como a compostagem de lixo orgânico e fossa séptica. Nos filmes analisados neste trabalho não foram adicionados microrganismo ao solo para favorecer o processo.

Esse resultado confirma a hipótese que uma das soluções para a redução dos resíduos sólidos causados pelo descarte das embalagens plásticas está no uso de polímeros biodegradáveis e, ainda, que a inserção de polímeros de fontes renováveis, como o amido, acelera o processo (Figuras 4.20 e 4.21).



**Figura 4.20** – Aparência dos filmes ao final do processo de biodegradação (150 dias).



**Figura 4.21** – Imagem do solo onde os filmes foram enterrados, ao final do processo de biodegradação (150 dias).

#### 4.8.2 Determinação do Carbono da Biomassa Microbiana do Solo

De acordo com De-Polli, Guerra (1997), a biomassa microbiana do solo (BMS) é definida, conceitualmente, como a parte viva da matéria orgânica do solo, excluindo-se as raízes e animais maiores que  $5 \times 10^3 \mu\text{m}^3$ . A BMS não é uma estimativa da atividade dos microrganismos, mas da massa microbiana viva total,

com base na concentração de algum elemento ou de alguma substância celular como, por exemplo, de algumas enzimas.

Partiu-se da hipótese de que a presença de uma maior quantidade de material orgânico no solo estimularia a atividade da microbiota, se refletindo em um aumento do carbono da biomassa microbiana do solo (BMS-C).

Este aumento de atividade foi demonstrado a partir da perda de massa dos compostos, consumidos pelos microrganismos, no entanto, não resultou em alterações do BMS-C, que apresentou valores similares para todas as amostras, antes e depois do contato com os filmes enterrados (Tabela 4.8). O mesmo comportamento foi observado por César (2007), estudando blendas de amido e poli( $\epsilon$ -caprolactona). De acordo com este autor, embora polímeros como a poli( $\epsilon$ -caprolactona) e o PBAT sejam biodegradáveis, sua decomposição é lenta comparada a de compostos de origem biótica, como polissacarídeos e proteínas, o que dificulta a quantificação deste parâmetro. Análises adicionais são necessárias para o entendimento mais detalhado da biodegradação destes compostos.

**Tabela 4.10** – Carbono da biomassa microbiana do solo (BMS-C) dos filmes de PBAT:AT

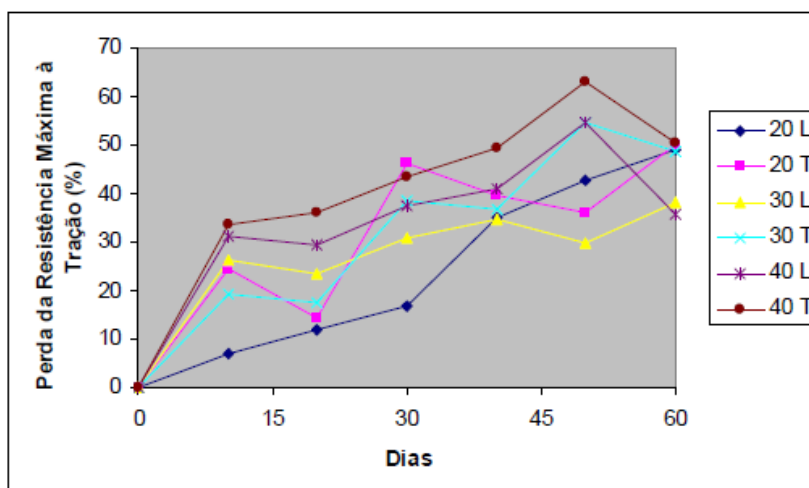
Amostra	Biomassa de carbono microbiano (g/kg)	
	Tempo inicial	150 dias
20% de ATp	1,3 ± 0,1	1,2 ± 0,3
30% de ATp	1,4 ± 0,3	1,8 ± 0,2
40% de ATp	1,2 ± 0,2	1,1 ± 0,1

#### 4.8.3 Mudança nas Propriedades Mecânicas

As Figuras 4.22, 4.23 e 4.24 mostram as mudanças ocorridas nas propriedades mecânicas dos filmes de PBAT com 20, 30 e 40% de amido termoplástico em função do tempo de biodegradação.

Observa-se que as maiores alterações na resistência máxima à tração (Figura 4.22) ocorreram com as amostras que continham 40% de amido

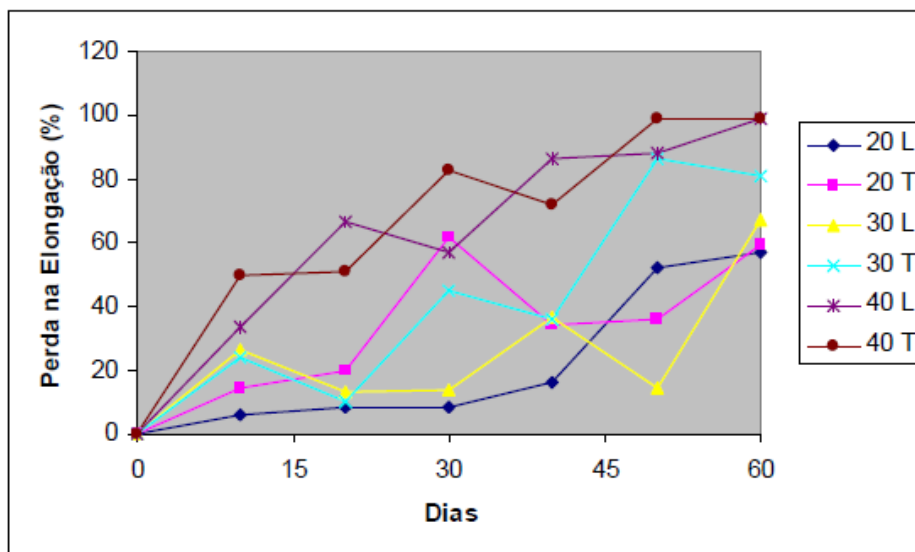
termoplástico 40T (sentido transversal ao processamento) e 40L (sentido longitudinal ao processamento), que apresentaram, respectivamente, perdas de 63% (de 11,1 para 4,1 MPa) e 54% (de 9,9 para 4,5 MPa) após 50 dias de biodegradação.



