



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

RODRIGO DE ALCÂNTARA LOPES DOS SANTOS

**APLICAÇÃO DE NANOARGILAS NO DESENVOLVIMENTO
DE FILMES BIODEGRADÁVEIS**

Londrina
2010

RODRIGO DE ALCÂNTARA LOPES DOS SANTOS

**APLICAÇÃO DE NANOARGILAS NO DESENVOLVIMENTO
DE FILMES BIODEGRADÁVEIS**

Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Mestrado e Doutorado em Ciência de Alimentos da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciência de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Fabio Yamashita
Co-Orientador: Profa. Dra Suzana Mali de Oliveira

Londrina
2010

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

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

S237a Santos, Rodrigo de Alcântara Lopes dos.
Aplicação de nanoargilas no desenvolvimento de filmes biodegradáveis /
Rodrigo de Alcântara Lopes dos Santos. – Londrina, 2010.
94 f. : il.

Orientador: Fábio Yamashita.
Co-orientador: Suzana Mali de Oliveira.
Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual
de Londrina, Centro de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em
Ciência de Alimentos, 2010.
Inclui bibliografia.

1. Filmes biodegradáveis – Teses. 2. Argila – Filmes – Teses. 3. Biofilme
– Teses. 4. Plásticos nas embalagens – Teses. 5. Alimentos – Embalagens –
Teses. I. Yamashita, Fábio. II. Oliveira, Suzana Mali de. III.
Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Agrárias. Programa
de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos. IV. Título.

RODRIGO DE ALCÂNTARA LOPES DOS SANTOS

**APLICAÇÃO DE NANOARGILAS NO DESENVOLVIMENTO DE
FILMES BIODEGRADÁVEIS**

Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Mestrado e Doutorado em Ciência de Alimentos da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciência de Alimentos.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Fábio Yamashita

Prof.^a Dr.^a Florência Cecília Menegalli

Prof.^a Dr.^a Lyssa Setsuko Sakanaka

Londrina, 14 de junho de 2010.

DEDICATÓRIA

À Deus, ao meu pai
Wanderley Zanotto Lopes dos Santos
e minha mãe
Lucrécia de Alcântara Lopes dos Santos.

AGRADECIMENTOS

À Deus pela minha saúde, à minha família pelo apoio incondicional, aos meus amigos pelo companheirismo, em especial ao Vinícius Messas Cotarelli pelos bons momentos vividos juntos.

À minha namorada, Lucilene de Paula Lopes, pelo apoio, confiança, paciência, companheirismo, dedicação, carinho e amor.

Aos Professores da UFSC, UTFPR e UEL, os quais me instruíram durante estes anos, principalmente ao meu orientador Prof. Dr. Fábio Yamashita pela dedicação, disponibilidade, ensino e exemplo de profissional e de pessoa. À Prof^a. Dr^a. Carmen Muller que me apresentou o mundo dos filmes biodegradáveis e, apesar de distante, sempre me incentivou e se disponibilizou a ajudar em todos os momentos. À Prof^a. Dr^a. Maria Victoria Grossmann e à Prof^a. Dr^a. Suzana de Oliveira Mali.

À Prof^a. Dr^a. Florência Cecília Menegalli e Prof^a. Dr^a. Lyssa Setsuko Sakanaka, banca examinadora, pelas sugestões e correções.

Aos meus colegas de sala pelos bons momentos juntos, em especial ao pessoal do grupo de biofilmes e ao Nelson Heitor Fuzinato, cujo conhecimento e dedicação foram essenciais.

“Conhecer os outros é sabedoria,
conhecer a si próprio é iluminação”

LAO-TZU

SANTOS, Rodrigo A. L. **Aplicação de nanoargilas no desenvolvimento de filmes biodegradáveis**. 2010. 94 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2010.

RESUMO

Os hábitos de consumo da vida moderna, as embalagens não retornáveis e o descarte pós consumo, aliados as dificuldades de reciclagem e não biodegradabilidade dos plásticos vem agravando os problemas relacionados à produção excessiva de lixo. Para reverter este quadro, os filmes biodegradáveis desenvolvidos a partir de biopolímeros sintéticos e/ou de fontes renováveis têm demonstrado grande potencial de aplicação como embalagem, porém algumas propriedades precisam ser melhoradas para aplicações mais amplas. Deste modo, o objetivo do trabalho foi a aplicação de nanoargilas no desenvolvimento de filmes biodegradáveis. Os filmes foram formulados com amido termoplástico (glicerol + amido de mandioca), poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) e nanoargilas (Cloisite® Na, 30B, 10A, 20A, 15A; e Bentongel® Aço 30 e bentonita sódica Vulgel), nas concentrações 0, 1,75 e 3,50 %. A análise de difração de raios-X (XRD) mostrou um aumento do espaço interplanar (d001) de 13,83Å para o filme 30B1,75% e de 11,99Å para 10A3,5% e a espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier (FTIR) não mostrou variação nas vibrações fundamentais das ligações. A cristalinidade aumentou com o aumento da concentração de nanoargila nos filmes, assim como a opacidade e densidade. Os filmes com baixa concentração (1,75%) de nanoargila 10A e 30B obtiveram os melhores resultados em tração, módulo, elasticidade e perfuração e o filme 10A3,5% apresentou a melhor barreira ao vapor de água. A melhora nas propriedades mecânicas e de barreira ocorreu, provavelmente, devido ao fato das nanoargilas terem atingido ao menos uma configuração intercalada na matriz polimérica.

Palavras-chave: Montmorilonita. PBAT. Biofilmes. Biopolímeros. Amido termoplástico. Embalagem.

SANTOS, Rodrigo A. L. **Application of nanoclay for development of biodegradable films**. 2010. 94 f. Dissertation (Master's Degree in Food Science) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2010.

ABSTRACT

The consumption habits of modern life, one-way packaging and disposal after consumption, allied to the difficulties of recycling and non-biodegradability of conventional plastics have exacerbated the problems related to excessive production of waste. To reverse this situation, biodegradable films developed from synthetic polymers and/or renewable sources have shown potential application as packaging, but some properties need to be improved for wider applications. Thus, the objective was the application of nanoclays for development of biodegradable films. The films were made with thermoplastic starch (glycerol + cassava starch), poly(butylene adipate co-terephthalate) (PBAT) and nanoclays (Cloisite® Na, 30B, 10A, 20A, 15A, and Bentongel® Steel 30 and sodium bentonite Vulgel) at concentrations of 1.75 and 3.5%. The analysis of X-ray diffraction (XRD) showed an increase in the interplanar space (D001) of 13.83Å for the film 30B1.75% and 11.99Å for 10A3.5% and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) showed no change in the fundamental vibrations of the links. The crystallinity increased with the increasing of concentration of nanoclay in the films, as well as the opacity and density. The films with low concentration (1.75%) of nanoclay 10A and 30B have the best results in tensile strength, Young's Modulus, elongation and puncture test and the film 10A3.5% showed the best barrier to water vapor. The improvement in mechanical properties and barrier occurred, probably due to the fact that nanoclays reached at least an intercalated configuration in the polymer matrix.

Keywords: Montmorillonite. PBAT. Biofilms Biopolymers. Thermoplastic starch. Packaging.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Representação esquemática do processo de degradação do plástico no meio ambiente	19
Figura 2 –	Oxidação e hidrólise biológica por enzimas	20
Figura 3 –	Classificação dos Polímeros Biodegradáveis.....	22
Figura 4 –	Estrutura da amilose (A) e amilopectina (B)	24
Figura 5 –	Clusters da amilopectina.....	25
Figura 6 –	Representação esquemática das transições de fase de amido durante o processamento térmico (gelatinização) e envelhecimento (retrogradação)	26
Figura 7 –	Estrutura Química do poli(butileno adipato cotereftalato) (PBAT)	30
Figura 8 –	Estrutura Cristalina de uma Esmeclita	32
Figura 9 –	Diferentes tipos de dispersão em nanocompósitos.....	34
Figura 10 –	Representação esquemática do processo de intercalação entre amido e argila modificada organicamente.....	34
Figura 11 –	Difração de raios X do grânulo de amido de mandioca após diferentes tempos sob tratamento mecânico; (a) 0 h, (b) 0,5 h, (c) 1,0 h, (d) 2,0 h, e (e) 3,0 h	39
Figura 12 –	Difração de raios X do PBAT puro, MMT (20A) pura e a mistura dos dois nas concentrações de 3, 6 e 9% MMT	39
Figura 13 –	Curva característica de tensão de tração x deformação	40
Figura 14 –	Esquema de permeação de vapor de água e gases em filmes poliméricos.....	42
Figura 15 –	Esquema de um extrusor	44
Figura 16 –	Esquema do processo de extrusão de filme por sopro de balão	45
Figura 17 –	Etapas de produção dos pellets	48
Figura 18 –	Convolução do difratograma para cálculo da cristalinidade, linha base, região amorfa dentro da linha continua e picos cristalinos	51

Figura 19 – Índice de cristalinidade relativa (IC) dos filmes biodegradáveis contendo nanoargilas.....	52 59
Figura 20 – Difratoograma de Raios X do filme CONTROLE menos o branco	61
Figura 21 – Difratoograma de raios X dos filmes Controle, 30B1,75% e 30B3,5%	63
Figura 22 – Difratoograma de raios X dos filmes Controle, 20A1,75% e 20A3,5%	64
Figura 23 – Espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos filmes com 1,75% de MMT.....	66
Figura 24 – Densidade das amostras em g/cm ³ a 64% UR e 25°C. a,b,c,d Médias com letras diferentes indicam diferença significativa (Tukey, p<0,05).....	68
Figura 25 – Opacidade das amostras em % a 64% UR e 25°C. a,b,c Médias com letras diferentes indicam diferença significativa (Tukey, p<0,05).....	69
Figura 26 – Tensão máxima das amostras em MPa condicionadas a 64% UR e 25°C	69
Figura 27 – Módulo de young das amostras em MPa a 64% UR e 25°C.....	71
Figura 28 – Alongamento das amostras em % a 64% UR e 25°C	72
Figura 29 – Permeabilidade ao vapor de água (g/m.dia.Pa) dos filmes em gradiente de umidade 0 - 33UR	77
Figura 30 – Permeabilidade ao vapor de água (g/m.dia.Pa) dos filmes em gradiente de umidade 33 - 64UR	78
Figura 31 – Permeabilidade ao vapor de água (g/m.dia.Pa) dos filmes em gradiente de umidade 64 - 90UR	78
Figura 32 – Isoterma de sorção de água dos nanocompósitos a 25°C.....	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	–	Classificação de poliésteres biodegradáveis comerciais	29
Tabela 2	–	Dados de alguns biopoliésteres comerciais	30
Tabela 3	–	Propriedade da resina e do filme de PBAT e PEBD	31
Tabela 4	–	Propriedades, hidrofobicidade e estrutura das nanoargilas.....	47
Tabela 5	–	Formulação dos filmes biodegradáveis.....	49
Tabela 6	–	Sais e suas umidade relativas a 25°C.....	57
Tabela 7	–	Picos do difratograma de raios X dos componentes presentes nos filmes biodegradáveis.....	60
Tabela 8	–	Pico do difratograma de raios X e distância interplanar dos filmes biodegradáveis e das respectivas nanoargilas puras	62
Tabela 9	–	Espessura, gramatura, densidade e opacidade das amostras a 64% UR e 25°C e Índice de cristalinidade (IC).....	65
Tabela 10	–	Espessura, gramatura, densidade e opacidade das amostras a 64% UR e 25°C e Índice de cristalinidade (IC).....	67
Tabela 11	–	Teste de perfuração do sentido interno para externo das amostras a 64% UR e 25°C	73
Tabela 12	–	Propriedades mecânicas de filmes biodegradáveis produzidos por extrusão	75
Tabela 13	–	Permeabilidade ao vapor de água (PVA) em função o gradiente de umidade relativa.....	76
Tabela 14	–	Melhores resultados.....	79
Tabela 15	–	Valores de permeabilidade ao vapor de água de filmes biodegradáveis a base de TPS a 25°C e 1 atm	80
Tabela 16	–	Parâmetro de sorção obtidos pelo ajuste por regressão ao modelo de GAB.....	82

LISTAS DE ABREVIações E SIGLAS

BEN	Bentonita
EME	Energia mecânica específica
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
FTIR	Espectroscopia Infravermelha com transformada de Fourier
GP	Grau de Polimerização
IC	Cristalinidade Relativa
MMT	Montmorilonita
PBAT	Poli(butileno adipato co-tereftalato)
PBSA	Polibutileno succinato adipato
PBT	Polibutileno tereftalato
PCL	Policaprolactona
PE	Polietileno
PEA	Poliesteraminas
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PET	Politereftalato de etileno
PHA	Polihidroxi-alcanoatos
PHB	Polihidroxibutirato
PHBV	Polihidroxibutirato covalerato
PIRFV	Fibra de vidro
PLA	Ácido polilático
PP	Polipropileno
PVA	Permeabilidade ao vapor de água
PVC	Cloreto de polivinila
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão
Tg	Temperatura de Transição Vítrea
TGA	Termogravimetria
TPS	Amido termoplástico
TPVA	Taxa de permeabilidade ao vapor de água
UR	Umidade relativa
URE	Umidade relativa de equilíbrio
XRD	Difração de Raios-X

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1	FILMES FLEXÍVEIS BIODEGRADÁVEIS	17
2.1.1	Processo de Biodegradação	18
2.1.2	Normas para Plásticos Biodegradáveis	20
2.1.3	Biopolímeros Biodegradáveis	21
2.1.3.1	Amido de mandioca	22
2.1.3.2	Plastificantes	27
2.1.3.3	Agropolímeros: Amido Termoplástico (TPS)	28
2.1.4	Poliésteres	29
2.1.4.1	Polibutileno adipato co-tereftalato (PBAT)	30
2.1.5	Nanocompósitos	32
2.2	PROPRIEDADES DOS FILMES	36
2.2.1	Espessura e Densidade	36
2.2.2	Cor e Opacidade	37
2.2.3	Cristalinidade	38
2.2.4	Propriedades Mecânicas	40
2.2.5	Propriedades de Barreira	41
2.3	PRODUÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS	43
2.3.1	Extrusão dos Pellets	44
2.3.2	Extrusão por Balão do Filme	45
3	MATERIAL E MÉTODOS	47
3.1	MATERIAL	47
3.2	MÉTODO	48
3.2.1	Produção dos Filmes Biodegradáveis Contendo Nanoargilas	48
3.2.2	Caracterização do Filme	49
3.2.2.1	Espessura, gramatura e densidade	50
3.2.2.2	Propriedades ópticas e microestrutura	50
3.2.2.2.1	<i>Opacidade e transparência</i>	50
3.2.2.2.2	<i>Difração de raios-x (XRD)</i>	50

3.2.2.2.3	<i>Espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier (FTIR)</i>	51
3.2.2.3	Propriedades mecânicas	52
3.2.2.3.1	<i>Parâmetro de processo</i>	52
3.2.2.3.2	<i>Módulo de elasticidade ou de Young</i>	53
3.2.2.3.3	<i>Resistência máxima a tração</i>	54
3.2.2.3.4	<i>Porcentagem de alongamento</i>	54
3.2.2.3.5	<i>Resistência a perfuração</i>	55
3.2.2.4	Propriedades de barreira	55
3.2.2.4.1	<i>Permeabilidade ao vapor de água (PVA)</i>	55
3.2.2.4.2	<i>Isoterma de sorção de água</i>	56
3.3	ANÁLISE ESTATÍSTICOS DOS DADOS	57
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
4.1	PROPRIEDADES ÓPTICAS E MICROESTRUTURA	58
4.1.1	Cristalinidade	58
4.1.2	Difração de Raio X (XRD)	59
4.1.3	Espectroscopia Infravermelha com Transformada de Fourier (FTIR)	57
		64
4.1.4	Opacidade e Densidade	66
4.2	PROPRIEDADES MECÂNICOS	69
4.3	PROPRIEDADES DE BARREIRA	75
4.3.1	Isoterma de Sorção de Água	81
5	CONCLUSÃO	83
	REFERÊNCIAS	84
	ANEXOS	92
	ANEXO A	93

1 INTRODUÇÃO

As resinas plásticas em virtude de suas propriedades químicas e físicas são extrudadas na forma de filmes flexíveis, que por sua vez, são utilizados para proteger e preservar os alimentos da ação do meio ambiente, assegurando assim uma maior vida de prateleira para o produto. Estes mesmos filmes têm seu uso impulsionado pela versatilidade dos processos de produção em mono ou multicamadas, gerando inúmeras estruturas com características específicas de proteção para cada tipo de alimento.

Por outro lado, o crescente volume de embalagens flexíveis gera implicações ambientais inerentes ao seu descarte não racional pós-consumo, uma vez que a demanda exacerbada de embalagem na vida moderna representa um desafio para uma reciclagem racional e integrada ao processo de transformação da matéria-prima, fabricação das embalagens e sua funcionalidade. Além disto, estes descartes plásticos são inertes a elementos ambientais como: luz, umidade, calor e microrganismos; ou seja, de baixíssima velocidade de decomposição (FORLIN; FARIA, 2002).

Ambas as conjunturas, o descarte não racional pós-consumo e a não biodegradabilidade do plástico, aliados às embalagens superdimensionadas por questões mercadológicas, estão gerando um grande volume de lixo e, conseqüentemente, a poluição ambiental vem assumindo proporções perigosas.

Para equilibrar este quadro, a busca pelo desenvolvimento sustentável do plástico como embalagens é importante, e para tal fim o uso consciente e a reciclagem são essenciais. A reciclagem abrange a transformação mecânica do material plástico, a recuperação química de resinas, a reutilização da embalagem, a transformação energética e a degradação ambiental (FORLIN e FARIA, 2002).

A maior limitação para a reciclagem, além da necessidade de um sistema de coleta seletiva adequado, é a diversidade das resinas empregadas, que cria dificuldades para a separação e reaproveitamento das mesmas (ABIEF, 2008). Cerca de 21% dos plásticos rígidos e filmes foram reciclados no Brasil em 2008, aproximadamente 556 mil toneladas por ano. Em média, os plásticos correspondem a 22% em peso do total do lixo separado pelas cidades que fazem coleta seletiva.

Cerca de 80% dos sacos e embalagens de filmes plásticos são produzidos com polietileno (PE) e 20% com polipropileno (PP), cloreto de polivinila (PVC) e outras resinas. Em muitos casos os filmes misturam dois ou mais polímeros, dificultando a separação destes materiais e criando problemas na hora de seu reaproveitamento industrial, como trincas e perda de resistência mecânica nos filmes reciclados (CEMPRE, 2010).

Para contornar estas limitações, a utilização de polímeros que torne o ciclo de vida dos filmes flexíveis mais curtos é a melhor solução, visto que materiais de fontes não-renováveis demandam alto gasto de energia e tempo para se degradarem em CO₂, H₂O e CH₄, enquanto os materiais de fontes renováveis são degradados por microrganismos em poucos meses (DAVIS; SONG, 2006; BARDI; ROSA, 2007; MALI, GROSSMANN; YAMASHITA, 2009).

Apesar dos problemas de descarte e reciclagem, os filmes flexíveis são muito utilizados como embalagem e se destacam pela excelente relação massa de embalagem/quantidade de produto acondicionado e pela flexibilidade de dimensionamento de suas propriedades, através do número de camadas e tipos de resinas plásticas que compõem a estrutura, espessura e processo de obtenção do filme (SARANTÓPOULOS et al., 2002). A pluralidade dos filmes plásticos e, em contrapartida, o volume de lixo gerado pelos hábitos modernos da sociedade, as dificuldades de reciclagem, degradação e a impossibilidade da reutilização de material reciclado em embalagens para alimentos, estimulam o uso de materiais de fontes renováveis na obtenção de filmes biodegradáveis como embalagens.

Entre os materiais termoplásticos biodegradáveis em desenvolvimento de grande interesse estão os feitos de amido, um biopolímero de fonte renovável, combinado com glicerol como plastificante, que confere uma boa flexibilidade e maquinabilidade. No Brasil, a produção deste tipo de materiais constitui uma alternativa interessante devido a que o amido de mandioca constitui uma matéria prima abundante e de baixo custo assim como o glicerol que é um co-produto da produção de biodiesel.

Uma das alternativas na busca de filmes de amido termoplásticos mais resistentes e com melhores propriedades de barreira são as pesquisas que vem sendo feitas pela misturas deste com outros materiais. Dentre os materiais que têm sido utilizados com esta finalidade encontram-se as resinas de poliéster biodegradáveis, como o polibutileno adipato co-tereftalato (PBAT), produzido

comercialmente pela BASF com o nome de ECOFLEX[®]. Tal resina, apesar de ter um custo relativamente alto, é biodegradável, compostável, tem boa compatibilidade com os componentes do amido e ainda atende a legislações de plásticos biodegradáveis para contato com alimentos (SKUPIN, 2004). Além do mais, tanto a maquinabilidade por extrusão em balão quanto os filmes desta mistura tem mostrado boa qualidade e grande potencial de aplicação.

Outras alternativas para produção de filmes plásticos a partir de amido são as misturas com cargas minerais, metais e fibras, conhecidas como compósitos. Desde meados da década de 80, estas partículas são sintetizadas em dimensões nanométricas, o que melhora a interação a nível molecular das partículas com a resina base. Entre as vantagens apontadas na literatura estão melhora das propriedades mecânicas, como a rigidez, a redução da permeabilidade a gases e à água, aumento da estabilidade térmica e da resistência química, sem que haja um aumento significativo da densidade do material, mantendo-se o brilho e transparência (GARCIA, 2003; CARASTAN, 2007).

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi desenvolver e caracterizar compósitos biodegradáveis na forma de filmes, por processo de extrusão em balão, a base de amido termoplástico de mandioca e glicerol, PBAT e adição de nanoargilas, para melhorar as propriedades mecânicas e de barreira do amido termoplástico de mandioca.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os filmes biodegradáveis atualmente são produzidos por diversos compostos, e a conceituação e características desses compostos utilizados são essenciais para o desenvolvimento de compósitos biodegradáveis. Um apanhado geral sobre amido termoplástico (TPS), poliésteres e nanoargilas foi feito em trabalhos relacionados a este assunto, para uma melhor compreensão dos conceitos que abrangem os compósitos, bem como suas propriedades mecânicas, de barreira, térmicas e possíveis aplicações.

2.1 FILMES FLEXÍVEIS BIODEGRADÁVEIS

Para conquistar espaço frente aos sintéticos os filmes flexíveis biodegradáveis devem ter características de transparência, flexibilidade e leveza similares aos filmes sintéticos, e propriedades mecânicas e de barreira condizentes com a sua aplicação e uso, além de serem degradáveis pelo meio ambiente.

O celofane foi um dos primeiros materiais biodegradáveis, a base de celulose, a ser comercializado. Na década de 70 começaram a ser explorados materiais para produção de filmes biodegradáveis como o amido e suas combinações com polímeros sintéticos (CURVELO; CARVALHO; AGNELLI, 2001), contudo, apenas o amido era biodegradável e os filmes apenas se fragmentavam (LOURDIN; DELLA VALLE; COLONNA, 1995). Todavia, os filmes flexíveis de amido puro também não são viáveis, pois o amido tem baixa resistência à umidade e propriedades mecânicas inadequadas para utilização prática, mas pode ser misturado a polímeros biodegradáveis hidrofóbicos para melhorar estas propriedades (CHIOU et al., 2005). Na década de 80 surgem os polímeros sintéticos biodegradáveis e seus combinados com amido para baratear o custo e melhorar suas propriedades (SAKANAKA, 2007). Atualmente, na busca de aperfeiçoar as propriedades dessas misturas de biopolímeros, a proposição dos filmes de compósitos e nanocompósitos biodegradáveis têm surgido como alternativa.

Tanto para filmes, quanto para qualquer material, a biodegradação é um processo natural pelo qual produtos químicos orgânicos, no meio ambiente, são convertidos em componentes simples, mineralizados e redistribuídos através dos ciclos elementares, como os ciclos do carbono, nitrogênio e enxofre. Posteriormente os microrganismos e suas enzimas consomem tais produtos como fonte de nutriente, sob condições apropriadas de umidade, temperatura e oxigênio, desempenhando na maioria dos casos o papel central em pelo menos uma etapa do processo de degradação (CHANDRA; RUSTGI, 1998).

Da mesma forma, plásticos biodegradáveis são materiais que, quando expostos ao meio ambiente, sofrem rupturas nas ligações da cadeia principal do polímero através de processos químicos, físicos e principalmente biológicos. (CHANDRA; RUSTGI, 1998). A maioria dos polímeros sintéticos é produzida a partir de fonte não renovável, como o petróleo, e se degrada lentamente ou não se degrada no meio ambiente (CHIOU et al., 2005).

2.1.1 Processo de Biodegradação

A biodegradação de polímeros com estrutura de cadeias alifáticas e grupos funcionais hidrolisáveis ocorre junto à ação do meio ambiente e de ações microbiológicas, que depende das condições do meio ambiente e do substrato (pH, umidade, oxigênio, atmosfera, temperatura, etc.), na superfície ou dentro deste, de maneira mais direta por ações mecânicas, químicas e enzimáticas: hidrólise e subsequente oxidação. No caso de polímeros sem grupos funcionais, como os ésteres, pode haver deterioração, não chegando a mineralização do polímero até os produtos finais: água e dióxido de carbono ou metano (Figura 1) (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006; KRZAN et al., 2006; LUCAS et al., 2008).

