



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

HENRIQUE TIROLI RETT

**PRODUÇÃO POR EXTRUSÃO E TERMOPRENSAGEM DE
LAMINADOS BIODEGRADÁVEIS A PARTIR DE FARINHA
DE MANDIOCA, SORBITOL E POLI (BUTILENO ADIPATO
CO-TEREFTALATO) / (PBAT)**

Londrina
2010

HENRIQUE TIROLI RETT

**PRODUÇÃO POR EXTRUSÃO E TERMOPRENSAGEM DE
LAMINADOS BIODEGRADÁVEIS A PARTIR DE FARINHA
DE MANDIOCA, SORBITOL E POLI (BUTILENO ADIPATO
CO-TEREFTALATO) / (PBAT)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e de Alimentos, nível Mestrado, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência de Alimentos.

Orientador: Prof. PhD. Raúl Hernan Castro Gómez

Londrina
2010

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

620.192
R439p

Rett, Henrique Tirolli
Produção por extrusão e termoprensagem de laminados biodegradáveis a partir de farinha de mandioca, sorbitol e poli (butileno adipato co-tereftalato) / Henrique Tirolli Rett. – Londrina: UEL, 2010.
72 f. : il. color.

Orientador: Raúl Hernan Castro Gómez
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos, 2010.
Bibliografia: f.62-71

1. Polímeros. 2. Farinha de Mandioca – indústria. 3. Amido – aplicações industriais. 4. Fibras. 5. Compostos poliméricos. I. Gómez, Raúl Hernan Castro. II Título.

CDD 21ª ed.

HENRIQUE TIROLI RETT

**PRODUÇÃO POR EXTRUSÃO E TERMOPRENSAGEM DE
LAMINADOS BIODEGRADÁVEIS A PARTIR DE FARINHA DE
MANDIOCA, SORBITOL E POLI (BUTILENO ADIPATO CO-
TEREFTALATO) / (PBAT)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e de Alimentos, nível Mestrado, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência de Alimentos.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. PhD: Raúl J. H. C. Gómez
UEL – Londrina – PR

Prof. Lyssa Setsuko Sakanaka
UTFPR – Londrina – PR

Profa. Dra. Priscila Cristina Bizam Vianna
Universidade Norte do Paraná

Londrina, 15 de dezembro de 2010.

DEDICATÓRIA

Este trabalho é dedicado a todos aqueles que acreditaram e estiveram verdadeiramente ao meu lado, sem interesses ou mentiras, sempre colaborando para que chegássemos ao êxito.

RETT, Henrique Tirolli. **Produção por extrusão e termoprensagem de laminados biodegradáveis a partir de farinha de mandioca, sorbitol e poli (butileno adipato co-tereftalato) / (PBAT)**. 2010. 71 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2010.

RESUMO

A crescente quantidade de materiais sintéticos surgindo em nosso cotidiano, gerando grande volume destes dispostos na natureza, desperta grande interesse pelo desenvolvimento de materiais biodegradáveis. Dentre esses, os laminados são definidos como materiais com espessura maior do que filmes e menor do que folhas rígidas. O amido é um material biodegradável, encontrado em várias fontes naturais renováveis, freqüentemente aliado ao uso de fibras naturais as quais colaboram no reforço de características mecânicas de materiais plásticos. Encontramos na mandioca, largamente difundida no Brasil, uma fonte de amido e fibras vegetais. O uso de poliésteres sintéticos biodegradáveis como o poli (butileno adipato co-tereftalato) ou PBAT, contrapõe as deficiências do amido diminuindo sua afinidade por água e aumentando a elongação dos laminados. O objetivo deste trabalho foi desenvolver blendas de materiais laminados e colaborar com os estudos de materiais biodegradáveis, utilizando farinha de mandioca como fonte de amido e fibras naturais, sorbitol como plastificante e PBAT. Primeiro obteve-se peletes de três formulações diferentes e a partir destes, utilizou-se a termoprensagem a alta temperatura como alternativa na formação dos laminados. A caracterização foi feita através de ensaios mecânicos de tração, isoterma de sorção de água, permeabilidade ao vapor de água (PVA), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e calorimetria diferencial de varredura (CDV). A quantidade de sorbitol que melhor se ajustou à extrusão foi a de 15% (peso/peso); a formulação do laminado mais homogêneo, observada pela microscopia, foi de 55:40:15 (farinha/sorbitol/PBAT) sendo também a menos suscetível a permeabilidade. As fibras ficaram dispersas por toda a superfície nos tratamentos estudados. Conforme se aumentou o teor de farinha, houve aumento no módulo de Young e tração na ruptura, com menor elasticidade, conferindo aumento também na quantidade de água adsorvida. A adição de farinha levou a um aumento no ponto de fusão dos laminados, em comparação ao PBAT puro.

Palavras-Chave: Tração na ruptura. Termoprensagem. Permeabilidade ao vapor de água. MEV, CDV.

RETT, Henrique Tirolli. **Production by extrusion and thermopressing of biodegradable laminated using cassava flour, sorbytol and poly (butylene adipato-co-terephthalate) / (PBAT)**. 2010. 71 f. Dissertation (Master's Degree in Food Science) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2010.

ABSTRACT

The increasing amount of synthetic materials appearing in our daily life, associated with the great volume of these materials disposed in nature, arouse great interest in developing biodegradable materials. Among that materials, the laminates are defined as materials with thickness greater than films and less than rigid sheets. The starch is a biodegradable material, found in many natural renewable sources, associated to the use of natural fibers, which collaborate in enhancing the mechanical characteristics of plastics fibers. Cassava, a widely crop distributed in Brazil, is a good source of starch and vegetable fibers. The use of synthetic biodegradable polyesters, like poly (butylene adipate co-terephthalate) or PBAT, opposes the shortcomings of the starch, decreasing your water affinity and increasing the elongation of the laminated. The aim of this study was to develop blends of laminated materials and cooperate in studies of biodegradable materials, using cassava flour as a source of starch and natural fibers, sorbitol as a plasticizer and PBAT as biodegradable polyester. Three different formulations of pellets were obtained using thermopressed at high temperature for the formation of the laminateds. The characterization was performed by tensile tests, sorption isotherms water, water vapor permeability, scanning electron microscopy (SEM) and differential scanning calorimetry (DSC). The amount of sorbitol which best fit to the extrusion process was 15% (weight / weight) and the formulation of best homogeneity observed by microscopy was 55:40:15 (flour / sorbitol / PBAT) was also less susceptible to permeability. The fibers were dispersed throughout the surface of the laminated tested as there was an increased in the amounts of flour, there were also an increase in Young's modulus and tensile at break, with less elasticity, as well as greater in the amount of adsorbed water. There was a slight increase in melting point of the laminates, as compared to neat PBAT.

Keywords: Tensile strength. Thermopressing. Water permeability. SEM, CDV.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Principais origens de obtenção dos polímeros biodegradáveis.....	17
Figura 2	– Estrutura química do poli (butileno adipato co-tereftalato) (PBAT)	18
Figura 3	– Estruturas da amilose (a) e amilopectina (b).....	20
Figura 4	– Diagrama da estrutura molecular da amilopectina em forma de clusters e as regiões cristalinas e amorfas.	21
Figura 5	– Micrografia de diferentes fontes de amido.	22
Figura 6	– Estrutura da parte interna de uma parede vegetal	25
Figura 7	– Modelo de extrusora mororosca.....	29
Figura 8	– Curvas características de Força de Tração versus Alongamento de diferentes tipos de materiais poliméricos.	33
Figura 9	– Esquema de permeação de vapor de água e gases em filmes poliméricos	35
Figura 10	– Fluxograma da produção de peletes contendo PBAT, sorbitol e farinha de mandioca (no detalhe indicando as fibras).....	39
Figura 11	– Fluxograma de produção dos laminados.	40
Figura 12	– Laminados obtidos pela termoprensagem dos peletes de farinha de mandioca, sorbitol e PBAT (de cima para baixo, da direita para a esquerda, F20, F40 e F60).....	49
Figura 13	– Gráfico da Tensão na ruptura (Trup) versus concentração de farinha.	50
Figura 14	– Valores de Elongação (%) e Módulo de Young, em função da concentração de farinha.....	52
Figura 15	– Curva da isoterma de sorção de umidade dos laminados.....	55
Figura A	– Micrografia da fratura, tratamento F20 (esquerda) com detalhe das fibras inseridas na matriz polimérica; micrografia de superfície (direita), detalhe dos aglomerados	60
Figura B	– Micrografia do tratamento F40 fratura (esquerda); superfície (direita) com detalhe do tamanho da fibra.....	60

Figura C – Micrografia do tratamento F60 fratura (esquerda) com setas mostrando algum PBAT na blenda; micrografia da superfície (direita).....	60
Figura D – Termograma do CDV dos laminados	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Propriedades Ecoflex ®	18
Tabela 2	– Sais utilizados e seus respectivos valores de aw.	43
Tabela 3	– Pré-avaliação das concentrações.	46
Tabela 4	– Formulações e proporções de amido, fibras e sorbitol, utilizadas na obtenção dos laminados.	47
Tabela 5	– Valores dos diâmetros e espessuras dos laminados	49
Tabela 6	– Parâmetros de GAB	54
Tabela 7	– Valores de PVA e densidade dos laminados.	57
Tabela 8	– Temperaturas de fusão (Tf) e calor de fusão (ΔH_f) dos laminados.....	62

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABAM	Associação Brasileira dos Produtores de Amido de Mandioca
ANVISA	Agencia Nacional de Vigilância Sanitária
ATp	Amido termoplástico
Aw	Atividade de água
Bar	Unidade de pressão
CODEX	Alimentarius Programa Conjunto da Organização das Nações Unidas
cv	Unidade de potência de motores elétricos
K	Unidade de temperatura (graus Kelvin)
kV	Quilo volts
L/D	Razão entre comprimento (L) e diâmetro (D) da rosca
MPa	Unidade de pressão (Mega Pascal)
Nm	Unidade de pressão
°C	Unidade de temperatura (graus Celsius)
P.A.	Para análise
PBSA	Polibutileno succinato adipato
PCL	Policaprolactona
PEA	Poliesteramida
PET	Polietileno Tereftalato
PHA	Poli (hidroxialcanoato)
PHB	Poli (hidroxi butirato)
PLA	Ácido polilático
Psi	Unidade de pressão
PVA	Permeabilidade ao vapor de água
rpm	Rotações por minuto
S.A.	Sociedade anônima
TPVA	Taxa de permeabilidade ao vapor de água
Tf	Temperatura de fusão
Tg	Temperatura de transição vítrea
UR	Umidade relativa
URE	Umidade Relativa de Equilíbrio
Xeq	Umidade de equilíbrio

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1	POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS	15
2.1.1	Poli (butileno adipato co-tereftalato) / PBAT	18
2.1.2	Amido de Mandioca	19
2.1.3	Plastificante e Amido Termoplástico	23
2.2	FIBRAS	24
2.3	MANDIOCA COMO MATÉRIA-PRIMA	27
2.4	PROCESSAMENTO DE POLÍMEROS	28
2.5	BLENDA DE AMIDO E POLÍMEROS SINTÉTICOS	30
2.6	CARACTERIZAÇÃO DOS LAMINADOS	32
2.6.1	Microestrutura	32
2.6.2	Propriedades mecânicas	32
2.6.3	Espessura e Densidade	34
2.6.4	Propriedades de Barreira	34
2.6.5	Isotermas de Sorção de água	35
2.6.6	Calorimetria Diferencial de Varredura (CDV)	36
3	OBJETIVOS	37
3.1	OBJETIVO GERAL	37
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	37
4	MATERIAIS E MÉTODOS	38
4.1	MATERIAIS	38
4.2	MÉTODOS	38
4.2.1	Caracterização da Farinha	38
4.2.2	Produção dos Peletes	38
4.2.3	Elaboração dos Laminados	40
4.2.4	Caracterização dos Laminados	41
4.2.4.1	Permeabilidade ao vapor de água	41
4.2.4.2	Isotermas de sorção de água	42
4.2.4.3	Densidade	43

4.2.4.4	Microscopia eletrônica de varredura -MEV	44
4.2.4.5	Calorimetria diferencial de varredura – CDV	45
4.2.4.6	Ensaio de tração	45
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
5.1	PRODUÇÃO DOS PELETES	46
5.2	PRODUÇÃO DOS LAMINADOS	48
5.3	PROPRIEDADES MECÂNICAS	49
5.3.1	Tensão na Ruptura (Trup)	50
5.3.2	Elongação e Módulo de Young	51
5.4	ISOTERMAS DE SORÇÃO DE UMIDADE.....	53
5.5	Permeabilidade ao Vapor de Água (Pva) e Densidade.....	56
5.6	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA -(MEV)	58
5.7	CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA -(CDV)	61
6	CONCLUSÃO	63
	REFERÊNCIAS	64

1 INTRODUÇÃO

Os polímeros biodegradáveis vêm se destacando cada vez mais no cenário mundial, principalmente por ser uma alternativa aos plásticos convencionais, conhecidamente de difícil controle quando descartados na natureza. O principal benefício na decisão por biodegradáveis é que em sua maioria, quando dispostos em ambientes microbiologicamente ativos como solos, usinas de compostagem ou aterros sanitários, se decompõem em dióxido de carbono, metano e água (dependendo do nível de oxigenação do meio) em curto espaço de tempo, diminuindo o efeito danoso ao meio ambiente produzido pelas resinas convencionais (PRADELLA, 2006).

O amido está entre as matérias-primas vegetais que vêm se destacando no campo dos recursos renováveis. Além de ser empregado nas indústrias de alimentos, de cosméticos, farmacêutica, de papel e têxtil, vem sendo utilizado também como coadjuvante em materiais termoplásticos, tendo aplicações como embalagens flexíveis (filmes), potes para plantio, pratos e talheres descartáveis, devido a sua biodegradabilidade e baixo custo. Processos mecânicos que promovem a perda da estrutura original do grânulo de amido como desestruturação ou plastificação podem ser realizados em equipamentos convencionais de processamento de polímeros, como extrusoras, injetoras ou cilindros (CORRADINI et al., 2005). Porém, para a substituição de qualquer material plástico pelo amido não é muito simples, pois ele é solúvel em água e quebradiço, propriedades indesejáveis a qualquer aplicação.

Uma das alternativas encontradas para diminuir tais dificuldades é a combinação do amido com poliésteres biodegradáveis, como por exemplo, o poli(butileno adipato co-tereftalato) ou PBAT. Esse poliéster é um copoliéster alifático aromático, inteiramente biodegradável em poucas semanas pela ação de enzimas naturais, desenvolvido para extrusão principalmente de filmes, o qual possui nome comercial de Ecoflex® e tem sido objeto de investigação de diversos pesquisadores (CASARIN, 2004; Le DIGABEL; AVEROUS, 2006; ALVES, 2007; COSTA, 2008) e em diferentes aplicações.

O uso de fibras de origem celulósica para reforçar misturas poliméricas a base de amido e outros materiais biodegradáveis vem sendo

largamente estudado nos últimos anos. Quando essas são misturadas a poliésteres biodegradáveis com amido termoplástico (ATp), suas propriedades mecânicas se tornam notadamente melhoradas, atribuído ao caráter hidrofílico das fibras naturais (JOSEPH; JOSEPH; THOMAS, 1999) em consonância ao caráter também hidrofílico do ATp (AVEROUS; BOQUILLON, 2004). A mandioca é uma fonte natural de amido e fibras, encontrando-se muito bem adaptada e difundida por todas as regiões do Brasil. Devido ao elevado teor de umidade das raízes recém-colhidas, em torno de 60%, a utilização por períodos de tempo mais longos se dá através de produtos desidratados como a farinha, que apresenta umidade em torno de 14%.

Com base no exposto acima, o objetivo deste trabalho foi desenvolver e caracterizar materiais biodegradáveis em forma de laminados, utilizando os processos de extrusão e termoprensagem, colaborando assim, nos estudos de materiais poliméricos a base de matérias-primas de origens renováveis.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

No Brasil o consumo dos materiais poliméricos, em geral os plásticos, apresenta um índice anual médio de crescimento de 10%, valor dificilmente alcançável por qualquer outra classe de material. A facilidade de se melhorar e modificar uma gama de propriedades como mecânicas, térmicas, elétricas e ópticas, inclui essa classe de materiais entre os mais estudados e promissores no desenvolvimento de novos produtos. Mesmo com os elevados preços do petróleo, do qual a maioria dos polímeros sintéticos é derivada, pode-se afirmar que os polímeros são os principais materiais básicos de consumo. Os plásticos fazem parte do grupo dos polímeros, onde também encontramos ainda várias classes de materiais como as borrachas, fibras, tintas, adesivos e espumas (REIS, 2010). Estes materiais estão presentes no nosso dia-a-dia, gerando uma grande quantidade de resíduos, sendo um dos grandes problemas ambientais das nações industrialmente avançadas. Dessa forma, o desenvolvimento de materiais seguros ecologicamente como os polímeros biodegradáveis, é um importante objeto de estudo.

A degradação ou alteração das propriedades de um polímero é resultante de reações químicas de diversos tipos, que podem ser intra ou intermoleculares. Pode ser um processo de despolimerização, de oxidação, de reticulação ou de cisão de ligações químicas. Pode ser causada por eventos diferentes, dependendo do material, da forma de processamento e do seu uso (DE PAOLI, 2008).

A ASTM 6400-99 (2002) traz uma abrangente forma de enquadramento das diferentes definições encontradas para polímeros e plásticos biodegradáveis, são elas: Plástico degradável: projetado para experimentar uma mudança significativa em sua estrutura química sob condições ambientais específicas, resultando na perda de algumas propriedades que podem ser medidas por métodos de teste padrão apropriados ao plástico e sua aplicação em período de tempo que determina a sua classificação; plástico biodegradável: plástico no qual a

degradação resulta da ação de micro-organismos de ocorrência natural, tais como bactérias, fungos e algas; plástico compostável: aquele que sofre degradação por processos biológicos durante a compostagem, produzindo CO₂, água, componentes inorgânicos e biomassa a uma taxa pertinente com outros materiais compostáveis conhecidos e que não deixa qualquer material visível, perceptível ou tóxico; desintegração durante a compostagem: um material plástico terá que se desintegrar durante a compostagem de modo que nenhum resíduo plástico seja distinguível de outro material orgânico, e também, não deve ser encontrado em quantidades significativas perante uma seleção no meio onde se encontra (ASTM 6400, 99). Sabe-se também que, durante o processamento, os polímeros são fundidos e moldados a um formato desejado e, assim, podem também sofrer prévia degradação causada pela temperatura e por forças mecânicas às quais o material é submetido (ROSA, 2000).