(L) sentido longitudinal e (T) sentido transversal ao processamento dos filmes.

**Figura 4.22** – Perda da resistência máxima à tração dos filmes de PBAT com 20, 30 e 40% de amido termoplástico em função do tempo de biodegradação.

A capacidade de deformação dos filmes, medida pelo percentual de alongação, no tempo zero era de aproximadamente 700%, para todas as amostras, e durante os 60 dias de avaliação esta propriedade foi a mais afetada pela decomposição (Figura 4.23). Assim como na resistência máxima à tração, as maiores perdas também foram para as amostras 40T e 40L, que apresentaram perda máxima de 99%, de 700 para 7,8% e de 700 para 7,6%, respectivamente, após 60 dias de biodegradação. Os resultados para os testes de alongação foram os que apresentaram os maiores desvios, da ordem de 46% (20 ATp), 62% (30 ATp) e 99% (40 ATp), que não foram ocasionados por erros na execução da análise mas pelo fato de que a degradação dos filmes não é homogênea. Com objetivo de tentar minimizar este problema, todas as amostras utilizadas nos testes foram coletadas da parte dos sacos onde, macroscopicamente, não havia fragmentação.



(L) sentido longitudinal e (T) sentido transversal ao processamento dos filmes.

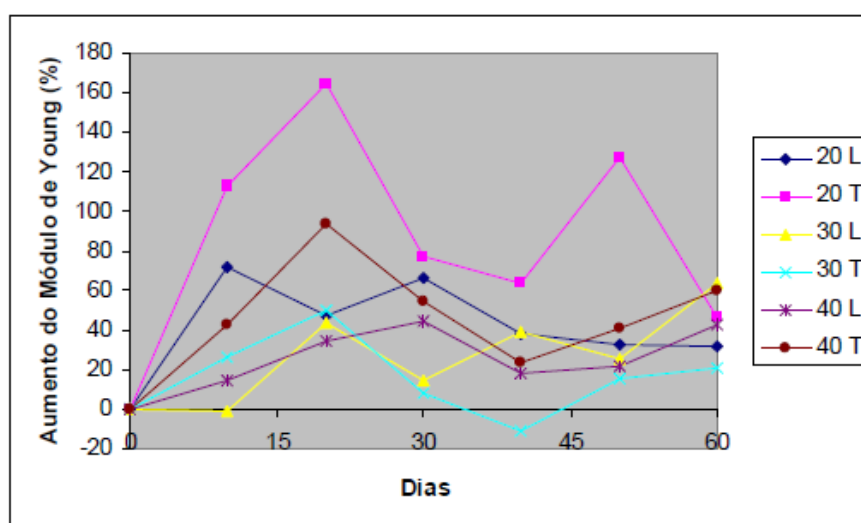
**Figura 4.23** – Perda na elongação dos filmes de PBAT com 20, 30 e 40% de amido termoplástico em função do tempo de biodegradação.

Os sacos, com o passar do tempo, ficavam mais rígidos e sujeitos a fragmentação, como pode ser observado na Fig. 4.23. O enrijecimento dos filmes é confirmado pelo aumento no módulo de Young observado durante o experimento (Fig. 4.24). Diferente das outras propriedades estudadas, que apresentaram maiores alterações a partir de 45 dias de experimento, para o módulo de Young as alterações foram observadas a partir de 15 dias de biodegradação.

O decréscimo da resistência à tração de polímeros biodegradáveis pode ser associado, primeiramente, a hidrólise de ligações éster, que ocorre de forma aleatória principalmente na região amorfa do polímero sob condições de altas umidades (KIM, KIM, 2008). Mas em condições naturais a exposição ao sol também constitui um importante fator de degradação termo-oxidativa, que ocasiona o aparecimento de ligações cruzadas causando a redução de propriedades mecânicas dos polímeros, tais como diminuição da resistência ao impacto, de flexibilidade, diminuição das forças de tensão, de elongação à ruptura e consequentemente o rompimento prematuro dos filmes (KIJCHAVENGKUL *et al.*, 2008 a,b; IOVINO *et al.*, 2008).

Os mecanismos de degradação de filmes de PBAT usados na agricultura foram estudados por Kijchavengkul *et al.* (2008a). Estes autores demonstraram que o principal mecanismo de degradação destes filmes foi a

formação de ligações cruzadas na estrutura do polímero, induzidas pela radiação solar (fotodegradação). Avaliando os efeitos da fotodegradação, nestes filmes durante duas semanas, Kijchavengkul *et al.* (2008b) observaram que a resistência máxima à tração dos filmes decresceu 48,20% (de 15,7 para 8,14 MPa) e o percentual de alongação decresceu de 520 para 3,7%. As amostras ficavam mais quebradiças, o que foi confirmado pelos resultados obtidos para o módulo de Young que no início era de 54,3 MPa e após 2 semanas era de 183 MPa.