A hidrólise é catalisada por hidrolases, como certas enzimas proteolíticas (proteases -Figura 2, eq.5) que catalisam a hidrólise de ligações peptídicas e outras que catalisam a hidrólise de ligações éster (Figura 2, eq.6). Este mecanismo é seguido pela oxidação biológica das cadeias poliméricas (catalisada pelas oxigenases), quebra das mesmas, gerando cadeias menores e bioassimilação destas pelos microrganismos. Este processo ocorre em polímeros contendo

heterocadeias, tais como celulose, amido e poliésteres alifáticos. Os grupos ésteres destes polímeros são facilmente hidrolisáveis, pela ação enzimática das esterases de fungos (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006).

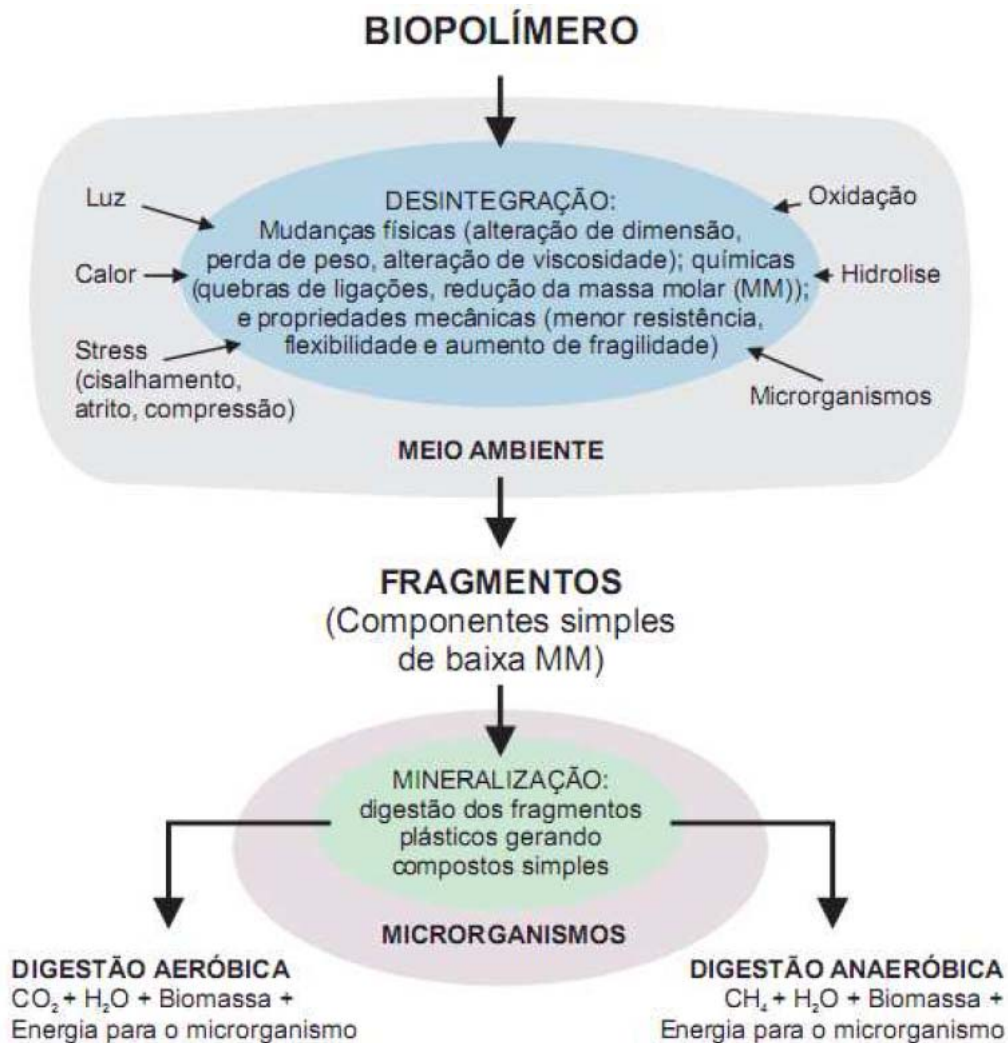


Figura 1 – Representação esquemática do processo de degradação do plástico no meio ambiente. Fonte: Adaptado de Krzan et al., 2006.

A oxidação é uma reação que ocorre na presença de oxigênio com introdução de grupos peróxidos nas cadeias carbônicas, por ação das monooxigenases (hidroxilases – Figura 2, eq.1), dioxigenases (oxigenase – Figura 2, eq.2) e oxidase (Figura 2, eq.3 e 4), que produzem H₂O e H₂O₂ (peróxido de hidrogênio), causando a quebra das cadeias, seguida por bioassimilação de produtos de baixa massa molar, como ácidos carboxílicos, aldeídos, cetonas. Este

mecanismo se aplica essencialmente a polímeros de cadeias carbônicas (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006).

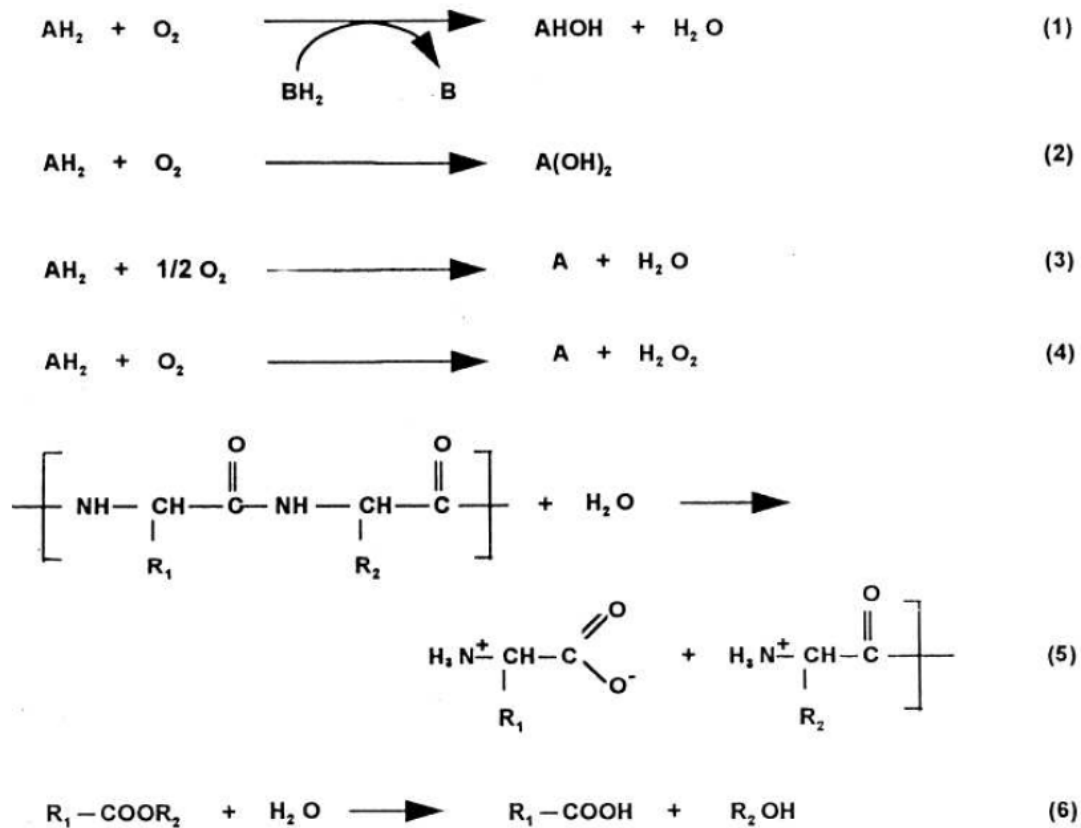


Figura 2 – Oxidação e hidrólise biológica por enzimas.
Fonte: Chandra e Rustgi, 1998.

2.1.2 Normas para Plásticos Biodegradáveis

No Brasil, para uma embalagem ser considerada biodegradável, ela deve seguir a Norma ABNT NBR 15448-1/2 (01/2008) que é dividida em duas partes: Terminologia e Biodegradação/Compostagem.

A primeira norteia as definições como: plástico convencional, que são derivados do petróleo, hulha e gás natural; oxi-biodegradável, que são aditivados com pró-oxidantes (p.ex. d2w[®]); bioplástico, que são em sua maioria biodegradáveis e compostáveis; e plásticos de fonte renovável e não biodegradável

como o polietileno (PE) produzido da cana-de-açúcar (“Plástico Verde”), entre outros.

A segunda norma comprova a biodegradação através de ensaios laboratoriais embasados em algumas normas internacionais da Organização Internacional de Padronização (ISO) e do Comitê Europeu de Padronização (CEN):

Norma ISO 14855 (1999) -Biodegradação aeróbica definitiva sob condições de compostagem controladas: Os materiais ensaiados devem ter no mínimo 90% do carbono orgânico convertido a dióxido de carbono (CO₂) no prazo máximo de 6 meses;

Norma EN 14045 (2003) -Desintegração em processo de compostagem: Após 12 semanas no processo de compostagem, não mais de 10% da massa seca original deve ficar retida em uma peneira de malha de 2 mm.

2.1.3 Biopolímeros Biodegradáveis

Os polímeros biodegradáveis disponíveis podem ser definidos e classificados, segundo Guilbert e Averous (VILPOUX; AVEROUS, 2003) em quatro grupos (Figura 3):

1. Polímeros de origem agrícola (agropolímero): usados sozinhos ou em misturas com polímeros sintéticos biodegradáveis;
2. Polímeros de origem microbiana: formados a partir da fermentação de substratos de fontes renováveis ou sintéticas. Nesta classe incluem-se os polihidroxi-alcanoatos (PHA), o polihidroxibutirato (PHB) e o polihidroxibutirato covalerato (PHBV);
3. Polímeros de origem biotecnológica: mono ou oligômeros polimerizados por processos químicos convencionais e obtidos a partir de matérias primas renováveis usadas como substrato. Onde o material mais conhecido é o ácido polilático (PLA).
4. Polímeros originados por derivados do petróleo: derivados por síntese, obtidos da indústria petroquímica por via sintética clássica. Esta última é representada por numerosos polímeros e subgrupos:

- Policaprolactonas (PCL);
- Poliesteraminas (PEA);
- Copoliésteres alifáticos como o polibutileno succinato adipato (PBSA);
- Copoliésteres alifáticos aromáticos como o polibutileno adipato co-tereftalato (PBAT).

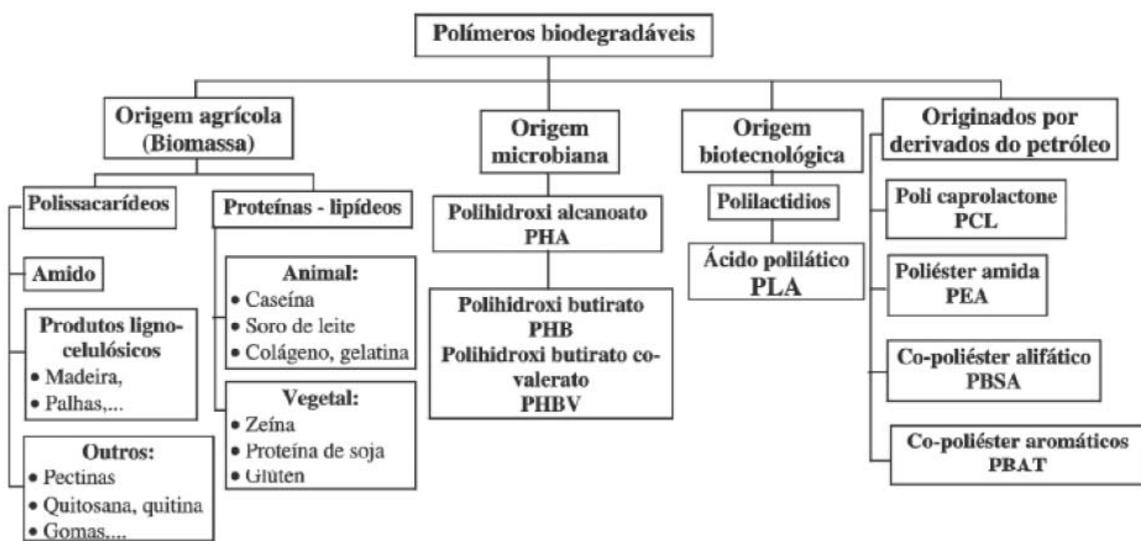


Figura 3 – Classificação dos Polímeros Biodegradáveis.
Fonte: Averous e Boquillon, 2004.

2.1.3.1 Amido de mandioca

Nas últimas décadas, as preocupações com o meio ambiente têm tornado as pesquisas com amido termoplástico o principal caminho em alternativa ao uso de materiais plásticos de origem do petróleo (DEAN et al., 2007). Ao contrário dos polímeros sintéticos, o amido é obtido a partir de fontes renováveis, sendo biossintetizado e estocado pelas plantas na forma de grânulos de tamanhos variáveis (BULÉON et al., 1998).

Dentre os amidos naturais, o amido de mandioca apresenta grande potencial de utilização na produção de biofilmes no Brasil devido ao preço baixo (R\$ 44,00 a 46,00 por saco de 50 kg) e alto volume de produção, que no Brasil foi de

565 mil toneladas em 2008, sendo 56% produzido no estado do Paraná. A mandioca, de nome científico *Manihot esculenta* Crantz, é um arbusto de origem sul-americana que encontra condições favoráveis para seu desenvolvimento em todos os climas tropicais e subtropicais. O amido de mandioca, também conhecido como fécula, polvilho doce ou tapioca, é um produto amiláceo extraído das partes subterrâneas comestíveis de vegetais (raízes e tubérculos) e tem umidade de 13-14% (ABAM, 2009).

O amido é um carboidrato polimérico formado por unidades de glicose ligadas por ligações glicosídicas. O grânulo de amido é composto por uma mistura de polímeros de amilose (poli- α -1,4-D-glicopirranose) e amilopectina (poli- α -1,4-D-glicopirranose e poli- α -1,6-D-glicopirranose) (Figuras 4 e 5), e a razão entre eles varia com a cultivar (DEAN et al., 2007).

A amilose é um helicóide único essencialmente linear, altamente cristalino, com 6 unidades de glicose por giro e massa molar próxima de 10^6 g/mol, onde os grupos hidroxila estão posicionados no exterior da hélice. Algumas moléculas de amilose apresentam ramificações $\alpha(1-6)$ que corresponde a 0,3-0,5% das ligações totais (BeMILLER; WHISTLER, 1996). Uma das terminações do polímero contém um grupo aldeído reduzido na forma de um hemiacetal no carbono 4, enquanto na outra extremidade, apenas mais um grupo hidroxila no carbono 1, além das 3 hidroxilas da posição 2, 3 e 6 da glicose. Esta abundância de hidroxilas da molécula gera uma grande hidrofiliabilidade e favorece a formação de pontes de hidrogênio entre as moléculas de amilose e água. Deste modo, a linearidade da amilose e suas hidroxilas favorecem a formação de filmes flexíveis e fortes com o uso de plastificantes, porém sua reorientação e re-associação intermoleculares podem levar a retrogradação (WURZBURG, 1986).

A amilopectina é uma molécula grande e ramificada, de massa molar de 10^7 a 5×10^8 g/mol, onde as ligações nos pontos de ramificação constituem por volta de 5% das ligações totais. A amilopectina consiste em uma cadeia principal contendo apenas extremidades redutoras, chamadas Cadeia-C, que tem numerosas ramificações denominadas Cadeias-B onde uma ou mais terças camadas, Cadeia-A, são conectados. As ramificações das moléculas da amilopectina são em forma de aglomerados, "clusters" (Figura 5), e ocorrem na forma de dupla hélice

(BeMILLER; WHISTLER, 1996) o que dificulta a formação de pontes de hidrogênio entre eles e outras moléculas.

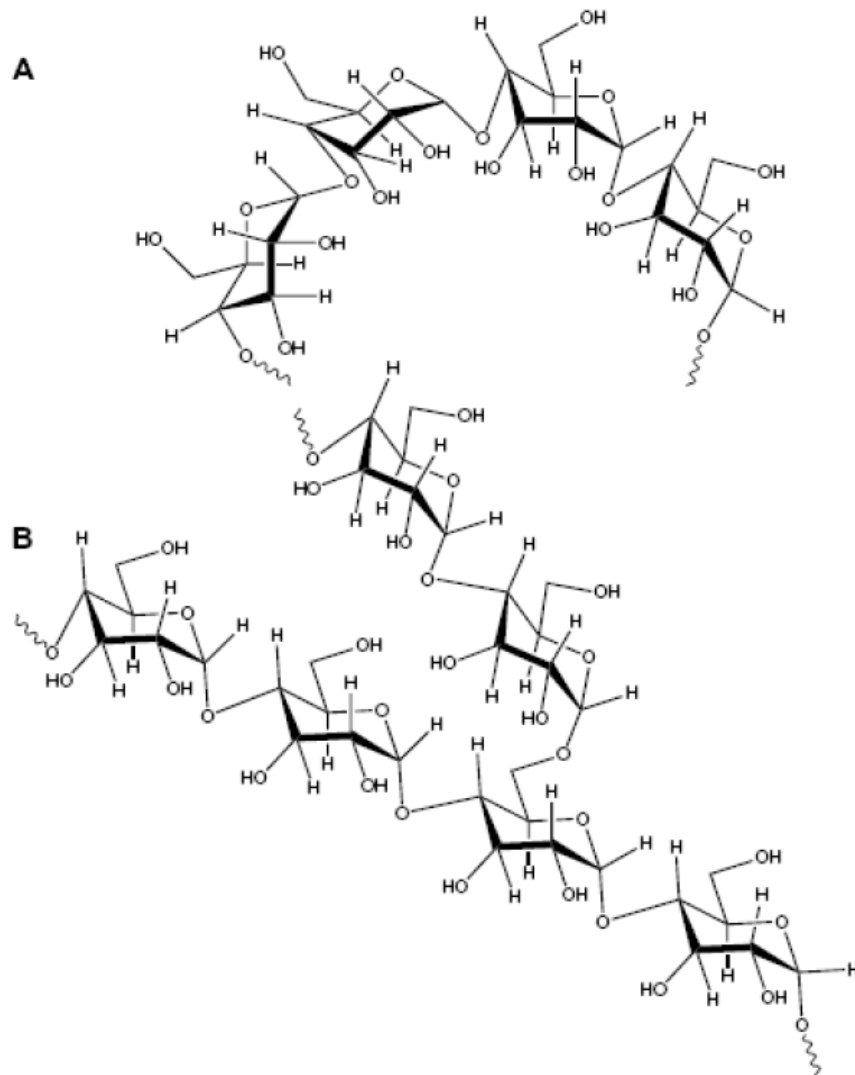


Figura 4 – Estrutura da amilose (A) e amilopectina (B).
Fonte: Dean et al., 2007.

No amido granular a amilose se encontra no estado amorfo e a amilopectina exibe certa cristalinidade. A cristalinidade do amido é atribuída aos clusters (S) de cadeia curta e algumas cristalizações de amilose com amilopectina. A razão entre as cadeias A e B da amilopectina em geral é de 1,0:0 até 1,5:1,0, e condiz com os clusters que pode ocorrer entre cadeias A/A, A/B (GP 14-18) e cadeias A/B longas (L – GP 45–60) internas (Figura 5). A espécie botânica do amido

esta relacionada com a razão de L/S que é por volta de 5 para amidos tubérculo (cristalinidade tipo B) e 8-10 para amidos cereais (cristalinidade tipo A). Os amidos de cereais são mais densos, com menor conteúdo de água e menor número de cadeias longas de amilopectina dos que os amidos de tubérculos (BULÉON et al., 1998).

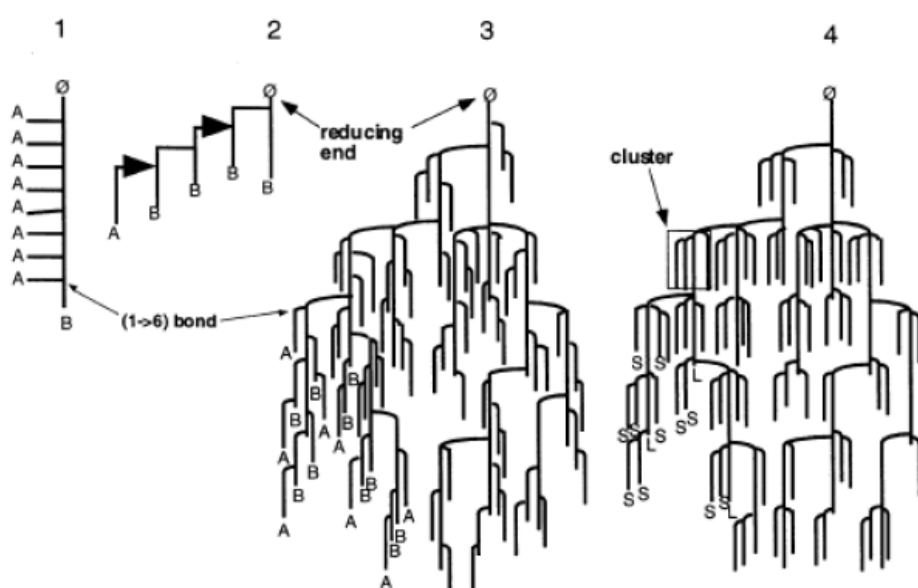


Figura 5 –Clusters da amilopectina.

Fonte: Buléon et al., 1998.

A aplicação do amido na produção de filmes se baseia nas propriedades químicas, físicas e funcionais da amilose para formar géis e na sua capacidade para formar filmes. As moléculas de amilose em solução, devido à sua linearidade, tendem a se orientar paralelamente, aproximando-se o suficiente, para que se formem pontes de hidrogênio entre hidroxilas de polímeros adjacentes. Como resultado, a afinidade do polímero por água é reduzida, favorecendo a formação de pastas opacas e filmes resistentes (WURZBURG, 1986).

A gelatinização do amido ocorre durante o processo de aquecimento, de 60°C a 73°C segundo Nwokocha (2009), na presença de um alto conteúdo de água, >60%, de modo que as pontes de hidrogênio começam a se enfraquecer e o grânulo passa a absorver água. A ruptura das pontes de hidrogênio ocorre primeiramente nas regiões amorfas (Figura 6) (CHIOU et al., 2005).

A gelatinização em solução aquosa é definida pela transição de fase do grânulo da forma ordenada para a desordenada (enfraquecimento das pontes de hidrogênio), ou seja, o processo de transformação do amido granular em pasta viscoelástica, o grânulo intumescce e depois forma o gel. Esta transição envolve a perda de cristalinidade, perda da ordem anisotrópica (birrefringência) e a hidratação do amido, como mudanças irreversíveis nas propriedades do grânulo. Logo, a amilopectina cristalizada intumescce e perde sua ordem enquanto a amilose se difunde para fora e solubiliza, formando uma fase contínua fora do grânulo. O intumescimento aumenta o volume do grânulo e a viscosidade, e assim, a viscosidade pode ser moldada, pela fração de volume de partículas dispersas e o grau de intumescimento (Figura 6) (HERMANSSON; SVEGMARK, 1996).

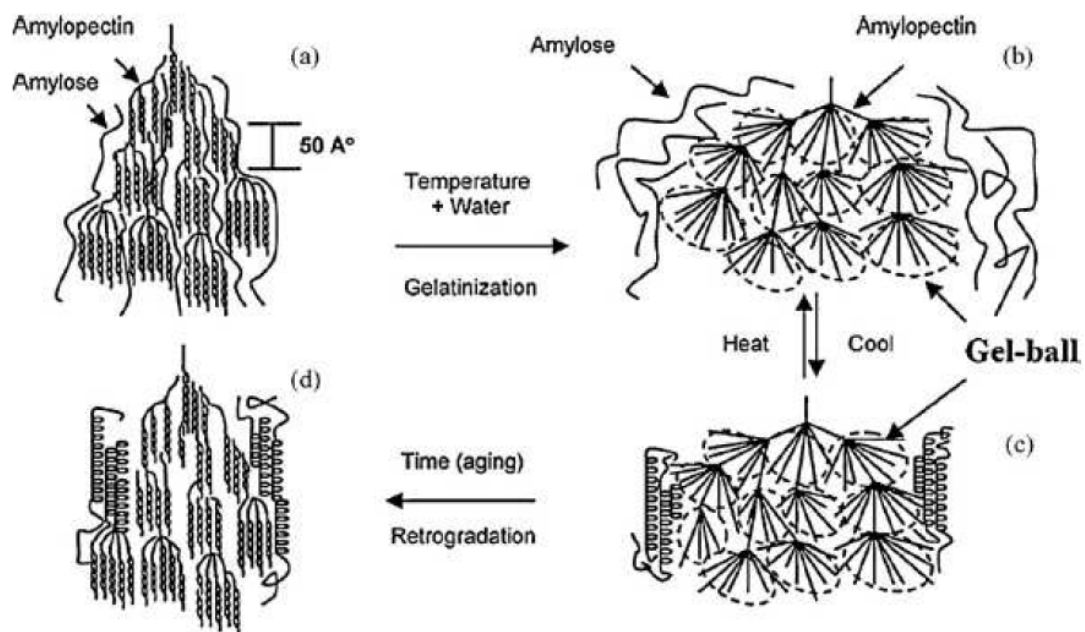


Figura 6 – Representação esquemática das transições de fase de amido durante o processamento térmico (gelatinização) e envelhecimento (retrogradação) (LIU, 2009).

A destruição do grânulo durante a extrusão do amido favorece a gelatinização do amido na presença de baixo conteúdo de água e a formação do TPS. Por outro lado, os materiais a base de amido tem como inconveniente a baixas propriedades mecânicas e alta sensibilidade a umidade (ZHANG et al., 2007).

