



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

JULIANO ZANELA

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAL
BIODEGRADÁVEL A BASE DE AMIDO E POLI (VINIL
ÁLCOOL)**

Londrina
2013

JULIANO ZANELA

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAL
BIODEGRADÁVEL A BASE DE AMIDO E POLI (VINIL
ÁLCOOL)**

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

Orientador: Prof. Dr. Fabio Yamashita
Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Suzana Mali de Oliveira

Londrina
2013

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

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

Z28d Zanela, Juliano.

Desenvolvimento e caracterização de material biodegradável a base de amido e poli (vinil álcool) / Juliano Zanela. - Londrina, 2013.
106f. : il.

Orientador: Fábio Yamashita.
Coorientador: Suzana Mali de Oliveira.

Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos, 2013.
Inclui bibliografia.

1. Alimentos - Embalagens - Teses. 2. Amido de mandioca - Filmes - Teses. 3. Biopolímeros - Teses. 4. Filmes biodegradáveis - Propriedades mecânicas - Teses. 5. Plásticos - Extrusão - Teses. I. Yamashita, Fábio. II. Oliveira, Suzana Mali de. III. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Agrárias. Programa de Pós-Graduação em Ciências de Alimentos. IV. Título.

CDU 664.004.3

JULIANO ZANELA

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAL
BIODEGRADÁVEL A BASE DE AMIDO E POLI (VINIL ÁLCOOL)**

Di ssertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos da Universidade Estadual de Londrina, co mo requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciência de Alimentos.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Fabio Yamashita (orientador)
UEL – Londrina – PR

Prof. Dr. Paulo José do Amaral Sobral USP –
Pirassurunga – SP

Profa. Dra. Mônica Regina da Silva Scapim
UEM – Maringá – PR

Londrina, 14 de Junho de 2013.

Dedico este trabalho a meus pais Remir e Neiva, meu irmão Vinícius, a vó Alzira e *in memoriam* ao vô Benjamin, por todos os seus ensinamentos e a formação de meu caráter, que me permitiu chegar até aqui e muito além. Em especial a Maira, minha amiga, companheira e amor da minha vida!

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Fabio Yamashita, por ter me dado a honra de ser seu orientando, e pela maestria com a qual conduziu o trabalho, pela sua amizade, cumplicidade e profissionalismo, bem como a liberdade que me foi dada na condução do trabalho.

A Profa. Dra. Suzana Mali de Oliveira, pela sua co-orientação e a Profa. Dra. Maria Victoria Eiras Grossmann, por compartilhar seu vasto conhecimento e por seus ensinamentos.

Ao Nelson Heitor Fuzinato, por compartilhar suas experiências, pela sua disposição na execução desse trabalho, e pelas conversas enquanto desmontávamos várias vezes a extrusora.

Ao grupo POLIBIOTEC, pela união e força do grupo, e pela sua ajuda no meu treinamento e desenvolvimento, muito obrigado aos amigos: Adriana Passos Dias; Ana Paula Bilck; Carmen Maria Oliveira Müller, Juliana Bonameti Olivato; Jaqueline Camisa; Marianne Ayumi Shirai; Mônica Oliveira Reis; Patrícia Salomão Garcia.

Ao Thiago Montagner Souza por ter aberto sua casa e ter me recebido prontamente.

Aos amigos do "lab de cima": Angélica Tieme Ishikawa; Cássia Reika Takabayashi; Cintia Ladeira Handa; Wagner Risso.

Aos demais amigos da turma de 2011 do mestrado que me acompanharam durante todo esse tempo: Daiana Rosso Ferreira; Diogo Gimenes Pedrollo; Gleice R. Almeida; Juliana Nunes de Almeida; Natália C. V. Bom; Natália V. Rezende.

Aos funcionários do departamento, Neuza Cassula dos Santos, Sandra Rezende, Elza Youssef, Patrícia Sambatti.

A Profa. Dra. Elza Youko Ida, em nome da coordenação do programa.

Aos demais professores do programa de pós-graduação em ciência de alimentos, mesmo os quais não tive muito contato, agradeço aos ensinamentos repassados, os quais levarei comigo durante toda minha vida acadêmica.

A UTFPR - Dois Vizinhos, em especial ao Prof. Dr. Américo Wagner Júnior e Prof. Dr. Sérgio Miguel Mazaro, pela sua ajuda e confiança.

Ao Prof. Dr. Alexandre Urbano pela sua ajuda com a difração de raios - X, e ao doutorando Marcelo Medre pela prontidão e ajuda com o FTIR.

Agradeço também a todos que conheci nessa jornada, que embora seus nomes não estejam aqui descritos, vocês fizeram parte dessa etapa tão importante de minha vida.

**" Se vi mais longe, foi por estar de pe sobre
os ombros de gigantes"**

Isaac Newton

ZANELA, Juliano. **Desenvolvimento e caracterização de material biodegradável a base de amido e poli (vinil álcool)**. 2013. 106f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual de Londrina. Londrina, 2013.

RESUMO

A produção excessiva de resíduos sólidos urbanos pela sociedade moderna está se tornando um problema cada vez mais grave. Uma opção promissora para reduzir esse quadro é o desenvolvimento de materiais biodegradáveis a partir de polímeros biodegradáveis. O amido é um biopolímero adequado para esse uso, pois apresenta a capacidade de formar filmes por extrusão termoplástica além de ser renovável, porém apresenta pobres propriedades mecânicas, sendo necessária a incorporação de outro polímero, como o poli (vinil álcool) para superar esse problema. O poli (vinil álcool) (PVA) é um polímero derivado do poli (vinil acetato), biodegradável e adequado para o processamento por extrusão. O objetivo desse trabalho foi desenvolver e caracterizar materiais biodegradáveis a base de amido de mandioca e PVA plastificados com glicerol e obtidos pelo processo de extrusão termoplástica. Após testes preliminares, foram selecionados para a produção dos filmes: amido de mandioca, PVA Selvol 203 (grau de hidrólise 88,14 %) e glicerol; foi utilizado um planejamento de mistura perfazendo o total de 12 filmes. As blendas foram mantidas por uma hora em estufa a vácuo (85 °C - vácuo de 0,0085 MPa) para a incorporação do glicerol, e posteriormente processadas em extrusora dupla-rosca co-rotativa, com velocidade do parafuso de 100 RPM e perfil de temperatura de 90/170/170/170/170 °C, acoplada a uma matriz do tipo "flat die" e calandra para a produção dos filmes planos. Os filmes obtidos se mostraram contínuos, apresentando boa processabilidade. A tensão na ruptura e o módulo de Young variaram entre 0,22 a 1,85 e 0,45 a 7,29 MPa respectivamente, sendo o PVA o componente de maior efeito na mistura. O alongamento variou entre 59 e 111 %, e o glicerol promoveu a redução do alongamento dos filmes, possivelmente atribuído a um efeito antiplastificante nas blendas. A resistência à perfuração variou entre 10,32 e 106,61 N/mm, sendo o PVA o componente de maior efeito, entretanto o glicerol promoveu a redução da resistência à perfuração dos filmes. Em relação às propriedades viscoelásticas, o PVA aumentou os módulos viscoso e elástico dos filmes. A opacidade variou entre 34 e 55 %, com o PVA apresentando o maior efeito para a mistura, e a diferença de cor (AE*) variou entre 18 e 30 quando comparada ao padrão branco, com o amido apresentando o maior efeito. O índice de cristalinidade apresentou pouca variação independente das proporções dos componentes da mistura, variando entre 17 e 21 %. A permeabilidade ao vapor de água dos filmes variou de 2,59 a 7,40 x 10⁻⁵ g.m⁻¹.Pa⁻¹.dia⁻¹, sendo o glicerol o componente de maior efeito no aumento da permeabilidade ao vapor de água dos filmes. O PVA apresentou boa compatibilidade com o amido, e foi capaz de promover a melhoria das propriedades mecânicas, sendo possível o seu uso em blendas biodegradáveis juntamente com o amido no processo de extrusão termoplástica.

Palavras-chave: Extrusão. Propriedades mecânicas. Biodegradabilidade.

ZANELA, Juliano. **Development and characterization of biodegradable material based in starch and polyvinyl alcohol**. 2013. 106p. Dissertation (Master's Degree in Food Science) - Universidade Estadual de Londrina. Londrina, 2013.

ABSTRACT

Excessive production of solid waste by modern society is becoming an increasingly serious problem. A promising option to reduce this problem is the development of biodegradable materials from biodegradable polymers. Starch is a promising biopolymer for this use, since it presents the ability to form films and sheets by thermoplastic extrusion as well as being renewable, but has poor mechanical properties require the addition of another polymer such as polyvinyl alcohol to overcome this problem. The polyvinyl alcohol (PVA) is a polymer derived from polyvinyl acetate, biodegradable and suitable for processing by extrusion. The aim of this work was to develop and characterize biodegradable materials based in cassava starch, PVA and glycerol as plasticizer produced by thermoplastic extrusion. After preliminary tests, there were selected for sheets production: cassava starch, Selvol 203 PVA (degree of hydrolysis of 88.14%), and glycerol, and 12 sheets formulation was produced using a mixture design methodology. The blends were maintained for one hour in a vacuum oven (85 °C - vacuum of 0.0085 MPa) for the incorporation of glycerol and thereafter processed in a co-rotational twin-screw extruder, with a screw speed of 100 rpm and temperature profile of 90/170/170/170/170 °C, coupled with a flat-die and a calender to produce sheets. The sheets were unbroken, and with good processability. The tensile strength and Young's modulus ranged from 0.22 to 1.85 and 0.45 to 7.29 MPa respectively, and the PVA had the higher effect in the mixture. The elongation at break varied from 59 to 111%, and the glycerol decreased the elongation of the films, probably due to its antiplasticizing effect in the blends. The puncture tension ranged from 10.32 to 106.61 N/mm, and PVA was the component of higher effect, however glycerol caused a reduction of puncture tension of the films. Regarding the viscoelastic properties, PVA increased the viscous and elastic modules of sheets. The opacity ranged from 34 to 55%, and the PVA had the highest effect in the mixture, and the color difference (AE^*) ranged from 18 and 30 when compared to standard white, with the starch showing the highest effect. The crystallinity index showed little variation regardless of the proportions of the blend components, ranging from 17 to 21 %. The water vapor permeability (WVP) ranged from 2.59 to 7.40 x 10⁻⁵ g.m⁻¹.Pa⁻¹.day⁻¹, and the glycerol had the highest effect in increasing the WVP of the sheets. PVA showed good compatibility with starch, and improved the mechanical properties of the sheets, and it is possible to use in biodegradable blends with starch in the thermoplastic extrusion process.

Key words: Extrusion. Mechanical properties. Biodegradability.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estruturas químicas e representações esquemáticas da amilose e amilopectina.....	22
Figura 2 – Representação esquemática de uma extrusora mono-rosca.....	23
Figura 3 – Esquema de produção de filme tubular por extrusão.....	24
Figura 4 – Representação esquemática de uma extrusora plana.....	25
Figura 5 – Obtenção do PVA através da hidrólise alcalina do poli(vinil acetato)	28
Figura 6 – Efeito da massa molecular e do grau de hidrólise sobre as propriedades do PVA.....	29
Figura 7 – Possíveis ligações por ponte de hidrogênio entre o amido e o PVA.....	32
Figura 8 – Termogramas de aquecimento de PVA totalmente hidrolisado com diferentes quantidades de glicerol.....	36
Figura 9 – Funcionamento da calandra para a produção de filmes planos.....	59
Figura 10 – Filmes planos de PVA/amido plastificados com glicerol obtidos no presente experimento	59
Figura 11 – Superfície de resposta da espessura dos filmes em função da concentração de amido, PVA e glicerol, em termos de seus pseudo-componentes	61
Figura 12 – Superfície de resposta da gramatura dos filmes em função da concentração de amido, PVA e glicerol, em termos de seus pseudo-componentes	63
Figura 13 – Superfície de resposta da densidade dos filmes em função da concentração de amido, PVA e glicerol, em termos de seus pseudo-componentes	64
Figura 14 – Superfície de resposta da tensão na ruptura dos filmes em função da concentração de amido, PVA e glicerol, em termos de seus pseudo-componentes	66
Figura 15 – Superfície de resposta do módulo de Young dos filmes em função da concentração de amido, PVA e glicerol, em termos de seus pseudo-componentes	68
Figura 16 – Superfície de resposta da porcentagem de alongamento dos filmes em função da concentração de amido, PVA e glicerol, em termos de seus pseudo- componentes.....	69

Figura 17 – Superfície de resposta da resistência à perfuração dos filmes em função da concentração de amido, PVA e glicerol, em termos de seus pseudo- componentes.....	72
Figura 18 – Superfície de resposta do alongamento na perfuração dos filmes em função da concentração de amido, PVA e glicerol, em termos de seus pseudo- componentes.....	73
Figura 19 – Superfícies de resposta das propriedades viscoelásticas em função da concentração de amido, PVA e glicerol, em termos de seus pseudo-componentes	76
Figura 20 – Curvas de relaxação de tensão em filmes de PVA/amido plastificados com glicerol.....	77
Figura 21 – Avaliação visual dos filmes de PVA/amido plastificados com glicerol	80
Figura 22 – Micrografias das fraturas dos filmes de PVA/amido plastificados com glicerol com ampliação de 200 X.....	81
Figura 23 – Micrografias de superfície dos filmes de PVA/amido plastificados com glicerol com ampliação de 100 X.....	81
Figura 24 – Difratogramas de Raios - X das amostras de PVA	82
Figura 25 – Difratogramas de Raios - X dos filmes de PVA/amido plastificados com glicerol.....	84
Figura 26 – Espectro FT-IR das amostras de PVA	86
Figura 27 – Espectro FT-IR dos filmes de amido/PVA plastificados com glicerol e obtidos por extrusão plana	87
Figura 28 – Espectro FT-IR mostrando as diferenças de absorção na região de 1733 - 1713 cm ⁻¹	88
Figura 29 – Espectro FT-IR mostrando as diferenças de absorção na região de 1275 cm ⁻¹	89
Figura 30 – Superfície de resposta da permeabilidade ao vapor de água dos filmes em função da concentração de amido, PVA e glicerol, em termos de seus pseudo- componentes	91
Figura 31 – Isotermas de sorção dos diferentes tipos de PVA puros e do amido de mandioca	93
Figura 32 – Isotermas de sorção dos filmes de PVA/amido plastificados com glicerol.....	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Conteúdo de amilose em amidos provenientes de diferentes fontes botânicas	21
Tabela 2 – Especificação dos poli(vinil álcoois) (PVA) comerciais utilizados no experimento.....	41
Tabela 3 – Componentes reais e pseudo-componentes do planejamento de mistura.....	44
Tabela 4 – Propriedades mecânicas dos perfis cilíndricos de PVA plastificados com glicerol e obtidos por extrusão	54
Tabela 5 – Efeito do ácido cítrico sobre as propriedades mecânicas de perfis cilíndricos de PVA plastificados com glicerol (65 g/100 de PVA)	56
Tabela 6 – Propriedades mecânicas de perfis cilíndricos de blendas de PVA/amido plastificados com glicerol na primeira e segunda extrusão.....	58
Tabela 7 – Espessura dos filmes planos de blendas de PVA/amido plastificados com glicerol.....	60
Tabela 8 – Coeficientes do modelo de mistura para a variável espessura	60
Tabela 9 – Densidades e gramaturas das blendas de PVA/amido plastificadas com glicerol.....	62
Tabela 10 – Coeficientes do modelo de mistura para as variáveis gramatura e densidade	62
Tabela 11 – Propriedades mecânicas dos filmes de PVA/amido plastificados com glicerol	65
Tabela 12 – Coeficientes do modelo de mistura para as variáveis tensão na ruptura, módulo de Young e alongamento.....	66
Tabela 13 – Resistência e alongamento na perfuração de filmes de PVA/amido plastificados com glicerol	70
Tabela 14 – Coeficientes do planejamento de mistura para as variáveis resistência à perfuração e alongamento na perfuração.....	71
Tabela 15 – Parâmetros viscoelásticos estimados de acordo com o modelo de Maxwell.....	75
Tabela 16 – Coeficientes do planejamento de mistura para os parâmetros viscoelásticos estimados pelo modelo de Maxwell.....	75

Tabela 17 – Opacidade e diferença de cor dos filmes de PVA/amido plastificados com glicerol.....	78
Tabela 18 – Coeficientes do planejamento de mistura para as variáveis opacidade e diferença de cor	79
Tabela 19 – Índice de cristalinidade dos filmes planos de PVA/amido plastificados com glicerol.....	85
Tabela 20 – Faixas de absorção características do PVA e amido.....	86
Tabela 21 – Permeabilidade ao vapor de água dos filmes de PVA/amido plastificados com glicerol.....	90
Tabela 22 – Coeficientes do planejamento de mistura para a variável permeabilidade ao vapor de água	90

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 FILMES BIODEGRADÁVEIS	18
2.2 AMIDO	20
2.3 PROCESSO DE EXTRUSÃO E PRODUÇÃO DE AMIDO TERMOPLÁSTICO (ATP)	22
2.4 POLI(VINIL ÁLCOOL) (PVA).....	28
2.5 BLENDS DE AMIDO E PVA.....	31
2.5.1 Efeito De Plastificantes, Reticulantes E Grau De Hidrólise Sobre Filmes De Pva E Blendas Com Amido	33
2.5.2 Biodegradação Das Blendas De Pva E Amido	39
3 MATERIAL E MÉTODOS	41
3.1 MATERIAL	41
3.1.1 Produção Dos Filmes E Perfis Cilíndricos	41
3.1.2 Produção Dos Perfis Cilíndricos De Pva Utilizados Para Estudo Do Efeito Do Glicerol Sobre As Propriedades Mecânicas	42
3.1.3 Produção Dos Perfis Cilíndricos De Pva Utilizados Para Estudo Do Efeito Do Ácido Cítrico Sobre As Propriedades Mecânicas	42
3.1.4 Produção Dos Perfis Cilíndricos De Pva E Amido, Plastificados Com Glicerol, Utilizados Para Estudo Do Efeito Da Segunda Extrusão Sobre As Propriedades Mecânicas	43
3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES	45
3.2.1 Espessura Dos Filmes.....	45
3.2.2 Densidade E Gramatura Dos Filmes	45
3.2.3 Perda De Massa Em Água	45
3.2.4 Propriedades Mecânicas	46
3.2.4.1 Módulo de elasticidade ou de young	46
3.2.4.2 Resistência máxima à tração	47
3.2.4.3 Porcentagem de alongamento	47
3.2.4.4 Resistência à perfuração	47
3.2.4.5 Alongamento na perfuração.....	48