(L) sentido longitudinal e (T) sentido transversal ao processamento dos filmes.

**Figura 4.24** – Aumento do Módulo de Young dos filmes de PBAT com 20, 30 e 40% de amido termoplástico em função do tempo de biodegradação.

Em todas as propriedades avaliadas é possível observar que as alterações não foram lineares, principalmente para a alongação, onde foram observados os maiores desvios entre as médias.

Kim (2008) avaliou a biodegradabilidade de filmes obtidos de blendas de polietileno e amido de batata hidroxipropilado com diferentes graus de substituição, e mostrou que a resistência à tração e a alongação decresceram em função do aumento do grau de substituição das hidroxilas do amido e da inoculação de células de *Pseudomonas aeruginosa*.

A avaliação das mudanças nas propriedades mecânicas de filmes biodegradáveis ao longo do processo de biodegradação é importante,

principalmente quando estes são utilizados na agricultura, como sacos para produção de mudas, cobertura de solo, dentre outras aplicações. Testes realizados em ambientes naturais, sem a inoculação de microrganismos que poderiam acelerar o processo de decomposição, permitem prever o comportamento de filmes biodegradáveis e verificar se estes filmes resistirão às condições reais e por quanto tempo poderão ser utilizados.

#### 4.9 APLICAÇÃO DOS FILMES NA PLASTICULTURA

A utilização de plásticos na agricultura também pode constituir um sério problema para o meio ambiente, pois o material recolhido sempre apresenta-se contaminado com solo e restos de plantas, o que torna a reciclagem mais difícil e cara. A utilização de polímeros biodegradáveis para produção destes filmes é a solução, a única ressalva é que estes materiais conservem suas propriedades pelo tempo necessário a sua aplicação e após o uso se decomponha na natureza (KICHAVENTKUL *et al.*, 2008a, b).

Os filmes de PBAT com 20, 30 e 40% de amido termoplástico (ATp) produzidos por extrusão foram utilizados na confecção de sacos para mudas de videiras em substituição aos sacos de polietileno preto normalmente utilizados. Os sacos com as estaquias foram mantidos em casa de vegetação coberta com sombrite para proteger da insolação direta.

Nos primeiros 20 dias em casa de vegetação, os sacos começaram a apresentar sinais de degradação, como rachaduras e mudanças de cor em alguns pontos. A mudança de cor era semelhante à que ocorre na superfície de meio de cultura em placas de Petri durante o crescimento de determinados microrganismos. É importante ressaltar que as partes que apresentavam sinais de degradação estavam em contato com a terra, a borda superior dos saquinhos que não tinha contato com a terra continuava intacta.

Kichavengkul *et al.* (2008b) avaliaram a degradação de filmes de PBAT puro utilizados em plantações de tomate e observaram que na segunda semana de avaliação os filmes de PBAT já apresentaram sinais de degradação como rasgos e fissuras. Os filmes de PBAT com pigmentação negra apresentaram

estes sinais após a oitava semana de experimento e os filmes de polietileno de baixa densidade utilizados convencionalmente se mantiveram intactos. De acordo com os autores os filmes pigmentados com corante preto são mais promissores.

Os sacos com as mudas de videiras ficaram na casa de vegetação por 90 dias, quando, em todas as mudas, já havia surgido as primeiras folhas. Ao final deste tempo a maior parte dos sacos (95%) já apresentava rachaduras grandes e em vários deles havia ocorrido perda de terra. Os sacos foram considerados degradados, assim as mudas foram colocadas em sacos novos para avaliar se a presença dos mesmos poderia interferir no desenvolvimento das plantas no campo.

Verificou-se que todas as mudas plantadas no campo se desenvolveram normalmente, independente do tipo de saco, e levaram, em média, 32 dias para atingir o primeiro fio e mais 29 dias, em média, para formar o cordão unilateral no mesmo fio.

## 5 CONCLUSÕES

A produção em escala comercial de filmes biodegradáveis a partir de blendas de amido termoplástico (ATp) e poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) mostrou-se viável já que foi possível obter filmes com excelente processabilidade e termosoldagem, com a mesma tecnologia de produção (extrusão sopra), utilizada para produção de filmes de polietileno de baixa densidade.

A utilização destes filmes biodegradáveis na plasticultura é viável, pois as propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água mostraram-se compatíveis com esta finalidade, mas são necessários maiores estudos para diminuir a velocidade de biodegradação, que é elevada para determinados tipos de aplicação.

Quanto maior a concentração de amido nas blendas maior é a permeabilidade ao vapor de água dos filmes devido, principalmente, ao aumento do coeficiente de solubilidade e há, também, uma redução da resistência mecânica, entretanto existe uma boa compatibilidade entre o amido termoplástico e o PBAT, verificada pelas análises térmicas e microscópicas. Sendo assim é possível considerar a blenda com 40% de amido termoplástico a mais indicada para a preparação destes filmes.

## 6 SUGESTÕES

Utilizar agentes compatibilizantes para aumentar a interação entre o ATp e o PBAT, melhorando as propriedades mecânica e de barreira ao vapor de água.

Testar aditivos para reduzir a velocidade de fotodegradação e de biodegradação de filmes empregados na agricultura, evitando o colapso prematuro da embalagem.