Averous e Boquillon (2004) citam quatro classes de materiais biodegradáveis (Figura 1): polímeros agrícolas (usados sozinho ou em mistura com materiais sintéticos biodegradáveis); polímeros microbianos (obtidos a partir da fermentação de produtos agrícolas, por exemplo, os polihidroxicanoatos ou PHA); mono ou oligômeros como os polimerizados por processos químicos convencionais, usando como matéria-prima produtos obtidos a partir da fermentação de produtos agrícolas (ácido láctico), obtendo-se ácido polilático (PLA); e os derivados por síntese, obtida por via sintética clássica como os policaprolactonas ou PCL, poliésteraminas (PEA), copoliéster alifático como o poli (butileno succinato adipato) (PBSA) e os copoliésteres alifáticos co-tereftalatos como o poli (butileno adipato co-tereftalato) (PBAT).

Poliésteres aromáticos têm excelentes propriedades físicas e mecânicas comparadas aos alifáticos, como é o caso do poliéster termoplástico polietileno tereftalato (PET), porém sua forte resistência ao ataque de fungos ou bactérias o torna pouco suscetível a degradabilidade em condições ambientais favoráveis. Seu consumo foi da ordem de 13 milhões de toneladas no mundo (CHEN et al., 2008) e 522 mil toneladas no Brasil, em 2009 (Revista Plástico Sul, 2010). Em termos de poliésteres biodegradáveis, na maioria dos casos, o ataque biológico se processa pela hidrólise das ligações éster ou amida catalisada enzimaticamente.

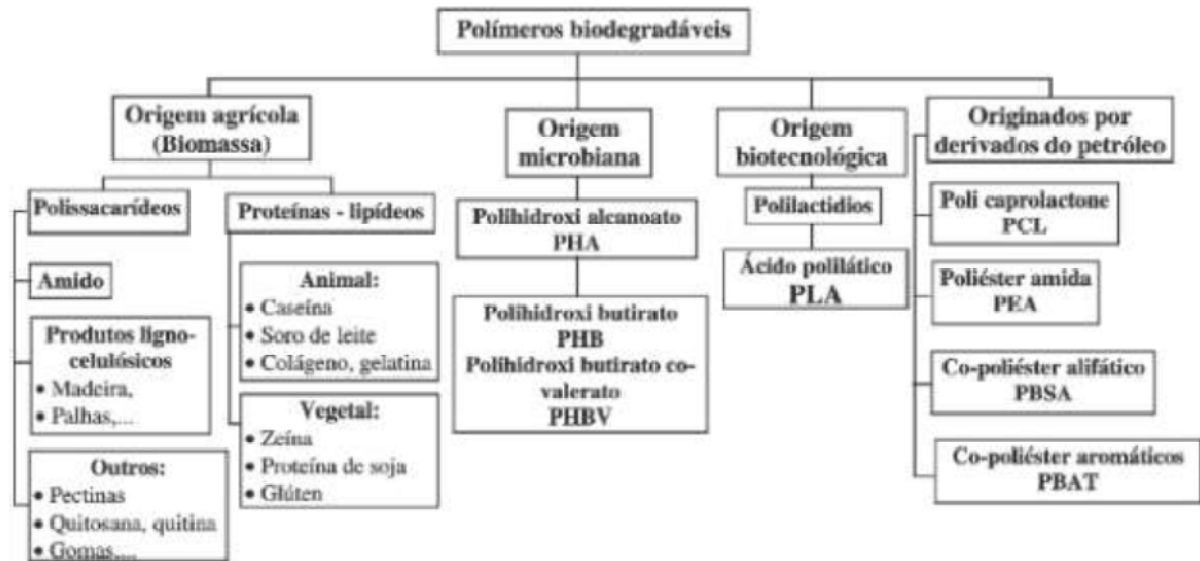


Figura 1 – Principais origens de obtenção dos polímeros biodegradáveis
Fonte: Averous e Boquillon (2004).

Esse primeiro passo da despolimerização é um processo de erosão da superfície, pois a enzima não consegue diretamente penetrar na matriz polimérica; a consequência desse ataque é a geração de intermediários hidrossolúveis que podem assim ser assimilados pelas células e então metabolizados; essa hidrólise primária pode também não ser catalisada por enzimas, onde os intermediários dessa despolimerização são diretamente metabolizados pelos micro-organismos (CHEN et al., 2008).

Zhao et al. (2005) citam que, dentre os polímeros biodegradáveis produzidos atualmente, os poliésteres alifáticos são promissores pelas propriedades funcionais apresentadas e pela sua suscetibilidade ao ataque microbiológico. Esses compostos são geralmente sintetizados por combinação de dióis ou derivados, como o 1,2 etanodiol, 1,3 butanodiol ou o 1,4 propanodiol com ácidos dicarboxílicos alifáticos como ácidos adípico, sebácico ou succínico, entre outros. A biodegradação de poliésteres alifáticos é influenciada não somente pela estrutura química e balanço entre unidades hidrofílicas e hidrofóbicas, mas também pela elevada ordenação estrutural que afeta a cristalinidade, orientação e outras propriedades morfológicas. O grau de cristalinidade é o fator determinante da degradabilidade, uma vez que a biodegradação começa na região amorfa continuando nas regiões cristalinas (CHEN et al., 2008).

Vários polímeros sintéticos têm sido usados para melhorar algumas propriedades mecânicas de amido termoplástico, como o PBAT (COSTA, 2008; KIKUTANI; SHI; ITO, 2005; LE DIGABEL; AVEROUS 2006) e poli (butileno succinato co-adipato) – PBSA (SAKANAKA, 2007);

2.1.1 Poli (butileno adipato co-tereftalato) / PBAT

O poli (butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) é um copoliéster alifático aromático biodegradável, obtido pela condensação do 1,4 butenodiol com o ácido 1,4 benzenodicarboxílico (tereftálico) e ácido hexanodióico (adípico), comercializado pela empresa BASF (Alemanha) com o nome comercial de Ecoflex®. É um importante polímero da classe dos biodegradáveis, pois tem sido investigado por diversos pesquisadores em diferentes aplicações como: em blendas com amido termoplástico (COSTA, 2008), blendas com polímeros de recursos naturais como o PLA, em compósitos baseados em fibras lignocelulósicas (ALVES, 2007), blendas com PHB e pó de madeira (CASARIN, 2004), dentre outros. A Figura 2 mostra sua estrutura química e a Tabela 1 mostra algumas propriedades do Ecoflex®.

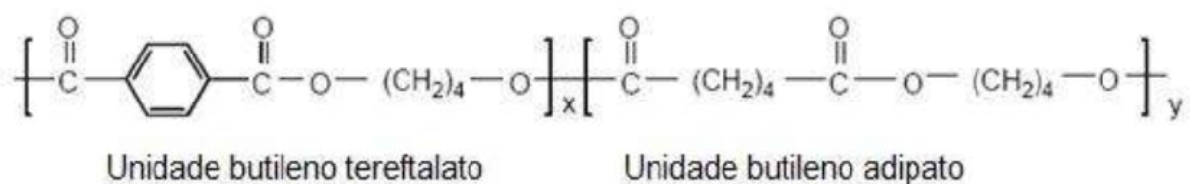


Figura 2 – Estrutura química do poli (butileno adipato co-tereftalato) (PBAT).
Fonte: Gu, S.-Y. et al. (2008).

Tabela 1 – Propriedades Ecoflex®

<i>PBAT - ECOFLEX®</i>	
<i>Propriedades</i>	<i>Valor</i>
Densidade	1,25 – 1,27 g.cm ⁻³
Temperatura de fusão (Tf)	110 – 120 °C
Temperatura de transição vítrea (Tg)	- 30 °C

Fonte: BASF (2008).

2.1.2 Amido de Mandioca

Dentre os amidos naturais, o amido de mandioca apresenta grande potencial de utilização na produção de materiais biodegradáveis, principalmente no Brasil, devido ao preço baixo (por volta de US\$0,25/kg) comparado com polímeros sintéticos, e seu alto volume de produção, em torno de 583,8 mil toneladas em 2009 (ABAM, 2010). Também conhecido como fécula, polvilho doce ou tapioca, é um produto amiláceo extraído das partes subterrâneas comestíveis da mandioca com umidade de 13 a 14% (ABAM, 2007).

O amido é constituído de duas macromoléculas principais: a amilopectina, que é uma molécula ramificada, e a amilose, essencialmente linear (SOUZA; ANDRADE, 2000), como pode ser visto na Figura 3. A estrutura da molécula da amilose é relativamente longa, linear, contendo aproximadamente 99% de ligações α (1 \rightarrow 4), formada por unidades de anidroglicose, enquanto que amilopectina é uma molécula maior, ramificada, constituída de 95% de ligações α (1 \rightarrow 4) e 5% de ligações α (1 \rightarrow 6) (RICHARD; KARKALAS, 2004). A aplicação do amido como polímero natural na confecção de materiais se baseia nas propriedades químicas, físicas e funcionais da amilose para formar géis e na sua capacidade para formar filmes. As moléculas de amilose em solução aquosa, devido à sua linearidade, tendem a se orientar paralelamente, aproximando-se o suficiente, para que se formem ligações de hidrogênio entre hidroxilas de polímeros adjacentes. Como resultado, a afinidade do polímero por água é reduzida, favorecendo a formação de pastas opacas e materiais termoformáveis (SHIMAZU et al., 2007).

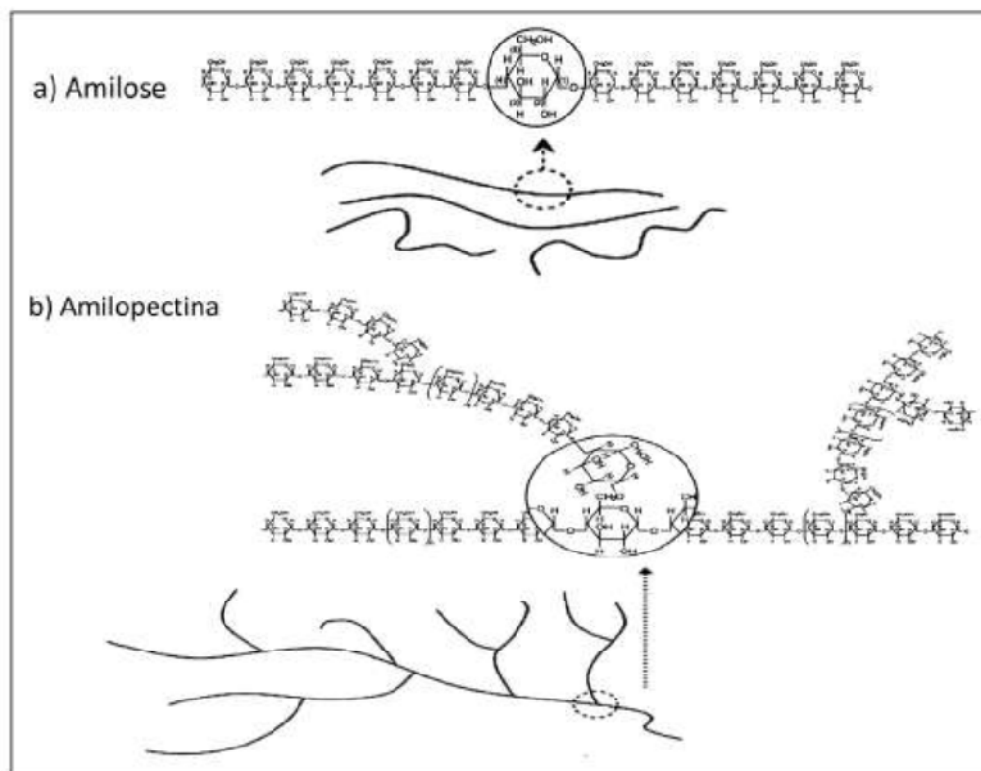


Figura 3 – Estruturas da amilose (a) e amilopectina (b).
Fonte: Adaptado Liu et al. (2009) e Kaplan (1998).

Destaca-se na molécula de amido dois importantes grupos funcionais: o grupo hidroxila ($-OH$), suscetível às reações de substituições e as ligações éter ($C-O-C$), suscetíveis à ruptura de cadeias. No primeiro grupo, a hidroxila da glicose tem caráter nucleofílico e através das reações com esse grupo, modificações de várias propriedades podem ser obtidas. Podem ocorrer também, ligação cruzada e ponte de hidrogênio, mudando a estrutura da cadeia, aumentando a viscosidade, reduzindo a retenção de água e aumentando a resistência ao cisalhamento (SEBIO, 2003).

French (1973) e Robin et al. (1974) propuseram um modelo para a amilopectina em forma de cachos ou “*clusters*” associados. As cadeias de amilopectina dentro dos grânulos estão radialmente arranjadas com seus grupos terminais não redutores em direção à superfície, e estas são organizadas alternando áreas cristalinas e amorfas. Cada “*cluster*” contém uma região com pontos de ramificação (área amorfa) e uma região com segmentos curtos da cadeia de amilopectina que forma duplas hélices (área cristalina), conforme a Figura 4.

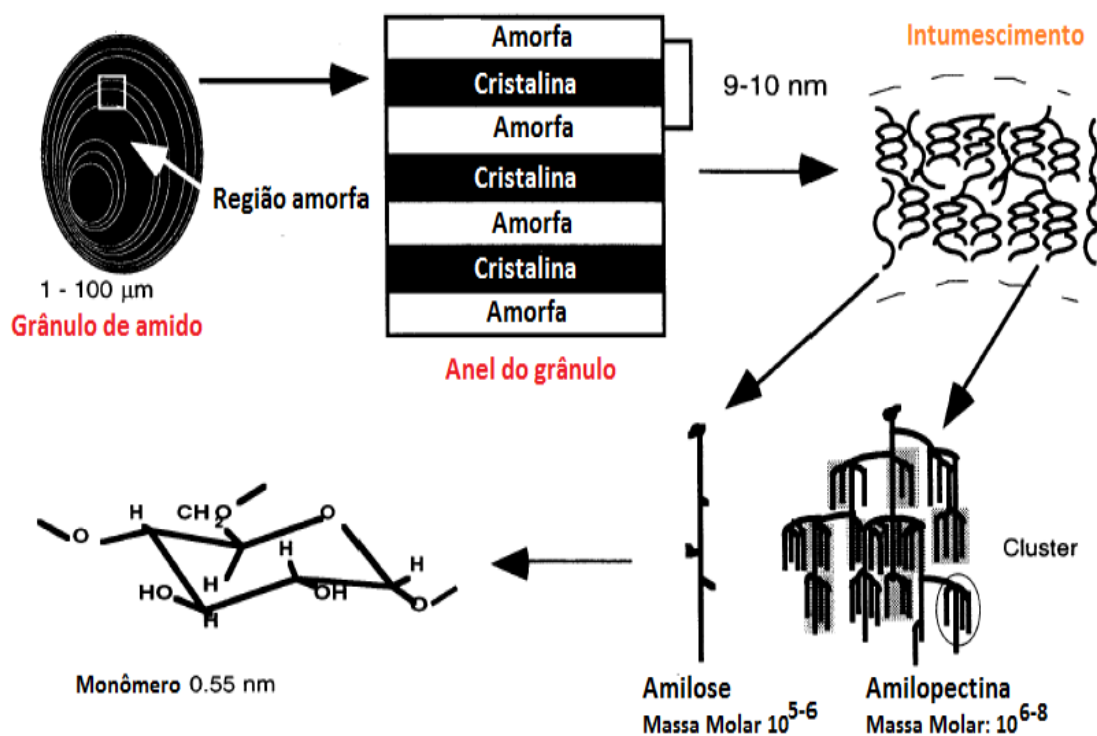


Figura 4 – Diagrama da estrutura molecular da amilopectina em forma de clusters e as regiões cristalinas e amorfas.

Fonte: adaptado de Buleon et al., 1998.

Diferentemente da maioria dos polímeros convencionais, os grânulos de amido sofrem mudanças de fase distintas e complexas durante o processamento térmico, normalmente em ambiente aquoso, incluindo intumescimento do grânulo amido, perda de birrefringência, fusão e solubilização. A gelatinização é a transformação irreversível do amido granular em uma pasta viscoelástica, fenômeno que acontece na presença de excesso de água e leva à destruição da cristalinidade e da ordem molecular do grânulo através do rompimento das ligações de hidrogênio, as quais inicialmente mantinham a integridade deste (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

No entanto, conforme a temperatura aumenta os grânulos de amido vão se tornando progressivamente mais móveis e as regiões cristalinas se fundem. O processo de gelatinização em ambiente de baixo conteúdo de umidade poderia ser mais exatamente definido como a fusão, e exige temperaturas bem maiores para acontecer do que a gelatinização. Além dos efeitos da umidade, a pressão pode também influenciar no comportamento da gelatinização/fusão do amido (LIU et al. (2009). Kokini et al. (1990) observou no amido de mandioca, para teores de umidade

de 20% e 30%, aumentando a pressão de 15 para 200 psi um aumento de 57°C na temperatura de gelatinização. Herh e Kokini (2001) observaram uma mudança na temperatura de fusão do amido de milho na presença de água, com variação de 1 K/bar em comparação com o polietileno (PE), que é da ordem de 0,04 K/bar, indicando que o amido é muito mais sensível às mudanças na pressão do que os tradicionais polímeros à base de petróleo.

A Figura 5 mostra a micrografia de vários tipos de amidos de diferentes fontes botânicas, com suas quantidades de amilose e amilopectina.

