



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

JULIANA BONAMETTI OLIVATO

**COMPATIBILIZANTES NA EXTRUSÃO REATIVA DE  
BLENDAS AMIDO/POLI (BUTILENO ADIPATO CO-  
TEREFTALATO) PARA PRODUÇÃO DE FILMES  
BIODEGRADÁVEIS**

---

Londrina  
2010

JULIANA BONAMETTI OLIVATO

**COMPATIBILIZANTES NA EXTRUSÃO REATIVA DE  
BLENDAS AMIDO/POLI (BUTILENO ADIPATO CO-  
TEREFTALATO) PARA PRODUÇÃO DE FILMES  
BIODEGRADÁVEIS**

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

Orientadora: Profa. Dra. Maria Victoria Eiras Grossmann

Londrina  
2010

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

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

O48c Olivato, Juliana Bonametti.

Compatibilizantes na extrusão reativa de blendas amido/poli (butileno adipato co-terefalato) para produção de filmes biodegradáveis / Juliana Bonametti Olivato. – Londrina, 2010.  
97 f. : il.

Orientador: Maria Victória Eiras Grossmann.

Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos, 2010.

1. Filmes biodegradáveis – Processo de extrusão – Teses. 2. Plásticos nas embalagens – Teses. 3. Alimentos – Embalagens – Teses I. Grossmann, Maria Victória Eiras. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Agrárias. Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos. III. Título.

CDU 664.004.3

JULIANA BONAMETTI OLIVATO

**COMPATIBILIZANTES NA EXTRUSÃO REATIVA DE BLENDA  
AMIDO/POLI (BUTILENO ADIPATO CO-TEREFTALATO) PARA  
PRODUÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS**

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

**BANCA EXAMINADORA**

---

Profa. Dra. Maria Victoria E. Grossmann  
UEL – Londrina - PR

---

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

---

Prof. Dra. Lucia Helena Inocentinni Mei  
UNICAMP – Campinas – SP

Londrina, 25 de outubro de 2010.

## **DEDICATÓRIA**

A minha família sempre companheira em todos os momentos e em especial minha mãe pelo exemplo de força e honestidade...

## **AGRADECIMENTOS**

Com um carinho especial à Profa. Dra. Maria Victoria Eiras Grossmann, ombro amigo de todas as horas, pela excelente orientação durante a execução deste trabalho e acima de tudo, pela confiança.

À Dra. Monica R. Scapin da Universidade Estadual de Maringá pela realização das análises de propriedades mecânicas e por compartilhar conhecimentos e experiências.

Ao Nelson, Izabela e Danielly pelo apoio técnico e acima de tudo pela amizade.

Ao Daniel Eiras da Universidade Federal de São Carlos pela execução dos testes de infravermelho com transformada de Fourier e também das análises térmicas.

Aos amigos com quem compartilhei estes momentos tão especiais: Lorena, Marcelo, Patricia, Juliane, Juliana e aos demais que juntos trilhamos essa importante etapa em nossas vidas.

A toda minha família, em especial meu irmão Claudio pelas aulas de química e minha irmã Tatiane pela motivação e conselhos que me fizeram seguir sempre em frente.

Ao Ítalo Leandro da Silva pela abundante paciência e amor durante todas as etapas do mestrado.

A todos que, com boa intenção, colaboraram para a realização deste trabalho.

Muito Obrigada

"O primeiro requisito para o sucesso é a habilidade de aplicar incessantemente suas energias física e mental a qualquer problema, sem se cansar."

Thomas Edison

OLIVATO, Juliana Bonametti. **Compatibilizantes na extrusão reativa de blendas amido/poli (butileno adipato co-tereftalato) para produção de filmes biodegradáveis**. 2010. 99 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2010.

## RESUMO

Atualmente, há interesse no desenvolvimento de materiais termoplásticos compostos essencialmente por amido que, ao contrário dos polímeros usados em embalagens convencionais, é biodegradável e obtido a partir de fontes renováveis. Números estudos, porém, apontaram a impossibilidade de se obter materiais com as características exigidas utilizando apenas amido e plastificantes (amido termoplástico). Para superar as limitações do amido termoplástico, blendas de amido e poli (butileno adipato co-tereftalato) foram produzidas por extrusão reativa. Avaliou-se a influência do ácido cítrico e anidrido maleico, como compatibilizantes, nas propriedades ópticas, térmicas, mecânicas e de barreira dos filmes biodegradáveis. Nesse contexto, o trabalho foi realizado em duas etapas, sendo a primeira baseada em formulações teste e analisando-se o comportamento dos filmes com a inclusão dos compatibilizantes através de análises das propriedades mecânicas, de imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura e de espectros de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Na segunda parte um planejamento de misturas foi aplicado, sendo as concentrações dos compatibilizantes ajustadas de acordo com os resultados obtidos na fase de pré-teste. Uma etapa adicional de dispersão prévia dos compatibilizantes no glicerol também foi necessária, com o objetivo de melhorar a homogeneidade dos filmes. Em ambas as etapas, os resultados observados na análise dinâmico-mecânica mostraram a presença de três fases parcialmente miscíveis nos filmes produzidos, correspondentes às fases ricas em PBAT, em glicerol e em amido, evidenciadas pela presença de três temperaturas de transição vítreas próximas às temperaturas dos componentes puros. Também as análises de FTIR mostraram que, tanto o anidrido maleico quanto o ácido cítrico realizaram reações de esterificação/interesterificação entre as moléculas poliméricas, sendo que isto ocorreu de forma mais eficiente para o ácido cítrico. Os modelos obtidos para o planejamento de misturas apresentaram bons ajustes e puderam ser utilizados para o estudo das variáveis, sendo que os resultados obtidos demonstraram que tanto o glicerol como os compatibilizantes influenciaram significativamente as propriedades dos filmes, afetando suas características de performance e possibilidades de utilização na embalagem de alimentos.

**Palavras-chave:** Extrusão reativa. Compatibilizantes. Filmes biodegradáveis.

OLIVATO, Juliana Bonametti. **Compatibilizers in the reactive extrusion of blends starch/poli (butilene adipate co-terephthalate) in biodegradable films production.** 2010. 99 f. Dissertation (Master's Degree in Food Science) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2010.

## **ABSTRACT**

Presently, there is interest in the development of thermoplastic materials composed essentially by starch which opposed to conventional packing polymers, is biodegradable and obtained from renovable sources. Several studies, however, point out that is impossible to obtain materials with the desirable characteristics using only starch and plasticizers (thermoplastic starch). To overcome the thermoplastic starch limitations, starch and poly (butylene adipate co-terephthalate) blends were obtained by reactive extrusion and the influence of the compatibilizers citric acid and maleic anhydride on the optical, thermal, mechanical and barrier properties of biodegradable films were evaluated. In this context, the research was realized in two steps: the first was based in test formulations and the films behavior was evaluated when the compatibilizers were included through mechanical analysis, scanning electron microscopy (SEM) images and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) spectrum. In the second part, a mixture design was applied being the compatibilizers concentrations fitted according with the first step results. An additional step for the previous compatibilizers dispersion in the glycerol was necessary, with the aim of improving the films homogeneity. The results observed in both steps for the mechanical dynamical analysis showed the presence of three partially miscible phases at the films produced, corresponding to phase rich in PBAT, in glycerol and in starch, evidenced by three glass transitions temperatures next to the temperatures of pure components. Also the FTIR analysis showed that both citric acid and maleic anhydride acted realizing esterification/transesterification reactions between the polymeric molecules, being citric acid the most efficient. The mixture design models showed good adjustments and could be utilized for the variable study, and the obtained results demonstrated that both glycerol and compatibilizers significantly influenced the films properties, affecting their performance characteristics and possibilities of using in the food packing.

**Keywords:** Reactive extrusion. Compatibilizers. Biodegradable films.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b>	–	Classificação dos Polímeros Biodegradáveis.....	20
<b>Figura 2</b>	–	Estrutura molecular da amilose e amilopectina.....	22
<b>Figura 3</b>	–	Estrutura molecular da unidade monomérica do PBAT. ....	25
<b>Figura 4</b>	–	Estrutura molecular do glicerol.....	27
<b>Figura 5</b>	–	Estrutura molecular do ácido cítrico. ....	28
<b>Figura 6</b>	–	Esquema da reação de transesterificação entre amido e poliéster promovida pelo ácido cítrico. ....	29
<b>Figura 7</b>	–	Estrutura molecular do anidrido maleico. ....	30
<b>Figura 8</b>	–	Reação de esterificação do amido com anidrido maleico. ....	31
<b>Figura 9</b>	–	Mecanismo proposto para as reações de transesterificação entre TPS e PBAT.....	31
<b>Figura 10</b>	–	Reação de esterificação entre amido e anidrido maleico.....	32
<b>Figura 11</b>	–	Esquema das reações de transesterificação entre amido maleatado e PBAT.....	33
<b>Figura 12</b>	–	Balão formado durante o processo de extrusão-sopro de blendas amido/PBAT. ....	35
<b>Figura 13</b>	–	Imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas para a superfície de fratura das amostras F <sub>5</sub> (GLI (8,0%) + AM (1,0%) + AC (1,0%); F <sub>4</sub> (GLI (9,0%) + AM (1,0%); F <sub>3</sub> (GLI (8,0%) + AM (2,0%); F <sub>2</sub> (GLI (8,0%) + AC (2,0%) e F <sub>1</sub> (GLI (10,0%). (Ampliação 4000x).....	54
<b>Figura 14</b>	–	Resultados de módulo de armazenamento, módulo de perda e fator de perda ( <i>tanδ</i> ) para as amostras F <sub>1</sub> (10,0% GLI) e F <sub>2</sub> (8,0% GLI + 2,0% AC).....	60
<b>Figura 15</b>	–	Esquema da reação de glicosidação realizada na presença de ácido cítrico e/ou anidrido maleico, com posterior reação do amido com o glicerol. ....	62
<b>Figura 16</b>	–	Espectros de FTIR para os filmes (A) F <sub>1</sub> (GLI (10,0%), (B) F <sub>2</sub> (GLI (8,0%) + AC (2,0%), (C) F <sub>3</sub> (GLI (8,0%) + AM (2,0%) e (D) F <sub>5</sub> (GLI (8,0%) + AM (1,0%) + AC (1,0%).....	64

<b>Figura 17</b> –	Imagens dos filmes produzidos a partir das formulações propostas. A <sub>1</sub> (10% GLI); A <sub>2</sub> (8,5% GLI + 1,5% AC); A <sub>3</sub> (8,5% GLI + 1,5% AM); A <sub>4</sub> (9,25% GLI + 0,75% AC); A <sub>5</sub> (9,25% GLI + 0,75% AM); A <sub>6</sub> (8,5% GLI + 0,75% AC + 0,75% AM) e A <sub>7</sub> (9,0% GLI + 0,5% AC + 0,5% AM). .....	68
<b>Figura 18</b> –	Imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas para a superfície de fratura das amostras A <sub>1</sub> (10% GLI); A <sub>2</sub> (8,5% GLI + 1,5% AC); A <sub>3</sub> (8,5% GLI + 1,5% AM) e A <sub>7</sub> (9,0% GLI + 0,5% AC + 0,5% AM). (Ampliação 4000x). .....	70
<b>Figura 19</b> –	Superfícies de contorno mostrando o efeito das variáveis de mistura na permeabilidade ao vapor de água dos filmes. X <sub>1</sub> – Glicerol; X <sub>2</sub> – Ácido Cítrico e X <sub>3</sub> – Anidrido Maleico. ....	76
<b>Figura 20</b> –	Superfícies de contorno mostrando o efeito das variáveis de mistura na opacidade aparente dos filmes. X <sub>1</sub> – Glicerol; X <sub>2</sub> – Ácido Cítrico e X <sub>3</sub> – Anidrido Maleico. ....	77
<b>Figura 21</b> –	Superfícies de contorno mostrando o efeito das variáveis de mistura na densidade dos filmes. X <sub>1</sub> – Glicerol; X <sub>2</sub> – Ácido Cítrico e X <sub>3</sub> – Anidrido Maleico. ....	78
<b>Figura 22</b> –	Superfícies de contorno mostrando o efeito das variáveis de mistura na tensão na ruptura dos filmes. X <sub>1</sub> – Glicerol; X <sub>2</sub> – Ácido Cítrico e X <sub>3</sub> – Anidrido Maleico. ....	80
<b>Figura 23</b> –	Superfícies de contorno mostrando o efeito das variáveis de mistura na elongação dos filmes. X <sub>1</sub> – Glicerol; X <sub>2</sub> – Ácido Cítrico e X <sub>3</sub> – Anidrido Maleico. ....	81
<b>Figura 24</b> –	Resultados de módulo de armazenamento, módulo de perda e fator de perda ( <i>tanδ</i> ) para as amostras A <sub>1</sub> (10,0% GLI) e A <sub>2</sub> (8,5% GLI + 1,5% AC). .....	83
<b>Figura 25</b> –	Espectros de FTIR para os filmes (A) A <sub>1</sub> (10% GLI); (B) A <sub>2</sub> (8,5% GLI + 1,5% AC); (C) A <sub>3</sub> (8,5% GLI + 1,5% AM) e (D) A <sub>7</sub> (9,0% GLI + 0,5% AC + 0,5% AM). .....	85
<b>Figura 26</b> –	Efeito da proporção dos compatibilizantes nas isotermas de sorção dos filmes ajustados pelo modelo de GAB. As linhas foram derivadas dos modelos. ....	87

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b>	–	Concentrações de Plastificante e Compatibilizantes utilizadas – Pré-teste.....	44
<b>Tabela 2</b>	–	Concentrações de Plastificante e Compatibilizantes utilizadas – Planejamento de Misturas.....	45
<b>Tabela</b>	–.	Avaliação subjetiva dos filmes obtidos com as diferentes formulações teste.....	52
<b>Tabela 4</b>	–	Influência do AC e AM na opacidade aparente das blendas amido/PBAT.....	56
<b>Tabela 5</b>	–	Permeabilidade ao vapor de água em blendas amido/PBAT com e sem compatibilizantes.....	57
<b>Tabela 6</b>	–	Efeito do glicerol, ácido cítrico e anidrido maleico na tensão na ruptura, % de alongação e módulo de Young dos filmes.....	62
<b>Tabela 7</b>	–	Avaliação subjetiva dos filmes obtidos de acordo com o planejamento de misturas proposto.....	66
<b>Tabela 8</b>	–	Média das respostas obtidas para as variáveis de opacidade aparente, densidade e permeabilidade ao vapor de água de acordo com o planejamento de misturas proposto.....	72
<b>Tabela 9</b>	–	Média das respostas obtidas para as variáveis de tensão na ruptura, % alongação e módulo de Young de acordo com o planejamento de misturas proposto.....	73
<b>Tabela 10</b>	–	Coeficientes de regressão para as variáveis de resposta analisadas e ajuste dos modelos.....	75
<b>Tabela 11</b>	–	Parâmetros dos modelos de GAB para os filmes desenvolvidos.....	86

## LISTA DE ABREVIACOES E SIGLAS

<b>TPS</b>	Amido termoplástico
<b>PBAT</b>	Poli (butileno adipato co-tereftalato)
<b>AC</b>	cido Cítrico
<b>AM</b>	Anidrido Maleico
<b>GLI</b>	Glicerol
<b>UR</b>	Umidade Relativa
<b>PVA</b>	Permeabilidade ao vapor de água
<b>T<sub>g</sub></b>	Temperatura de Transição Vítrea
<b>MEV</b>	Microscopia Eletrônica de Varredura
<b>DMA</b>	Análise Dinâmico-Mecânica
<b>FTIR</b>	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
<b>a<sub>w</sub></b>	Atividade de água
<b>GAB</b>	Guggenheim-Anderson-deBer

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>17</b>
2.1	OBJETIVOS GERAIS	17
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRAFICA</b>	<b>18</b>
3.1	MATERIAIS PLÁSTICOS	18
3.2	FILMES BIODEGRADÁVEIS	19
3.3	AMIDO	21
3.4	AMIDO TERMOPLÁSTICO (TPS)	23
3.5	PBAT (POLI (BUTILENO ADIPATO CO-TEREFTALATO))	25
3.6	PLASTIFICANTES	26
3.7	ÁCIDO CÍTRICO	27
3.8	ANDRIDO MALEICO	29
3.9	PRODUÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS	33
3.10	CARACTERIZAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS	36
3.10.1	Propriedades Ópticas	36
3.10.2	Propriedades de Barreira	37
3.10.3	Propriedades Mecânicas	38
3.10.4	Análise Térmica	39
3.10.5	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	41
3.10.6	Isotermas de Sorção	42
<b>4</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b>	<b>43</b>
4.1	MATERIAL	43
4.2	MÉTODOS	43
4.2.1	Produção dos Filmes	43
4.2.2	Planejamento Experimental	45
4.2.3	Caracterização dos Filmes	46
4.2.3.1	Espessura dos filmes	46

4.2.3.2	Densidade dos filmes .....	46
4.2.3.3	Microestrutura dos filmes .....	47
4.2.3.4	Opacidade Aparente.....	47
4.2.3.5	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	48
4.2.3.6	Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA) .....	48
4.2.3.7	Isotermas de Sorção .....	49
4.2.3.8	Testes de Tração.....	50
4.2.3.9	Análise Dinâmico-Mecânica (DMA).....	51
4.2.3.10	Análise Estatística .....	51
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>52</b>
5.1	INCORPORAÇÃO DOS COMPATIBILIZANTES AOS FILMES – PRÉ-TESTE .....	52
5.1.1	Avaliação Subjetiva .....	52
5.1.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	53
5.1.3	Opacidade Aparente.....	55
5.1.4	Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA) .....	56
5.1.5	Análise Dinâmico-Mecânica (DMA).....	58
5.1.6	Propriedades Mecânicas .....	61
5.1.7	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	63
5.2	CONCLUSÕES – PRÉ-TESTE.....	65
5.3	INCORPORAÇÃO DOS COMPATIBILIZANTES AOS FILMES – PLANEJAMENTO DE MISTURAS.....	66
5.3.1	Avaliação Subjetiva e Espessura dos Filmes .....	66
5.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	69
5.3.3	Resultados das Análises Quantitativas.....	71
5.3.3.1	Opacidade Aparente, Densidade e Permeabilidade ao Vapor de Água.....	71
5.3.3.2	Propriedades Mecânicas .....	72
5.3.4	Modelagem das Análises Quantitativas.....	74
5.3.5	Análise Dinâmico-Mecânica (DMA).....	82

5.3.6	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) .....	84
5.3.7	Isotermas de Sorção.....	86
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>89</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>90</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A capacidade do planeta de absorver e transformar os resíduos resultantes do estilo de vida moderno parece não se esgotar. Entretanto, com o aumento exponencial da população e o crescimento econômico dos países, a produção de resíduos também foi aumentada e, dessa forma, a situação passou a criar o interesse em novas pesquisas sobre o assunto (LAROTONDA *et al.*, 2004).

Nos últimos anos houve o reconhecimento da necessidade de redução da quantidade de materiais plásticos descartados, além do incentivo à reciclagem. Entretanto esta última depende da coleta e seleção do produto e apesar de a maioria dos municípios brasileiros possuírem algum tipo de coleta seletiva, esta não atinge a totalidade dos materiais recicláveis (RÓZ, 2003). Dessa forma, uma demanda pelo desenvolvimento de materiais plásticos biodegradáveis e obtidos de fontes renováveis foi gerada, podendo auxiliar na redução do impacto ambiental, pois estes plásticos podem ser efetivamente depositados no solo ou aplicados em compostagem (ZULLO; IANNACE, 2009; NABAR *et al.*, 2005).

Com o objetivo de melhorar a degradação dos materiais de embalagem no meio ambiente, várias alternativas têm sido objeto de estudo, entre as quais: (a) a incorporação de substâncias que favoreçam processos de fotodegradação (fotossensibilizantes, sais metálicos, nitrocompostos, quinonas, benzofenóis); (b) a utilização de estruturas poliméricas (poliamidas, poliésteres) com características hidrofílicas que as tornam aptas à degradação pela ação da umidade do ambiente; (c) o desenvolvimento de materiais mistos de embalagem, a base de polímeros sintéticos com amido ou com outros polímeros, que apresentem suscetibilidade natural para o ataque de microorganismos (FORLIN; FARIA, 2002).

Os chamados agro-polímeros são materiais obtidos de fontes agrícolas que têm sido utilizados na produção de embalagens biodegradáveis e revestimentos comestíveis (GONTARD; GUILBERT, 1999). Os polímeros a base de carboidratos tem re-emergido como um tópico de interesse, devido ao foco mundial nos materiais sustentáveis, sendo as pesquisas concentradas em encontrar uma alternativa aos polímeros não biodegradáveis. Dentre estes, o amido mostrou-se

promissor por ser uma matéria prima abundante e disponível em todo o mundo, além de possuir baixo custo e ser obtido a partir de fontes renováveis (VILPOUX; AVEROUS, 2003; DONTULWAR *et al.*, 2006).

Os filmes produzidos somente com amido termoplástico apresentam algumas desvantagens, como seu forte comportamento hidrofílico (sensíveis à umidade) e propriedades mecânicas deficientes, quando comparados aos filmes de polímeros convencionais, o que limita sua aplicação como material de embalagem (AVÉROUS; BOQUILLON, 2004).

Com a finalidade de superar a influência das condições ambientais sobre os filmes e melhorar sua fragilidade, propõe-se a associação do amido termoplástico com outros materiais poliméricos biodegradáveis, menos sensíveis à umidade e com propriedades mecânicas bem definidas, obtendo-se blendas com melhor performance e custo reduzido (MA *et al.*, 2009; GÁSPÁR *et al.*, 2005; RAQUÉZ *et al.*, 2008a).

O poli (butileno adipato co-tereftalato) (PBAT), um poliéster aromático-alifático biodegradável, pode formar blendas poliméricas com o amido e ser processado através de extrusão-sopro ou calandragem, processo atualmente empregado para os plásticos tradicionais (VILPOUX; AVEROUS, 2003).

Entretanto, o amido e o PBAT não são totalmente compatíveis em nível molecular, devido às diferenças de polaridade (MA *et al.*, 2009). Assim, com o objetivo de aumentar a compatibilização entre o amido e os polímeros sintéticos, substâncias capazes de promover a realização de ligações cruzadas (interesterificação) são estudadas. Neste contexto inserem-se o ácido cítrico e o anidrido maleico, moléculas bifuncionais capazes de atuar como compatibilizantes entre as moléculas poliméricas.

Técnicas que combinam eficiência energética com elevada produtividade são desejadas, quando o objetivo é converter materiais à base de amido em filmes ou revestimentos biodegradáveis (THUNWALL *et al.*, 2008). É o caso do emprego da extrusão, que é uma técnica amplamente utilizada para o processamento de materiais poliméricos sintéticos, a qual alia versatilidade, alta qualidade e uniformidade dos produtos, sendo extremamente eficiente, uma vez que permite gelatinizar/plastificar o amido e realizar as modificações químicas no mesmo processo, resultando em redução dos custos de produção (RAQUÉZ *et al.*, 2006).

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVOS GERAIS

Produzir e caracterizar blendas de amido de mandioca e poli (butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) utilizando glicerol como plastificante e como compatibilizantes o anidrido maleico e/ou o ácido cítrico.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Analisar o comportamento dos compatibilizantes ácido cítrico e anidrido maleico na produção de blendas de amido e PBAT (poli (butileno adipato co-tereftalato) por meio de imagens obtidas através de microscopia eletrônica de varredura, espectros de infravermelho com Transformada de Fourier, análise dinâmico mecânica e alterações promovidas por estes compatibilizantes nas propriedades mecânicas, ópticas e de barreira dos filmes.

Avaliar a influência da concentração dos agentes de compatibilização, anidrido maleico e ácido cítrico, nas propriedades térmicas, mecânicas e de barreira dos filmes.

Caracterizar os filmes quanto suas propriedades mecânicas, térmicas, de barreira, ópticas e microestruturais.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

#### 3.1 MATERIAIS PLÁSTICOS

Os materiais de embalagem termoplásticos caracterizam-se como produtos de reações completas de polimerização, com cadeias lineares ou ramificadas, dando origem a produtos cujas características físico-químicas são afetadas quando submetidos ao aquecimento e resfriamento. Estes materiais representam quase a totalidade dos materiais de embalagem utilizados em alimentos. (FORLIN; FARIA, 2002).

A maioria dos materiais plásticos utilizados atualmente tem como base o petróleo bruto. Assim, o aumento na sua produção leva a uma maior utilização de petróleo e gera uma poluição ambiental grave, devido aos resíduos poliméricos não degradados (PARRA *et al.*, 2004).

Os plásticos são considerados substratos inertes, cuja decomposição por elementos ambientais, como luz, umidade, calor e microrganismos é quase desprezível. Embora essa propriedade faça com que estes materiais apresentem um longo tempo de vida útil, causam, por outro lado, um sério problema ambiental após seu descarte, devido ao grande tempo necessário para que ocorra sua degradação (FORLIN; FARIA, 2002; SOUZA; ANDRADE, 2000).