2.1.3.2 Plastificantes

Os plastificantes são moléculas pequenas que ocupam posições entre as cadeias dos polímeros aumentando a distância entre elas, com a redução das forças intermoleculares o que ocasiona um aumento da flexibilidade e da plasticidade dos filmes quando comparados aos filmes de polímeros puros (CALLISTER, 2002; CHANG, KARIMA; SEOW, 2006). Como os plastificantes reduzem as interações intermoleculares e aumentam a mobilidade das cadeias dos polímeros, há uma diminuição de possíveis descontinuidades e zonas quebradiças, resultando assim em materiais com menores temperaturas de transição vítrea (T_g), menor cristalinidade, menor rigidez, maior flexibilidade e melhor maquinabilidade (VAN SOEST; BENES; WIT, 1996; MULLER, 2007; MALI, GROSSMANN; YAMASHITA, 2009).

A plastificação pode ocorrer com o uso de água que é uma molécula pequena, polar e um diluente naturalmente presente no amido. Assim, a água pode ser utilizada para plastificar o amido, sozinha ou junto a demais plastificantes compatíveis com ela, para a produção de amido termoplástico (TPS). Os plastificantes mais utilizados com amido são os polióis, mono-, di-, ou oligossacarídeos, lipídios e derivados (GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1993). Entre os plastificantes compatíveis com água estão a glicose, sacarose, xilol, sorbitol e glicerol que tem efeito plastificante sobre as propriedades de materiais poliméricos com alta temperatura de transição vítrea, especialmente filmes a base de biopolímeros (CHANG; KARIMA; SEOW, 2006).

Os polióis, como o glicerol e o sorbitol, são os plastificantes mais empregados em filmes de amido, com o intuito de proporcionar a estes materiais uma melhoria nas suas propriedades mecânicas (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2009).

2.1.3.3 Agropolímeros: amido termoplástico (TPS)

Os materiais a base de amido tem emergido como alternativa promissora entre os polímeros sintéticos, pois o amido é uma fonte rapidamente renovável e biodegradável no solo (CHIOU et al., 2005). Para obter um amido termoplástico é necessário que o amido perca sua estrutura granular semicristalina transformando-se em um material amorfo, adquirindo assim um comportamento similar ao de um plástico derivado de petróleo fundido (LOURDIN et al., 1997).

Termoplásticos são definidos como sendo os materiais que mudam de estado quando aquecidos de forma reversível e são fabricados pela ação simultânea de calor e pressão, que diminui as forças intermoleculares, facilitando o movimento relativo das cadeias adjacentes quando uma tensão é aplicada (CALLISTER, 2002).

Assim, o amido termoplástico é obtido na presença de um plastificante (água, glicerol, sorbitol, etc.), sob temperaturas na faixa de 90-180°C e cisalhamento, como ocorre no processo de extrusão. Sob estas condições, o amido se funde e flui, permitindo seu uso em equipamentos de injeção, extrusão e sopro, como para os plásticos sintéticos (CURVELO; CARVALHO; AGNELLI, 2001; VILPOUX; AVEROUS, 2003). Portanto este material, com características termoplásticas, pode ser depois empregado na produção de filmes (CURVELO, CARVALHO; AGNELLI, 2001; MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2009).

Entre os amidos termoplásticos sendo pesquisados têm-se: amidos de trigo e sorbitol (GAUDIN et al., 1999 e 2000), amido de cara e glicerol (MALI, 2002; WILHELM et al., 2003), amido de batata e glicerol (LOURDIN et al., 1997; VAN SOEST; BENES; WIT, 1996; THUWALL; BOLDIZAR; RIGDAHL, 2006), amido de milho e glicerol (ALVES, 2007), amido de inhame e glicerol (MALI et al., 2004, 2005) e amido de mandioca e glicerol (MALI et al., 2005, 2006; SAKANAKA, 2007; MULLER, 2007; COSTA, 2008).

Filmes de amidos termoplásticos e suas blendas com biopolímeros têm sido estudados para aplicação na plasticultura: como cobertura de solo (BRIASSOULIS et al., 2006; KIJCHAVENGKUL et al., 2008a, 2008b) e ensacamento dos frutos no cultivo para controle de pragas; e como embalagem ativa de frutas e hortaliças minimamente processados (YAMASHITA et al., 2005, 2006).

2.1.4 Poliésteres

As resinas poliésteres constituem a família de polímeros resultantes da polimerização de ácidos carboxílicos com glicóis ou bifenois, enquanto que copoliésteres são sintetizados com o uso de mais de um tipo de glicol e/ou ácido dibásico (SARANTÓPOULOS et al., 2002). Nesta família a ligação característica entre os monômeros é a ligação éster (–C-O-C–), podendo formar cadeias saturadas (termoplásticos – PET e PBT) ou insaturadas (termofixos -PIRFV), dependendo do tipo de material empregado (CANEVAROLO, 2002).

Tabela 1 – Classificação de poliésteres biodegradáveis comerciais.

Matéria-prima	Poliéster	Nome comercial - Fabricante
Agrícola	Ácido polilático (PLA)	Natureworks - Cargil-Dow LLC (USA) Lacty - Shimadzu (Japão) Lacea - Mitsui Chemicals (Japão) Heplon - Chronopol - EUA CPLA - Dainippon Ink Chem. (Japão) PLA - Galactic (Bélgica)
	Polihidroxibutiratos (PHB, PHBV)	Biocycle - PHB industrial (Brasil)
Petróleo	Policaprolactona (PCL)	CAPA - Solvay (Bélgica) Tone - Union Carbide (EUA) Celgreen - Daicel (Japão)
	Poliésteres alifáticos (PBSA - polibutileno succinato co-adipato)	Enpol - Ire Chemical Ltd (Korea) Skygreen - SK Chemicals (Korea) Lunare SE - Nippon Shokubai (Japão)
	Poliésteres aromáticos (PBAT)	Ecoflex - BASF (Alemanha) Biomax - Dupont (EUA) Estar Bio - Eastman Chemical (EUA)

Fonte: adaptada de Vilpoux e Averous, 2003.

Dentro desta família nem todos os polímeros são biodegradáveis (PET e PBT), entretanto alguns poliésteres de alto peso molecular mostram-se biodegradáveis (Tabela 1 e 2), pois possuem a cadeia principal extremamente hidrolisável, além disto, para que um polímero sintético possa ser biodegradável por enzimas catalíticas, as cadeias poliméricas devem ser flexíveis e capazes de afixar-se aos sítios ativos da enzima (CHANDRA; RUSTGI, 1998).

Tabela 2 – Dados de alguns biopoliésteres comerciais.

	PLA Dow-Cargill NatureWorks	PHBV Monsanto Biopol D400G (HV = 7 mol%)	PCL Solvay (CAPA 680)	PEA Bayer (BAK 1095)	PBSA Showa (Bionolle 3000)	PBAT Eastman (Eastar bio 14766)
Densidade	1,25	1,25	1,11	1,07	1,23	1,21
Ponto de Fusão (°C) ^a	152	153	65	112	114	110-115
Temperatura de transição Vítrea (tg = °C) ^a	58	5	-61	-29	-45	-30
Cristalinidade ^b (%)	0-1	51	67	33	41	20-25
Modulo (MPa) (NFT 51-035)	2050	900	190	262	249	52
Alongamento (%) (NFT 51-035)	9	15	>500	420	>500	>500
Tensão máxima (MPa) (NFT 51-035)	-	-	14	17	19	9
Biodegradação ^c (mineralização %)	100	100	100	100	90	100
Permeabilidade ao vapor de água PVA a 25°C (g/m ² .dia)	172	21	177	680	330	550
Tensão superficial (mN/m)	50	-	51	59	56	53
Componentes dispersivos γd	37	-	41	37	43	43
Componentes polar γp	13	-	11	22	14	11

^a Obtido por DSC;
^b Determinado sobre o granulo antes do processo;
^c Após 60 dias sob compostagem controlada de acordo com ASTM 5336.

Fonte: adaptado de Bordes, Pollet e Avérous, 2009.

2.1.4.1 Polibutileno adipato co-tereftalato (PBAT)

O polibutileno adipato co-tereftalato (PBAT) é um copoliéster biodegradável, aromático obtido por síntese química, o qual possui nome comercial de Ecoflex®. O PBAT é produzido pela empresa BASF, pela condensação do 1,4-butenodiol com o ácido 1,4-benzenodicarboxílico (tereftálico) e ácido hexanodióico (adípico) (Figura 7).

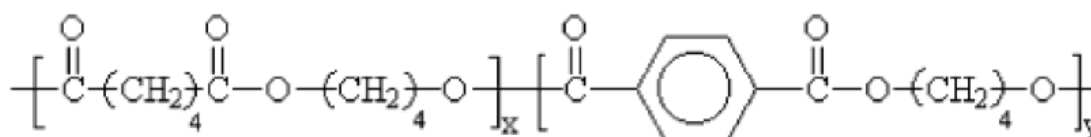


Figura 7 – Estrutura química do polibutileno adipato co-tereftalato (PBAT).

Este polímero é altamente biodegradável e tem sido objeto de investigação de diversos pesquisadores em diferentes aplicações como blendas com amido termoplástico. Alves (2007) produziu filmes de PBAT com até 50% de TPS

(70% Amido:30% Glicerol) com e sem compatibilizante e verificou que a 135°C se produz bons filmes porém os filmes com anidrido maléico produzem melhores resultados. Costa (2008) e Scapim (2009) trabalharam com blendas de PBAT:TPS, de 10:90 até 90:10, e o TPS formado por 80% Amido:20% Glicerol, para adEquação a usos comerciais e obtiveram boa compatibilidade e processabilidade, ou seja, sem formação de aglomerados e sem problema para formar filmes por extrusão em balão. Ren et al (2009) pesquisou misturas binárias e ternárias de TPS/PLA/PBAT e concluiu que a mistura TPS/PBAT tem melhor compatibilidade e força de tração. Chivrac et al. (2006) estudou a produção de nanocompósitos a base de PBAT e MMT por extrusão em balão e confirmou a intercalação das lamelas das nanoargilas na matriz.

O PBAT supera as desvantagens de muitos materiais alifáticos aliando boas propriedades mecânicas com a biodegradabilidade (Tabela 2). A Tabela 3 fornece uma comparação entre algumas propriedades da resina e do filme de PBAT e do PEBD (Polietileno de Baixa Densidade).

Tabela 3 – Propriedade da resina e do filme de 50 µm de PBAT e PEBD.

Propriedade	Unidade	PBAT	PEBD
Propriedade da resina			
Densidade	g/cm ³	1,25-1,27	0,922-0,925
Temperatura de Fusão	°C	110-120	111
Propriedade do filme (50µm de espessura)			
Transparência	%	82	89
Resistência máxima a tração	MPa	35/44	26/20
Elongamento	%	560/710	300/600
Permeabilidade a O ₂	cm ³ /m ² .d.bar	1400	2900
Taxa de permeabilidade a vapor de água	g/(m ² .d)	170	1,7

Fonte: adaptado de Skupin, 2004.

2.1.5 Compósitos

O termo compósito descreve um material de duas fases em que uma das fases está dispersa na segunda, no caso de nanocompósitos, dispersa em nível nanométrico (10^{-9} m) (GARCIA, 2003). Igualmente, os biocompósitos consistem em uma matriz polimérica e uma fase dispersa onde ambos constituintes são biodegradáveis (AVEROUS; BOQUILLON, 2004).

Em alguns compósitos, denominados nanocompósitos, a fase dispersa é constituída por argilominerais, filossilicatos hidratados dispostos em camadas sobrepostas na proporção 1:2 (RAY; OKAMOTO, 2003). Os filossilicatos mais freqüentemente utilizados em nanocompósitos pertencem à família das esmectitas, como por exemplo, as montmorilonitas (MMT), hectoritas e saponitas, sendo a MMT a mais predominante delas. A morfologia do argilomineral consiste em uma estrutura cristalina de duas folhas de tetraédricas de sílica (SiAl) e uma folha central de hidroxilas em disposição octaédrica ($Mg(OH)_2$ ou $Al(OH)_3$), dispostos em camada e unidas pelos oxigênios comuns as folhas (Figura 8).

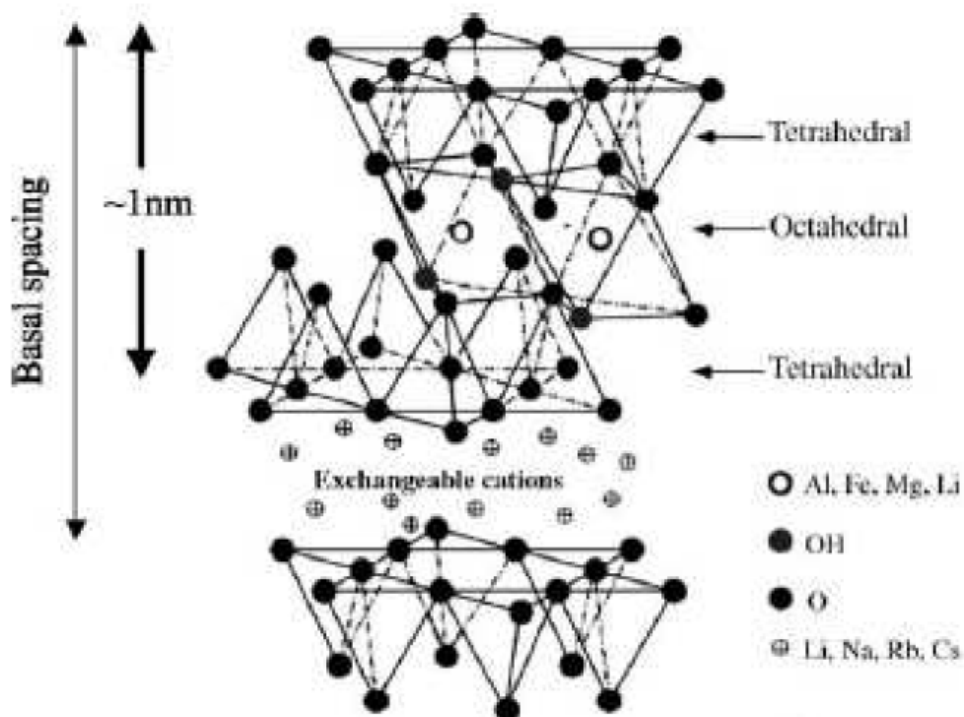


Figura 8 – Estrutura cristalina de uma esmectita.
Fonte: Ray e Okamoto, 2003.

Estas lamelas de filossilicatos (3 folhas) têm espessura de 1 nm enquanto a dimensão lateral pode variar de 30 nm a muitos micrômetros, dependendo da estrutura do silicato, formando partículas na forma de lamelas com apenas uma dimensão nanométrica (PANDEY et al., 2005). Existem ainda formas fibrilares e tubulares, com 2 dimensões nanométricas (nanotubos de carbono) e isodimensionais, com 3 dimensões nanométricas (nanoesferas de sílica) (CARASTAN, 2007).

Na superfície destas partículas existe, entre as lamelas, uma camada hidrofílica que pode se tornar mais hidrofóbica através de um processo de troca catiônica envolvendo alcalóides (CHIOU et al., 2005). Assim, na ausência de átomos de impurezas nas partículas, as faces destas camadas são eletricamente neutras e se empilham por forças de van der Waals, deixando entre si um espaço, conhecido como espaço interplanar ou galerias. Quando átomos de impurezas com cargas diferentes das do alumínio ou da sílica substituem alguns destes átomos na estrutura (Si^{+4} » Al^{+3} ; Al^{+3} » Mg^{+2}), há um desbalanceamento das cargas elétricas na superfície das lamelas, gerando uma carga negativa. Deste modo, as galerias passam a ser ocupadas por cátions inorgânicos (Na^+ , Ca^{+2}) que contrabalanceiam estas cargas negativas, caracterizadas por suas capacidades de troca de cátions (CTC -meq/100g), e as tornam hidrofílicas. Os cátions inorgânicos presentes nas galerias são normalmente Na^+ , Mg^{2+} ou Ca^{2+} (RAY; OKAMOTO, 2003; CARASTAN, 2007).

Estes cátions inorgânicos do silicato, uma vez hidratados, podem ser substituídos, através de um tratamento de troca iônica, por sais orgânicos como, por exemplo, sais de amônio quaternário, que os tornam organofílico (geralmente aminas), aumentando a distância interplanar basal (d_{001}) devido à inserção de cadeias hidrocarbônicas às superfícies das lamelas, que agem como surfatantes. Ou seja, estes íons amônio reduzem a energia superficial das lamelas, de forma que cadeias poliméricas com diferentes polaridades podem ser intercaladas entre as lamelas de filossilicatos mais facilmente (GARCIA, 2003; PANDEY et al., 2005; CARASTAN, 2007).

Nos compósitos, quando as lamelas de filossilicatos são distribuídas e dispersas de forma agregada clássica, são denominados microcompósitos ou compósitos. No caso de uma ou mais cadeias do polímero interagir com os silicatos,

gerando um compósito de morfologia multicamada ordenada, este é chamado de nanocompósito intercalado. Se as camadas de silicato, imersas na matriz polimérica, estiverem completamente dispersas, sua morfologia é chamada de nanocompósito esfoliado (Figura 9 e 10) (RAY; OKAMOTO, 2003; PANDEY et al., 2005; CAUVIN et al., 2007).

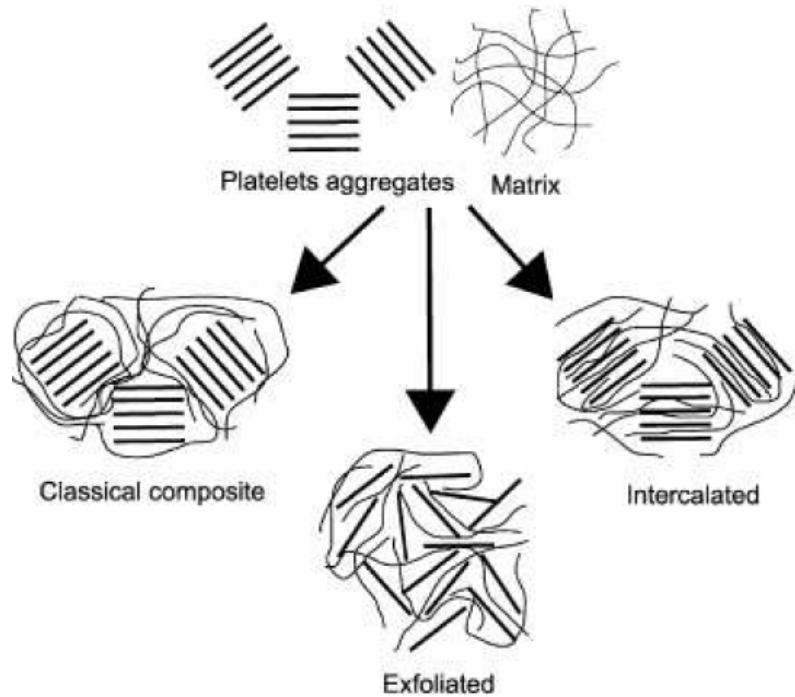


Figura 9 – Diferentes tipos de dispersão em nanocompósitos
Fonte: Cauvin et al., 2007

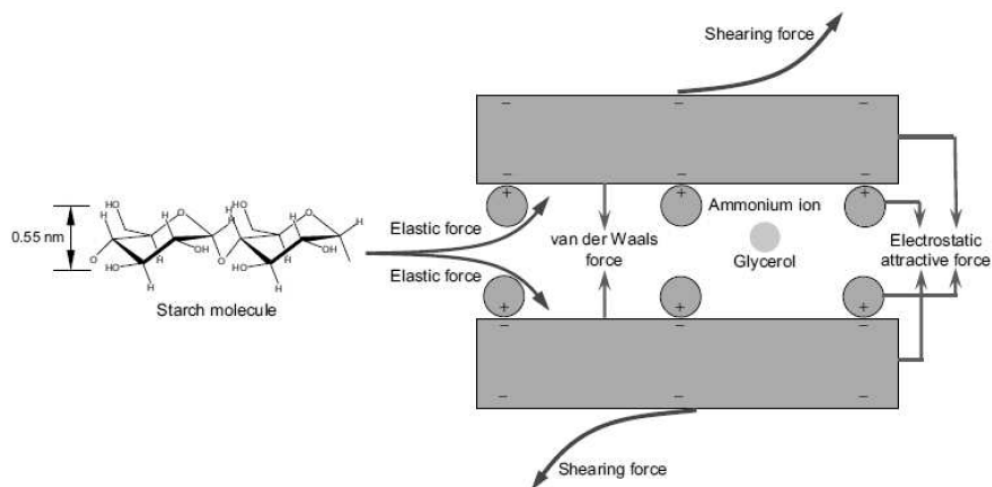


Figura 10 – Representação esquemática do processo de intercalação entre amido e argila modificada organicamente (ZHANG, 2007).

Os compósitos de argilominerais, naturais e modificados, dispersos em matrizes poliméricas, mesmo em baixas concentrações melhoram as propriedades mecânicas, térmicas e físico-químicas destas matrizes. Quando esfoliadas, estas melhoras são mais intensas devido ao nível nanométrico de interação dos silicatos com a matriz polimérica em uma maior superfície de contato (PANDEY et al., 2005). Assim, a formação de nanocompósitos é governada pelas interações físico-químicas entre os íons intercalados nas camadas dos silicatos e o polímero a ser intercalado (CARASTAN, 2007).

Os filossilicatos são compostos predominantemente pelo argilomineral montmorilonita (55-70%), do grupo das esmectitas, conhecidos pelo nome genérico de bentonitas. O estado da Paraíba concentra a maior parte destes argilominerais com aproximadamente 62% das reservas nacionais, em segundo lugar o estado de São Paulo com 28% e os 10% restantes nos estados da Bahia, Minas Gerais e Paraná. Além da vantagem dessa abundância de esmectitas no Brasil, a transformação destas em montmorilonita organofílica, por meio de tratamentos de superfície com sais quaternários de amônio, é um procedimento relativamente simples (BARBOSA; ARAÚJO; MELO, 2006).

A montmorilonita é um mineral argiloso originário da erosão de cinza vulcânica que, por ser polar, não é compatível com a maioria dos polímeros que são menos polares ou apolares e, portanto, deve ser modificada. Para tanto, são utilizados agentes compatibilizantes que se ligam à superfície da montmorilonita e que vão interagir com a resina para formar um sistema miscível, sendo esta compatibilização um dos maiores desafios para utilização de nanocompósitos (GARCIA, 2003; PANDEY et al., 2005; CARASTAN, 2007).

A introdução de cadeias poliméricas entre as camadas da argila provoca sua delaminação, esfoliando-a homoganeamente na matriz polimérica, formando o nanocompósito. Esta configuração é interessante porque maximiza as interações polímero-argila, fazendo com que todas as superfícies das lamelas de montmorilonita estejam disponíveis para interagir com o polímero. Esta esfoliação poder se feita por processo de extrusão onde as lamelas podem ser incorporadas ao polímero acelerando a dispersão das partículas de montmorilonita (GARCIA, 2003; RAY; OKAMOTO, 2003).

As lamelas de montmorilonita têm espessura inferior ao comprimento de onda da luz visível, e logo, se adequadamente orientadas, não

desviam ou refletem a luz, sendo transparente que é uma característica desejável em aplicações na área de embalagem. Além disto, as lamelas da montmorilonita são resistentes a solventes, às temperaturas de polimerização e de extrusão e ao atrito da extrusão, vantagens importantes nos processos de transformação. Por outro lado, o efeito de redução da permeabilidade é principalmente atribuído à elevada relação de superfície/massa das lamelas que aumentam a tortuosidade dos caminhos na difusão dos gases através do nanocompósito (GARCIA, 2003; CHIOU et al., 2005). Além disso, estes compósitos mostram maior módulo elástico e resistência à tração, pois os silicatos estão, se não esfoliados, pelo menos intercalados, resultando em lamelas mais dispersas promovendo maior área superficial para as interações amido/montmorilonita.

2.2 PROPRIEDADES DOS FILMES

A capacidade de formação de filmes utilizando amido está associada com o rompimento da estrutura cristalina do grânulo, permitindo a formação de uma matriz polimérica homogênea e amorfa (MULLER, 2007). Na formação de nanocompósitos, além das modificações que ocorrem no amido, a fase dispersa (nanoargila), também deve romper sua estrutura lamelar. Ademais, as propriedades macroscópicas do filme estão relacionadas com as interações entre as moléculas dos componentes que formam a matriz polimérica e a fase dispersa do compósito. Uma vez elaborado o filme, seu emprego para uma determinada aplicação vai depender de suas propriedades funcionais ópticas, mecânicas, de barreiras e térmicas.

2.2.1 Espessura e Densidade

O controle da espessura dos filmes é importante para sua uniformidade, repetibilidade das medidas de propriedades e validade das comparações entre as propriedades de biofilmes. Quando se conhece a espessura

de um material e sua natureza química é possível obter informações teóricas sobre suas propriedades mecânicas e de barreira a gases e ao vapor de água, bem como fazer estimativas sobre a vida útil de alguns alimentos acondicionados neste material (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

As propriedades mecânicas e de barreira de filmes sintéticos estão diretamente relacionadas com a espessura do filme, que também está atrelado à densidade e cristalinidade do polímero, e igualmente, são relatadas estas analogias entre os filmes e compósitos biodegradáveis a base de biopolímeros. Afora a espessura, a densidade é um parâmetro importante de produção e custo.

2.2.2 Cor e Opacidade

As propriedades ópticas dos filmes influenciam a apresentação do produto embalado e estão relacionados à cor, brilho e transparência dos filmes. Na área de alimentos muitas vezes é desejável uma embalagem transparente que permita a visualização do produto embalado (SAKANAKA, 2007).