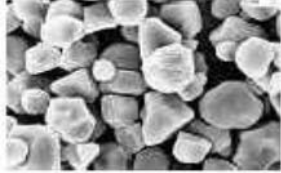

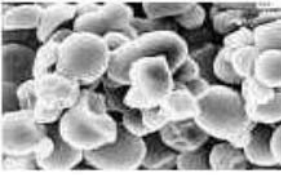
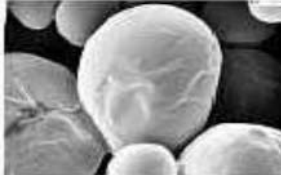
Fonte	Forma do grânulo	Diametro (µm)	Amilose (%)	Amilopectina (%)
Milho		5-26	28	72
Arroz		3-8	30	70
Mandioca		5-30	14-18	86-82
Batata		15-100	18-20	82-80

Figura 5 – Micrografia de diferentes fontes de amido.

Fonte: Corradini et al. (2007).

2.1.3 Plastificante e Amido Termoplástico

O amido não é um verdadeiro termoplástico, e para que adquira tal característica, sua estrutura granular semicristalina precisa ser destruída para dar origem a uma matriz polimérica homogênea e essencialmente amorfa, necessitando da presença de plastificantes (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

Um plastificante é uma substância não volátil, com um ponto de ebulição alto, miscível e quando adicionado a outro material altera suas propriedades físicas e/ou mecânicas. São componentes de baixo peso molecular como a água ou polióis (sorbitol, glicerol e polietilenoglicol), têm a habilidade de ocupar posições entre as cadeias dos polímeros aumentando a distância entre elas, passando a ser parte integrante de sistemas poliméricos e, assim, aumentam a flexibilidade e a plasticidade dos polímeros puros rígidos. Os plastificantes reduzem as forças intermoleculares e aumentam a mobilidade das cadeias dos polímeros, com diminuição de possíveis descontinuidades e zonas quebradiças. Favorecem a transição do material do estado vítreo, caracterizado por uma menor mobilidade molecular entre as cadeias do polímero e por uma maior rigidez, para um estado borrachento ou gomoso (amorfo), de maior mobilidade molecular e conseqüentemente maior flexibilidade. Os plastificantes têm a característica de diminuir a temperatura em que essa transição de estado vítreo para amorfo ocorre, a chamada temperatura de transição vítrea (T_g) (BILIADERIS, 1992; GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1993).

Na obtenção de amido termoplástico (ATp) é necessário que o sistema amido/plastificante adquira comportamento similar ao de um termoplástico fundido, obtido por extrusão mono ou dupla-rosca, através de introdução de energia mecânica e térmica (LOURDIN et al., 1998). Segundo Vilpoux e Averous (2003), quando ocorre esse comportamento, este se torna fluido permitindo seu uso em equipamentos de injeção e/ou extrusão por calandragem ou sopro, normalmente utilizados para os plásticos sintéticos. Durante o processo termoplástico, a água ou outro plastificante, atua como formador de ligação pontes de hidrogênio com o amido. Esse fato é devido ao amido ser um polímero constituído de três grupos hidroxila por monômero, fornecendo grande possibilidade de ligações intra e intermolecular. Quando os plastificantes formam ligações de hidrogênio com o

amido, as ligações originais entre grupos hidroxilas das moléculas de amido são destruídas, permitindo dessa forma, promover a plastificação (KENNEDY; MAA; YUA, 2005). Pelo fato dos plastificantes abaixarem a Tg e, conseqüentemente, o ponto de fusão do amido, consegue-se trabalhar abaixo das temperaturas de decomposição do amido, que é em torno de 300°C (SHUJUN, 2005).

As maiores desvantagens do ATp são sensibilidade à água, mudanças nas propriedades mecânicas com o tempo (VAN SOEST, 1999), cristalização devido à plastificação e baixa resistência ao impacto (ALVES, 2007). O aumento da hidroflicidade e permeabilidade ao vapor de água são devidos ao caráter hidrofílico da maioria dos plastificantes empregados em filmes de amido (MALI et al., 2004). De acordo com Mchugh e Krochta (1994), o aumento do teor do plastificante leva ao aumento, também, da permeabilidade aos gases de filmes hidrofílicos, pois se aumenta a mobilidade e diminui a densidade entre as suas moléculas, facilitando a transmissão dos gases através do material. Portanto, a associação de amido termoplástico (ATp) com poliésteres tem a finalidade de melhorar propriedades mecânicas e diminuir a sensibilidade a água dos ATp, por outro, lado reduzir o custo dos poliésteres biodegradáveis (BOGOEVA-GACEVA et al., 2007).

2.2 FIBRAS

Muitos resíduos agropecuários são fibrosos, tais como: cascas de frutas, vegetais e cereais, resíduos de fecularias e de indústrias moageiras de cereais, como milho, trigo, aveia, arroz, entre outros. Vários destes resíduos poderiam ser utilizados na produção de plásticos biodegradáveis, como fonte de fibras, como casca de aveia, pó de madeira, sabugo de milho, bagaço de cana-de-açúcar, entre outros (ALVES, 2007).

As fibras vegetais são carboidratos complexos, ocorrem naturalmente em plantas e consistem principalmente de celulose, hemicelulose e lignina (insolúveis em água) e pectina (solúveis em água) e uma pequena quantidade de ceras e ácidos graxos. A determinação de fibra bruta (FB) envolve o uso de ácidos e bases fortes para isolá-la. Geralmente, a FB consiste principalmente

de celulose com pequenas quantidades de lignina e hemicelulose (MERTENS, 1992). As características das fibras vegetais dependem das propriedades dos componentes individuais, a estrutura de fibrilas e as lamelas da matriz, que quimicamente consistem de hemicelulose, lignina e pectina (MATTOSO et al. , 2000). A celulose, na forma de α -celulose, é um polímero natural, formado de estruturas filamentosas as microfibrilas (com 4 a 20nm de diâmetro) que se reúnem em feixes maiores constituindo a armação da parede celular, consistindo de estrutura linear de unidades repetidas de glicose, onde cada unidade de repetição contém três grupos hidroxilas, conferindo habilidade de fazer ligações ponte de hidrogênio com outras moléculas. A fração hemicelulose compreende um grupo de polissacarídeos compostos de uma combinação de unidades repetidas moléculas de açúcares de 5 e 6 carbonos. Difere da celulose por conter unidades diferentes de açúcares e também contém maior quantidade de cadeias ramificadas laterais. A hemicelulose forma a matriz suporte para as microfibrilas de celulose, e é hidrofílica. As microfibrilas de celulose são alinhadas seguindo o comprimento da fibra (Figura 6), as quais conferem uma resistência a flexão e tensão aplicada e também rigidez a

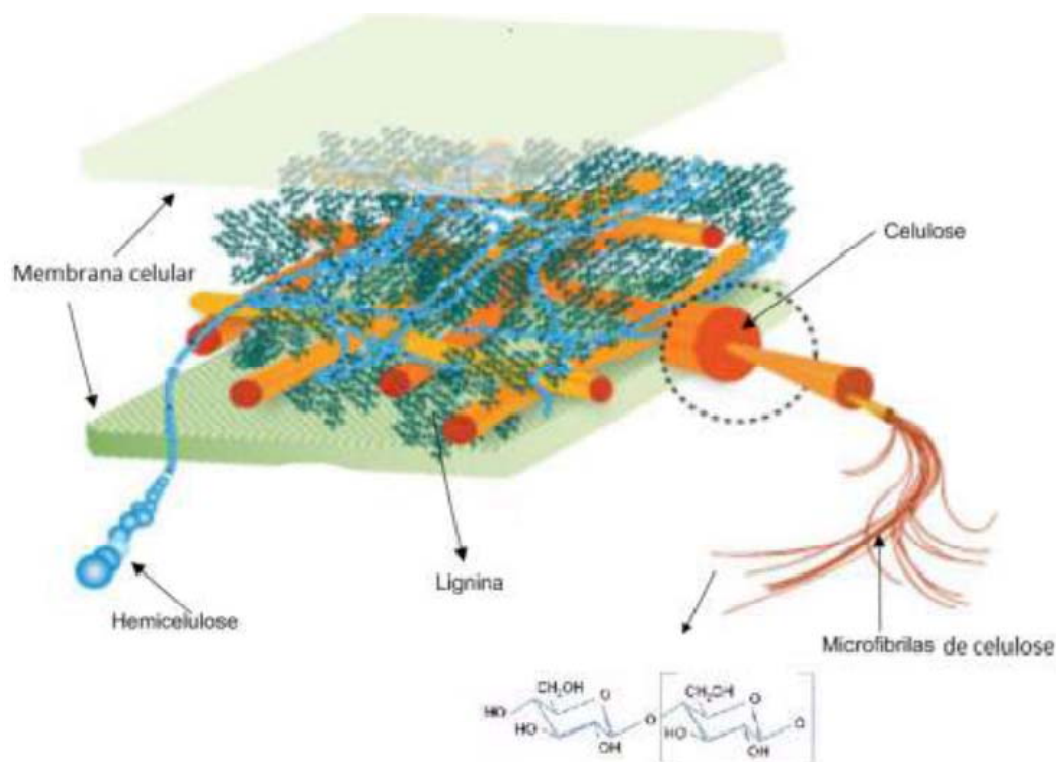


Figura 6 – Estrutura da parte interna de uma parede vegetal

Fonte: adaptado de www.ceres.net/AboutUs/AboutUs-Biofuels-Carbo.html

compósitos. A eficiência das fibras no reforço dessas características é relacionada à celulose e sua cristalinidade (LIMA, 2002). A lignina é um complexo polímero de hidrocarbonetos, com constituintes alifáticos e aromáticos, é uma estrutura muito difícil de ser quebrada em unidades monoméricas por qualquer processo físico-químico. É hidrofóbica na natureza, conferindo rigidez às plantas. Contém cinco grupos hidroxilas e cinco metoxila por unidade monomérica. A principal dificuldade é isolar a lignina na sua forma na nativa da fibra. A celulose é responsável pela estrutura da fibra, enquanto a lignina é um biopolímero responsável por manter as fibras unidas e conferir rigidez ao material final (JESUS, 2008). A pectina é um nome dado para um grupo específico de heteropolissacarídeos. Confere flexibilidade as plantas são compostas por uma cadeia linear de ácido galacturônico ligado por associação em uma cadeia polissacarídea (LIMA, 2002).

Fibras são utilizadas em matrizes poliméricas plásticas para conferir resistência e flexibilidade a estes compostos. Têm sido empregadas com sucesso na tentativa de diminuir custos e gerar reforço estrutural. Tal reforço nos materiais poliméricos sempre que se faz necessário quando se deseja o aumento de resistência à tração e uma menor deformação na elasticidade, quando comparadas à matriz sem fibras (GRECO; MARTUSCELLI, 1989), assim como vários autores (MULLER, 2007; AVÉROUS; LE DIGABEL, 2006; CURVELO CARVALHO; AGNELLI, 2001; WOLLERDORFER; BADER, 1998) verificaram a diminuição das propriedades de permeação de vapor de água de filmes, à medida que o teor de fibras foi incrementado.

Este comportamento frente a esforços mecânicos e barreira ao vapor de água são atribuídos ao caráter reforçador das fibras de celulose, dada à similaridade estrutural com o amido, o que permite uma forte adesão entre a matriz polimérica e a fibra.

Curvelo, Carvalho e Agnelli (2001) trabalhando com laminados de ATP e microfibras de eucalipto obtiveram melhores resultados para o módulo de Young e resistência à elongação. Muller (2007), com filmes de ATP e adição de fibras de celulose, encontrou materiais mais rígidos, mais resistentes a tensão na ruptura e diminuição do alongamento na ruptura. Laminados a partir de feixes de fibras de linho e PCL termoplástico mostraram melhores tensões e elasticidade quando comparados ao composto termoplástico puro (MONDRAGON et al., 2006). Filmes de ATP de mandioca e fibras de casca de trigo integral, também mostraram

melhoras nas propriedades mecânicas quando utilizado maior conteúdo dessas fibras (FAMÁ; GERSCHENSON; GOYANES 2008). Laminados de ATP reforçado com fibras lignocelulósicas demonstraram que ao aumentar para 20% o conteúdo de fibras, a tensão na ruptura triplicou, enquanto que a elasticidade diminuiu 19% (KENNEDY; MAA; YUA, 2005). Alves (2007) utilizou casca de aveia, polpa de madeira e celulose e PBAT; por outro lado, Le Digabel e Averous (2006) utilizaram celulose, lignina e hemicelulose de casca de trigo com PBAT e encontraram melhoras no comportamento mecânico devido à alta compatibilidade entre eles.

Deve-se atentar para o fato de que a qualidade de um polímero reforçado com fibra depende fundamentalmente da interação fibra-matriz, quantidade de fibra, razão do comprimento/diâmetro bem como a orientação das fibras (JOSEPH; JOSEPH; THOMAS, 1999), pois apenas uma interface com boa interação permite a transferência de tensão da matriz para a fibra (JESUS, 2008).

2.3 MANDIOCA COMO MATÉRIA-PRIMA

Os subprodutos da industrialização da mandioca são partes constituintes da própria planta, gerados em função do processo tecnológico adotado. A farinha de mandioca é definida como produto obtido de secagem da massa ralada e prensada da mandioca (VILPOUX; CEREDA, 2003).

Segundo a ANVISA (1978), a farinha de mandioca se classifica como:

- ❖ Produto obtido pela ligeira torração da raladura das raízes de mandioca (*Manibot utilissima*) previamente descascada, lavada, e isentas do radical cianeto. O produto submetido à nova torração é denominado "farinha de mandioca torrada";

Ou ainda segundo o CODEX Alimentarius:

- ❖ Farinha de mandioca comestível, (*Manihot esculenta crantz*) é o produto preparado a partir de pedaços de mandioca, triturada ou moída, seguido de peneiramento para separar a fibra da farinha. No caso da farinha comestível preparada a partir de mandioca amarga (*Manihot utilissima*

pohl), a desintoxicação é realizado por imersão dos tubérculos em água por alguns dias, antes de submeter à secagem das raízes de forma íntegra, massa triturada ou em pequenos pedaços.

Vilpoux e Cereda (2003), analisando oito tipos de farinhas diferentes, proveniente de três estados brasileiros diferentes, encontraram os teores de fibras variando de 2,35% até 5,54%; o amido, de 78,26 a 91,18%. Holloway (1985), analisando raízes de mandioca em porcentagem de peso seco, encontrou 5,8% de pectina, 2,7% de hemicelulose, 1,9% de celulose e 1,1% de lignina. Já Rivera (1993), caracterizando somente a fração fibra de raízes de mandioca, em base seca, encontrou 16,7% de hemicelulose, 15% de celulose, 4,8% de lignina e 10% de pectina.

Portanto, a mandioca e seus subprodutos são matérias-primas que podem utilizados como fonte de amido e fibras na elaboração de materiais biodegradáveis.

2.4 PROCESSAMENTO DE POLÍMEROS

A extrusão pode ser definida como um processo contínuo no qual um polímero é fundido, homogeneizado e forçado a escoar através de uma fenda restrita (matriz) que molda o material para produzir peças com um perfil desejado, ou então, o material ainda fundido é injetado em moldes; após resfriado, o material desejado é formado. É aplicada a termoplásticos, termorrígidos e elastômeros. Esta seqüência geral é obedecida na extrusão, na moldagem ou conformação por injeção e na moldagem por compressão. A extrusora é um equipamento constituído basicamente de um alimentador, um pré-condicionador, uma rosca sem-fim, um cilindro encamisado, uma matriz de saída de material e um sistema de corte (Figura 7). A rosca é a parte central e principal do equipamento e sua geometria influencia grandemente o processo. Está dividido geralmente em três zonas: de alimentação, de transição e de alta pressão. A extrusora se comporta como um trocador de calor devido aos contatos envolvendo as paredes do cilindro, a rosca e o material. Desempenha também a função de reator químico de processamento de polímeros,

pois é capaz de cozinhar, gelatinizar, desnaturar e esterilizar, usando altas temperaturas (até 250°C) em um tempo de residência relativamente curto, de 1 a 2 minutos, e altas pressões, até 25 MPa. (MOURA, 2000).

Nestas condições, durante o processo há a abertura das estruturas terciárias e quaternárias dos polímeros, resultando na quebra e rearranjo das pontes de hidrogênio, permitindo a plastificação e a formação de texturas desejáveis. O controle do processo de extrusão é bastante complexo devido a um grande número de variáveis que o afetam, estes se relacionam com a engenharia do equipamento (desenho da rosca e da matriz), com a matéria-prima (umidade e composição química) e com as condições operacionais (temperatura, velocidade da rosca e fluxo de alimentação) (SAKANAKA, 2007).

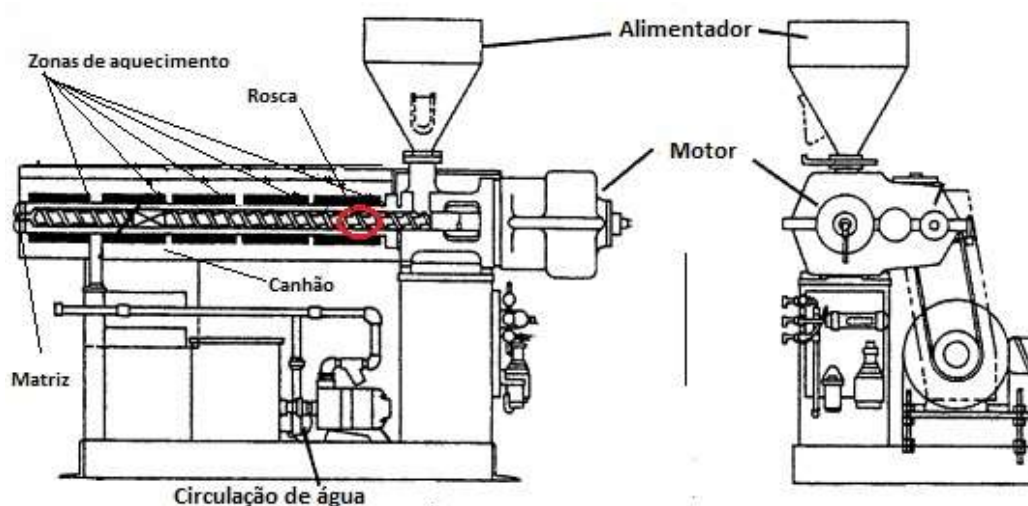


Figura 7 – Modelo de extrusora mororosca.
Fonte: Adaptado de Rosato (2007).