O sucesso da utilização dos plásticos sintéticos pode ser explicado pelo seu custo reduzido, fácil produção e elevadas aplicabilidade e durabilidade (LAROTONDA *et al.*, 2004). Visando a ênfase atual nos problemas relacionados à poluição ambiental, às dificuldades de gerenciamento dos resíduos e a ausência de uma legislação que provenha uma solução a estes problemas, surge a necessidade de desenvolvimento de polímeros ambientalmente favoráveis (ARVANITOYANNIS *et al.*, 1998).

### 3.2 FILMES BIODEGRADÁVEIS

A ASTM (*American Society of Testing and Materials*) define biodegradável como: “capaz de sofrer decomposição em dióxido de carbono, metano, água, compostos inorgânicos ou biomassa, na qual o mecanismo predominante é a ação enzimática de microorganismos, que pode ser medida por testes padronizados e em um específico período de tempo”. (AVEROUS, 2004; ASTM D5488-94d, 2002).

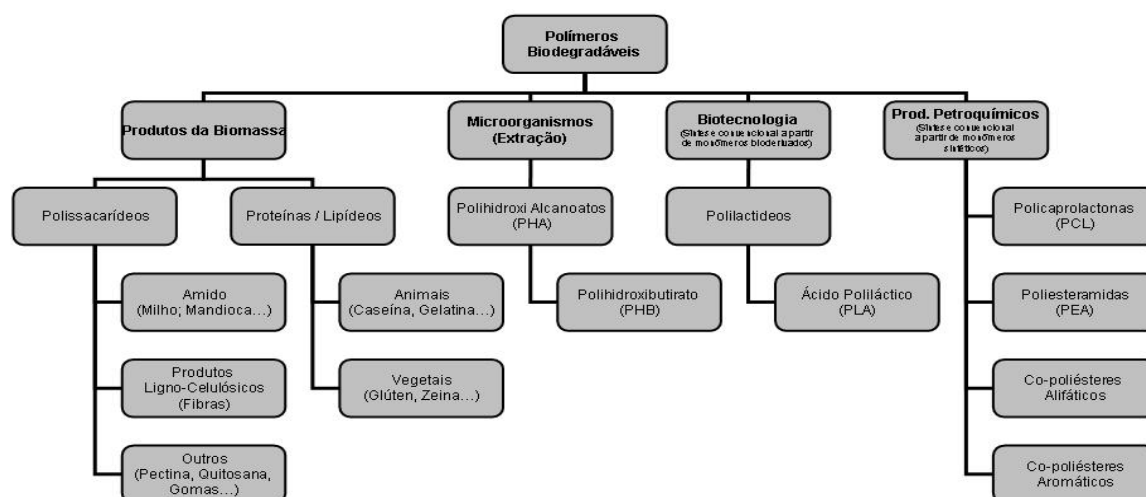
Nos últimos anos, há um crescente interesse mundial em relação aos polímeros biodegradáveis, principalmente quando se considera o desenvolvimento de novos produtos que provoquem menor impacto ambiental (ROSA *et al.*, 2001).

Segundo Avérous e Boquillon (2004), os materiais biodegradáveis podem ser divididos em quatro classes principais, conforme ilustrado na Figura 1: (1) Polímeros agrícolas, que incluem os polissacarídeos, proteínas e derivados animais e vegetais; (2) Polímeros microbianos, formados através de fermentação de materiais agrícolas, como os Polihidroxialcanoatos (PHA); (3) Mono ou oligômeros polimerizados por processos químicos convencionais e obtidos por fermentação de matérias-primas agrícolas, como o PLA (ácido polilático) e (4) derivados de síntese obtidos pela indústria petroquímica, como por exemplo: o PEA (poliesteraminas), PBAT (poli (butileno adipato co-tereftalato), o PBSA (poli (butileno succinato adipato), entre outros.

Destes, há um grande interesse na utilização dos polímeros agrícolas na produção de filmes biodegradáveis, pois estes são obtidos a partir de fontes renováveis e podem ser um meio de destino para o excedente da produção agrícola a um custo acessível (AVÉROUS; FRINGANT, 2001).

A biodegradabilidade dos plásticos é dependente da estrutura química dos monômeros utilizados para a sua produção e da constituição do produto final. Assim, os plásticos biodegradáveis podem ser baseados em polímeros sintéticos ou naturais (NOLAN-ITU, 2002). Os filmes a base de amido produzem CO<sub>2</sub> quando degradados ou incinerados, o que repõe as quantidades deste gás utilizadas

pelas plantas produtoras do amido durante seu crescimento, fechando assim o ciclo biológico do carbono (LAROTONDA *et al.*, 2004; YANG *et al.*, 2008).



**Figura 1** – Classificação dos polímeros biodegradáveis

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

O amido sozinho é inadequado para a produção de filmes biodegradáveis, pois é hidrofílico e tem resistência reduzida à umidade, resultando em deterioração de suas propriedades quando a embalagem é exposta a ambientes com elevadas umidades relativas (KALAMBUR; RIZVI, 2006; MALI *et al.*, 2005).

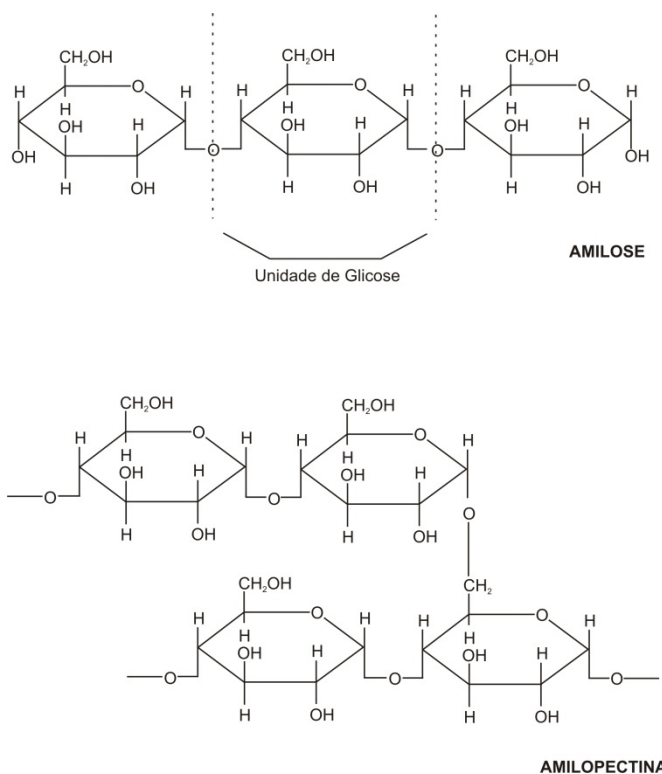
Uma forma de superar estas limitações é produzir blendas de amido com outros polímeros sintéticos (poliésteres, por exemplo), de preferência biodegradáveis. Entretanto, os polímeros sintéticos têm características hidrofóbicas e são imiscíveis com o amido e assim, a mistura entre eles resulta em incompatibilidade e deficientes propriedades mecânicas dos filmes. (REN *et al.*, 2009; OUHIB *et al.*, 2009; WANG *et al.*, 2008). O desenvolvimento de blendas amido/poliéster com comportamento físico-químico satisfatório depende da habilidade de controlar a tensão interfacial, gerando filmes com forte adesão na interface, o que proporciona uma melhor transferência da tensão aplicada entre os

componentes das fases. Dessa forma, devido à diferença no caráter hidrofílico entre amido e poliésteres, uma funcionalização química torna-se necessária. Esta pode ser realizada com emprego de ácido cítrico (SHI *et al.*, 2007) ou ainda pela graftização (enxerto) de funções altamente reativas, como o anidrido maleico, em cadeias poliméricas através de diferentes métodos (RAQUÉZ *et al.*, 2008a; RAQUÉZ *et al.*, 2008b), esperando-se que a compatibilização das blendas possa ser melhorada na interface (RAQUÉZ *et al.*, 2006; NABAR *et al.*, 2005).

Os principais desafios para sintetizar blendas de amido para utilização comercial são: superar os problemas de miscibilidade, evitar a deterioração das propriedades mecânicas dos filmes quando utilizadas elevadas concentrações de amido, o custo, especialmente em blendas amido-poliéster biodegradável, e ainda a necessidade do uso de aditivos e plastificantes também biodegradáveis (KALAMBUR; RIZVI, 2006; VAN SOEST; VLIEGENTHART, 1997).

### 3.3 AMIDO

O amido é um polissacarídeo produzido pelos vegetais superiores como meio de armazenamento de energia que ocorre naturalmente e em abundância em uma variedade de fontes botânicas como o trigo, milho, batata e mandioca sendo armazenado intracelularmente, na forma de grânulos. É um composto heterogêneo, constituído por dois polissacarídeos: amilose e amilopectina (Figura 2). A amilose é essencialmente linear e constituída por unidades de D-glucopiranosose unidas por ligações glicosídicas  $\alpha(1-4)$ , podendo conter algumas ramificações que correspondem a apenas 0,3 a 0,5% do total das ligações. Já a amilopectina tem uma estrutura altamente ramificada, sendo as unidades de D-glucopiranosose unidas por ligações glicosídicas  $\alpha(1-4)$  na cadeia linear e os pontos de ramificação por meio de ligações glicosídicas  $\alpha(1-6)$ . A proporção entre amilose e amilopectina e o tamanho do grânulo do amido variam de acordo com sua fonte botânica (LIU *et al.*, 2009; THARANATHAN, 2005).



**Figura 2** – Estrutura molecular da amilose e amilopectina.

O amido nativo apresenta-se na forma de grânulos e possui uma estrutura semi-cristalina, sendo que o tipo dos cristais (A, B ou C) depende da fonte botânica. As regiões cristalinas são constituídas pelas porções lineares das moléculas de amilopectina, que estão organizadas na forma de estruturas helicoidais duplas, estabilizadas por ligações de hidrogênio. As estruturas do tipo A são observadas principalmente em grãos, como o milho, já as do tipo B são características de tuberosas, como a batata, por exemplo. A estrutura cristalina do tipo C é um intermediário, raro de ser encontrado, sendo provavelmente formado devido à combinação entre as estruturas A e B. O envelhecimento dos cristais A e B consiste em estruturas em dupla hélice, sendo que a diferença entre as duas está relacionada à densidade de empacotamento das hélices. Já a região amorfa, é formada pelas cadeias de amilose e pelas ramificações da amilopectina. (RÁQUEZ *et al.*, 2008a; ZULLO; IANNACE, 2009; SOUZA; ANDRADE, 2000).

A preponderância de moléculas de amilose no amido vai contribuir para a formação de filmes com propriedades de alongação e força superiores, enquanto que a estrutura ramificada da amilopectina geralmente leva a formação de

filmes com propriedades mecânicas diferenciadas como, por exemplo, uma resistência mecânica reduzida (ALVES *et al.*, 2007; ZULLO; IANNACE, 2009).

O amido possui muitas vantagens e características que fazem dele um excelente material para o uso industrial em aplicações não alimentícias, possuindo propriedades químicas e biológicas polifuncionais, não é tóxico e apresenta boa reatividade química. O conhecimento das propriedades e características do amido e do seu comportamento durante o processamento tem-se mostrado de grande importância no desenvolvimento de amidos termoplásticos, assim como nas numerosas aplicações deste na indústria de alimentos, sendo suas propriedades funcionais dependentes da sua fonte, mas também afetadas por outros fatores como modificações químicas, composição do sistema, pH e força iônica do meio (SOUZA; ANDRADE, 2000; FAMÁ *et al.*, 2005; AYOUB; RIZVI, 2009).

A estrutura química do amido pode ser alterada por métodos químicos, físicos ou enzimáticos, formando produtos com características diferentes do amido nativo. Assim, vários produtos podem ser obtidos, estabelecendo-se um vasto campo para a pesquisa e desenvolvimento tecnológico (HENRIQUE *et al.*, 2008).

O Brasil é o segundo maior produtor de amido de mandioca (LEONEL; CEREDA, 2002) e este é amplamente utilizado na produção de filmes devido suas características, além de possuir um baixo custo (HENRIQUE *et al.*, 2007).

### 3.4 AMIDO TERMOPLÁSTICO (TPS)

Os amidos nativos são materiais não plásticos devido às ligações de hidrogênio intra e intermoleculares entre os grupamentos hidroxilas das cadeias, que representam sua cristalinidade (LIU *et al.*, 2009). Ainda, a temperatura de fusão do amido é superior à sua temperatura de decomposição e, dessa forma, o amido por si só não pode ser utilizado como um polímero termoplástico (JIANG *et al.*, 2006).

O amido termoplástico (TPS) é obtido através da destruição dos grânulos de amido (enfraquecimento das forças intermoleculares, principalmente

pontes de hidrogênio), na presença de um plastificante, como o glicerol, sorbitol, formamida ou uréia, acompanhado de altas temperaturas e forças de cisalhamento, dando origem a uma matriz polimérica homogênea e essencialmente amorfa (SHI *et al.*, 2007; NING *et al.*, 2007; SOUZA; ANDRADE, 2000).

A fusão completa das estruturas cristalinas iniciais do amido e a subsequente homogeneização do fundido é desejável, pois os cristais remanescentes têm um impacto negativo na extensibilidade do polímero, gerando materiais com propriedades mecânicas inferiores (ALTSKÄR *et al.*, 2008; VAN SOEST; VLIEGENTHART; 1997).

O amido termoplástico preparado pelo processo de extrusão, ou por outro que utilize glicerol como plastificante, pode exibir dois tipos de cristalinidade diretamente após o processo. A primeira consiste de uma cristalinidade residual do tipo A, B ou C, devido à fusão incompleta dos grânulos e a segunda se deve à cristalinidade induzida pelo processo, decorrente da cristalização do complexo formado entre amilose e glicerol, durante o tratamento térmico-mecânico, na forma de estruturas com hélices simples (RÁQUEZ *et al.*, 2008a).

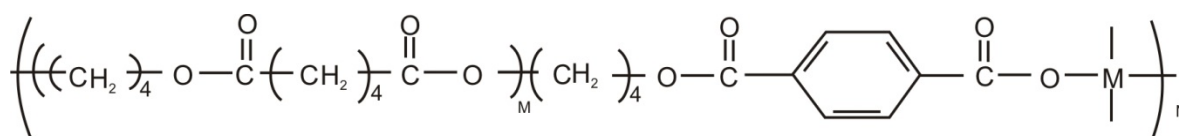
Os parâmetros de processo (temperatura e cisalhamento, principalmente) assim como a quantidade de plastificante adicionado, influenciam a quantidade de cristalinidade residual (RÁQUEZ *et al.*, 2008a). Outro parâmetro de processo a ser considerado é o estiramento dos filmes após a saída do extrusor, que causa a orientação molecular no sentido longitudinal (por meio de tracionamento do filme pela bobinagem) e no sentido transversal (por meio do estiramento no sentido do diâmetro provocado pela injeção de ar) influenciando também na formação dos cristais (RODOLFO *et al.*, 2006).

O amido termoplástico apresenta vários atributos favoráveis a sua utilização como um material semelhante aos dos plásticos tradicionais, entretanto sua aplicabilidade fica limitada pelas propriedades mecânicas deficientes e sensibilidade à umidade (AVÉROUS; FRINGANT, 2001). Como uma maneira de superar essas características, métodos com a finalidade de produzir alterações físicas ou químicas na molécula de amido têm sido propostos, assim como a produção de blendas com polímeros sintéticos que possuem características mecânicas e de barreira que superem as limitações do TPS (REN *et al.*, 2009).

### 3.5 PBAT (POLI (BUTILENO ADIPATO CO-TEREFTALATO))

Atualmente, existem numerosos materiais poliméricos biodegradáveis derivados da síntese clássica na indústria petroquímica. Entre eles estão as policaprolactonas (PCL); poliésteraminas (PEA); os copoliésteres alifáticos (como o poli butileno succinato adipato – PBSA); e os copoliésteres alifáticos co-tereftalatos como o (poli butileno adipato co-tereftalato – PBAT) (VILPOUX e AVÉROUS, 2003).

O poli (butileno adipato co-tereftalato) (PBAT), um poliéster aromático-alifático biodegradável de nome comercial Ecoflex®, é amplamente degradado dentro de poucas semanas com auxílio de enzimas de ocorrência natural e tem sua utilização viabilizada pelo processo de extrusão, formando filmes biodegradáveis e com elevada resistência mecânica (GU *et al.*, 2008). Sua estrutura molecular está apresentada na Figura 3:



**Figura 3** – Estrutura molecular da unidade monomérica do PBAT

A produção do PBAT, assim como os outros poliésteres alifáticos-aromáticos, é realizada utilizando-se uma técnica de policondensação padrão onde são utilizados como precursores três diferentes dióis, dois diferentes ácidos dicarboxílicos alifáticos e o ácido tereftálico como componente aromático (MULLER *et al.*, 1998). Neste caso, o PBAT é produzido pela BASF (Alemanha) através da condensação do 1,4 butenodiol com o ácido 1,4-benzenodicarboxílico (ácido tereftálico) e ácido hexanodióico (ácido adípico) (ALVES, 2007).

O PBAT apresenta características interessantes que favorecem sua aplicação na produção de blendas com amido termoplástico, como boas propriedades mecânicas, térmicas e resistência às condições ambientais. Desse

modo, há a manutenção da biodegradabilidade com o incremento das propriedades do filme (REN *et al.*, 2009; RAQUÉZ *et al.*, 2008a). Entretanto, devido à grande diferença das características hidrofílicas entre eles, uma funcionalização química torna-se importante (RAQUÉZ *et al.*, 2008b).

### 3.6 PLASTIFICANTES

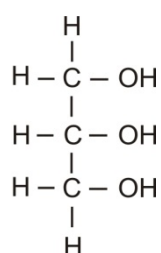
Plastificante tem sido definido como uma molécula pequena e pouco volátil que possui estrutura química similar àquela do polímero formador de filme. (CUQ *et al.*, 1997a). Assim, no caso do amido, os plastificantes devem ser polares, hidrofílicos e compatíveis. Ainda, o ponto de ebulição deve ser elevado o suficiente para que não ocorra sua evaporação durante o processamento (PUSHPADASS *et al.*, 2008).

Os plastificantes são adicionados com a função de desestruturar a estrutura granular do amido. Atuam reduzindo as forças intermoleculares atrativas entre as macromoléculas, principalmente ligações de hidrogênio, resultando em um aumento do volume livre entre as cadeias, tornando a matriz menos densa e quando submetida a uma tensão, o movimento das cadeias poliméricas é facilitado, promovendo um aumento na flexibilidade e extensibilidade dos filmes produzidos (REN *et al.*, 2009; ALVES *et al.*, 2007; PARRA *et al.*, 2004).

A proporção e a natureza do plastificante influenciam as propriedades físicas do amido termoplástico, afetando sua temperatura de transição vítrea e de fusão, tornando-as inferiores à temperatura de decomposição (PUSHPADASS *et al.*, 2008; RÁQUEZ *et al.*, 2008a). Também afetam suas propriedades de barreira, pois os plastificantes possuem elevada afinidade pela água (MÜLLER *et al.*, 2008; GARCÍA *et al.*, 2000).

A água é um plastificante amplamente utilizado no processamento térmico de polímeros a base de amido. Entretanto, polímeros contendo somente água como plastificante tem pouca aplicação, devido especialmente a sua fragilidade resultante da rápida retrogradação (recristalização) (LIU *et al.*, 2009).

Os efeitos plastificantes mais pronunciados são observados quando plastificantes menores e mais hidrofílicos são utilizados, como os polióis, que têm se mostrado efetivos como plastificantes de polímeros hidrofílicos, sendo o glicerol o mais utilizado na produção de filmes a base de hidrocolóides (MALI *et al.*, 2005; MALI *et al.*, 2010; CUQ *et al.*, 1997a). A estrutura molecular do glicerol é mostrada na Figura 4.



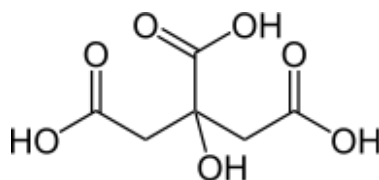
**Figura 4** – Estrutura molecular do glicerol

O teor de plastificante apresenta relação direta com as propriedades mecânicas e transição vítrea do material (VILPOUX; AVÉROUS, 2003). Além do glicerol, outros plastificantes têm sido aplicados na produção de filmes biodegradáveis, entre eles o sorbitol, polietilenoglicol, uréia, sacarose e, mais recentemente, o ácido cítrico (SHI *et al.*, 2007; GALDEANO, 2007).

### 3.7 ÁCIDO CÍTRICO

O ácido cítrico vem sendo testado em filmes biodegradáveis, pelas suas funções de plastificante e compatibilizante. É um poli (ácido carboxílico) de baixo custo e atóxico, cuja estrutura é mostrada na Figura 5, onde é possível observar a presença de uma hidroxila e três carboxilas. Quando utilizado em baixas concentrações, seus grupamentos carboxílicos são capazes de ligar-se com as moléculas de amido, favorecendo assim o aumento da resistência e estabilidade térmica dos filmes e prevenindo a retrogradação. Exibe também características

adicionais significativas, como seu efeito antibacteriano e acidulante (REDDY; YANG, 2010; SHI *et al.*, 2007; NING *et al.*, 2007).

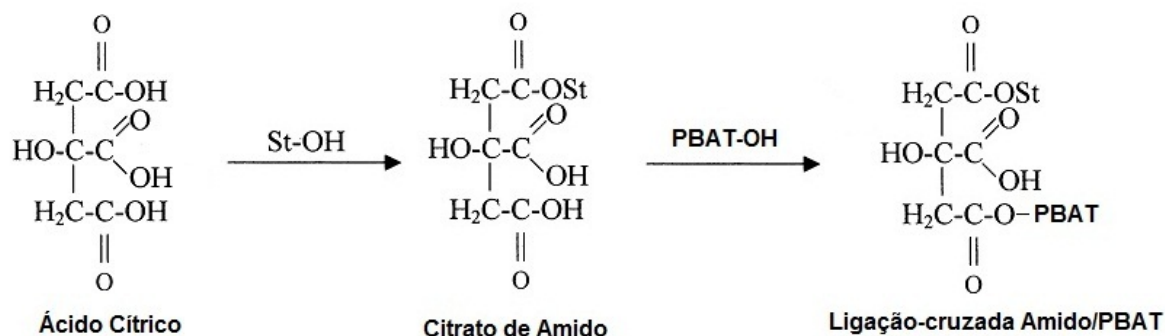


**Figura 5** – Estrutura molecular do ácido cítrico

A prevenção do processo de retrogradação do amido pode ser resultado da esterificação parcial das suas moléculas com agentes não reticulantes, o que é possível que ocorra durante o processamento das blendas, por exemplo. O resultado é a introdução de novos grupamentos na cadeia de amido que são capazes de romper ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, reduzindo a interação entre as moléculas e, dessa forma, prevenindo a recristalização (retrogradação) (SHI *et al.*, 2007).

O ácido cítrico também pode atuar como plastificante, sendo a fração do ácido que reage efetivamente com a molécula de amido considerada um plastificante interno devido ao fato de reduzir as ligações de hidrogênio entre as cadeias e assim aumentar sua mobilidade molecular. O ácido cítrico residual desempenha um papel de plastificante externo na formação de blendas (SHI *et al.*, 2007).

Outra função relacionada à utilização do ácido cítrico é a introdução de novo grupos nas moléculas de amido, como grupamentos éster e carboxílicos. A reação de esterificação não só altera as características do material como também introduz potenciais pontos de ligação cruzada (interesterificação) e com isso, uma maior compatibilidade entre o amido e outros poliésteres biodegradáveis (SHI *et al.*, 2007). Um esquema da reação de compatibilização promovida pelo ácido cítrico é mostrado na Figura 6.



**Figura 6** – Esquema da reação de transesterificação entre amido e poliéster promovida pelo ácido cítrico.

**Fonte:** Adaptado de Tharanathan (2005).

A realização das ligações cruzadas reforça as ligações intermoleculares já existentes pela introdução de ligações covalentes e interconecta as moléculas de polímero no filme, aumentando seu peso molecular, levando à formação de filmes produzidos por extrusão-sopro com resistência a tensão superior (REDDY; YANG, 2010; SHI *et al.*, 2008).

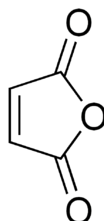
A adição de ácido cítrico em blendas a base de TPS normalmente ocasiona uma redução na viscosidade como resultado da fragmentação e posterior dissolução dos grânulos de amido devido à acidez, como consequência do rompimento das ligações intermoleculares e assim aumentando a mobilidade molecular (LIU *et al.*, 2009).

### 3.8 ANIDRIDO MALEICO

O anidrido maleico (anidrido cis-butenodióico) é um sólido incolor e de odor acre, amplamente utilizado na indústria de plásticos como compatibilizante entre polímeros com diferenças de hidrofiliicidade (KALAMBUR; RIZVI, 2006).