## REFERÊNCIAS

- ABAM. Associação Brasileira de Amido de Mandioca. Disponível em: [www.noticiasagricolas.com.br](http://www.noticiasagricolas.com.br). Acesso em 30 de Maio 2009.
- AGROPECUÁRIA BRASIL. Disponível em: [www.agropecuariabrasil.com.br/](http://www.agropecuariabrasil.com.br/). Acesso em 05 de agosto 2008.
- ATICHOKUDOMCAI, N. SHOBSNGOB, S. CHINACHOTI, P. VARAVINIT, S. A study of some physicochemical properties of high-crystalline tapioca starch. **Starch/Stärke**, v. 53, p. 577 – 581, 2001
- ALAVI, S. H. CHEN, K. RIZVI, S. S. Rheological characteristics of intermediate moisture blends of pregelatinized and raw wheat starch. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 50, p. 6740 – 6745, 2002.
- AL-MUHTASEB, A. H. McMINN, W. A. M. MAGEE, T. R. A. Water sorption isotherms of starch powders: Part 1: mathematical description of experimental data. **Journal of Food Engineering** v. 61, nº 3, 2004.
- ALVES, V.D. **Produção e Caracterização de Biomateriais a Partir de Fibras Naturais ou Amidos com Poli(Butileno Adipato Co-Tereftalato) (PBAT)**. 2007. Tese de doutorado (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007.
- ALVES, V. D.; MALI, S.; BELÉIA, A.; GROSSMANN, M. V. E. Effect of glycerol and amylose enrichment on cassava starch film properties. **Journal of Food Engineering**, v.78, p.941-946, 2006.
- ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test methods for water vapor transmission of material – E-96-95**. Philadelphia: ASTM, 1995.
- ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Test methods for tensile properties of thin plastic sheeting - D-882-91. **Annual book of ASTM**. Philadelphia: ASTM, 1996.
- ATWELL, W. HYLDON, R. G. , GODFREY, P. D. Germinated quinoa flour to reduce the viscosity of starchy foods. **Cereal Chemistry**. v. 65, n. 6, p. 508 – 509. 1988.
- AVÉROUS, L.; BOQUILLON, N. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. **Carbohydrate Polymers**, v.56, p.111-122, 2004.
- AVÉROUS, L.; FRINGANT, C. Association between plasticized starch and polyesters: processing and performances of injected biodegradable systems. **Polymer Engineering and Science**, v.41, n.5, p.727-734, 2001.
- AVEROUS, L. MORO, L, DOLE, P. FRINGANT, C. Properties of thermoplastic blends: starch–polycaprolactone. **Polymer**, v. 41, 4157–4167, 2000.

- AZHARI, C. H. WONG S. F. Morphology-mechanical property relationship of polypropylene/starch blends. **Pakistan Journal of Biological Sciences**, v. 4, n. 6, p. 693 – 695, 2001.
- BAN, W. SONG, J. LUCIA, L. A. Influence of natural biomaterials on the absorbency and transparency of starch-derived films: An optimization study. **Industry Engineering Chemistry Reserve**, v. 46, p. 6480 – 6485, 2007.
- BANGYEKAN, C. AHT-ONG, D. SRIKULKIT, K. Preparation and properties evaluation of chitosan-coated cassava starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 63, p. 61 - 71, 2006.
- BARRA, G. M. O. ROEDER, J. SOLDI, V. PIRES, A. T. N. AGNELLI, J. A. M. Blendas de Poliamida/Elastômero: Propriedades e Influência da Adição de Agente Compatibilizante. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 2, p. 94-101, 2003.
- BILIADERIS, C. G. The structure and interactions of starch with food. **Can. J. Physiol. Pharmacol.** v. 69, p. 60 - 78, 1991.
- BLAHOVEC, J. Sorption isotherms in materials of biological origin mathematical and physical approach. **Journal of Food Engineering**, v. 65, n. 4, p. 489-495, 2004.
- BRIASSOULIS, D. Mechanical behaviour of biodegradable agricultural films under real field conditions. **Polymer Degradation and Stability**, v.91, p.1256-1272, 2006.
- BASF. **Ficha de produtos:** Ecoflex. 2003. Disponível em: [www.basf.com.br/ecoflex](http://www.basf.com.br/ecoflex). Acesso em: 04 ago. 2008.
- Bucci, D.Z., Tavares, L.B.B., Sell, I. Biodegradation and physical evaluation of PHB packaging. **Polymer Testing**, 26, 908–915, 2007.
- BULEÓN, A. HERVÉ, B. DELAGE, M. PONTOIRE, B. Comparison of X-RAY diffraction patterns and sorption properties of the hydrolyzed starches of potato, wrinkled and smooth pea, broad bean and wheat. **Carbohydrate Polymers**, v. 7, p. 461 - 482, 1987.
- CANEVAROLO Jr., S.V. **Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2. ed. São Paulo: Artliber Editora, 2003.
- CÉSAR, M.E.F. **Biodegradação da blenda de poli (ε-caprolactona) e amido de milho adpatado, em diferentes granulometrias, incubada em dois solos**. 2007. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Escola Superior de Agronomia Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2007. 53p.
- CIACCO, C. F. CRUZ, R. **Fabricação de amido e sua utilização**. Secretaria da Indústria e Comércio. Ciência e Tecnologia, São Paulo, 152 p., 1982.
- CHANG, Y. P. KARIM, A. A. SEOW, C. C. Interactive plasticizing-antiplasticizing effects of water and glycerol on the tensile properties of tapioca starch films. **Food Hydrocolloids**, v. 19, p. 1 – 8, 2006.

CHIVRAC, F. KADLEKOVA, Z. POLLET, E. AVÉROUS, L. Aromatic copolyester-based nano-biocomposites: Elaboration, structural characterization and properties. **J Polym Environ**, v. 14, p. 393–401, 2006.