Devido ao processamento por extrusão envolver altas taxas de cisalhamento e alta pressão, há dilaceramento dos grânulos de amido e rápida transferência de água para o interior das moléculas, permitindo que a gelatinização aconteça a reduzidos conteúdos de umidade. Durante a extrusão e a baixas quantidades de água, coexistem pequenas quantidades de amido gelatinizado e fundido, bem como a presença de fragmentos de amido degradado e decomposto (LIU et al., 2009).

As fibras naturais são estruturas que sofrem injúrias mecânica como diminuição de seu tamanho, por exemplo, quando estão em uma suspensão e são misturadas por agitação (JAYARAMAN, 2003). Uma vez que a extrusão é um processamento mais drástico, isto também pode ocorrer.

Como o amido tem pouca compatibilidade com os polímeros sintéticos, geralmente, em uma primeira etapa, se faz uma pré-mistura dos dois materiais, em extrusoras mono ou dupla rosca, com temperatura média de 120°C ao longo do processo. Na segunda etapa, com o amido já incorporado aos grânulos do polímero sintético, o material é novamente extrusado, ou então prensado, para a obtenção dos materiais (COSTA, 2008).

Segundo Seavey (1999), o método chamado de “stacking” consiste em dispor fibras de qualquer natureza em forma de folhas ou mantas intercalando-as com polímero, utilizando equipamento específico dotado de alta temperatura e pressão mecânica, geralmente uma termoprensa. Aplicando-se alta temperatura para que ocorra a fusão do polímero e através de pressão mecânica, a massa fundida é forçada a passar por entre as fibras, ocorrendo impregnação e formação de um novo material. O processo deve ser controlado para que haja suficiente viscosidade do polímero sem degradação térmica da mistura ou para que a temperatura e a pressão não sejam baixas suficientes a ponto de não promover a fusão ou a impregnação do polímero, evitando assim espaços vazios na formação do composto.

2.5 BLENDAS DE AMIDO E POLÍMEROS SINTÉTICOS

Blendas poliméricas são misturas físicas de polímeros estruturalmente diferentes que podem interagir entre si através de forças secundárias como van der Waals, dipolo-dipolo, ligações de hidrogênio (ZIQINATTI, 2005), ou segundo a IUPAC, é definida como “uma mistura macroscopicamente homogênea de duas ou mais espécies diferentes de polímeros”.

Quanto ao estado de mistura entre os polímeros envolvidos, as blendas poliméricas podem ser classificadas como: totalmente miscíveis (monofásicos) parcialmente miscíveis ou imiscíveis. A miscibilidade é também

definida pela IUPAC como “capacidade de uma mistura formar uma única fase em certas faixas de temperatura, pressão e composição”. Misturas de substâncias de baixa massa molar que são heterogêneas à temperatura ambiente, apresentam a tendência a se tornarem homogêneas com o aumento da temperatura (CASARIN, 2004)

Segundo Utracki (1989), há uma variedade de técnicas que podem ser utilizadas para a preparação e caracterização de blendas poliméricas, as mais usadas na preparação são:

- a) Dissolução dos polímeros em um solvente apropriado, formando filmes por evaporação do solvente (casting);
- b) Mistura mecânica através da fusão dos polímeros e posterior prensagem;
- c) Polimerização interfacial.

A mistura de polímeros é uma técnica que tem como objetivo a obtenção de materiais com propriedades diferentes às dos polímeros puros, sendo que esta mistura freqüentemente exibe propriedades superiores quando comparadas às propriedades de cada componente polimérico individualmente. A principal vantagem das blendas é a simplicidade da preparação e fácil controle das propriedades físicas com a mudança das concentrações dos componentes (DE BONA, 2007).

O termo “compatibilidade” é comumente usado para descrever uma mistura completa em nível molecular. Porém, quando temos macromoléculas ou polímeros, as dimensões moleculares são bem maiores e o termo “compatibilidade” deve ser usado com cautela. A compatibilidade, ou homogeneidade de uma mistura de polímeros, pode somente ser definida em função das dimensões moleculares da separação de fases, que geralmente podem ser caracterizadas por diferentes técnicas de medida, como, Calorimetria Diferencial de Varredura (CDV), Análise Mecânico Dinâmico (DMA), Análise Termogravimétrica (TGA), Ressonância Magnética Nuclear (RMN), dentre outras (SAKANAKA, 2007).

2.6 CARACTERIZAÇÃO DOS LAMINADOS

2.6.1 Microestrutura

A análise morfológica pode fornecer informações a respeito da estrutura do material como miscibilidade, porosidade e outros aspectos microestruturais (CASARIN, 2004), utilizando para tal, a microscopia eletrônica de varredura, podendo-se observar a presença de domínios e adesão entre fases de blendas poliméricas (ALVES, 2007).

No caso particular da microscopia eletrônica de varredura (MEV), o princípio de operação baseia-se, fundamentalmente, na quantificação dos elétrons secundários emitidos por uma amostra como resposta a uma excitação eletrônica incidente. Os elétrons secundários são coletados por um detector, produzindo a imagem (BARBAROTO, 2006). Esta técnica permite o estudo de estruturas superficiais ou internas; as imagens têm alta profundidade de foco, que significa obter diferentes relevos da superfície; são imagens tridimensionais, portanto, mais fáceis de interpretar que as imagens de projeção da microscopia de transmissão; são métodos simples de preparação das amostras e obtenção de imagens (CANEVAROLO JR, 2004).

2.6.2 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas compreendem as propriedades de materiais de desenvolverem deformações reversíveis e irreversíveis. Estas características são geralmente avaliadas por meio de ensaios técnicos através das respostas que esses materiais apresentam quando submetidos a diversos esforços de tensão-deformação (SEBIO, 2003).

Segundo a ASTM (638-03, 2004), entidade mundial que regulamenta as normas de ensaios em diversos tipos de materiais, as definições são:

- ❖ Resistência máxima à tração ($F_{m\acute{a}x}$) é aquela oferecida pelo material quando submetido à força de tração (N) enquanto que a resistência à tração na ruptura (“Frup” ou “Trup”) é a resistência oferecida pelo material até o limite máximo antes de se romper, medido em MPa.
- ❖ Elongação na ruptura (ϵ) representa o aumento percentual do comprimento (L) em relação ao seu comprimento inicial (L_0), definido pela Equação (1):

$$\epsilon(\%) = \frac{(L - L_0)}{L_0} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 1})$$

- ❖ Módulo de elasticidade ou de Young (MPa), é a razão entre a tensão de tração e a deformação dentro do limite elástico em que a deformação é totalmente reversível e proporcional à tensão, característico da região linear da curva tensão versus deformação; é um indicador da rigidez do material polimérico.

A Figura 8 mostra uma curva característica de força de tração versus alongamento.

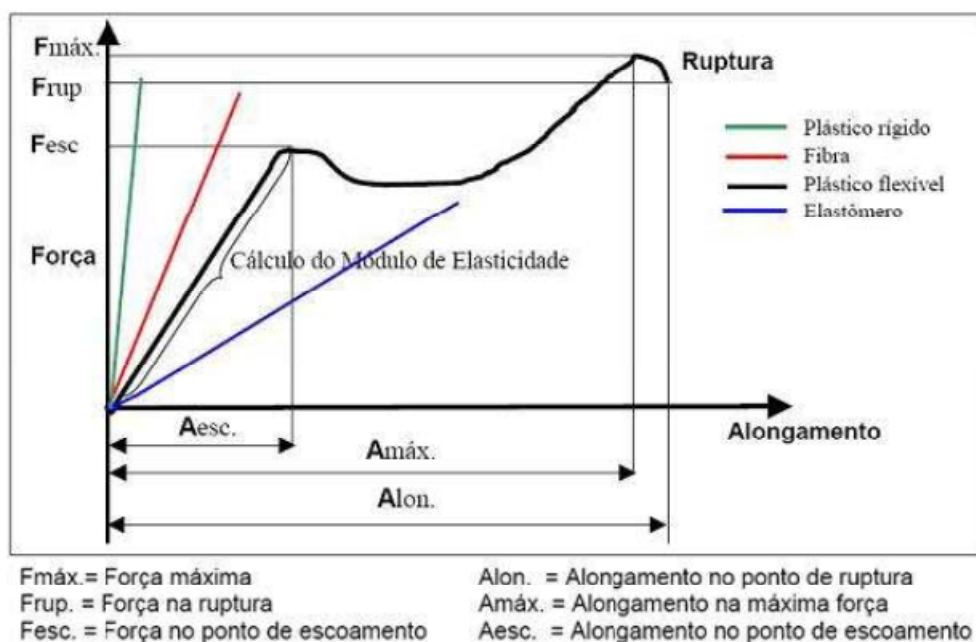


Figura 8 – Curvas características de Força de Tração versus Alongamento de diferentes tipos de materiais poliméricos.

Fonte: SEBIO (2003), adaptado de Brown (1981).

2.6.3 Espessura e Densidade

Quando se conhece a espessura de um material e sua natureza química, é possível obter informações teóricas sobre suas propriedades mecânicas, de barreira a gases e ao vapor de água (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

2.6.4 Propriedades de Barreira

A capacidade de um material, por exemplo, embalagens, em resistir à absorção ou evaporação de gases e vapores permeação de lipídios e a passagem de luz, é definida como barreira (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

A propriedade de barreira mais discutida para esses materiais é a permeabilidades ao vapor de água (PVA), influenciada por características intrínsecas do material (grau de cristalinidade, densidade, polaridade e simetria), teor de plastificante e pelas condições ambientais de umidade relativa e temperatura as quais se encontra expostos (MULLER, 2007). Segundo a norma ASTM E96-00 (2002) a permeabilidade é a taxa de propagação do vapor de água por unidade de área de um material plano de espessura unitária induzida por uma diferença de pressão de vapor entre duas superfícies específicas, sob condições fixas de temperatura e umidade.

O processo de permeação de gases e vapores através dos espaços intermoleculares do filme plástico acontece em três etapas (SARANTÓPOULOS et al., 2002):

- ❖ Sorção e solubilização do permeante no polímero;
 - ❖ Difusão e sorção do permeante através do polímero devido à ação de um gradiente de concentração;
 - ❖ Dessorção e evaporação do permeante na face do polímero,
- A Figura 9 exemplifica como ocorre a permeação.

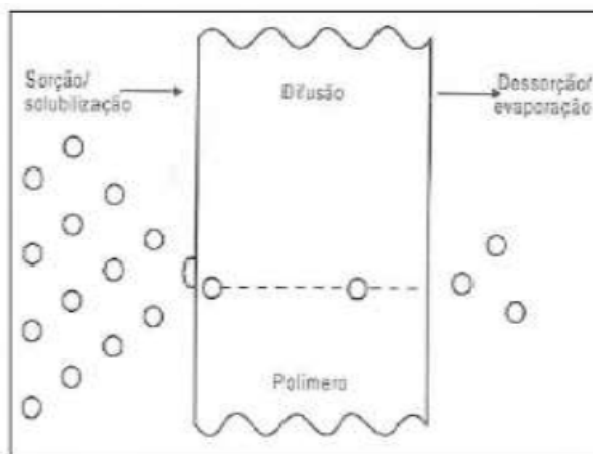


Figura 9 – Esquema de permeação de vapor de água e gases em filmes poliméricos
Fonte: Sarantópoulos et al. (2002).

2.6.5 Isotermas de Sorção de água

A absorção/adsorção de moléculas de água na superfície ou interior de um material pode ser de natureza química ou física, podendo ocupar uma ou mais camadas (MATHLOUTHI; ROGÉ, 2003). A isoterma é uma curva que descreve experimentalmente, a relação de equilíbrio de uma quantidade de água sorvida por componentes do material em estudo, a certa pressão de vapor ou umidade relativa e temperatura controlada. Esta relação depende da composição química do material avaliado (gordura, amido, açúcar, proteínas, etc.) (PARK et al. 2001). Um dos modelos matemáticos mais utilizados para descrever as isotermas é modelo de GAB (Guggenheim-Anderson-de Bôer), que fornece não somente o valor da monocamada, mas também informação adicional relacionada às multicamadas envolvidas (GENNADIOS, 2002). Lomauro, Bakshi e Labuza, (1985) citam que a primeira região de uma isoterma se localiza em uma a_w de 0 -0,35 e representa a adsorção de água na monocamada; a segunda região com a_w entre 0,35 -0,60 representam a adsorção nas demais camadas após a monocamada, e a terceira região, que corresponde a uma a_w superior a 0,60, representa a região onde a água é condensada no interior dos poros, causando a dissolução de materiais solúveis presentes. A equação de GAB tem sido mais utilizada, principalmente, por cobrir a isoterma em uma maior faixa de a_w , entre 0,05 a 0,9 (GALDEANO, 2007).

2.6.6 Calorimetria Diferencial de Varredura (CDV)

A CDV é uma das técnicas mais utilizadas na análise térmica de polímeros. As medidas fornecem informações sobre processos endotérmicos e exotérmicos associados a variações químicas e físicas. O princípio é detectar mudanças de fluxo de calor associadas com transições de primeira ordem e de segunda ordem (ROSS, 1995). As transições de primeira ordem apresentam variação de entalpia, endotérmicas (fusão, perda de massa, dessorção e reações de redução) ou exotérmicas (cristalização, polimerização, oxidação, degradação oxidativa, adsorção entre outros), originando a formação de picos (CANEVAROLO JR, 2004). O equipamento mede a diferença de energia entre a substância a ser analisada e um material de referência (inerte) quando ambos estão sujeitos a um programa controlado de temperatura. O sinal resultante é convertido em taxa de calor, e a curva de CDV fornece a variação de entalpia em função do tempo ou temperatura (VIVANCO, 2003).

A temperatura de fusão (T_f) é a temperatura na qual a cristalinidade desaparece totalmente, sendo uma transição característica de polímeros semicristalinos. Na curva de CDV, caracteriza-se por um pico endotérmico, podendo determinar também seu calor de fusão pela área desse pico. Esta transição se reflete macroscopicamente, através de mudanças em propriedades termodinâmicas como capacidade calorífica, propriedades mecânicas, dielétricas e viscoelásticas, sendo que estas modificações não ocorrem em uma temperatura específica, mas em uma faixa de temperatura (YAMAKI et al., 2002).

A temperatura de fusão, além da composição, distribuição seqüencial das cadeias, cristalinidade e estrutura dos cristalitos, é um dos fatores que afetam a biodegradação dos polímeros. Desta forma, entre os poliésteres alifáticos, o polímero que apresenta menor T_f geralmente é mais suscetível à biodegradação que àquele com maior T_f , em função da maior flexibilidade das cadeias (NIKOLIC; DJONLAGIC, 2001)

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Produzir laminados biodegradáveis utilizando farinha de mandioca como fonte de amido e fibras naturais, sorbitol como plastificante e PBAT, através dos processos de extrusão e termoprensagem.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Estabelecer as condições de produção de peletes por extrusão e laminados por termoprensagem, variando a quantidade de farinha de mandioca, PBAT e plastificante.

Caracterizar os laminados quanto às propriedades mecânicas, térmica, microestrutural, solubilidade e permeabilidade ao vapor de água.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Na obtenção dos laminados, foram utilizados polímero sintético biodegradável poli (butileno adipato co-tereftalato) (PBAT), copoliéster produzido pela BASF (Alemanha) com nome comercial de Ecoflex®, farinha de mandioca doada pela empresa Yoki Alimentos S.A., plastificante sorbitol P.A. (Casa Americana).

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Caracterização da Farinha

A caracterização foi realizada segundo normas do Instituto Adolfo Lutz (IAL, 1985). Analisou-se a quantidade de fibra bruta, de amido e umidade.

4.2.2 Produção dos Peletes

Os peletes foram preparados utilizando uma extrusora de laboratório marca BGM, modelo EL-25 composta por uma rosca de 25 mm de diâmetro ($L/D=30$, largura 750 mm), motor 5 cv (70rpm), 4 zonas de aquecimento, matriz com saída em forma de fio duplo, acoplado a um granulador com controle de velocidade e painel de controle. A extrusão foi executada com o perfil de temperatura desde a primeira zona de aquecimento até a matriz, respectivamente a 120, 120, 115 e 110°C, com velocidade da rosca de 35 rpm. As condições utilizadas foram escolhidas de acordo as características de fusão das matérias-primas. Assim, com

relação à temperatura, sabe-se que as fibras não são degradadas pelo calor até 200°C. A fusão do amido acontece entre as temperaturas de 90 a 180°C, sendo que a fusão do PBAT e do sorbitol entre 110 a 120°C e 94 a 96°C. (AVEROUS; LE DIGABEL, 2006; BASTIOLI, 2001; BASF, 2004; THE MERCK INDEX OF CHEMICALS AND DRUGS, 1976).

O plastificante foi misturado à farinha com o auxílio de uma bateadeira doméstica ARNO, velocidade de aproximadamente 780 rpm por 5 minutos, em temperatura ambiente. Em seguida foi adicionado o polímero PBAT. Foram avaliados previamente os percentuais das quantidades de farinha e sorbitol frente ao comportamento das formulações durante o processamento por extrusão. O fluxograma da Figura 10 ilustra as etapas de produção dos peletes.