É uma molécula cíclica dibásica contendo grupamentos carboxílicos capazes de promover reações de esterificação com poliésteres biodegradáveis, levando a formação de um polímero enxertado (*grafting*) e funcionalizado, com uma

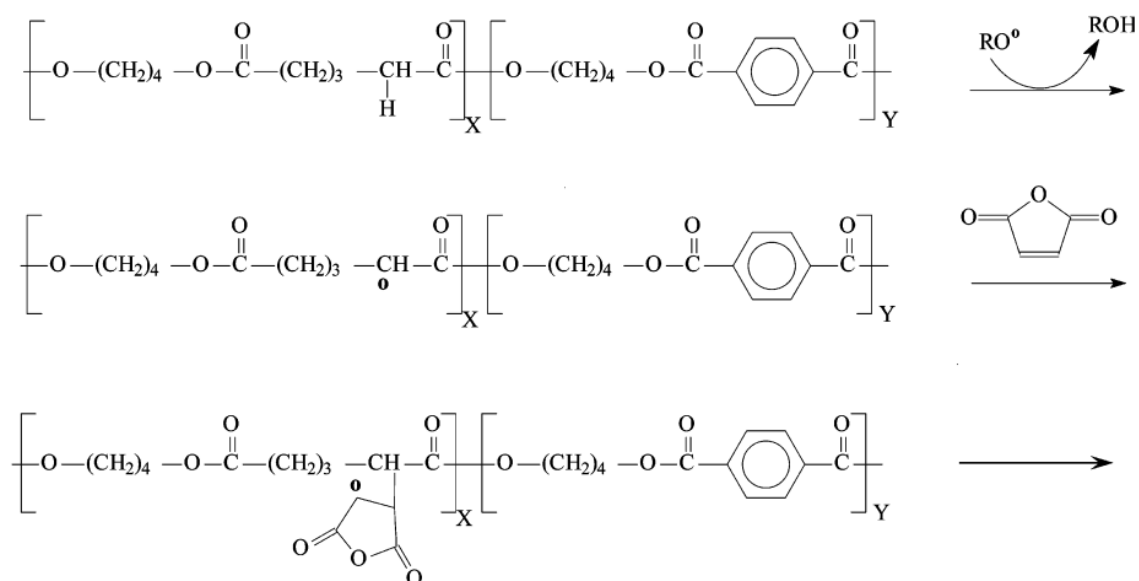
carbonila na lateral da cadeia que poderá sofrer mais reações (RÁQUEZ *et al.*, 2008a; Nabar *et al.*, 2005). Sua fórmula estrutural é apresentada na Figura 7.



**Figura 7** – Estrutura molecular do anidrido maleico.

Com a finalidade de se produzir polímeros funcionais, o anidrido maleico tem sido enxertado em muitos polímeros hidrofóbicos, biodegradáveis e não biodegradáveis, com o uso de um catalisador adequado. O uso deste compatibilizante funcional mostrou um aumento na resistência à tensão e módulo de Young em blendas de amido maleatado/PBAT, conforme resultados obtidos por Ráquez *et al.* (2008b), pois auxilia na formação de uma fase co-contínua. Assim, os polímeros maleatados podem atuar como compatibilizantes entre poliésteres e amido, pois são capazes de interagir com as hidroxilas do amido formando ligações éster e introduzindo potenciais pontos para a realização de ligações cruzadas, o que promove um melhor controle do tamanho da fase e forte adesão interfacial (KALAMBUR; RIZVI, 2006; REN *et al.*, 2009).

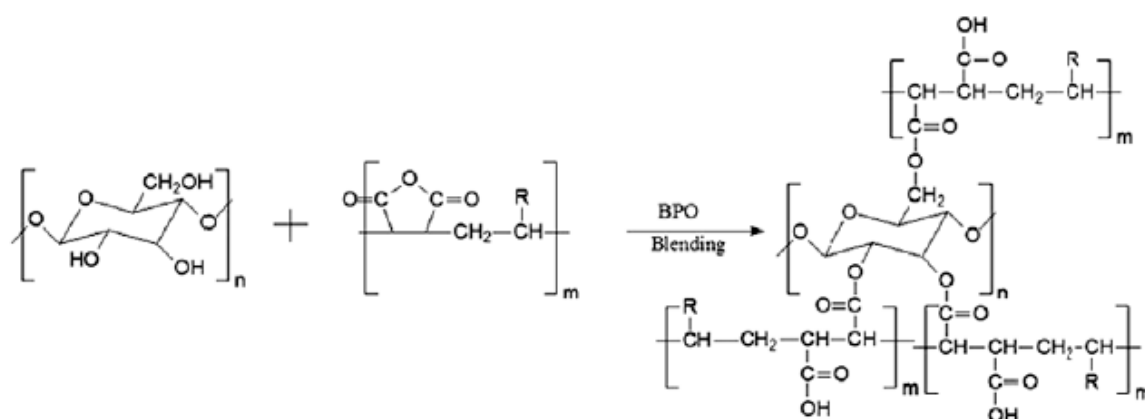
A reação de enxerto do PBAT com anidrido maleico é constituída de uma fase de iniciação, com a formação de um radical livre, onde os iniciadores mais utilizados são o peróxido de benzoila (PBO), peróxido de dicumil (PDC) e o Luperox®.



**Figura 8** – Enxerto do anidrido maleico na cadeia de PBAT.

Fonte: Adaptado de NABAR *et al.* (2005).

A fase seguinte consiste no enxerto do anidrido maleico na cadeia do poliéster (Figura 8), tornando-se então apto a ligar-se covalentemente com o amido, via reações de transesterificação, conforme ilustrado na Figura 9.

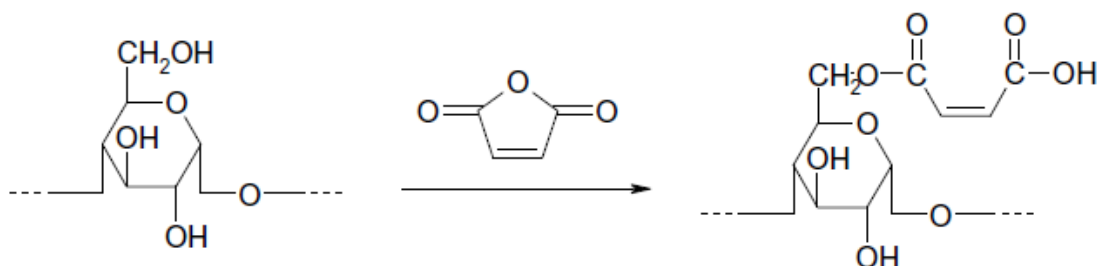


**Figura 9** – Reação de transesterificação entre amido termoplástico e poliéster maleatado.

Fonte: Ren *et al.*, 2009.

A principal razão para a utilização do anidrido maleico como compatibilizante é a facilidade com que ele pode ser enxertado nas cadeias poliméricas na temperatura de fusão destes materiais, e assim, a reação pode ser realizada durante o processo de extrusão reativa (KALAMBUR; RIZVI, 2006). Além disso, o anidrido foi o primeiro monômero enxertado em polímeros não biodegradáveis e bons resultados foram obtidos para as blendas funcionalizadas, gerando materiais com propriedades finais de grande utilidade (NABAR *et al.*, 2005).

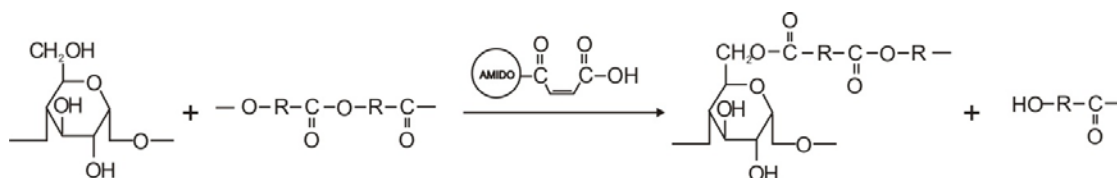
O anidrido maleico também é capaz de reagir com as moléculas de amido, resultando em um amido modificado contendo grupamentos carboxílicos livres aptos a promover reações de transesterificação com poliésteres biodegradáveis como o PBAT, formando copolímeros enxertados. Esse processo de modificação química do amido pode ser realizado através da extrusão reativa na presença de glicerol (plastificante) e anidrido maleico (agente de esterificação) e com essa modificação, espera-se uma melhor adesão interfacial entre o amido e outros polímeros biodegradáveis (RÁQUEZ *et al.*, 2008a; RÁQUEZ *et al.*, 2008b).



**Figura 10** – Reação de esterificação entre amido e anidrido maleico.  
**Fonte:** RAQUÉZ *et al.*, 2008a.

A Figura 10 mostra o anidrido maleico sendo enxertado na cadeia de amido, preferencialmente na posição C6 dos resíduos de glicose. O resultado é a formação de um éster de amido carregando um grupamento carboxílico livre. Esse grupamento livre é capaz de promover hidrólise e glucosidação, reduzindo o peso molecular do amido termoplástico, podendo ser essa a maior desvantagem em relação a este processo. Posteriormente, conforme esquematizado na Figura 11, o

amido maleatado realiza reações de transesterificação com os outros polímeros biodegradáveis, como o PBAT (RÁQUEZ *et al.*, 2008b).



**Figura 11** – Esquema das reações de transesterificação entre amido maleatado e PBAT.  
**Fonte:** RAQUÉZ *et al.*, 2008b.

Dependendo das condições de formação das blendas, pode ocorrer a homopolimerização do anidrido via reação lateral, produzindo polímeros com baixo peso molecular que podem atuar como plastificantes (OROZCO *et al.*, 2009; SHIN *et al.*, 2006).

A ligação cruzada entre amido e poliéster realizada pelo anidrido maleico gera uma forte adesão interfacial e permite um maior controle do tamanho da fase. A habilidade de controlar a adesão interfacial entre moléculas de diferentes polaridades gerando um sistema com uma adesão interfacial forte ocasiona uma eficiente transferência da força aplicada entre os componentes da matriz e conseqüentemente, uma maior estabilidade do filme (NABAR *et al.*, 2005; RAQUÉZ *et al.*, 2008a).

### 3.9 PRODUÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS

Diversas técnicas podem ser empregadas na produção de filmes biodegradáveis: *casting*, extrusão, calandragem, moldagem por injeção, entre outras (SOUZA; ANDRADE, 2000; AVÉROUS; FRINGANT, 2001). A mais citada é a técnica de *casting*, onde os biofilmes são preparados pela evaporação do solvente de uma solução filmogênica (MALI, 2002).

Para a produção dos filmes, é desejável que seja utilizada uma técnica que combine alta produtividade, eficiência energética e que possa ser facilmente empregada na indústria (THUNWALL *et al.*, 2008). Assim, a técnica de *casting*, por apresentar uma etapa de secagem para a evaporação do solvente, torna-se inviável tanto pelo excessivo gasto energético e de tempo quanto pela difícil aplicação da técnica em nível industrial.

A extrusão é uma técnica muito difundida para o processamento de polímeros e possui as seguintes vantagens quanto a sua utilização: ampla flexibilidade operacional, permitindo um processo contínuo de produção; habilidade de processar polímeros com elevada viscosidade na ausência de um solvente; viabilidade de injeção múltipla e controle do tempo de residência e do grau de mistura (LIU *et al.*, 2009; THUNWALL *et al.*, 2006).

A extrusão de produtos a base de amido é comum na indústria de alimentos. Durante a extrusão, os grânulos de amido são expostos a elevadas temperaturas e forças de cisalhamento, ocasionando modificações físicas e químicas, como a difusão da água, expansão do grânulo, gelatinização, fusão, decomposição e cristalização do amido, formando uma fase contínua de amido termoplástico (RODRIGUEZ-GONZALEZ *et al.*, 2004; PUSHADASS *et al.*, 2008; LIU *et al.*, 2009).

A habilidade de processar o amido e as propriedades físicas resultantes depende da extensão das alterações estruturais (fragmentação) causadas ao grânulo, sendo que estas, durante o processo de extrusão, são dependentes das condições operacionais, como: temperatura, velocidade de rotação e *design* do parafuso e conteúdo de água, assim como do tipo de amido utilizado (RODRIGUEZ-GONZALEZ *et al.*, 2004; LIU *et al.*, 2009). Dessa forma, devido às alterações que ocorrem com o amido, as propriedades mecânicas e microestrutura dos filmes são fortemente dependentes da técnica e condições de processamento (LIU *et al.*, 2009).

A extrusão por sopro consiste no processamento do polímero através de uma matriz circular, normalmente vertical, para formar um tubo com paredes delgadas. Ar é introduzido no interior deste, por meio de um orifício no centro da matriz, com o objetivo de inflar o tubo, semelhante a um balão, pelo aumento da pressão. Durante o processo, o balão resfria, solidifica e é coletado por

meio de rolos bobinadores. O polímero fundido é sujeito à elongação transversal e longitudinal, sendo então as moléculas estiradas nestas duas direções (THUNWALL *et al.*, 2008; ZULLO; IANNACE, 2009). A Figura 12 mostra o balão formado durante a extrusão-sopro de blendas amido/PBAT.



**Figura 12** – Balão formado durante o processo de extrusão-sopro de blendas amido/PBAT.

Processos de modificação química do amido, para produção de filmes, podem ser realizados através da extrusão reativa na presença de um plastificante e agentes de modificação (anidridos, ácidos, outros). A extrusão reativa é um processo que, como sugere o nome, envolve a combinação do processo de extrusão com a realização de reações visando à modificação dos polímeros, como polimerização, enxerto (graftização) e realização de ligações cruzadas. Dessa forma há um ganho significativo em eficiência combinando-se os processos de mistura, reações de enxerto e extrusão em um único processo contínuo, o que favorece a viabilidade comercial desses materiais a um custo competitivo (LIU *et al.*, 2009; MOGHADDAM *et al.*, 2006; RAQUÉZ *et al.*, 2006)

Filmes plásticos de blendas de amido com diferentes polímeros sintéticos, produzidos por extrusão-sopro, têm sido estudados. Raquéz *et al.* (2008a,b) avaliaram a compatibilização de blendas contendo amido termoplástico meleatado e PBAT produzidas por extrusão reativa, mostrando que o emprego de amido termoplástico maleatado na produção das blendas resultou em melhores propriedades mecânicas que aquelas onde o compatibilizante não foi aplicado.

Ning *et al.* (2007) avaliaram a influência do ácido cítrico nas propriedades de blendas de amido termoplástico/polietileno de baixa densidade produzidas por extrusão e verificaram que a presença do ácido cítrico em pequenas quantidades (inferiores a 3% m/m) melhorou as propriedades dos filmes obtidos, sendo sua utilização como aditivo promissora na preparação de materiais plásticos a base de amido.

### 3.10 CARACTERIZAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS

A conservação de alimentos exige, além de tratamentos físicos e/ou químicos, a utilização de alguma forma de embalagem, seja ela rígida ou flexível. A utilização de filmes biodegradáveis é uma forma de substituição parcial das embalagens flexíveis sintéticas. Entretanto, sua utilização depende, além do custo e da disponibilidade, de suas propriedades mecânicas (resistência e flexibilidade), propriedades ópticas (opacidade); propriedades de barreira (permeabilidade ao vapor de água) e propriedades térmicas (temperatura de transição vítrea) (SOBRAL, 2000).

#### 3.10.1 Propriedades Ópticas

Os parâmetros de opacidade e cor são os mais utilizados para a caracterização das propriedades ópticas. Em filmes a base de amido, a proporção entre amilose e amilopectina contida, assim como a presença de proteínas, lipídeos, plastificantes e compatibilizantes, capazes de sofrer reações, resultam em alterações na opacidade e conseqüentemente na aplicabilidade dos filmes (JENSEN, 2007).

As propriedades de transparência e brilho dos filmes também são influenciadas pela cristalinidade induzida pelo processo. Quando processados por extrusão-sopro, os filmes estão sujeitos à ação de forças no sentido transversal

(exercidas pelos rolos bobinadores) e no sentido longitudinal (pressão exercida pelo ar soprado no interior do balão). Sob ação destas forças, certas moléculas tendem a se orientar na direção da tensão aplicada, levando à ocorrência de cristalinidade induzida pelo processo (MANRICH, 2005).

As propriedades ópticas dos filmes são de grande influência para o devido acondicionamento de certos produtos sensíveis à luz, onde a opacidade da embalagem é crucial. Ainda, uma embalagem plástica com características de elevado brilho e transparência é uma ferramenta valiosa uma vez que a busca por uma boa apresentação visual dos produtos é crescente (SAKANAKA, 2007).

### 3.10.2 Propriedades de Barreira

A embalagem desempenha inúmeras funções, entre elas a proteção do produto, seja contra danos físicos durante o processamento, transporte e armazenamento, seja contra a ação de fatores ambientais como gases, luz, vapor de água e odores. Assim, a embalagem deve constituir uma barreira que impeça ou dificulte o contato entre o ambiente externo e o interior do produto (SARANTÓPOULOS *et al.*, 2002).

A permeabilidade ao vapor de água é a propriedade de barreira mais discutida quando se trata de filmes hidrofílicos, sendo influenciada pelas características intrínsecas do material além de fatores externos como temperatura e umidade relativa do ambiente ao qual a embalagem é exposta (PELLISSARI, 2009).

A transferência de água nos materiais ocorre por meio de difusão molecular, quando há ausência de poros ou rachaduras. Neste processo, a água é adsorvida na matriz polimérica, em uma primeira etapa, sendo posteriormente difundida pelo polímero através do gradiente de concentração e depois desorvida e evaporada na outra face do material (SARANTÓPOULOS *et al.*, 2002).

Dentre os fatores que exercem maior influência na permeabilidade ao vapor de água dos filmes, o teor de plastificante e de amido ou ainda a presença de outras substâncias hidrofílicas são os mais importantes, conforme também

avaliado por outros autores (MÜLLER *et al.*, 2008; ALVES *et al.*, 2007; MALI *et al.*, 2005; CUQ *et al.*, 1997b).

A aplicação dos filmes em embalagens é relativamente dependente da permeabilidade ao vapor de água, não sendo esta propriedade limitante para o desenvolvimento dos filmes biodegradáveis. Dessa forma, um material muito permeável pode ser aplicado na embalagem de vegetais e frutas frescas, assim como um filme pouco permeável pode ser indicado para a embalagem de produtos desidratados (ARVANITOYANNIS, 1998; YAMASHITA *et al.*, 2005).

### 3.10.3 Propriedades Mecânicas

Propriedades mecânicas de filmes biodegradáveis são características importantes para sua utilização como embalagem, devido o manuseio a que estão sujeito os produtos durante sua distribuição e comercialização (SARANTÓPOULOS *et al.*, 2002). Assim, estas propriedades dos materiais poliméricos são de grande importância e interesse científico e tecnológico, onde valores de resistência à tração, módulo de elasticidade, alongação podem servir como base de comparação do desempenho mecânico dos diferentes polímeros, assim como para a avaliação dos efeitos decorrentes da modificação polímero-base (reforços, aditivos, plastificantes) (CANTO, 2004). Dentre as propriedades mecânicas, a resistência à tração, a alongação e o módulo de Young (módulo elástico) são as mais estudadas (Mali *et al.*, 2010).

A resistência à tração é a máxima tensão sob tração sustentada pelo corpo de prova durante o ensaio, sendo normalmente expressa em MPa. (CANTO, 2004). O módulo de Young ou módulo elástico é uma propriedade fundamental do material e representa sua rigidez. Assim, a inclusão de plastificantes resulta em redução do módulo de Young dos filmes, isto é, os torna mais flexíveis (PELISSARI *et al.*, 2009; MALI *et al.*, 2005).

A alongação na ruptura expressa a capacidade de estiramento dos filmes. É dada pelo incremento do comprimento produzido pelo corpo de prova

relativo ao comprimento original, sendo normalmente expresso em porcentagem (SARANTÓPOULOS *et al.*, 2002; CANTO, 2004).

A adição de outras substâncias aos filmes, como os plastificantes, por exemplo, tem marcada influência nas propriedades mecânicas, uma vez que estes diminuem a interação entre as cadeias, aumentando sua mobilidade e resultando em materiais mais flexíveis (GALDEANO, 2007). A inclusão de compatibilizantes que, por outro lado, atuam na realização de ligações cruzadas entre as moléculas do polímero resultam em filmes com uma estrutura reforçada por meio da realização destas ligações covalentes em adição às ligações intermoleculares já existentes, o que causa alterações significativas nas propriedades mecânicas do material. (SHI *et al.*, 2008; RAQUÉZ *et al.*, 2008b).

#### 3.10.4 Análise Térmica

A miscibilidade ou a extensão da segregação de fases em blendas podem ser avaliadas pela técnica de análise dinâmico-mecânica (DMA). Uma blenda parcialmente miscível apresenta duas ou mais transições vítreas, correspondentes às diferentes fases, deslocadas em relação à  $T_g$  dos componentes puros. Neste caso, cada fase é constituída de uma mistura miscível contendo diferentes composições. Por outro lado, blendas totalmente imiscíveis apresentam transições vítreas características dos componentes puros (CASSU; FELISBERTI, 2005).

A análise dinâmico-mecânica tem como um dos principais objetivos relacionar as propriedades macroscópicas, como as propriedades mecânicas, às relaxações moleculares associadas a mudanças conformacionais e consiste, de uma forma geral, em se aplicar uma tensão ou deformação mecânica oscilatória, normalmente senoidal, de baixa amplitude, a um material e medindo-se a deformação sofrida por este ou a tensão resultante, respectivamente, sob variação da frequência ou da temperatura (CASSU; FELISBERTI, 2005).

Quando um material viscoelástico é submetido a uma deformação, a resposta será a tensão, que também variará, porém defasada da deformação, com certo ângulo  $\delta$ . Assim, a tensão pode ser resolvida em duas componentes: a

componente em fase com a deformação, que representa a energia mecânica que o material é capaz de armazenar, sendo expressas pelo módulo de armazenamento ( $G'$ ) e a componente defasada  $90^\circ$  com a deformação e está relacionada com a energia mecânica dissipada, expressa pelo módulo de perda ( $G''$ ) (MENDIETA-TABOADA *et al.*, 2008; HATAKEYAMA; QUINN, 1999).

Pela razão entre os valores do módulo de perda e de armazenamento, uma outra propriedade, o fator de perda ou  $\tan \delta$ , pode ser calculado. Este expressa a capacidade de um material em converter energia mecânica em calor, sendo muito útil na caracterização de sistemas poliméricos (MENDIETA-TABOADA *et al.*, 2008). O pico de  $\tan \delta$  reflete bem o rompimento da ordem molecular no interior dos grânulos e o movimento das moléculas de amido durante a gelatinização e fusão do material. Como resultado, pode ser utilizado para descrever o comportamento do amido durante o cisalhamento e aquecimento (XIE *et al.*, 2008).

A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) é o parâmetro mais importante na determinação das propriedades mecânicas de materiais amorfos e semi-cristalinos e no controle da recristalização destes. A  $T_g$  é a temperatura na qual se inicia o movimento de segmentos da cadeia polimérica que caracterizam a passagem do estado vítreo para o estado de “borracha”, mais elástico. É uma transição de segunda ordem termodinâmica, sendo a relaxação que ocorre nesta etapa chamada de relaxação primária ( $\alpha$ -relaxação) e associada aos movimentos moleculares à longa distância. A técnica de DMA é especialmente útil na detecção desta transição, caracterizada pela queda abrupta do módulo de armazenamento e pelos máximos no módulo de perda e fator de perda ( $\tan \delta$ ) (CASSU; FELISBERTI, 2005; MACHADO, 2004; MALI *et al.*, 2006).

A situação de máxima dissipação de energia mecânica, que está associada à mudança do estado vítreo para o elástico, corresponde ao pico da curva módulo de perda *versus* temperatura. Como a  $\tan \delta$  é uma razão entre os módulos de perda e armazenamento, esta também atingirá seu pico em valores próximos aos do módulo de perda, mas em temperaturas mais elevadas. Vários autores consideram esta temperatura como a temperatura de transição vítrea para materiais poliméricos (MENDIETA-TABOADA *et al.*, 2008).

### 3.10.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Quase todos os compostos que possuem ligações covalentes, sejam orgânicos ou inorgânicos, absorvem frequências de radiação eletromagnética na região do infravermelho que, em termos de números de onda se estendem de aproximadamente 4000 à 650  $\text{cm}^{-1}$ . As moléculas absorvem frequências semelhantes à sua frequência natural de vibração, assim, cada ligação absorve uma frequência diferente quando presente em moléculas diferentes, não havendo duas moléculas com exatamente o mesmo espectro de absorção de infravermelho (PAVIA *et al.*, 2001).

A espectroscopia na região do infravermelho (IV) é uma técnica de inestimável importância, constituindo hoje um dos principais recursos para a identificação e elucidação estrutural de substâncias orgânicas, bem como no controle e acompanhamento de reações (LOPES; FASCIO, 2004).