CHUNG, H. J. LIM, S. T. Physical aging of glassy normal and waxy rice starches: effect of aging temperature on glass transition and enthalpy relaxation. **Carbohydrate Polymer**, v. 53, p. 205 – 211, 2003.

COLLARES, F. P. KIECKBUSCH, T. G. FINZER, J. R. D. A transição vítrea em produtos alimentícios. **Braz. J. Food Technol.**, v. 5, p. 117 – 130, 2002.

CORRADINI, E.; LOTTI, C.; MEDEIROS, E.S.; CARVALHO, A.J.F.; CURVELO, A.A. S.; MALTOSO, L.H.C. Estudo comparativo de amidos termoplásticos derivados do milho com diferentes teores de amilose. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.15, n.4, p.268- 273, 2005.

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

DE-POLLI, H. GUERRA, J. G. M. **Determinação do carbono da biomassa microbiana do solo: método da fumigação-extração**. Seropédica. Embrapa – CNPAB, 1997. 10p.

DING, Q. et al. The effect of extrusion conditions on the physicochemical properties and sensory characteristics of rice-based expanded snacks. **Journal. Food Engineering**, v. 66, 283-289, 2005.

EMBRAPA. **Aproveitamento de mandiocas açucaradas**. Disponível em: [www.cenargen.embrapa.br/antec/mandioca](http://www.cenargen.embrapa.br/antec/mandioca). Acesso em: 10 abr. 2008.

EIND, R. M. V. D. et al.. Molecular breakdown of corn starch by thermal and mechanical effects. **Carbohydrates Polymers**, v. 56, p. 415 – 422, 2004.

FAMÁ, L.; FLORES, S.K.; GERSCHENSON, L.; GOYANES, S. Physical characterization of cassava starch biofilms with special reference to dynamic mechanical properties at low temperatures. **Carbohydrate Polymers**, v.66, p,8-15, 2006.

FERNANDES, D. M. **Estudo da estabilidade térmica de blendas de poli(álcool vinílico)/lignina modificada**. 2005. 156 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2005.

FERREIRA, F. B.. **Efeito da armazenagem em diferentes umidades relativas na propriedades de filmes de amido de inhame (*Discorea alata*) plastificados com glicerol e monoglicerídeo**. 2005. Dissertação de mestrado (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Maringá, 2005.

FISHMAN, M. L. COFFIN, D. R. KONSTANCE, R. P. ONWULATA, C. I. Extrusion of pectin/starch blends plasticized with glycerol. **Carbohydrate Polymers**, v. 41, p. 317– 325, 2000.

FLORES, S. CONTE, A. CAMPOS, C. GERSCHENSON, L. Mass transport properties of tapioca-based active edible films. **Food Engineering**, v. 81, p. 580–586, 2007.

FRANCHETTI, S. M. M. MARCONATO, J. C. Polímeros biodegradáveis – Uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 811 – 816, 2006.

FUNKE, U. BERGTHALLER, W. LINDHAUER, M. G. Processing and characterization of biodegradable products based on starch. **Polymer Degradation and Stability**, v. 59, p. 293 - 296, 1997.

GODBILLOT, L. DOLE, P. JOLY, C. ROGÉ, B. MATHLOUTHI. Analysis of water binding in starch plasticized films. **Food Chemistry**, v. 96, p. 380–386, 2006.

GOPAKUMAR, T. G. PONRATHNAMA, A. LELE, C. R. RAJAN, A. F. In situ compatibilisation of poly(phenylene sulphide)/wholly aromatic thermotropic liquid crystalline polymer blends by reactive extrusion: morphology, thermal and mechanical properties. **Polymer**, v. 40, p. 357-364, 1999.

GU, S. Y. Zhang, K. Ren, J. Zhan, H. Melt rheology of polylactide/poly(butylenes adipate-co- terephthalate) blends. **Carbohydrate Polymer**, v. 74, n. 1, p. 79 – 85, 2008.

HAN, J.H. SEO, G. H. PARK, I. M. KIM, G. N. LEE, D. S. Physical and mechanical properties of pea starch edible films containing beeswax emulsions. **Journal of Food Science**, v. 71, n. 6, p. 941 – 946. 2006.

HILL, S. E. LEDWARD, D. A. MITCHELL, J. R. **Functional properties of food macromolecules**. Grã Bretanha : Ed. Aspen Publication, 1998. p.348.

HOOVER, R. Composition, molecular structure and physicochemical properties of tuber and root starches: a review. **Carbohydrate Polymer**, v. 45, 253-267, 2001.

HUNEAULT, M. A. LI, H. Morphology and properties of compatibilized polylactide/thermoplastic. **Polymer**, v. 48, p. 270 – 280, 2007.

IMAM, S. H. CINELLI, P. GORDON, S. H. CHIELLINI, E. Characterization of biodegradable composite films prepared from blends of Poly(Vinyl Alcohol), cornstarch and lignocellulosic fiber. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 13, n. 1, p. 47– 65, 2005.

IOVINO, R. ZULLO, R. RAO, M. A. CASSAR, L. GIANFREDA, L. Biodegradation of poly(lactic acid)/starch/coir biocomposites under controlled composting conditions. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, p. 147 –157, 2008.

JANGCHUD, A. CHINNAN, M. S. Properties of peanut protein film: sorption isotherm and plasticizer effect. **Lebensm.-Wiss. u.-Technol.**, v. 32, p. 89 – 94, 1999.

JENSEN, S. **Emulsificantes com diferentes EHL (equilíbrio hidrofílico-lipofílico) em filmes de amido de mandioca**. 2007. Dissertação de mestrado (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007.