3.2.5 Propriedades Ópticas E De Microestrutura	49
3.2.5.1 Opacidade e diferença de cor	49
3.2.5.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	49
3.2.5.3 Difração de raios - X (XRD)	50
3.2.5.4 Espectroscopia infravermelha com transformada de fourier (FT-IR)	50
3.2.6 Propriedades De Barreira.....	51
3.2.6.1 Permeabilidade ao vapor de água (PVA).....	51
3.2.6.2 Isotermas de sorção de água	52
3.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA	52
4 RESULTADOS DE TESTES PRELIMINARES	54
4.1 EFEITO DO GLICEROL SOBRE AS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE PERFIS CILÍNDRICOS DE PVA	54
4.2 EFEITO DO ÁCIDO CÍTRICO SOBRE AS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE PERFIS CILÍNDRICOS DE PVA	56
4.3 EFEITO DA SEGUNDA EXTRUSÃO SOBRE AS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE PERFIS CILÍNDRICOS DE BLENDA DE PVA E AMIDO PLASTIFICADOS COM GLICEROL	57
5 PLANEJAMENTO DE MISTURA APLICADO À PRODUÇÃO DE FILMES PLANOS DE AMIDO E PVA PLASTIFICADOS COM GLICEROL E OBTIDOS POR EXTRUSÃO	59
5.1 ESPESSURA DOS FILMES.....	60
5.2 DENSIDADE E GRAMATURA.....	62
5.3 PERDA DE MASSA EM ÁGUA	64
5.4 PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	65
5.5 RESISTÊNCIA E PORCENTAGEM DE ALONGAMENTO NA PERFURAÇÃO	70
5.6 PROPRIEDADES VISCOELÁSTICAS	74
5.7 PROPRIEDADES ÓPTICAS E DE MICROESTRUTURA.....	78
5.7.1 Cor, Opacidade E Transparência	78
5.7.2 Microscopia Eletrônica De Varredura (MEV).....	80
5.7.3 Difração De Raios - X (XRD).....	82
5.7.3.1 Índice de cristalinidade das amostras de PVA puro.....	82

5.7.3.2 Índice de cristalinidade das blendas de PVA/amido plastificados com glicerol	83
5.7.4 Espectroscopia Infravermelho Com Transformada De Fourier (FT - IR).....	86
5.7.4.1 Espectroscopia infravermelho com transformada de fourier (FT - IR) do PVA puro	86
5.7.4.2 Espectroscopia infravermelho com transformada de fourier (FT - IR) das blendas de PVA/amido plastificadas com glicerol.....	87
5.8 PROPRIEDADES DE BARREIRA	89
5.8.1 Permeabilidade Ao Vapor De Água	89
5.8.2 Isotermas De Sorção De Água	92
5.8.2.1 Isotermas de sorção das amostras de PVA puro	92
5.8.2.2 Isotermas de sorção das blendas de PVA/amido plastificadas com glicerol	94
CONCLUSÕES	95
REFERÊNCIAS.....	96
ANEXO	105

1 INTRODUÇÃO

O nitrato de celulose, primeiro plástico semissintético, foi criado no final da década de 1850, e o primeiro plástico sintético (baquelite) foi desenvolvido em 1907 (PlasticEurope, 2013). Depois disso, houve um desenvolvimento rápido de novos monômeros e novas aplicações para as resinas plásticas, até chegar aos dias atuais, onde é possível encontrar o plástico presente nos mais variados utensílios. Segundo o relatório da PlasticsEurope (2012), no ano de 2011 foram produzidas 280 milhões de toneladas de plástico no mundo, seguindo um padrão de crescimento da demanda de aproximadamente 9 % ao ano, sendo o setor de embalagens o principal consumidor.

A maioria das resinas plásticas utilizadas atualmente é de origem petrolífera e não biodegradável. Um grande salto para redução da poluição ambiental causada pelos resíduos plásticos está no desenvolvimento de novos polímeros totalmente biodegradáveis oriundos do petróleo. Isso minimizaria o impacto que os resíduos plásticos geram no meio ambiente, porém não resolveria problemas como a escassez do petróleo. Assim, atualmente há uma busca pela substituição dos polímeros petroquímicos tradicionais por polímeros biodegradáveis de fontes renováveis, entretanto há diversas barreiras tecnológicas e comerciais para tornar esses novos polímeros competitivos, dentre elas o alto custo frente aos polímeros convencionais.

Uma alternativa para a redução de custos é a blenda destes polímeros biodegradáveis com macromoléculas naturais, como o amido, que pode formar matrizes coesas e contínuas, além de seu baixo custo e biodegradabilidade. No entanto, os materiais elaborados somente com amido apresentam alguns inconvenientes, como processabilidade e propriedades mecânicas inadequadas para produção em escala industrial, além de alta permeabilidade ao vapor de água (MÜLLER, YAMASHITA; LAURINDO, 2008; BRANDELERO, GROSSMANN; YAMASHITA, 2011; AVELLA et al., 2005; CHEN et al., 1997).

À medida que o amido perde a sua estrutura granular e semicristalina, o mesmo pode formar blends com outros polímeros, adquirindo o comportamento similar ao de um polímero convencional (LOURDIN et al., 1997), sendo então chamado de amido termoplástico (ATp). O ATp pode ser processado de forma semelhante aos polímeros convencionais, utilizando os mesmos

equipamentos para produção de filmes extrudados por sopro em balão ou por extrusão plana.

O uso do amido conjuntamente com outros polímeros biodegradáveis é uma alternativa viável para reduzir os custos de produção, porém são necessárias mais pesquisas para melhorar as características dos materiais formados. Dentre esses polímeros com possibilidade de uso conjunto com o amido está o poli (vinil álcool) (PVA), que é um polímero biodegradável oriundo do petróleo, produzido através da hidrólise do poli (vinil acetato) e que pode ser moldado por injeção ou extrudado em balão (KURARAY, 2003).

O objetivo da dissertação foi desenvolver e caracterizar através da metodologia de planejamento de mistura materiais biodegradáveis a base de amido termoplástico de mandioca e PVA com propriedades mecânicas e processabilidade adequados para produção em escala industrial, utilizando extrusão plana sob diversas condições operacionais.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 FILMES BIODEGRADÁVEIS

A formulação de materiais biodegradáveis implica no uso de ao menos um componente capaz de formar uma matriz contínua e coesa sob a forma cristalina ou amorfa (GUILBERT; GONTARD, 2005).

Os polímeros biodegradáveis têm atraído cada vez mais interesse devido ao aumento da consciência ambiental e do decréscimo dos recursos fósseis. Isso motivou o desenvolvimento de novos materiais produzidos de fontes alternativas, biodegradáveis e não tóxicos. Entretanto esses novos materiais são mais caros, ou podem apresentar alguns inconvenientes para seu uso quando comparados aos termoplásticos convencionais, sendo necessário melhorar as características desses biopolímeros para deixá-los competitivos frente aos termoplásticos convencionais (BORDES, POLET; AVÉROUS, 2009). Uma alternativa para a redução dos custos é a incorporação de amido aos filmes, por ser uma macromolécula de baixo custo, abundante, renovável e biodegradável (MALI et al., 2005; MALI, GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

Várias autoridades internacionais de normatização produziram definições para plásticos biodegradáveis, segundo a ISO 472:1988, um plástico biodegradável é passível de sofrer alterações significativas em sua estrutura química sob condições ambientais específicas, resultando na perda das propriedades desse material. A mudança na estrutura química do material é resultado da ação de microrganismos de ocorrência natural. Já o subcomitê D20.96 da ASTM define plásticos degradáveis como materiais que podem sofrer a cisão de suas cadeias poliméricas pela ação de forças químicas, biológicas e/ou físicas presentes no ambiente, levando a fragmentação ou a desintegração do material plástico (CHANDRA; RUSTIGI, 1997).

Os biopolímeros normalmente são degradados por hidrólise seguida de oxidação. Inicialmente ocorre a desintegração, que está associada à deterioração das propriedades físicas: descoloração, fragilização e fragmentação, em seguida ocorre a conversão dos fragmentos dos polímeros, depois da quebra em tamanho menor, para CO₂, água, biomassa (condições aeróbias) e CH₄ e biomassa em

casos de condições anaeróbias e em energia para os microrganismos, em ambos os casos (KRZAN, 2006).

Porém a cinética de biodegradação dos polímeros é dependente do tipo de polímero utilizado (massa molecular, cristalinidade e estrutura) e dos aditivos utilizados (por exemplo, tipo de plastificante) (GUILBERT; GONTARD, 2005).

Averous e Boquillon (2004) propuseram a subdivisão dos polímeros biodegradáveis em quatro grupos, levando-se em conta a sua origem biológica e tecnológica:

- a) Biomassa de origem agrícola (agropolímeros): subdivididos em polissacarídeos como o amido, quitosana ou pectina, por exemplo; proteínas, como a gelatina e a zeína.
- b) Produtos de fermentação microbiana (obtidos por extração): os polihidroxialcanoatos (PHA), como o polihidroxibutirato (PHB) e o poli(hidroxibutirato-co-valerato) (PH BV).
- c) Produtos biotecnológicos: polímeros produzidos por via biotecnológica, mas que necessitam de um processo de síntese ou polimerização convencional, como por exemplo, o poli(ácido láctico) (PLA).
- d) Produtos de origem petroquímica: produtos obtidos pela síntese convencional a partir de monômeros sintéticos. Pertencem a este grupo as famílias de policaprolactonas (PCL), poliesteramidas (PEA) e os co-poliésteres aromáticos como o poli (adipato co-tereftalato de butileno) (PBAT) e alifáticos como, por exemplo, o polisuccinato co-adipato de butileno (PBSA).

Quanto a suas principais aplicações, os plásticos biodegradáveis podem ser classificados em três categorias segundo Guilbert (1999 apud GUILBERT; GONTARD, 2005):

- a) Plásticos para serem compostados ou reciclados (onde a reutilização ou recuperação seja difícil);
- b) Plásticos para serem utilizados no ambiente natural (onde a recuperação não é economicamente viável);
- c) Plásticos especiais (com recursos específicos, onde os plásticos biodegradáveis possuem propriedades específicas).

Uma vez que os custos de produção de plásticos biodegradáveis ainda são relativamente altos, as aplicações reais são limitadas a nichos especiais com apelo ambiental. Entretanto, novas aplicações desses materiais na agricultura e em embalagens de alimento estão surgindo. Na agricultura, por exemplo, há uma demanda por filmes biodegradáveis para a cobertura de solo ("mulch film"), pois a biodegradabilidade é uma vantagem funcional (BILCK, GROSSMANN & YAMASHITA, 2010). O uso em embalagens de alimentos é uma possibilidade real, mesmo essas embalagens sendo mais caras comparadas às tradicionais (GUILBERT; GONTARD, 2005; YAMASHITA et al., 2006; MARIN et al., 2010).

O amido pode ser associado a vários polímeros biodegradáveis para a produção de materiais a custos competitivos frente às embalagens convencionais. O amido apresenta compatibilidade com o processo de extrusão e injeção, podendo ser rapidamente adaptado às plantas industriais conjuntamente com outros polímeros biodegradáveis para a confecção de diversos tipos de embalagens e utensílios plásticos (GROS; KALRA, 2002; KROCHTA; DE MULDER- JOHNSTON, 1997).

2.2 AMIDO

O amido é o produto final da fotossíntese e a reserva de carbono das plantas, sendo armazenado no interior de estruturas denominadas de amiloplastos. Quimicamente, o amido é um carboidrato polimérico constituído de unidades de glicose unidas principalmente por ligações glicosídicas do tipo α -(1-4). Entretanto as estruturas detalhadas de amidos provenientes de diferentes fontes botânicas ainda não foram bem elucidadas, porém já é conhecido que o amido é um material heterogêneo, constituído por duas cadeias distintas, uma linear (amilose) constituída por monômeros de glicose unidos por ligações α -(1-4) e uma ramificada (amilopectina), que é altamente ramificada e formada por cadeias α -(1-4) curtas unidas por ligações α -(1-6) nas ramificações.

A estrutura linear da amilose concede a ela um comportamento mais próximo ao obtido nos polímeros sintéticos. A massa molecular da amilose é dependente da fonte botânica, mas é geralmente próximo de 10^6 g/mol, cerca de dez vezes maior que a massa dos polímeros sintéticos. Entretanto, a amilopectina é um polímero ramificado muito maior que a amilose, com massa molecular na casa de

milhões de g/mol. A alta massa molecular e a estrutura ramificada da amilopectina reduzem a mobilidade das cadeias poliméricas, interferindo com a tendência das cadeias estarem próximas o suficiente para permitir níveis significantes de pontes de hidrogênio entre elas (LIU et al., 2009).

No interior do grânulo a amilose e a amilopectina se distribuem em camadas sucessivas no entorno do núcleo, conferindo ao grânulo um caráter semicristalino, com a presença de regiões mais ordenadas devido a uma maior concentração de amilopectina, sendo denominadas regiões cristalinas da molécula, as regiões mais desordenadas onde a amilose encontra-se em maior quantidade é denominada amorfa.

Uma fonte de amido que apresenta grande potencialidade para uso no Brasil é a mandioca, sendo o Brasil o segundo produtor mundial e o estado do Paraná é o terceiro estado produtor. O preço médio da tonelada da mandioca praticado no estado do Paraná no mês de março de 2013 foi de R\$ 352,04 para a raiz e R\$ 1.900,31 para o amido (CEPEA, 2013). Na safra 2009/10, o estado do Paraná apresentou uma área de plantio de 189 mil hectares, com uma produção de 4.313 mil toneladas de raiz. No mesmo período, no Brasil a área plantada foi de 1.882 mil hectares e a produção de raiz de 26.595 mil toneladas. Já para o amido de mandioca, no ano de 2009 o Brasil produziu 591.340 toneladas, e o estado do Paraná produziu 420.700 toneladas, representando 70 % da produção nacional de amido (SEAB, 2011).

A Tabela 1 apresenta o percentual médio de amilose obtido em amidos oriundos de diferentes fontes botânicas.

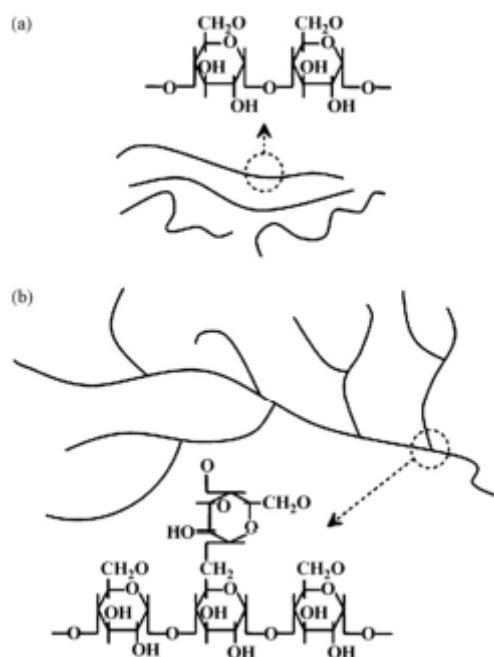
Tabela 1 – Conteúdo de amilose em amidos provenientes de diferentes fontes botânicas

<i>Fonte botânica</i>	<i>Amilose (%)</i>
Mandioca	18,6
Milho	24,5
Milho ceroso	1,1
Batata	25,4
Batata doce	19,2

Fonte: Takizawa et al. (2004).

A Figura 1 apresenta as estruturas químicas e a representação esquemática das cadeias de amilose e amilopectina.

Figura 1 – Estruturas químicas e representações esquemáticas da amilose (a) e amilopectina (b).



Fonte: Liu et al. (2009).

2.3 PROCESSO DE EXTRUSÃO E PRODUÇÃO DE AMIDO TERMOPLÁSTICO (ATP)

A extrusão termoplástica é um processo térmico, que pela combinação de calor, umidade e trabalho mecânico provoca mudanças substanciais nas matérias-primas, alterando suas formas, estruturas e características funcionais.

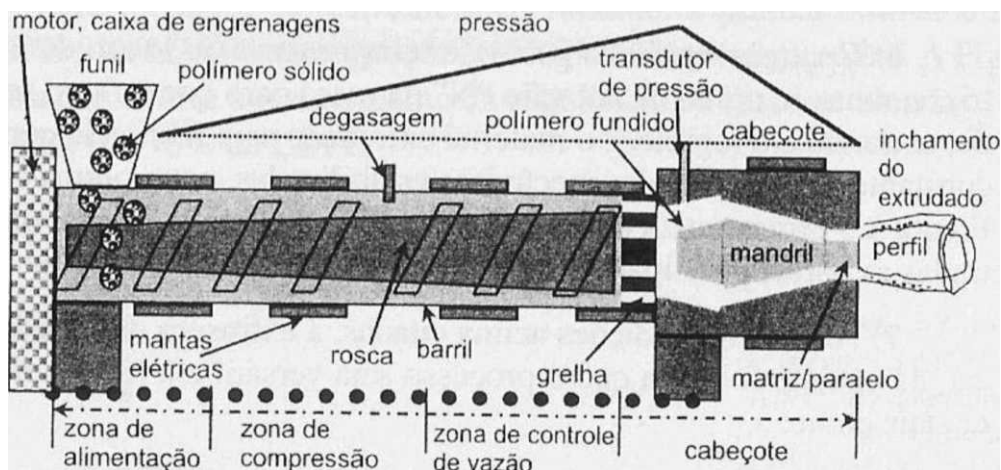
A extrusão é um processo de mistura e transporte de materiais por meio de uma rosca sem-fim. No processo de extrusão, a rosca é capaz de fundir ou amolecer, homogeneizar e plastificar o polímero. É devido ao movimento, e consequente cisalhamento sobre o material, que uma extrusora mono-rosca gera cerca de 80% da energia térmica e mecânica necessária para transformar os polímeros (MANRICH, 2005). O restante da energia é obtido por meio de aquecedores externos.