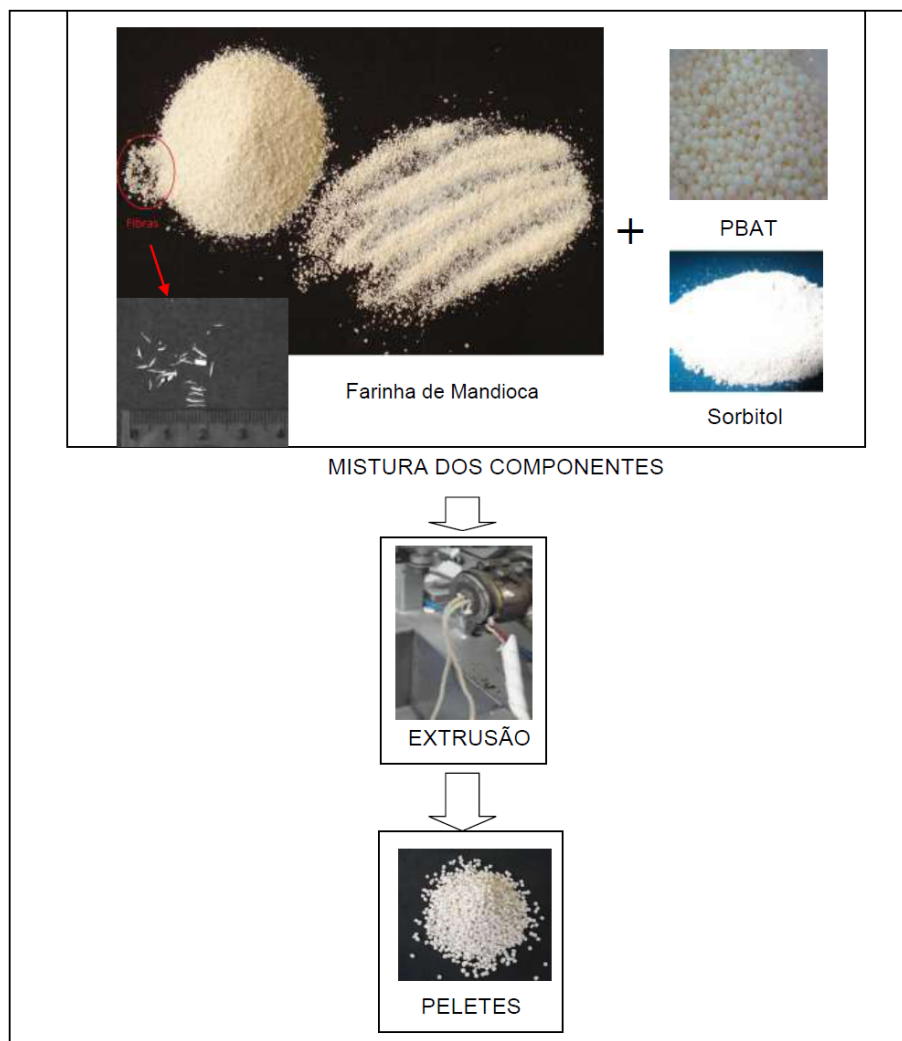


Figura 10 – Etapas da produção de peletes contendo PBAT, sorbitol e farinha de mandioca (no detalhe indicando as fibras).

4.2.3 Elaboração dos Laminados

Utilizou-se uma prensa hidráulica JOMAQ, modelo PHB 200 monobloco, pressão máxima de trabalho 647 MPa, três placas aquecidas por resistência elétrica com temperatura máxima de 300°C, provida de dois vãos máximos de 120 mm entre as placas, manômetro e painel eletroeletrônico. As placas aquecidas foram isoladas com uma manta de poli (tetrafluoretileno) reforçada com fibra de vidro, para evitar aderência do material fundido ao mesmo tempo permitir a transferência de calor durante a prensagem.

Na formação dos laminados utilizou-se 6,0 g de peletes, pressão de 6,89 MPa (1000 psi) por cinco minutos, parâmetros que melhor se ajustaram experimentalmente às dimensões e condições tecnológicas da termoprensa e temperatura de 120°C no aquecimento das placas, considerando todas as temperaturas citado anteriormente (item 4.2.2). As etapas de produção são exemplificadas na Figura 11.

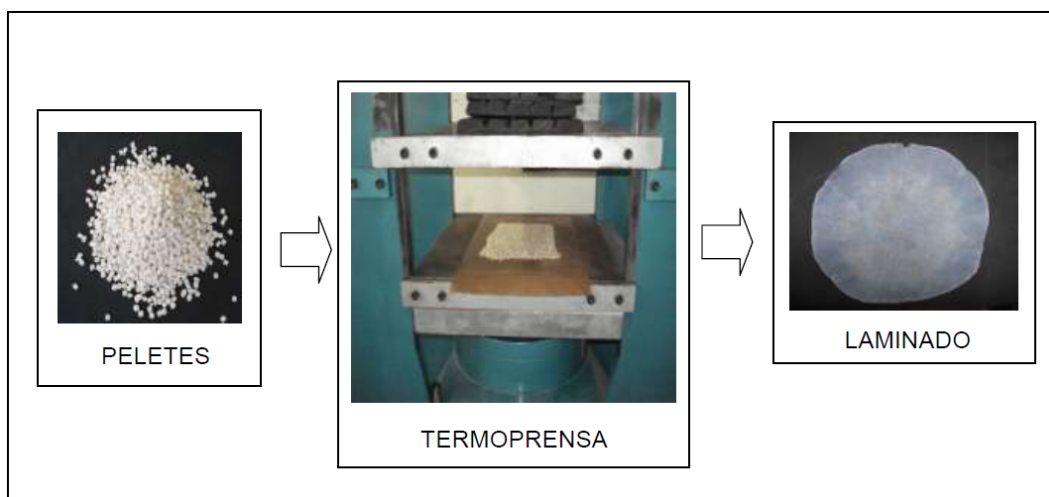


Figura 11 – Etapa da produção dos laminados.

4.2.4 Caracterização dos Laminados

4.2.4.1 Permeabilidade ao vapor de água

A permeabilidade foi determinada gravimetricamente segundo método da ASTM E-96-00 (2002) descrito por Sarantópoulos et al. (2002). Os laminados foram fixados em cápsulas de abertura circular de 60 mm de diâmetro contendo nas bordas graxa de silicone para vedação, garantindo que a migração de umidade ocorresse exclusivamente através do laminado. Preencheu-se o interior da cápsula com solução salina saturada de menor URE (umidade relativa de equilíbrio) em relação ao dessecador que acondicionou as cápsulas. O sistema criado permite que haja um gradiente de URE que force a passagem de vapor de água para o interior da cápsula. O ensaio para cada formulação foi realizado em triplicata e utilizando três intervalos de URE, 0-33%, 33-64% e 64-90%, a 25°C. Foram feitas 10 pesagens sucessivas, em intervalos de tempo de 12 horas. Através da regressão linear entre o ganho de peso em gramas (m) e o tempo (t) em segundos, foi determinado o coeficiente angular (m/t) que determina a quantidade de água absorvida pelo tempo, e então, calculada a taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA) dada pela equação (2):

$$TPVA = \frac{m}{t} \cdot \frac{1}{A} \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde:

m = massa de água absorvida pela cápsula (g)

t = tempo durante o ganho de massa (s)

A = área de permeação do corpo-de-prova (m^2).

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) foi calculada pela Equação (3)

$$PVA = \frac{(TPVA) \cdot e}{Ps \cdot (UR1 - UR2)} \quad (\text{Eq. 3})$$

Onde:

e = espessura do corpo-de-prova (m)

PS = pressão de saturação de vapor na temperatura do ensaio (Pa)

UR1 = umidade relativa no interior do dessecador

UR2 = umidade relativa no interior da cápsula.

As análises estatísticas foram executadas com o programa Statistica 5.0 (StatSoft, Estados Unidos) através de análise de variância (ANOVA) pelo teste de Tukey a 95% de confiança.

4.2.4.2 Isotermas de sorção de água

Foram determinadas em triplicata por amostras de 2 cm x 2 cm, utilizando uma faixa de atividade de água de 0,11 até 0,90, de acordo com o método gravimétrico estático de Labuza e Ball (2000). As amostras de laminados foram desidratados em dessecador com cloreto de cálcio anidro (CaCl_2) por 20 dias à temperatura de 25 °C. Após este período, as amostras desidratadas foram pesadas em balança analítica, acondicionadas em recipientes contendo as diferentes soluções saturadas de sais (Tabela 2) e colocadas em estufa sob condições de temperatura controlada a 25 °C. As amostras foram então pesadas a cada duas horas (2h) até a décima segunda hora (14h) e a partir de então, a cada vinte e quatro horas (24h) até atingirem o equilíbrio. Após o alcançado o equilíbrio, a umidade das amostras foi determinada gravimetricamente em estufa a 105 °C por 24 horas. Os dados experimentais foram ajustados pelo modelo matemático de GAB (Guggenheim – Anderson – de Bôer) apresentado na Equação 4. Os parâmetros do modelo foram calculados por regressão não linear utilizando o método Levenberg-Marquardt, através do programa Statistica 5.0 (StatSoft, Estados Unidos). As isotermas foram obtidas pela plotagem dos dados de umidade final de equilíbrio (X_w) atingida pelas amostras no equilíbrio versus a a_w . O ensaio foi feito em triplicata para cada formulação.

$$X_{eq} = \frac{(C.k.m_0.aw)}{(1-k.aw)(1-k.aw+C.k.aw)} \quad (\text{Eq. 4})$$

X_{eq} = umidade de equilíbrio (g H₂O/g massa seca)

C = constante de Guggenheim, que representa o calor de sorção na primeira camada

K = calor de sorção das multicamadas

m_0 = teor de água na monocamada (m água / m sólidos secos)

a_w = atividade de água (URE/100)

Tabela 2 – Sais utilizados e seus respectivos valores de a_w .

Sal	URE a 25°C	a_w
LiCl (Cloreto de Lítio Anidro P.A.)	11,3%	0,113
MgCl ₂ .6H ₂ O (Cloreto de Magnésio Hexaidratado P.A.)	32,4%	0,324
Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O (Nitrato de Magnésio Hexaidratado P.A.)	52,9%	0,529
Nitrito de sódio (NaNO ₂)	64,5%	0,645
NaCl (Cloreto de sódio P.A.)	75,3%	0,753
BaCl ₂ .2H ₂ O (Cloreto de Bário Diidratado P.A.)	90,2%	0,902

O coeficiente de solubilidade foi calculado segundo Larotonda et al. (2005) como sendo a primeira derivada do modelo GAB, relacionando a umidade de equilíbrio (X_{eq}) em função da atividade de água (a_w), dividida pela pressão de vapor da água (P_s) na temperatura que a isoterma foi determinada. A atividade de água adotada para os cálculos foi equivalente a média do gradiente utilizada na obtenção do PVA.

4.2.4.3 Densidade

A densidade foi determinada em amostras de 2 x 2 cm, condicionados em dessecador com CaCl₂ durante 20 dias em temperatura ambiente.

Após a desidratação, as amostras foram pesadas medindo-se a espessura em cinco pontos diferentes de cada amostra, com micrômetro digital (Mitutoyo Co., Japão). Foi calculada pela razão massa/volume e expressa como média dos pontos pela equação (5).

$$\rho = \frac{m}{A.e} = \frac{g}{cm^3} \quad (\text{Eq. 5})$$

Onde:

m = massa da amostra (g)

A = área da amostra (cm²)

e = espessura da amostra (cm)

Para medição dos diâmetros dos discos formados após a termoprensagem, foi usado um escalímetro triangular da marca TRIDENT-Indústria de Precisão. Os diâmetros foram medidos na tentativa de obter informações sobre o tamanho do material laminado. É uma medida subjetiva, uma vez que o diâmetro formado foi irregular (Figura 12, item 5.2) não sendo possível estabelecer precisamente um padrão para os três tratamentos em relação ao ponto inicial (ponto zero).

As análises estatísticas foram executadas com o programa Statistica 5.0 (StatSoft, Estados Unidos) através de análise de variância (ANOVA) pelo teste de Tukey a 95% de confiança.

4.2.4.4 Microscopia eletrônica de varredura -MEV

As microscopias das amostras foram realizadas no Laboratório de Caracterização Microestrutural do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC, em Florianópolis. As amostras foram recobertas com uma camada de ouro utilizando um metalizador (Baltec SCD 0005) e um feixe de elétrons de 10 kV. O microscópio utilizado foi o de varredura (Philips XL-30) com fonte de elétrons de tungstênio e detector de elétrons secundários e retro-espalhados.

4.2.4.5 Calorimetria diferencial de varredura – CDV

A análise térmica foi executada utilizando um calorímetro diferencial de varredura, modelo DSC-50, marca SHIMADZU, com cápsulas de alumínio, variando de 0 até 200°C, com taxa de aquecimento de 10 °C.min.⁻¹, sob fluxo de nitrogênio 50 mL.min.⁻¹ com duas varreduras, sendo a primeira para apagar a história térmica e a segunda para verificar a temperatura de fusão dos compósitos. As análises foram realizadas no laboratório POLIMAT / QMC – UFSC, em Florianópolis.

4.2.4.6 Ensaio de tração

Na avaliação dos ensaios de tração, foram realizados em um texturômetro marca Stable Micro Systems modelo TA TX2i, de acordo com o método da American Society for Testing and Material (ASTM D-882-02, 2002). Foram utilizadas dez amostras cortadas em dimensões de 100 mm x 25 mm, condicionadas a 53% de URE (nitrato de magnésio -Mg(NO₃)₂) a 25°C por 48 horas antes da realização dos ensaios, quando então foram ajustadas às garras pneumáticas do equipamento, com distância de 50 mm e a velocidade de tração de 500 mm/min. As propriedades de tração determinadas foram Força Máxima (MPa), Alongamento na Ruptura (%) e Módulo de Young (MPa).

As análises estatísticas foram executadas com o programa Statistica 5.0 (StatSoft, Estados Unidos) através de análise de variância (ANOVA) pelo teste de Tukey a 95% de confiança.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 PRODUÇÃO DOS PELETES

Para a produção dos peletes, foi necessário realizar alguns experimentos prévios objetivando estabelecer a relação porcentual entre a farinha de mandioca e sorbitol, de forma que fosse possível obter peletes homogêneos e adequados para posteriormente termoformá-los.

Inicialmente fez-se um estudo para a escolha da quantidade de plastificante, avaliando o comportamento da mistura extrusada sob diferentes concentrações de farinha e sorbitol, onde a concentração de PBAT foi sempre fixa. A concentração de sorbitol escolhida foi a de 15% juntamente com a rotação de 35 rpm, uma vez que nessa faixa se conseguiu obter um material extrusado homogêneo, não quebradiço e adequado para termoprensagem. Acima ou muito abaixo dessa concentração, o material não apresentava condições de trabalho, não possibilitando assim a obtenção dos peletes, conforme resumido na Tabela 3.

Tabela 3 – Pré-avaliação das concentrações.

	FARINHA (%)	PBAT (%)	SORBITOL (%)	EFEITO
F20	<20	65	>15 (17 e 20)	DURO
F40	<40	45	>15 (17 e 20)	NORMAL
F60	<60	25	>15 (17 e 20)	QUEBRADIÇO
F20	20>>	65	<<15% (10 e 5)	DURO
F40	40>>	45	<<15% (10 e 5)	NORMAL
F60	60>>	25	<<15% (10 e 5)	QUEBRADIÇO

Legenda: ">" maior; "<" menor; ">>" muito maior; "<<" muito menor.

O termo "duro" refere-se a um material muito rígido, de difícil manuseabilidade durante o corte dos fios extrusados para obtenção dos peletes (20% de farinha e acima de 15% de sorbitol), provavelmente pelo pela maior quantidade de PBAT e pouca farinha. Nesse caso, após esfriar, o sorbitol aparentou estar em excesso na mistura, visualmente observado por grânulos de plastificante

dispersos no extrusado; abaixo de 15% de sorbitol e também a 20% de farinha, a característica “dura” também ocorreu, porém sem a observação dos grânulos de plastificante. Com relação ao termo “quebradiço” (próximo a 60% de farinha) o extrusado ficou mais frágil, devido provavelmente à maior quantidade de amido. Nesse caso, deve-se considerar também a maior quantidade de fibras, as quais sob compressão e cisalhamento, podem sofrer diminuição de seu tamanho, pela maior quantidade disponível a ser cisalhada. O tamanho médio das fibras, como mostrado no detalhe da Figura 10 (item, item 4.2.2) ficou próximo de 5000 μm (5 mm) e após extrusão e termoprensagem dos compósitos – verificados pela micrografia da Figura C (item 5.6) -o tamanho médio passou para 88,2 μm . Segundo Hristov e Vlachopoulos (2008) quando o tamanho médio das fibras que preenchem uma matriz polimérica diminui, há uma tendência a aglomeração e segregação dessas partículas, o que pode significar dificuldades durante processamento de produtos fundíveis. Neste caso, pode não ter havido suficiente homogeneização das fibras e uma maior segregação e agregação em pontos diferentes da massa, tornando a obtenção dos peletes desiguais (no presente trabalho, o caso dos quebradiços).

Na Tabela 4 são indicadas as formulações resultantes mais adequadas para termoformagem, codificadas como F20, F40 e F60, correspondendo a 20%, 40% e 60% de farinha.

Tabela 4 – Formulações e proporções de amido, fibras e sorbitol, utilizadas na obtenção dos laminados.

<i>Formulação</i>	<i>Farinha de Mandioca</i>	<i>PBAT</i>	<i>Sorbitol</i>	<i>Proporção após a mistura</i>
F20	20%	65%	15%	(14,42% Amido, 0,63% Fibras, 1,04 g sorbitol/ g amido)
F40	40%	45%	15%	(28,8% Amido, 1,27% Fibras, 0,52 g sorbitol/ g amido)
F60	60%	25%	15%	(43,2% Amido, 2,54% Fibras, 0,34 g sorbitol/ g amido)

5.2 PRODUÇÃO DOS LAMINADOS

Inúmeros trabalhos são realizados na obtenção de filmes a partir de extrusão seguida de sopro, porém, no presente trabalho não se conseguiu obter um material de que fluísse o suficiente para utilizar tal técnica. Partiu-se então para uma alternativa que utilizasse aquecimento e pressão: a termoprensagem. Diferentes materiais ou objetos podem ser obtidos pela variação da quantidade de material a ser termoprensado, no entanto, a limitação dessa técnica é a produção descontínua, ou seja, a obtenção de somente uma “folha” por batelada. Notou-se que conforme a temperatura aumentava nas placas de aquecimento, os peletes começavam a fundir preenchendo toda a superfície do tecido isolante, tomando a forma plana e de espessura reduzida. A orientação do fluxo de formação do laminado não seguiu uma direção única. Conforme os peletes se fundiam da região periférica (mais externa) para o centro, ocorria a ligação da massa fundida pelo limite externo dos vários “discos” fundidos formados. Ao aumentar a concentração de PBAT, diminuía-se a viscosidade do extrusado, facilitando a saída pela matriz, devido a provavelmente sua menor densidade em comparação ao amido, tal como observado por Costa (2008).