Os espectrômetros de infravermelho operam com um *design* óptico que produz um espectro de infravermelho plotado como intensidade *versus* tempo. Entretanto, uma operação matemática chamada Transformada de Fourier pode ser aplicada quando há o interesse em um espectro plotado como intensidade *versus* frequência, sendo esse instrumento conhecido como Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). A vantagem da utilização do FTIR é que um espectro com melhor sinal-ruído pode ser plotado e de forma mais rápida (PAVIA *et al.*, 2001).

Outra possibilidade que permite a realização de espectros em substâncias sólidas exigindo mínima preparação das amostras é a utilização de um módulo de atenuação da reflectância total (ATR). Nesse caso, a amostra é prensada contra a superfície de um cristal de elevada densidade, sendo o espectro plotado a partir da atenuação dos comprimentos de onda do infravermelho incididos sobre a amostra.

### 3.10.6 Isotermas de Sorção

A interação da água com os hidrocolóides deve ser considerada com o objetivo de explicar as modificações nas propriedades físicas induzidas pela presença da umidade sorvida. A adsorção de água pelos materiais envolve a interação destas moléculas com sítios hidrofílicos específicos, que incluem resíduos hidroxílicos e carboxílicos, quando em baixas umidades relativas. Em umidades relativas elevadas, a adsorção multimolecular é acompanhada pelo inchamento e alterações conformacionais na estrutura macromolecular (CUQ *et al.*, 1997b; BERTUZZI *et al.*, 2003). A relação entre a umidade relativa de equilíbrio e o conteúdo de água dos filmes pode ser visualizada através das isotermas de sorção de água, as quais são de grande importância no estudo das propriedades de barreira necessárias para a embalagem do material (FENNEMA, 2003).

Diversos modelos descritos na literatura podem ser utilizados para descrever as isotermas de sorção de umidade, entre eles os mais utilizados são o modelo de BET (modelo cinético baseado em uma monocamada) e o modelo de GAB (modelo cinético baseado em multicamadas e filmes condensados) (MALI *et al.*, 2005).

O modelo de GAB tem sido bastante utilizado para os gêneros alimentícios e filmes biodegradáveis, pois pode ser aplicado em intervalos de  $0,05 \leq a_w \leq 0,8-0,9$ , praticamente abrange quase que completamente a área de interesse para o estudo da sorção de água da maioria dos compostos (TIMMERMANN, 2003). Este modelo além de fornecer o valor da monocamada, fornece informações adicionais relativas ao calor de sorção da monocamada e multicamada, através de três parâmetros:  $C$ ,  $k$  e  $m_0$ , onde  $C$  está representando o calor total de sorção da monocamada,  $k$  está relacionada ao calor de sorção da multicamada e  $m_0$  representa o valor da monocamada, sendo este último importante por sua relação com a interação das moléculas de água com sítios polares específicos (GENNADIOS, 2002).

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAL

O amido de mandioca nativo utilizado foi fornecido pela Indemil (Cambará-PR).

O poliéster biodegradável empregado foi o poli (butileno adipato co-tereftalato) (PBAT), de nome comercial Ecoflex<sup>®</sup>, produzido pela Basf (Alemanha).

Os compatibilizantes ácido cítrico e anidrido maleico, assim como o glicerol foram fornecidos pela Synth (São Paulo-SP).

### 4.2 MÉTODOS

#### 4.2.1 Produção dos Filmes

Os filmes foram produzidos por extrusão, utilizando-se extrusora mono-rosca (marca BGM modelo EL-25) (composta por uma rosca com diâmetro (D) = 25 mm, comprimento de 28D); acionamento por motor de 10 CV com inversor de frequência; quatro zonas de aquecimento para a produção de *pellets* e cinco para a de filmes. Sistema com ar interno para a formação do balão e anel de ar externo para resfriamento, a fim de produzir filmes com diâmetro de 150 a 300 mm, duas bobinas de acionamento pneumático; controladores e indicadores de temperatura digital microprocessados; controle proporcional integral derivativo (PID) das zonas de aquecimento e refrigeração da torre de resfriamento; bobinador automático e granulador com regulador de velocidade.

O processo utilizado para a produção das blendas foi realizado em duas etapas: primeiro com a pelletização de todos os componentes da fórmula simultaneamente, de acordo com o planejamento teste descrito na Tabela 1. Neste,

a incorporação dos compatibilizantes foi realizada diretamente no amido, sendo esta mistura então adicionada à fase constituída de PBAT e glicerol, e por fim todos os componentes homogeneizados manualmente.

Nesta fase, todas as formulações propostas foram processadas para a formação de *pellets*, utilizando-se quatro zonas de aquecimento e uma matriz com seis orifícios de 2 mm de diâmetro. O perfil de temperatura empregado foi 100/120/120/120°C, com velocidade do parafuso de 40 rpm.

Em seguida, os *pellets* foram utilizados para a produção de filmes pelo processo de extrusão sopra, empregando-se cinco zonas de aquecimento e uma matriz circular de 50 mm de diâmetro com fluxo interno de ar para a formação dos filmes. O perfil de temperatura empregado foi 100/120/120/130/130 °C, mantendo-se a mesma velocidade do parafuso.

**Tabela 1** – Concentrações do Plastificante e Compatibilizantes utilizadas – Pré-Teste.

Formulação	Glicerol (%) <sup>a</sup>	Ácido Cítrico (%) <sup>a</sup>	Anidrido Maleico (%) <sup>a</sup>
F <sub>1</sub>	10,0	0,0	0,0
F <sub>2</sub>	8,0	2,0	0,0
F <sub>3</sub>	8,0	0,0	2,0
F <sub>4</sub>	9,0	0,0	1,0
F <sub>5</sub>	8,0	1,0	1,0

<sup>a</sup> Em relação à massa total da mistura

Estes componentes (plastificante + compatibilizantes) corresponderam a 10% (m/m) da mistura total, sendo o restante constituído por amido e PBAT, na proporção de 55:45 % (m/m), respectivamente.

O esperado para este processo é a esterificação (enxerto) do anidrido maleico e/ou do ácido cítrico nas cadeias de amido e a posterior interesterificação com as moléculas de poliéster, assim como a plastificação promovida pelo glicerol.

Após a análise dos filmes obtidos com as formulações desenvolvidas no pré-teste, verificou-se a necessidade de ajustes nas concentrações dos compatibilizantes utilizados e no processo de mistura, visando à produção de filmes com melhores propriedades mecânicas, maior homogeneidade e fragilidade

reduzida. Assim, um planejamento de misturas foi proposto, conforme descrito a seguir, onde o perfil de temperatura e as velocidades de rotação foram mantidos, mas a incorporação dos compatibilizantes foi realizada por meio da dispersão destes em glicerol, com auxílio de um misturador (*mixer*) e posteriormente misturados ao PBAT, com a adição do amido como etapa final, sendo então todos os componentes homogeneizados manualmente e empregados para a produção de *pellets*, seguindo o mesmo procedimento e parâmetros utilizados para a produção dos filmes no pré-teste.

#### 4.2.2 Planejamento Experimental

Na segunda fase da realização dos experimentos utilizou-se um planejamento de misturas *simplex-lattice*, contendo um ponto central correspondente ao ensaio 7 ( $A_7$ ), sendo realizadas duas repetições neste ponto. Os valores experimentais utilizados estão listados na Tabela 2, em termos de componentes reais e pseudocomponentes. O emprego de pseudocomponentes permitiu o ajuste do planejamento de modo que as medidas experimentais possam ser realizadas, reduzindo-se a escala original, mas mantendo a correta distribuição dos experimentos (BARROS NETO *et al.*, 2001; CORNELL, 1990).

**Tabela 2** – Concentrações de Plastificante e Compatibilizantes utilizadas - Planejamento de Misturas.

Ensaio	Pseudocomponentes			Componentes (%)		
	$X_1$	$X_2$	$X_3$	GLI <sup>a</sup>	AC <sup>a</sup>	AM <sup>a</sup>
<b>A<sub>1</sub></b>	1,00	0,00	0,00	10,0	0,00	0,00
<b>A<sub>2</sub></b>	0,00	1,00	0,00	8,5	1,50	0,00
<b>A<sub>3</sub></b>	0,00	0,00	1,00	8,5	0,00	1,50
<b>A<sub>4</sub></b>	0,50	0,50	0,00	9,25	0,75	0,00
<b>A<sub>5</sub></b>	0,50	0,00	0,50	9,25	0,00	0,75
<b>A<sub>6</sub></b>	0,00	0,50	0,50	8,50	0,75	0,75
<b>A<sub>7.1</sub></b>	0,33	0,33	0,33	9,00	0,50	0,50
<b>A<sub>7.2</sub></b>	0,33	0,33	0,33	9,00	0,50	0,50

<sup>a</sup> Em relação à massa total da mistura

GLI ( $X_1$ ) – Glicerol; AC ( $X_2$ ) – Ácido Cítrico e AM ( $X_3$ ) – Anidrido Maleico.

No planejamento em questão, é necessária a presença do glicerol em limite inferior não nulo para todas as formulações, uma vez que este componente precisa estar presente para que ocorra a formação dos filmes. Assim, foram estabelecidos níveis mínimos de 8,5 % (m/m) de glicerol e máximos de 1,5 % (m/m) tanto para o ácido cítrico, quanto para o anidrido maleico, em relação à massa total da mistura. A concentração total de compatibilizantes + glicerol permaneceu fixada em 10% (m/m), assim como também foi mantida a proporção amido/PBAT utilizada nas formulações teste.

#### 4.2.3 Caracterização dos Filmes

##### 4.2.3.1 Espessura dos filmes

A determinação da espessura dos filmes foi realizada utilizando-se micrômetro manual com resolução 0,001 mm (Mitutoyo – São Paulo). O resultado final foi fixado como sendo a média aritmética de dez medidas aleatórias sobre a área total do filme.

##### 4.2.3.2 Densidade dos filmes

Três amostras de cada filme, com dimensões de 20 mm x 20 mm, foram cortadas e condicionadas por vinte dias em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro ( $\text{CaCl}_2$ ) para serem desidratadas. Posteriormente, as amostras foram pesadas e, em seguida, sua massa e área foram determinadas. Os resultados obtidos foram utilizados para o cálculo da densidade (gramatura) dos filmes, sendo expressos em  $\text{g/cm}^3$ .

#### 4.2.3.3 Microestrutura dos filmes

A microestrutura dos filmes foi analisada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando-se um microscópio eletrônico FEI Quanta 200. Como preparação das análises, as amostras foram imersas em nitrogênio líquido, sendo posteriormente fraturadas com auxílio de pinças e submetidas à secagem em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro ( $\text{CaCl}_2$ ) por três dias. As amostras secas foram então revestidas com ouro utilizando-se um Sputter Coater BAL-TEC SCD 050, sendo posteriormente analisadas.

#### 4.2.3.4 Opacidade aparente

A opacidade aparente foi determinada com auxílio de um colorímetro de marca BYK Gardner empregando-se iluminante  $D_{65}$  (luz do dia) e ângulo visual de  $10^\circ$ . A metodologia foi baseada na descrita por Sobral (2001) na qual o cálculo da opacidade ( $Y$ ) foi realizado em relação à opacidade da amostra sobre um padrão branco ( $Y_b$ ) e um preto ( $Y_p$ ), conforme a Equação 1.

$$Y = (Y_p / Y_b) \times 100 \quad (1)$$

Onde  $Y$  é a opacidade aparente,  $Y_p$  é a opacidade da amostra medida sobre um padrão preto e  $Y_b$  é a opacidade da amostra medida sobre um padrão branco.

Como a espessura influencia significativamente a opacidade das amostras, o resultado foi dividido pela espessura e expresso utilizando-se uma escala arbitrária ( $0 - 1 \text{ \%} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ ). As amostras foram analisadas em triplicata.

#### 4.2.3.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

No preparo das amostras, estas foram secas em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro ( $\text{CaCl}_2$ ) por 15 dias antes da realização das análises. Os espectros de FTIR foram obtidos com auxílio de espectrofotômetro FTIR Bomem FT-100 provido de um módulo para leitura de Refletância Total Atenuada Universal (UATR) Pike Miracle HATR com base de cristal diamante/ZnSe com tripla reflexão. As análises foram realizadas na região do infravermelho médio com Transformada de Fourier, abrangendo número de onda de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução espectro de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Foram realizadas dezesseis varreduras em cada amostra.

#### 4.2.3.6 Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

A permeabilidade ao vapor de água foi determinada pelo método gravimétrico de acordo com a American Society for Testing and Material (ASTM E-96-95 (1996)). O filme previamente condicionado em umidade relativa (UR) de 53%, durante o período de uma semana, foi posicionado na abertura circular de 60 mm de diâmetro da célula de permeação e selado, utilizando-se graxa de silicone para garantir que a migração de umidade ocorrerá exclusivamente através do filme. O interior da célula foi previamente preenchido utilizando-se cloreto de cálcio anidro (UR aproximadamente zero) e o sistema foi introduzido em dessecador contendo solução saturada de NaCl, que corresponde a uma UR de 75%, ou seja, maior que a do interior da cápsula (gradiente 0 - 75). Isso vai criar um gradiente de umidade relativa, forçando a passagem de vapor de água para o interior da cápsula. Em uma segunda etapa, foram realizados ensaios utilizando-se cloreto de magnésio ( $\text{MgCl}_2$  - 32,8% de UR) no interior das cápsulas, criando-se dessa forma um gradiente 33 - 75% de umidade relativa. Esse ajuste foi necessário pois algumas formulações estavam muito frágeis e não resistiram às condições aplicadas anteriormente.

Sucessivas pesagens foram realizadas, a cada hora, por um intervalo de tempo de 12 horas e após 24 horas, com a finalidade de registrar o ganho de massa sofrido pela amostra. O ganho de massa ( $m$ ) foi plotado em função do tempo ( $t$ ) sendo determinado o coeficiente angular através da equação de reta obtida por regressão linear e a taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA) calculada através da Equação 2:

$$TPVA = m/t \times 1/A \quad (2)$$

Onde  $A$  é a área de permeação do corpo de prova ( $m^2$ ).

Quando se utilizou o gradiente 33 – 75% de UR, foram realizadas pesagens sucessivas a cada três horas, por 12 horas, e então a cada 12 horas até o equilíbrio, sendo o cálculo realizado da mesma forma descrita anteriormente. Para cada formulação desenvolvida, o ensaio foi realizado em duplicata a uma temperatura de  $23 \pm 2^\circ\text{C}$ . A permeabilidade ao vapor d'água foi calculada através da Equação 3:

$$PVA = (TPVA \times e) / p_s \times (UR_1 - UR_2) \quad (3)$$

Onde  $e$  é a espessura média do corpo de prova ( $m$ ),  $p_s$  pressão de saturação de vapor à temperatura do ensaio (Pa),  $UR_1$  é a umidade relativa no interior do dessecador e  $UR_2$  é a umidade relativa no interior da cápsula.

#### 4.2.3.7 Isotermas de sorção

As isotermas de sorção foram determinadas utilizando-se meios com umidades relativas na faixa de 11 a 90%, obtidas através de soluções saturadas dos seguintes sais: cloreto de lítio (LiCl - 11,3% de UR); cloreto de magnésio ( $\text{MgCl}_2$  - 32,8% de UR); nitrato de magnésio ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  - 52,9% de UR); cloreto de sódio (NaCl - 75,3% de UR) e cloreto de bário ( $\text{BaCl}_2$  - 90,2% de UR). As amostras previamente cortadas, de forma aleatória em pequenos pedaços, foram

condicionadas por vinte dias em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro (UR aproximadamente zero). Em seguida, foram pesadas (0,5 g. aproximadamente) em pesa-filtros previamente tarados, condicionadas a  $23\pm 2^\circ\text{C}$  em dessecadores contendo as soluções salinas citadas, sendo pesadas em intervalos de duas horas até a décima segunda hora e, a partir de então, a cada 24 horas até atingirem o equilíbrio a dada umidade relativa. O conteúdo de umidade da amostra no equilíbrio foi calculado através do aumento da massa da amostra seca após equilíbrio a dada umidade relativa e foi expresso em g de água/ g de massa seca.

O ensaio foi realizado em triplicata para cada formulação e as isotermas foram obtidas pela plotagem da umidade atingida pelas amostras no equilíbrio versus a umidade relativa. Para a modelagem dos dados utilizou-se o modelo de GAB, conforme Equação 4:

$$x_w = \frac{C \cdot K \cdot m_0 \cdot a_w}{[(1 - K \cdot a_w) \times (1 - K \cdot a_w + C \cdot K \cdot a_w)]} \quad (4)$$

Onde  $x_w$  é o conteúdo de umidade no equilíbrio,  $a_w$ , atividade de água;  $m_0$ , o teor de água na monocamada,  $C$ , e  $k$  constantes.

#### 4.2.3.8 Testes de tração

Foram realizados de acordo com o método da American Society for Testing and Material (ASTM D-882-91, 1996), com auxílio de um texturômetro marca Stable Micro Systems modelo TA TX2plus. As amostras previamente cortadas com 50 mm x 20 mm foram condicionadas em UR 53% pelo período de 48 horas antes de serem analisadas. Foram utilizadas 10 amostras para cada formulação, sendo 5 cortadas no sentido longitudinal dos filmes e 5 cortadas no sentido transversal. Durante a análise, as amostras foram ajustadas às garras pneumáticas do equipamento sendo a distância estabelecida entre as garras de 30 mm e velocidade de tração de 0,8 mm/s. As seguintes propriedades de tração foram determinadas:

tensão máxima na ruptura (MPa), alongamento na ruptura (%) e módulo de Young (MPa).

#### 4.2.3.9 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

As propriedades térmicas dos filmes foram avaliadas por meio do ensaio de análise dinâmico-mecânica, utilizando-se um equipamento Dynamical Mechanical Analyser (DMA TA model Q800). As amostras previamente condicionadas em dessecador com UR de 53%, por uma semana, foram analisadas em temperaturas variando de - 90 °C a 100°C, com taxa de aquecimento de 3 °C/min e frequência fixa de 1 Hz. O módulo de armazenamento (MPa), módulo de perda (MPa) e fator de perda ( $\tan \delta$ ) foram determinados.

#### 4.2.3.10 Análise Estatística

Os dados foram analisados com auxílio do software STATISTICA 7.0 (Statsoft, Oklahoma), utilizando-se a análise de variância (ANOVA) e Teste de Tukey ao nível de 5% de significância para as amostras teste e modelagem dos dados e análise de superfície de contorno para o planejamento de misturas (BARROS NETO et al., 2001).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 INCORPORAÇÃO DOS COMPATIBILIZANTES AOS FILMES – PRÉ-TESTE

#### 5.1.1 Avaliação Subjetiva

As amostras foram avaliadas manualmente quanto a sua homogeneidade e fragilidade (propensão ao rasgamento), sendo os resultados expressos na Tabela 3.

**Tabela 3** – Avaliação subjetiva dos filmes obtidos com as diferentes formulações teste.

Formulações	Homogeneidade	Fragilidade
F <sub>1</sub> - GLI (10,0%)	***	*
F <sub>2</sub> - GLI (8,0%) + AC (2,0%)	***	*
F <sub>3</sub> - GLI (8,0%) + AM (2,0%)	*	***
F <sub>4</sub> - GLI (9,0%) + AM (1,0%)	**	**
F <sub>5</sub> - GLI (8,0%) + AM (1,0%) + AC (1,0%)	**	**

\* Baixa; \*\* Média; \*\*\* Alta.

GLI – Glicerol; AC – Ácido Cítrico e AM – Anidrido Maleico.

A presença de anidrido maleico nas formulações F<sub>3</sub>, F<sub>4</sub> e F<sub>5</sub> comprometeu a homogeneidade e resultou em filmes mais frágeis, isto é, mais quebradiços. A falta de homogeneização destas misturas pode estar relacionada à formação de blendas com morfologia e propriedades mecânicas deficientes, onde foram formados pontos de baixa adesividade entre os componentes, fato este evidenciado pelos outros resultados apresentados nesta dissertação e também observado por Raquéz *et al.* (2008a) quando buscou-se o enxerto do anidrido maleico nas cadeias de amido, utilizando-se de uma única etapa de extrusão.

O ácido cítrico favoreceu a formação de filmes menos frágeis e mais homogêneos (F<sub>2</sub>), o que provavelmente se deve à sua capacidade de promover a realização de ligações cruzadas, de forma mais eficiente que o anidrido maleico, as quais são úteis para melhorar a compatibilidade entre amido e poliéster. Além disso, conforme verificado por SHI *et al.* (2007), o ácido cítrico residual pode atuar como plastificante, tornando a matriz do filme menos densa, e quando esta é submetida a uma tensão, o movimento das cadeias é facilitado, melhorando a flexibilidade e extensibilidade dos filmes e resultando em filmes menos frágeis. A formulação contendo a mistura de ácido cítrico e anidrido maleico (F<sub>5</sub>) estava mais homogênea que aquela contendo somente o anidrido maleico, o que mostra que a adição de ácido cítrico foi positiva.

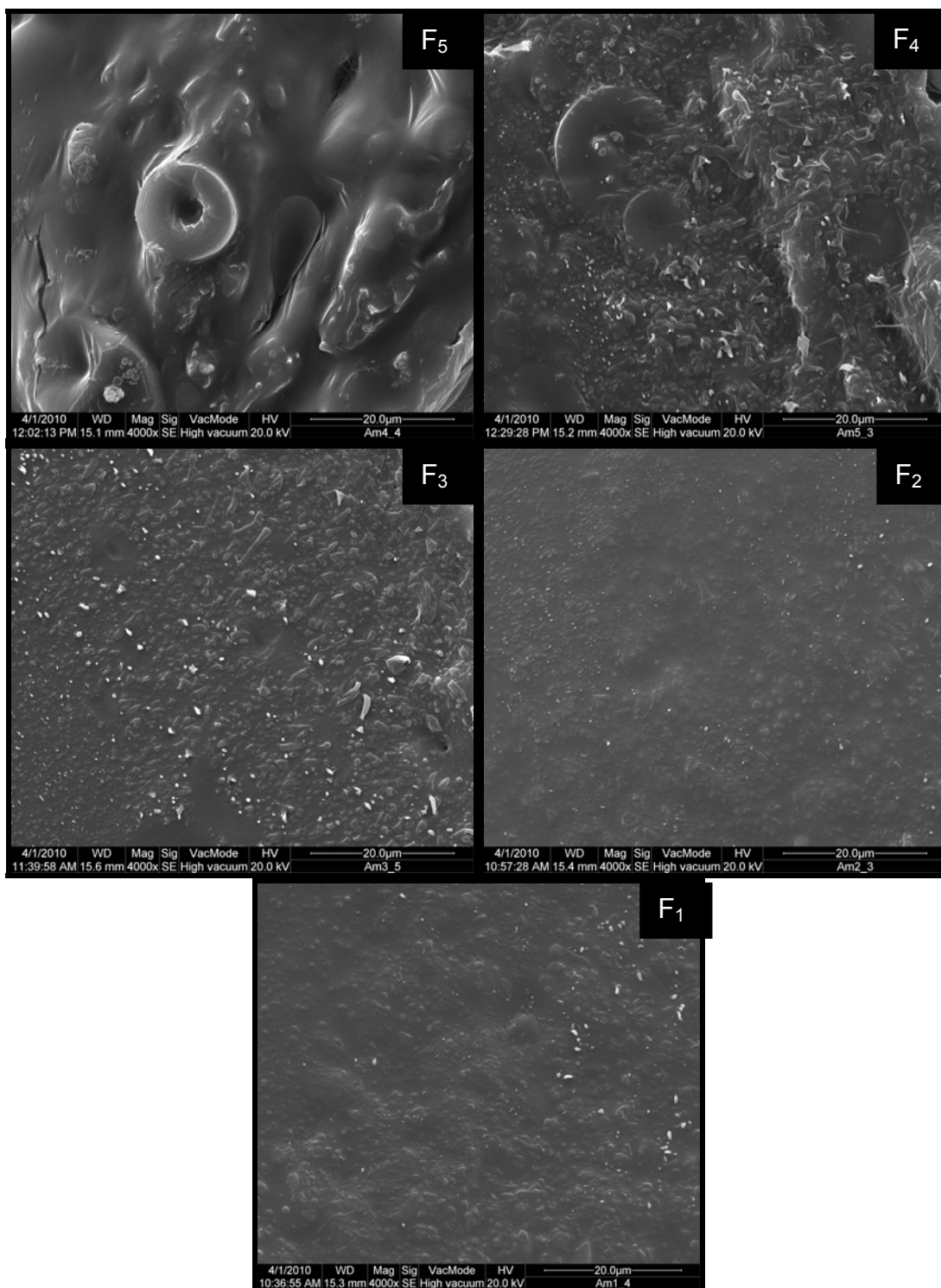
#### 5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das blendas é uma característica de grande importância, principalmente quando o objetivo é compreender suas propriedades físico-químicas, especialmente suas propriedades mecânicas (NING *et al.*, 2010).