No mercado há extrusoras mono e dupla-rosca. Segundo Crippa (2006), as extrusoras dupla-rosca são mais utilizadas no preparo e na extrusão de formulações de blendas termoplásticas, devido a sua excelente característica de

mistura e flexibilidade de operação. Já as extrusoras mono-roasca são mais empregadas na obtenção do produto final, por serem mais simples e de menor custo.

A Figura 2 apresenta uma representação esquemática de uma extrusora mono-roasca.

Figura 2 – Representação esquemática de uma extrusora mono-roasca.



Fonte: Manrich (2005).

O material em forma de pó, grânulo ou pellet é introduzido na extrusora pelo funil. O canhão e a rosca devem ter comprimento suficiente para a transmissão de calor, permitindo a plastificação do polímero, sendo que o canhão é que recebe o aquecimento externo complementar para permitir o processamento. A rosca é a responsável pelo cisalhamento, compressão e homogeneização do polímero. Segundo Mercier (1994), o tipo de rosca mais utilizada é o sistema de três zonas, a primeira é a zona de entrada (função de transporte), a segunda é a zona de compressão (compactação e fusão do material) e a última é a zona de calibragem ou de dosagem onde o material é homogeneizado e elevado à temperatura de processamento desejado. Uma característica importante é a relação entre comprimento e diâmetro da rosca (relação L/D), que permite estimar a potência da rosca.

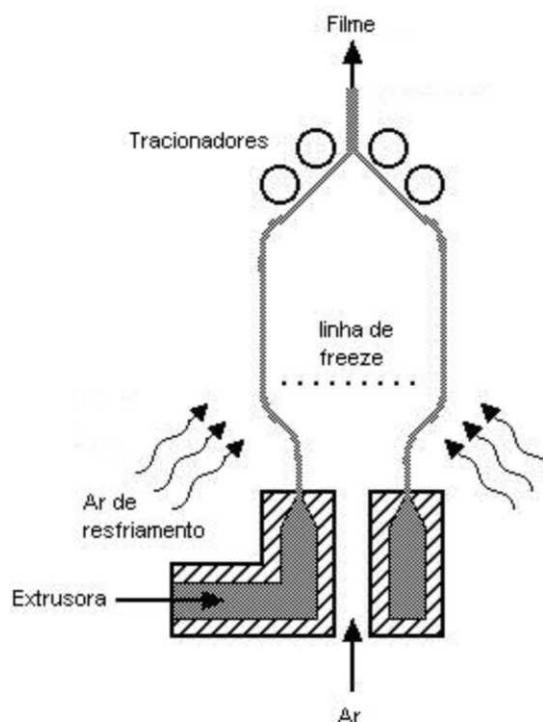
Ao final da rosca deve haver uma restrição para gerar pressão, evitando que o material saia distorcido ou espiralado, devido ao movimento da rosca. No cabeçote, conjunto que fica à frente da rosca, se encontra a matriz, que é a responsável pelo perfil do extrudado. A ação da passagem do material pela matriz, em conjunto com o trabalho da linha de acabamento (tracionadores, bobinas e

injeção de ar comprimido) são fatores importantes para as características do produto final.

Uma das formas de se obter filmes por extrusão é pela técnica de sopro em balão, para esse fim são utilizadas matrizes anelares, onde a massa fundida do termoplástico é separada por uma peça central (mandril), fazendo o espalhamento da massa de forma anelar. Pelo centro do mandril ocorre a injeção de ar, que é a responsável por insuflar o tubo de polímero que sai da matriz até a forma de balão.

A Figura 3 mostra o processo de formação de filme tubular por sopro em balão

Figura 3 – Esquema de produção de filme tubular por extrusão.



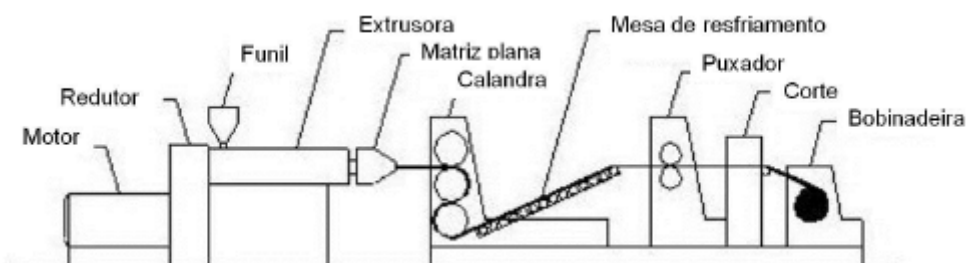
A partir do balão formado, ocorre o estiramento na circunferência pelo ar injetado e na vertical pelos rolos tracionadores, ao mesmo tempo em que ocorre o resfriamento do material, dando ao filme uma orientação biaxial (GUERRINI et al., 2004).

Ainda segundo Guerrini et al. (2004), os parâmetros mais importantes desse processo são a razão de sopro (R_f/R_0 = raio final do filme soprado dividido pelo raio inicial do filme); Razão de estiramento (V/V_0 = velocidade de

tracionamento do bobinador dividida pela velocidade na saída da matriz); e a linha de névoa. Acima da linha de névoa considera-se que o filme está solidificado, apresentando sua orientação e estrutura cristalina definida, sendo que esses dois últimos parâmetros são dependentes das condições do fluxo, ou seja, das propriedades reológicas do filme. Admite-se a existência de três tipos de fluxo durante a formação do balão: um fluxo predominantemente de cisalhamento na matriz anelar; mistura de cisalhamento e fluxo elongacional entre a saída da matriz e o início do balão, conhecida também como região de transição; e até a linha de congelamento o fluxo é predominantemente elongacional.

Outro processo utilizado pelas indústrias para a produção de filmes é a extrusão plana. Nesse processo, após sair da extrusora o polímero fundido é forçado através de uma matriz plana, que determina a espessura e a largura do filme. O material ainda em estado fundido entra na calandra, que é formada por cilindros metálicos e tem a função de resfriar e dar polimento ao filme. Há ainda outros periféricos de extrusão como os puxadores e bobinadeiras, que podem ser vistos na representação esquemática de uma planta de extrusão plana (Figura 4).

Figura 4 – Representação esquemática de uma extrusora plana.



Fonte: Vidal (2011).

Na extrusão plana, após o polímero passar por uma matriz plana, ele é esticado por uma curta distância e resfriado rapidamente nos rolos da calandra para promover a solidificação do polímero, esta por sua vez é resfriada geralmente com água. Apesar de o processo parecer simples, o controle da espessura e da largura do produto final pode ser difícil dependendo das condições de operação. A velocidade dos cilindros da calandra é superior a velocidade de saída do polímero da matriz da extrusora, portanto o polímero sofre uma força elongacional, podendo apresentar alguns defeitos. Geralmente os defeitos aparecem entre a saída da matriz e a entrada na calandra e são causados pela redução da largura do filme ou

pela redução não homogênea da seção do filme durante o alongamento, aumentando a espessura nas bordas do filme (SOLLOGOOG, DEMAY; AGASSANT, 2006; SAKAKI et al., 1996).

O processo de produção de filmes por extrusão plana apresenta a vantagem de poder formar filmes ou laminados em materiais que não apresentam resistência mecânica suficiente para a produção por sopro em balão, outra vantagem é a possibilidade de produzir materiais de espessuras superiores aos obtidos pela metodologia de sopro em balão.

Galicia-García et al. (2011) caracterizaram as propriedades térmicas e microestruturais de filmes biodegradáveis produzidos com amidos nativos de milho, milho ceroso, batata e amido fosforilado de milho, adicionados de fibras celulósicas de bagaço de cana-de-açúcar e plastificados com glicerol. Os filmes foram produzidos pelo processo de extrusão plana. Segundo os autores os filmes obtidos apresentaram boas propriedades funcionais para seu uso como materiais de embalagem, sendo esse um processo de extrusão que apresenta aplicabilidade para o uso em blendas de amido.

O amido não é um termoplástico verdadeiro, mas em presença de um plastificante como a água, altas temperaturas e forças de cisalhamento ele se funde, permitindo seu uso em injetoras ou extrusoras, semelhantemente aos polímeros sintéticos. Amidos termoplásticos com diferentes viscosidades, forças mecânicas, solubilidades e taxas de absorção de água podem ser produzidos pela alteração da umidade ou da concentração de plastificante, razão entre amilose e amilopectina na matéria prima, bem como pelo controle da temperatura e pressão na extrusora (MOHANTY; MISRA; HINRICHEN, 2000).

O processamento térmico de materiais baseados em amido envolve múltiplas reações químicas e físicas, como difusão de água, expansão do grânulo, gelatinização, fusão e cristalização. A perda da estrutura organizada do grânulo de amido é particularmente importante por ser a principal responsável pela conversão do amido em um material (LIU et al., 2009).

As propriedades do ATp dependem do conteúdo de umidade do material, pois a água é um excelente plastificante, portanto o comportamento do material muda de acordo com o teor de umidade (VILPOUX; AVÉROUS, 2003).

O processo de gelatinização depende principalmente da temperatura e do conteúdo de umidade do material. Pelo fato do processo de extrusão envolver

condições de altas taxas de cisalhamento e alta pressão, a desestruturação do grânulo de amido ocorre com baixos teores de umidade, desde que as forças de cisalhamento sejam fortes o suficiente para romper os grânulos de amido, permitindo uma rápida transferência de água para o interior das moléculas. Portanto, a perda de cristalinidade durante a extrusão não se deve à penetração de água, mas pela ruptura mecânica de interações moleculares, devido ao cisalhamento. Durante a extrusão com baixo teor de umidade, pequenas quantidades de amido gelatinizado e fundido, bem como a fragmentação do amido (também degradação e decomposição) existem simultaneamente (LIU et al., 2009).

Em escala industrial, usualmente são realizados duas etapas de processamento para a obtenção dos produtos finais, uma primeira etapa de extrusão, onde os polímeros, plastificantes e demais aditivos são extrudados para a obtenção dos pellets e, posteriormente, novamente extrudados para a obtenção do produto final, podendo ocorrer ainda novas etapas de extrusão, caso o material sofra a reciclagem por exemplo. Em geral, as resinas plásticas convencionais costumam apresentar boa estabilidade nas várias etapas de processamento, já o amido, por sua estrutura granular, e de grande massa molecular, sofre diversas alterações irreversíveis durante o processamento.

Os principais objetivos da maioria das técnicas de processamento do amido estão baseados na fusão e homogeneização do material, sendo os parâmetros do processo ajustados para minimizar a degradação das cadeias de amido. No entanto, a fragmentação devido às forças de cisalhamento é inevitável, e o grau de fragmentação durante a extrusão tem relação direta com a velocidade da rosca, temperatura e conteúdo de umidade, bem como com o tipo de amido (LIU et al., 2009). Davidson et al. (1984) observaram que o grau de fragmentação da amilopectina diminuiu com a redução da velocidade da rosca ou do conteúdo de umidade, e aumentou com o aumento da temperatura, corroborando com os resultados obtidos por Wen; Rodis e Wasserman (1990).

O amido termoplástico (ATp) puro não é adequado para produção de materiais biodegradáveis devido ao seu forte caráter hidrofílico, propriedades mecânicas pobres quando comparados com as dos polímeros convencionais e variação de suas propriedades após o processamento (AVÉROUS; BOQUILLON, 2004; MALI et al., 2005). Como a água é um plastificante, as propriedades do ATP mudam de acordo com a umidade relativa do ar, através de um mecanismo de

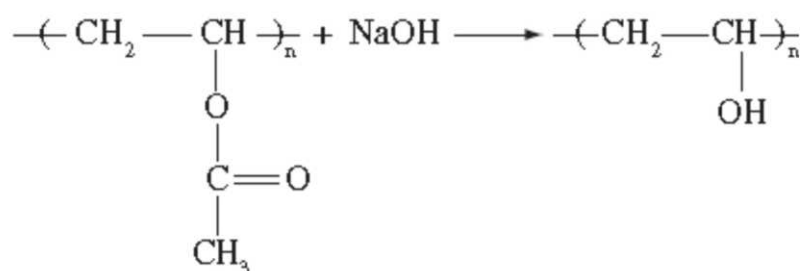
sorção e dessorção (VILPOUX; AVÉROUS, 2003; MÜLLER, YAMASHITA; LAURINDO, 2008). Uma possível solução é a produção de blendas de ATp com outros polímeros biodegradáveis, como o poli (vinil álcool) (PVA), visando melhorar as propriedades mecânicas e diminuir o caráter hidrofílico do material, permitindo assim o seu emprego como substituto dos polímeros convencionais.

2.4 POLI (VINIL ÁLCOOL) (PVA)

O poli (vinil álcool) (PVA) é uma resina sintética, solúvel em água e foi obtido pela primeira vez em 1924, por Herrman e Haehnel, pela hidrólise do poli (vinil acetato), sendo esta a forma de obtenção utilizada até hoje. Suas propriedades básicas são dependentes de seu grau de polimerização e de hidrólise.

O PVA não é obtido por polimerização direta de seu monômero correspondente, uma vez que o álcool vinílico tende a converter-se espontaneamente para a forma enol de acetaldeído. O PVA é obtido através da polimerização do acetato de vinila, seguida da reação de hidrólise alcalina em solução alcoólica do poli (vinil acetato) em poli(vinil álcool). A representação esquemática simplificada da reação está representada na Figura 5.

Figura 5 – Obtenção do PVA através da hidrólise alcalina do poli (vinil acetato).



A relação entre o percentual de hidroxilas e o número inicial de radicais ácido acético no copolímero final representa o grau de hidrólise (GH) do PVA e as propriedades do polímero são influenciadas por este parâmetro. O aumento do GH implica em redução de solubilidade em água, associada ainda a estabilização energética promovida pelas pontes de hidrogênio intra- e inter-cadeias do polímero, no aumento da adesão em superfícies hidrofílicas, viscosidade e resistência a tração (MANSUR; MANSUR, 2008 apud COSTA JÚNIOR; MANSUR,

acetato, que são maiores que os grupos hidroxila do PVA, ou seja, os grupos acetato impossibilitam a cristalização da molécula devido à dificuldade de arranjo organizado e interações entre as cadeias dos polímeros, o que não ocorre na molécula de PVA pela presença somente de grupos hidroxila, tornando o PVA cristalino. Entretanto, a presença de grupos acetato residuais diminui a cristalização e o grau de ligações de hidrogênio devido a sua estrutura mais volumosa (GOODSHIP, 2009).

O PVA é, em geral, biologicamente estável em seu estado sólido, mas é biodegradável se estiver em solução. Sua solubilidade depende de diversos fatores, como os graus de polimerização e de hidrólise. O grau de hidrólise é particularmente importante devido à estrutura química inerente do polímero. A presença de muitos grupos hidroxila significa uma elevada afinidade pela água. Porém, a formação de pontes de hidrogênio entre os grupos hidroxila do polímero dificultam a sua hidratação e conseqüente solubilidade. Em contraste, os polímeros parcialmente hidrolisados contém grupos acetato residuais que promovem um enfraquecimento das ligações de hidrogênio inter-cadeias pelos grupos hidroxila, promovendo o aumento da solubilidade, existindo assim, uma relação diretamente proporcional entre a temperatura de solubilidade e a presença de grupos acetato. Portanto, o comportamento do PVA em solução é complexo (GOODSHIP, 2009).

O PVA tem sido utilizado em diversas aplicações comerciais, pois é inodoro, atóxico, com boa capacidade emulsificante, adesiva e de formação de filme. Os filmes apresentam boa resistência a gases, óleos e uma série de solventes, além de boas propriedades mecânicas, com alta resistência à tração, compressão e abrasão e boa flexibilidade. As boas propriedades de barreira a gases do PVA são devidas a sua estrutura cristalina monoclinica pequena e densamente empacotada (AKCELRUD, 2007). Entretanto, todas estas propriedades são dependentes do conteúdo de umidade do material, pois a água age como um plastificante, aumentando, por exemplo, o alongamento e a resistência ao rasgamento do material e reduzindo a resistência à tração.

O PVA tem baixa taxa de biodegradação quando não está em solução e alta permeabilidade ao vapor de água quando comparado com os polímeros convencionais, como polietileno e polipropileno (GOODSHIP, 2009; TANG; ALAVI, 2011).

Industrialmente, o PVA pode ser utilizado na forma de fibras, adesivos, emulsificantes, protetores de coloides na indústria têxtil e de papel (OKAYA, SUZUKI; KIKUCHI, 1999), imobilização de enzimas (UHLICH, ULBRICHT; TOMASCHEWSKI, 1996). O PVA encontra aplicações também na área médica por ser um polímero atóxico, biocompatível e elástico, podendo ser utilizado na fabricação de lentes de contato, na engenharia de tecidos ou na liberação controlada de fármacos (LI, WANG; HU, 1998; COSTA JÚNIOR; MANSUR, 2008).

O PVA é um dos poucos polímeros semicristalinos solúveis em água com boas características interfaciais e mecânicas, e estudos vêm sendo desenvolvidos para o controle de sua cristalinidade, pela introdução de grupos funcionais, para melhorar ou conferir propriedades específicas (ARANHA; LUCAS, 2001).

Um fator que afeta seu uso é o custo elevado quando comparado a outros polímeros petroquímicos convencionais, como o polietileno e o polipropileno (TANG; ALAVI, 2011). Assim, o uso do PVA em blendas com outros polímeros biodegradáveis e de menor custo como o amido, é uma alternativa viável para diminuir seus custos, possibilitando seu emprego em novos nichos de mercado.