Os diâmetros foram medidos na tentativa de obter informações sobre o tamanho dos discos de material laminado. Entretanto, não foi possível estabelecer com precisão o diâmetro formado, uma vez que estes eram irregulares (Figura 12). Foram verificados os diâmetros dos discos formados nos tratamentos F20 e F40 que apresentaram o valor médio de 21,3 cm, enquanto que em F60 o diâmetro médio foi de 15,7 cm (conforme observado na Tabela 4), mostrando que a viscosidade também teve influência nesta etapa. Para o tratamento com menor teor de PBAT (F60), o disco diminuiu em torno de 27% o seu diâmetro, enquanto que a espessura não foi significativamente diferente em relação a F20.

A Tabela 5 os valores dos diâmetros e das espessuras dos laminados e a Figura 12 as imagens dos discos dos laminados obtidos a partir de seis gramas de peletes.

Tabela 5 – Valores dos diâmetros e espessuras dos laminados

Formulação	Diâmetro(cm)	Espessura(mm)
F20	21,3 ± 0,57	0,334 ± 0,006 ^a
F40	21,3 ± 0,49	0,301 ± 0,007 ^b
F60	15,7 ± 0,37	0,341 ± 0,004 ^a

Médias com letras iguais na mesma coluna não diferem entre si pelo Teste de Tukey 5%



Figura 12 – Laminados obtidos pela termoprensagem dos peletes de farinha de mandioca, sorbitol e PBAT (de cima para baixo, da direita para a esquerda, F20, F40 e F60).

5.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS

O efeito produzido pelo aumento da concentração de farinha é observado pelos gráficos da tensão na ruptura, do módulo de Young e da alongação, nas Figuras 13 e 14.

5.3.1 Tensão na Ruptura (Trup.)

O aumento da concentração de farinha influenciou a resistência à tração, como pode ser observado na Figura 13. O aumento de F20 (0,63% de fibras) para F40 (1,27% de fibras) aumentou a Trup em torno de 28% (de 1,24 para 1,60 MPa); de F20 para F60 (2,54% de fibras) aumentou 133% (de 1,24 para 2,9 MPa); já em F40 para F60 aumentou 81% (de 1,60 para 2,90 MPa). Esse perfil é esperado quando há um aumento na concentração de fibras.

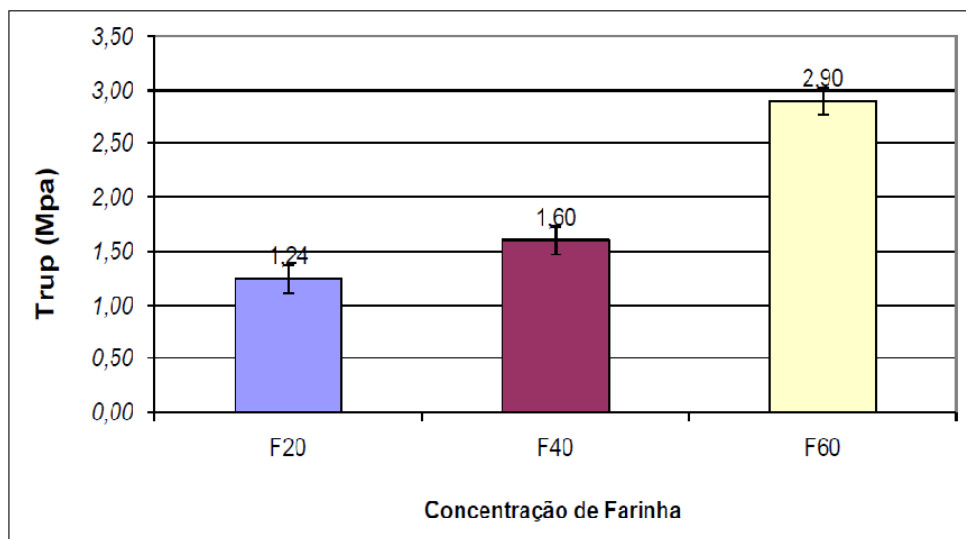


Figura 13 – Gráfico da Tensão na ruptura (Trup) versus concentração de farinha.

O aumento da resistência à tração é atribuído à similaridade ente as estruturas químicas das fibras com a estrutura do amido, promovendo uma adesão interfacial entre esses compostos por ligações do tipo pontes de hidrogênio, através dos abundantes grupos hidroxilas presentes nas fibras, em meio à matriz polimérica contendo sítios polares e hidrofílicos do amido, formando uma rede tridimensional (KENNEDY; MAA; YUA, 2005; MULLER, 2009). No entanto, não deve ser considerado como única responsável pelo reforço, pois há também a compatibilidade entre amido e PBAT. A contribuição desse efeito, por menor que seja, pode auxiliar na resistência do material. Já entre PBAT e fibras, Alves (2007)

coloca que há pouca compatibilização com o poliéster, sendo uma alternativa muito usada a funcionalização deste por extrusão reativa.

Conforme relatado por vários autores, o mesmo comportamento ocorreu quando fibras de diversas fontes botânicas foram adicionadas, na forma natural ou modificadas a polímeros. Della Valle (1998) analisando laminados por extrusão de amido de trigo e lignina extraída de arvores da espécie *Pinus*, encontrou valores entre 14 MPa (10% de lignina) e 18MPa (20% de lignina). Bodros et al. (2007), utilizando laminados por stacking com PBAT e fibras de linho, encontraram para o PBAT puro, próximo de 12MPa de tensão na ruptura, enquanto que ao reforçar com 30% de fibras de linho, este aumentou para próximo de 30MPa. Muller, Laurindo e Yamashita (2009) na obtenção de filmes por casting de ATp, goma-guar e fibras de madeira, encontraram valores próximos de 23 MPa para Trup na proporção de 0,5 g fibra/g amido. Kennedy, Maa e Yua (2005) utilizaram extrusão de ATp de milho, microfibras de algodão, encontraram valores próximos a 5 MPa para o ATp sem reforço e 15 MPa, na amostra reforçado com 20% fibras.

5.3.2 Elongação e Módulo de Young

O aumento da concentração de PBAT proporcionou maior alongação nos laminados, como observado na Figura 14. Os tratamentos F40 e F60 ($\epsilon = \sim 4,9$ e $6,3\%$, respectivamente) não foram significativamente diferentes entre si, mostrando em média, uma diminuição de aproximadamente 4,41 vezes em relação a F20 que foi de 60% ; Neste, por sua vez, a alongação foi maior que a conseguida por Bodros et al. (2007) que utilizou stacking de PBAT com 30% de fibras de linho e encontrou alongação de 3% . Costa (2008) estudando com filmes de amido de mandioca puro obtido por extrusão seguida de sopro, obteve em torno de $13,2\%$ de alongação. Alves (2007), com amostras extrusadas e injetadas de PBAT com fibras (55:45) e três tratamentos (madeira, celulose e casca de aveia) observou que todos apresentaram alongação de 10% . Esses valores foram menores que os obtidos por Teixeira et al. (2009), aplicando o método casting para ATp e 20% de nanofibrilas de celulose de farelo de mandioca, e reportaram alongação de 92% . Alves (2007),

trabalhando com extrusão e laminação de PBAT, obteve alongação de 700% com o poliéster puro e 660% para a blenda de PBAT/ATp (70:30).

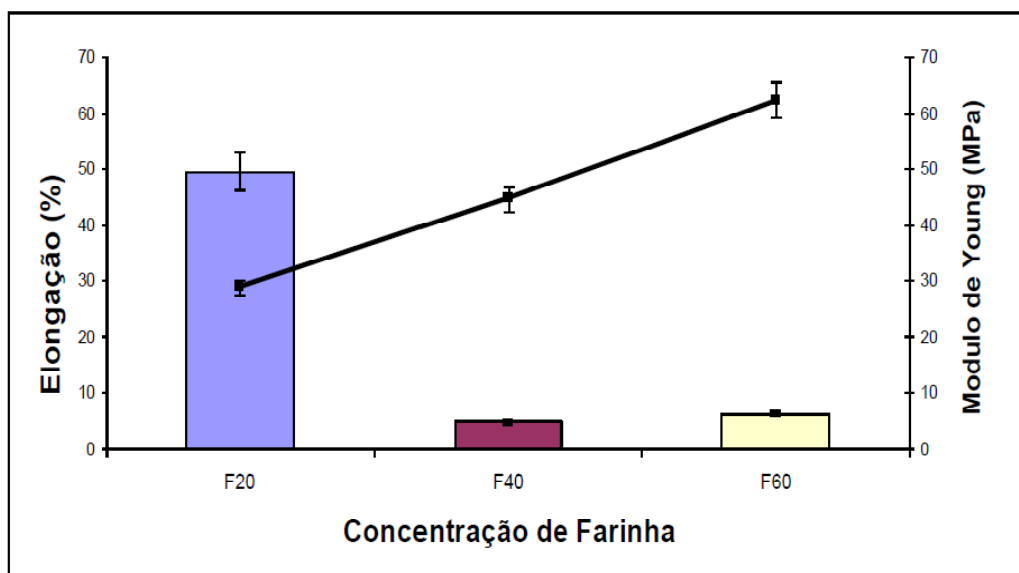


Figura 14 – Valores de Elongação (%) e Módulo de Young, em função da concentração de farinha

No presente trabalho, a diminuição da alongação pelo aumento do teor de farinha e, conseqüentemente, de amido, parece enfraquecer as ligações entre as moléculas de PBAT. Segundo Sakanaka (2007), que avaliou o comportamento de outro poliéster (PBSA) com ATp de mandioca, a presença de moléculas de amido tornam as ligações entre as cadeias do poliéster mais fracas. A alta concentração de amido em relação ao poliéster pode enfraquecer as ligações com o PBSA devido à quebra das ligações entre as unidades butanodiol-succinato-adipato durante a formação das ligações entre PBAT-amido-plastificante, que são mais fracas que aquelas formadas entre as unidades do poliéster puro, afetando assim as propriedades mecânicas daqueles filmes. Uma analogia entre o PBAT e suas ligações butileno-adipato-tereftalato na formação PBAT-amido-sorbitol possivelmente ajudaria na elucidação da baixa alongação.

O módulo de elasticidade (Young) é um indicador da rigidez do material. Quanto maior for seu valor, maior será sua resistência à deformação e menor será a sua deformação elástica. Encontrou-se para F20 o menor valor do módulo de Young (28,8 MPa), comparado com F40 (44,6 MPa) e F60 (62,3 MPa).

Esses valores foram sempre menores que os encontrados por outros autores. Alves (2007) com injetados de PBAT e fibras de celulose (55:45) encontrou 45 GPa; Costa (2008) com filme por extrusão de ATp puro de mandioca obteve 150 MPa, aumentado para 240 MPa quando a proporção de amido/PBAT foi (70:30); Sykacek (2009) com materiais combinando extrusão e injeção obteve para o PBAT puro, 103 MPa, e combinado com fibras de madeira (65%), 3180 MPa de módulo de Young.

A pouca afinidade de poliésteres biodegradáveis com fibras, (ALVES, 2007), pode sugerir que haja contribuição para uma menor elongação, maior resistência à tração e maior módulo de Young. Jesus (2008), que utilizou fibras de coco não modificadas, poliéster PHB, extrusão e injeção, observou uma contribuição um pouco mais acentuada no alongamento, sugerindo que a interação com a matriz polimérica é pequena, o que permite que as fibras tenham maior mobilidade durante o ensaio de tração. No presente trabalho, a presença das fibras não garantiu um aumento considerável nas propriedades de alongamento. Em analogia ao autor, tendo baixa adesão ao poliéster, as fibras tendem a não acompanhar a mobilidade do mesmo quando solicitado o alongamento das moléculas de PBAT, tendendo a resistir a esforços de tração melhorando a rigidez (módulo de Young) e a tensão na ruptura.

Para o módulo de Young, portanto, mesmo sendo menores os valores encontrados neste trabalho, houve aumento deste conforme se aumentou a quantidade de fibras, fato esse, confirmado por Parente e Pinheiro (2008), citando que a adição de fibras aumenta substancialmente o módulo de elasticidade.

5.4 ISOTERMAS DE SORÇÃO DE UMIDADE

O modelo de GAB forneceu uma boa representação dos dados experimentais de sorção, como indicado pelos altos coeficientes de correlação (r^2) apresentados na Tabela 6. Com os resultados de m_0 , k e C do ajuste de GAB, foi realizado o teste de Tukey com 95% de confiança.

Tabela 6 – Parâmetros de GAB

Parâmetros GAB	F20	F40	F60	r ²
C	1,00 ^a	2,433 ^b	7,246 ^c	
K	0,05 ^a	0,05 ^a	0,07 ^b	>0,98
m ₀	0,039 ^a	0,032 ^b	0,052 ^c	

Médias com letras iguais na mesma linha não diferem entre si pelo teste de Tukey (5%).

O valor da monocamada (m_0) indica a quantidade máxima de água que pode ser absorvida / adsorvida na camada primária e é uma medida que se refere aos sítios de sorção do material, mensurada como “ $m_{\text{água}} / m_{\text{sólidos secos}}$ ”. Na monocamada, ou abaixo dela, a água está firmemente ligada e é indisponível para reações (CRUZ, 2000; DUCKWORTH, 1975). De acordo com os valores de m_0 (Tabela 6) o tratamento F60 foi o que mais absorveu água, o que pode ser atribuído à diminuição de material hidrofóbico (PBAT) como também pela maior quantidade de amido, sorbitol e fibras, promovendo desta forma mais grupamentos OH⁻, e portanto, mais afinidade com a água. Mesmo assim, foi menor do que valores encontrados em laminados de amido de mandioca puro, com valor m_0 de 0,060 (PERDOMO et al, 2009). Igualmente, verificou-se que MULLER et al., (2009) e Dias (2008), apresentaram valores maiores de m_0 para os filmes de ATP/fibras de celulose ($m_0= 0,09$) e de ATP de amido de arroz/sorbitol ($m_0= 0,07$), respectivamente.

Os valores de m_0 obtidos nos tratamentos F20 e F40 (Tabela 6), foram menores que F60, portanto, também menores que os valores obtidos pelos outros autores acima citados, bem como menores do que laminados de amido de aveia/sorbitol ($m_0=0,049$) (GALDEANO, 2007), e filmes de amido de mandioca/sorbitol ($m_0= 0,046$) (MULLER et al., 2009). Ainda para esses dois tratamentos, F20 e F40, os valores de sorção não tiveram diferença significativa entre si, o qual é confirmado pelas isotermas de sorção de água apresentadas na Figura 15. Esses valores de m_0 e a proximidade das curvas de sorção de água podem ter relação com as quantidades de plastificante/amido, a qual em F20, a alta quantidade do plastificante em relação ao amido (1,04 grama de sorbitol/ grama de amido) sugere ter compensado a quantidade de água adsorvida em relação à maior quantidade de ATP em F40 (28,8% de amido). Já em F60 pode-se observar que a

curva apresentou valores acima das demais, confirmando junto com m_0 a maior quantidade de água adsorvida.

Conforme citado por Chowdhury e Das (2010), Dias (2008) e Larotonda (2005), a constante “C” não apresentou correlação entre as formulações. Estes resultados podem estar relacionados com as grandes variações que este parâmetro apresenta, uma vez que ele é responsável pela forma das curvas das isotermas em baixas a_w , onde existem poucos dados experimentais (MORAES, 2009).

A constante “k” está relacionada ao calor de sorção total das multicamadas, medido também por $m_{\text{água}}/m_{\text{sólidos secos}}$. Coupland et al. (2000) afirma que o valor desse parâmetro é independente da formulação do material, o que explica a constância de valores dos dois primeiros tratamentos (F20 e F40); ao observar-se quantidade de ATP em F20 e F40, o valor da constante não acompanha o aumento de amido, havendo pouca variação conforme se aumenta o ATP em F60, sendo o mesmo resultado observado por Muller (2008), em filmes de ATP de mandioca e glicerol.

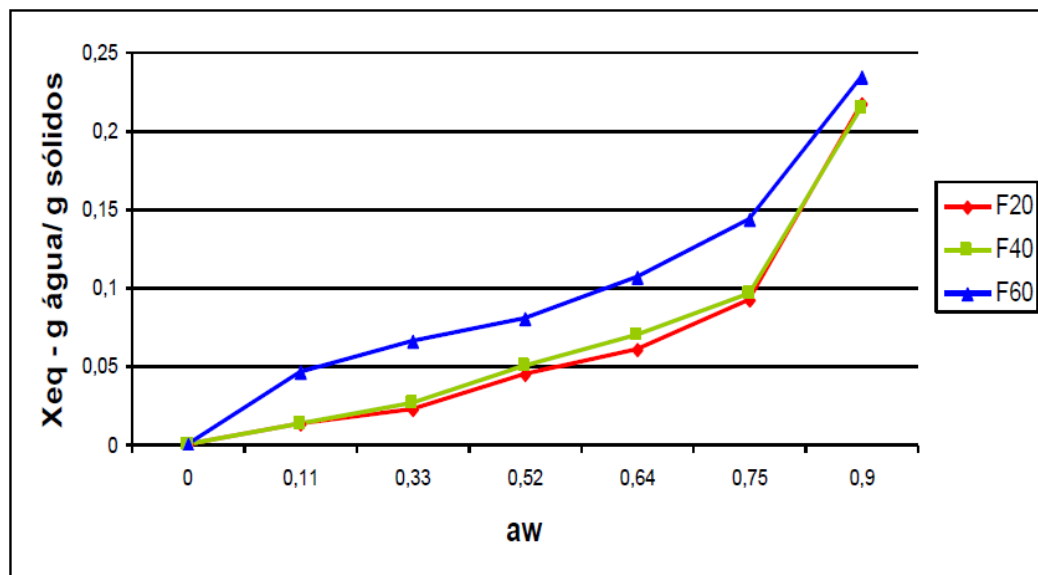


Figura 15 – Curva da isoterma de sorção de umidade dos laminados.