Imagens das amostras obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) são mostradas na Figura 13. Uma estrutura compacta e uniforme foi observada nas formulações contendo somente glicerol (Figura 13 F<sub>1</sub>) e glicerol + ácido cítrico (Figura 13 F<sub>2</sub>). A adição de ácido cítrico levou à formação de blendas mais homogêneas, em concordância com o observado na análise subjetiva, onde não se verifica uma tendência à separação entre as fases. Resultados semelhantes foram observados por Ning *et al.* (2007) utilizando ácido cítrico (3% m/m) em blendas de amido termoplástico (TPS) e polietileno de baixa densidade (LDPE).

Com a adição do anidrido maleico, a matriz polimérica mostrou-se menos homogênea, com uma superfície mais rugosa (Figuras 13 F<sub>3</sub> e F<sub>4</sub>), o que é um indicativo de deficiência na compatibilidade entre as fases. Isso mostra que o ácido cítrico atuou de forma mais eficiente que o anidrido maleico na compatibilização das blendas, melhorando a dispersão entre as duas fases e também, provavelmente, atuando como plastificante. Essa diferença pode ser

explicada devido à falta de homogeneidade nas misturas contendo anidrido, conforme já explicado, o que poderia ser superado realizando-se adequações nas condições de processo e/ou na formulação desenvolvida.



**Figura 13** – Imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas para a superfície de fratura das amostras F<sub>5</sub> (GLI (8,0%) + AM (1,0%) + AC (1,0%)); F<sub>4</sub> (GLI (9,0%) + AM (1,0%)); F<sub>3</sub> (GLI (8,0%) + AM (2,0%)); F<sub>2</sub> (GLI (8,0%) + AC (2,0%)) e F<sub>1</sub> (GLI (10,0%)). (Ampliação 4000x).

A mistura de ácido cítrico e anidrido maleico (Figura 13 F<sub>5</sub>) originou uma matriz contendo estruturas semelhantes a anéis. Estas estruturas são características da formação de citrato de amido, via reação de esterificação que ocorre no interior dos grânulos de amido com conseqüente intumescimento destes. Os grânulos sofrem colapso após o resfriamento e originam estruturas idênticas às observadas nos filmes (semelhantes a “Donuts”) conforme relatado por Xie *et al.* (2006).

A ocorrência deste tipo de reação não é desejável, porque reforça a estrutura granular, dificultando a interação amido/PBAT. Por outro lado, a preservação da estrutura granular é também dependente das condições operacionais (temperatura de extrusão e velocidade do parafuso, principalmente) e estas sempre podem ser ajustadas de modo a se conseguir a desestruturação do grânulo. Quando a concentração do ácido cítrico é maior, como no caso da F<sub>2</sub>, a hidrólise ácida pode ser responsável pela desestruturação e dissolução do grânulo.

### 5.1.3 Opacidade Aparente

A transparência geralmente é de grande importância quando o filme é destinado à utilização como embalagem ou revestimento de alimentos. No caso de filmes de amido produzidos por extrusão-sopro, o estiramento biaxial a que o material fundido é submetido, após a saída da matriz, provoca a formação de zonas cristalinas que reduzem a transparência (MANRICH, 2005). A opacidade dos filmes também é influenciada pela espessura, conforme anteriormente avaliado por Mali *et al.* (2004) e assim, os valores de opacidade aparente foram calculados em função da espessura.

Na Tabela 4, uma transparência maior (menor opacidade) nas blendas contendo anidrido maleico como compatibilizante foi observada, sendo os menores valores observados quando se utilizou maior concentração deste componente (0,248%. $\mu\text{m}^{-1}$  para F<sub>3</sub>). Entretanto, estas formulações apresentaram zonas mais opacas em algumas porções do filme, refletindo a fusão incompleta do material e alguma cristalinidade residual devido, em parte, à deficiente

homogeneização e insuficiente força de cisalhamento aplicada. Estes efeitos também foram observados na produção de amido termoplástico e de filmes produzidos por extrusão-sopro empregando amido de batata com elevado teor de amilose (THUNWALL *et al*, 2008; THUNWALL *et al*, 2006)

**Tabela 4** – Influência do AC e AM na opacidade aparente das blendas amido/PBAT.

Formulações	Opacidade Aparente Média (%.µm <sup>-1</sup> )
F <sub>3</sub> - (GLI (8,0%) + AM (2,0%))	0,248 ± 0,005 <sup>a</sup>
F <sub>5</sub> - (GLI (8,0%) + AM (1,0%) + AC (1,0%))	0,326 ± 0,003 <sup>b</sup>
F <sub>4</sub> - (GLI (9,0%) + AM (1,0%))	0,368 ± 0,005 <sup>c</sup>
F <sub>1</sub> - (GLI (10,0%))	0,448 ± 0,004 <sup>d</sup>
F <sub>2</sub> - (GLI (8,0%) + AC (2,0%))	0,581 ± 0,003 <sup>e</sup>

As médias acompanhadas pela mesma letra não apresentam diferença significativa (Teste de Tukey;  $p > 0,05$ ).

Os resultados estão expressos em escala arbitrária (0 – 1 %.µm<sup>-1</sup>).

GLI – Glicerol; AC – Ácido Cítrico e AM – Anidrido Maleico.

A blenda contendo 2% de ácido cítrico (F<sub>2</sub>) mostrou-se a mais opaca (0,581%.µm<sup>-1</sup>), o que demonstra a eficiente compatibilização do amido e PBAT, através da introdução de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, formando uma estrutura mais compacta, que dificulta a passagem da luz e conseqüentemente obtendo-se filmes mais opacos.

#### 5.1.4 Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA)

Quando a produção de filmes biodegradáveis é realizada com o objetivo de sua aplicação em substituição às embalagens plásticas sintéticas não biodegradáveis, a obtenção de um material capaz de proteger o alimento, evitando ou reduzindo a transferência de umidade e capaz de atuar como barreira de proteção, impedindo o contato com o ambiente externo, torna-se imprescindível (GONTARD *et al.*, 1992).

A Tabela 5 mostra os resultados de PVA observados. As formulações F<sub>3</sub> (contendo 2% AM) e F<sub>4</sub> (contendo 1% AM) não puderam ser avaliadas, pois eram muito frágeis e não resistiram às condições do teste. Os valores de PVA encontrados para as blendas amido/PBAT variaram de 3,1 a 6,3.10<sup>-11</sup> g/s.m.Pa, sendo superiores aos observados para os polímeros sintéticos como o polietileno de baixa densidade (LDPE) 0,1.10<sup>-13</sup> g/s.m.Pa. (ARVANITTOYANNIS *et al.*, 1998).

Foram encontrados por Pelissari *et al.* (2009) valores de PVA na ordem de 1,0.10<sup>-10</sup> g/s.m.Pa em filmes biodegradáveis amido-quitosana. Alves *et al.* (2007) obtiveram resultados de 2,4 à 4,9.10<sup>-9</sup> g/s.m.Pa em filmes a base de amido de mandioca plastificados com glicerol. Os valores de PVA apresentados neste trabalho foram inferiores a estes, devido à presença do poliéster (PBAT) que conferiu características hidrofóbicas aos filmes, dificultando a passagem de vapor de água através da matriz polimérica.

**Tabela 5** – Permeabilidade ao vapor de água em blendas amido/PBAT com e sem compatibilizantes.

Formulações	PVA Média x 10 <sup>-11</sup> (g/s.m.Pa)
F <sub>5</sub> - (GLI (8,0%) + AM (1,0%) + AC (1,0%))	3,111 ± 0,182 <sup>a</sup>
F <sub>2</sub> - (GLI (8,0%) + AC (2,0%))	4,145 ± 0,618 <sup>a</sup>
F <sub>1</sub> - (GLI (10,0%))	6,303 ± 0,525 <sup>b</sup>
F <sub>3</sub> - (GLI (8,0%) + AM (2,0%))	n.d.
F <sub>4</sub> - (GLI (9,0%) + AM (1,0%))	n.d.

As médias acompanhadas pela mesma letra não apresentam diferença significativa (Teste de Tukey; p > 0,05).

n.d.=não determinado

GLI – Glicerol; AC – Ácido Cítrico e AM – Anidrido Maleico.

Galdeano *et al.* (2009b), utilizando amido de aveia na produção de filmes biodegradáveis aplicando diferentes plastificantes, obteve resultados entre 2,3 e 10,0.10<sup>-12</sup> g/s.m.Pa para PVA, sendo essa redução atribuída ao maior teor de lipídeos presente no amido de aveia tornando os filmes mais hidrofóbicos, e assim, dificultam a difusão de água pela matriz polimérica, resultando em menores valores de permeabilidade ao vapor de água. O efeito do aumento do caráter hidrofóbico dos

filmes é similar ao encontrado para os filmes produzidos utilizando-se amido de mandioca e PBAT

A formulação contendo apenas glicerol apresentou os valores mais elevados para PVA. O glicerol atua como plastificante, tornando a matriz menos densa e favorecendo a adsorção e dessorção de água, além de possuir elevado caráter hidrofílico, fatos estes que justificam os resultados observados na Tabela 5, assim como os relatados por outros autores como PARRA *et al.* (2004), ALVES *et al.* (2007) e DAI *et al.* (2010).

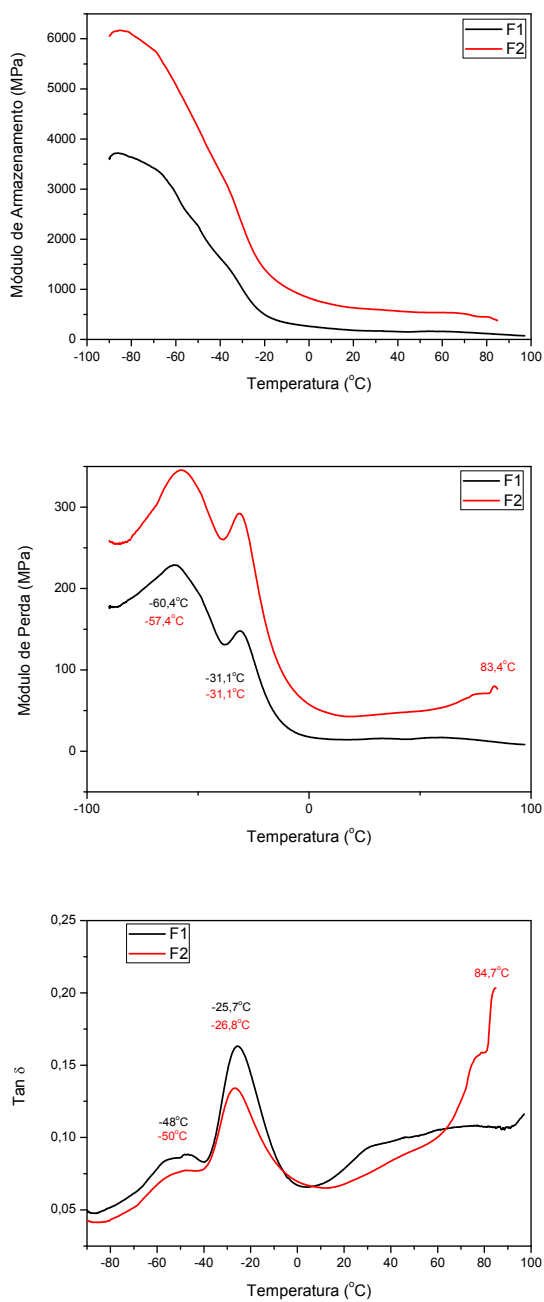
A adição de ácido cítrico (F<sub>2</sub>) ou ácido cítrico + anidrido maleico (F<sub>5</sub>) reduziu significativamente a PVA dos filmes. Além do menor teor de glicerol nestas formulações, o efeito se deve provavelmente às modificações estruturais causadas por esses componentes (compatibilizantes) na matriz polimérica amido/PBAT, que são responsáveis pela introdução de ligações éster (mais hidrofóbicas) e/ou ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, melhorando a compatibilidade entre o amido e o PBAT e formando uma estrutura mais homogênea, dificultando a difusão das moléculas de água pela matriz do filme e, com isso, a permeabilidade ao vapor de água torna-se menor que a das blendas não compatibilizadas (REDDY; YANG, 2010).

#### 5.1.5 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

A análise dinâmico-mecânica é conhecidamente aplicada no estudo da relaxação em polímeros e consiste, basicamente, na aplicação de uma força oscilatória a um material e a análise da sua resposta a esta força (XIE *et al.*, 2008). O módulo de armazenamento, módulo de perda e o fator de perda ( $\tan \delta$ ) são mostrados na Figura 14. As formulações F<sub>3</sub> (contendo 2% AM), F<sub>4</sub> (contendo 1% AM) e F<sub>5</sub> (contendo 1% AM + 1% AC) não puderam ser avaliadas, pois eram muito frágeis e não resistiram às condições do teste.

Nos resultados de DMA, a presença de um pico para o fator de perda ou  $\tan \delta$  representa a transição vítrea do material (T<sub>g</sub>) (REN *et al.*, 2009). Como observado no gráfico do fator de perda, as amostras apresentaram três picos

de  $T_g$ , o que indica a presença de três fases com miscibilidade parcial, resultado também observado para blendas de amido termoplástico e poli (etileno-co-vinil álcool) por Jiang *et al.* (2006). A relaxação à temperatura superior é resultante da transição vítrea da fase rica em amido, sendo o pico observado em 84,7°C para F<sub>2</sub>. Isso mostra que a presença do ácido cítrico em F<sub>2</sub>, além do teor ligeiramente menor de glicerol, ocasionou uma redução na  $T_g$ , fato também relatado por Mani e Bhattacharya (2001) em blendas amido/poliéster e atribuída a alguma miscibilidade da blenda favorecida pelo compatibilizante e assim, facilitando a relaxação estrutural.



**Figura 14** – Resultados de módulo de armazenamento, módulo de perda e fator de perda ( $\tan\delta$ ) para as amostras F<sub>1</sub> (10,0% GLI) e F<sub>2</sub> (8,0% GLI + 2,0% AC). GLI – Glicerol e AC – Ácido Cítrico.

O pico com valor de relaxação (-25,7°C para F<sub>1</sub> e -26,8°C para F<sub>2</sub>) corresponde à T<sub>g</sub> do glicerol misturado a uma pequena quantidade de material polimérico (fase rica em glicerol) (SHI *et al.*, 2007; JIANG *et al.*, 2006). O pico de -

48°C para  $F_1$  e -50°C para  $F_2$  corresponde à  $T_g$  da fase rica em PBAT, uma vez que a  $T_g$  do PBAT isolado encontra-se ao redor de -39°C (MOHANTY; NAYAK, 2010).

Os resultados referentes ao módulo de armazenamento estão relacionados à habilidade do material em armazenar energia durante o cisalhamento (XIE *et al.*, 2008). Com base nos gráficos é possível observar que a formulação contendo ácido cítrico apresentou valores mais elevados para o módulo de armazenamento, o que evidencia uma menor flexibilidade deste material. Conforme comentado anteriormente, este filme apresentava um teor de glicerol ligeiramente menor e isto, somado à ação do ácido cítrico, promovendo reações de interesterificação, justificaria a maior rigidez. Resultados similares foram observados por Ning *et al.* (2010) em blendas de amido termoplástico/PLA contendo ácido cítrico.

#### 5.1.6 Propriedades Mecânicas

O comportamento anisotrópico observado é comum em filmes produzidos por extrusão-sopro, pois, durante o processamento, o material fundido que deixa a matriz é estirado transversalmente (devido à pressão exercida pelo ar injetado) e longitudinalmente (devido à elongação proporcionada pelos rolos bobinadores), o que resulta em uma orientação molecular biaxial e cristalinidade residual induzida pelo processo (MANRICH, 2005). Como as tensões em cada direção podem diferir é normal a diferença observada nas propriedades mecânicas (Tabela 6).

Os filmes incorporados com ácido cítrico ( $F_2$  e  $F_5$ ) apresentaram valores mais elevados para o módulo de elasticidade, o que pode ser considerado como uma sugestão da ocorrência de ligações cruzadas entre as cadeias de amido ou entre estas e as de PBAT, uma vez que o módulo fornece informações sobre a rigidez do material, e, como já abordadas, as ligações cruzadas restringem a mobilidade molecular das cadeias e assim, reduzem sua flexibilidade (maior módulo de elasticidade) (REDDY; YANG, 2010).

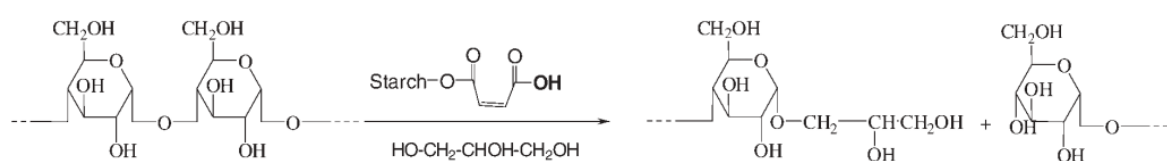
**Tabela 6** – Efeito do glicerol, ácido cítrico e anidrido maleico na tensão na ruptura, % de alongação e módulo de Young dos filmes.

Formulação	Concentração			Tensão na Ruptura (MPa)		Alongação (%)		Módulo de Young (MPa)	
	Gli (%)	AC (%)	AM (%)	Longitudinal	Transversal	Longitudinal	Transversal	Longitudinal	Transversal
F <sub>1</sub>	10	0	0	6,63 ± 0,49 <sup>a</sup>	7,53 ± 0,24 <sup>a</sup>	149,67 ± 24,72 <sup>a</sup>	159,53 ± 36,47 <sup>a</sup>	55,21 ± 7,71 <sup>a</sup>	66,79 ± 12,58 <sup>a</sup>
F <sub>2</sub>	8	2	0	9,82 ± 0,45 <sup>b</sup>	8,50 ± 0,41 <sup>a</sup>	59,52 ± 16,44 <sup>b</sup>	17,67 ± 0,99 <sup>b</sup>	143,58 ± 21,7 <sup>b</sup>	139,98 ± 6,89 <sup>b</sup>
F <sub>3</sub>	8	0	2	0,77 ± 0,12 <sup>c</sup>	1,43 ± 0,13 <sup>b</sup>	2,67 ± 0,67 <sup>b</sup>	6,33 ± 0,86 <sup>b</sup>	20,65 ± 2,5 <sup>a</sup>	26,90 ± 4,12 <sup>a</sup>
F <sub>4</sub>	9	0	1	4,44 ± 0,67 <sup>d</sup>	4,90 ± 0,44 <sup>c</sup>	16,07 ± 16,07 <sup>b</sup>	21,27 ± 1,33 <sup>b</sup>	49,88 ± 10,06 <sup>a</sup>	47,34 ± 7,57 <sup>a</sup>
F <sub>5</sub>	8	1	1	4,58 ± 0,26 <sup>d</sup>	4,65 ± 0,53 <sup>b</sup>	9,97 ± 0,51 <sup>b</sup>	9,37 ± 1,98 <sup>b</sup>	76,99 ± 4,19 <sup>a</sup>	98,91 ± 6,87 <sup>c</sup>

As médias acompanhadas pela mesma letra, em uma mesma coluna, não apresentam diferença significativa (Teste de Tukey;  $p > 0,05$ ).

GLI – Glicerol; AC – Ácido Cítrico e AM – Anidrido Maleico.

Menores valores de tensão na ruptura, % de alongação e módulo de Young foram observados em F<sub>3</sub>, F<sub>4</sub> e F<sub>5</sub>, as quais contém anidrido maleico. A falta de homogeneidade destas blendas descrita anteriormente e a possibilidade de que apenas um reduzido teor de anidrido maleico foi eficientemente enxertado podem ter favorecido as reações de acidólise das ligações glicosídicas, causando deficiências nas propriedades mecânicas das blendas, conforme os resultados observados.



**Figura 15** – Esquema da reação de glicosilação realizada na presença de anidrido maleico.  
Fonte: Adaptado de RAQUÉZ *et al.*, 2008a.

Esse fato também foi relatado por Raquéz *et al.* (2008a) em seus trabalhos, onde comprovou-se a atuação do ácido maleico, originado pela abertura do anel presente na estrutura do anidrido maleico, como promotor da reação de hidrólise parcial das moléculas de amido durante o processo de enxerto desta função. Isso, associado à indicação dos autores da possível reação de glicosilação com o glicerol, conforme ilustrado na Figura 15, pode também ser responsável pela

deficiência observada para estas propriedades, uma vez que a disponibilidade do glicerol para a atuação como plastificante fica reduzida, além de a redução no peso molecular gerada pela acidólise levar a formação de estruturas mais frágeis, com reduzidas forças de tensão na ruptura.

A elongação foi mais elevada nos filmes da  $F_1$  (contendo somente glicerol e em concentração levemente superior), o que pode ser explicado por sua ação plastificante, permitindo um maior deslocamento molecular e uma estrutura menos rígida. Resultados similares foram observados por outros autores como Alves *et al.*, (2007); Mali *et al.*, (2005) e Cuq *et al.* (1997a).

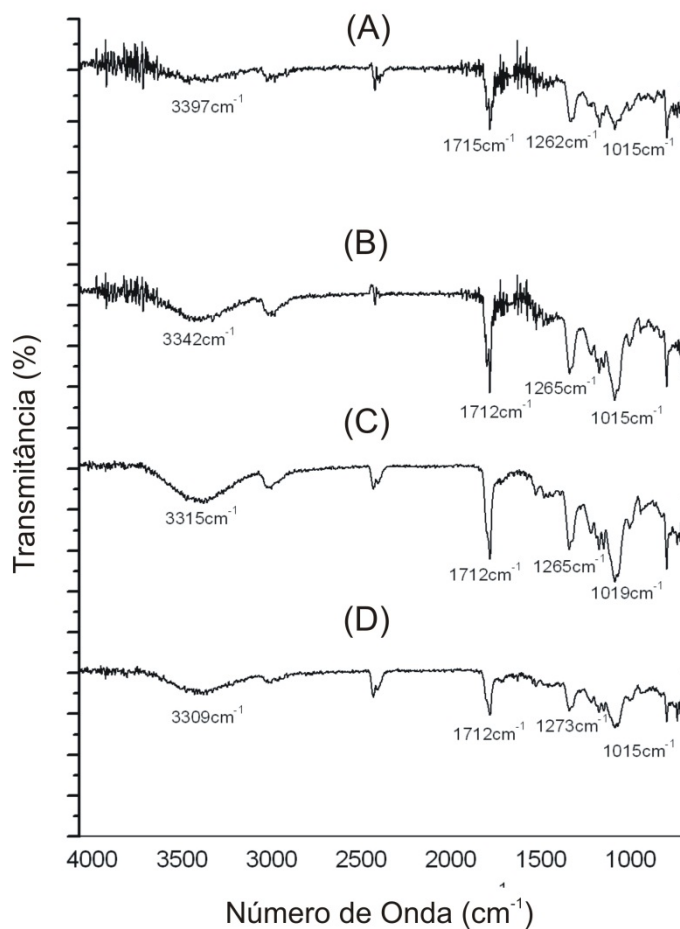
#### 5.1.7 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 16 mostra os resultados observados para os espectros de FTIR dos filmes  $F_1$  (10% GLI),  $F_2$  (8% GLI + 2% AC),  $F_3$  (8% GLI + 2% AM) e  $F_5$  (8% GLI + 1% AC + 1% AM). Bandas significantes entre  $3300\text{ cm}^{-1}$  e  $3400\text{ cm}^{-1}$  ocorrem devido à presença de grupamentos hidroxilas, presentes em grande quantidade nas cadeias de amido ou ainda devido à umidade residual das amostras.

A ausência de bandas ao redor de  $1785\text{ cm}^{-1}$ , correspondendo ao estiramento das carbonilas presentes na função anidrido (Figuras 16C e 16D) mostra que ocorreu a conversão do anidrido maleico em ácido maleico, devido à interação da função anidrido com a superfície polar das moléculas de amido, e, como os anidridos são naturalmente instáveis, são convertidos a ácidos quando em contato com substâncias polares, assim como também por influência da temperatura fornecida pelo processo (CARVALHO *et al.*, 2007).

Bandas próximas a  $1712\text{ cm}^{-1}$  caracterizam a presença de C=O da função éster, que está presente originalmente na estrutura do PBAT, mas também pode ser decorrente de reações de esterificação (mono éster ou interesterificação) promovida pelos compatibilizantes nas cadeias poliméricas. Nas formulações contendo 2% de ácido cítrico (Figura 16B) ou 2% de anidrido maleico (Figura 16C), a intensidade desta banda foi superior, quando comparada com a formulação contendo apenas glicerol. Isso pode estar relacionado à atuação de ambos os

compatibilizantes realizando reações de esterificação e/ou transesterificação (ligações cruzadas) entre as moléculas poliméricas.



**Figura 16** – Espectros de FTIR para os filmes (A) F<sub>1</sub> (GLI (10,0%), (B) F<sub>2</sub> (GLI (8,0%) + AC (2,0%), (C) F<sub>3</sub> (GLI (8,0%) + AM (2,0%) e (D) F<sub>5</sub> (GLI (8,0%) + AM (1,0%) + AC (1,0%).