2.5 BLENDA DE AMIDO E PVA

Blendas são combinações de dois ou mais polímeros com características diferenciadas, visando obter compósitos com propriedades físicas e/ou químicas superiores às que seriam obtidas pelo uso dos polímeros puros. Nesse sentido o amido tem sido utilizado em blendas com outros polímeros devido ao fato de ter um baixo custo e uma grande disponibilidade no mercado (GOODSHIP, 2009).

O amido já foi inserido com algum sucesso em blendas com diferentes polímeros como poli (ácido láctico) (PLA) (SHIRAI et al., 2013; YOKESAHACHART; YOKSAN, 2011; WANG et al., 2008b); poli (adipato co-tereftalato de butileno) (PBAT) (BRANDELERO, YAMASHITA; GROSSMANN, 2010; OLIVATO et al., 2012; OLIVATO et al., 2013; NÓBREGA et al., 2013); poli (succinato co-adipato de butileno) (PBSA) (SAKANAKA, 2007; BOCCHINI; BATTEGAZZORE; FRACHE, 2010); polihidroxicanoatos (PHA), como por exemplo o polihidroxitirato-co-hidroxicvalerato (PHB-HV) (REIS et al., 2008), polihidroxitirato

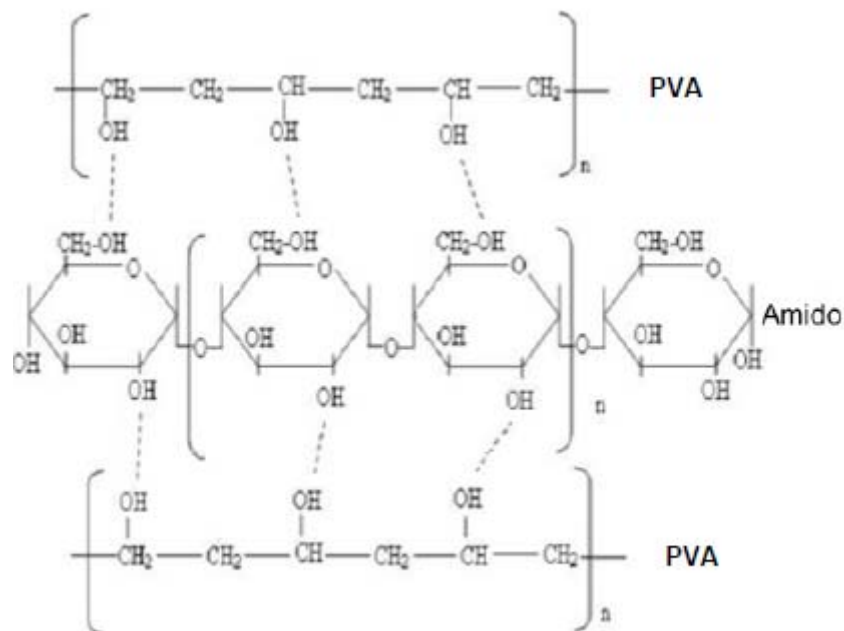
(PHB) (GODBOLE et al., 2003); policaprolactona (PCL) (ROSA et al., 2004; AVELLA et al., 2000) e poli(vinil álcool) (PVA) (MAJZADEH-ARDAKANI; NAZARI, 2010; CHEN et al., 2008; SIN et al., 2011; TANG; ALAVI, 2012).

A adição de amido em polímeros sintéticos polares, como o caso do PVA demonstrou uma melhoria nas propriedades físico-químicas dos produtos obtidos (RAHMAT, et al., 2009).

Devido ao fato do amido e do PVA serem substâncias polares com grande quantidade de grupos hidroxila em suas estruturas químicas, há uma tendência na formação de ligações de hidrogênio intermoleculares e intramoleculares, melhorando assim a integridade da blenda (TANG; ALAVI, 2011). A Figura 7 demonstra a formação de possíveis ligações de hidrogênio entre o amido e o PVA.

Sin et al. (2010c) estudaram as interações PVA/amido de blendas de PVA/amido de mandioca obtidos por *casting* utilizando modelagem computacional e espectroscopia no infravermelho, e observaram que as ligações de hidrogênio entre o PVA e o amido só se formam com uma distância mínima de 3,2 Å e um ângulo máximo de ligação de 120° e que as interações apresentam altos valores de energia de ligação, promovendo uma alta estabilidade da blenda

Figura 7 – Possíveis ligações por ponte de hidrogênio entre o amido e o PVA



Fonte: Tang e Alavi (2011).

O PVA e o amido foram primeiramente estudados para a produção de filmes pela metodologia de *casting*, por ser uma metodologia conhecida e mais simples de ser realizada em laboratório. Do ponto de vista econômico, a produção de filmes por *casting* não é viável, principalmente pelo alto custo adicional de processamento e a baixa eficiência do processo quando comparado ao processo de extrusão termoplástica, entretanto o PVA pode ser degradado no processo de extrusão devido às altas temperaturas e pressões utilizadas no processo (TANG; ALAVI, 2011).

O PVA não é considerado um termoplástico verdadeiro devido à sua temperatura de fusão exceder a sua temperatura de degradação. O PVA não plastificado se degrada a aproximadamente 180 °C, enquanto que seu ponto de fusão varia de 180 °C a 240 °C, dependendo do grau de hidrólise (TSUCHIYA; SUMI, 1969). Porém, utilizando plastificantes adequados, a temperatura de fusão do PVA pode ser controlada, melhorando a estabilidade térmica do material e permitindo seu processamento por extrusão termoplástica (BASTIOLI et al., 1995; TANG; ALAVI, 2011).

2.5.1 Efeito de Plastificantes, Reticulantes e Grau de Hidrólise sobre Filmes de Pva e Blendas com Amido

Os plastificantes mais utilizados para blendas de PVA e amido são o glicerol e a água, mas muitos outros compostos químicos como o sorbitol, ureia, ácido cítrico bem como plastificantes complexos já foram empregados com sucesso (TANG; ALAVI, 2011).

Rhaman et al. (2010) estudaram o comportamento térmico e as interações em blendas de amido de mandioca e PVA plastificados com glicerol pelo método de *casting*, e observaram que a adição de glicerol reduziu as temperaturas dos pontos iniciais e finais de fusão das blendas pois, de acordo com os autores, o glicerol promove lubrificação interna, diminuindo a rigidez do PVA e do amido, reduzindo a sua temperatura de fusão.

Mohsin, Hossin e Haik (2011) avaliaram as propriedades térmicas e mecânicas de filmes de PVA produzidos por *casting* com diferentes percentuais de sorbitol (0; 0,5; 1 e 2% m/m), e observaram que as temperaturas de transição vítrea, fusão e decomposição diminuíram proporcionalmente ao aumento das

concentrações de sorbitol, e variaram de 152,9 a 80,2 °C; 230,1 a 200,4 °C e de 331,0 a 296,8 °C, quando o percentual de sorbitol variou de 0 a 2 %, respectivamente. Essa interação entre o PVA e o plastificante foi ainda confirmada por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), que demonstrou uma diminuição nas ligações de hidrogênio entre as cadeias de PVA, favorecendo a formação de novas ligações entre as cadeias de sorbitol e de PVA.

Sin et al. (2010b) determinaram o calor específico do PVA totalmente hidrolisado (grau de hidrólise de 99,4 - 99,8 %, viscosidade 25 - 30 cP) nativo e plastificado com 40 g/100 g de polímero de glicerol, por calorimetria diferencial de varredura. A temperatura de fusão do PVA plastificado (177 °C) foi 30 °C mais baixa que a do PVA puro (207 °C) devido ao glicerol, que diminuiu a rigidez do material pelo enfraquecimento das ligações entre as cadeias de PVA, promovendo uma diminuição da cristalinidade do material, requerendo assim, uma menor energia para alcançar o estado fundido. Por outro lado, a energia de aquecimento global do PVA plastificado foi maior que a do PVA nativo devido à alta rigidez das estruturas moleculares do PVA nativo e conseqüente baixa vibração molecular. O glicerol reduz a rigidez da estrutura do PVA, induzindo maior vibração das moléculas e conseqüentemente requerendo maiores valores de aquecimento específicos. O calor específico nas temperaturas de 57 a 257 °C variaram de 2.293 a 7.718 e de 3.261 a 14.677 J.g⁻¹.K⁻¹ para o PVA nativo e plastificado, respectivamente.

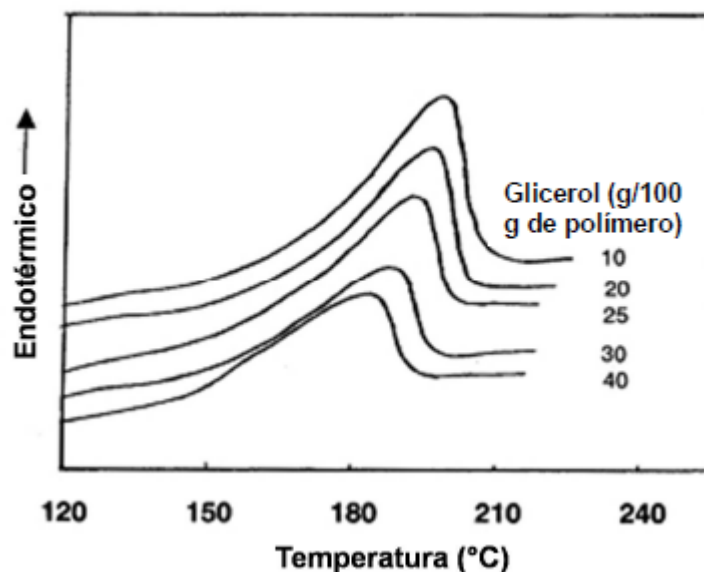
Já ao avaliar o calor específico de blendas de PVA e amido de mandioca plastificados com glicerol (40 g/100 g de polímero) nas proporções de 30 e 40 % de PVA em relação à massa total de polímero Sin et al. (2010a) observaram que a blenda com 40 % de PVA requereu mais energia para alcançar o estado fundido, porém globalmente a blenda com 30 % de PVA apresentou os maiores valores de calor específico. Segundo os autores, isso é devido a um menor percentual de PVA em relação à quantidade de amido de mandioca presente na blenda, o que conferiu a ela menor rigidez e conseqüentemente maior mobilidade vibracional das cadeias dos polímeros quando sujeitas aos efeitos térmicos. Nas temperaturas de 57 a 257 °C o calor específico variou de 2.963 a 14.995 e de 2.517 a 14.727 J.g⁻¹.K⁻¹ para as blendas com 30 e 40 % de PVA respectivamente, valores finais bem superiores quando comparados com o PVA puro, demonstrando assim que a presença de amido e glicerol conferem uma estrutura de menor rigidez

molecular para as blendas contendo PVA, sendo necessário maior energia térmica para a fusão do material.

Jang e Lee (2003) avaliaram o efeito da adição de glicerol em pellets de PVA de diferentes graus de hidrólise, avaliando o comportamento das temperaturas de fusão e cristalização das blendas. O pico de temperatura de cristalização do PVA totalmente hidrolisado diminuiu com o aumento do plastificante, já o PVA parcialmente hidrolisado não sofreu alteração significativa. A Figura 8 mostra os termogramas de aquecimento e as temperaturas dos picos de fusão de acordo com as quantidades de glicerol para o PVA totalmente hidrolisado (99,0 a 99,8 % de hidrólise). De acordo com os autores, quando o conteúdo de glicerol aumenta, a temperatura de fusão diminui, devido ao aumento da mobilidade das cadeias de PVA e diminuição das regiões cristalinas do material. Porém, com o aumento da quantidade de glicerol, a magnitude da diminuição da temperatura de fusão é reduzida gradualmente. Esse fenômeno pode ser interpretado como uma diminuição do efeito do plastificante com o aumento das quantidades de glicerol. Para o PVA totalmente hidrolisado esse fenômeno ocorre a cerca de 40 g/100 g de polímero, já o efeito plastificante começa a diminuir em quantidades de 65 g/100 g polímero de glicerol para o PVA parcialmente hidrolisado.

Sin et al. (2010d) estudaram a reologia e o estado de transição de fases de blendas de PVA e amido de mandioca, utilizando um PVA totalmente hidrolisado (99,4 a 99,8 % de hidrólise e viscosidade 25-30 cP). O PVA foi misturado com glicerol e estearato de cálcio (plastificantes) e ácido fosfórico (aditivo protetor de aquecimento) para evitar a ocorrência de degradação térmica no pré-processamento. O material foi processado em uma extrusora dupla-rosca com as zonas de aquecimento em 160 °C. Em seguida, o PVA plastificado foi misturado com o amido de mandioca e com glicerol e novamente processado em extrusora dupla-rosca, porém a 140 °C para a obtenção dos pellets, que foram avaliados em reômetro capilar operando a 190 °C e foram feitas medidas de transição térmica. Os autores observaram que o amido promoveu uma diminuição na cristalinidade do PVA. Esse estudo corrobora a afirmação de que o PVA é um polímero que pode melhorar a processabilidade do amido termoplástico

Figura 8 – Termogramas de aquecimento de PVA totalmente hidrolisado com diferentes quantidades de glicerol.



Fonte: Jang e Lee (2003)

Park et al. (2005) avaliaram as propriedades mecânicas de filmes formados por *casting* de blendas de amido de milho e PVA (5% m/m de cada polímero) com a adição de glicerol, sorbitol e ácido cítrico (0, 10, 20, 30, 40 e 50 % m/m do total de polímeros). Os autores observaram que a resistência à tração e o alongamento foram superiores nos filmes contendo ácido cítrico como plastificante devido à presença de grupos hidroxila e carboxila que promovem um aumento nas interações inter e intramoleculares entre o amido, PVA e o plastificante.

O ácido cítrico pode atuar também como um reticulante, conforme trabalho de Reddy e Yang (2010), que obtiveram filmes de amido de milho por *casting*, plastificados com glicerol e reticulados com ácido cítrico utilizando hipofosfito de sódio como catalisador. Os filmes obtidos mostraram uma diminuição em sua solubilidade em água e em ácido fórmico e uma resistência à tração até 150 % superior a dos filmes não reticulados. Zhou et al., (2009) formularam filmes de PVA e amido de milho reticulados superficialmente por radiação ultravioleta, utilizando benzoato de sódio como fotossensibilizador. Os resultados obtidos mostraram que a reticulação superficial reduziu a hidrofiliabilidade superficial do material, aumentando também a resistência à tração e módulo de Young, e reduzindo a alongação na ruptura e a solubilidade em água dos filmes.

Yoon, Chough e Park (2006) estudaram o efeito de aditivos com diferentes grupos funcionais sobre as propriedades físicas de blendas de amido de milho e PVA. Filmes contendo 5 % de cada polímero (amido de milho e PVA) (m/m) foram elaborados pelo método de *casting*, adicionando-se glicerol (3 grupos hidroxila), ou ácido succínico (2 grupos ácido carboxílico), ou ácido málico (1 grupos hidroxila e 2 grupos ácido carboxílico) ou ácido tartárico (2 grupos hidroxila e 2 grupos ácido carboxílico), e um tratamento com adição simultânea de glicerol e ácido succínico. As medidas de tensão na ruptura e alongação demonstraram que ambos os grupos aumentaram a flexibilidade e a resistência dos filmes. Observou-se ainda que quando grupos hidroxila e ácido carboxílico são adicionados simultaneamente, a resistência à tração e a alongação dos filmes aumentam, quando comparado com filmes contendo apenas glicerol, que contribuiu apenas com grupos hidroxila.

Zhiquiang, Yi e Xiao-Su (1999) avaliaram as propriedades de pellets de amido de trigo e PVA totalmente hidrolisado (15 % m/m de amido) plastificados com glicerol e água. O material foi processado utilizando-se uma extrusora mono-rosca operando com temperaturas entre 160-180 °C. A mistura de glicerol e água (12 % m/m da quantidade de polímeros, e na proporção de 50/50 m/m de plastificantes) foi considerada a melhor combinação de plastificantes em termos de propriedades reológicas e mecânicas. O aumento da quantidade de PVA na blenda não melhorou as características finais dos compósitos, provavelmente devido a uma adesão interfacial pobre entre as cadeias de PVA e a matriz de amido.

Zou, Jin e Xin (2008) produziram filmes de amido de milho e PVA, com a concentração de amido de milho variando de 30 a 70 % (m/m), bem como os efeitos da adição de glicerol, ácido cítrico, água e bórax como plastificantes. As blendas foram processadas em uma extrusora mono-rosca e a concentração de amido foi o fator de maior influência sobre as propriedades térmicas e morfológicas do filme seguidas pela concentração do ácido cítrico e do bórax. A sorção de água é diretamente influenciada pelo aumento da concentração de amido. As análises térmicas demonstraram que o ácido cítrico e o bórax podem atuar como reticulantes para a blenda de amido e PVA, podendo melhorar as propriedades mecânicas e diminuir a sorção de água pelos compósitos. Quando a concentração de PVA foi superior a 30 %, houve uma boa compatibilidade com o amido, porém a melhor dispersão de amido na matriz de PVA ocorreu quando a proporção foi igual a 50 %.

Shi et al. (2008) avaliaram o efeito do ácido cítrico sobre as propriedades estruturais e citotoxicidade de blendas de PVA e amido de milho elaboradas por *casting* a alta temperatura. PVA totalmente hidrolisado (99 %) e amido de milho foram misturados na proporção de 3:1 (m/m) respectivamente, sendo adicionados glicerol (20% m/m base seca dos polímeros) e ácido cítrico (5 - 20 % m/m em base seca dos polímeros), as amostras foram secas em placas de Petri revestidas com teflon em estufa com ventilação forçada a 140 °C por uma hora. Os resultados das análises de FT-IR mostraram que ocorreu a reticulação com o ácido cítrico e que esta ocorreu preferencialmente com o amido. O ácido cítrico residual atuou como um plastificante da blenda. Ao comparar os grupos hidroxila do glicerol com os grupos carboxila do ácido cítrico, esses foram capazes de formar ligações de hidrogênio fortes entre as cadeias de polímeros. A sorção de água dos filmes diminuiu de 33 para 20 % quando o percentual de ácido cítrico passou de 5 para 30 %. A adição de 5 % de ácido cítrico promoveu um aumento na tensão de ruptura de 39 para 48 MPa, mas quando 30 % de ácido cítrico foi adicionado a tensão de ruptura diminuiu para 42 MPa e o alongamento na ruptura aumentou de 102 para 208 %, devido ao efeito plastificante do ácido cítrico residual.