O brilho e a transparência de algumas embalagens plásticas constituem uma ferramenta para uma boa apresentação visual do produto, porém, muitas vezes se faz necessário a proteção contra a incidência de luz de produtos sensíveis a reações de deterioração catalisadas pela luz (SARANTÓPOULOS et al., 2002). O parâmetro de opacidade pode ser dividido em opacidade interna e externa, onde a interna é consequência do espalhamento de luz em regiões de diferentes arranjos morfológicos e graus de cristalinidade, enquanto que a externa ocorre devido à irregularidade da superfície. A rugosidade externa é a que mais contribui para a opacidade total, e é afetada pelas propriedades reológicas do polímero, tipo de cristalização e superfície com a qual o fundido irá se solidificar (SAKANAKA, 2007).

A cor e opacidade do filme de compósitos podem ser medidas em colorímetros, porém para avaliar o resultado, é necessário compreender o comportamento dos cristais, as interações moleculares e processo de extrusão do filme.

2.2.3 Cristalinidade

As propriedades funcionais macroscópicas dos filmes e compósitos estão relacionadas às interações moleculares e a ordenação cristalina de sua estrutura e podem ser detectadas mediante as análises de Microscopia Eletrônica de transmissão (TEM), Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Difração de Raios X (XRD).

A microscopia eletrônica (TEM) usada em combinação com XDR possibilita observar se a montmorilonita foi dispersa (CARASTAN, 2007), a ponto de demonstrar visualmente se o processo de extrusão foi capaz de formar um compósito ou um nanocompósito homogêneo. Desta maneira pode-se analisar a eficiência e reprodutibilidade do processo, bem como a uniformidade das propriedades óticas, mecânicas e de barreira.

Pela difração de raios X (XRD) é possível verificar a formação e existência de estruturas cristalinas, permitindo realizar estudos sobre a morfologia dos materiais, além de ser possível determinar se as lamelas da nanoargila se separaram e, portanto, a distância interplanar entre eles (d_{001}). Assim, é possível esclarecer se nos filmes obtidos a nanoargila tem uma estrutura intercalada, ou ainda, se há uma estrutura uniformemente esfoliada na matriz polimérica (Figura 12), visto que quanto maior o valor de d_{001} , melhor a qualidade do nanocompósito formado e, conseqüentemente, o filme apresenta melhores propriedades mecânicas, de barreira e desempenho ótico (WILHELM et al., 2003; RAY; OKAMOTO, 2003; CARASTAN, 2007; CAUVIN et al., 2007). Igualmente, também é possível analisar a cristalinidade da amilose e da amilopectina no grânulo, que sob ação de forças mecânicas perde sua estrutura cristalina, e pode se tornar um amido termoplástico (Figura 11).

Nas análises por espectroscopia de infravermelho (FTIR) é possível analisar a absorção de energia eletromagnética de acordo com a vibração das ligações existentes entre os átomos das moléculas da amostra. Através da incidência de comprimentos de ondas específicos de infravermelho sobre a amostra, a energia absorvida é registrada e comparada com uma referência, sendo possível verificar variações nas frequências das vibrações específicas e estruturais das

moléculas dos compósitos (nanoargila, amilose, amilopectina, glicerol e PBAT) (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

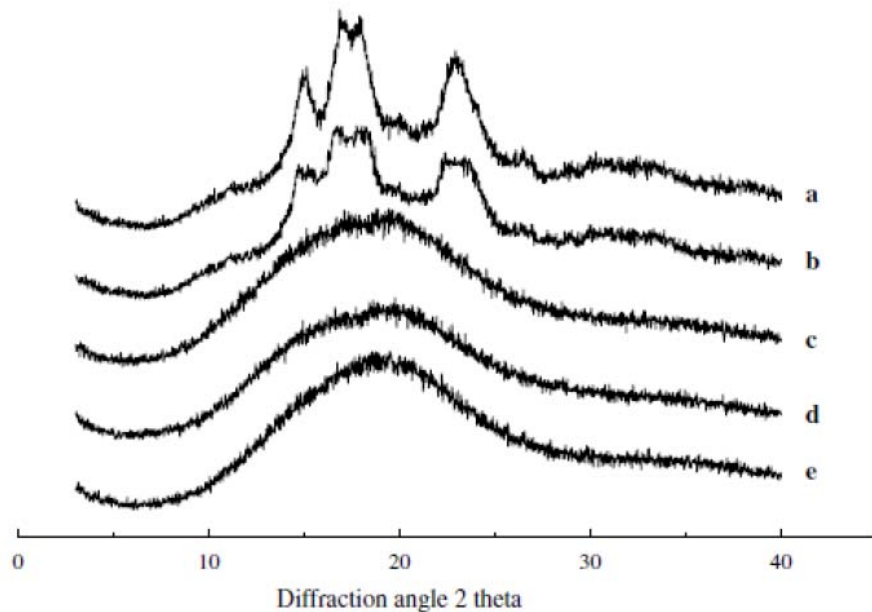


Figura 11 – Difração de raios X do grânulo de amido de mandioca após diferentes tempos sob tratamento mecânico; (a) 0 h, (b) 0,5 h, (c) 1,0 h, (d) 2,0 h, e (e) 3,0 h (HUANG, 2007).

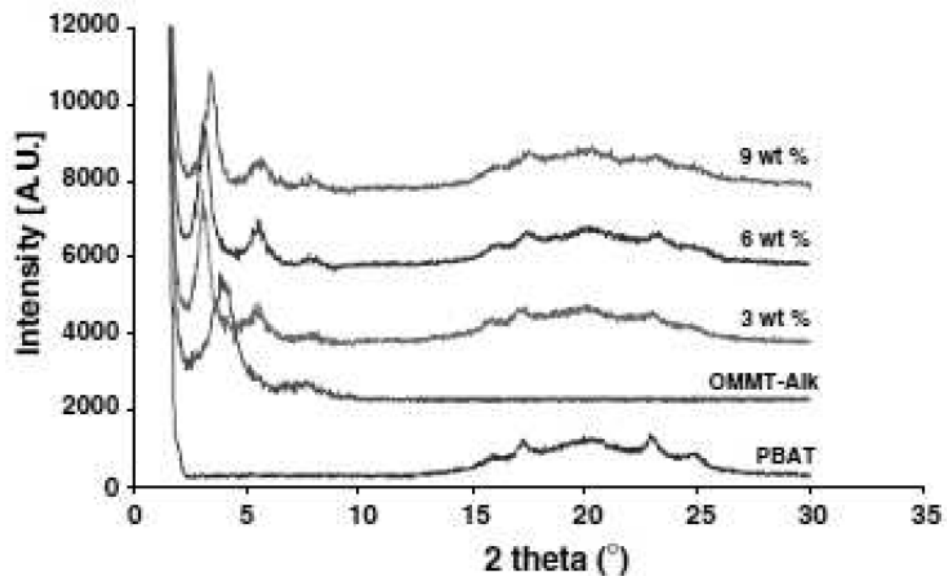
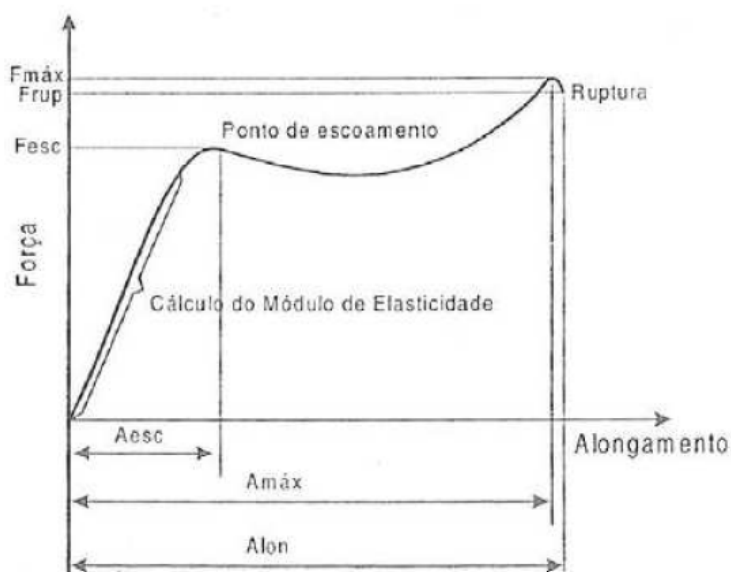


Figura 12 – Difração de raios X do PBAT puro, MMT (20A) pura e a mistura dos dois nas concentrações de 3, 6 e 9% MMT (CHIVRAC, 2006).

2.2.4 Propriedades Mecânicas

Para a utilização de filmes e compósitos biodegradáveis como materiais de embalagem, é necessário que os mesmos sejam resistentes à ruptura e abrasão e flexíveis. Estas características mecânicas permitem que o produto embalado se mantenha íntegro e protegido durante o manuseio e transporte e a embalagem se adapte a eventuais deformações evitando danos mecânicos. Estas características de resistência dependem das propriedades de cada componente do filme e suas interações. Uma forma de avaliar estas propriedades dos materiais é através de ensaios de tração onde se obtém o perfil da tensão ou força pela deformação (Figura 13) (SARANTÓPOULOS et al., 2002).



$F_{máx}$ = força máxima
 F_{rup} = força na ruptura
 F_{esc} = força no ponto de escoamento

$Alon$ = alongamento no ponto de ruptura
 $Amáx$ = alongamento na máxima força
 $Aesc$ = alongamento no ponto de escoamento

Figura 13 – Curva característica de tensão de tração x deformação

Fonte: Sarantópoulos et al., 2002.

O ensaio pode ser feito em um dinamômetro universal de ensaio ou em texturômetro e envolve a separação, sob velocidade constante, das garras que prendem as extremidades do corpo-de-prova para se obter a tensão máxima

suportada para uma dada deformação. No gráfico de tensão versus deformação é possível observar valores de força máxima de tração; a rigidez do material ou módulo de Young; e o alongamento do filme ou porcentagem de alongamento (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

2.2.5 Propriedades de Barreira

A capacidade de uma embalagem de resistir à absorção ou evaporação de gases e vapores, resistir à permeação de lipídios e à passagem de luz é definida como barreira (SARANTÓPOULOS et al., 2002). O uso de embalagens na conservação de alimentos visa limitar as transferências e trocas de gases e vapor de água entre o alimento e o meio ambiente (MALI, 2002; MULLER, 2007). A permeabilidade é definida como uma propriedade do par filme/permeado (vapor de água, oxigênio e gás carbônico), em condições definidas de temperatura, umidade relativa, espessura e diferença de pressão parcial de vapor.

A propriedade de barreira mais discutida em filmes hidrofílicos é a permeabilidades ao vapor de água, que é influenciada por características intrínsecas do material (grau de cristalinidade, densidade, polaridade e simetria), teor de plastificante e pelas condições ambientais de umidade relativa e temperatura as quais se encontra expostos (MULLER, 2007). A adição de plastificante ao amido aumenta a taxa de permeabilidade e pode ser atribuída a sua hidrofiliidade, a diminuição da densidade e a Tg do filme, o que aumenta a difusão de água na matriz.

A Tg interfere na mobilidade das cadeias poliméricas, e logo, influencia a taxa de permeabilidade. Assim, filmes que se encontram abaixo da Tg (estado vítreo) apresentam menor permeabilidade dado a menor distância entre as cadeias quando comparado a filmes no estado gomoso (VICENTINI, 2003).

O processo de permeação de gases e vapores através dos espaços intermoleculares do filme plástico acontece em três etapas:

1. Sorção e solubilização do permeante no polímero;
2. Difusão e sorção do permeante através do polímero devido à ação de um gradiente de concentração;

3. Dessorção e evaporação do permeante na face do polímero.

As propriedades de barreira dos materiais indicam sua resistência à difusão e sorção de substâncias. Um polímero com boas características de barreira apresenta baixos valores de coeficientes de difusão e solubilidade. A difusão envolve o transporte do permeante através das regiões menos cristalinas dos polímeros. A primeira e a terceira etapa do processo de permeação dependem da solubilidade do permeante no polímero, ou seja, as forças de Van der Waals entre o permeante e as moléculas do polímero determinam a quantidade do permeante que irá dissolver (Figura 14).

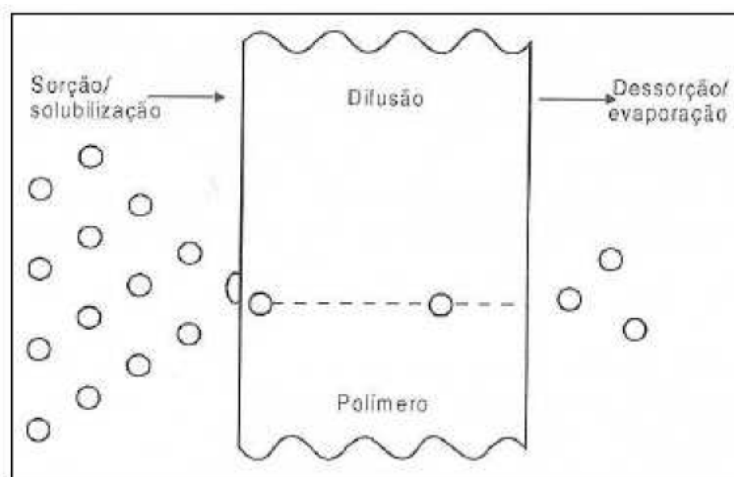


Figura 14 – Esquema de permeação de vapor de água e gases em filmes poliméricos.

Fonte: Sarantópoulos et al., 2002.

Logo, a permeabilidade é definida pelo produto da difusividade pela solubilidade depois que a transferência de gases ou vapores atinge o estado estacionário (SARANTÓPOULOS et al., 2002). Assim, as características de barreira de um polímero são comumente associadas com os valores de permeabilidade.

2.3 PRODUÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS

No desenvolvimento dos primeiros filmes biodegradáveis, o processo “casting” foi determinante para sustentar as possíveis aplicações deste filmes, principalmente, devido à melhoria nas propriedades dos filmes que vinham sendo desenvolvidos. Porém, para que a produção destes filmes fosse viável comercialmente o processo deveria atender características industriais, e assim materiais biodegradáveis, como o amido termoplástico (TPS), passaram a ser produzidos em extrusoras utilizadas para polímeros sintéticos, pois estes equipamentos se caracterizam pela versatilidade e eficiência energética.

O método de processamento mais importante para materiais termoplásticos é a extrusão, que também é usada para produzir filmes, folhas e perfis. O processo é realizado a partir da fusão e homogeneização do material a uma dada vazão, pressão e temperatura (MERGEN, 2003; CRIPPA, 2006). No caso de amidos termoplásticos, todo o desenvolvimento ou modificação para melhorar suas propriedades físicas ou desempenho da aplicação deve ser feito em paralelo com a avaliação de suas propriedades de processamento (TRUWALL; BOLDIZAR; RIGDAHL, 2006). A relação da amilopectina e amilose e suas massas molares no amido termoplástico dependente da fonte do amido, e tem influência direta nas condições de processamento, tais como a temperatura e a cisalhamento (VAN SOEST; BENES; WIT, 1996).

A extrusão é um processo onde o material é movimentado sob altas pressões por uma rosca sem-fim através de um canhão, circundado por resistências elétricas para manter a temperatura desejada, onde o material sofre um cisalhamento intenso e é expelido através de um orifício (Figura 15).

Neste processo a rosca é o componente mais importante para transportar, fundir, homogeneizar e plastificar o polímero, e é devido ao seu movimento, e conseqüente cisalhamento, que ela gera cerca de 80% da energia térmica necessária para transformar o polímero, enquanto o restante da energia vem das resistências elétricas externas. Após a rosca da extrusora existe uma folga, para evitar o atrito e desgaste do parafuso, e em seguida vem o cabeçote que é um conjunto de peças onde fica a matriz, canal responsável pelo perfil do extrusado. No caso, para produção de filmes flexíveis, a matriz mais usada é a matriz anelar capaz

de gerar balões tubulares na vertical, e que possui uma secção final ajustável para se definir a espessura do filme (MANRICH, 2005).

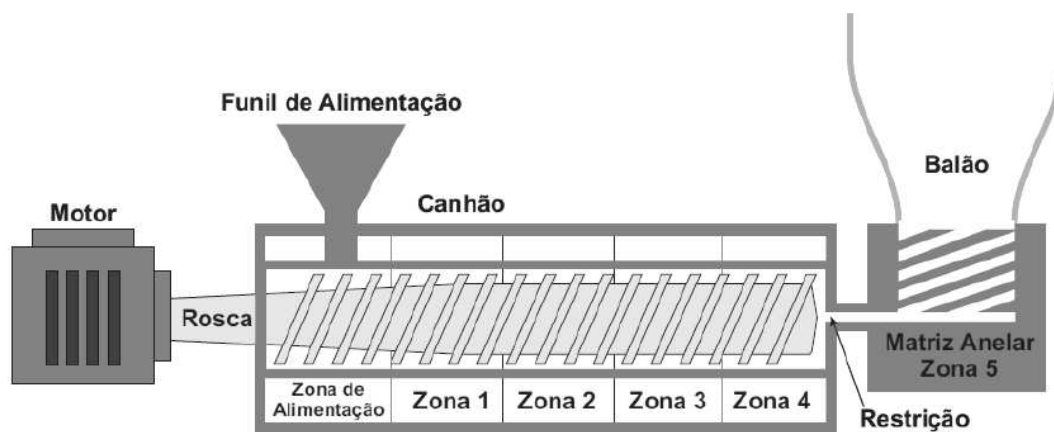


Figura 15 – Esquema de uma extrusora.

As extrusoras podem ser do tipo mono-rosca ou dupla-rosca dependendo do número de parafusos presentes no canhão. As extrusoras mono-rosca são mais utilizadas pelas indústrias em relação à dupla-rosca, visto que também geram produtos homogêneos, com boa qualidade, sendo um equipamento de menor custo. Esta qualidade, que o filme precisa para sua aplicação, está diretamente relacionada com as características do polímero e os parâmetros de processo.

2.3.1 Extrusão dos Pellets

Na produção de pellets por extrusão não se utiliza a matriz anelar, e o material fundido apenas passa pela restrição no final do canhão adquirindo a forma de um cilindro fino e longo, usualmente conhecido como “macarrão”. Estes longos fios de material são então picotados em granuladores onde adquirem a aparência de grânulos (pellets).

2.3.2 Extrusão por Balão do Filme

Os filmes soprados são produzidos pela extrusão dos pellets do polímero fundido, na forma de um tubo, através de uma matriz anelar, no centro da qual ar é injetado, inflando o tubo até este atingir um diâmetro desejado, como mostrado na Figura 16. Um balão é então formado, cujas paredes são estiradas na circunferência (pelo ar injetado) e na vertical, por rolos tracionadores, ao mesmo tempo em que são resfriadas, conferindo então ao filme soprado uma orientação biaxial (GUERRINE; PAULIN; BRETAS, 2004).

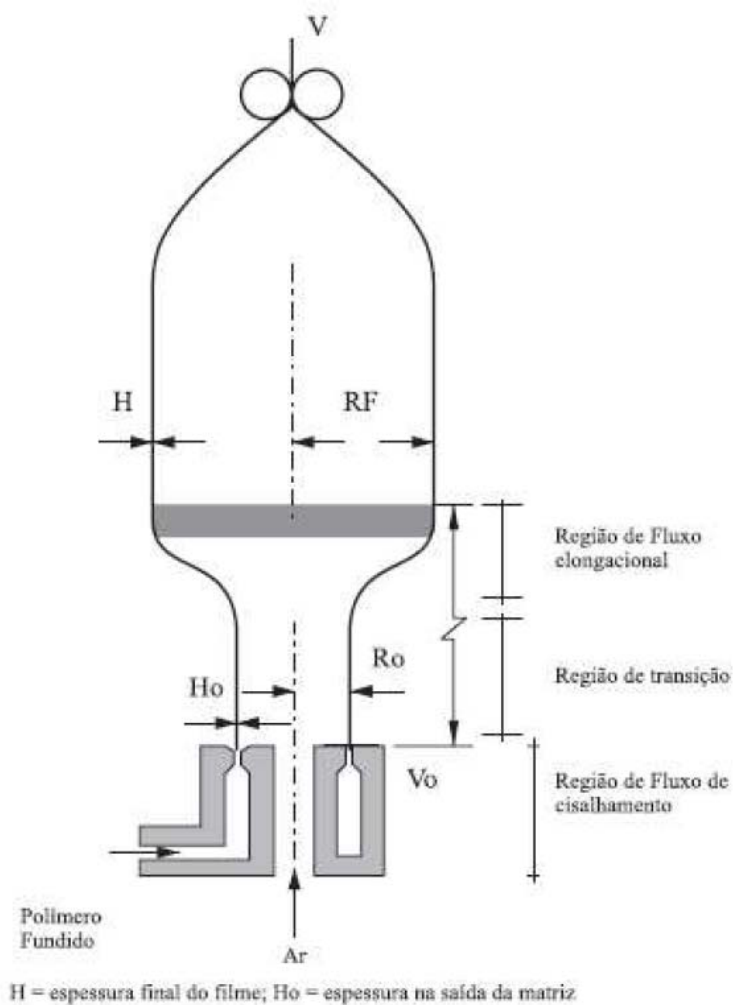


Figura 16 – Esquema do processo de extrusão de filme por sopro de balão

Fonte: Guerrine, Paulin e Bretas, 2004

A extrusão por balão é controlada por parâmetros como amperagem (torque), rotações (velocidade) e geometria de rosca; energia mecânica específica (EME); temperaturas das zonas do canhão; geometria e abertura dos lábios da matriz; incorporação de ar no mandril que ergue o balão; e a pressão e velocidade dos rolos de arraste (bobinadeira) do filme, que geram estiramento assim como o mandril.

Para extrusão de amido termoplástico e combinações deste com outros biopolímeros são necessários estudos sobre os parâmetros de processo para uma melhor eficiência do processo e qualidade do filme. Apesar das diferentes relações e temperaturas de fusão entre a amilose e a amilopectina nos amidos termoplásticos (TPS), tem se utilizado uma temperatura de início e máxima no canhão da extrusora de aproximadamente 100°C e 120°C, respectivamente, na extrusão destes filmes (VAN SOEST; BENES; WIT, 1996).

No processamento, o aumento na velocidade da extrusão melhora a força de cisalhamento e fusão assim como a estabilidade do fluxo. O acompanhamento do aumento na transparência indica uma fusão mais completa e uma homogeneização maior do material devido a um cisalhamento mais intenso. A da folga da rosca igualmente tem efeito na homogeneização do material e, além disso, problemas com obstrução podem ser reduzidos em consequência da pressão mais elevada e as taxas mais elevadas de cisalhamento. A taxa de compressão do parafuso mais elevada (4:1) também tem apontado um fluxo mais estável do que os de menor taxa (2:1) (TRUWALL; BOLDIZAR; RIGDAHL, 2006).

Alves (2007) produziu pellets e depois filmes de PBAT e TPS em extrusora dupla rosca a 135-160°C, 65 rpm (L/D 40), tendo obtido filmes de 150µm com boas características mecânicas e de processabilidade. Costa (2008) e Scapim (2009) também trabalhando com PBAT e TPS produziram em extrusora monorosca a 115-130°C e 30 rpm (L/D 25), pellets e depois filmes, que apresentaram superfície irregular, além de dificuldade para levantar o balão, o que conduziu estes pesquisadores a peletizarem 2 vezes o material antes de produzir o filme por extrusão em balão, obtendo desta forma filmes mais homogêneos. Sakanaka (2007) trabalhando com PBSA e TPS em extrusora monorosca a 120-130°C e 40 rpm (L/D 40) produziu filmes homogêneos, sem microbolhas e aglomerados.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 MATERIAL

Na formulação do amido termoplástico (TPS) foi utilizado amido de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) produzido pela Indemil (Brasil) e glicerol (Synth P.A.). O TPS foi combinado com polibutileno adipato co-tereftalato (PBAT) produzido pela BASF (Alemanha) com nome comercial Ecoflex[®] S BX 7025 e nanoargilas (Cloisite[®] 10A, 15A, 20A, 30B e Na⁺) produzidas pela Southern Clay Products Inc (EUA); e Bentongel[®] Aço 30 e bentonita sódica Vulgel produzidas pela Bentonisa - Bentonita do Nordeste S.A. (Brasil) (Tabela 4). Na tabela 4 as nanoargilas estão dispostas das mais hidrofóbicas, com moléculas da região interplanar mais apolares, para as mais hidrofílicas, com moléculas ou átomos na região interplanar mais polares (15A>20A>10A>30B>Na>BNa>Aço30).

Tabela 4 – Propriedades, hidrofilicidade e estrutura das nanoargilas.

	Tipo	Modificação organofílica	*CTC (meq/100g)	**d ₀₀₁
MMT	15A		125	31,5Å
MMT	20A		95	24,2Å
MMT	10A		125	19,2Å
MMT	30B		90	18,5Å
MMT	Na	-	-	11,7 Å
BEM	BNa	-	-	-
BEM	Aço30	-	-	-

Hidrofobicidade: 15A>20A>10A>30B>Na (CHIO *et al*, 2005; RAY e BOUSMINA, 2005);
 MMT: Montmorilonita (estrutura química dada pelo fornecedor); BEN: Bentonita;
 *CTC: Capacidade de troca catiônica;
 **d₀₀₁: Distância interplanar (dados do fornecedor).

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Produção dos Filmes Biodegradáveis Contendo Nanoargilas

Os filmes foram produzidos utilizando-se uma extrusora de laboratório marca BGM modelo EL-25 composta por uma rosca de 25 mm de diâmetro ($L/D=30$), motor 5 CV (70 rpm), bobinadeira automática, granulador com controle de velocidade, painel de controle, 5 zonas de aquecimento, e um sistema de de sopro interno e externo (diâmetro 150 e 300 mm).