As bandas observadas de 1270 a 1265  $\text{cm}^{-1}$ , referentes ao estiramento característico de C-O de ligação éster, auxiliam na observação da realização de reações de esterificação promovidas pelos compatibilizantes, uma vez

que um incremento na intensidade destas também é observado nos espectros B e C da Figura 16, mas também podem estar relacionadas a estrutura original dos compatibilizantes.

Quando o ácido cítrico e anidrido maleico foram utilizados juntos (Figura 16D), de alguma maneira há prejuízo para a ação de cada um deles ou, ainda, sua reação com o glicerol é facilitada, reduzindo a disponibilidade para a realização das ligações cruzadas e, conseqüentemente, a intensidade da banda referente à carbonila de ésteres em  $1712\text{cm}^{-1}$  fica também reduzida.

## 5.2 CONCLUSÕES – PRÉ-TESTE

Na análise das formulações desenvolvidas na fase de pré-teste com o objetivo de avaliar o comportamento dos filmes com a inclusão dos compatibilizantes, foi possível concluir que alterações no processo de produção das blendas, assim como uma adequação nas concentrações dos compatibilizantes, seriam necessárias para se conseguir uma melhor homogeneidade destas, principalmente naquelas onde o anidrido maleico foi incluído.

Assim, a etapa de mistura dos compatibilizantes foi alterada, sendo estes adicionados diretamente no glicerol e agitando-se de forma mais vigorosa (com auxílio de um *mixer*) e um planejamento de misturas *simplex-lattice* foi proposto, com adequação das concentrações dos compatibilizantes/plastificante utilizadas.

### 5.3 INCORPORAÇÃO DOS COMPATIBILIZANTES AOS FILMES – PLANEJAMENTO DE MISTURAS

#### 5.3.1 Avaliação Subjetiva e Espessura dos Filmes

As amostras foram avaliadas quanto a sua homogeneidade e fragilidade (propensão ao rasgamento), sendo os resultados expressos na Tabela 7. A espessura dos filmes é definida como a distância perpendicular entre as duas superfícies principais do material. O controle da espessura dos filmes é importante como forma de avaliação da uniformidade desses materiais, da repetibilidade da medida de suas propriedades e da validade das comparações entre filmes (HENRIQUE *et al.*, 2008).

**Tabela 7** – Avaliação subjetiva dos filmes obtidos de acordo com o planejamento de misturas proposto.

Ensaio	Componentes			Homogeneidade	Fragilidade	Espessura média ( $\mu\text{m}$ )
	GLI <sup>a</sup>	AC <sup>a</sup>	AM <sup>a</sup>			
<b>A<sub>1</sub></b>	10,0	0,00	0,00	***	*	145,25±5,85
<b>A<sub>2</sub></b>	8,5	1,50	0,00	***	*	91,45±2,28
<b>A<sub>3</sub></b>	8,5	0,00	1,50	*	***	371,50±11,43
<b>A<sub>4</sub></b>	9,25	0,75	0,00	***	*	144,50±5,10
<b>A<sub>5</sub></b>	9,25	0,00	0,75	*	***	237,40±12,94
<b>A<sub>6</sub></b>	8,50	0,75	0,75	**	**	269,25±14,77
<b>A<sub>7.1</sub></b>	9,00	0,50	0,50	**	**	204,70±9,76
<b>A<sub>7.2</sub></b>	9,00	0,50	0,50	**	**	190,6±13,80

\* Baixa; \*\* Média; \*\*\* Alta.

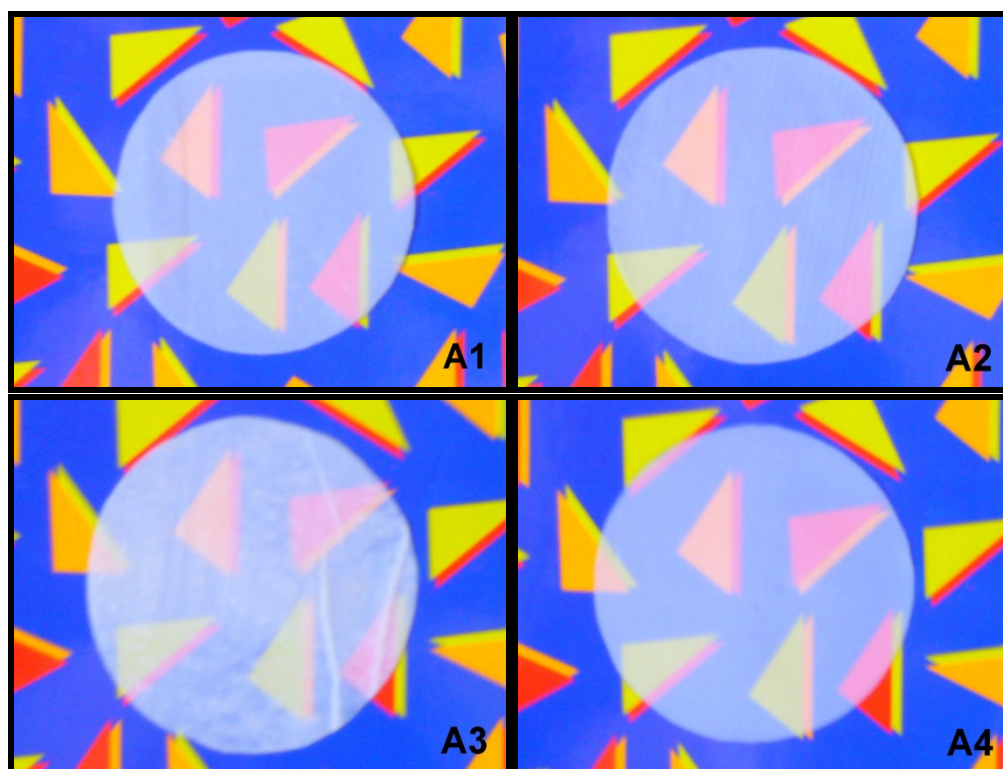
<sup>a</sup>Em relação à massa total da mistura

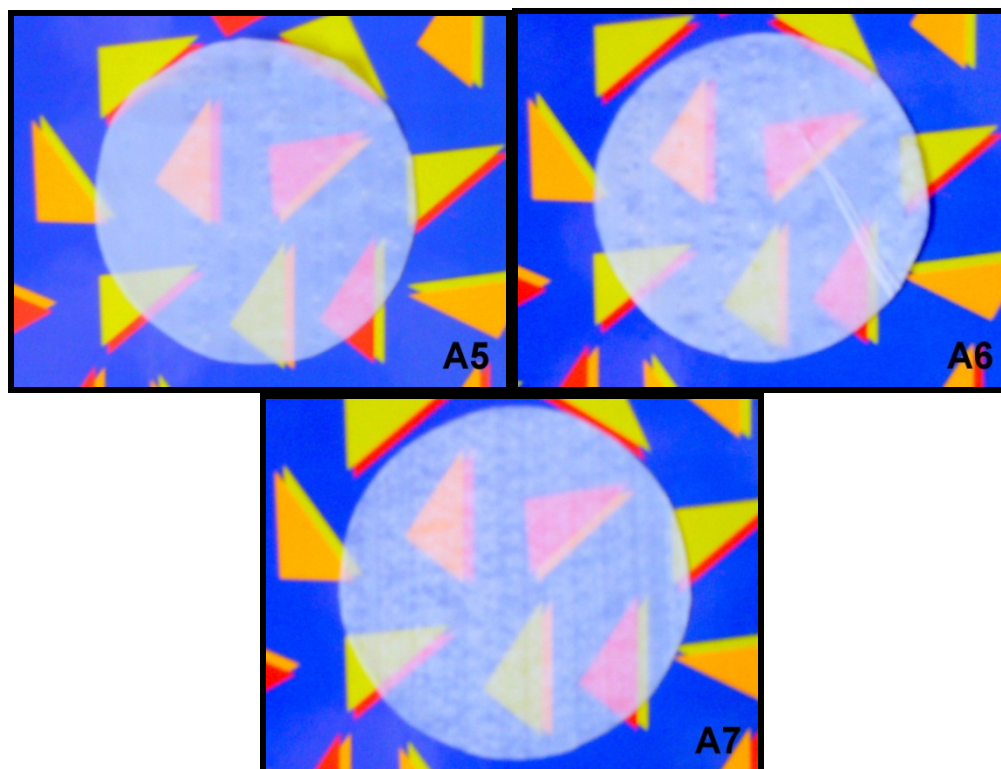
GLI – Glicerol; AC – Ácido Cítrico e AM – Anidrido Maleico.

Durante o processo de extrusão, a espessura dos filmes é padronizada pelo diâmetro do balão formado e pela resistência do filme à bobinagem. Quando o filme não apresenta boa homogeneidade ou ainda quando sua estrutura apresenta-se mais frágil, sua resistência à bobinagem é reduzida, conferindo aos filmes maiores espessuras. Dessa forma, para cada formulação,

foram mantidas as velocidades máximas de bobinagem que evitassem a ruptura do balão.

Em concordância com os resultados observados para a primeira parte deste trabalho, as amostras que continham ácido cítrico mostraram-se mais homogêneas e resistentes, gerando filmes com uma melhor manuseabilidade. Estas formulações também permitiram a formação de um balão estável durante o processo de extrusão-sopro, e com isso a resistência à bobinagem ficou aumentada e filmes com menor espessura foram obtidos.





**Figura 17** – Imagens dos filmes produzidos a partir das formulações propostas. A<sub>1</sub> (10% GLI); A<sub>2</sub> (8,5% GLI + 1,5% AC); A<sub>3</sub> (8,5% GLI + 1,5% AM); A<sub>4</sub> (9,25% GLI + 0,75% AC); A<sub>5</sub> (9,25% GLI + 0,75% AM); A<sub>6</sub> (8,5% GLI + 0,75% AC + 0,75% AM) e A<sub>7</sub> (9,0% GLI + 0,5% AC + 0,5% AM).

GLI – Glicerol; AC – Ácido Cítrico e AM – Anidrido Maleico.

A inclusão do anidrido maleico nas formulações A<sub>3</sub> e A<sub>5</sub> tornou os filmes menos homogêneos e mais espessos (Tabela 7), quando comparados ao que continha apenas glicerol (A<sub>1</sub>) ou aos que continham ácido cítrico (A<sub>2</sub> e A<sub>4</sub>). Essa diferença também pode ser visualizada na Figura 17 e confirma que a adição de anidrido maleico levou à formação de filmes relativamente mais frágeis, com menor resistência à bobinagem, e dessa forma, mais espessos, fato este também observado para as formulações teste. A influência da resistência à bobinagem em filmes de amido/PBAT acrescidos de óleo de soja e surfatante também foram avaliadas por Brandelero (2010) sendo encontradas as correlações semelhantes às apresentadas no presente trabalho.

As colocações apresentadas na análise subjetiva dos filmes produzidos no pré-teste (Item 5.1.1) também são válidas para este caso, entretanto foi possível observar que a alteração no processo de mistura e na concentração dos

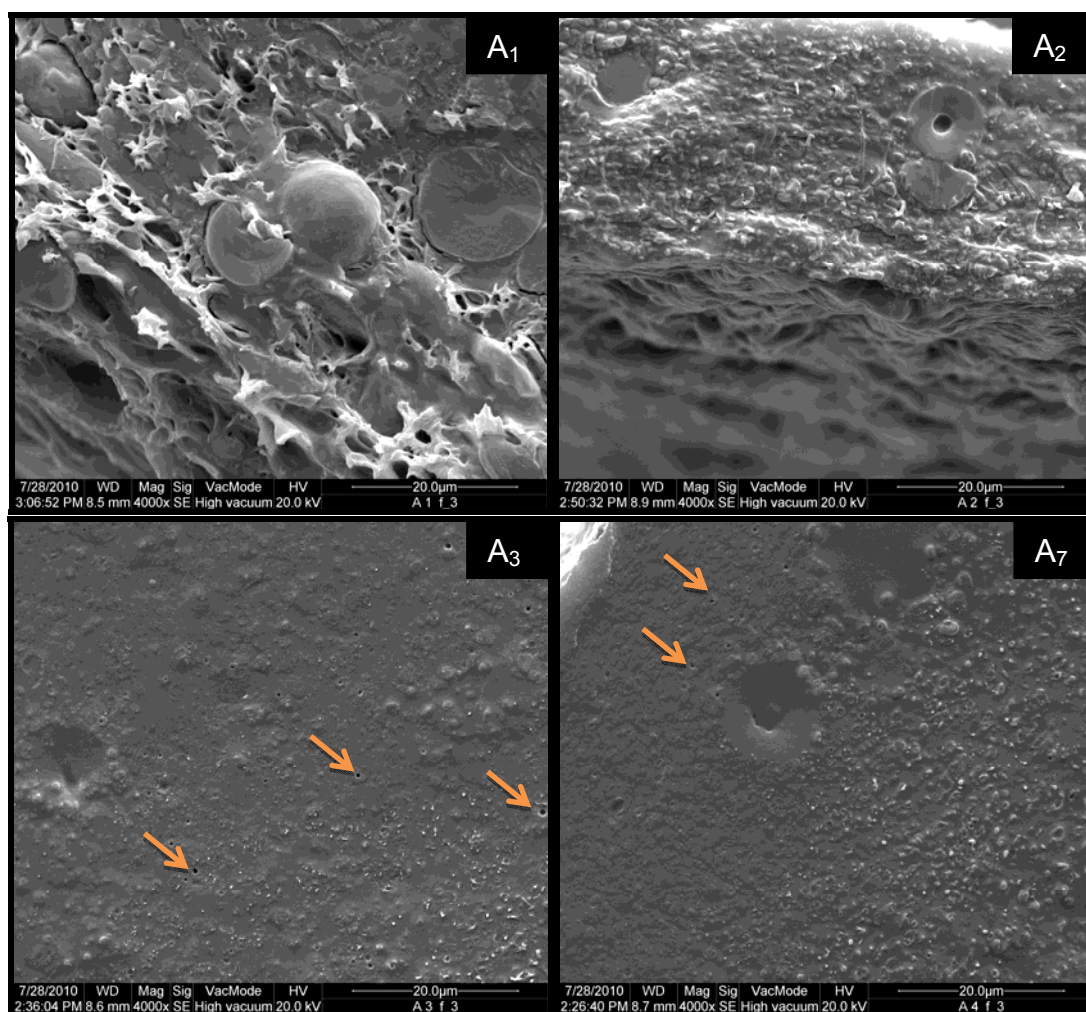
compatibilizantes melhorou as características dos filmes, conforme evidenciado além da análise subjetiva, pelo incremento das propriedades mecânicas, térmicas e de barreira discutidas a seguir.

### 5.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas nas formulações referentes aos experimentos A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub> e A<sub>7</sub>, conforme mostrado na Figura 18. A análise das imagens para as fraturas das amostras obtidas mostra que a inclusão dos compatibilizantes, tanto ácido cítrico quanto anidrido maleico (A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub> e A<sub>7</sub>), alteraram a formação estrutural da matriz, tornando-a aparentemente mais homogênea, organizada e compacta quando comparada à formulação contendo apenas glicerol (Figura 18 A<sub>1</sub>), a qual também mostra a ocorrência de alguns grânulos de amido não completamente rompidos na sua estrutura.

Na amostra que continha 1,5 % de ácido cítrico (A<sub>2</sub>), foi possível verificar a ocorrência de estruturas circulares semelhantes à “*Donuts*”, como também observado para as micrografias das amostras obtidas para as formulações testes. Estas estruturas, decorrentes da formação de citrato de amido, conforme explicado no tópico 5.1.2, normalmente ocorrem quando o ácido cítrico é utilizado em baixas concentrações (inferiores a 1,5%), uma vez que não foram observadas quando este foi utilizado na concentração de 2% (m/m) em relação à massa total da mistura.

Estes resultados fortalecem a afirmação de que em concentrações elevadas (>2%), o ácido cítrico atua realizando a hidrólise ácida das ligações glicosídicas, que pode ser responsável pela desestruturação e dissolução do grânulo de amido. Ning *et al.* (2010) também verificou que a fragmentação dos grânulos é facilitada devido à acidificação promovida pela utilização do ácido cítrico em blendas TPS/PLA (4% m/m).



**Figura 18** – Imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas para a superfície de fratura das amostras A<sub>1</sub> (10% GLI); A<sub>2</sub> (8,5% GLI + 1,5% AC); A<sub>3</sub> (8,5% GLI + 1,5% AM e A<sub>7</sub> (9,0% GLI + 0,5% AC + 0,5% AM). (Ampliação 4000x).

GLI – Glicerol; AC – Ácido Cítrico e AM – Anidrido Maleico.

Observando-se a Figura 18 (A<sub>3</sub> e A<sub>7</sub>), as formulações nas quais houve a inclusão do anidrido maleico são observados microporos, conforme indicado por setas nas figuras em questão. Estes facilitam a passagem de vapor de água pela matriz do filme, que podem ser responsáveis pelo aumento na permeabilidade ao vapor de água destes, conforme será discutido a seguir.

A comparação entre as imagens obtidas, para as formulações teste e para o planejamento de misturas, mostra que o ajuste no processo de homogeneização das blendas através da inclusão da dispersão dos compatibilizantes no glicerol e de um processo de mistura mais vigoroso, assim

como a adequação da concentração dos compatibilizantes contribuiu para a produção de blendas amido/PBAT adicionadas de anidrido maleico com estrutura mais compacta, evidenciando uma maior compatibilidade entre as fases.

No estudo de espumas de amido de milho/PBAT utilizando-se anidrido maleico na maleatação do poliéster, Nabar e colaboradores (2005), verificaram que a maleatação foi eficiente na promoção de forte adesão interfacial não sendo observada a separação de fases na blenda, o que está em concordância com o observado para as formulações desenvolvidas e ilustradas na Figura 18 (A<sub>3</sub> e A<sub>7</sub>).

### 5.3.3 Resultados das Análises Quantitativas

#### 5.3.3.1 Opacidade aparente, densidade e permeabilidade ao vapor de água.

Os resultados obtidos para as propriedades de opacidade aparente, densidade e permeabilidade ao vapor de água são mostrados na Tabela 8. Estes resultados foram utilizados para a modelagem conforme o planejamento de misturas discutido a seguir.

Os resultados de permeabilidade ao vapor de água encontrados para os filmes analisados variaram entre 1,789 e  $4,650 \cdot 10^{-10}$ . Ning *et al.* (2009) pesquisando a utilização do ácido cítrico como aditivo para auxiliar a plastificação de blendas amido termoplástico/montmorilonita também observou resultados de PVA na ordem de  $2,0 \cdot 10^{-10}$  g/s.m.Pa. Os resultados mostrados na Tabela 8 foram relativamente superiores aos do celofane ( $0,84 \cdot 10^{-10}$  g/s.m.Pa) mas mostraram-se inferiores a outros filmes contendo amido de mandioca e glicerol, avaliados por Alves *et al.* (2007) devido a presença do poliéster, conforme discutido no item 5.1.4. Assim, de modo geral, a PVA dos filmes contendo biopolímeros é superior às dos filmes sintéticos convencionais (MALI *et al.*, 2010).

**Tabela 8** – Média das respostas obtidas para as variáveis de opacidade aparente, densidade e permeabilidade ao vapor de água de acordo com o planejamento de misturas proposto.

Ensaio	Pseudocomponentes			Componentes (%)			Opacidade (%. $\mu\text{m}^{-1}$ )	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	PVA média $\times 10^{-10}$ (g.s <sup>-1</sup> .m <sup>-1</sup> .Pa <sup>-1</sup> )
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	GLI	AC	AM			
A <sub>1</sub>	1,00	0,00	0,00	10,0	0,00	0,00	0,452±0,006	0,921±0,044	3,600±0,026
A <sub>2</sub>	0,00	1,00	0,00	8,5	1,50	0,00	0,656±0,006	1,011±0,028	1,966±0,017
A <sub>3</sub>	0,00	0,00	1,00	8,5	0,00	1,50	0,203±0,005	0,843±0,051	3,847±0,815
A <sub>4</sub>	0,50	0,50	0,00	9,25	0,75	0,00	0,419±0,009	1,164±0,013	1,789±0,030
A <sub>5</sub>	0,50	0,00	0,50	9,25	0,00	0,75	0,301±0,003	1,020±0,074	3,548±0,207
A <sub>6</sub>	0,00	0,50	0,50	8,50	0,75	0,75	0,256±0,012	0,770±0,075	4,650±0,355
A <sub>7.1</sub>	0,33	0,33	0,33	9,00	0,50	0,50	0,363±0,006	0,885±0,016	2,147±0,136
A <sub>7.2</sub>	0,33	0,33	0,33	9,00	0,50	0,50	0,381±0,008	0,739±0,065	2,011±0,227

GLI (X<sub>1</sub>) – Glicerol; AC (X<sub>2</sub>) – Ácido Cítrico e AM (X<sub>3</sub>) – Anidrido Maleico.

A densidade (gramatura) de filmes de amido de mandioca plastificados com glicerol e sorbitol foi avaliada por Müller *et al.* (2008) sendo encontrados valores entre  $1,89 \pm 0,34$  à  $2,46 \pm 0,14$  g/cm<sup>3</sup>, ou seja, superiores aos observados na Tabela 8. Isso se deve, provavelmente, às diferenças entre os processos de produção uma vez que o autor em questão utilizou a técnica de *casting*.

Os resultados de opacidade seguem a tendência observada na análise das formulações teste (Item 5.1.3). A influência da gramatura nas propriedades ópticas também foi estudada por Sobral (2000), em filmes a base de proteínas miofibrilares e estabelece a mesma relação apresentada pelas formulações estudadas neste trabalho.

### 5.3.3.2 Propriedades mecânicas

Os filmes destinados à embalagem de alimentos necessitam ser resistentes às tensões normais aplicadas durante seu manuseio e transporte, preservando as propriedades do material embalado (PELLISSARI *et al.*, 2009). A adesão interfacial desempenha um papel importante nas propriedades dos filmes,

sendo os compatibilizantes utilizados, tanto ácido cítrico quanto anidrido maleico, compostos bifuncionais de reatividade interfacial.

A Tabela 9 mostra os resultados obtidos para as propriedades de tensão na ruptura, módulo de Young e % de alongação dos filmes medidas no sentido longitudinal dos filmes. Estes resultados foram utilizados para a modelagem conforme o planejamento de misturas discutido a seguir.

**Tabela 9** – Média das respostas obtidas para as variáveis de tensão na ruptura, % alongação e módulo de Young de acordo com o planejamento de misturas proposto.

Ensaio	Pseudocomponentes			Componentes (%)			Tensão na Ruptura (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Alongação (%)
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	GLI	AC	AM			
<b>A<sub>1</sub></b>	1,00	0,00	0,00	10,0	0,00	0,00	4,32±0,31	165,88±12,00	264,47±21,33
<b>A<sub>2</sub></b>	0,00	1,00	0,00	8,5	1,50	0,00	6,57±0,11	191,59±4,76	16,37±1,26
<b>A<sub>3</sub></b>	0,00	0,00	1,00	8,5	0,00	1,50	5,51±0,49	146,53±4,69	10,31±2,29
<b>A<sub>4</sub></b>	0,50	0,50	0,00	9,25	0,75	0,00	5,59±0,11	85,10±6,95	383,35±11,02
<b>A<sub>5</sub></b>	0,50	0,00	0,50	9,25	0,00	0,75	5,27±0,34	147,66±8,48	13,87±2,74
<b>A<sub>6</sub></b>	0,00	0,50	0,50	8,50	0,75	0,75	5,60±0,52	143,68±14,18	17,55±2,49
<b>A<sub>7.1</sub></b>	0,33	0,33	0,33	9,00	0,50	0,50	6,53±0,38	252,95±12,25	5,85±0,60
<b>A<sub>7.2</sub></b>	0,33	0,33	0,33	9,00	0,50	0,50	6,05±0,77	170,64±11,43	6,09±0,52

GLI (X<sub>1</sub>) – Glicerol; AC (X<sub>2</sub>) – Ácido Cítrico e AM (X<sub>3</sub>) – Anidrido Maleico.

Zhang e Sun (2004) verificaram que a utilização de anidrido maleico como compatibilizante em compósitos amido/PLA resultou em superiores módulos de Young (módulos elásticos) e resistência à tensão, sendo a alongação sutilmente reduzida, resultados em concordância com os apresentados na Tabela 9. Entretanto, os resultados observados por Raquéz *et al.* (2008b) em termos de valores absolutos, foram superiores aos do presente trabalho, o que se deve à proporção amido: poliéster empregada por estes autores, que utilizaram 70% de PBAT na composição das blendas, o que também levam a um produto final com maior custo e utilizando-se maior quantidade de polímeros de origem petrolífera.

Com relação ao ácido cítrico, Shi *et al.* (2008) verificou que a tensão na ruptura é aumentada e a alongação é reduzida com a inclusão do compatibilizante nos filmes, evidenciando a realização de ligações cruzadas. Reddy e Yang (2010) relataram resultados parecidos, entretanto quando o ácido cítrico é

utilizado em concentrações elevadas (superiores a 5% m/m), os resultados observados foram contrários, onde uma redução na tensão na ruptura é observada devido ao excesso de ligações cruzadas realizadas devido à limitação na mobilidade das cadeias poliméricas.