Maria et al. (2008) estudaram a cor, opacidade, propriedades térmicas e mecânicas de filmes de PVA, gelatina e glicerol produzidos por *casting*. Os autores utilizaram PVA com 5 graus de hidrólise distintos, de 88 a 99,7 % e diferentes proporções de glicerol. Todos os filmes se mostraram incolores e pouco opacos. As análises térmicas foram típicas de materiais parcialmente cristalinos, com 2 picos endotérmicos. Os autores não encontraram uma relação direta entre o grau de hidrólise do PVA e as propriedades mecânicas dos filmes. As propriedades foram dependentes principalmente da concentração de glicerol.

Sin et al. (2010c) estudaram as interações entre as ligações de hidrogênio em filmes de PVA e amido de mandioca por *casting*, por meio de análise de FT-IR. As análises mostraram que as ligações de hidrogênio entre o PVA e o amido são estáveis, e que altas concentrações de PVA em relação ao amido pode tornar o sistema mais estável e compatível.

2.5.2 Biodegradação Das Blendas De Pva E Amido

A biodegradação é um evento que ocorre através da ação de enzimas e/ou a decomposição química associada com microrganismos (fungos, bactérias etc.) ou os seus produtos de secreção. Entretanto, é necessário também levar em consideração as reações abióticas, como a oxidação, hidrólise ou fotodegradação, que também podem causar alterações no polímero (AMASS, AMASS; TIGHE, 1998). A biodegradação em condições aeróbias promove a produção de dióxido de carbono, em condições anaeróbias o metano é produzido ao invés do dióxido de carbono (KIRIKOU; BRIASSOULIS, 2007).

O PVA é um polímero em que sua cadeia principal é formada somente por ligações carbono-carbono, que são do mesmo tipo das ligações encontradas nos plásticos típicos como o polietileno. Dentre os polímeros vinílicos produzidos industrialmente, o PVA é o único que pode ser mineralizado por microrganismos. A biodegradação completa do PVA por um bactéria foi mostrada pela primeira vez em 1973, desde então várias bactérias foram reportadas, sendo a maioria do gênero *Pseudomonas* (SHIMAO, 2001). O amido pode ser prontamente metabolizado por uma grande gama de microrganismos, sendo assim sua adição com o PVA pode ser vantajosa pelo fato de poder facilitar a biodegradação do PVA.

Mao et al. (2000) avaliaram as propriedades mecânicas, morfológicas e a biodegradação de pellets constituídos por amido de milho e PVA (grau de hidrólise de 95,5 - 96,5 % e massa molecular de 100.000 - 160.000 g/mol) plastificados com glicerol e processados em extrusora mono-rosca. A biodegradação foi avaliada pela perda de massa dos pellets que ficaram em contato com um composto de aterro sanitário. Após 22 dias de exposição ao composto, a perda de massa das blendas de amido e glicerol foi de aproximadamente 70 %, contra 59 % das blendas contendo PVA, sugerindo assim que a adição de PVA promoveu uma melhora nas propriedades mecânicas e uma diminuição da taxa de degradação das blendas. Resultados esses corroborados por Chen et al. (1997), que produziram por *casting* filmes de amido de milho e PVA plastificados com ácido cítrico e reticulados com hexametoximetilmelamina. Os filmes mostraram uma correlação negativa entre a taxa de degradação e o conteúdo de PVA, já a reticulação promoveu um aumento da taxa de degradação, podendo estar associada segundo os autores, a uma melhor dispersão do amido na matriz polimérica.

Chiellini, Corti e Solaro (1999) avaliaram a biodegradação de filmes comerciais de PVA (40 μm de espessura), com diferentes solubilidades, a temperatura ambiente e acima de 70 °C. Os testes foram conduzidos com o uso de respirômetros e testes de degradação aquática, sendo as culturas microbianas obtidas de diferentes fontes. Os autores observaram que não foi possível isolar uma cultura pura de microrganismo que degrade o PVA, esse fato pode ser atribuído à existência de uma simbiose para que ocorra a degradação do PVA.

Solaro, Corti e Chiellini (2000) avaliaram a influência da massa molecular e do grau de hidrólise sobre a degradação do PVA (graus de hidrólise de 98, 88 e 72 % e com massa molecular de 20,3, 44,9 e 9,5 kD respectivamente). As taxas de degradação mostraram uma dependência moderada do grau de hidrólise, a massa molecular aparentemente não é um fator limitante para o ataque microbiano. Os resultados mostraram ainda a ocorrência de dois mecanismos de degradação, um ataque aleatório a cadeia e um processo de despolimerização terminal das cadeias.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 MATERIAL

O amido de mandioca nativo (*Manihot esculenta*) foi gentilmente cedido pela Indemil (Brasil). O PVA foi adquirido da Sekisui Chemical Co. Ltd. (Japão), com nome comercial Selvol™, com diferentes graus de hidrólise e tamanhos de cadeia e um PVA da Quimibrás (Brasil) e as especificações estão na Tabela 2, de acordo com as informações contidas nos laudos que acompanham cada lote do produto. O glicerol e o ácido cítrico grau técnico foram fornecidos pela Dinâmica Ltda. (Brasil).

Tabela 2 – Especificação dos poli (vinil álcoois) (PVA) comerciais utilizados no experimento.

<i>PVA</i>	<i>Grau de Hidrólise (%)</i>	<i>Viscosidade (cP)*</i>	<i>Cinzas (%)</i>	<i>pH*</i>	<i>Voláteis a 105°C**</i>
Selvol 203	88,14	4,10	0,62	5,50	2,51
Selvol 523	87,84	24,50	0,32	5,40	3,48
Selvol 540	88,04	49,40	0,38	5,40	3,73
Selvol 107	98,30	6,00	0,98	5,90	2,67
Selvol 325	98,42	31,40	0,49	5,80	2,64
Quimibrás	86,50-89,50	40-48	0,40	4,50-7,00	-

*Solução aquosa a 4 %, 20 °C

**Incluindo a água

3.1.1 Produção Dos Filmes E Perfis Cilíndricos

Para a produção dos filmes e perfis cilíndricos foi utilizada uma extrusora piloto dupla-roscas co-rotativa (BGM, modelo D-20, Brasil) com as seguintes especificações: diâmetro das roscas de 20 mm, razão L/D 34, dotada de cinco zonas de aquecimento, alimentador com regulagem de velocidade e a possibilidade de acoplar dois tipos de matrizes, uma para produção de perfis

cilíndricos com cinco orifícios de 2 mm cada, e outra do tipo "flat die" que, em conjunto com a calandra, permite a produção de laminados por extrusão plana.

As condições de processamento dos filmes quanto ao perfil de temperatura e demais condições operacionais dos equipamentos serão definidas para cada delineamento, conforme critérios de processabilidade definidos em pré-testes.

3.1.2 Produção Dos Perfis Cilíndricos De Pva Utilizados Para Estudo Do Efeito Do Glicerol Sobre As Propriedades Mecânicas

Os perfis cilíndricos foram produzidos utilizando PVA Quimibrás, plastificados com glicerol nas proporções de 40, 65, 90 e 115 g/100 g de PVA.

O PVA e o glicerol foram homogeneizados em béquer de vidro, sendo que o mesmo foi levado em banho-maria em ebulição com agitação manual constante até a completa incorporação do glicerol, e posteriormente extrudados.

Os perfis foram produzidos na extrusora dupla-rosca, com velocidade do parafuso de 100 rpm e perfil de temperatura de 90/170/170/170/170 °C.

3.1.3 Produção Dos Perfis Cilíndricos De Pva Utilizados Para Estudo Do Efeito Do Ácido Cítrico Sobre As Propriedades Mecânicas

Os perfis foram produzidos na extrusora dupla-rosca, com velocidade do parafuso de 100 rpm e perfil de temperatura de 90/170/170/170/170 °C.

Utilizou-se PVA Quimibrás, plastificado com glicerol na proporção de 65 g/100 g de PVA, por apresentar os menores valores de propriedades mecânicas (item 4.1) e com três níveis de adição de ácido cítrico: 0,0; 0,5 e 1,0 g/100 g de PVA.

3.1.4 Produção Dos Perfis Cilíndricos De Pva E Amido, Plastificados Com Glicerol, Utilizados Para Estudo Do Efeito Da Segunda Extrusão Sobre As Propriedades Mecânicas

Os perfis foram produzidos na extrusora dupla-rosca, com velocidade do parafuso de 100 rpm e perfil de temperatura de 90/170/170/170/170 °C.

Utilizou-se PVA Quimibrás, plastificado com glicerol e ácido cítrico, utilizando-se ainda estearato de magnésio como lubrificante interno. A formulação constituiu de 17,91 g de PVA/100 g mistura, 34,48 g de amido/100 g mistura, 46,13 g de glicerol/100 g mistura, 0,98 g de ácido cítrico/100 g mistura e 0,49 g de estearato/100 g mistura.

3.1.5 Planejamento De Mistura Aplicado À Produção De Filmes Planos De Amido E Pva Plastificados Com Glicerol Obtidos Por Extrusão

Para a produção dos filmes planos foram utilizadas diferentes proporções de amido de mandioca, PVA Selvol 203 e glicerol. O percentual de glicerol utilizado foi de 25; 30; 35 e 40 % (m/m), com três proporções de PVA/amido presentes nas blendas: 10/90 (T1 - T4); 20/80 (T5 - T8) e 30/70 (T9 - T12), utilizando um planejamento de mistura, perfazendo um total de 12 ensaios que estão descritos na Tabela 3.

Para o cálculo dos pseudo-componentes do planejamento de mistura foi utilizada a equação descrita abaixo:

$$PS_x = \frac{C_x - a_y}{\sum a_y} \quad (1)$$

Onde:

Psx = Pseudo-componente de cada componente do planejamento de mistura;

Cx = Concentração real em percentual de cada componente do planejamento de mistura;

ay = Limite inferior do componente real;

Σ_{ay} = Somatório dos limites inferiores dos três componentes do planejamento de mistura.

Substituindo a Equação 1 para os três componentes em estudo, obteve-se as equações dispostas abaixo:

$$PS_{amido} = \frac{C_{amido}-42}{27} \quad (2)$$

$$PS_{PVOH} = \frac{C_{PVOH}-6}{27} \quad (3)$$

$$PS_{glicerol} = \frac{C_{glicerol}-25}{27} \quad (4)$$

Na Tabela 3 estão dispostos os componentes reais e os pseudo-componentes do planejamento de mistura utilizado.

Tabela 3 – Componentes reais e pseudo-componentes do planejamento de mistura.

Código	Componentes reais			Pseudo-componentes		
	Amido	PVA	Glicerol	Amido	PVA	Glicerol
T 1	0,675	0,075	0,250	0,944	0,056	0,000
T 2	0,630	0,070	0,300	0,778	0,037	0,185
T 3	0,585	0,065	0,350	0,611	0,018	0,370
T 4	0,540	0,060	0,400	0,444	0,000	0,556
T 5	0,600	0,150	0,250	0,667	0,333	0,000
T 6	0,560	0,140	0,300	0,518	0,296	0,185
T 7	0,520	0,130	0,350	0,370	0,259	0,370
T 8	0,480	0,120	0,400	0,222	0,222	0,556
T 9	0,525	0,225	0,250	0,389	0,611	0,000
T 10	0,490	0,210	0,300	0,259	0,556	0,185
T 11	0,455	0,195	0,350	0,130	0,500	0,370
T 12	0,420	0,180	0,400	0,000	0,444	0,556

As misturas foram homogeneizadas manualmente e mantidas em estufa à vácuo (Quimis, Q819V2, Brasil), com vácuo de 0,085 MPa por uma hora a 85 °C para melhorar a incorporação do glicerol, segundo metodologia proposta por Jang e Lee (2003). Após esta etapa as blendas foram extrudadas em extrusora dupla-rosca co-rotativa, com velocidade do parafuso de 100 rpm e perfil de temperatura de 90/170/170/170/170 °C, velocidade do alimentador de 33,3 rpm e equipada com uma matriz do tipo "flat die" com abertura de 0,8 mm, para a produção de filme plano em conjunto com uma calandra de três rolos (AX Plásticos, Brasil). As velocidades dos rolos tracionadores da calandra foram definidas individualmente para cada tratamento, para garantir um filme contínuo, coeso e espessura homogênea

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

3.2.1 Espessura Dos Filmes

A espessura dos filmes foi determinada pela média aritmética de 40 medidas aleatórias sobre a área do filme obtidas por meio de um micrômetro digital, (resolução 0,001 mm, Starret, Brasil).

3.2.2 Densidade E Gramatura Dos Filmes

Cinco amostras de cada filme foram cortadas com dimensões de 20 x 20 mm, sendo posteriormente acondicionadas pelo período mínimo de 7 dias em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro que manteve a umidade relativa de equilíbrio (URE) próxima a 0%, para a remoção da umidade presente nos filmes. Após este período, as amostras foram pesadas em balança analítica e medidas (espessura, comprimento e largura) para calcular a densidade e gramatura dos filmes, expressos em g/cm³ e g/cm², respectivamente (MÜLLER, LAURINDO; YAMASHITA, 2009).

3.2.3 Perda De Massa Em Água

A análise de perda de massa em água dos filmes foi realizada conforme descrito por Olivato et al. (2012), as amostras foram condicionadas em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro (URE próxima a 0%), por um período mínimo de uma semana, após pesados, os filmes foram imersos em água destilada na proporção 1:30 (amostra:água) e mantidos por 48 horas a 25 °C, o excesso de água foi drenado e as amostras foram secas em estufa a 105 °C por 4 horas, resfriados e pesados novamente. A análise de perda de massa em água (PMA) dos filmes foi realizada em triplicata, e calculada de acordo com a Equação 5.

$$PMA = \left(\frac{M_i - M_f}{M_i} \right) \times 100 \quad (5)$$

Onde:

PMA: perda de massa em água (%)

Mi: massa inicial da amostra (g)

Mf: massa final da amostra (g)

3.2.4 Propriedades Mecânicas

Os testes de tração foram realizados em um texturômetro (Stable Micro Systems, modelo TA XTplus, Inglaterra), seguindo as normas da American Society for Testing and Material (ASTM D882-02, 2002). Amostras de 20 x 70 mm foram condicionadas sob 53 % URE por um período de, no mínimo, 48 horas a 25 °C, ajustadas nas garras do equipamento a uma distância inicial de 30 mm e tracionadas com uma velocidade de 0,8 mm/s.

3.2.4.1 Módulo de elasticidade ou de young

O módulo de Young (MY) foi determinado a partir da região linear da curva de tensão de tração versus deformação, conhecida como região elástica, de acordo com a Equação 6.

$$MY = \frac{F_x}{(\epsilon L)} \cdot \frac{DG}{A_x} \quad (6)$$

Onde:

MY: Módulo de Young (MPa)

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

e: espessura média do corpo de prova (m)

L: largura inicial do corpo de prova (m)

DG: distância inicial entre as garras (m)

A_x: Alongamento registrado no ponto x (m)

3.2.4.2 Resistência máxima à tração

A resistência à tração é a relação entre a força medida pela área transversal inicial da amostra, de acordo com a Equação 7.

$$TM = \frac{F_{\max}}{A} \quad (7)$$

Onde:

TM: Tração Máxima (MPa)

Fmax: Força máxima (N)

A: Área transversal do corpo de prova (m²)

3.2.4.3 Porcentagem de alongamento

O alongamento é a relação entre o comprimento final e o inicial da amostra, expresso em porcentagem (%) (Equação 8).

$$A = \frac{At}{DG} \cdot 100 \quad (8)$$

Onde:

A: Alongamento (%)

At: Alongamento total do corpo de prova (m)

DG: Distância inicial entre garras (m)

3.2.4.4 Resistência à perfuração

Para a resistência à perfuração 10 corpos de provas de 30 x 30 mm foram condicionados por 48 horas sob 53% de URE. Depois de fixados em suporte adequado, uma sonda metálica de ponta esférica com diâmetro de 6,35 mm a uma velocidade de 25 mm/min fez a perfuração das amostras, o cálculo da resistência a perfuração foi realizado através da Equação 9.

$$RP = \frac{F_{\max}}{e} \quad (9)$$

Onde:

RP: Resistência máxima na perfuração (N/mm)

Fmax: Força máxima (N)

e: Espessura do corpo de prova (mm)

3.2.4.5 Alongamento na perfuração

O alongamento na perfuração é a relação entre a distância máxima percorrida pela sonda cilíndrica na amostra, expresso em mm.

3.2.4.6 Propriedades viscoelásticas

As propriedades viscoelásticas foram determinadas de acordo com o modelo de Maxwell, mostrado na equação 10, utilizando a regressão não linear para a estimativa dos parâmetros.

$$\sigma(t) = \varepsilon_0 [E_1 \times \exp(t/\lambda_1) + E_{eq}] \quad (10)$$

Onde:

$\sigma(t)$: é o estresse no tempo t;

ε_0 : deformação;

E1: módulo elástico;

Eeq: equilíbrio do módulo elástico;

λ_1 : tempo de relaxação.

Cinco corpos de prova de de 2,5 x 130 mm foram acondicionados por 48 h em dessecador a 53% URE, os corpos de prova foram fixados no texturômetro com a separação entre as garras de 100 mm, e aplicou-se uma alongação de 1% da distância inicial, sendo realizado o monitoramento da força por 60 segundos, para posteriormente serem feitas as estimativas dos parâmetros do modelo.