As nanoargilas, primeiramente, foram misturadas manualmente com o auxílio de uma pá até a mistura ficar homogênea, pois de acordo com Dean, Yu e Wu (2007), não há diferença expressiva quando comparado com métodos de alta rotação. Na sequência, o PBAT foi incorporado nesta mistura e por último o amido, de forma homogênea para auxiliar a dispersão das nanoargilas na matriz durante a extrusão e promover ao máximo o processo de intercalação/esfoliação durante a fusão dos materiais (Figura 17).

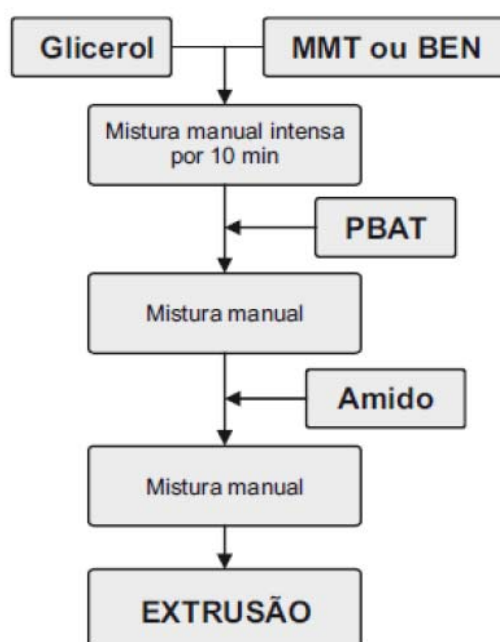


Figura 17 – Etapas de produção dos pellets

Os pellets foram elaborados pela combinação do TPS, PBAT e MMT por processo de extrusão, em uma única passagem através de uma matriz com 3 furos (diâmetro de 2 mm) no final do canhão, com rotação de 45 rpm e temperaturas das zonas 1, 2, 3 e 4 de respectivamente, 120/130/125/115°C. Em seguida os fios (“macarrão”) da mistura foram picotados no granulador. Os filmes foram produzidos a partir dos pellets, em 2 concentrações diferentes de nanoargila, mais o controle, através da passagem do pellets pela extrusora, em um processo de extrusão por balão, com rotação de 45 rpm e temperaturas das zonas 1, 2, 3, 4 e da matriz anelar de respectivamente, 120/120/115/120/130°C (Tabela 5).

Tabela 5 – Formulação dos filmes biodegradáveis

FILME	FORMULAÇÃO				TOTAL (%)
	Nanoargila (%)		AMIDO+GLICEROL (%)	PBAT (%)	
Controle	= 0	+	52,5 + 17,5	+ 30	= 100
15A1,75%	= 1,75	+	50,75 + 17,5	+ 30	= 100
20A1,75%	= 1,75	+	50,75 + 17,5	+ 30	= 100
10A1,75%	= 1,75	+	50,75 + 17,5	+ 30	= 100
30B1,75%	= 1,75	+	50,75 + 17,5	+ 30	= 100
Na1,75%	= 1,75	+	50,75 + 17,5	+ 30	= 100
AÇO1,75%	= 1,75	+	50,75 + 17,5	+ 30	= 100
BNa1,75%	= 1,75	+	50,75 + 17,5	+ 30	= 100
15A3,5%	= 3,5	+	49 + 17,5	+ 30	= 100
20A3,5%	= 3,5	+	49 + 17,5	+ 30	= 100
10A3,5%	= 3,5	+	49 + 17,5	+ 30	= 100
30B3,5%	= 3,5	+	49 + 17,5	+ 30	= 100
Na3,5%	= 3,5	+	49 + 17,5	+ 30	= 100
AÇO3,5%	= 3,5	+	49 + 17,5	+ 30	= 100
BNa3,5%	= 3,5	+	49 + 17,5	+ 30	= 100

3.2.2 Caracterização dos Filmes

As amostras dos filmes foram avaliadas subjetivamente quanto à continuidade (ausência de rupturas), homogeneidade (ausência de partículas insolúveis e bolha) e manuseio (maleabilidade), de forma subjetiva, de acordo com

Gontard (1991 apud MULLER, 2007). Foram determinadas as propriedades ópticas, mecânicas, de barreira e térmicas.

3.2.2.1 Espessura, gramatura e densidade

A espessura foi determinada com o uso de um micrômetro manual, marca Mitutoyo (Japão), resolução 0,001mm. A espessura foi determinada pelo cálculo da média de 5 medidas aleatórias sobre a superfície do filme. A gramatura foi calculada através da pesagem de 3 amostras de 10 x 10 cm, condicionadas a 64% UR por 48h. A densidade foi determinada pela pesagem de 7 amostras de 1 x 1 cm, condicionadas a 0% UR por 2 semanas.

3.2.2.2 Propriedades ópticas e microestrutura

3.2.2.2.1 Opacidade e transparência

A opacidade e a cor foram determinadas utilizando um colorímetro, marca BYK Gardner, segundo o método descrito por Sobral et al. (2001), trabalhando com iluminante D₆₅ (luz do dia) e ângulo visual de 10°. A opacidade foi calculada, segundo os padrões de luminosidade e croma, como a relação entre a opacidade da amostra sobre o padrão preto (L*p) e a opacidade da amostra sobre o padrão branco (L*b), sendo apresentada em escala arbitrária (0 a 100%).

3.2.2.2.2 Difração de raios X (XRD)

Os ensaios de difração de raios X foram realizados em difratômetro para monocristais, modelo Cade-4 da marca Enraf-Nonius, empregando radiação

de cobre ($\lambda = 1,543$), voltagem de 40 kV e corrente elétrica de 30 mA, com análises feitas entre $2\theta = 2^\circ$ e $2\theta = 80^\circ$ com passo de $0,05^\circ/s$. As amostras foram condicionadas a 64% URE durante 72h e analisadas. O índice de cristalinidade relativa (IC) foi calculado de acordo com o método proposto por Rulland (Figura 18, Equação 1) (CANEVAROLO, 2002).

$$IC = \frac{A_c}{A_{total}} = \frac{A_c}{A_c + A_a} \quad (1)$$

Onde:

IC = Índice de cristalinidade relativa;

A_c = Área da região cristalina (picos);

A_{total} = Área total do gráfico;

A_a = Área da região amorfa (convolução).

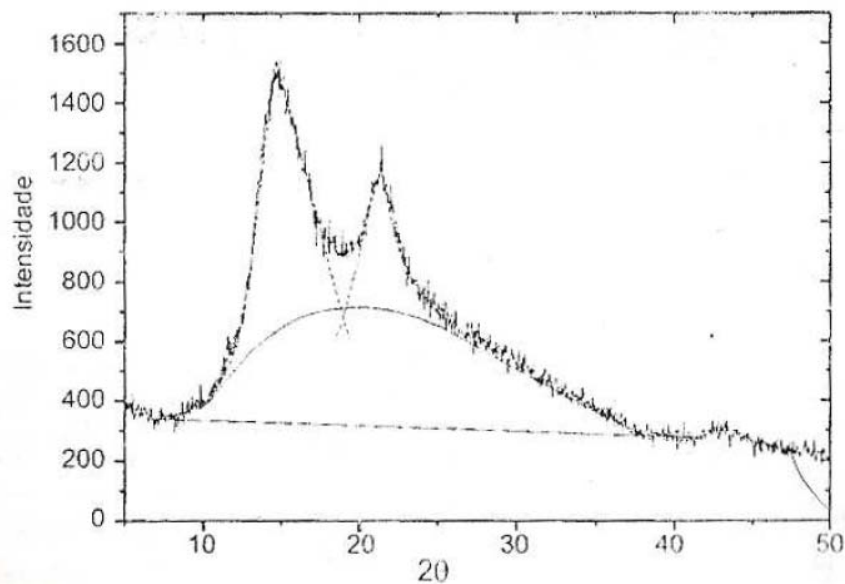


Figura 18 – Convolução do difratograma para cálculo da cristalinidade, linha base, região amorfa dentro da linha contínua e picos cristalinos (CANEVAROLO, 2007).

3.2.2.2.3 Espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier (FT-IR)

As amostras foram secas em dessecador contendo cloreto de cálcio (CaCl_2) por 3 semanas antes da análise. Os espectros de FTIR foram realizados em

um espectrofotômetro FTIR Bomem FT-100 provido de um módulo para leitura de refletância Total Atenuada (ATR) Pike Miracle™ HATR, com base de cristal diamante / ZnSe com tripla reflexão. As análises espectrais foram feitas na região do infravermelho médio com transformada de Fourier abrangendo números de onda de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução espectral de 4 cm^{-1} e 16 varreduras em cada amostra de cada formulação.

3.2.2.3 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas foram determinadas através de testes de tração nos sentidos longitudinais (Dimensão Máquina – DM) e transversais (Dimensão Transversal a máquina – DT) utilizando um texturômetro, marca Stable Micro Systems Modelo Ta TX2i, de acordo com as normas da American Society for Testing and Material (ASTM D882-00, 2001). Os corpos de prova das amostras foram cortados nas dimensões de 10 x 70 mm, condicionados a 64% UR por 48h e ajustadas a garras a distância inicial de 35 mm. A velocidade de tração utilizada foi constante e igual a 10 mm/s. Foram determinados o Módulo de Young, a resistência máxima a tração, porcentagem de alongamento e resistência à perfuração.

3.2.2.3.1 Parâmetros de processo

Alguns parâmetros de processo exercem forte influência sobre as propriedades do filme. A razão de extração é definida como a velocidade dos rolos de arraste dividida pela velocidade de fluxo da resina fundida (V/V_0 - Figura 16), ou ainda espessura labial (H_0/H - Figura 16) pela espessura final do filme, fornece uma indicação sobre o grau de estiramento na direção da máquina e, portanto, a orientação do filme nessa direção. A razão de sopro é definida como sendo o diâmetro da bolha dividido pelo diâmetro da matriz (R_0/R_F - Figura 16), fornece uma indicação sobre o grau de estiramento na direção transversal, ou seja, orientação. A razão de orientação, que é a razão de extração dividida pela razão de sopro,

representa uma medida de proporção de orientação entre as direções da máquina e transversal (Equação 2). Esta orientação depende da velocidade de resfriamento do filme definido pela altura da linha de nevoa, onde há a mudança de estado físico da mistura, que no presente trabalho não foi possível visualizar, porém todos os parâmetros de processo foram mantidos constantes durante a produção dos filmes (GILLES; WAGNER; MOUNT, 2005).

Durante a orientação as regiões amorfas do material podem se alinhar, ocorrendo uma cristalização induzida por estiramento, interferindo na proporção de regiões cristalinas e amorfas e logo no índice relativo de cristalinidade. Assim, a razão de orientação afeta diretamente as propriedades de força de tensão, rigidez, propriedade ópticas e cristalinidade, com consequente influência sobre as propriedades de barreira (GODSHALL, 2003; MANRICH, 2005).

$$Ro = \frac{Re}{Rs} = \frac{E_{labial} / Em_{filmes}}{Dm_{balão} / D_{matriz}} = \frac{E_{labial} / Em_{filmes}}{(2 \times Lcm / \pi) / D_{matriz}} \quad (2)$$

Onde:

E = Espessura labial da matriz (1000 µm);

Em_{filmes} = Espessura média dos filmes (µm);

Dm_{balão} = Diâmetro médio dos balões (mm);

D_{matriz} = Diâmetro da matriz (48,5 mm);

Lcm = Largura média do balão colapsado (mm)

3.2.2.3.2 Módulo de elasticidade ou de Young

O modulo de Young é um indicador de rigidez do filme, sendo derivada da região linear da curva de tensão de tração versus deformação, conhecida como região elástica. Quanto maior o módulo mais rígido é o material, e é expresso em MPa, N/m² ou kgf/cm² (Equação 3).

$$MY = \frac{F_x}{(e.L)} \cdot \frac{DG}{A_x} \quad (3)$$

Onde:

MY = Modulo de Young (MPa);

F_x = Força registrada no ponto x, região linear (N);

e = Espessura média do corpo-de-prova (m);

L = Largura inicial do corpo-de-prova (m);

DG = Distância inicial entre as Garras (m);

A_x = Alongamento registrado no ponto x (m).

3.2.2.3.3 Resistência máxima à tração

A resistência à tração é a relação entre a força medida pela área transversal inicial da amostra (Equação 4).

$$TM = \frac{F_{\max}}{A} \quad (4)$$

Onde:

TM = Tração máxima (MPa);

F_{\max} = Força máxima (N);

A = Área transversal do corpo-de-prova (e . L) (m²).

3.2.2.3.4 Porcentagem de alongamento

O alongamento é a relação entre o comprimento final e o inicial da amostra, expresso em porcentagem (%) (Equação 5).

$$A = \frac{A_t}{DG} \cdot 100 \quad (5)$$

Onde:

A = Alongamento (%);

A_t = Alongamento total do corpo-de-prova (m);

DG = Distância inicial entre as Garras (m).

3.2.2.3.5 Resistência à perfuração

A resistência à perfuração foi determinada, segundo a ASTM F1306-90(98) de 2001, em corpo-de-prova no tamanho 76x76mm, condicionado por 48h sob 25% UR. Uma ponteira metálica de ponta esférica com diâmetro de 3,2 mm, diâmetro da célula de perfuração de 60 mm (relação célula/ponteira > 10) e a uma velocidade de 25mm/min perfurava as amostra. Nesta análise foi determinado a força (N) e deslocamento (mm) de perfuração o que serve com um parâmetro de qualidade para o acondicionamento de produtos com pontas.

3.2.2.4 Propriedade de barreira

3.2.2.4.1 Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

A permeabilidade ao vapor de água foi determinada por método gravimétrico em cápsulas de permeabilidade com anéis de vedação e abertura de 60 mm de diâmetro. Os filmes foram fixados na cápsula, vedada nas extremidades com graxa de silicone, e preso hermeticamente com os anéis, assim foi possível garantir que a permeação da umidade ocorreu apenas através do filme. O interior da cápsula foi preenchido com solução salina saturada e o sistema foi posto em um dessecador contendo solução saturada de URE maior do que a do interior da cápsula. Os

ensaios de cada formulação foram feitos em 3 gradientes de URE (0-33%, 33-64% e 64-90%) a 25°C.

A transferência de água através do filme foi medida pelo ganho de massa da cápsula em função do tempo, e a permeabilidade foi determinada pela Equação 6. O ganho de massa foi registrado de 12h em 12h, graficado em função do tempo e o coeficiente angular da curva foi usado para calcular a permeabilidade.

$$PVA = \frac{T_{PVA}.e}{P_s.(UR_d - UR_c)} \quad T_{PVA} = \frac{m}{t.A_p} \quad (6)$$

Onde:

PVA = Permeabilidade ao vapor de água (g/s.m.Pa);

E = Espessura média do corpo-de-prova (m);

P_s = Pressão de saturação e vapor a temperatura do ensaio (Pa);

UR_d = Umidade relativa dentro do dessecador (%);

UR_c = Umidade relativa dentro da Cápsula (%);

T_{PVA} = Taxa de permeabilidade (g/s.m²);

M = Massa de água ganha (g);

t = Tempo (s);

A_p = Área de permeação do corpo-de-prova (m²).

3.2.2.4.2 *Isoterma de sorção de água*

As isotermas de sorção de umidade dos filmes foram determinadas pelo método gravimétrico estático. As amostras foram cortadas (20 mm x 20 mm) e desidratadas por 3 semanas em um dessecador contendo CaCl₂ anidro, que manteve a URE próxima a 0%. Após este período as amostras foram condicionadas a 25°C em potes herméticos, vedados com graxa de silicone, contendo diferentes soluções saturadas de sais (Tabela 6). As amostras foram pesadas de 2 em 2 horas, durante as primeiras 10 horas, e depois a cada 24 h até atingir o equilíbrio. Em seguida as umidades absolutas das amostras foram determinadas gravimetricamente em estufa a 105°C por 24h. As isotermas foram obtidas pela plotagem dos dados de umidade de equilíbrio versus a URE e ajuste por regressão

ao modelo Guggenheim, Anderson e de Boer (GAB). Os ensaios foram feitos em triplicata.

Tabela 6 – Sais e suas umidades relativas a 25°C.

Sal	Nome	URE a 25°C
CaCl ₂	Cloreto de Cálcio Anidro P.A.	0%
LiCl	Cloreto de Lítio Anidro P.A.	11,3%
MgCl ₂ .6H ₂ O	Cloreto de Magnésio Hexaidratado P.A.	32,4%
K ₂ CO ₃	Carbonato de Potássio Anidro P.A.	43%
Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Nitrato de Magnésio Hexaidratado P.A.	52,9%
NaNO ₂	Nitrato de Sódio Anidro P.A.	64%
NaCl	Cloreto de Sódio Anidro P.A.	75,3%
BaCl ₂ .2H ₂ O	Cloreto de Bário Diidratado P.A.	90,2%

3.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS

Os resultados dos diferentes tratamentos foram submetidos a análise de variância e teste de média (Tukey) utilizando o programa Statistica 6.0.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 PROPRIEDADES ÓPTICAS E MICROESTRUTURA

Os filmes de nanocompósitos de modo geral apresentaram-se homogêneos, ou seja, sem a presença de aglomerados e regiões opacas e translúcidas distintas, com boa manuseabilidade e maquinabilidade, sem problemas para levantar balão. Os filmes de nanoargilas modificadas (MMT) apresentaram coloração mais esbranquiçada, enquanto as bentonitas (BEN) apresentaram-se com cores em tom de bege (Anexo A).

4.1.1 Cristalinidade

A cristalinidade dos filmes depende de arranjos tridimensionais ordenados das cadeias poliméricas, que se dobram sobre si mesmas e se empilham umas sobre as outras, igualmente dobradas, formando estruturas compactadas, com características regulares de espaçamento intra e intermolecular, na forma de esferulitos, após a extrusão. Quanto maior o índice de cristalinidade (IC), razão entre a área cristalina e a área total do polímero, maior é a densidade, rigidez, resistência à tração e opacidade, por outro lado, menor é a Tg, o alongamento e a permeabilidade (SARANTÓPOULOS et al, 2002; CANAVEROLO, 2003; MANRICH, 2005).

Os filmes com maior concentração de nanoargilas, de modo geral, apresentaram maior índice de cristalinidade. Em altas concentrações de nanoargila (3,5%) o filme 15A apresentou o maior IC seguido de 30B e 10A, enquanto em baixas concentrações (1,75%) o maior IC foi o do filme 30B seguido do 10A. Em ambas as concentrações, os filmes de nanoargila AÇO obtiveram os menores resultados, sendo que os filmes AÇO1,75% teve menor IC que o controle. Em sua maioria, os filmes contendo as nanoargilas mais hidrofóbicas (15A, 20A e 10A) apresentaram maior área cristalina do que aqueles contendo as mais hidrofílicas

(Na, BNa e Aço30), principalmente aqueles que obtiveram um ganho de espaço interplanar, com exceção do filme 15A3,5% (Figura 19 e Tabela 8). A adição de cargas à matriz pode interferir na aproximação das cadeias, e no caso das nanoargilas dispersarem suas lamelas totalmente, atingindo uma configuração esfoliada, o ganho de área de interações secundárias entre matriz e cargas serão maiores, aumentando a ordenação molecular e a cristalinidade e, conseqüentemente, produzindo nanocompósitos mais resistentes e menos flexíveis.

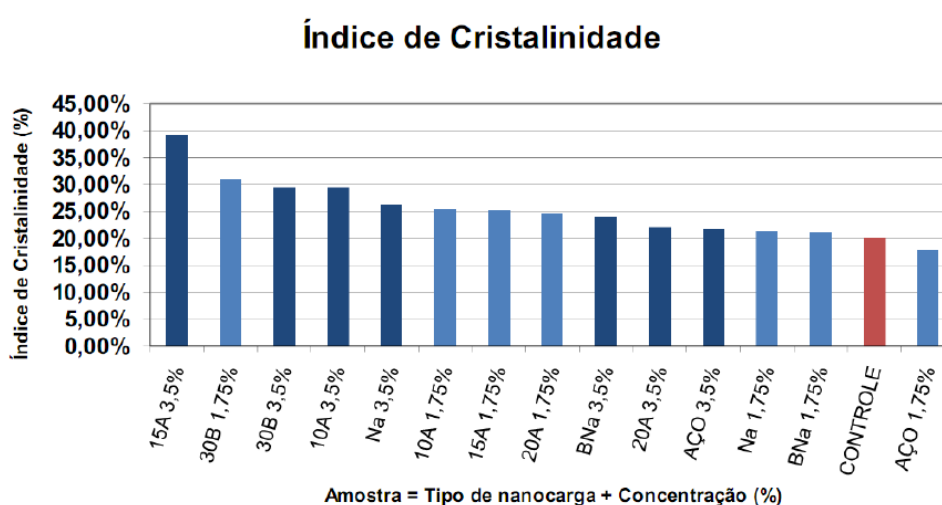


Figura 19 – Índice de cristalinidade relativa (IC) dos filmes biodegradáveis contendo nanoargilas

4.1.2 Difração de Raios X (XRD)

A matriz dos filmes foi formada por amido de mandioca, cujos grânulos apresentam cristalinidade tipo C (combinação do tipo A + B), que tem picos próximos de $2\theta = 15,3^\circ$; $17,3^\circ$; $18,3^\circ$ e $23,5^\circ$ e que tendem a desaparecer com a gelatinização (HUANG, 2007). Já Scapim (2009), trabalhando com relação TPS:PBAT (20:80, 30:70 e 40:60), verificou que os filmes de PBAT puro, independente da umidade de condicionamento, apresentaram picos em $2\theta = 20,6^\circ$; $23,4^\circ$; $44,5^\circ$ e $50,7^\circ$ e com a inclusão de amido termoplástico (TPS) o pico em $2\theta = 20,6^\circ$ não foi observado, mas sim um novo pico em $2\theta = 19,93^\circ$. Enquanto Chivrac et

al. (2006) mostrou que o PBAT pode apresentar 5 picos em $2\theta = 16,4^\circ$; $17,4^\circ$; $20,6^\circ$; $22,8^\circ$ e $24,7^\circ$ (Tabela 7).

O filme CONTROLE, feito com 70/30 (TPS/PBAT), apresentou picos em $2\theta = 17,73^\circ$; $19,73^\circ$; $22,18^\circ$; $29,48^\circ$ e $44,62^\circ$ demonstrando que houve ruptura da estrutura cristalina dos grânulos do amido de mandioca, pois todos os picos referentes a estes grânulos desapareceram, e houve a formação de uma matriz homogênea de TPS/PBAT, visto que apresentou picos similares e próximos aos encontrados por outros pesquisadores, exceto pelo pico em $29,48^\circ$ (Figura 20).

Apesar de haver diferença de viscosidade e temperatura de fusão entre TPS e o copoliéster houve a formação de uma matriz homogênea, os filmes de nanoargilas e o CONTROLE apresentaram boa homogeneidade, sem a formação de regiões com aglomerados de TPS ou PBAT, conseqüentemente, boa processabilidade. Resultados semelhantes foram obtidos por Sakanaka (2007) trabalhando com 70:30 (TPS:PBSA) e Costa (2008) com 70:30 (TPS:PBAT).

Tabela 7 – Picos do difratograma de raios X dos componentes presentes nos filmes biodegradáveis.

COMPONENTE	ÂNGULO 2θ DOS PICOS DO DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X								
Amido (HUANG, 2007)	15,3	17,3	18,3					23,5	
PBAT (Chivrac et al, 2006)		16,4	17,4			20,6	22,8		24,7
PBAT (Scapim, 2009)						20,6		23,4	44,5 50,7
TPS:PBAT (Scapim, 2009)				19,9				23,4	44,5 50,7
CONTROLE		17,7		19,7		22,2			29,5 44,6

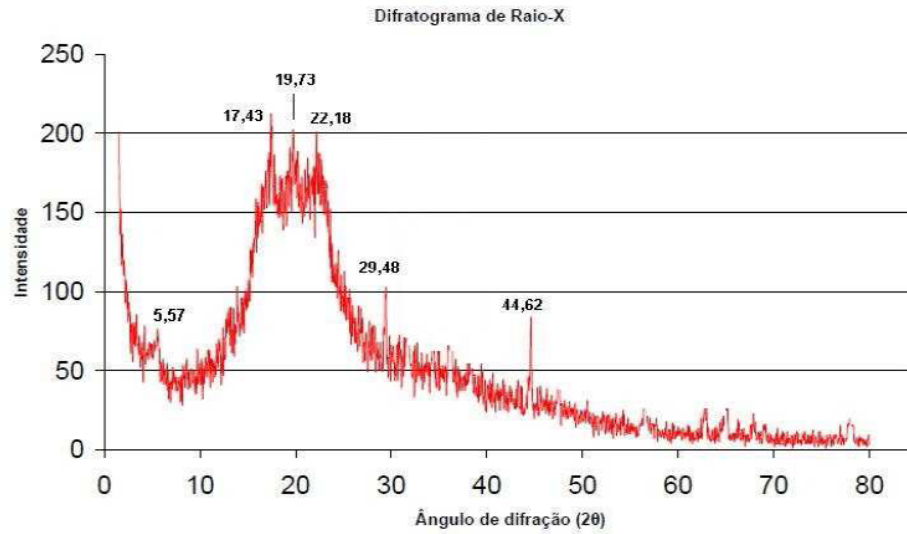


Figura 20 – Difratograma de Raios X do filme CONTROLE menos o branco.