5.5 PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA (PVA) E DENSIDADE

Os resultados da permeabilidade e densidade das três formulações de laminados quando submetidos a diferentes condições de umidade relativa de equilíbrio (URE) podem ser observados na Tabela 7. Tanto URE₃(64-90%) quanto URE₂(33-64%) foram significativamente diferentes em seus respectivos gradientes. Já em URE₁(0-33%) somente F60 e F20 não tiveram diferença significativa. Os tratamentos F20 e F60 em URE₃(64-90%) permitiram permear em média 1,58 vezes mais vapor de água que F40. Em URE₂(33-64%), F60 foi maior em torno de 1,73 vezes que F40 e 1,40 vezes que F20. Já em URE₁(0-33%), F20 permeou 3,25 vezes mais que F40 e 1,12 mais que F60.

Costa (2008) utilizando PBAT e Sakanaka (2007) o PBSA, para filmes puros destes poliésteres, observaram o mesmo comportamento para a PVA: o gradiente URE₂(33-64%) permeou menos vapor de água que URE₁(0-33%) e URE₃(64-90%). No entanto, estes mesmos filmes de poliéster puro, quando foram adicionados de algum tipo de amido termoplástico, tiveram comportamentos diferentes, aumentando o valor de PVA, respectivamente, de URE₁(0-33%) para URE₂(33-64%) e URE₃(64-90%), resultado também observado neste trabalho. Mesmo aumentando gradativamente o conteúdo de amido termoplástico e fibras, a PVA nas formulações F20 e F60 foram sempre maiores que F40. Esperava-se um aumento gradativo de F20 para F60, porém em F40, o valor de PVA foi menor, sugerindo que esta relação sorbitol/ATp forneceu a melhor proporção no reforço da propriedade de permeação ao vapor de água da blenda.

Tabela 7 – Valores de PVA e densidade dos laminados.

	Intervalo de UR	F20	Tratamentos F40	F60
	$PVA \times 10^{-10}$ ($g \cdot s^{-1} \cdot m^{-1} \cdot Pa^{-1}$)	UR_1 0 – 33%	1,14 ± 0,28 ^a	0,35 ± 0,07 ^b
UR_2 33 – 64%		2,49 ± 0,12 ^a	2,00 ± 0,19 ^b	3,47 ± 0,17 ^c
UR_3 64 – 90%		4,38 ± 0,25 ^a	2,65 ± 0,24 ^b	4,03 ± 0,08 ^c
Densidade		1,025 ± 0,57 ^a	1,177 ± 0,38 ^b	1,298 ± 0,26 ^c

Médias com letras iguais na mesma linha não diferem entre si pelo teste de Tukey (5%).

Na formulação F20, os valores de PVA próximos de F60 parecem estar mais ligados à característica hidrofílica do plastificante do que com a quantidade de amido (14,4%), pois foi a formulação que apresentou a maior proporção “gramas de sorbitol/ gramas de amido” (1,04 g/g). No tratamento F60 a quantidade de amido (43,2%) sugere ter maior contribuição, justamente pela sua maior quantidade presente. Esse fenômeno de aumento da PVA pode ser associado à maior disponibilidade de grupos hidroxilas favorecendo a interação destes grupos com vapor de água, e também, segundo Martelli et al. (2006), a presença do plastificante aumenta a PVA pelas modificações estruturais na rede de ATP, que aumentam a mobilidade polimérica, aliado à característica hidrofílica do plastificante. Em F60, o aumento da PVA em URE mais altas ($URE_3(64-90\%)$), se deve a um coeficiente de solubilidade elevado nesses polímeros e à ruptura de interações intermoleculares causados pela absorção de água, com aumento da difusividade através das cadeias poliméricas (MCHUGH; KROCHTA, 1994). Deve-se também considerar a presença das fibras como material hidrofílico, que pode contribuir com os fenômenos de transporte de vapor água através do laminado (sorção, difusão e desorção).

Adicionalmente a esses resultados, pelas micrografias dos perfis (Figuras A, B e C do item 5.5), pode-se observar que as formulações F20 e F60 tiveram estruturas mais irregulares, podendo fornecer condições favoráveis para maior permeação de vapor de água. Como observado por McHugh e Krochta (1994), na presença de rachaduras ou microporos, o transporte através dessas aberturas é

chamado difusão passiva; o mesmo ocorrendo com Galdeano (2007), Mali et al. (2006) e Dias (2008), onde confirmaram a presença dessas irregularidades pela micrografia dos materiais laminados.

A densidade dos laminados mostrada na Tabela 7, indica que o tratamento F60 foi 1,26 vezes mais denso do que F20, variação que pode estar relacionada com a maior quantidade de ATp, como observou Costa (2008). Conforme se diminuiu a quantidade de PBAT, houve um aumento da quantidade de amido, com uma diminuição da quantidade de sorbitol e aumentou do teor de fibras. Segundo Muller (2009), a densidade das fibras é menor do que a do ATp, e, se a quantidade de sorbitol diminuiu, podemos concluir que a quantidade de amido pode ter contribuído para o aumento da densidade do tratamento F60.

Observa-se que não houve uma relação entre PVA e densidade nas três formulações, pois, a permeabilidade não aumentou conforme houve o aumento da densidade. Para F20 e F60 com relação à PVA, os valores não foram estatisticamente diferentes entre si na condição URE1(0-33%). Entretanto quando estes foram submetidas à condição de URE₁(33-64%) a PVA aumentou entre F20 e F60, onde deveria ter diminuído se considerássemos a maior densidade de F60. O mesmo ocorreu com a formulação F40, tendo densidade maior que F20 e PVA menor.

5.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA -(MEV)

Os resultados de MEV mostram que houve diferenças nos tratamentos F20, F40 e F60.

A micrografia da fratura mostra a ausência de estruturas íntegras de grânulos de amido, sugerindo que houve desestruturação durante a extrusão ou termoprensagem. A análise complementar de CDV (item 5.6) mostra que houve apenas um pico característico de fusão, sugerindo uma fase apenas (Figura C). Assim, durante a obtenção do laminado formou-se uma blenda, e que em F40 foi mais homogênea (Figura B). O laminado obtido em F60 (Figura C) mostra uma estrutura mais irregular, juntamente com presença de algum PBAT disperso pela blenda que não se compatibilizou, como demonstrado nos detalhes das setas. Costa

(2008) observou a mesma fase dispersa de PBAT em ATp de mandioca, conforme aumentou o conteúdo de ATp em relação ao PBAT.

Com a fase heterogênea (as fibras), pode-se observar a distribuição de certa maneira homogênea, quando se recorre à visualização da superfície. Observa-se a ocorrência de certos aglomerados de fibras por toda a superfície. Esse fato pode ter ocorrido pelo acúmulo de pressão sobre fibras na periferia dos peletes durante a termoprensagem. As fibras sobrepostas dão a idéia de que houve fusão do polímero que ali estava; estes, por serem mais densos, quando fundidos fluíram ocupando os espaços entre as placas aquecidas, empurrando as fibras (de menor densidade), que se encontravam no interior dos peletes, para a parte externa do laminado. Isso é notado pela grande quantidade de fibras na superfície do laminado e não no perfil dele (micrografia da fratura). As micrografias sugerem, também, que cada ponto aglomerado é proveniente de uma unidade de pelete, pois as fibras são mais concentradas ao redor dos aglomerados, o que leva a podemos deduzir que as fibras caminharam do centro para a periferia.

Na Figura A (figura esquerda, no detalhe em vermelho), podem-se ver alguns pontos aglomerados no laminado. Observa-se nesses pontos, uma menor quantidade de fibras, provavelmente algumas que não foram empurradas para a superfície. A menor viscosidade deste tratamento permitiu possivelmente que as fibras se dispersassem mais facilmente por dentro a blenda, arrastadas pelo polímero fundido. O mesmo pode ser estendido para o tratamento F60 (Figura C), onde se formaram zonas de fibras; porém, nesse tratamento o teor de ATp é maior, a viscosidade conseqüentemente é maior, fluindo menos e propiciando a maior aglomeração das fibras, ficando estas unidas em maior quantidade e menos dispersas do que no laminado em F20. Em F40 (Figura B) não foram observadas essas formações internas.

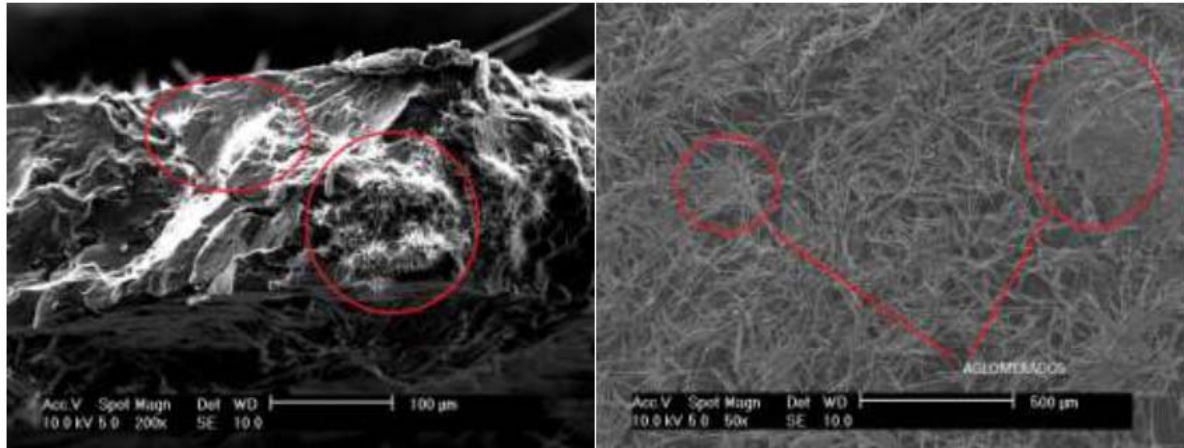


Figura A – Micrografia da fratura, tratamento F20 (esquerda) com detalhe das fibras inseridas na matriz polimérica; micrografia de superfície (direita), detalhe dos aglomerados.

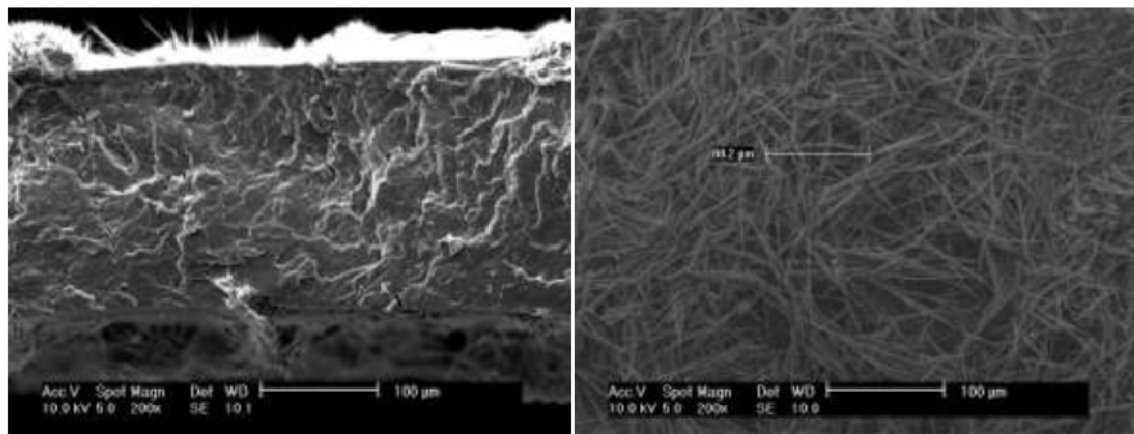


Figura B – Micrografia do tratamento F40 fratura (esquerda); superfície (direita) com detalhe do tamanho da fibra.

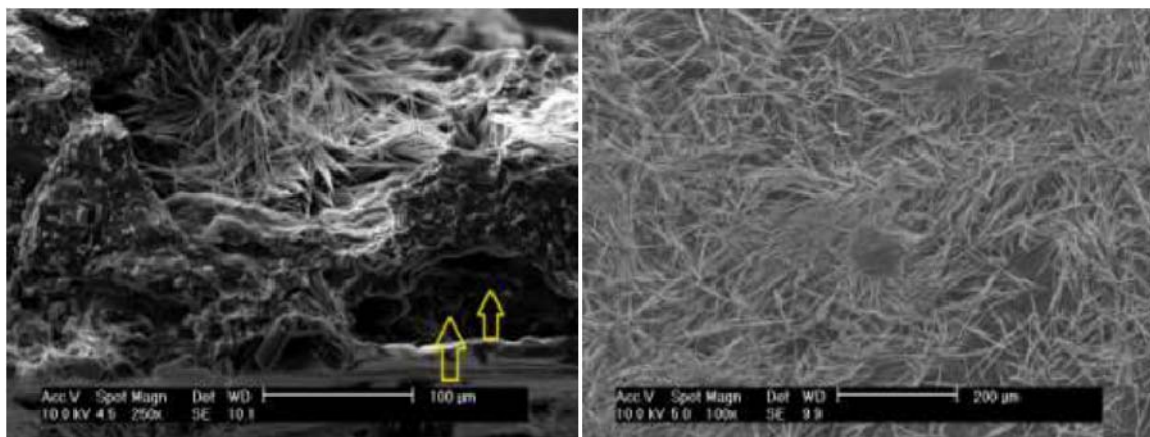


Figura C – Micrografia do tratamento F60 fratura (esquerda) com setas mostrando algum PBAT na blenda; micrografia da superfície (direita).

5.7 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA -(CDV)

Pelo termograma da Figura D, pode-se observar que houve compatibilização dos compostos pela presença evidente de apenas um pico endotérmico, característico de fusão da blenda. Observa-se que a temperatura de fusão (T_f) aumentou (Tabela 8), conforme aumentou a quantidade de farinha adicionada.

Quanto à diminuição do calor de fusão envolvido (Tabela 8), De Bona (2007) observou a mesma situação, conforme era aumentada a quantidade de ATP em uma blenda de amido de mandioca e PEBD, o calor de fusão diminuiu. Observando os tratamentos, pode-se verificar que: ao aumentar o teor de farinha, aumenta-se a quantidade de fibras e diminui-se a relação sorbitol/ATp. Abdorreza, Cheng e Karim (2010) relatam que ao diminuir a relação de sorbitol/ATp em filmes, também ocorreu o aumento do ponto de fusão da blenda. Observaram o mesmo resultado Bourmaud e Baley (2007) utilizando fibras de sisal e PP. Le Digabel e Averous (2006) utilizando PBAT e fibras lignocelulósicas, encontraram que a tendência de aumentar o ponto de fusão pode ser atribuído às interações moleculares entre os grupos hidroxilas das fibras e os grupos carbonila da função éster do PBAT. Essas ligações de hidrogênio provavelmente reduzem a mobilidade do polímero, fazendo com que haja mais energia necessária para haver a fusão do polímero. Observa-se então, que, a união dos fatores: aumento da quantidade de ATP, diminuição da relação sorbitol/ATp e interação das fibras com PBAT auxiliaram no aumento do ponto de fusão da blenda.

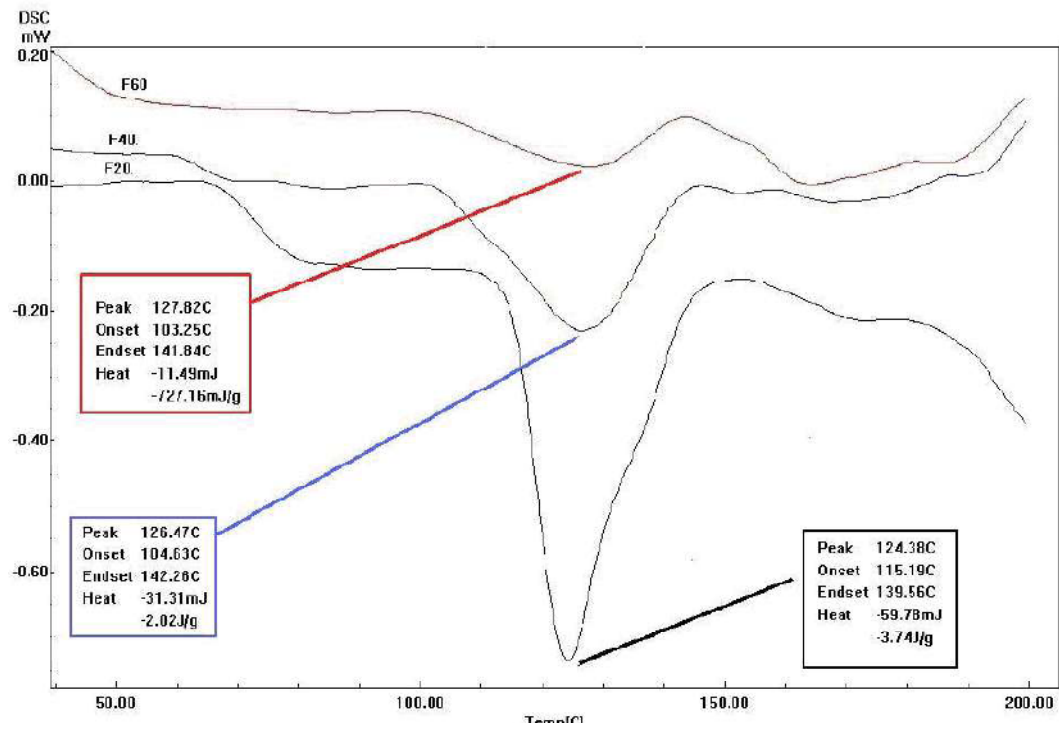


Figura D – Termograma do CDV dos laminados.

Tabela 8 – Temperaturas de fusão (T_f) e calor de fusão (ΔH_f) dos laminados.

<i>Tratamento</i>	<i>T_f do laminado (°C)</i>	<i>ΔH_f (J/g)</i>
F20	124,38	3,74
F40	126,47	2,02
F60	127,82	0,72

6 CONCLUSÃO

Como matéria-prima, a farinha de mandioca é uma boa alternativa para o uso em processos que envolvem altas temperaturas e pressão, como a extrusão e a termoprensagem.

A maior quantidade de fibras, aliado à maior quantidade de amido, restringiu a produção dos peletes por extrusão, tornando-os quebradiços. Nos laminados, a maior quantidade de fibras aumentou a resistência à tração na ruptura e sua rigidez, aumentando também o módulo de Young, porém, diminuiu elasticidade.

O PBAT diminuiu a viscosidade dos laminados, enquanto que sua maior quantidade deu origem a laminados com maior diâmetro sem interferir na espessura, promovendo ainda, maior alongação dos mesmos.