3.2.5 Propriedades Ópticas E De Microestrutura

3.2.5.1 Opacidade e diferença de cor.

A opacidade e a diferença de cor foram determinadas utilizando um colorímetro (Byk Gardner, Alemanha) seguindo o método descrito por Maria et al., (2008), operando com iluminante D₆₅ (luz do dia) e ângulo visual de 10°. A opacidade foi determinada como sendo a relação entre a opacidade da amostra sobre o padrão preto (L*_p) e a opacidade da amostra sobre o padrão branco (L*_b), sendo representada em escala arbitrária (0-100 %). As medidas foram feitas em triplicata conforme a Equação 11.

$$OP = \frac{L^*_p}{L^*_b} \quad (11)$$

A análise de cor foi determinada como a diferença de cor (ΔE^*), os parâmetros ΔL^* , Δa^* e Δb^* foram determinados pela Equação 12, como a diferença entre as leituras do padrão branco e das amostras.

$$\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{0,5} \quad (12)$$

3.2.5.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura (FEI Quanta 200, EUA). Os filmes foram condicionados em dessecadores com o dessecante CaCl₂ por 7 dias. Após esse período os filmes foram fragmentados em nitrogênio líquido, fixados sobre suportes de alumínio e revestidos com uma película de ouro (Sputter Coater Balzers SCD 050, Baltec, Áustria) (40-50 nm) a 25 °C sob pressão de 2.10⁵ Torr por 180 segundos. As amostras foram analisadas utilizando-se um acelerador de voltagem de 5 kV. Os filmes foram alocados em suportes do tipo L para analisar a espessura. A superfície do filme também foi analisada. A magnitude da observação foi definida no momento da análise.

3.2.5.3 Difração de raios - X (XRD)

A análise de difração de raios - X foi realizada em um difratômetro (Panalytical X'Pert PRO MPD, Holanda), empregando radiação $K\alpha$ de cobre ($\lambda = 1,5418$ angstrom), a radiação do ânodo foi de 40 kV e 50 mA e monocromizada usando uma corrente de 20 mA. As medidas de intensidade de difração foram realizadas entre $2\theta = 2^\circ$ e $2\theta = 60^\circ$, a temperatura ambiente. Os difratogramas passaram por uma suavização (Savitzky-Golay, polinômio de ordem 2). A cristalinidade relativa dos filmes foi calculada dividindo-se a área dos picos mais intensos pela área total da região cristalina (área total sob a curva menos a área de fundo), seguindo a metodologia proposta por Hulleman et al. (1999) e van Soest (1996) (apud Sakanaka, 2007).

3.2.5.4 Espectroscopia infravermelha com transformada de fourier (FT-IR)

As análises dos filmes foram realizadas em um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) (Bruker Alpha, EUA), com atenuador de reflectância (ATR) dotado de cristal de diamante e única reflexão (Bruker Platinum ATR, EUA). As análises foram realizadas na região do infravermelho médio com transformada de Fourier abrangendo a faixa espectral de 4.000 a 375 cm^{-1} , resultando da co-adição de 124 varreduras. As amostras foram condicionadas previamente em dessecador contendo CaCl_2 anidro por 7 dias.

As análises de FT-IR das amostras de PVA puro foram realizadas pela técnica de empastilhamento em KBr, com a amostra sendo dispersa em KBr e posteriormente prensada sobre alta pressão em uma prensa hidráulica, as análises foram realizadas em espectrofotômetro FT - 100 (Bomem, Suíça) na faixa de 4.000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} , e um total de 16 varreduras. Os dados foram normalizados dividindo-se os valores de transmitância de cada faixa espectral pelo desvio-padrão da transmitância de cada respectiva amostra para remover as diferenças contidas nas diferenças das bandas e melhorar a análise e comparação de dados oriundos de espectros obtidos sob diferentes condições experimentais.

3.2.6 Propriedades De Barreira

As propriedades de barreira das amostras foram feitas de acordo com as normas da American Society for Testing and Material (ASTM E96-00, 2000).

3.2.6.1 Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

A permeabilidade ao vapor de água foi determinada pelo método gravimétrico. os corpos de prova foram fixados em cápsulas parcialmente preenchidas com solução saturada de cloreto de magnésio (32,8 % de URE a 25 °C) e dispostas em dessecador contendo solução saturada de nitrato de magnésio (52,9 % de URE a 25 °C). Os corpos de prova foram fixados na abertura circular da cápsula com $28,26 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ de área de permeação, de modo que a migração ocorra através do filme, que será lacrado com graxa de silicone. As cápsulas foram acondicionadas em dessecadores, que foram mantidos em câmara climatizada a 22 °C. As cápsulas foram pesadas em balança analítica em intervalos de 12 horas até um mínimo de 10 pontos. A permeabilidade ao vapor de água foi calculada segundo a Equação 13 e expressa em $\text{g.m}^{-1}.\text{dia}^{-1}.\text{kPa}^{-1}$. As medidas foram realizadas em triplicata

$$PVA = \frac{TPVA \cdot e}{P_s \left(\frac{UR_1 - UR_2}{100} \right)} \quad (13)$$

Onde:

TPVA = (G/t). A

G/t: coeficiente angular da curva de regressão entre g água/dia

A: área de permeação do corpo de prova

e: espessura do filme

ps: pressão de saturação do vapor na temperatura de teste (Pa)

UR₁: umidade relativa no interior da câmara (%)

UR₂: umidade relativa no exterior da câmara (%)

3.2.6.2 Isotermas de sorção de água

As amostras de filmes foram desidratadas por um período mínimo de 7 dias em dessecador contendo CaCl₂ anidro, que manteve a umidade relativa de equilíbrio (URE) próxima a 0 %. Após este período as amostras foram colocadas em equipamento gerador de isotermas Aquasorp (Decagon Devices, EUA) que opera pelo método de isotermas por ponto de orvalho dinâmico. As amostras foram colocadas no equipamento sendo realizado um ciclo de dessorção inicial para atingir a atividade de água mínima para iniciar o ensaio de adsorção. Foi realizada a varredura no modo de adsorção na faixa de atividade de água de 0,10 - 0,85, na temperatura de 25 °C.

As isotermas foram calculadas pelo modelo DLP (Double Log Polynomial) desenvolvido pela empresa Decagon Devices e mostrado na Equação 14, que foram calculadas utilizando o software Sorptrack 1.14 (Decagon Devices, EUA) que acompanha o equipamento. Os ensaios foram realizados em duplicata.

$$m = \beta_3 x^3 + \beta_2 x^2 + \beta_1 x + \beta_0 \quad (14)$$

Onde:

m: Umidade absoluta em g/100g

x: $\ln(-\ln(a_w))$

$\beta_0 - \beta_3$: Constantes empíricas do modelo.

3.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

As análises estatísticas foram realizadas utilizando o programa *Statistica 7.0* (Statsoft, EUA), aplicando-se análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey (nível de significância de 5%) para os testes preliminares, e a estimativa dos fatores, bem como as superfícies de contorno para planejamento de mistura ajustados a partir do modelo cúbico especial que foi o modelo que apresentou melhor ajuste aos dados experimentais (exceto a variável PVA, em que utilizou-se o modelo quadrático, e a variável diferença de cor AE*, que apresentou melhor ajuste pelo modelo linear).

Os modelos matemáticos utilizados estão dispostos abaixo:

$$\text{Linear: } y = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 \quad (15)$$

$$\text{Quadrático: } y = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 \quad (16)$$

$$\text{Cúbico especial: } y = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{123} x_1 x_2 x_3 \quad (17)$$

Onde:

y = Variável resposta;

β = Componente da mistura;

x = Efeito do componente.

4 RESULTADOS DE TESTES PRELIMINARES

4.1 EFEITO DO GLICEROL SOBRE AS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE PERFIS CILÍNDRICOS DE PVA

Não foi possível produzir perfis cilíndricos com PVA puro (marca Quimibrás, com grau de hidrólise de 86,50-89,50 e viscosidade de 40-48 cP) devido a sua alta rigidez estrutural, por isso foi necessário adicionar plastificantes para reduzir a rigidez inerente do polímero e, conseqüentemente melhorar a processabilidade. De acordo com a literatura o plastificante mais utilizado para esse fim é o glicerol (JANG; LEE, 2003; SIN et al., 2010b).

Foram analisadas as propriedades mecânicas dos perfis cilíndricos com diferentes concentrações de glicerol e os resultados das análises encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4 – Propriedades mecânicas dos perfis cilíndricos de PVA plastificados com glicerol e obtidos por extrusão.

Glicerol (g/100 g de PVA)	Resistência Máxima à Tração (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)	Módulo de Young (MPa)
40	13,3 ^a (±3,5)	554 ^a (±122)	19,7 ^a (±4,5)
65	6,3 ^b (±1,4)	248 ^b (±94)	11,5 ^b (±1,0)
90	8,0 ^b (±1,1)	465 ^a (±101)	10,9 ^b (±1,3)
115	2,9 ^c (±0,5)	111 ^c (±38)	6,7 ^c (±0,8)

a,b,c Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Todos os materiais apresentaram boa processabilidade, sendo obtidos perfis cilíndricos contínuos, homogêneos, translúcidos e com coloração levemente amarelada.

De acordo com os resultados de propriedades mecânicas dos perfis cilíndricos (Tabela 4) o aumento da concentração de glicerol na blenda promoveu a diminuição da resistência máxima à tração e do módulo de Young, que é um indicador da rigidez do material. Os perfis cilíndricos com 40 g de glicerol/100 g de

PVA apresentaram os maiores valores tanto da resistência com de módulo de Young, seguidos pelos perfis com 65 e 90 g/100 g, que não diferiram entre si, e por fim o material contendo 115 g/100 g, com os valores mais baixos.

Os alongamentos na ruptura dos perfis cilíndricos contendo 40 e 90 g/100 g não diferiram entre si e apresentaram os maiores valores, seguido das amostras contendo 65 e 115 g/100 g, que apresentou o menor alongamento. De acordo com a literatura o glicerol é um bom plastificante para o PVA, porém não foram encontrados trabalhos que estudem misturas puras de PVA+glicerol, somente estudos da ação do glicerol como plastificante em blendas de PVA com outros biopolímeros (TANG; ALAVI, 2011; RHAMAN et al., 2010).

É possível fazer uma inferência sobre o efeito plastificante do glicerol sobre o PVA puro baseado no trabalho de Jang e Lee (2003), que estudaram o comportamento de fusão e cristalização do PVA com diferentes níveis de adição de glicerol. Os autores relatam que com o aumento da concentração de glicerol incorporado no PVA, atinge-se um ponto em que as respostas do material ao aumento da concentração de glicerol adicionado são menores que o esperado, sendo que para o PVA parcialmente hidrolisado, como o utilizado no presente estudo, o efeito da adição de glicerol começou a diminuir a partir de 65 g de glicerol/100g de PVA.

No presente trabalho há uma tendência semelhante no comportamento do material, em que a redução da resistência máxima à tração, módulo de Young e alongamento na ruptura dos perfis cilíndricos não diminuiu proporcionalmente com a concentração de glicerol. A maior redução das propriedades mecânicas foi observada nos filmes contendo 115 g/100 g, isso pode ser atribuído ao PVA utilizado no presente experimento ter um maior tamanho de cadeia, que resulta em uma maior cristalinidade e rigidez estrutural, havendo a necessidade de uma maior quantidade de glicerol entremeado entre as cadeias de PVA para promover a plastificação do material.

Foi possível confirmar que o glicerol é um bom plastificante para o PVA, pois promoveu um enfraquecimento das ligações PVA-PVA, como pode ser observado pela diminuição das propriedades mecânicas dos perfis cilíndricos com o aumento dos níveis de glicerol presentes e pelo fato de não ter sido possível processar o PVA puro.

4.2 EFEITO DO ÁCIDO CÍTRICO SOBRE AS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE PERFIS CILÍNDRICOS DE PVA

Nesta etapa do trabalho foram testadas formulações para verificar o efeito do ácido cítrico sobre as propriedades mecânicas (resistência máxima a tração, módulo de Young e alongação na ruptura) de perfis cilíndricos de pVA plastificados com glicerol, pois de acordo com Park et al. (2005) e Shi et al. (2008), assim como o glicerol, o ácido cítrico também demonstrou ser um plastificante compatível com o PVA, além disso, o ácido cítrico é uma molécula multifuncional, podendo atuar ainda como um reticulante, devido ao fato do ácido cítrico possuir três grupos ácido carboxílico em sua estrutura, podendo promover a esterificação com os grupos hidroxila tanto do PVA quanto do amido. Baseado nos resultados obtidos no item 4.1, foi escolhido o tratamento plastificado com glicerol na proporção de 65 g/100 g de PVA por apresentar valores inferiores aos filmes contendo 40 e 90 g/100 de PVA visando promover uma melhora em suas propriedades mecânicas com a incorporação do ácido cítrico. Os resultados das análises estão expressos na Tabela 5, os perfis cilíndricos contendo 115 g/100 g de glicerol apresentaram uma exsudação de glicerol com o passar do tempo, não sendo apropriados para a continuidade no trabalho.

Tabela 5 – Efeito do ácido cítrico sobre as propriedades mecânicas de perfis cilíndricos de PVA plastificados com glicerol (65 g/100 de PVA).

Concentração de Ácido Cítrico (g/100 g PVA)	Resistência Máxima à Tração (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)	Módulo de Young (MPa)
0,0	6,3 ^b (±1,0)	248 ^b (±48)	11 ^b (±2)
0,5	8,6 ^a (±1,4)	371 ^a (±89)	15 ^a (±1)
1,0	7,7 ^{a,b} (±1,4)	260 ^b (±94)	13 ^b (±1)

a,b Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Os perfis cilíndricos apresentaram boa processabilidade, ou seja, formação contínua com aspecto homogêneo, e coloração levemente esverdeada conforme ocorreu o aumento da concentração de ácido cítrico.

A formulação contendo 0,5 g de ácido cítrico/100 g de PVA apresentou os maiores valores para os três parâmetros analisados, e que as

formulações controle (0,0) e 1,0 g/100 g apresentaram-se estatisticamente semelhantes para os três parâmetros analisados e diferindo da amostra com 0,5 g/100 g, exceto para a resistência máxima a tração, que não diferiu da amostra com 1,0 g/100 g.

Não foram encontrados na literatura estudos sobre os efeitos do ácido cítrico sobre as propriedades mecânicas de materiais obtidos somente com PVA puro.

Park et al. (2005) estudaram o uso do ácido cítrico, sorbitol e glicerol em blendas de amido de milho e PVA obtidos por *casting*, sendo que ao comparar a resistência máxima à tração, módulo de Young e alongamento na ruptura dos filmes, os valores obtidos com o uso do ácido cítrico sempre foram superiores quando comparados ao uso do glicerol, resultado semelhante ao obtido para a concentração de 0,5 g/100 g, porém a formulação com 1,0 g/100 g não diferiu do controle. Este comportamento pode ser atribuído ao fato da molécula de ácido cítrico apresentar um caráter multifuncional, podendo atuar tanto como compatibilizante como plastificante, e na concentração de 0,5 g/ 100 g provavelmente sua atuação se deu tanto como compatibilizante, pois aumentou a resistência à tração, como plastificante da blenda, pois aumentou o alongamento.

Resultados semelhantes foram obtidos por Shi et al. (2008) ao estudarem o efeito do ácido cítrico sobre blendas de amido de milho e PVA plastificados com glicerol (20% total polímeros) e adicionados de ácido cítrico, onde o ácido cítrico promoveu melhora na resistência máxima à tração dos filmes com uma concentração de 5 %, acima desse valor ocorreu uma redução desses valores.

Foi possível observar que o ácido cítrico, por sua característica multifuncional, pode atuar como compatibilizante, e acentuar o efeito plastificante do glicerol atuando como tal. Entretanto em concentrações acima de 0,5 g/100 g de PVA o ácido cítrico enfraquece a matriz polimérica, caracterizada pela diminuição do alongamento.

4.3 EFEITO DA SEGUNDA EXTRUSÃO SOBRE AS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE PERFIS CILÍNDRICOS DE BLENAS DE PVA E AMIDO PLASTIFICADOS COM GLICEROL

Os resultados das análises mecânicas dos perfis cilíndricos de blendas de PVA/amido plastificados com glicerol na primeira e segunda extrusão

estão dispostos na Tabela 6. A formulação dos perfis cilíndricos foi: 17,91 g de PVA/100 g mistura, 34,48 g de amido/100 g mistura, 46,13 g de glicerol/100 g mistura, 0,98 g de ácido cítrico/100 g mistura e 0,49 g de estearato/100 g mistura.

Tabela 6 – Propriedades mecânicas de perfis cilíndricos de blendas de PVA/amido plastificados com glicerol na primeira e segunda extrusão.

Extrusão	Resistência Máxima à Tração (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)	Módulo de Young (MPa)
Primeira	0,36* ($\pm 0,06$)	113 ^{ns} (± 24)	1,00* ($\pm 0,12$)
Segunda	0,43* ($\pm 0,13$)	116 ^{ns} (± 26)	1,11* ($\pm 0,10$)

* significativo pelo teste t ($p > 0,05$);
ns não significativo.

É possível observar que os resultados da resistência máxima à tração e do módulo de Young apresentaram um aumento de 19 e 11% respectivamente na segunda extrusão, já o alongamento não mostrou diferença significativa. Provavelmente a segunda extrusão aumentou a interação entre as cadeias de PVA e amido, pois os polímeros foram novamente fundidos e sofreram um trabalho mecânico intenso, melhorando as propriedades mecânicas dos perfis cilíndricos.

5 PLANEJAMENTO DE MISTURA APLICADO À PRODUÇÃO DE FILMES PLANOS DE AMIDO E PVA PLASTIFICADOS COM GLICEROL E OBTIDOS POR EXTRUSÃO

Após a produção dos filmes conforme descrito no item 3.1.5, os mesmos foram analisados para a avaliação de suas propriedades mecânicas, ópticas e microestruturais, de barreira ao vapor de água e térmicas. A Figura 9 mostra o funcionamento da calandra acoplada a extrusora dupla rosca para a produção de filmes planos.