Como se pode notar na Tabela 8, houve, de modo geral, variação do espaçamento interplanar nos filmes, quando comparados com as nanoargilas puras, e a maior diferença, para os filmes com baixa (1,75%) e alta (3,5%) concentração, foi de $D_{001}=13,83\text{\AA}$ para o filme 30B e $D_{001}=11,99\text{\AA}$ para 10A, o que sugere a formação de um nanocompósito (Figura 21). A nanoargila que apresentou maior variação no espaçamento interplanar das lamelas (d_{001}) em função da concentração no filme foi a Cloisite 20A, que passou de $31,75\text{\AA}$ com 1,75% MMT para $34,89\text{\AA}$ com 3,5% MMT.

Tabela 8 – Pico do difratograma de raios X e distância interplanar dos filmes biodegradáveis e das respectivas nanoargilas puras

Amostra	Filmes Compósitos		MMT pura*	Diferença (D_{001})
	Pico (2θ)	d_{001} (Å)	d_{001} (Å)	Filme – MMT (Å)*
CONTROLE
AÇO30 1,75%	4,97	17,76
BNa 1,75%	5,02	17,58
Na 1,75%	5,07	17,41	11,7	5,71
30B 1,75%	2,73	32,33	18,5	13,83
10A 1,75%	2,88	30,65	19,2	11,45
20A 1,75%	2,78	31,75	24,2	7,55
15A 1,75%	2,73	32,33	31,5	0,83
AÇO30 3,5%	5,02	17,58
BNa 3,5%	4,97	17,76
Na 3,5%	5,07	17,41	11,7	5,71
30B 3,5%	2,93	30,12	18,5	11,62
10A 3,5%	2,83	31,19	19,2	11,99
20A 3,5%	2,53	34,89	24,2	10,69
15A 3,5%	2,73	32,33	31,5	0,83

* MMT pura: dados do fornecedor (Tabela 4).

Segundo Chivrac et al (2006) a Cloisite 20A pura apresenta picos característicos de difração em $2\theta=4,1^\circ$ e $7,9^\circ$ ($d_{001}=21,8\text{Å}$). Os mesmos relatam que trabalhando com concentração 3:97 (20A: PBAT) os picos foram para próximo de 3° e 5° e o espaço interplanar passou para $29,8\text{ Å}$, e conforme aumentou-se a concentração para 6 e 9% de MMT, esta distância foi diminuindo respectivamente para $28,8\text{ Å}$ e $26,7\text{ Å}$. No presente trabalho o filme 20A passou de $24,2\text{ Å}$, da MMT pura, para $31,75\text{ Å}$ com concentração 1,75% e $34,89\text{ Å}$, para 3,5%. Assim, também é possível notar uma boa afinidade de 20A tanto pelo PBAT, como visto por Chivrac, quanto pela matriz TPS/PBAT.

Chiou (2005), estudando a reologia dos MMT (15A, 10A, 30B e Na) com diferentes amidos, observou um maior espaçamento do Na 5% ($11,6 - 25,1\text{Å}$) seguido do 30B 5% ($18,7 - 21,1\text{ Å}$), sugerindo uma intercalação das nanoargilas mais hidrofílicas. Ray e Bousmina (2005), trabalhando com estas nanoargilas, relata que filmes de TPS/MMT produzidos por casting apresentaram picos em $4,96^\circ$ e $9,8^\circ$ para

Na, sendo o pico do Na puro em $7,85^\circ$; $4,3^\circ$ para TPS/30B, sendo $4,73^\circ$ para o 30B puro; e também $4,3^\circ$ para TPS/10A, sendo $4,52^\circ$ para 10A puro. Este autor, e outros como Chiou (2005), Chivrac (2006), Dean et al. (2007) observaram que acima de 5% de MMT na matriz o espaçamento interplanar das montmorilonitas tende a estabilizar ou diminuir, como também concluiu Bordes, Pollet e Avérous (2009). Nos filmes produzidos neste trabalho foi possível observar resultados similares aos relatados, como o aumento do espaçamento interplanar dos compósitos em relação às nanoargilas puras, sendo que quanto mais hidrofílica a MMT maior foi o espaçamento (Tabela 8).

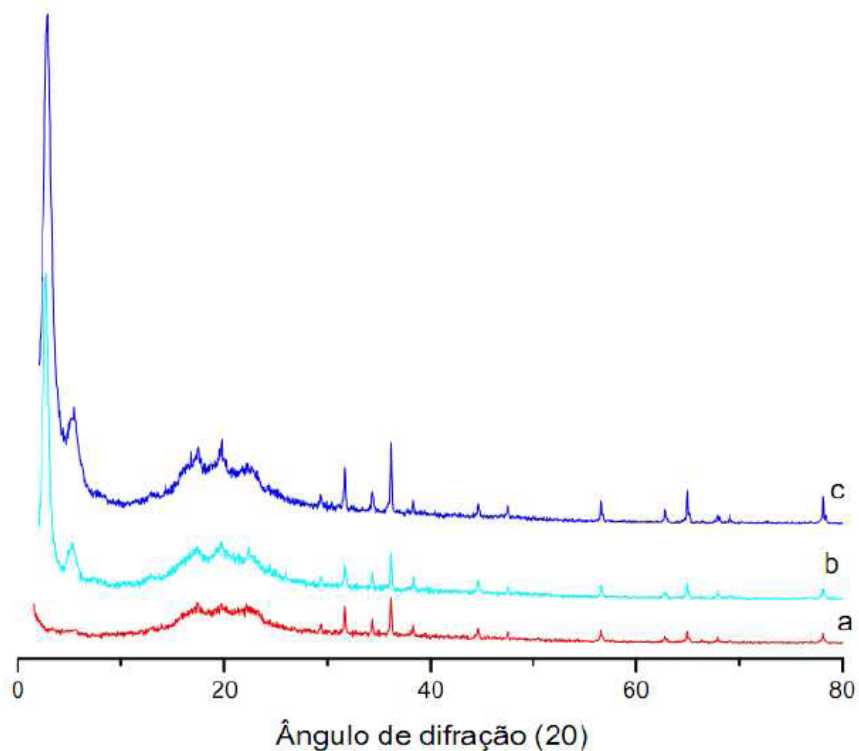


Figura 21 – Difratoograma de raios X dos filmes Controle (a), 30B1,75% (b) e 30B3,5% (c).

De acordo com a intensidade relativa dos picos e dos espaçamentos interplanares (Tabela 8 e Figuras 21 e 22) é possível observar que houve uma intercalação das nanoargilas na matriz, principalmente para as MMT 10A, 20A e 30B, porém não houve esfoliação. Este comportamento também foi relatado por Chiou (2005), Ray e Bousmina (2005), Chivrac (2006) e Dean et al (2007), que

também não observaram uma esfoliação completa nos compósitos. Portanto a energia mecânica específica (EME) transmitida da rosca da extrusora para a mistura fundida dentro do canhão foi suficiente para que as montmorilonitas sofressem ao menos intercalação entre as cadeias da matriz. Chivrac et al (2009), relatam ainda que, em nanocompósitos a base de amido plastificado com glicerol e MMT Na, quando o glicerol está presente em concentrações acima de 10% (p/p), como é o caso dos filmes produzidos neste trabalho, fica favorecida a formação de estruturas intercaladas.

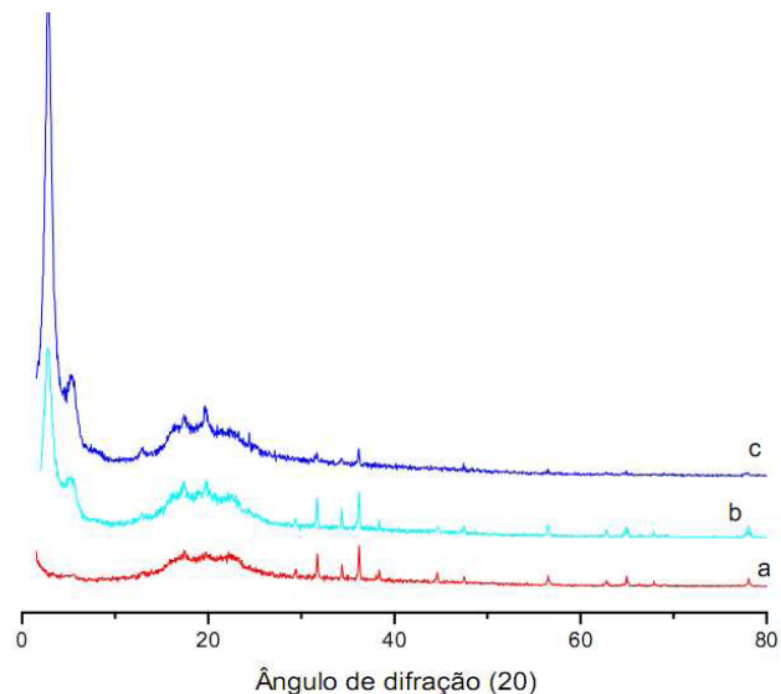


Figura 22 – Difratograma de raios X dos filmes Controle (a), 10A1,75% (b) e 10A3,5% (c).

4.1.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os picos referentes às bandas entre 3309 e 3296 cm^{-1} são referentes ao amido termoplástico, conforme relatado por Scarpim (2009). Segundo Silverstein et al. (2007), o intervalo de 3.200 a 3.600 cm^{-1} refere-se ao estiramento O–H presentes em alcoóis e fenóis com ligação de hidrogênio, e ainda devido a

presença de água e grupos hidroxilas das unidades de glicose. Além de outros picos característicos como 2.920, 2.850 e 1.740 cm^{-1} devido ao estiramento C–H das glicoses (WOLKERS, 2004; DEAN, 2007).

Tabela 9 – Principais bandas observadas por espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier (FTIR)

Referente à:	Banda (cm^{-1})			
	TPS	PBAT	MMT	Filmes
[Al] no octaedro (Al_2OH)			3.620 / 3.600	
OH em octaedro (Fe_2OH)			3.567	
Pontes de H amido-glicerol	3.304 / 3.400-3.200			3300-3295
Estiramento C-H	2.922/ 2.920 e 2.850	2.952		2930-2920
Estiramento C=O		1.712 / 1.710 / 1.740		1720-1710
Estiramento H-O-H			1.643	
Deformação no plano C-H e C-H ₂		1.458 e 1.409		1460-1455
Estiramento C-O ésteres		1.263 / 1.265		1270-1265
Estiramento C-O em C-O-H	1.164 e 1.077	1.156 e 1.097		1110-1100
Estiramento Si-O			1.030 e 1.019	1020-1015
Estiramento C-O em O-C-O	1.019 e 921			
Estiramento Al-Al-OH			932	940-930
Substituição no octaedro de Al por Mg (AlMgOH)			916 e 844	850-845
Deformação fora do plano do anel benzeno		863, 804 e 715		730-720
Estiramento Fe-Fe-OH			817	
Deformação para fora do plano Fe-O			676	
Fontes:	SAKANAKA, 2007; ALVES, 2007; COSTA, 2008	SAKANAKA, 2007; ALVES, 2007; COSTA, 2008	MADEJOVA, 2003	SANTOS, 2010

Os filmes de nanocompósitos produzidos apresentaram picos semelhantes aos relatados por Madejova (2003) estudando argilominerais como montmorilonita e aos relatados por Sanakana (2007) e Alves (2007), ambos trabalhando com TPS e PBAT ou PBSA (Tabela 9). No entanto, os filmes não apresentaram variações entre as bandas que demonstrassem mudanças nas frequências das vibrações específicas das ligações entre os átomos e estruturas das

moléculas nos nanocompósitos, que pudessem indicar diferentes interações químicas entre as cargas (MMT) e a matriz, TPS e PBAT, e conseqüentemente, diferenças nas propriedades físicas. Isto fica evidente na Figura 23 onde foram plotados os espectros dos filmes com 1,75% de MMT mais o CONTROLE, que apresentaram a maior distância interplanar em relação a MMT pura, como a 30B 1,75% de 13,83 Å (Tabela 8).

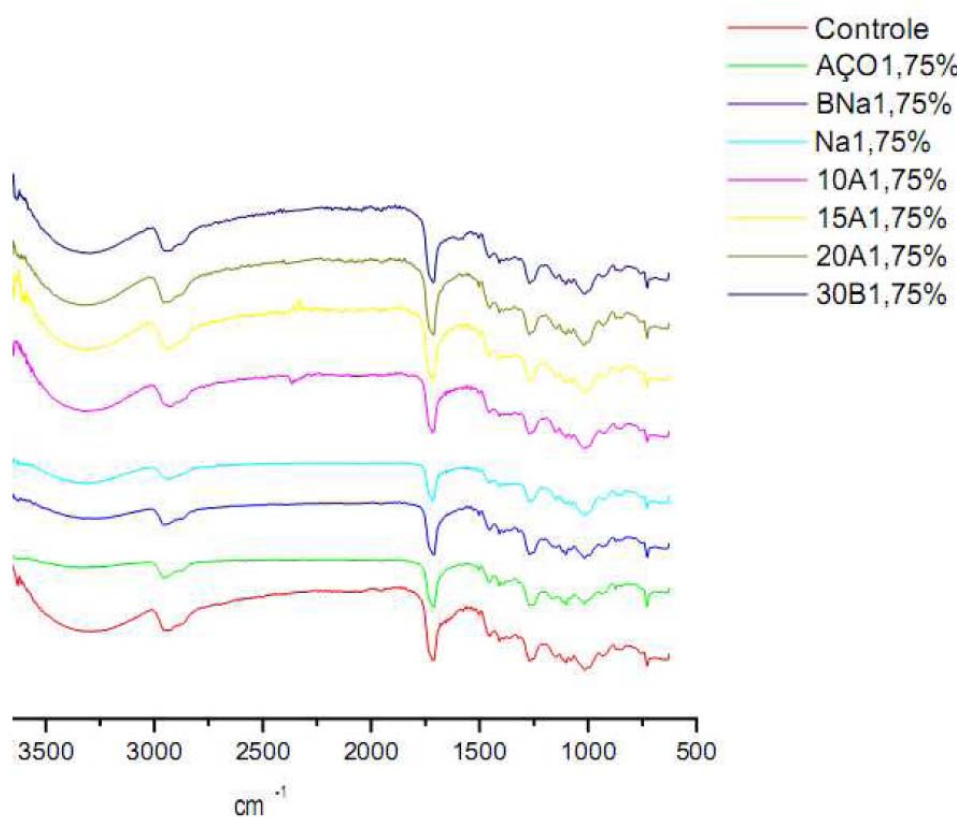


Figura 23 – Espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos filmes com 1,75% de MMT.

4.1.4 Opacidade e Densidade

A Tabela 10 mostra que, de maneira geral, os filmes com a maior porcentagem de nanoargilas apresentaram uma tendência de maiores espessuras e gramaturas, conseqüência da sua densidade, porém em ambos não houve diferença significativa entre os tratamentos. No caso da densidade houve apenas diferença

significativa entre os filmes de MMT e BEN, e novamente, houve um aumento da densidade com o aumento da concentração. Pode-se notar também que a BEN AÇO30 apresentou valores que tenderam a ser menores que o CONTROLE, enquanto as MMT modificadas tenderam a ser mais densas. Isto pode ter ocorrido devido à maior concentração de metais pesados nas MMT em relação as BEN, e também devido à maior hidrofiliçidade das BEN, que reteriam maior umidade na matriz polimérica, explicando sua tendência de menor densidade quando comparadas ao CONTROLE (Figura 24).

Tabela 10 – Espessura, gramatura, densidade e opacidade das amostras a 64% UR e 25°C e índice de cristalinidade (IC).

Amostra	Espessura* (μm)	Gramatura* (g/m^2)	Densidade (g/cm^3)	Opacidade (%)	IC (%)
CONTROLE	124 \pm 23	141 \pm 26	1,14 \pm 0,02 ^{abcd}	56,2 \pm 3,3 ^{abcd}	20,15
AÇO1,75%	131 \pm 27	139 \pm 30	1,06 \pm 0,08 ^d	55,7 \pm 2,2 ^d	17,82
BNa1,75%	121 \pm 25	134 \pm 30	1,10 \pm 0,05 ^{bcd}	53,0 \pm 2,3 ^{bcd}	21,10
Na1,75%	125 \pm 25	144 \pm 31	1,16 \pm 0,06 ^{abcd}	53,9 \pm 2,7 ^{abcd}	21,38
30B1,75%	125 \pm 21	146 \pm 20	1,17 \pm 0,05 ^{abc}	57,3 \pm 2,3 ^{abc}	31,10
10A1,75%	125 \pm 25	150 \pm 26	1,20 \pm 0,05 ^a	56,8 \pm 2,9 ^a	25,40
20A1,75%	127 \pm 26	151 \pm 29	1,20 \pm 0,04 ^{ab}	57,3 \pm 1,9 ^{ab}	24,77
15A1,75%	131 \pm 25	155 \pm 27	1,18 \pm 0,06 ^{abc}	57,0 \pm 2,3 ^{abc}	25,14
AÇO3,5%	151 \pm 31	159 \pm 28	1,06 \pm 0,06 ^d	57,9 \pm 2,3 ^d	21,68
BNa3,5%	152 \pm 31	166 \pm 34	1,09 \pm 0,03 ^{cd}	57,5 \pm 3,0 ^{cd}	23,93
Na3,5%	140 \pm 29	172 \pm 41	1,22 \pm 0,07 ^a	58,7 \pm 3,4 ^a	26,33
30B3,5%	127 \pm 39	156 \pm 45	1,23 \pm 0,04 ^a	60,1 \pm 3,9 ^a	29,53
10A3,5%	127 \pm 37	155 \pm 45	1,22 \pm 0,02 ^a	59,2 \pm 3,9 ^a	29,40
20A3,5%	148 \pm 41	177 \pm 52	1,19 \pm 0,05 ^{abc}	60,6 \pm 2,8 ^{abc}	22,06
15A3,5%	141 \pm 41	174 \pm 55	1,23 \pm 0,05 ^a	58,2 \pm 4,0 ^a	39,09

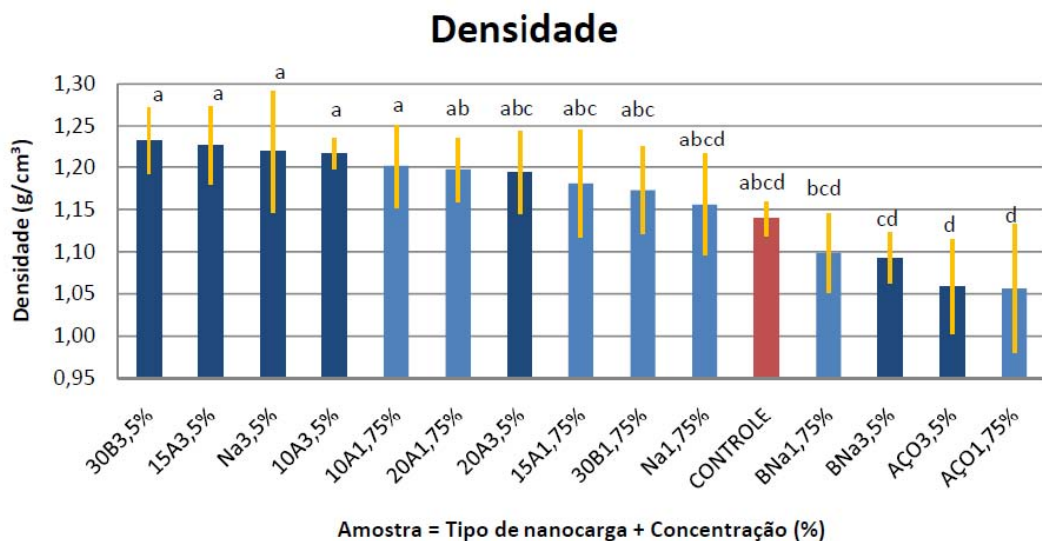
Amostra: tipo de argila + concentração (exemplo: AÇO30 + 1,75% = AÇO1,75%).

^{a,b,c,d} Médias com letras diferentes indicam diferença significativa (Tukey, $p < 0,05$).

* Não houve diferença significativa (Tukey, $p < 0,05$).

A opacidade, assim como a densidade, apresentou uma tendência de aumento com o aumento da concentração MMT, alguns com diferenças significativas (20A3,5% e 30B3,5% > Na1,75% e BNa1,75%). Os filmes de BEN AÇO1,75% e BNa1,75% e MMT Na1,75%, de baixa concentração, mostram tendência de valores de opacidade menores que o controle, ou seja, tendência de maior transparência que o CONTROLE (Tabela 10 e Figura 25). A opacidade, como

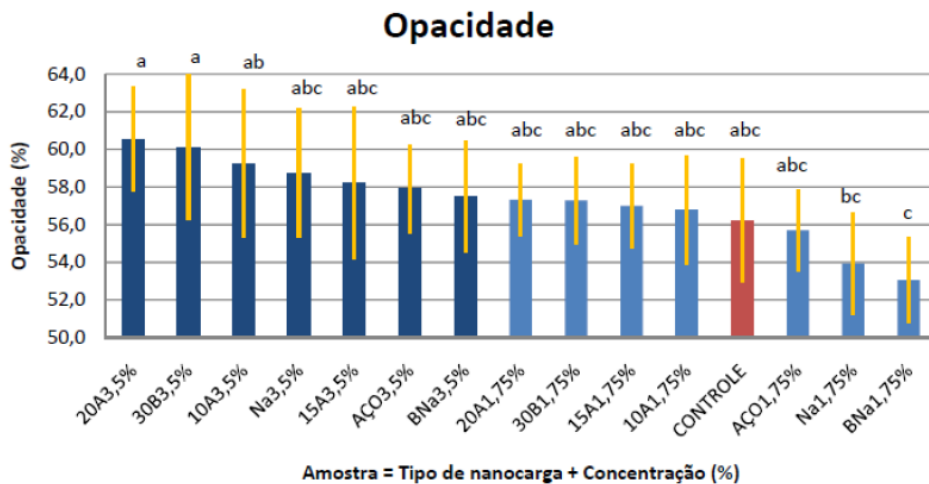
a densidade, tem relação direta com a cristalinidade e (Tabela 10) pode-se observar, que de maneira geral, quanto maior a concentração de nanoargila maior a cristalinidade, a densidade e opacidade. Em baixas concentrações (1,75%) o melhor resultado foi do filme 30B, que apresentou a maior cristalinidade IC 31,10%, provavelmente devido a maior intercalação ($d_{001}=13,83\text{\AA}$) com a matriz, e conseqüente maior opacidade (57,3%) e densidade, seguido do filme 10A ($d_{001}=11,45\text{\AA}$). Nas concentrações mais altas (3,5%) o 30B também se sobressai nos resultados (IC=29,53; $d_{001}=11,62\text{\AA}$; 60,1% de opacidade e 1,23 de densidade) seguido do 10A.



a,b,c,d

Médias com letras diferentes indicam diferença significativa (Tukey, $p < 0,05$).

Figura 24 – Densidade dos filmes a 64% UR e 25°C.



a,b,c,d Médias com letras diferentes indicam diferença significativa (Tukey, $p < 0,05$).
Figura 25 – Opacidade dos filmes a 64% UR e 25°C.

4.2 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Os filmes foram produzidos com uma razão de orientação do filme de $Ro = 3,39 \pm 0,42$ (Razão de extração $7,52 \pm 0,59$ / Razão de sopro $2,21 \pm 0,27$) e apresentaram, de modo geral, maior resistência à tração no sentido máquina (M) devido ao alinhamento das cadeias poliméricas durante a extrusão (Figura 26). Quando comparados dentro de cada sentido, máquina (M) ou transversal (T), os filmes de MMT obtiveram melhores resultados do que os filmes de BEN (Figura 26).

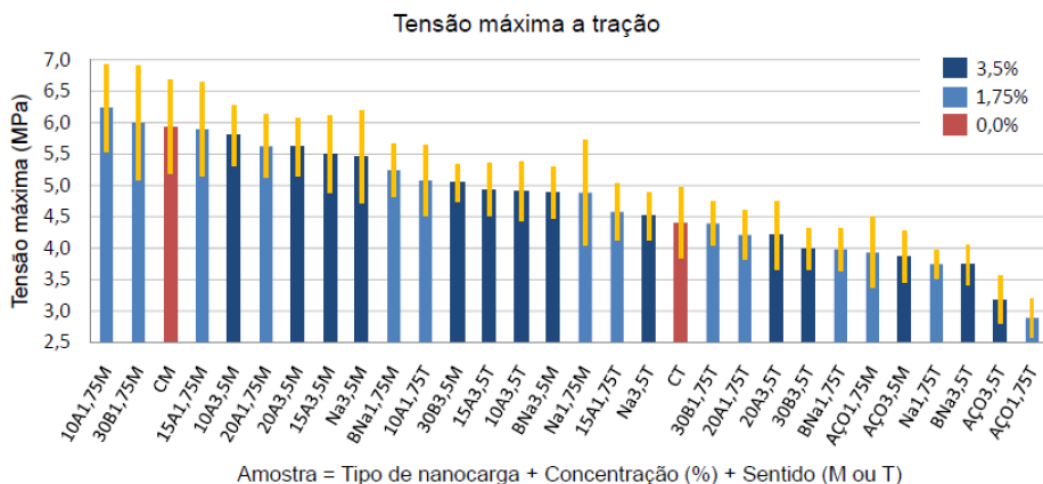


Figura 26 – Tensão máxima dos filmes condicionados a 64% UR e 25°C.