Além dos compatibilizantes, o glicerol também exerce uma influência significativa nas propriedades mecânicas dos filmes. Sua atuação já foi abordada em maiores detalhes no item 5.1.6 e pode ser aplicada para os resultados observados na Tabela 9.

#### 5.3.4 Modelagem das Análises Quantitativas

Os resultados obtidos para a opacidade aparente, densidade e permeabilidade ao vapor de água estão relacionados na Tabela 8, enquanto que os de propriedades mecânicas estão apresentados na Tabela 9. Esses dados foram analisados e ajustou-se uma equação polinomial para cada resposta observada. Os modelos quadráticos (Equação 5), foram os que melhor se ajustaram e seus resultados são apresentados na Tabela 10.

$$y = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 \quad (5)$$

onde:  $y$  é a variável dependente,  $\beta$  o coeficiente de regressão para cada componente do modelo,  $x_1$ = glicerol,  $x_2$ =ácido cítrico e  $x_3$ =anidrido maleico.

De acordo com a Tabela 10, os modelos quadráticos gerados para todas as propriedades foram significativos, não sendo observada falta de ajuste para este modelo aos dados obtidos ( $p > 0,05$ ), com exceção da propriedade de alongação dos filmes. Nesta, a falta de ajuste foi significativa, o que pode ser atribuído aos baixos valores obtidos para o erro puro e assim, estes resultados podem ser considerados sem afetar a validade dos dados para fins preditivos.

**Tabela 10** – Coeficientes de regressão para as variáveis resposta analisadas e ajuste dos modelos.

Variáveis de Resposta	Coeficientes						Coeficiente de Correlação (R <sup>2</sup> )	Falta de ajuste (p)
	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$		
<b>PVA<sup>a</sup></b>	3,72*	2,09	3,97*	-6,42	-3,15	4,52	0,8262	0,104
<b>Opacidade Aparente</b>	0,44*	0,65*	0,20*	-0,37	—	-0,53	0,9516	0,102
<b>Densidade</b>	0,94*	1,03*	0,86*	0,41	0,17	-1,01	0,6887	0,332
<b>Tensão na Ruptura</b>	4,24*	6,50*	5,43*	2,15	2,98	-0,20	0,8166	0,269
<b>Elongação</b>	278,83	30,75	24,67	684,46	-781,4	-270,4	0,8770	0,001*
<b>Módulo de Young</b>	153,83	179,54	134,48	-133,4	206,96	139,61	0,2334	0,146

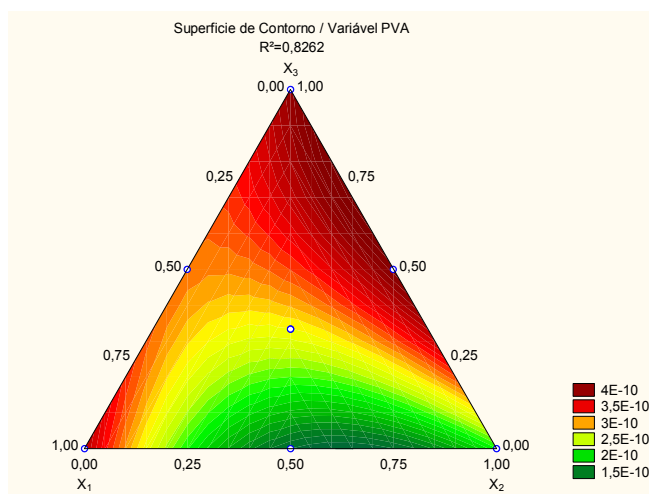
Os valores acompanhados por \* influenciaram significativamente as respostas ( $p < 0,05$ ).

<sup>a</sup>coeficientes x  $10^{-10}$

$\beta_1$  – Glicerol;  $\beta_2$  – Ácido Cítrico;  $\beta_3$  – Anidrido Maleico;  $\beta_{12}$  – Interação Glicerol/Ácido Cítrico;  $\beta_{13}$  – Interação Glicerol/Anidrido Maleico;  $\beta_{12}$  – Interação Ácido Cítrico/Anidrido Maleico.

As interações entre os componentes, para todas as variáveis analisadas, não influenciaram significativamente, mas contribuíram para o ajuste do modelo. Com exceção dos valores encontrados para o módulo de Young ( $R^2=0,2334$ ), os coeficientes de correlação obtidos foram satisfatórios, variando de 0,6887 a 0,9516, evidenciando um bom ajuste aos dados experimentais. Assim, os modelos gerados permitiram um estudo adequado da influência das proporções entre o plastificante e os compatibilizantes nas propriedades dos filmes.

A análise da Tabela 10 e da superfície de contorno apresentada na Figura 19 mostra que a presença do anidrido maleico exerceu um efeito positivo significativo sobre a PVA dos filmes e assim, o aumento na proporção deste componente levou a maiores valores de PVA, os quais podem ser resultantes da ocorrência de microporos, conforme observado nas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (Item 5.2.2).



**Figura 19** – Superfícies de contorno mostrando o efeito das variáveis de mistura na permeabilidade ao vapor de água dos filmes.

$X_1$  – Glicerol;  $X_2$  – Ácido Cítrico e  $X_3$  – Anidrido Maleico.

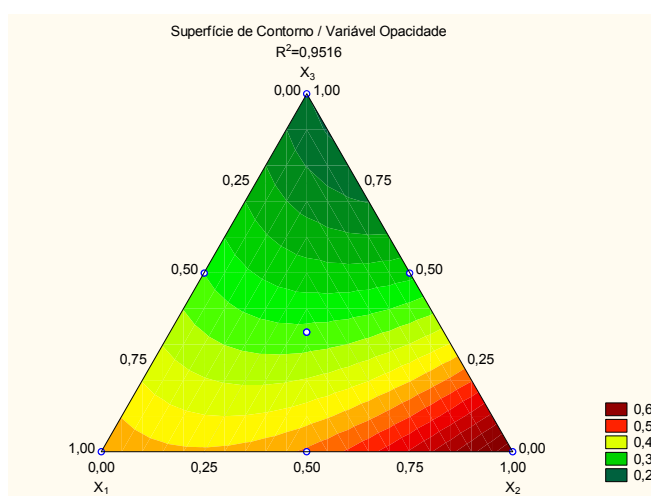
Uma interação positiva importante entre ácido cítrico e anidrido maleico também foi observada (Tabela 10), sendo que o efeito sinérgico entre estes componentes resulta em maiores valores de PVA, ou seja, um aumento na PVA é observado quando são utilizadas concentrações superiores destes componentes, como pode ser observado na Figura 19. Ainda com relação a esta propriedade, efeitos negativos (antagônicos) foram observados para a interação entre ambos os compatibilizantes e o glicerol, resultando em redução da PVA. Uma possível reação entre os compatibilizantes e o glicerol, conforme já relatado por Raquéz *et al.* (2008a) para o anidrido maleico (item 5.1.6) e no caso do ácido cítrico, por Holser (2008), pode ser também responsável pela redução da permeabilidade ao vapor de água dos filmes, uma vez que a quantidade de glicerol disponível para atuar como plastificante é reduzida e a redução no efeito plastificante, em virtude da menor mobilidade molecular, dificulta a difusão das moléculas de água pelo filme. Outro efeito desta reação seria a redução do número de grupos OH, diminuindo a afinidade dos filmes pela água.

O glicerol influenciou significativamente as propriedades de PVA (Figura 19), sendo possível observar que concentrações intermediárias do plastificante levam a menores valores para esta propriedade. Em concentrações elevadas, o glicerol causa modificações estruturais na rede do polímero e aumenta a

movilidade molecular das cadeias, facilitando a difusividade da água, fato este também afetado pela característica hidrofílica do plastificante. Contudo, quando o glicerol é utilizado em menores proporções, filmes mais frágeis são formados, contendo poros ou rachaduras, que permitem maior passagem de água pela matriz. O efeito dos plastificantes, em especial o glicerol, nos filmes também foi estudada por outros autores (PARRA *et al.*, 2004; ALVES *et al.*, 2007; MALI *et al.*, 2006; GALDEANO *et al.*, 2009a,b), sendo observados resultados semelhantes.

A permeabilidade ao vapor de água deve ser a mais baixa possível quando o objetivo da embalagem do alimento é a redução da transferência da umidade entre o alimento e a atmosfera (GONTARD *et al.*, 1992a). Como os filmes produzidos neste trabalho têm como objetivo a aplicação na embalagem de alimentos, os efeitos negativos observados para a interação entre os compatibilizantes e o glicerol são favoráveis, pois resultam em redução na PVA dos filmes.

Com relação à opacidade aparente, verificou-se através da Tabela 10 e da Figura 20, que os componentes contribuíram positivamente e de forma significativa para o aumento da opacidade, sendo o efeito do ácido cítrico superior. Assim, os maiores valores de opacidade foram observados nos filmes contendo as maiores proporções deste componente. Comportamento semelhante também foi verificado para as respostas de densidade (Tabela 10 e Figura 21).

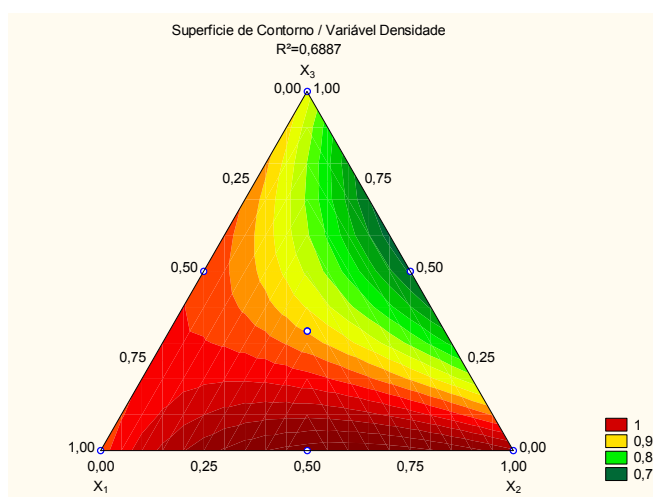


**Figura 20** – Superfícies de contorno mostrando o efeito das variáveis de mistura na opacidade aparente dos filmes.

$X_1$  – Glicerol;  $X_2$  – Ácido Cítrico e  $X_3$  – Anidrido Maleico.

Assim, as maiores respostas de ambas variáveis foram observadas com a utilização de uma maior proporção de ácido cítrico, o que se deve, em grande parte, a realização de reações de interesterificação por este compatibilizante, proporcionando uma maior compactação das cadeias poliméricas, gerando amostras mais densas e mais conseqüentemente mais opacas. Galdeano (2007), avaliando filmes obtidos a partir de amido de aveia, também observou que a maior aproximação das cadeias de amido faz com que menos luz incidente consiga atravessar a matriz do filme, gerando maiores valores de opacidade aparente.

A presença do anidrido maleico também influenciou os resultados de densidade e opacidade aparente, de modo que a utilização de maiores proporções de anidrido maleico resultou em filmes com menores valores de opacidade aparente e, no caso da densidade, as menores respostas foram observadas em níveis intermediários deste componente. Observou-se, ainda, um efeito antagônico (negativo) para a interação entre o ácido cítrico e o anidrido maleico em ambas as propriedades, ou seja, a densidade e a opacidade aparente são reduzidas, o que pode estar relacionado à redução da disponibilidade destes compatibilizantes para a realização de ligações cruzadas quando estes são utilizados juntos.



**Figura 21** – Superfícies de contorno mostrando o efeito das variáveis de mistura na densidade dos filmes.

X<sub>1</sub> – Glicerol; X<sub>2</sub> – Ácido Cítrico e X<sub>3</sub> – Anidrido Maleico.

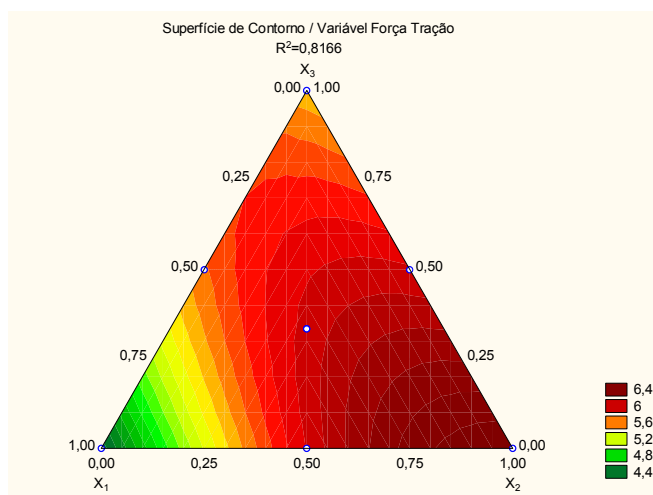
A concentração de glicerol também influenciou de forma importante e positiva os resultados de densidade (Figura 21), sendo quando são utilizadas maiores proporções de glicerol os valores de densidade foram próximos aos obtidos com as maiores concentrações de ácido cítrico, resultados em concordância com Müller *et al.* (2008), que também observou o aumento da densidade dos filmes com o aumento na concentração de glicerol.

Os resultados apresentados permitem concluir que a presença do ácido cítrico em maiores proporções gera maiores respostas de opacidade aparente e densidade para os filmes, sendo a PVA reduzida. Já o anidrido maleico em maior proporção reduz os valores de opacidade aparente e aumenta os resultados de PVA, ou seja, são observados efeitos contrários entre estes dois componentes para as variáveis analisadas, o que está de acordo com os resultados observados para as amostras teste e também discutidos neste item. Isso mostra que nas condições de processo e concentrações de compatibilizantes utilizadas, o ácido cítrico realiza de forma mais eficiente reações de transesterificação entre as cadeias poliméricas, aproximando-as e dificultando a difusão de água. Dessa forma, novos ajustes no processo de produção das blendas e/ou na concentração utilizada poderiam ser considerados visando melhorar as propriedades dos filmes compatibilizados pelo anidrido maleico.

Avaliando-se as propriedades mecânicas dos filmes, a tensão na ruptura foi influenciada positiva e significativamente pelos três componentes (glicerol, ácido cítrico e anidrido maleico). A análise da Figura 22 e da Tabela 10 permitem observar que região experimental com os maiores valores de resistência dos filmes ficou localizada próxima ao ponto com máxima concentração de ácido cítrico e as concentrações mais baixas de glicerol e de anidrido maleico. Comparando a resistência dos filmes com o máximo de cada compatibilizante (AC ou AM) com a daquele que só continha glicerol, verifica-se que o ácido cítrico propiciou um aumento de 45% nesta propriedade, enquanto com o anidrido maleico o aumento foi de apenas 23%.

O aumento da tensão na ruptura com o aumento da proporção dos compatibilizantes nas formulações é resultado, principalmente, da realização de reações de transesterificação (ligações covalentes) entre as cadeias poliméricas,

conforme explicado anteriormente e em concordância com os resultados observados na análise das formulações teste.

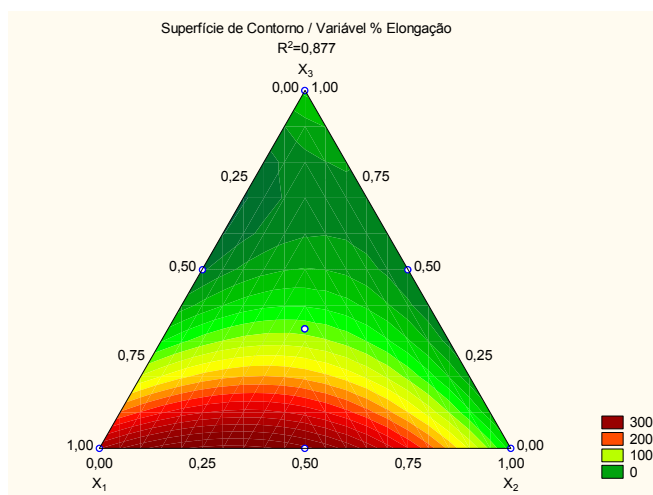


**Figura 22** – Superfícies de contorno mostrando o efeito das variáveis de mistura na tensão na ruptura dos filmes.  
 $X_1$  – Glicerol;  $X_2$  – Ácido Cítrico e  $X_3$  – Anidrido Maleico.

Ao considerarmos a alongação dos filmes, a influência do glicerol é mais evidente (maior valor do coeficiente no modelo, conforme mostrado na Tabela 10). Observando-se a Figura 23, podemos verificar que um aumento na proporção de glicerol utilizada leva a uma maior alongação dos filmes (efeito positivo). Essa propriedade ainda foi afetada de forma importante pela interação entre o glicerol e o ácido cítrico, que levam a um aumento na % de alongação dos filmes, fato este que evidencia a atuação do ácido cítrico também como plastificante, além de agente de ligação cruzada.

Na análise dos modelos foi possível observar um efeito antagônico na interação entre anidrido maleico e glicerol nas propriedades de alongação dos filmes. Uma possível explicação seria a elevada reatividade da função anidrido, que facilitou a reação de glicosilação das moléculas de amido e glicerol ou também pela própria reação entre o compatibilizante e o plastificante, conforme já abordado. Com isso, o glicerol ficou menos disponível para exercer seu efeito plastificante, o que

limitou o movimento das cadeias poliméricas e conseqüentemente reduziu a alongação dos filmes.



**Figura 23** – Superfícies de contorno mostrando o efeito das variáveis de mistura na alongação dos filmes.  
 $X_1$  – Glicerol;  $X_2$  – Ácido Cítrico e  $X_3$  – Anidrido Maleico.

Considerando a influência do anidrido maleico nas propriedades mecânicas, sua maior contribuição foi observada para os resultados de Módulo de Young. Entretanto, como o modelo não obteve um bom ajuste para esta variável, os resultados referentes a este parâmetro não puderam ser explicados adequadamente através da modelagem utilizada.

A análise dos resultados, em comparação às formulações avaliadas na fase de pré-teste, mostra que a adequação do processo de mistura utilizado na preparação das amostras, assim como o ajuste das proporções entre os componentes foi eficiente, melhorando as propriedades dos filmes produzidos, principalmente com relação ao anidrido maleico e resultando em filmes com melhores propriedades mecânicas.

### 5.3.5 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

A Figura 24 mostra os resultados de módulo de armazenamento, módulo de perda e fator de perda ( $\tan \delta$ ), obtidos para os experimentos A<sub>1</sub> e A<sub>2</sub>. As amostras A<sub>3</sub> e A<sub>7</sub>, contendo anidrido maleico, não puderam ser analisadas, pois se mostraram muito frágeis sob as condições exigidas para o ensaio, no qual as amostras são submetidas a elevadas temperaturas, favorecendo a perda de água pelos filmes e tornando sua estrutura quebradiça, não resistindo à tração necessária para a realização das leituras.

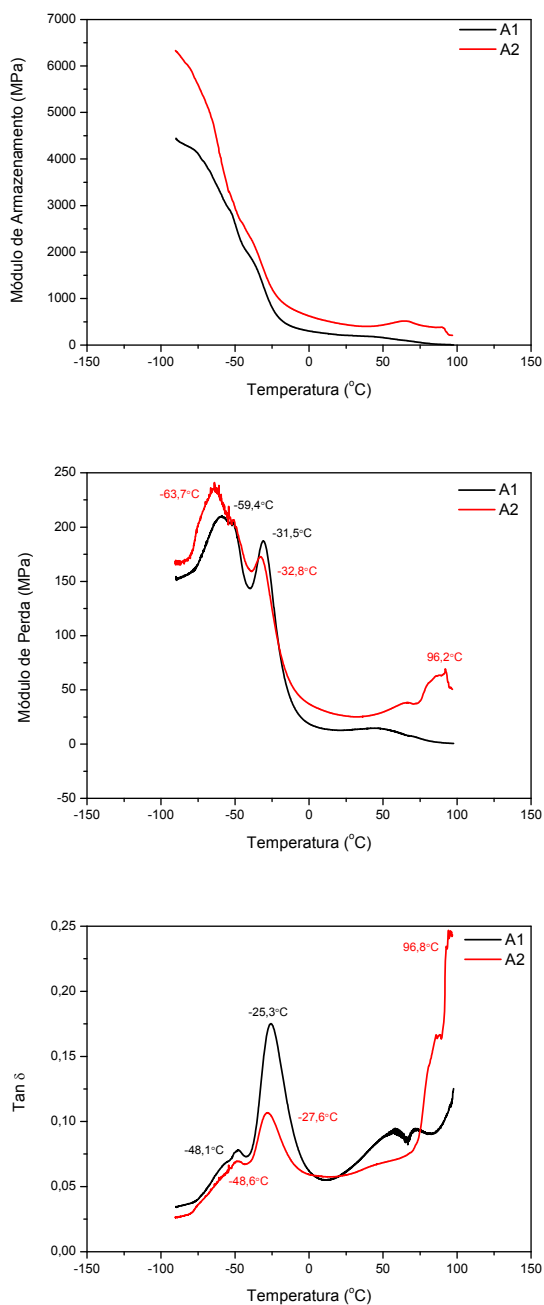
A ação de plastificantes e as interações polímero-polímero em misturas podem ser avaliadas por meio da T<sub>g</sub>, sendo que, em uma mistura perfeitamente miscível, esta é intermediária à T<sub>g</sub> dos componentes isolados (MACHADO, 2004). Assim, é possível observar a presença de três fases distintas nos filmes analisados, por meio da ocorrência de três picos de T<sub>g</sub>, em temperaturas próximas às temperaturas de transição vítrea dos componentes puros (Figura 24).

Semelhante às amostras teste, conforme abordado no item 5.1.5, a formulação contendo ácido cítrico apresentou valor de T<sub>g</sub> (96,8°C para A<sub>2</sub>) inferior em comparação à da amostra sem compatibilizante, para a fase rica em amido. A T<sub>g</sub> desta última não aparece no gráfico porque, em virtude do teor reduzido de glicerol e de umidade, deve ocorrer a temperatura superior a 100 °C (Myllärinen *et al.*, 2002). Ning *et al.* (2010), também verificou que a inclusão de ácido cítrico melhorou a compatibilidade das blendas e resultou em valores inferiores da T<sub>g</sub>.

Ainda, a formulação contendo apenas glicerol (A<sub>1</sub>), conforme mostrado nas micrografias apresentadas no item 5.2.2, apresentou grânulos remanescentes de amido em uma matriz contendo uma rede polimérica, o que pode ter deteriorado a mobilidade e a orientação das cadeias moleculares, evidenciado pelos valores mais elevados da T<sub>g</sub>.

O pico com valor de relaxação (-25,3°C para A<sub>1</sub> e -27,6°C para A<sub>2</sub>) corresponde à T<sub>g</sub> da fase rica em glicerol, sendo os valores observados muito parecidos aos obtidos na primeira fase deste trabalho, assim como os correspondentes à T<sub>g</sub> da fase rica em PBAT com pico de -48,°C para A<sub>1</sub> e -48,6°C para A<sub>2</sub>. Outros autores como Shi *et al.* (2007; 2008); Jiang *et al.* (2006) e Mohanty e

Nayak (2010) e Mani e Bhattacharya (2001), também chegaram à valores semelhantes aos discutidos neste trabalho.



**Figura 24** – Resultados de módulo de armazenamento, módulo de perda e fator de perda ( $\tan\delta$ ) para as amostras A<sub>1</sub> (10,0% GLI) e A<sub>2</sub> (8,5% GLI + 1,5% AC).

A formulação contendo ácido cítrico apresentou valores mais elevados para o módulo de armazenamento (Figura 24), o que evidencia uma menor flexibilidade deste material, em concordância ao apresentado e discutido para as formulações teste. O teor reduzido de glicerol, somado à formação de ligações cruzadas pelo ácido cítrico, justificaria a maior rigidez. Estes resultados estão em concordância com os encontrados para as propriedades mecânicas deste material, conforme abordado anteriormente.

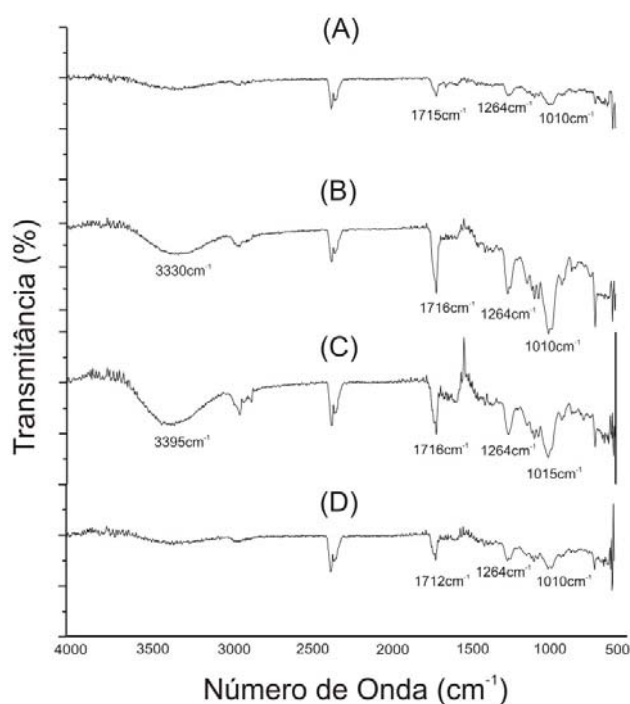
### 5.3.6 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho foram obtidos para as amostras referentes aos filmes das formulações A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub> e A<sub>7</sub>, conforme mostrado na Figura 25.