Figura 9 –Funcionamento da calandra para a produção de filmes planos.



A Figura 10 apresenta os filmes produzidos nesse experimento em maiores detalhes.

Figura 10 – Filmes planos de PVA/amido plastificados com glicerol obtidos no presente experimento



5.1 ESPESSURA DOS FILMES

As espessuras dos filmes estão apresentadas na Tabela 7 e a Tabela 8 apresenta os coeficientes do modelo de planejamento de mistura.

Tabela 7 – Espessura dos filmes planos de blendas de PVA/amido plastificados com glicerol.

Filme	Formulação (Componentes reais)			Espessura (μm)
	Amido	PVA	Glicerol	
T 1	0,675	0,075	0,250	1025 (± 154)
T 2	0,630	0,070	0,300	1055 (± 130)
T 3	0,585	0,065	0,350	1002 (± 186)
T 4	0,540	0,060	0,400	988 (± 120)
T 5	0,600	0,150	0,250	720 (± 92)
T 6	0,560	0,140	0,300	936 (± 84)
T 7	0,520	0,130	0,350	740 (± 60)
T 8	0,480	0,120	0,400	904 (± 95)
T 9	0,525	0,225	0,250	754 (± 104)
T 10	0,490	0,210	0,300	685 (± 161)
T 11	0,455	0,195	0,350	844 (± 60)
T 12	0,420	0,180	0,400	641 (± 52)

Tabela 8 – Coeficientes do modelo de mistura para a variável espessura.

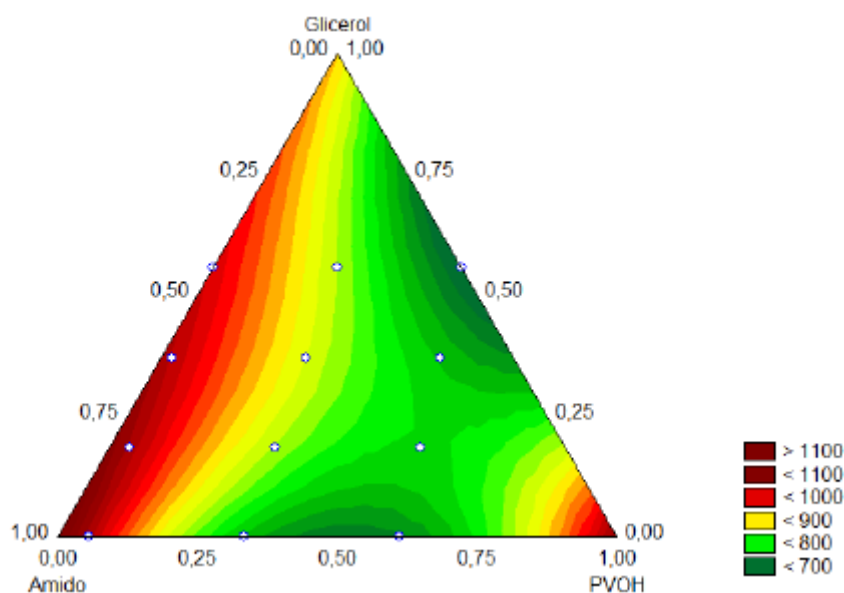
Coefficiente (μm)	Erro Padrão
$\beta_1 = 1109$	93
$\beta_2 = 1053$	400
$\beta_3 = 902$	160
$\beta_{12} = -1504$	993
$\beta_{23} = -1186$	900
$\beta_{123} = 2827$	2394
$R^2 = 0,79$	

β_1 = amido, β_2 = PVA, β_3 = glicerol, β_{12} = interação amido x PVA, β_{23} = interação PVA x glicerol, β_{123} = interação amido x PVA x glicerol.

Pela Figura 11 é possível observar que houve uma tendência à redução da espessura com maior proporção de PVA e glicerol e menor de amido presente nas blendas, pois o aumento no conteúdo de PVA e glicerol melhoram a

processabilidade dos filmes, permitindo uma maior tração nos rolos da calandra, com conseqüente diminuição da espessura.

Figura 11 – Superfície de resposta da espessura dos filmes em função da concentração de amido, PVA e glicerol, em termos de seus pseudo-componentes.



Área experimental delimitada pelos pontos experimentais plotados no gráfico.

A espessura é um fator dependente das variáveis de processo utilizadas e, embora a abertura da matriz (*flat die*) tenha sido padronizada (0,8 mm) para todos os tratamentos, a velocidade dos rolos tracionadores foi ajustada para cada tratamento visando obter um filme com boa manuseabilidade e processabilidade. Além disso, devido à característica das misturas, que tinham grande quantidade de glicerol, a alimentação da extrusora apresentou oscilações, pois as misturas tinham tendência à aglomeração, que pode ser observada pelos altos valores de erro padrão. Mesmo assim foi possível verificar pelo modelo que existem interações entre os componentes da mistura, ou seja, efeitos sinérgicos / antagônicos que não pode ser explicado apenas pelos componentes puros. Estes efeitos só podem ser detectados quando se utiliza planejamentos como o de mistura.

5.2 DENSIDADE E GRAMATURA

As médias originais das variáveis densidade e gramatura dos filmes estão na Tabela 9.

Tabela 9 – Densidades e gramaturas das blendas de PVA/amido plastificadas com glicerol.

Filme	Formulação (Componentes reais)			Densidade (g.cm ⁻³)	Gramatura (g.cm ⁻²)
	Amido	PVA	Glicerol		
T 1	0,675	0,075	0,250	1,40 (±0,03)	0,166 (±0,019)
T 2	0,630	0,070	0,300	1,47 (±0,04)	0,156 (±0,009)
T 3	0,585	0,065	0,350	1,41 (±0,03)	0,151 (±0,010)
T 4	0,540	0,060	0,400	2,27 (±0,36)	0,103 (±0,003)
T 5	0,600	0,150	0,250	1,39 (±0,04)	0,119 (±0,008)
T 6	0,560	0,140	0,300	1,42 (±0,03)	0,133 (±0,017)
T 7	0,520	0,130	0,350	1,45 (±0,03)	0,106 (±0,008)
T 8	0,480	0,120	0,400	1,64 (±0,07)	0,139 (±0,012)
T 9	0,525	0,225	0,250	1,36 (±0,01)	0,112 (±0,033)
T 10	0,490	0,210	0,300	1,38 (±0,01)	0,144 (±0,006)
T 11	0,455	0,195	0,350	1,39 (±0,01)	0,105 (±0,021)
T 12	0,420	0,180	0,400	1,42 (±0,03)	0,104 (±0,009)

A gramatura variou de 0,103 a 0,166 g.cm⁻², e pela análise da Tabela 10, observa-se que os efeitos principais de maior importância para a variável gramatura foram obtidos com o amido e o PVA (0,18 e 0,15 respectivamente), e pela interação dos três componentes (0,54), já a interação PVA/amido apresentou um coeficiente negativo (-0,22). Porém o modelo apresentou um baixo ajuste aos dados experimentais, sendo pouco aplicável como um modelo preditivo dessa variável.

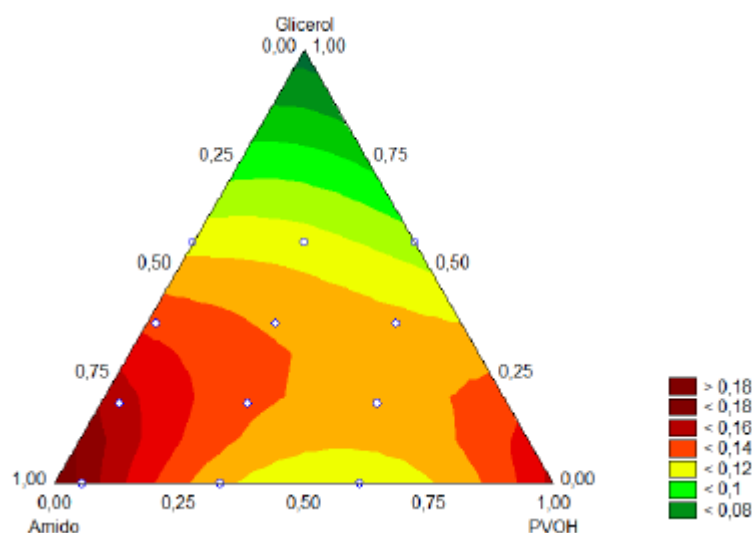
Tabela 10 – Coeficientes do modelo de mistura para as variáveis gramatura e densidade.

Coeficientes	Gramatura	Erro Padrão	Densidade	Erro Padrão
	(g.cm ²)		(g.cm ³)	
β_1	0,18	0,01	1,34	0,07
β_2	0,15	0,02	1,53	0,11
β_3	0,06	0,02	3,36	0,31
β_{12}	- 0,22	0,07	ns	-
β_{13}	Ns	-	- 1,72	0,62
β_{23}	Ns	-	- 1,85	0,73
β_{123}	0,54	0,21	ns	-
R ²	0,45	-	0,65	-

ns = não significativo, β_1 = amido, β_2 = PVA, β_3 = glicerol, β_{12} = interação amido + PVA, β_{13} = interação amido + glicerol, β_{23} = interação PVA + glicerol, β_{123} = interação amido + PVA + glicerol.

A Figura 12 mostra a superfície de resposta da variável gramatura, sendo possível observar uma interação antagônica entre amido/PVA pelas áreas de maior valor de gramatura nas bases inferiores do triângulo.

Figura 12 – Superfície de resposta da gramatura dos filmes em função da concentração de amido, PVA e glicerol, em termos de seus pseudo-componentes.



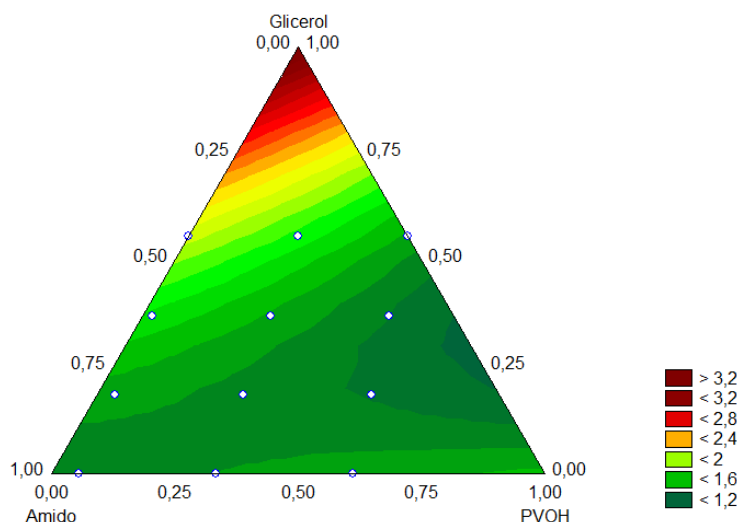
Área experimental delimitada pelos pontos experimentais plotados no gráfico.

A densidade variou entre 2,27 e 1,31 g.cm⁻³, sendo que o glicerol apresentou o efeito mais importante (3,36), e as interações amido/glicerol e PVA/glicerol apresentaram efeitos negativos (-1,72 e -1,85 respectivamente), sendo possível observar pela Figura 13 que os maiores teores de glicerol levaram a maiores valores de densidade.

Ramaraj (2007) ao produzir filmes de PVA/amido de batata por *casting* sem a utilização de plastificantes observou um aumento da densidade com o aumento do percentual de amido presente na blenda (1,26 e 1,38 g.cm⁻³ dos filmes de PVA puro e com 50 % de amido de batata, respectivamente), o presente estudo mostrou o efeito oposto, com o amido apresentando o menor efeito para os componentes puros da mistura, e com o glicerol apresentando o efeito de maior importância para o modelo. Brandelero et al. (2010) obtiveram valores de densidade de 2,24 g.cm⁻³ para um filme de amido de mandioca plastificado com 30 g de glicerol/100 g de amido e obtido por extrusão sopro em balão, valor semelhante ao filme T4, que apresentou o valor experimental mais alto, e é um filme que contém

altos teores de amido e glicerol, e como demonstrado pelo modelo, o glicerol é o componente de maior efeito para a variável densidade nas blendas.

Figura 13 – Superfície de resposta da densidade dos filmes em função da concentração de amido, PVA e glicerol, em termos de seus pseudo-componentes.



Área experimental delimitada pelos pontos experimentais plotados no gráfico.

5.3 PERDA DE MASSA EM ÁGUA

A variável perda de massa em água apresentou uma média global de 34 % (± 6), porém o modelo apresentou um coeficiente de determinação baixo ($R^2 < 0,30$), ou seja, a perda de massa não pode ser explicada pelo modelo de mistura. O valor obtido foi muito acima do encontrado em filme de PBAT/amido obtido por Olivato et al (2012), em que se observou um valor de perda de massa em água de 10,48 %, essa grande diferença pode ser atribuída ao fato do PVA, ao contrário do PBAT ser solúvel em água, isso promoveu um aumento esperado na solubilidade dos filmes.

Lee et al. (2007) para filmes de PVA/amido de milho obtidos por *casting* e plastificados com proporções de 0 a 50 % de glicerol obtiveram valores de solubilidade em água que variaram de 20 a 60 % aproximadamente, valores de solubilidade em sua maioria superiores aos observados no presente trabalho.

5.4 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Na Tabela 11 estão apresentados os valores originais dos ensaios de propriedades mecânicas (tensão na ruptura, alongamento na ruptura e módulo de Young) dos filmes de PVA/amido plastificados com glicerol e obtidos por extrusão plana.

Para a tensão na ruptura, as médias variaram entre 1,85 e 0,22 MPa, como pode ser observado pela análise da Tabela 12, os três efeitos principais foram positivos, sendo o maior efeito obtido para o PVA (2,14), porém as interações amido/glicerol e PVA/glicerol apresentaram valores negativos de grande magnitude para o modelo (-4,20 e -4,73 respectivamente), mostrando que o glicerol apresentou um efeito antagônico na blenda, mesmo seu efeito principal tendo apresentado valor positivo, isso se deve ao fato do glicerol ser um agente plastificante, que promove o enfraquecimento das interações entre as cadeias dos polímeros, permitindo uma melhor processabilidade, mas reduzindo a resistência mecânica do material.

Tabela 11 –Propriedades mecânicas dos filmes de PVA/amido plastificados com glicerol.

Filme	Tensão na ruptura (MPa)	Alongamento (%)	Módulo de Young (MPa)
T 1	1,42 ($\pm 0,09$)	111 (± 13)	4,36 ($\pm 0,62$)
T 2	0,61 ($\pm 0,06$)	87 (± 8)	1,51 ($\pm 0,13$)
T 3	0,37 ($\pm 0,04$)	71 (± 11)	0,97 ($\pm 0,06$)
T 4	0,22 ($\pm 0,01$)	88 (± 8)	0,45 ($\pm 0,06$)
T 5	1,67 ($\pm 0,08$)	99 (± 10)	5,36 ($\pm 0,34$)
T 6	0,80 ($\pm 0,04$)	92 (± 8)	2,31 ($\pm 0,09$)
T 7	0,47 ($\pm 0,02$)	89 (± 11)	1,34 ($\pm 0,09$)
T 8	0,25 ($\pm 0,01$)	61 (± 10)	0,84 ($\pm 0,06$)
T 9	1,85 ($\pm 0,12$)	96 (± 8)	7,29 ($\pm 0,49$)
T 10	0,90 ($\pm 0,04$)	70 (± 5)	3,48 ($\pm 0,28$)
T 11	0,70 ($\pm 0,04$)	59 (± 7)	2,90 ($\pm 0,19$)
T 12	0,39 ($\pm 0,02$)	67 (± 11)	1,46 ($\pm 0,13$)

Pela análise da Figura 14 é possível observar que o aumento do teor de PVA promoveu um aumento da resistência máxima a tração, e que o aumento no teor de glicerol promoveu uma redução da resistência dos filmes, devido ao efeito plastificante do glicerol sobre o amido e o PVA, levando a uma redução das interações intermoleculares entre as cadeias de polímeros, promovendo uma redução da resistência a tração dos filmes.

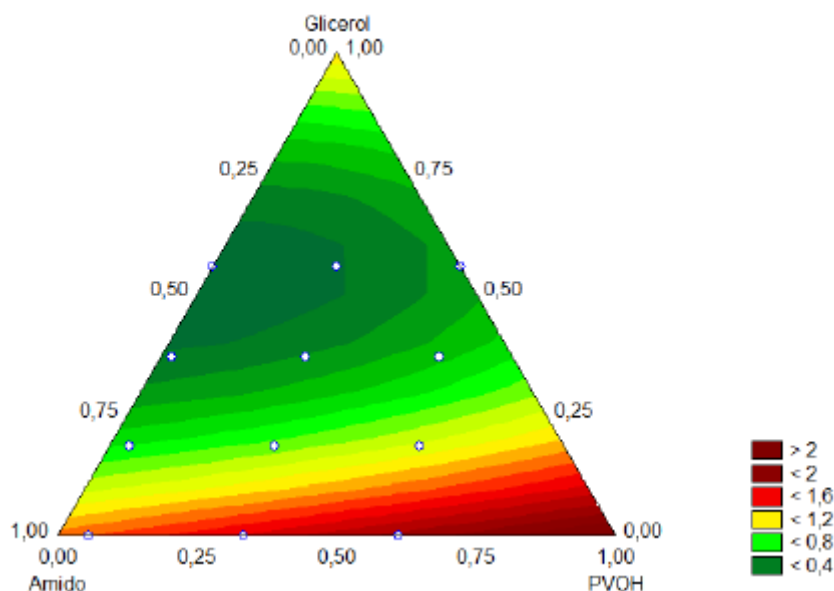
A Tabela 12 apresenta os coeficientes do modelo de mistura para as respostas supracitadas.