KHARE, A. DESHMUKH, S. Studies toward producing eco-friendly plastics. **Journal of Plastic Film & Sheeting**, v. 22, p. 193 – 210, 2006.

KIJCHAVENGKUL, T. AURAS, R. RUBINO, M. NGOUAJIO, M. FERNANDEZ, T. Assessment of aliphatic–aromatic copolyester biodegradable mulch films. Part I: Field study. **Chemosphere**, v. 71, p. 942 – 953, 2008a.

KIJCHAVENGKUL, T. AURAS, R. RUBINO, M. NGOUAJIO, M. FERNANDEZ, T. Assessment of aliphatic-aromatic copolyester biodegradable mulch films. Part II: Laboratory simulated conditions. **Chemosphere**, v. 71, p. 1607–1616, 2008b.

KIM, H. S.; KIM, H. J. Enhanced hydrolysis resistance of biodegradable polymers and bio-composites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, p. 1544–1553, 2008.

KIM, M. Evaluation of degradability of hydroxypropylated potato starch/polyethylene blend films. **Carbohydrate Polymers**, v. 54, p. 173 – 181, 2003.

KROCHTA, J. M. DE MULDER-JOHNSTON, C.. Edible and biodegradable polymer films: Challenges and opportunities. **Food Technology**, v. 51, p. 61–77, 1997.

KROCHTA, J. M. BALDWIN, E. A. NISPERO-CARRIEDO, M. O. In: EDIBLE coating and films to improve food quality. 10. ed. USA: Ed. Technomic Publishing Company, Inc. 1994. 379 p.

KURAKE, M. HAGIWARA, H. KOMAKI, T. Effects of various surfactants on rheological properties of maize starch granules. **Cereal Chemistry**, v. 81, n. 1, p. 108 – 114, 2004.

LAROTONDA, F.D.S.; MATSUI, K.N.; SOBRAL, P.J.A.; LAURINDO, J.B. Hygroscopicity and water vapor permeability of Kraft paper impregnated with starch acetate. **Journal of Food Engineering**, v.71, n.4, p.394-402, 2005.

LEONEL, M. CEREDA, M. P. Características físico-químicas de algumas tuberosas amiláceas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 22, n. 1, p. 65 – 69, 2002.

LI, J. Y.; YEH, A. I. Relationships between thermal, rheological characteristics and swelling power for various starches. **Journal. Food Engineering**, v. 50, 141-148, 2001.

LIU, Z. HAN, J. H. Film forming characteristics of starches. **Journal Food Science**, v. 70, n. 1, p. 31 - 36, 2005.

LOPÉZ, O. V. GARCÍA, M. A. ZARITZKY, N. E. Film forming capacity of chemically modified corn starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 73, p. 573 – 581, 2008.

LOURDIN, D. COIGNARD, H. BIZOT, H. COLONNA, P. Influence of equilibrium relative humidity and plasticized concentration on the water content and glass transition of starch materials. **Polymer**, v. 38, p. 5401-5406, 1997.

LU, Y. TIGHZERT, L. BERZIN, F. RONDOT, S. Innovative plasticized starch films modified with waterborne polyurethane from renewable resources. **Carbohydrate Polymers**, v., p. 1 – 9, 2005.

MA, X. YU, J. The plasticizers containing amide groups for thermoplastic starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 57, p. 197 – 203, 2004.

MA, X. F. YU, J. G. ZHAO, A. Properties of biodegradable poly(propylene carbonate)/starch composites with succinic anhydride. **Composites Science and Technology**, v. 66, p. 2360–2366, 2006.

MALI, S. **Produção, caracterização e aplicação de filmes plásticos biodegradáveis a base de amido de cará**. 2002. 150 p. Tese de doutorado (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2002.

MALI, S. GROSSMANN, M. V. E. GARCÍA, M. A. MARTINO, M. N. ZARITZKY, N. E. Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources. **Journal of Food Engineering**, v. 75, p. 453 – 460, 2006.

MALI, S. KARAM, L. B. RAMOS, L. P. GROSSMANN, M. V. E. Relationships among the composition and physicochemical properties of starches with the characteristics of their films. **J. Agric. Food Chem.**, v. 52, 7720-7725, 2004.

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. Microstructural characterization of yam starch films. **Carbohydrate Polymers**, v.50, p.379-386, 2002.

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

MARQUES, P. T. PÉRÉGO, C. LE MEINS, BORSALI, R. SOLDI, V. Study of gelatinization process and viscoelastic properties of cassava starch: Effect of sodium hydroxide and ethylene glycol diacrylate as cross-linking agent. **Carbohydrate Polymers**, v. 66, p. 396 – 407, 2006.

MARSH, K. BUGUSU, B. Food packing – Roles, materials and environmental issues. **Journal of Food Science**, v. 72, n. 3, p. 39 – 55, 2008.

MARTIN, O. AVEROUS, L. Poly(lactic acid): Plasticization and properties of biodegradable multiphase systems. **Polymer**, v. 42, p. 6209–6219, 2001.

MATZINOS, P. TSERKI, V. KONTOYIANNIS, A. PANAYIOTOU, C. Processing and characterization of starch/polycaprolactone products. **Polymer Degradation and Stability**, v. 77, p. 17 – 24, 2002.

MOHANTY, A. K. MISRA, M. DRZAL, L. T. Sustainable bio-composites from renewable resources: opportunities and challenges in the green materials world. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 10, n. 1/2, p. 19 – 26, 2002.