Dentre os filmes testados no sentido máquina (M) com 3,5% de nanoargila, apenas o filme produzido com a nanoargila AÇO3,5M (3,9MPa) apresentou tensão menor ou igual às amostras de sentido T e do Controle Transversal (CT) (4,4MPa), provavelmente devido sua hidrofiliçidade, que ajudou a reter água, que atuou como plastificante e também interferiu no alinhamento das cadeias. O filme 10A3,5M (5,8MPa) apresentou o melhor resultado, provavelmente devido a melhor intercalação (Tabela 8) e da interação do amido e PBAT com o anel benzeno da Cloisite 10A, porém abaixo do Controle no sentido Máquina (CM) (5,9MPa) (Figura 26). Os filmes 15A3,5 (4,9MPa), 10A3,5 (4,9MPa) e Na3,5 (4,5±MPa), testados no sentido transversal, foram tão ou mais resistentes que o CT (4,4±0,55MPa) e que alguns filmes testados no sentido máquina (30B3,5M; BNa3,5M; Na1,75M). No caso do filme 10A3,5T, a maior resistência mecânica foi devido a intercalação das nanoargilas (Tabela 8) e a boa interação da MMT 10A com o amido e/ou PBAT. No caso do filme 15A3,5T, devido a hidrofobicidade da MMT 15A e conseqüente maior cristalinidade. Além disto, a concentração dos sais de amônio nas MMT 15A e 20A está relacionada com a capacidade de troca catiônica (CTC), o que explicaria os melhores resultados da 15A em relação a 20A, como notado por Dean, Tu e Wu (2007), e justificaria a diferença de hidrofiliçidade (Tabela 4 e Figura 26). Já os filmes Na3,5T apresentaram boa resistência mecânica devido a interação íon-dipolo do íon sódio da nanoargila com as hidroxilas da matriz (amido e/ou PBAT) e intercalação, como observado por Dean et al. (2007).

Diversos filmes com baixas concentrações de MMT (1,75%) e testados no sentido M, (10A, 30B,15A, 20A, BNa), apresentaram tensões máximas superiores àqueles com altas concentrações (3,5%), provavelmente devido a melhor intercalação e/ou esfoliação (DEAN et al., 2007; DEAN; TU; WU, 2007), indicando que a concentração de nanoargila interfere nas propriedades mecânicas e que cada nanoargila teria uma concentração ótima dependendo das suas características. Pode-se notar que os tratamentos com as nanoargilas 10A1,75M (6,2 MPa) e 30B1,75M (6,0 MPa) mostraram uma tendência de aumento da tensão em relação ao controle no sentido máquina (CM – 5,9 MPa), provavelmente devido a intercalação da nanoargila (Tabela 8) e as interações da matriz com o anel benzeno (10A) e, como visto por Ray e Bousmina (2005), com a dupla hidroxila (30B). No sentido T os filmes 10A1,75T (5,1MPa) e 15A1,75T apresentaram uma tendência de aumento da tensão em relação ao CT (4,4MPa), provavelmente devido à interação

da matriz com a disposição cruzada das cadeias laterais (15A), e da intercalação e interação com o anel benzeno (10A), e também o filme Na3,5T (Figura 26).

Os módulos de Young (MY) dos filmes apresentaram, da mesma forma que a resistência máxima, valores maiores no sentido máquina (M). De forma geral os filmes com MMT apresentaram valores de MY maiores que os com BEN, portanto mais rígidos. Dos tratamentos de sentido M com 3,5% de nanoargila o 30B3,5M (24,8 MPa) e AÇO3,5M (24,4 MPa) foram menores do que o controle transversal (CT) (24,6MPa), provavelmente devido a hidroflicidade e interação íon-dipolo com a água e hidroxilas do sistema (DEAN; TU; WU, 2007).

Novamente, o filme 10A3,5%M (29,6MPa) obteve o maior resultado mas abaixo de CM (29,7MPa). No sentido T o filme 10A3,5%T (26,9MPa) obteve resultado entre os filmes M e acima de CT (24,6MPa) (Figura 27).

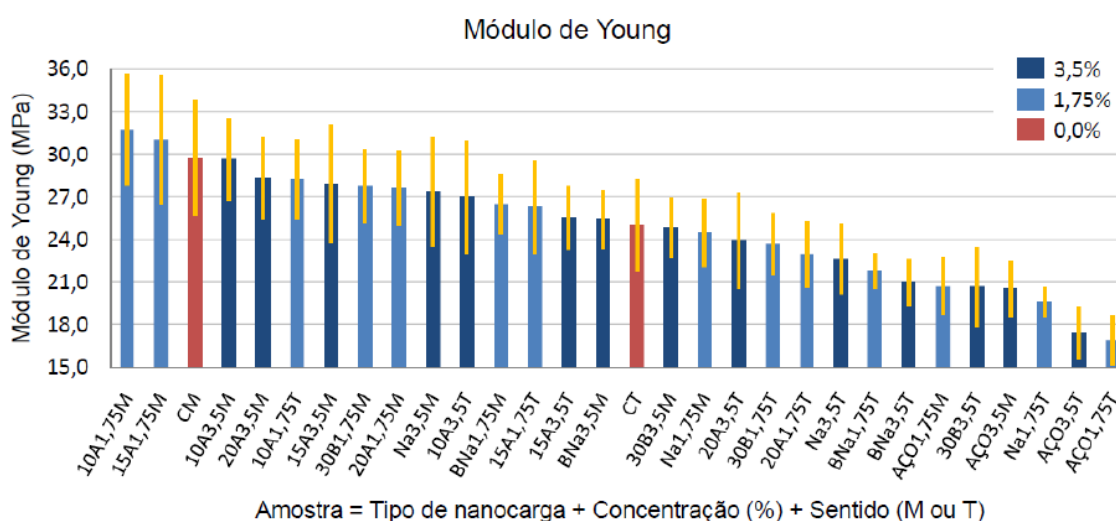


Figura 27 – Módulo de Young dos filmes a 64% UR e 25°C.

Os filmes com concentrações mais baixas de nanoargila (1,75%) também apresentaram módulos de Young mais elevados, ou seja, maior rigidez em relação aos com maiores concentrações. Os tratamentos 10A1,75M (31,8 MPa) e 15A1,75M (31,0 MPa), mais hidrofóbicos, mostraram uma tendência de aumento do módulo em relação ao controle (CM – 29,7 MPa). No sentido T apenas as nanoargilas 10A1,75T (28,2 MPa) e 15A1,75T (26,2 MPa) apresentaram uma tendência de maior módulo que o controle (CT – 25,5 MPa) (Figura 27).

O alongamento dos filmes no sentido M foram superiores ao dos filmes testados no sentido T e, para a maioria dos casos, as nanoargilas tenderam a tornar os filmes menos elásticos com o aumento da concentração, fato relatado por Huang et al. (2004). Na concentração 3,5% e sentido M os filmes de BEN apresentaram valores mais baixos de alongamento que do CT (109,2%) e os melhores resultado foram de 30B3,5%M (311%) e Na3,5%M (251%), que são MMT mais hidrofílicas, porém abaixo de CM (325%), enquanto que no sentido T, a 30B3,5%T (175%) obteve o maior resultado e acima de CT (Figura 28).

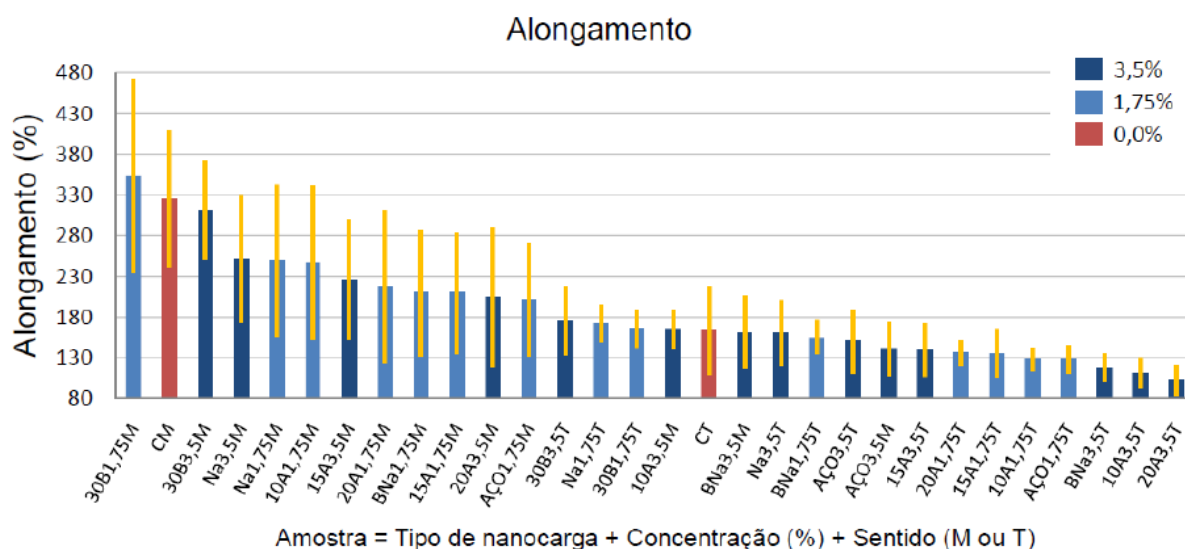


Figura 28 – Alongamento das amostras em % a 64% UR e 25°C.

Na concentração 1,75% e sentido T os filmes produzidos com as nanoargilas mais hidrofílicas, Na1,75T (173%) e 30B1,75T (166%), mostraram uma tendência de maior alongamento que o CT (164%), visto que, neste caso e no caso do filme Na3,5%M, a forte interação íon-dipolo do Na⁺ pode ter ajudado a reter água dentro da matriz, impedido a retrogradação do amido e tendo efeito plastificante (DEAN; TU; WU, 2007). No caso dos filmes produzidos com nanoargila 30B, o tratamento 30B1,75%M (353%) apresentou maior alongamento que o CM (325%), provavelmente devido a intercalação da nanoargila e dos grupos hidroxila que interagem com a matriz, elevando o seu confinamento dentro das lamelas dos silicatos, melhorando a dissipação da energia e retardando o rompimento do filme quando sob tensão (RAY; BOUSMINA, 2005) (Figura 28).

A Tabela 11 mostra uma tendência de maior força de perfuração dos filmes com o aumento da concentração e hidrofobicidade das MMT e, portanto, menor cristalinidade e orientação molecular. Como exemplo o filme 20A3,5%, que apresentou o maior valor de força de perfuração (12,4N) com o menor deslocamento (10,2mm), a MMT 20A só é menos hidrofóbica que a 15A e não mostrou uma boa intercalação.

Tabela 11 – Teste de perfuração do sentido interno para externo das amostras a 64% UR e 25°C

Amostra	Força máxima* (N)	Deformação (mm)	IC** (%)
CONTROLE	10,2 ± 1,8	11,6 ± 0,3 ^{ab}	20,15
AÇO1,75%	9,9 ± 1,6	11,6 ± 0,7 ^{ab}	17,82
BNa1,75%	8,3 ± 1,4	11,4 ± 0,9 ^{ab}	21,10
Na1,75%	10,6 ± 2,9	11,5 ± 1,3 ^{ab}	21,38
30B1,75%	10,8 ± 1,7	10,9 ± 0,6 ^{ab}	31,10
10A1,75%	11,1 ± 2,6	11,0 ± 0,1 ^{ab}	25,40
20A1,75%	10,8 ± 2,4	11,1 ± 0,6 ^{ab}	24,77
15A1,75%	10,7 ± 2,4	10,9 ± 0,7 ^{ab}	25,14
AÇO3,5%	10,1 ± 2,3	11,2 ± 0,5 ^{ab}	21,68
BNa3,5%	10,6 ± 2,9	11,1 ± 0,7 ^{ab}	23,93
Na3,5%	11,5 ± 3,1	12,2 ± 1,1 ^a	26,33
30B3,5%	11,2 ± 3,7	11,5 ± 0,4 ^{ab}	29,53
10A3,5%	10,9 ± 3,7	11,2 ± 0,6 ^{ab}	29,40
20A3,5%	12,4 ± 4,2	10,2 ± 0,6 ^b	22,06
15A3,5%	11,8 ± 4,3	10,7 ± 0,6 ^b	39,09

^{a,b} Médias com letras diferentes indicam diferença significativa (Tukey, $p < 0,05$).

* Não houve diferença significativa (Tukey, $p < 0,05$).

** Não tem tratamento estatístico. Amostra: tipo de argila + concentração (exemplo: AÇO30 + 1,75% = AÇO1,75%).

Os filmes de nanocompósitos do presente trabalho apresentaram maior resistência à tração, menor rigidez e maior alongamento quando comparados com os filmes de Costa (2008) com 70% de ATP e 30% de PBAT e proporção amido:glicerol de 80:20.

Comparando com filmes com 40% de ATP e 60% de PBAT e proporção amido:glicerol de 75:25 (SCAPIM, 2008), os nanocompósitos apresentaram menor força de tração, maior rigidez e menor alongamento, provavelmente devido as nanoargilas intercaladas, que melhoraram as propriedades mecânicas, aumentaram a rigidez e diminuíram a elasticidade, como observado por Garcia (2003), Huang (2004), Ray e Bousmina (2005), Dean (2007), Zhang (2007), Carastan, (2007), apesar da maior concentração de plastificante (proporção amido:glicerol de 70:30). Assim, os nanocompósitos apresentaram um módulo de Young semelhante ao dos filmes de PBAT puro.

A nanoargila 10A, mais hidrofóbica do que a 30B, foi a carga que mais incrementou a rigidez dos filmes, enquanto que a 30B, além de atingir alta rigidez manteve pelo menos metade do alongamento do PBAT puro no sentido máquina (M), sentido que favorece o alinhamento molecular e induz a uma maior cristalização (Tabela 12). Estes fatos podem ser explicados, visto que ambas nanoargilas apresentaram espaçamento interplanar semelhantes, pela maior força de interação do anel benzeno da Cloisite 10A do que as duplas hidroxilas da Cloisite 30B, e por outro lado a capacidade da 30B de fazer ligações de hidrogênio cruzadas entre diferentes cadeias poliméricas da matriz permitindo um maior alongamento do que os demais nanocompósitos.

Tabela 12 – Propriedades mecânicas de filmes biodegradáveis produzidos por extrusão.

Filme	UR (%)	µm	Tensão (MPa)	Módulo (MPa)	Elongação (%)	Perf. (N)	Referência
ATP20%	64	194	5,4 M 5,0 T	47 M 45 T	44,8 M 48,5 T	-	Costa, 2008
ATP20%/PBAT (50:50)	64	131	4,8 M 3,8 T	10 M 18 T	240 M 28 T	-	Costa, 2008
ATP20%/PBAT (70:30)	64	158	5,0 M 5,0 T	40 M 35 T	35 M 8 T	-	Costa, 2008
ATP25% /PBSA (30:70)	54	-	5,5 M 3 T	125 M 125 T	52 M 12,5 T	-	Sakanaka, 2007
ATP25% /PBSA (70:30)	54	-	7 M 5,5 T	324 M 324 T	3,9 M 2 T	-	Sakanaka, 2007
ATP25%/PBAT(40:60)	64	87	9,0 M 10,0T	26 M 25 T	670 M 700 T	11	Scapim, 2009
ATP30%/PBAT (70:30) **	64	122	5,9 M 4,4 T	29,7 M 25 T	325 M 109 T	10,2	Santos, 2010
ATP30%*/PBAT (30:70)	50	141	10,5	0,48	660,4	-	Alves, 2007
10A1,75%	64	140	6,2 M 5,1 T	31,7 M 28,2 T	246 M 127 T	11,1	Santos, 2010
30B1,75%	64	117	6,0 M 4,4 T	27,7 M 23,6 T	353 M 166 T	10,8	Santos, 2010
PBAT	64	61	35,0 M 32,0 T	31 M 30 T	690 M 700 T	24	Scapim, 2009
PBAT	-	-	35 a 44	-	560 a 710	-	Basf, 2003
PBSA	54	-	33,8 M 15 T	200 M 10 T	290 M 290 T	-	Sakanaka, 2007

Sentido máquina (M) ou Transversal (T) de análise das amostras.

*filme de amido de milho. ** Filme CONTROLE.

4.3 PROPRIEDADES DE BARREIRA

Na Tabela 13 observa-se que, apesar dos valores dos três gradientes de umidade relativa (UR) serem semelhantes, com o aumento dos valores absolutos de UR houve um aumento da permeabilidade ao vapor de água (PVA), e assim também com outros autores da Tabela 14. De maneira geral, quanto mais hidrofílica a nanoargila maior a permeabilidade, e esta característica pode estar vinculada a forte interação da água com a matriz e com os silicatos, alterando as propriedades de solubilidade e difusão da água nos filmes.

Tabela 13 – Permeabilidade ao vapor de água (PVA) em função o gradiente de umidade relativa de equilíbrio (Δ URE).

Amostra	PVA (g/m.dia.Pa) x 10 ⁶		
	Δ URE = (0 - 33%)	Δ URE = (33 - 64%)	Δ URE = (64 - 90%)
CONTROLE	3,13 ± 0,17 ^{abc}	7,48 ± 0,50 ^{de}	15,05 ± 1,23 ^a
AÇO1,75%	3,49 ± 0,29 ^{ab}	10,55 ± 0,40 ^a	13,82 ± 0,89 ^a
BNa1,75%	2,90 ± 0,48 ^{bcd}	9,61 ± 0,27 ^{ab}	20,96 ± 4,39 ^a
Na1,75%	2,38 ± 0,15 ^d	10,43 ± 1,09 ^a	14,71 ± 2,46 ^a
30B1,75%	2,54 ± 0,04 ^{cd}	6,99 ± 0,52 ^e	14,28 ± 1,95 ^a
10A1,75%	2,18 ± 0,13 ^d	6,82 ± 0,12 ^e	13,49 ± 1,52 ^a
20A1,75%	2,25 ± 0,06 ^d	7,93 ± 0,65 ^{bcde}	13,44 ± 2,40 ^a
15A1,75%	2,20 ± 0,08 ^d	7,60 ± 0,56 ^{cde}	15,74 ± 1,29 ^a
AÇO3,5%	2,58 ± 0,10 ^{cd}	10,38 ± 1,02 ^a	15,81 ± 1,77 ^a
BNa3,5%	2,79 ± 0,23 ^{bcd}	10,09 ± 0,88 ^a	16,70 ± 2,26 ^a
Na3,5%	2,29 ± 0,36 ^d	9,32 ± 0,23 ^{abcd}	16,02 ± 3,55 ^a
30B3,5%	3,91 ± 0,14 ^a	7,85 ± 0,97 ^{bcde}	16,69 ± 4,21 ^a
10A3,5%	1,28 ± 0,12 ^e	6,48 ± 0,59 ^e	14,50 ± 2,13 ^a
20A3,5%	2,85 ± 0,48 ^{bcd}	9,13 ± 0,35 ^{abcd}	20,06 ± 4,64 ^a
15A3,5%	2,67 ± 0,11 ^{cd}	9,50 ± 0,35 ^{abc}	17,04 ± 3,95 ^a

Amostra: tipo de argila + concentração (exemplo: AÇO30 + 1,75% = AÇO1,75%)

^{a,b,c,d,e} Médias com letras diferentes indicam diferença significativa (Tukey, p<0,05).

A Figura 29 mostra que a PVA dos nanocompósitos, sob gradiente de 0-33% UR, apresentou valores menores do que o CONTROLE. Em alta concentração de silicatos (3,5%) os filmes mais hidrofílicos, como o 30B, apresentaram maior permeabilidade do que o CONTROLE. Enquanto filmes mais hidrofóbicos, como o 10A, apresentaram melhor barreira ao vapor de água, diminuindo em até 59% a permeabilidade em relação ao CONTROLE. Os nanocompósitos com 1,75% de nanoargila 10A e 15A, mais hidrofóbicos, obtiverem melhores resultados de barreira do que o CONTROLE, diminuindo em torno de 29% a permeabilidade, enquanto os filmes com AÇO, mais hidrofílicos, apresentaram maior permeabilidade.

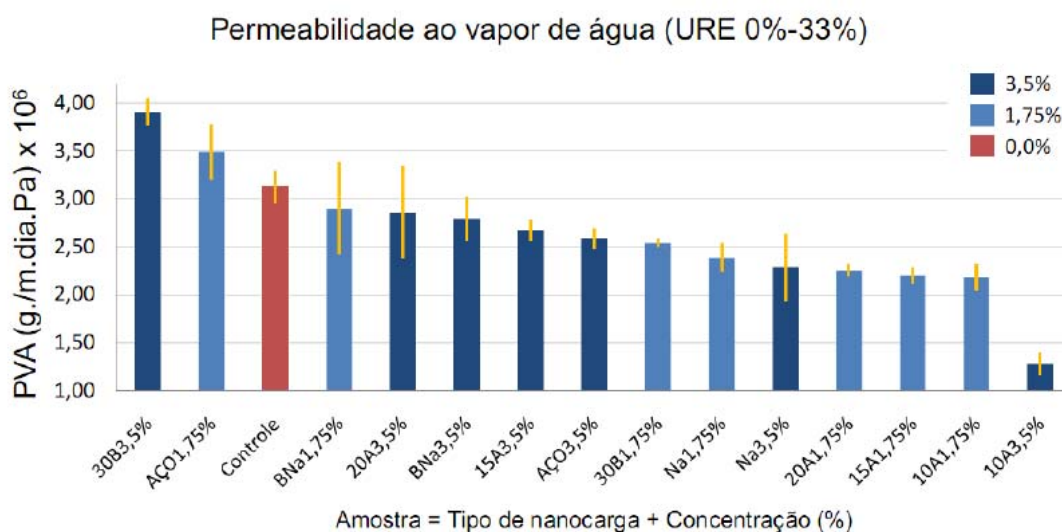


Figura 29 – Permeabilidade ao vapor de água dos filmes sob gradiente de umidade 0 – 33% URE.

Na Figura 30, com o aumento da faixa de umidade relativa de equilíbrio (de 0-33% para 33-64%), os filmes triplicaram sua permeabilidade ao vapor de água e apresentaram, de modo geral, maior permeabilidade do que o CONTROLE e, novamente, os filmes com as nanoargilas mais hidrofílicas apresentaram maiores permeabilidades. O nanocompósito 10A com alta concentração (3,5%) mostrou-se melhor barreira ao vapor de água, diminuindo em 13% a permeabilidade em relação ao CONTROLE. Dos filmes com menor concentração (1,75%), novamente o 10A obteve melhor barreira do que o CONTROLE, seguido do 30B, diminuindo a permeabilidade em 9% e 7%, respectivamente.

A Figura 31 evidencia que com um aumento dos valores absolutos das umidades relativas empregadas nos gradientes, passando de 33-64%UR para 64-90%UR, a permeabilidade em alguns casos quase duplicou. Os filmes com maior concentração de nanoargilas (3,5%), de forma geral, apresentaram maior permeabilidade do que o CONTROLE, com exceção do 10A. Nos nanocompósitos de menor concentração (1,75%) a tendência foi gerar filmes com maior barreira do que o CONTROLE, sendo os melhores resultados 20A, 10A, AÇO e 30B, respectivamente.

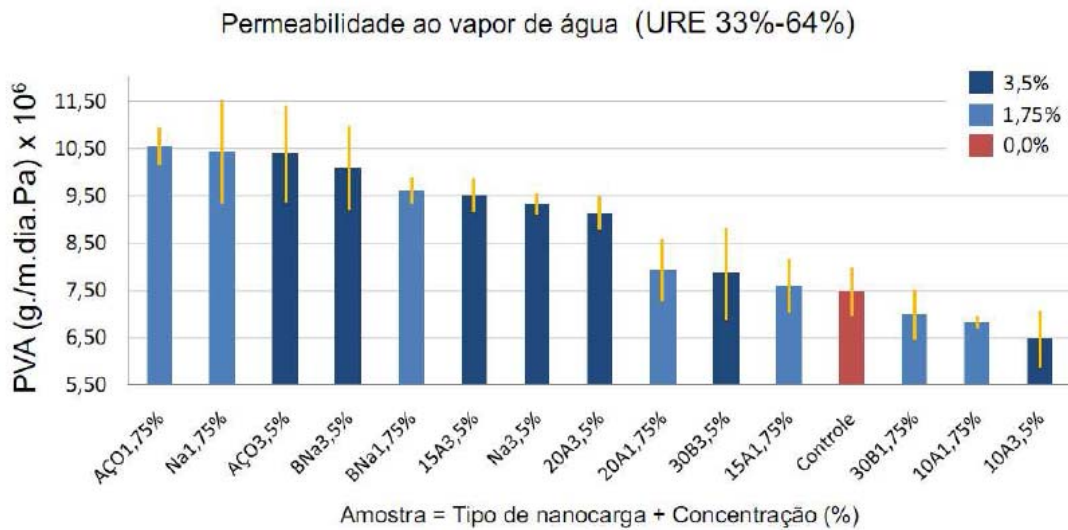


Figura 30 – Permeabilidade ao vapor de água dos filmes sob gradiente de 33 – 64% URE.