Bandas próximas a 1715 cm<sup>-1</sup> caracterizam a presença de carbonilas C=O da função éster, presente originalmente na estrutura do PBAT, mas também resultantes de reações de esterificação (mono éster ou interesterificação) promovida por ambos os compatibilizantes, como é possível ser observado nos espectros B, C e D, nos quais a intensidade destas bandas é aumentada quando comparadas à formulação contendo apenas o plastificante (espectro A). Comparando-se os espectros dos filmes adicionados com os compatibilizantes, o espectro D, correspondente aos filmes que continham tanto ácido cítrico quanto anidrido maleico em sua formulação, mostrou menor intensidade da banda em questão.

Bandas entre 3300 cm<sup>-1</sup> e 3400 cm<sup>-1</sup> correspondem à vibração de estiramento de grupamentos hidroxilas intra e intermolecular, presentes em grande quantidade nas cadeias de amido (RAQUÉZ *et al.*, 2008a), assim como revelam a presença de umidade residual nos filmes. A caracterização da presença de amido é dada também pela detecção da vibração dos grupamentos C-O-C presentes no anel de anidroglicose entre 1020 e 1000 cm<sup>-1</sup>, conforme observado na Figura 25. Estas bandas tornaram-se mais definidas com a inclusão dos compatibilizantes, resultado

também verificado por Ning *et al.* (2010) no estudo de blendas amido/PLA adicionadas de ácido cítrico.



**Figura 25** – Espectros de FTIR para os filmes (A) A<sub>1</sub> (10% GLI); (B) A<sub>2</sub> (8,5% GLI + 1,5% AC); (C) A<sub>3</sub> (8,5% GLI + 1,5% AM) e (D) A<sub>7</sub> (9,0% GLI + 0,5% AC + 0,5% AM).

A ausência de bandas ao redor de 1785 cm<sup>-1</sup> (C=O presentes na função anidrido), mostra que ocorreu a conversão do anidrido maleico em ácido maleico, mas a reação entre este e os grupamentos hidroxílicos do amido (enxerto) não foi tão eficiente quanto à observada para os filmes contendo ácido cítrico (espectro B), o que pode explicar a deficiência observada para as propriedades mecânicas e de barreira dos filmes contendo anidrido maleico.

Os espectros observados apresentaram-se muito semelhantes aos obtidos para as formulações teste, mostrando que a alteração da concentração dos compatibilizantes empregados, bem como a inclusão de uma etapa adicional de

mistura não ocasionou a formação de nenhum novo componente nos filmes, mas contribuiu para a homogeneidade e melhoria das propriedades físicas destes.

### 5.3.7 Isotermas de Sorção

Filmes biodegradáveis a base de amido possuem um comportamento que depende fortemente do seu conteúdo em água e da umidade relativa do ambiente. A água atua como plastificante, sendo as propriedades mecânicas e de barreira dos filmes afetadas pelo seu conteúdo, pois esta influencia as relaxações das cadeias poliméricas. Dessa forma, torna-se importante prever a relação entre atividade de água ( $a_w$ ) e conteúdo de água total, o que pode ser conseguido por meio de isotermas de sorção de água (BERTUZZI *et al.*, 2003; SUVUROVA *et al.*, 1999).

Estudos anteriores mostraram que os parâmetros fornecidos pelo modelo de GAB são explicativos para os processos de hidratação que ocorrem em alimentos assim como também em filmes biodegradáveis, descrevendo com exatidão os modelos experimentais (MÜLLER *et al.*, 2008; GALDEANO, 2007; MALI *et al.*, 2005). A Tabela 11 relaciona os parâmetros obtidos dos modelos de GAB para os filmes produzidos. Pode-se observar que o modelo escolhido obteve um bom ajuste para os dados experimentais ( $R^2 > 0,99$ ).

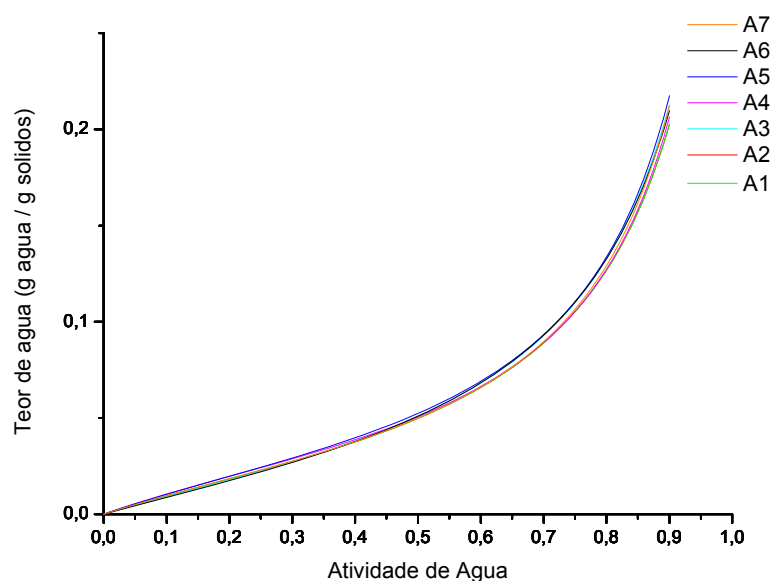
**Tabela 11** – Parâmetros dos modelos de GAB<sup>a</sup> para os filmes desenvolvidos.

Ensaio	C	k	$m_0$	$R^2$
A <sub>1</sub>	4,2284	0,9364	0,0324	0,9952
A <sub>2</sub>	2,8812	0,9170	0,0380	0,9989
A <sub>3</sub>	2,4721	0,9134	0,0410	0,9993
A <sub>4</sub>	3,4941	0,9267	0,0362	0,9983
A <sub>5</sub>	3,1534	0,9263	0,0385	0,9979
A <sub>6</sub>	2,2729	0,9054	0,0427	0,9992
A <sub>7</sub>	3,0401	0,9304	0,0368	0,9989

<sup>a</sup> $X_w = ((c-1) k a_w m_0) / (1 + (c-1) k a_w) + (k a_w m_0) / (1 - k a_w)$ , onde  $X_w$  é o conteúdo de água no equilíbrio a dada atividade de água ( $a_w$ ),  $m_0$  é o valor de monocamada (g água/g sólidos) e C e k são constantes.

O valor da monocamada ( $m_0$ ) indica a quantidade máxima de água que pode ser adsorvida em uma camada única por grama de filme seco, sendo uma medida do número de sítios de sorção. Normalmente, os valores obtidos para a monocamada são maiores nos filmes contendo mais glicerol que, por se tratar de uma molécula pequena e altamente hidrofílica, tem maior afinidade pela água. Diferentemente do relatado por outros autores (GALDEANO *et al.*, 2009b; PELISSARI, 2009; MÜLLER *et al.*, 2008), no presente trabalho os maiores valores de monocamada foram observados para os filmes contendo anidrido maleico e ácido cítrico em proporções iguais de 0,75% cada (0,0427 g água / g sólidos).

Os valores da constante  $C$ , relacionados ao calor de sorção da monocamada, os da constante  $k$ , relacionados com o calor de sorção da multicamada são um parâmetro que independe da composição do material e determinam a curvatura das isotermas em elevadas atividades de água. Os valores encontrados para estas constantes são semelhantes aos relatados por outros autores (PELISSARI, 2009; GALDEANO, 2007; MALI *et al.*, 2005; CUQ *et al.*, 1997b).



**Figura 26** – Efeito da proporção dos compatibilizantes nas isotermas de sorção dos filmes ajustados pelo modelo de GAB. As linhas foram derivadas dos modelos.

As isotermas de sorção dos filmes são mostradas na Figura 26 e de modo geral, apresentaram um formato sigmóide, característico de materiais hidrofílicos poliméricos e indicativo de que a água é adsorvida em camadas multimoleculares, não havendo diferença entre as formulações testadas. A alta afinidade dos componentes dos filmes pela água pode ser responsável pela instabilidade das propriedades de barreira destes, pois exercem um efeito plastificante, aumentando a mobilidade molecular e facilitando a difusão de água e oxigênio pela matriz, afetando também suas propriedades mecânicas (CUQ *et al.*, 1997b; GALDEANO *et al.*, 2009b).

## 6 CONCLUSÃO

A incorporação dos compatibilizantes aos filmes melhorou de forma significativa suas propriedades mecânicas, microestruturais e de barreira, o que contribuiu para superar as deficiências associadas à incompatibilidade na utilização do amido termoplástico em conjunto com o PBAT na produção de filmes biodegradáveis.

A análise das formulações desenvolvidas na fase de pré-teste mostrou a necessidade de que alterações na concentração de anidrido maleico, bem como no processo de mistura dos componentes fossem realizadas. Essas adequações foram fundamentais para a produção de blendas compatibilizadas com melhores propriedades. Isso mostra que através do controle das variáveis de formulação e de processo é possível e viável a produção de blendas amido/PBAT compatibilizadas com anidrido maleico ou ácido cítrico via extrusão reativa. Este processo, além de gerar materiais biodegradáveis com boas propriedades, que podem ser aplicados comercialmente, tem a vantagem de ser contínuo e realizado em uma única etapa.

O planejamento de misturas foi útil para prever a influência dos compatibilizantes e do glicerol nas características dos filmes, sendo os modelos quadráticos bem ajustados aos valores obtidos.

Entre os compatibilizantes, o ácido cítrico foi bem incorporado às cadeias poliméricas, promovendo reações de esterificação/transesterificação de forma mais eficiente que o anidrido maleico. Assim, essa vantagem adicional, aliada a redução dos custos promovida pela inclusão de alto teor de amido ao poliéster biodegradável, possibilita a obtenção de um produto com características físico-químicas e econômicas que podem ser competitivas com os polímeros sintéticos não biodegradáveis disponíveis no mercado.

## REFERÊNCIAS

ALVES, V. D. et al. Effect of glycerol and amylose enrichment on cassava starch films properties. **Journal of Food Engineering**, v. 78, p. 941-946, 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL (ASTM). **Standart test methods for water vapor transmission of material**. E96-95, Philadelphia: ASTM, 1996.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL (ASTM). **Standart test methods for tensile properties of thin plastic sheeting**. D882-91, Philadelphia: ASTM, 1996.

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

AVÉROUS, L. Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: a review. **Journal of Macromolecular Science. Part C – Polymer Reviews**, v. C44, n. 3, p. 231-274, 2004.

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

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

ARVANITOYANNIS, I. et al. Biodegradable films made from low-density polyethylene (LDPE), rice starch and potato starch for food packaging applications: Part 1, **Carbohydrate Poymers**, v. 36, p. 89-104, 1998.

AYOUB, A. S; RIZVI, S. S. H. An Overview on the Technology of Cross-Linking of Starch for Nonfood Applications. **Journal of Plastic Film and Sheeting**, v. 25, p. 25-44, 2009.

BARROS NETO, B; SCARMINIO, I S; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Editora Unicamp: São Paulo, 2001. 401 p.

BERTUZZI, M. A; ARMADA, M; GOTTIFREDI, J. C. Thermodynamic analysis of water vapour sorption of edible starch based films. **Food Science and Technology International**, v. 9, p. 115-121, 2003.

BRANDELERO, R. P. H. **Filmes biodegradáveis de amido e poli (butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) adicionados de surfatante e óleo de soja**. 2010. 155 f. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2010.

CANTO, L. B. Resistência à tração, flexão e compressão. In: CANEVAROLO JR, S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**, Ed. Art Liber:São Paulo, p. 341-360. 2004.

CARVALHO, G. M. X. et al. Obtenção de compósitos de resíduos de ardósia e polipropileno. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 2, p. 98-103, 2007.

CASSU, S. N; FELISBERTI, M. I. Comportamento dinâmico mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 255-263, 2005.

CHEN, L. et al. Poly(L-lactide)/starch blends compatibilized with poly(L-lactide)-g-starch copolymer. **Carbohydrate Polymers**, v. 65, p. 75-80, 2006.

CORNELL, J. A. **Experiments with mixtures: designs, models and analysis of mixture data**. 2. ed. Wiley-interscience Publication: New York, 1990. 629 p.

CUQ, B. et al. Selected functional properties of fish myofibrillar protein-based films as affected by hydrophilic plasticizers. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 45, p. 622-626, 1997a.

CUQ, B. et al. Relative humidity and temperature effects on mechanical and water vapor barrier properties of myofibrillar protein-based. **Polymer Gels and Networks**, v. 5, p. 1-15, 1997b.

FAMÁ, L. et al. Mechanical properties of tapioca-starch edible films containing sorbates. **LWT**, n. 38, p.631-639, 2005.

FENNEMA, O. R. **Food Chemistry**, 3. ed. Marcel Denker: New York, 2003. 1067 p.

FORLIN, F. J; FARIA, J. A. F. Considerações sobre a reciclagem de embalagens plásticas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, n. 1, p.1-10, 2002.

GALDEANO, M. C. **Filmes e Laminados Biodegradáveis de Aveia com Diferentes Plastificantes, Produzidos por Casting e Extrusão**. 2007. 167 f. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007.

GALDEANO, M. C. et al. Effects of production process and plasticizers on stability of films and sheets of oat starch. **Materials Science and Engineering C**, v. 29, p. 492-498, 2009a.

GALDEANO, M. C. et al. Effects of plasticizers on the properties of oat starch films. **Materials Science and Engineering C**, v. 29, p. 532-538, 2009b.

GARCÍA, M. A; MARTINO, M. N; ZARITZKI, N. E. Microstructural Characterization of Plasticized Starch-Based Films. **Starch/Stärke**, v.52, n.4, p.118-124, 2000.

GÁSPÁR, M. et al. Reducing water absorption in compostable starch-based plastics. **Polymer Degradation and Stability**, v.90, p. 563-569, 2005.

GENNADIOS, A. **Protein-based films and coatings**. London: CRC Press, 2002, 650 p.

GONTARD, N; GUILBERT, S. Bio-packaging: technology and properties of edible and/or biodegradable material of agricultural origin. In: MATHLOUTHI, M. **Food packaging and preservation**. Aspen Publishers: Maryland, 1999. p. 159-181.

GONTARD, N; GUILBERT, S; CUQ, J. L. Edible wheat gluten films: influence of the main process variables on film properties using response surface methodology. **Journal of Food Science**, v. 57, p. 190-195, 1992.

GU, S. Y; ZHANG, K; REN, J; ZHAN, H. Melt rheology of polylactide/poly(butylenes adipate-co-terephthalate) blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 74, p. 79-85, 2008.

HATAKEYAMA, T; QUINN, F. X. **Thermal analysis: Fundamentals and applications to polymer science**, 2. ed. Chichester: J. Wiley, 1999. 180 p.

HENRIQUE, C. M; CEREDA, M. P; SARMENTO, S. B. S. Características físicas de filmes biodegradáveis produzidos a partir de amidos modificados de mandioca. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 1, p. 231-240, 2008.

HENRIQUE, C. M. et al. Classification of cassava starch films by physicochemical properties and water vapor permeability quantification by FTIR and PLS. **Journal of Food Science**, v. 72, n. 4, p. 184-189, 2007.

HOLSER, R. A. Thermal analysis of glycerol citrate/starch blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v.110, p. 1498-1451, 2008.

JENSEN, S. **Emulsificantes com diferentes EHL (Equilíbrio Hidrofílico-Lipofílico) em filmes de amido de mandioca**. 2007. 80 p. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007.

JIANG, W; QIAO, X; SUN, K. Mechanical and thermal properties of thermoplastic acetylated starch/poly(ethylene-co-vinyl alcohol) blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 65, p. 139-143, 2006.

KALAMBUR, S; RIZVI, S. S. H. An overview of starch-based plastic blends from reactive extrusion. **Journal of Plastic Film and Sheeting**, v. 22, p. 39-58, 2006.

LAROTONDA, F. D. S. et al. Biodegradable films made from raw and acetylated cassava starch. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 47, n. 3, p. 477-484, 2004.

LEONEL, M; CEREDA, M. P. Caracterização físico química de algumas tuberosas amiláceas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 22, n. 1, p.65-69, jan./abr. 2002.

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

LOPES, W. A; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 670-673, 2004.

MA, X. et al. Properties of biodegradable citric acid-modified granular starch/thermoplastic pea starch composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 75, p. 1-8, 2009.

MACHADO, L. D. B. Análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial. In: CANEVAROLO JR, S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Ed. Art Liber, 2004. p. 341-360.

MALI, S. **Produção, caracterização e aplicação de filmes plásticos biodegradáveis a base de amido de cará**. 2002. 150 f. 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. 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. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 31, n.1, p-137-156, 2010.

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.

MANI, R; BHATTACHARYA, M. Properties of injection moulded blends of starch and modified biodegradable polyesters. **European Polymer Journal**, v. 37, p. 515-526, 2001.

MANRICH, S. **Processamento de Termoplásticos**. São Paulo: Artliber, 2005. 431 p.

MENDIETA-TABOADA, O; CARVALHO, R. A; SOBRAL, P. J. A. Análise dinâmico mecânica: aplicações em filmes comestíveis. **Química Nova**, v. 31, n. 2, p. 384-393, 2008.

MOGHADDAM, L. et al. Infrared microspectroscopic mapping of the homogeneity of extruded blends: Application to starch/polyester blends. **Polymer Testing**, v. 25, p. 16-21, 2006.

MOHANTY, S; NAYAK, S. K. Starch based biodegradable PBAT nanocomposites: Effect of starch modification on mechanical, thermal, morphological and biodegradability behavior. **International Journal of Plastic Technology**, v. 13, n. 2, p. 163-185, 2010.

MULLER, R. J. et al. Architecture of biodegradable copolyesters containing aromatic constituents. **Polymer Degradation and Stability**, v. 59. p. 203-208, 1998.

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

MYLLÄRINEN, P. et al. Effect of glycerol on behavior of amylose and amylopectin films. **Carbohydrate Polymers**, v. 50, p. 355-361, 2002.

NABAR, Y. et al. Production of starch foams by twin-screw extrusion: effect of maleated poly(butylene adipate-co-terephthalate) as a compatibilizers. **Biomacromolecules**, v. 6, p. 807-817, 2005.

NING, W. et al. The Influence of acid citric on the properties of thermoplastic starch/linear low-density polyethylene blends. **Carbohydrate Polymers**, v.67, p.446-453, 2007.

NING, W. et al. Effect of citric acid and processing on the performance of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, p. 68-73, 2009.

NING, W. et al. Effects of water on the properties of thermoplastic starch poly(lactic acid) blend containing citric acid. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 23, p. 19-34, 2010.

NOLAN-ITU, Pty. **Biodegradable plastics**: developments and environmental impacts. Copyright: Austrália, 2002. 52 p.

OROZCO, V. H. et al. Preparation and characterization of poly(lactic acid)-*g*-maleic anhydride + starch blends. **Macromolecules Symposium**, v. 277, p. 69-80, 2009.

OUHIB, et al. Biodegradable amylose-g-PLA glycopolymers from renewable resources. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, p. 32-40, 2009.

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

PAVIA, D. L; LAMPMAN, G. M; KRIZ JR. G. S. **Introduction to Spectroscopy: a guide for students of organic chemistry**. 3. ed. New York: Saunders College Publishing, 2001. 367 p.

PELISSARI, F. M. **Produção e caracterização de filmes de amido de mandioca, quitosana e glicerol com incorporação de óleo essencial de orégano**. 2009. 124 p. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2009.

PELISSARI, F. M. et al. Antimicrobial, Mechanical, and Barrier Properties of Cassava Starch-Chitosan Films Incorporated with Oregano Essential Oil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, p. 7499-7504, 2009.

RAQUÉZ, J. M. et al. Biodegradable materials by reactive extrusion: from catalyzed polymerization to functionalization and blend compatibilization. **Comptes Rendus Chimie**, v. 9, p. 1370-1379, 2006.

RAQUÉZ, J. M. et al. Maleated thermoplastic starch by reactive extrusion. **Carbohydrate Polymers**, v. 74, p. 159-169, 2008a.

RAQUÉZ, J. M. et al. In situ compatibilization of maleated thermoplastic starch/polyester melt-blends by reactive extrusion. **Polymer Engineering and Science**, v. 48, p. 1747-1754, 2008b.

REDDY, N; YANG, Y. Citric acid cross-linking of starch films. **Food Chemistry**, v. 118, p. 702-711, 2010.

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.

ROSA, D. S; FRANCO, B. L. M; CALIL, M. R. Biodegradabilidade e propriedades mecânicas de novas misturas poliméricas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, n. 2, p.82-88, 2001.

RÓZ, A. L. O futuro dos plásticos: biodegradáveis e fotodegradáveis. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 4, p. 4-5, 2003.

SAKANAKA, L. S. **Confecção de filmes biodegradáveis por extrusão de blendas de amido termoplástico e polibutileno succinato co-adipato (PBSA)**. 2007. 109 f. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L. et al. **Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades**. Campinas: CETEA/ITAL, 2002. 265 p.

SHI, R. et al. Characterization of citric acid/glycerol co-plasticized thermoplastic starch prepared by melt blending. **Carbohydrate Polymers**, v. 69, p. 748-755, 2007.

SHI, R. et al. The effect of citric acid on the structural properties and cytotoxicity of the polyvinyl alcohol/starch films when molding at high temperature. **Carbohydrate Polymers**, v. 74, p. 763-770, 2008.

SHIN, B. Y. et al. Properties of compatibilized PLA/starch blends. **Applied Chemistry**, v. 10, n. 1, p.77-80, maio 2006.

SOBRAL, P. J. A. Influência da espessura de biofilmes feitos a base de proteínas miofibrilares sobre suas propriedades funcionais. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 35, n. 6, p. 1251-1259, 2000.

SOUZA, R. C. R; ANDRADE, C. T. Gelatinização e extrusão de amido. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 10, n. 1, p. 24-30, 2000.

SUVUROVA, A. I; TJUKOVA, I. S; TRUFANOVA, E. I. Thermodynamic and diffusion properties of biodegradable systems based on starch and cellulose derivatives. **Journal of Environmental Polymer Degradation**, v. 7, n. 1, p. 35-40, 1999.

TABIA-BLÁCIDO, D; SOBRAL, P. J; MENEGALLI, F. C. Development and characterization of biofilms based on Amaranth flour (*Amaranthus caudatus*). **Journal of Food Engineering**, v. 67, p.215-223, 2005.

TIMMERMANN, E. O. Multilayer sorption parameters: BET or GAB values?. **Colloids and Surfaces A: Physicochemistry and Engineering Aspects**, v. 220, p. 253-260, 2003.

THARANATHAN, R. N. Starch: value addition by modification. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 45, p. 371-384, 2005.

THUNWALL, M; BOLDIZAR, A; RIGDAHL, M. Extrusion processing of high amylose potato starch materials, **Carbohydrate Polymers**, v. 65, p. 441-446, 2006.

THUNWALL, M. et al. Film blowing of thermoplastic starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 71, p. 583-590, 2008.

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

VILPOUX, O; AVEROUS, L. Plásticos à base de amido. In: CEREDA, M. P; VILPOUX, O. **Culturas de tuberosas amiláceas latino americanas: tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas latino americanas**. São Paulo: Fundação Cargil, 2003. v. 3, p. 499-529.

YAMASHITA, F. et al. Filmes biodegradáveis para aplicação em frutas e hortaliças minimamente processadas. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 8, n. 4, p.335-343, 2005.

YANG, S. Y. et al. Improving the processing ability and mechanical strength of starch/poly(vinyl alcohol) blends through plasma and acid modification. **Macromolecules Symposium**, v. 272, p. 150-155, 2008.

WANG, N. et al. Influence of formamide and water on the properties of thermoplastic starch/poly(lactic acid) blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 71, p. 109-118, 2008.

XIE, F. et al. A new study of starch gelatinization under shear stress using dynamic mechanical analysis. **Carbohydrate Polymers**, v. 72, p. 229-234, 2008.

XIE, X; LIU. Q; CUI, S. W. Studies on the granular structure of resistant starches (type 4) from normal, high amylose and waxy corn starch citrates. **Food Research International**, v. 39, p. 332-341, 2006.

XU, Y; HANNA, M. A. Preparation and properties of biodegradable foams from starch acetate and poly(tetramethylene adipate-co-terephthalate). **Carbohydrate Polymers**, v.59, p.521-529, 2005.

ZHANG, J. F; SUN, X. Mechanical properties of poly(lactic acid)/starch composites compatibilized by maleic anhydride. **Biomacromolecules**, v. 5, p. 1446-1451, 2004.

ZULLO, R; IANNACE, S. The effects of different starch sources and plasticizers on film blowing of thermoplastic starch: Correlation among process, elongational properties and macromolecular structure. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, p. 376-383, 2009.