MOORE, G. R. P. MARTELLI, S. M. GANDOLFO, C. SOBRAL, P. J. A. LAURINDO, J. B. Influence of the glycerol concentration on some physical properties of feather keratin films. **Food Hydrocolloids**, v. 20, p. 975–982, 2006.

MÜLLER, C. M. O. **Estudo dos Processos de Transferência de Massa e Propriedades Mecânicas de Biofilmes de Amido de Mandioca Reforçados com Fibras de Celulose**. 2007. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007.

MÜLLER, C.M.O.; YAMASHITA, F.; LAURINDO, J.B.. Effect of cellulose fibers on the crystallinity and mechanical properties of starch-based films at different relative humidity values. **Carbohydrate Polymers**, v.77, p.293 - 299, 2009.

MÜLLER, C.M.O.; YAMASHITA, F.; LAURINDO, J.B. Evaluation of the 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.

MÜLLER, C.M.O.; YAMASHITA, F.; LAURINDO, J.B. Effect of cellulose fibers on the crystallinity and mechanical properties of starch-based films at different relative humidity values . **Carbohydrate Polymers**, v.77, p.293 - 299, 2009.

MYLLÄRINEN, P. PARTANEN, R. SEPPÄLÄ, J. FORSSELL, P. Effect of glycerol on behaviour of amylase and amylopectin films. **Carbohydrate Polymers**, v.50, p.355 - 361, 2002.

PARRA, D. F. TADINI, C. C. PONCE, P. LUGÃO, A. B. Mechanical properties and water vapor transmission in some blends of cassava starch edible films. **Carbohydrate Polymers**, v. 58, p. 475 – 481, 2004.

PARTANEN, R. MARIE, V. MacNAUGHTAN, W. FORSSELL, P. FARHAT, I. 1H NMR study of amylase films plasticized by glycerol and water. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, p. 147 – 155, 2004.

PERDOMO, J. COVA, A. SANDOVAL, A. J. GARCÍA, L. LAREDO, E. MÜLLER, A. J. Glass transition temperatures and water sorption isotherms of cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, p. 305–313, 2009.

- PÉREZ-ALONSO, C. BERISTAIN, C. I. LOBATO-CALLEROS, C. RODRÍGUEZHUEZO, M. E. VERNON-CARTER, E. J. Thermodynamic analysis of the sorption isotherms of pure and blended carbohydrate polymers. **Journal of Food Engineering**, v. 77, p. 753 – 760, 2006.
- PETERSSON, M.; STADING, M. Water vapour permeability and mechanical properties of mixed starch-monoglyceride films and effect of film forming conditions. **Food Hydrocolloids**, v. 19, p. 123 – 132, 2005.
- RAQUEZ, J. M. NABAR, Y. SRINIVASAN, M. SHIN, B. Y. NARAYAN, R. DUBOIS, P. Maleated thermoplastic starch by reactive extrusion. **Carbohydrate Polymers**, v. 74, p. 159 – 169, 2008.
- REIS, K. C. et al. Characterization of polyhydroxybutyrate-hydroxyvalerate (PHBV)/maize starch blend films. **Journal of Food Engineering**, v. 89, p. 361 – 369, 2008.
- RUSSO, M. A. L. STROUNINA, E. WARET, M. NICHOLSON, T. TRUSS, R. HALLEY, P. J. A study of water diffusion into a high-amylose starch blend: the effect of moisture content and temperature. **Biomacromolecules**, v. 8, p. 296 - 301, 2009.
- RINDLAV – WESTLING, A. STADING, M. HERMANSSON, A. M. GATENHOLM, P. Structure, mechanical and barrier properties of amylase and amylopectin films. **Carbohydrate Polymers**, v. 36, p. 217 – 224, 1998.
- RODRIGUÉZ, M.; OSÉS, J.; ZIANI, K.; MATÉ, J. Combined effect of plasticizers and surfactants on the physical properties of starch based edible films. **Food Research International**, v. 39, p. 840 – 846, 2006.
- ROSA, D. S. FRANCO, L. M. CALIL, M. R. Biodegradabilidade e propriedades mecânicas de novas misturas poliméricas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, n. 2, p. 82 – 88, 2001.
- ROSA, D. S. GUEDES, C. G. F. PEDROSO, A. G. CALIL, M. R. The influence of starch gelatinization on the rheological, thermal, and morphological properties of poly( $\epsilon$  – caprolactone) with corn starch blends. **Materials Science and Engineering**, v. 24, p. 663 – 670, 2004.
- RUTIAGA, M. O. GALAN, L. J. MORALES, L. H. GORDON, S. H. IMAM, S. H. ORTS, W. J. GLENN, G. M. NIÑO, K. A. Mechanical property and biodegradability of cast films prepared from blends of oppositely charged biopolymers. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 13, n. 2, p. 185 – 191, 2005.
- SAKANAKA, L.S. **Confecção de filmes biodegradáveis por extrusão de blendas de amido termoplástico e polibutileno succinato co-adipato (PBSA)**. 2007. Tese (Doutorado em Ciência de alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007.
- SANTANA, R.M.; MANRICH, S. Filmes tubulares de compósitos de termoplásticos pós-consumo: análise térmica e mecânica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.15, n.3, p.163-170, 2005.

SANTAYANON, R. WOOTHKANOKKHAN, J. Modification of cassava starch by using propionic anhydride and properties of the starch-blended polyester polyurethane. **Carbohydrate Polymers**, v. 51, p. 17 – 24, 2003.

SARANTÓPOULOS, C.G.L.; OLIVEIRA, L.M.; PADULA, M.; COLTRO, L.; ALVES, R. M.V.; GARCIA, E.E.C. **Embalagens plásticas flexíveis**: principais polímeros e avaliação de propriedades. Campinas: CETEA/ITAL, 2002.