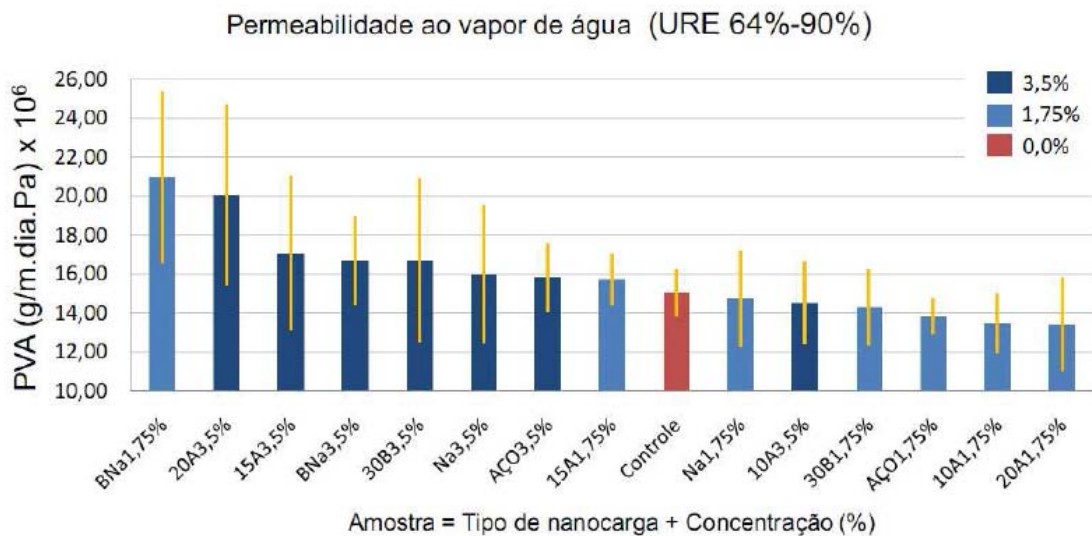


Figura 31 – Permeabilidade ao vapor de água dos filmes sob gradiente de 64 – 90% URE.

Conforme os valores absolutos das umidades relativas aumentaram, a hidrofobicidade das nanoargilas interferiram de forma mais acentuada na interação da água com a matriz, diminuindo o efeito da intercalação das nanoargilas, o que aumenta a tortuosidade do caminho a ser percorrido pelo vapor de água e diminui a permeabilidade (GARCIA, 2003; CHIOU et al., 2005), esse fato pode ser observado nos filmes contendo as nanoargilas mais hidrofóbicas, como a 10A, que devido à

boa intercalação (Tabela 8), apresentaram permeabilidades menores que o CONTROLE nos três gradientes de URE.

O filme CONTROLE, com 30% de glicerol, apresentou resultados semelhantes de barreira ao vapor de água quando comparado com outros trabalhos, com menor quantidade de glicerol e mesma proporção TPS/PBAT produzidos pelo nosso grupo de pesquisa, sob gradiente 0-33%. Já sob gradiente 64-90% o CONTROLE apresentou valores menores que os produzidos por Costa (2008) que continha 20% de glicerol (Tabela 15).

Por outro lado, como observados por todos os autores citados, a compatibilidade do TPS com PBAT também provocou o inchamento da matriz e uma grande sorção de umidade com o aumento da umidade absoluta dos gradientes (Tabela 14) e como mostra as isotermas (Figura 32) quando comparados ao PBAT puro. Comparando o CONTROLE com os nanocompósitos, o filme com nanoargila 10A3,5% apresentou menores valores de PVA sob gradientes menores (0-33% e 33-64%) enquanto, que sob gradiente 64-90, o filme 10A1,75% apresentou menores valores (Tabela 15).

MELHORES RESULTADOS

Tabela com os filmes que melhores resultados apresentaram em relação ao controle na maioria das análises (Tabela 14).

Tabela 14 – Melhores resultados.

Filmes	Controle	10A1,75	10A3,5	30B1,75
Cristalinidade (%)	20,15	25,40	29,40	31,10
D_{001} (ganho em Å)	...	11,45	11,99	13,83
d (g/m ³)	1,14±0,02	1,20±0,05	1,22±0,02	1,17±0,05
Opacidade (%)	56,2±3,3	56,8±2,9	59,2±3,9	57,3±2,3
Tração (MPa)*	5,9±0,75	6,2±0,7	5,8±0,48	6,0±0,9
Módulo (MPa)*	29,8±4,0	31,8±3,9	29,6±2,9	28,2±2,8
Elongação (MPa)*	324±144	246±156	164±40	353±200
PVA (0-33%)	0,73±0,04	0,51±0,03	0,30±0,03	0,6±0,01
PVA (33-64%)	1,8±0,12	1,63±0,03	1,55±0,14	1,67±0,12
PVA (64-92%)	3,6±0,3	3,2±0,4	3,5±0,5	3,4±0,5

* Sentido máquina.

Tabela 15 – Permeabilidade ao vapor de água de filmes biodegradáveis a base de TPS a 25°C.

Formulação	PVA (x10⁶) (g/m.Pa.dia)	Gradiente	Fonte
PBAT	2,46	0-33%	Scapim, 2009
PBAT	2,16	33-64%	Scapim, 2009
PBAT	2,57	64-97%	Scapim, 2009
TPS20%	8,43	0-33%	Costa, 2008
TPS20%	12,3	33-64%	Costa, 2008
TPS20%	28,60	64-97%	Costa, 2008
TPS25%*	3,82	2-33%	Müller et al., 2008
TPS25%*	5,90	33-64%	Müller et al., 2008
TPS25%*	24,20	64-90%	Müller et al., 2008
TPS25%/PBAT (40:60)	2,96	0-33%	Scapim, 2009
TPS25%/PBAT (40:60)	5,41	33-64%	Scapim, 2009
TPS25%/PBAT (40:60)	9,34	64-97%	Scapim, 2009
TPS20%/PBAT (70:30)	2,18	0-33%	Costa, 2008
TPS20%/PBAT (70:30)	10,10	33-64%	Costa, 2008
TPS20%/PBAT (70:30)	22,70	64-97%	Costa, 2008
TPS25%/PBSA (70:30)	1,37	0-33%	Sakanaka, 2007
TPS25%/PBSA (70:30)	6,42	33-64%	Sakanaka, 2007
TPS25%/PBSA (70:30)	23,90	64-100%	Sakanaka, 2007
TPS30%/PBAT (70:30)**	3,13	0-33%	Santos, 2010
TPS30%/PBAT (70:30)**	7,48	33-64%	Santos, 2010
TPS30%/PBAT (70:30)**	15,05	64-90%	Santos, 2010
10A1,75%	2,18	0-33%	Santos, 2010
10A1,75%	6,82	33-64%	Santos, 2010
10A1,75%	13,49	64-90%	Santos, 2010
10A3,5%	1,28	0-33%	Santos, 2010
10A3,5%	6,48	33-64%	Santos, 2010
10A3,5%	14,50	64-90%	Santos, 2010
30B1,75%	2,54	0-33%	Santos, 2010
30B1,75%	6,99	33-64%	Santos, 2010
30B1,75%	14,28	64-90%	Santos, 2010

* Filme produzidos por casting. ** Filme CONTROLE.

Amostra: TPS20% (amido termoplástico produzido com 20% de glicerol) / PBAT (70:30), na proporção de 70 partes de TPS20% para 30 partes de PBAT.

4.3.1 Isoterma de Sorção

As isotermas de sorção foram do tipo sigmoideal, para todos os filmes, comportamento característico de materiais hidrofílicos como observado por outros autores como Mali (2002), Mali et al (2005), Larotonda et al (2005) Godbillot et al (2006), Muller (2007), Scapim (2008) e Costa (2008). Todas as isotermas apresentaram perfis entre o filme AÇO3,5%, que apresentou comportamento mais hidrofílico, e o filme 10A3,5%, como comportamento mais hidrofóbico (Tabela 16), o que condiz com a hidrofiliicidade das nanoargilas (Tabela 4) e os resultados de intercalação destas nanoargilas nos filmes (Tabela 8). Porém, o modelo de GAB não se ajustou satisfatoriamente aos dados experimentais quando comparados aos resultados destes autores como se pode observar nos valores incoerentes de C (constante de Guggenheim) na Tabela 16.

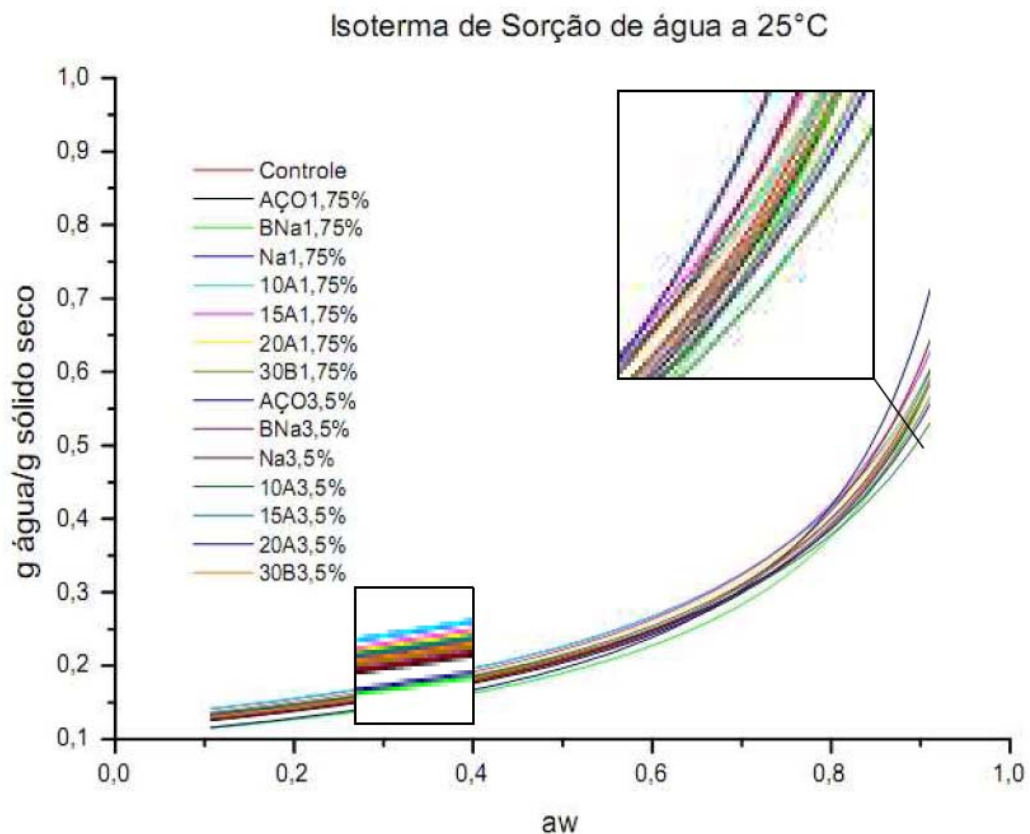


Figura 32 – Isoterma de sorção de água dos nanocompósitos a 25°C.

Tabela 16 – Parâmetros de sorção obtidos pelo ajuste por regressão ao modelo de GAB.

Amostra	C	k	m₀
CONTROLE	94.239,21	0,88	0,12
AÇO1,75%	115.728,11	0,88	0,11
BNa1,75%	127.923,56	0,90	0,10
Na1,75%	93.154,73	0,86	0,13
30B1,75%	133.291,03	0,87	0,12
10A1,75%	91.999,49	0,86	0,13
20A1,75%	142.325,55	0,88	0,12
15A1,75%	109.366,07	0,88	0,12
AÇO3,5%	159.392,38	0,94	0,10
BNa3,5%	91.751,52	0,88	0,12
Na3,5%	114.778,21	0,90	0,11
30B3,5%	113.901,06	0,88	0,12
10A3,5%	77.391,98	0,84	0,12
20A3,5%	141.424,77	0,86	0,12
15A3,5%	85.978,74	0,87	0,12

C - constante de Guggenheim, que representa o calor de sorção na primeira camada; k - calor de sorção das múltiplas camadas; m₀ - teor de água na monocamada. Amostra: tipo de argila + concentração (exemplo: AÇO30 + 1,75% = AÇO1,75%).

5 CONCLUSÕES

Os filmes contendo nanoargilas purificadas, com maior concentração de montmorilonita (Cloisite[®]), apresentaram melhores resultados do que as bentonitas, tanto na incorporação e intercalação com a matriz, aspectos visuais, continuidade (ausência de rupturas), homogeneidade (ausência de partículas insolúveis e bolha) e manuseio do filme, quanto na hidrofobicidade.

A nanoargila Cloisite[®] 10A foi a montmorilonita que apresentou, em ambas as concentrações (1,75% e 3,5%), um aumento do espaçamento interplanar das lamelas de seus silicatos no filme, e apresentou boa interação com a matriz ao ponto de demonstrar tendências de melhoramento das propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água. A nanoargila Cloisite[®] 30B apresentou o maior aumento do espaçamento interplanar, porém sua maior hidrofiliabilidade e composição química com dupla hidroxila apenas proporcionaram maior flexibilidade e melhor resultado em questão de alongamento do que os filmes com 10A.

Os filmes contendo Cloisite[®] 10A e 30B não apresentaram uma esfoliação completa, mas atingiram uma configuração intercalada com a matriz polimérica permitindo a produção de nanocompósitos por meio de processo comercial de extrusão em balão, com boas tendências de melhoramento de propriedades mecânicas e de barreira, boa manuseabilidade e processabilidade.

REFERÊNCIAS

10° CBPol. **Congresso brasileiro de polímeros**. Foz do Iguaçu -PR, de 13 a 17 de outubro de 2009.

ALVES, V. D. **Produção e caracterização de biomateriais a partir de fibras naturais ou amidos com Poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT)**. Tese (Doutorado em Ciência de alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE EMBALAGENS PLÁSTICAS FLEXÍVEIS (ABIEF). Disponível em: http://www.abief.com.br/flex/flex_0018.asp. Acesso em: 06 abr. 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS PRODUTORES DE AMIDO DE MANDIOCA (ABAM). Disponível em: <http://www.abam.com.br>. Acesso em: 13/ ago. 2008.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **Standard test methods for water vapor transmission of material – E-96-95**, Philadelphia: ASTM, 1995.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) **Standard test method for slow rate penetration resistance of flexible barrier films and laminates – F-1306-90**. Annual book of ASTM. Philadelphia: ASTM, 2001.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **Test methods for tensile properties of thin plastic sheeting –D-882-91**. Annual book of ASTM. Philadelphia: ASTM, 1996.

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

BARBOSA, R.; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A. Efeito de sais quaternários de amônio e de argila organofílica na estabilidade térmica e na inflamabilidade de nanocompósitos de polietileno de alta densidade. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.1, n.1, p. 50-57, 2006.

BARDI, M. A. G.; ROSA, D. S. Avaliação da biodegradação em solo simulado de poli (ϵ -caprolactona), acetato de celulose e suas blendas. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 26, n. 1, p. 43-47, 2007.

BeMILLER, J. N.; WHISTLER, R.L. **Carbohydrate** In: FENNEMA, O. R. **Food Chemistry**, v.76, n. 4, p. 191-204, 1996.

BORDES, P.; POLLET, E.; AVÉROUS, L. Nano-biocomposites: biodegradable polyester/nanoclay systems. **Progress in Polymer Science**, v. 34, p. 125–155, 2009.

BRIASSOULIS, D. Mechanical performance and design criteria of biodegradable low-tunnel films. **Journal of Polymer Environment**, v. 14, p. 289–307, 2006.

BULÉON, A. et al. **Nini review – Starch granules: structure and biosynthesis**. International Journal of Biological Macromolecules, 1998.

CALLISTER, W. D. Características, aplicações e o processamento de polímeros. In: **CIÊNCIA e engenharia dos materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC livros técnicos e científicos, 2002. p. 327-357.

CANEVAROLO, S. V. JR. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo: Artliber, 2002.

CARASTAN, D. J. **Obtenção e caracterização reológica de nanocompósitos de polímeros estirênicos**. Tese (Doutorado em Engenharia de materiais) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

CAUVIN, L. et al. Experimental study and micromechanical modeling of MMT platelet-reinforced PP nanocomposites. **Comptes rendus mecanique**, v.335, p.702–707, 2007.

CHANDRA, R.; RUSTGI, R.; **Biodegradable Polymers**. Progress in Polymer Science, v.23, p.1273-1335, 1998.

CHANG, Y.P.; KARIMA, A.; SEOW, C.C. Interactive plasticizing: antiplasticizing effects of water and glycerol on the tensile properties of tapioca starch films. **Food Hydrocolloids**, v.20, p.1–8, 2006.

CHIOU, B. S. et al. Rheology of starch-clay nanocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 59, p. 467-475, 2005.

CHIVRAC, A. F. et al. Starch-based nano-biocomposites: Plasticizer impact on the montmorillonite exfoliation process. **Carbohydrate Polymers**, v.79, p.941–947, 2010.

CHIVRAC, F. et al. Aromatic copolyester-based nano-biocomposites: elaboration, structural characterization and properties. **Jornal of Polymer and the Environment**, v. 14, p. 393–401, 2006.

COMPROMISSO EMPRESARIAL PARA RECICLAGEM (CEMPRE). **Ficha técnica do plástico**. Disponível em: <http://www.cempre.org.br/>. Acesso em: 04 jan. 2010.

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

CRIPPA, A. **Estudo do desempenho de filmes multicamadas em embalagens termoformadas**. Tese (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

CURVELO, A. A. S.; CARVALHO, A. J. F.; AGNELLI, J. A. M. Thermoplastic starch-cellulosic fibers composites: preliminary results. **Carbohydrate Polymers**, v. 45, p.183-188, 2001.

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

DEAN, K. M. et al. **Key interactions in biodegradable thermoplastic starch/poly(vinylalcohol)/ montmorillonite micro and nanocomposites**. Composites Science and Technology, 2007.

DEAN, K.; YU, L.; WU, D. Y. **Preparation and characterization of meltextruded thermoplastic starchclay nanocomposites**. Composites Science and Technology, 2007.

EN 14045, 2003. Packaging e evaluation of the disintegration of packaging materials in practical oriented tests under defined composting conditions.

FORLIN, F. J.; FARIA, J. A. F.; **Considerações sobre Reciclagem de Embalagens Plásticas**. Campinas: Departamento de Tecnologia de Alimentos, FEA, UNICAMP, 2002.

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

GARCIA, E. E. C.; **Nanocompósitos: novas opções em materiais de embalagem**. Campinas, CETEA/ITAL, 2003.

GAUDIN, S.; LOURDIN, D.; FORSELL, P.M.; COLONNA, P. Antiplasticisation and oxygen permeability of starch-sorbitol films. **Carbohydrate Polymers**, v.43, p.33–37, 2000.

GAUDIN, S. et al. Plasticisation and mobility in starch-sorbitol films. **Journal of Cereal Science**, v.29, p.273–284, 1999.

GILES, H; F.; WAGNER, J. R.; MOUNT, E. M. Extrusion: the definitive processing guide and handbook. **William Andrew**, v. 1, cap 46, p453-463, 2005.

GODBILLOT, L. et al. Analysis of water binding in starch plasticized films. **Food Chemistry**, v.96, p.380–386, 2006.

GODSHALL, D. et al. Processing-structure-property investigation of blown HDPE films containing both machine and transverse direction oriented lamellar stacks. **Polymer**, v.44, p.5397–5406, 2003.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. L. Water and glicerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of na edible wheat glúten film. **Journal of food science**, v.58, n.1, 1993.

GUERRINI, L. M.; PAULIN, P. I.; BRETAS, R. E. S. Correlação entre as propriedades reológicas, óticas e a morfologia de filmes soprados de LLDPE/LDPE. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, n. 1, p. 38-45, 2004.

HERMANSSON, A. M.; SVEGMARK, K.; Developments in the understanding of starch functionality. **Trends in food Science & Technology**, v.7, p. 345-353, 1996.

HUANG, Z.Q. et al. Effect of mechanical activation on physicochemical properties and structure of cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v.68, p.128–135, 2007.

ISO 14855. Evaluation of the ultimate aerobic biodegradability and disintegration of plastics under controlled composting conditions -Method by analysis of released carbon dioxide.

KIJCHAVENGKUL, T. et al. Assessment of aliphatic–aromatic copolyester biodegradable mulch films. Part I: Field study. **Chemosphere**, v.71, p.942– 953, 2008.

KIJCHAVENGKUL, T. et al. Assessment of aliphatic–aromatic copolyester biodegradable mulch films. Part II: Laboratory simulated conditions. **Chemosphere**, 2008.

KRZAN, A. et al. Standardization and certification in the area of environmentally degradable plastics. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, p.2819-2833, 2006.

LAROTONDA, F.D.S. et al. Hygroscopicity and water vapor permeability of Kraft paper impregnated with starch acetate. **Journal of Food Engineering**, v.71, p.394–402, 2005.

LIU, H. et al. Thermal processing of starch-based polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 34, p. 1348–1368, 2009.

LOURDIN, D. et al. Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials. **Polymer**, v. 38, n. 21, p. 5401-5406, 1997.

LOURDIN, D.; DELLA VALLE, G.; COLONNA, P. Influence of amylose content on starch films and foams. **Carbohydrate Polymers**, v. 27, p.261-270, 1995.

LUCAS N. et al. Polymer biodegradation: mechanisms and estimation techniques. **Chemosphere**, v.73, p.429–442, 2008.

MADEJOVA, J. FTIR techniques in clay mineral studies. **Vibrational Spectroscopy**, v.31, p.1–10, 2003.

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

MALI, S. et al. Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. **Carbohydrate Polymers**, v.56, p.129–135, 2004.

MALI, S. et al. Mechanical and thermal properties of yam starch films. **Food Hydrocolloids**, v.19, p.157–164, 2005.

MALI, S. et al. 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.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. **Starch films: production, properties and potential of utilization.** 2009 (enviado para publicação).

MALI, S. et al. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. **Carbohydrate Polymers**, v.60, p.283–289, 2005.

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

MERGEN, I. Z. **Estudo da perda de vácuo em embalagens plásticas multicamadas para produtos cárneos curados cozidos.** Tese (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

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.** Tese (Doutorado em Ciência de alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007.

NWOKOCHA, L. M. et al. A comparative study of some properties of cassava (*Manihot esculenta*, Crantz) and cocoyam (*Colocasia esculenta*, Linn) starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, p. 362–367, 2009.

PANDEY, J. K. et al. An overview on the degradability of polymer nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v.88, p.234-250, 2005.

RAY, S. S.; BOUSMINA, M. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world. **Progress in Materials Science**, v.50, p.962–1079, 2005.

RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, v.28, p.1539–1641, 2003.

REN, J. et al. Preparation, characterization and properties of binary and ternary blends with Thermoplastic starch, poly(lactic acid) and poly(butylene adipate-co-terephthalate). **Carbohydrate Polymers**, v.77, p.576–582, 2009.

SAKANAKA, L. S. **Confecção Filmes biodegradáveis por extrusão de blendas de amido termoplástico e polibutileno succinato co-adipato (PBSA)**. Tese (Doutorado em Ciência de alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007.

SARANTÓPOULOS, C. G. L. et al. **Embalagens Plásticas Flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades**. Campinas: CETEA/ITAL, 2002.

SCAPIM, M. R. S. **Produção, caracterização, aplicação e biodegradabilidade de filmes de blendas de amido e poli(butileno adipato co-tereftalato) produzidos por extrusão**. Tese (Doutorado em Ciência de alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007.

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

SKUPIN, G. Product information: **Ecoflex[®] F BX 7011 – biodegradable polyester for compostable film**. BASF The Chemical Company, 2004.

THUWALL, M.; BOLDIZAR, A.; RIGDAHL, M. Extrusion Processing of high amylose potato starch materials. **Carbohydrate Polymers**, 2006.

VAN SOEST, J. J. G.; BENES, K.; WIT, D. The influence of starch molecular mass on the properties of extruded thermoplastic starch. **Polymer**, v.37, n.16, p. 3543-3552, 1996.

VICENTINI, N. M. **Elaboração e caracterização de filmes comestíveis a base de fécula de mandioca para uso pós-colheita**. Tese (Doutorado em Ciência de Agrônômicas) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Faculdade de ciência agrônômicas, Botucatu, 2003.

VILPOUX O., AVEROUS, L. Plásticos a base de amido. In: CEREDA, M. P.; VILPOUX O. F. (Coord.) **Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas Latino Americanas**. São Paulo: Fundação Cargill, 2003. p. 500-528, (Série Tuberosas amiláceas Latino Americanas, 3)

WILHELM, H. M. et al. Starch films reinforced with mineral clay. **Carbohydrate Polymers**, 2003.

WOLKERS, W. F. et al. A Fourier-transform infrared spectroscopy study of sugar glasses. **Carbohydrate Research**, 2004.

WURZBURG, O. B. Introduction and Cross-linking starches. In: MODIFIED Starches: properties and uses. Boca Raton: CRC Press, 1986. p.3-15 and p.41-53.

YAMASHITA, F. et al. Biodegradable Active Packaging for Minimally Processed Fruits and Vegetables. **Brazilian journal of food technology**, v.8, n.4, p. 335-343, 2005.

YAMASHITA, F. et al. active packaging for west indian cherry fruits. **Brazilian journal of food technology**, v.9, n.2, p. 95-100, 2006.

ZHANG, Q. X. et al. Preparation and crystalline morphology os billotbiodegradable starch/Clay nanocomposites. **Polymer**, 2007.

ANEXO

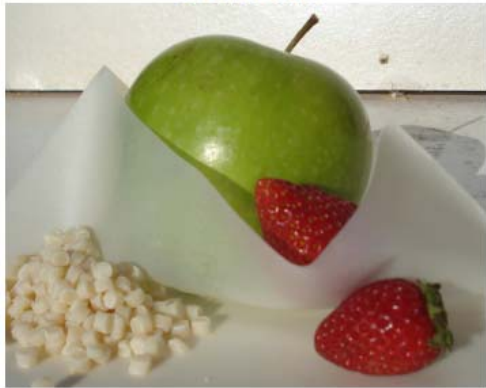
ANEXO A



Controle



15A1,75%



20A1,75%



10A1,75%



30B1,75%



Na1,75%



BNa1,75%



AÇO1,75%



15A3,5%



20A3,5%



10A3,5%



30B3,5%



Na3,5%



BNa3,5%



AÇ03,5%