Pudemos observar na obtenção dos laminados a formação de uma blenda, obtida pela mistura homogênea de duas espécies diferentes de polímeros.

Quando se formulou a proporção de 55 partes de PBAT, 40 partes de farinha de mandioca e 15 partes de sorbitol (tratamento F40), os resultados mecânicos mostraram boa resistência mecânica à tração e rigidez, porém pouca elasticidade. O comportamento frente à isoterma de sorção de água mostrou menor absorção na monocamada (m_0) e permeabilidade ao vapor de água. Foi o tratamento mais homogêneo com as fibras mais bem distribuídas pela superfície.

REFERÊNCIAS

- ABAM (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS PRODUTORES DE AMIDO DE MANDIOCA). **Amido de mandioca produz 3,2% a mais em 2009**. Disponível em: <<http://www.abam.com.br/includes/menu3/noticias.imp.php?id-340>>. Acesso em 20 jul. 2010.
- ABDORREZA, M. N.; CHENG, L.H.; KARIM, A.A. Effects of plasticizers on thermal properties and heat sealability of sago starch films. **Food Hydrocolloids**, xxx, 2010.
- ALVES, V. D. **Produção e Caracterização de Biomateriais a Partir de Fibras Naturais ou Amidos e Poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT)**. 2007. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007.
- ANVISA. AGENCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução -CNNPA nº 12, de 1978. Disponível em <http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/12_78_farinhas.htm>. Acesso em: 20 ago. 2010.
- ASTM -AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Specification for Compostable Plastics (D-6400-99)**. Philadelphia: ASTM, 2002.
- ASTM -AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test for Tensile Properties of Plastics D-638-02**. Philadelphia: ASTM, 2002.
- ASTM -AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test methods for water vapor transmission of material – E-96-00**, Philadelphia: ASTM, 2002.
- ASTM -AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Test methods for tensile properties of thin plastic sheeting -D-882-02. **Annual book of ASTM**. Philadelphia: ASTM, 2002.
- AVEROUS L., BOQUILLON N. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviors. **Carbohydrate Polymers**, v.56, p.111–122, 2004.
- AVEROUS L.; LE DIGABEL F. Properties of biocomposites based on lignocellulosic fillers. **Carbohydrate Polymers**, v. 66, p.480–493, 2006.
- BARBAROTO, P.R. **Microscópio eletrônico de varredura: Medidas para caracterização e análise de materiais**. Disponível em: <<http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/SEM.pdf>>. Acesso em: 20 ago. 2010
- BASF. **Product information Ecoflex F BX 7011, 2010**. Disponível em: <<http://www.basf.com.br/default.asp?id=1216>>. Acesso em: 10 jul. 2008.
- BASTIOLI, C. Global status of the production of biobased packaging materials.

BILIADERIS, C.G. Structures and phase transitions of starch in food systems. **Food Technology**, v.46, n.6, p.98-109, 1992.

BODROS E. et al. Could biopolymers reinforced by randomly scattered flax fibre be used in structural applications?. **Composites Science and Technology**, v.67, p. 462–470, 2007.

BOGOEVA-GACEVA, G. et al. **Polymer Composites**, p. 98, 2007.

BOURMAUD A.; BALEY. C. Investigations on the recycling of hemp and sisal fibre reinforced polypropylene composites. **Polymer Degradation and Stability**, v.92, p.1034-1045, 2007.

BROWN, W.E. **Handbook of plastics test methods**. 2. ed. London: George Godwin, 1981. 423 p.

BULEON, A. et al. Mini review Starch granules: structure and biosynthesis. **International Journal of Biological Macromolecules**.

CASARIN, S. A. **Desenvolvimento e caracterização de blendas e de compostos empregando polímeros biodegradáveis**. 2004. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.

CANEVAROLO-JR, S.V., **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Ed. Artliber, 2004. 448 p.

CHEN, Y. et al. Study on biodegradable aromatic/aliphatic copolyester. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**. v. 25, p. 321 – 335. 2008.

CHOWDHURY, T.; DAS, M. Moisture sorption isotherm and isosteric heat of sorption characteristics of starch based edible films containing antimicrobial preservative. **International Food Research Journal**, v.17, p.601-614, 2010.

Codex Standard 176-1989 Adopted 1989. **Codex standart for edible cassava flour**. Adopted 1989. Revision 1995.

CORRADINI, E. et al. Estudo comparativo de amidos termoplásticos derivados do milho com diferentes teores de amilose. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.15, n.4, p.268-273, 2005.

CORRADINI, E. et al. **Amido Termoplástico**. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2007.

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

COUPLAND, J. N. et al. Modeling the effect of glycerol on the moisture sorption behavior of whey protein edible films. **Journal of Food Engineering**, v. 43, p. 25-30, 2000.

CRUZ, G.V. **Efecto de la humedad y la temperatura sobre las propiedades mecánicas y de transporte de películas flexibles**. 2000. Tese (Doutorado em Ciência de los Alimentos) -Universidad de Santiago de Queretaro, Queretaro, 2000.

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

DE BONA, J. C. **Preparação e caracterização de filmes biodegradáveis a partir de blendas de amido com polietileno**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

DE PAOLI, M. A. **Degradação e estabilização de polímeros**. 2ª versão on-line (revisada) Chemkeys, 2008. Disponível em: <<http://www.chemkeys.com/blog/wp-content/uploads/2008/09/polimeros.pdf>>. Acesso em: 20 ago. 2010.

DELLA-VALLE, S. et al. Use of kraft lignin as filler for starch films. **Polymer Degradation and Stability** v. 59, p. 213-211, 1998.

DUCKWORTH, R. B. **Water Relations of Foods**. London: Academic Press, 1975.

SYKACEK, E. et al. Extrusion of five biopolymers reinforced with increasing wood flour concentration on a production machine, injection moulding and mechanical performance. **Composites: Part A**, v.40, p.1272–1282, 2009.

FAMÁ, L., GERSCHENSON, L., GOYANES, S., Starch-Vegetable Fibre Composites to Protect Food Products. **Carbohydrate Polymers** (2008).

FRENCH, D. Chemical and physical properties of starch. **J. Anim. Sci.** v. 37, n.4, p.1048-1061, 1973.

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

GENNADIOS, A. **Protein – Based films and coatings**. London: CRC Press, 2002.

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, n.1, p.190-195, 1992.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J-L. Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. **Journal of Food Science**, v.58, n.1, p.206-211, 1993.

GRECO, P.; MARTUSCELLI, E. Crystallization and Thermal Behavior of Poly (D(-) - 3-Hydroxybutyrate)-Based Blends. **Polymer**, v.30, p.1475-1483, 1989.

G, SHU-Y. Melt rheology of polylactide/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends. **Carbohydrate Polymers**. 2008.

HRISTOV, V., VLACHOPOULOS, J. Effects of Polymer Molecular Weight and Filler Particle Size on Flow Behavior of Wood Polymer Composites. **Polymer Composites**. 2008. Wiley InterScience.

HERH P.K.; KOKINI, J.L. The effect of pressure on gelatinization of starch. **Starch/Stärke**, v.53, p.351-355, 2001.

HOLLOWAY, W., D. et al. Dietary fiber and other constituents of some Tongan foods. **Journal of Food Science**, v. 50, p. 1756-1757, 1985. **IUPAC, International Union of Pure and Applied Chemistry**. Disponível em: <<http://www.iupac.org/publications/pac/2004/pdf/7611x1985.pdf>>. Acesso em: 20 ago. 2010

JAYARAMAN, K. Manufacturing sisal–polypropylene composites with minimum fibre degradation. **Composites Science and Technology**, v.63, p.367–374, 2003.

JESUS, R. C. **Processamento e caracterização de biocompósitos de PHB com fibras naturais de coco sisal acetiladas e não acetiladas**. 2008. Dissertação (Mestrado) -Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química. Campinas, SP. 2008.

JOSEPH, P. V. , JOSEPH, K. THOMAS, S. Effect of processing variables on the mechanical properties of sisal-fiber-reinforced polypropylene composites. **Composites Science and Technology**. v.59, p.1625-1640, 1999.

KAPLAN, D. L. **Biopolymers from Renewable Resources**. Editora Springer, New York. 1998.

KENNEDY, J.F, MAA, X., YUA, J.,. Studies on the properties of natural fibers-reinforced thermoplastic starch composites. **Carbohydrate Polymers**, v.62. p.19–24. 2005.

KIKUTANI,T.; SHI, X.Q.; ITO, H. Characterization on mixed-crystal structure and properties of poly (butylene adipate-co-terephthalate) biodegradable fibers. **Polymer**. v46, p. 11442–11450. 2005.

KOKINI, J.L. et al. A kinetic model for starch gelatinization and effect of starch/protein interactions on rheological properties of 98% amylopectin and amylose rich starches. **Engineering and foods, advanced process**. p.109–21.1990

LABUZA, T. P.; BALL, L. N.; **Moisture Sorption: Practical aspects of isotherm measurement and use**. 2. ed. American Association of Cereal Chemists (AACC) Press, 2000. 123p.

LAROTONDA, F.D.S. et al. Hygroscopicity and water vapor permeability of Kraft paper impregnated with starch acetate. **Journal of Food Engineering**, v.71, n.4, p.394-402, 2005.

LE DIGABEL F; AVEROUS L.; Effects of lignin content on the properties of lignocellulose-based biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v.66, p.537–545, 2006.

LIMA, D. U. **Interação molecular entre celulose e hemiceluloses e suas implicações biológicas e tecnológicas**. 2002. Tese(Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Biologia, Campinas, 2002.

LIU H. et al. **Progress in Polymer Science**, v.34, p.1348–1368, 2009.

LOMAURO, C. J. ; BAKSHI, A. S.; LABUZA, T. P. Evaluation of food moisture sorption isotherm equations. Part 1: fruit, vegetable and meat products. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.18, n.2, p.11-117, 1985.

LOURDIN, D.; RING, G.S.; COLONNA, P. Study of plasticizer-oligomer and plasticizer-polymer interactions by dielectric analysis: maltose-glycerol and amylose-glycerol-water systems. **Carbohydrate Research**, v.306, p.551-558, 1998.

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

MALI, S., GROSSMANN, M. V. E., YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 31, n. 1, p. 137-156, jan./mar. 2010

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.

MARTELLI, S.M. et al. Influence of plasticizers on the water sorption isotherms and water vapor permeability of chicken feather keratin films. **Lebensmittel-Wissenschaft und-Technology**, v.39, p.292-301, 2006.

MATHLOUTHI, M.; ROGÉ, B. Water vapour sorption isotherms and the caking of food powders. **Food Chemistry**, v. 82, p. 61-71, 2003.

MATTOSO, J. K. et al. **Natural Polymers and Agrofibers Composites**. p. 159-201. 2000.

McHUGH, T. H; KROCHTA, J. M. Sorbitol-vs glycerol – plasticized whey protein edible films: integrated oxygen permeability and tensile property evaluation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 42, n. 4, p. 841-845, 1994.

MERTENS, D.R. Análise da fibra e sua utilização na avaliação de alimentos e formulação de rações. In: Sim-pósio Internacional de Ruminantes. **Anais: SBZ-ESAL**, 188, MG., 1992.

MONDRAGON, V. I.; ARBELAIZ, A.; FERNANDEZ, B. A. Mechanical properties of short flax fibre bundle/poly(3-caprolactone) composites: Influence of matrix modification and fibre content. **Carbohydrate Polymers**, v.64, p224–232, 2006.

MORAES, J. O . **Propriedades de filmes de amido incorporados de nanoargila e fibras de celulose**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

MOURA, R A. **Efeito das variáveis de extrusão e da incorporação de gluten, amilose e farinha de milho na qualidade tecnológica da farinha de rosca extrusada em base de trigo**. 2000. 77 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.

MULLER, C. M.O.; LAURINDO, J. B. YAMASHITA F. Effect of cellulose fibers addition on the mechanical properties and water vapor barrier of starch-based films. **Food Hydrocolloids**, v.23, p.1328–1333, 2009.

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

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

MULLER, C. M. O. **Estudo dos Processos de Transferência de massa e Propriedades mecânicas de biofilmes de amido de mandioca reforçados com fibras de celulose**. 2007. Tese (Doutorado em Ciência de alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007.

NIKOLIC, M. S., DJONLAGIC, J. Synthesis and characterization of biodegradable poly(butylene succinate-co-butylene adipate)s. **Polymer Degradation and Stability** v. 74, p. 263-270, 2001.

PARENTE, R. A.; PINHEIRO, L. M. **Plásticos reciclados para elementos estruturais**. **Cadernos de Engenharia de Estruturas**. São Carlos, v. 10, n. 47, p. 75-95, 2008.

PARK, K. J.; BIN, A.; BROD, F. P. R. Obtenção das isotermas de sorção e modelagem matemática para a pêra bartlett (*Pyrus sp.*) com e sem desidratação osmótica. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 21, n. 1, p. 73-77, 2001.

PERDOMO, J. et al. Glass transition temperatures and water sorption isotherms of cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v.76, p. 305–313, 2009.

PRADELLA, J. G. C. Biopolímeros e intermediários químicos. **Relatório Técnico do Centro de Tecnologia de Processos e Produtos – LBI/CTPP**. Disponível em: <http://www.anbio.org.br/pdf/2/tr06_biopolimeros.pdf>. Acesso em: 20 jul. 2008.

REIS, M. C.; **Introdução aos Materiais Plásticos**. 63 p. Disponível em: <<http://www.cenne.com.br/artigos/index.asp?cod=267>>. Acesso em: 20 ago. 2010.

REVISTA PLÁSTICO SUL. **Consumo de PET cresceu, apesar da crise**. 13 maio 2010. Disponível em: <http://www.plasticosul.com.br/visualiza_noticias.asp?id=559>. Acesso em: 20 ago. 2010.

RICHARD, F. T.; KARKALAS, J.; QI, X. Starch – composition, fine structure and architecture. **Journal of Cereal Science**, v. 39, p. 151-165, 2004.

RIVERA, C.J. et al. Dietary fiber analysis of cassava using gravimetric methods. **Arch. Latinoam. Nutr.**, v. 43, n. 1, p. 78-80, 1993.

ROBIN, J.P. et al. Lintnerized starches gel filtration and enzymatic studies of insoluble residues from prolonged acid treatment of potato starch. **Cereal Chem.**, v.51, p. 389-406, 1974.

ROSA, D.S.;PENTEADO D.F.; CALIL, M.R. Propriedades Térmicas e Biodegradabilidade de PCL e PHB em um Pool de Fungos. **Revista de Ciência & Tecnologia**, v. 15, p. 75-80, 2000.

ROSATO, D. V.; ROSATO M. V. **Extrusion**. Plastic Product Material and Process Selection Handbook. Chapter 5. Elsevier, 2004.

ROSS, Y.H. **Phase transitions in foods**. San Diego: Academic Press, 1995.

SAKANAKA, L. S. **Confecção de filmes biodegradáveis por extrusão de blendas de amido termoplástico e polibutileno succinato co-adipato (PBSA)** 2007. 138f. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007.

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

SEAVEY, K. C. **Lyocell fiber-reinforcement cellulose ester composites – surface and consolidation and properties**. Wood Science and Forest Products. Master's Thesis. Virginia Polytechnic Institute and State University, 1999.

SEBIO, L. **Desenvolvimento de plástico biodegradável a base de amido de milho e gelatina pelo processo de extrusão: avaliação das propriedades mecânicas, térmicas e de barreira**. 2003. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas, 2003.

SHIMAZU, A. A. ; MALI, S. ; GROSSMANN, M. V. E. . Efeitos plastificante e antiplastificante do sorbitol e glicerol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca. **Semina. Ciências Agrárias**, v. 28, p. 79-88, 2007.

SOUZA, R. C. R., ANDRADE, C. T. Investigação dos Processos de Gelatinização e Extrusão de Amido de Milho. **Revista Polímeros**. v.10, n.1. Jan./Mar. 2000.

SHUJUN. W., JIUGAO. Y.; JINGLIN. Y. Preparation and characterization of compatible thermoplastic starch/polyethylene blends. **Polymer Degradation and Stability**. v.87 p. 395-401. 2005.

TAJVIDI, M., FALK, R.H., HERMANSON, J.C. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 101, p. 4341, 2006.

TEIXEIRA E. M. et al. Cassava bagasse cellulose nanofibrils reinforced thermoplastic cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v.78, p.422–431, 2009.

UTRACKI, I.A. **Polymer Alloys and Blends**. Munich: Hanser Publishers, 1989. v. 23, p.85–112, 1998.

VAN SOEST. J.J.G.. **Starch plastics structure-property relationships**. Utrecht University (Netherland). P&L Press. Wageningen. 1999.

VILPOUX O., AVÉROUS L. Culturas de tuberosas amiláceas latino americanas. Farinhas e Derivados. In: CEREDA, M.P.; VILPOUX, O. (Coord.). **Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas Latino Americanas**. São Paulo: Cargill, 2003. v. 3, cap. 20., p. 499-529.

VILPOUX, O. CEREDA, P.M.. Farinhas e Derivados. In: CEREDA, M.P. **Culturas de tuberosas amiláceas latino americanas**. São Paulo (SP): Cargill, 2003. V. 3, cap. 20, p. 576-577.

VIVANCO, M.L.M. **Desidratação osmótica em soluções ternárias, secagem e transições térmicas de filé de tilápia (*Oreochromis niloticus*)**. 2003. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

WOLLERDORFER M.; BADER H. Influence of natural fibres on the mechanical properties of biodegradable polymers. **Industrial Crops and Products**, v.8, p.105–112. 1998.

YAMAKI, S.B.; PEDROSO, A.G.; ATVARIS, T.D. O Estado vítreo dentro da perspectiva do curso de graduação em química (Físico-Química). **Química Nova**, v.25, n.2, 330-334, 2002.

ZHAO, J. H. et al. Biodegradation of poly(butylenes succinate-co-butylene adipate) by *Aspergillus versicolor*. **Polymer Degradation and Stability**, v. 90, p. 173-179, 2005.

ZIQUINATTI, F., **Estudo da miscibilidade e das propriedades mecânicas de blendas SAN/NBR**. 2005. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 2005.