SARAZIN, P. LI, G. ORTS, W. J., FAVIS, B. D. Binary and ternary blends of polylactide, polycaprolactone and thermoplastic starch. **Polymer**, v. 49, p. 599 – 609, 2008.

SASAKI, T. YASUI, T. MATSUKI, J. Influence of non-starch polysaccharides isolated from wheat flour on the gelatinization and gelation of wheat starches. **Food Hydrocolloids**, v. 14, n. 4, p. 295 – 303, 2000.

SCARASCIA-MUGNOZZA, G. SCHETTINI, E. VOX, G. MALINCONICO, M. IMMIRZI, B. PAGLIARA, S. Mechanical properties de cay and morphological behaviour of biodegradable films for agricultural mulching in real scale experiment. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, p. 2801 – 2808, 2006.

SHI, X. Q. ITO, H. KIKUTANI, T. Characterization on mixed-crystal structure and properties of poly (butylene adipate-co-terephthalate) biodegradable fibers. **Polymer**, v. 46, p. 11442–11450, 2005.

SILVERSTEIN, R. M. BASSLER, G. C. MORRIL, T. C. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. Rio de Janeiro: Editora Guanabara S. A., 2007. 299 p.

SOBRAL, P. J. A. MENEGALLI, F. C. HUBINGER, M. D. ROQUES, M. A. Mechanical, water vapor barrier and thermal properties of gelatin based edible films. **Food Hydrocolloids**, v. 15, n. 6, p. 423 – 432, 2001.

SOLOMONS, G.; FRYHLE, C. **Química Orgânica**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2001. v.1.

SKOOG, D. A. HOLLER, F. J. NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. Porto Alegre. Ed. Bookman. 2002. 836 p.

SOUZA, R. C. R, ANDRADE, C. T. Investigação dos processos de gelatinização e extrusão de amido de milho. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 10, n. 1, p. 24 30, 2000.

TENA-SALCIDO, C. S. RODRIGUEZ-GONZÁLEZ, F. J. MÉNDEZ-HERNÁNDEZ, M. L. CONTRERAS-ESQUIVEL, J. C. effect of morphology on the biodegradation of thermoplastic starch in LDPE/TPs blends. **Polymer Bulletin**, v. 60, p. 677 – 688, 2008.

THARANATHAN, R. N. Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. **Trends in Food Science & Technology**, v. 14, n. 3, p. 71 – 78. 2003.

THUWALL, M.; KUTHANOVA, V.; BOLDIZAR, A.; RIGDAHL, M. Film blowing of thermoplastic starch. **Carbohydrate Polymers**, v.71, p. 583-590, 2008.

TIMMERMANN, E. O. Multilayer sorption parameters: BET or GAB values?. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 220, p. 235 – 260, 2003.

VANSOEST, J. J. G. ESSERS, P. Influence of amylose-amylopectin ratio on properties of extruded starch plastic sheets. **Journal of Macromolecular Science-pure and Applied Chemistry**, v. 9, p. 1665 – 1689, 1997.

VARGHA, V. TRUTER, P. Biodegradable polymers by reactive blending transesterification of thermoplastic starch with poly(vinyl acetate) and poly(vinyl acetate-cobutyl acrylate). **European Polymer Journal**, v. 41, p. 715 – 726, 2005.

VAN SOEST, J. J. G. VLIEGENTHART, J. F. G. Crystallinity in starch plastics: consequences for material properties. **Trends in Biotechnology**, v. 15, n. 6, p. 208 – 213, 1997.

VEIGA – SANTOS, P. OLIVEIRA, L. M. CEREDA, M. P. ALVES, A. J. SCAMPARINI, A. R. P. Mechanical properties, hydrophilicity and water activity of starch-gum films: effect of additives and deacetylated xanthan gum. **Food Hydrocolloids**, v. 19, p. 341 – 349, 2005.

VILLALOBOS, R. HERNÁNDEZ-MUÑOZ, P. CHIRALT, A. Effect of surfactants on water sorption and barrier properties of hydroxypropyl methylcellulose films. **Food Hydrocolloids**, v. 20, p. 502 – 509, 2006.

VILLAR, M. A. THOMAS, E. L. ARMSTRONG, R. C. Rheological properties of thermoplastic starch and starch/poly(ethylene-co-vinyl alcohol) blends. **Polymer**, v. 36, n. 9, p. 1869 – 1876, 1995.

WANG, Y. PADUA, G. Tensile properties of extruded zein sheets and extrusion blown films. **Macromolecules Materials Engineers**, v. 288, p. 886 – 893, 2003.

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

WANG, Y. W. MO, W. YAO, H. WU, Q. CHEN, J. CHEN, G. Q. Biodegradation studies of poly(3 – hydroxybutyrate – co – 3 – hydroxyhexanoate). **Polymer Degradation Stability**, v. 85, p. 815 – 821, 2004.

YU, L. CHRISTIE, G. Measurement of starch thermal transitions using differential scanning calorimetry. **Carbohydrate polymers**, v. 46, n. 2, p. 179 – 184, 2001.

ZOBEL, H. F. Molecules to granules: a comprehensive starch review. **Starch/Stärke**, v. 40, n. 2, p. 44 – 50, 1988.

ZOU, G. X. PING-QU, J. LIANG-ZOU, X. Extruded starch/PVA composites: water resistance, thermal properties and morphology. **Journal of Elastomers and Plastics**, v. 40, p. 303 – 316, 2008.