Tabela 12 – Coeficientes do modelo de mistura para as variáveis tensão na ruptura, módulo de Young e alongamento.

Coeficiente	Tensão na ruptura (MPa)	Erro Padrão	Alongamento (%)	Erro Padrão	Módulo de Young (MPa)	Erro Padrão
β_1	1,35	0,03	115,38	3,63	4,14	0,15
β_2	2,14	0,05	81,76	6,17	11,12	0,55
β_3	1,18	0,15	117,27	16,65	5,22	0,57
β_{12}	ns	-	ns	-	- 5,46	1,29
β_{13}	- 4,20	0,32	- 144,50	33,61	- 16,86	1,14
β_{23}	- 4,73	0,36	- 150,24	39,64	- 24,86	1,58
β_{123}	-1,85	0,84	ns	-	ns	-
R^2	0,97	-	0,59	-	0,96	-

ns = não significativo, β_1 = amido, β_2 = PVA, β_3 = glicerol, β_{12} = interação amido + PVA, β_{13} = interação amido + glicerol, β_{23} = interação PVA + glicerol, β_{123} = interação amido + PVA + glicerol.

Figura 14 – Superfície de resposta da tensão na ruptura dos filmes em função da concentração de amido, PVA e glicerol, em termos de seus pseudo-componentes.



Área experimental delimitada pelos pontos experimentais plotados no gráfico.

O valor máximo da tensão na ruptura, calculado através da função de desejabilidade, foi de 1,97 MPa nas condições de 55, 20 e 25 % de amido, PVA e glicerol respectivamente, sendo que esses valores se aproximam das proporções dos componentes utilizados no filme T9, que apresentou o maior valor experimental de tensão na ruptura (1,85 MPa).

Comportamento semelhante para a tensão na ruptura foi observado por Yoon, Chough e Park (2007), ao trabalharem com blendas de amido de milho e PVA (totalmente hidrolisado, com médio tamanho de cadeia) produzidos por *casting* na proporção de PVA/amido de 50/50 (m/m) e com teores de glicerol variando de 0 a

50 % (m/m de polímeros), os autores obtiveram médias de aproximadamente 10, 8 e 4 MPa para os percentuais de 20, 30 e 40 % de glicerol presente nas blendas para filmes condicionados a 52 % de umidade relativa (UR). Esses valores superiores de tensão na ruptura podem ser explicados pelo uso de uma maior proporção PVA/amido (50/50) que a utilizada nesse trabalho, e o uso de PVA de maior tamanho de cadeia e com alto grau de hidrólise, que segundo Sekisui (2011) e Moraes et al. (2008) levam a formação de filmes com maior resistência mecânica.

Mao et al. (2000) produziram filmes extrudados de amido de milho e PVA (grau de hidrólise intermediário e médio tamanho de cadeia), condicionados a 50 % UR e com concentração final de PVA nas blendas de 9,1 % e teores de glicerol variando de 20 a 35 % (m/m) obtiveram valores de tensão na ruptura de aproximadamente 6,5; 2 e 1 MPa para teores de glicerol de 25, 30 e 35 % respectivamente, sendo essas condições mais semelhantes as utilizadas no presente trabalho, mas ainda assim os valores obtidos foram superiores, fato esse que novamente pode ser explicado pelas diferenças de tamanho de cadeia e grau de hidrólise entre os tipos de PVA utilizados.

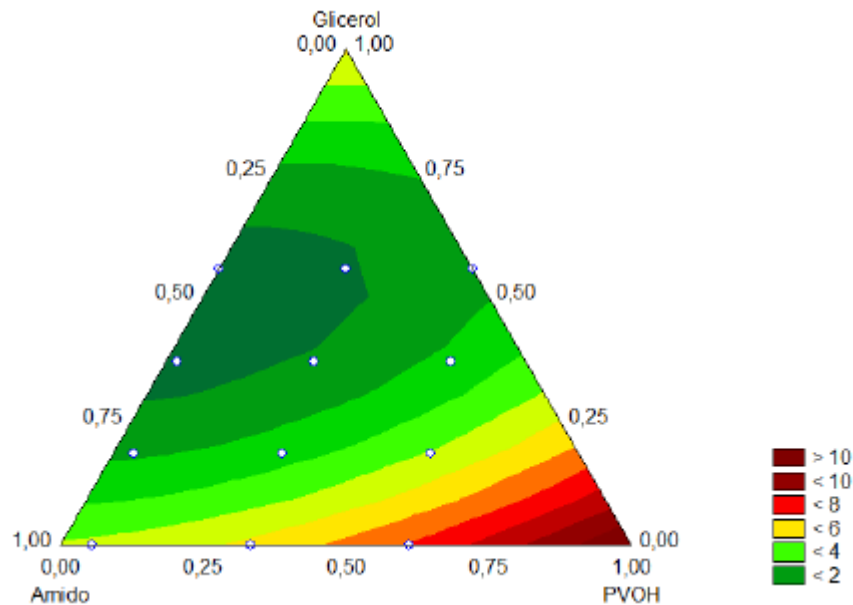
O módulo de Young apresentou o comportamento de seus efeitos (Tabela 13) semelhantes aos obtidos para a variável resistência à tração, com as médias entre os filmes variando entre 0,45 e 7,29 MPa, e os efeitos principais dos componentes apresentaram valores positivos, sendo o de maior efeito o PVA (11,12), e as interações amido/PVA; amido/glicerol e PVA/glicerol apresentaram efeitos negativos (-5,46, -16,86, -24,86 respectivamente) como pode ser observado pela Tabela 13.

A Figura 15 mostra a superfície de resposta para a variável módulo de Young, onde é possível observar que maiores percentuais de PVA elevam o módulo de Young dos filmes obtidos, e que o glicerol promoveu uma redução do mesmo, efeito esse associado ao efeito plastificante do glicerol, que promoveu um enfraquecimento das interações entre as cadeias de polímeros da blenda, diminuindo assim a sua rigidez estrutural.

Liu et al. (2012) ao produzirem por *casting* filmes de PVA/amido de milho, nas proporções de 70 % de amido, 15 % de glicerol e 15 % de PVA com alto tamanho de cadeia (grau de hidrólise não informado), obtiveram valores para tensão na ruptura e módulo de Young de 2,30 e 14,28 respectivamente, valores acima dos obtidos no presente trabalho, mas que podem ser devido ao PVA utilizado ter um

alto tamanho de cadeia, que proporciona um aumento da resistência do material, e ao menor percentual de glicerol presente na blenda, que promove um aumento da rigidez e dos filmes.

Figura 15 – Superfície de resposta do módulo de Young dos filmes em função da concentração de amido, PVA e glicerol, em termos de seus pseudo-componentes.



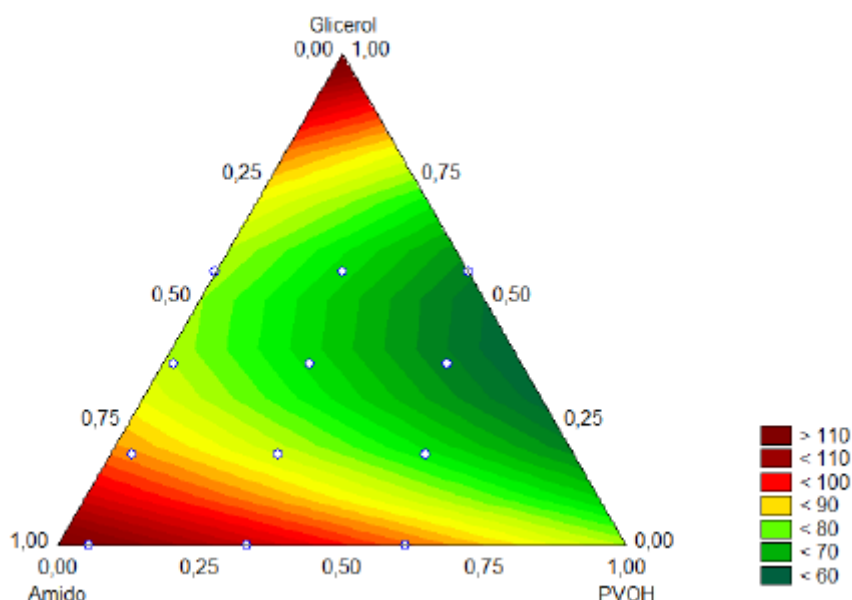
Área experimental delimitada pelos pontos experimentais plotados no gráfico.

A variável porcentagem de alongamento variou entre 111 e 59%, e apresentou efeito significativo e positivo para os três componentes (115,38; 81,76 e 117,17 para amido, PVA e glicerol respectivamente), porém apresentou efeitos negativos de grande magnitude para as interações amido/glicerol e PVA/glicerol (-144,50 e -150,24 respectivamente), sendo assim, como é possível de ser visualizado na Figura 16, o glicerol apresentou um efeito contrário ao esperado, promovendo uma redução do alongamento com o seu incremento na blenda. A função de desejabilidade apresentou um máximo teórico de 131,18 % nas proporções de 67,5; 7,5 e 25 % de amido, PVA e glicerol respectivamente.

O aumento da proporção de PVA em relação ao amido promoveu uma redução no alongamento dos filmes, que pode ser atribuído a um efeito antiplastificante do glicerol em filmes com grande concentração de PVA. Devido ao seu menor tamanho de cadeia, o PVA necessita de menor quantidade de glicerol para promover a sua completa plastificação, e o excesso de glicerol possivelmente

promoveu o enfraquecimento da matriz polimérica, com a redução do alongamento na ruptura dos filmes.

Figura 16 – Superfície de resposta da porcentagem de alongamento dos filmes em função da concentração de amido, PVA e glicerol, em termos de seus pseudo-componentes.



Área experimental delimitada pelos pontos experimentais plotados no gráfico.

Resultados diferentes foram obtidos por Lee et al. (2007), trabalhando com filmes de amido de milho e PVA (alto grau de hidrólise e médio tamanho de cadeia) obtidos por *casting* com proporção PVA/amido de 1/1, em que o percentual de alongamento dos filmes aumentou com o acréscimo do percentual de glicerol presente nas blendas, obtendo valores de alongamento de aproximadamente 60; 90 e 130 % respectivamente para percentuais de 20; 30 e 40 % (m/m) de glicerol, comportamento esse diferente do observado no presente trabalho.

É possível observar que a água apresenta um grande efeito nas propriedades mecânicas em filmes de PVA/amido, Mao et al. (2000) obtiveram um grande redução das propriedades mecânicas de filmes de PVA/amido plastificados com diferentes proporções de glicerol e obtidos por extrusão, quando condicionados em diferentes gradientes de umidade relativa, com a tensão na ruptura variando de aproximadamente 50 a 5 MPa para uma mesma formulação (10% glicerol m/m) com a umidade relativa variando de 30 a 93%, e que com o aumento das proporções de glicerol, essas diferenças são reduzidas, com os valores de tensão na ruptura

variando entre aproximadamente 15 a 5 MPa em um filme com 27,5% de glicerol nas umidades de 30 e 93 %, respectivamente.

Brandelero et al. (2010), obtiveram valores de tensão na ruptura, módulo de Young e alongamento de aproximadamente 0,75 MPa, 14 MPa e 40 % respectivamente para um filme de amido plastificado com glicerol (30 g glicerol/100 g amido), sendo possível observar que a PVA melhorou o alongamento e reduziu a rigidez do filme quando comparados os valores acima com o filme T1, que é um dos filmes que mais se aproxima da composição do filme supracitado.

5.5 RESISTÊNCIA E PORCENTAGEM DE ALONGAMENTO NA PERFURAÇÃO

A resistência do filme à perfuração é um requisito importante de embalagens plásticas para o acondicionamento de produtos pontiagudos, as médias e desvios dos valores experimentais dos filmes na Tabela 13, e as estimativas dos efeitos estão na Tabela 14.

Tabela 13 – Resistência à perfuração e alongamento na perfuração de filmes de PVA/amido plastificados com glicerol.

Filme	Resistência à Perfuração (N/mm)	Alongamento na Perfuração (mm)
T 1	101,42 ($\pm 6,78$)	10,13 ($\pm 0,57$)
T 2	38,31 ($\pm 2,82$)	7,85 ($\pm 0,37$)
T 3	20,70 ($\pm 1,19$)	7,51 ($\pm 0,44$)
T 4	10,32 ($\pm 0,53$)	6,42 ($\pm 0,32$)
T 5	104,75 ($\pm 4,80$)	9,44 ($\pm 0,61$)
T 6	51,90 ($\pm 3,81$)	9,28 ($\pm 0,54$)
T 7	26,42 ($\pm 0,82$)	7,36 ($\pm 0,16$)
T 8	14,10 ($\pm 1,53$)	6,97 ($\pm 0,39$)
T 9	106,61 ($\pm 7,27$)	8,49 ($\pm 0,36$)
T 10	49,23 ($\pm 4,43$)	6,99 ($\pm 0,62$)
T 11	30,47 ($\pm 1,52$)	6,85 ($\pm 0,26$)
T 12	15,82 ($\pm 0,91$)	5,64 ($\pm 0,33$)

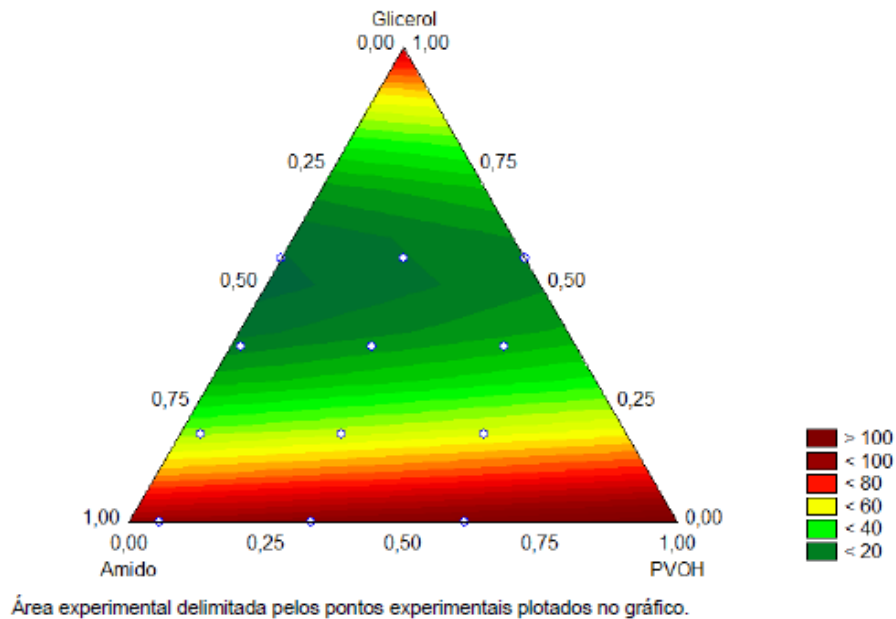
Tabela 14 – coeficientes do planejamento de mistura para as variáveis resistência e alongamento na perfuração.

Coefficiente	Resistência à Perfuração (N/mm)	Erro Padrão	Alongamento na Perfuração (mm)	Erro Padrão
β_1	98,24	1,58	9,79	0,19
β_2	111,95	2,69	4,13	0,54
β_3	88,51	7,25	6,98	0,48
β_{12}	ns	-	8,26	1,44
β_{13}	- 331,99	14,64	- 7,17	1,15
β_{23}	- 324,28	17,27	ns	-
β_{123}	ns	-	17,37	4,21
R^2	0,98	-	0,84	-

ns = não significativo, β_1 = amido, β_2 = PVA, β_3 = glicerol, β_{12} = interação amido + PVA, β_{13} = interação amido + glicerol, β_{23} = interação PVA + glicerol, β_{123} = interação amido + PVA + glicerol.

As médias para a resistência à perfuração variaram entre 10,32 e 106,61 N/mm, e os três efeitos principais do modelo foram positivos, sendo o maior efeito observado para o conteúdo de PVA (111,95), já as interações amido/glicerol e PVA/glicerol apresentaram efeitos negativos de alta magnitude (-331,99 e -324,28 respectivamente), sendo possível observar que assim como para a resistência a tração e módulo de Young, o glicerol promoveu um enfraquecimento estrutural dos filmes. Pela análise da Figura 17, observa-se que o glicerol foi o principal responsável pela redução das propriedades de resistência à perfuração dos filmes, e que as proporções de amido e PVA apresentaram pouco efeito sobre essa variável.

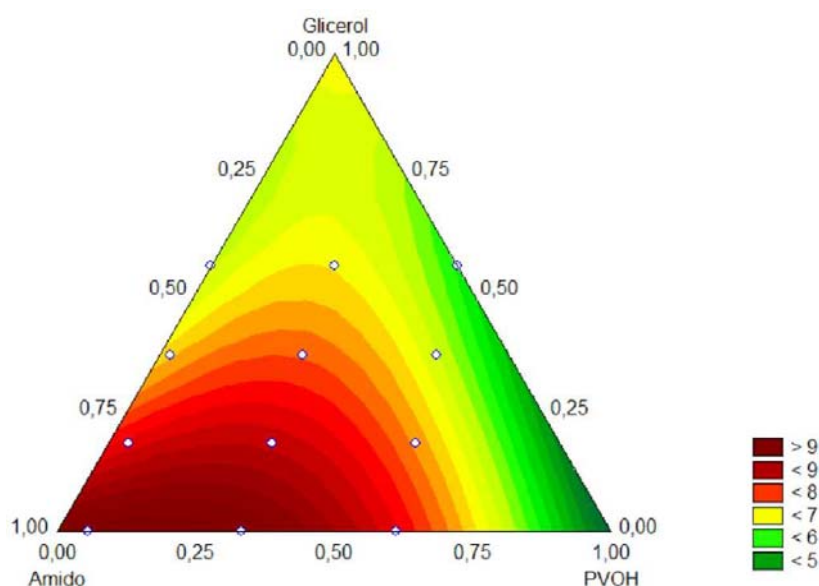
Figura 17 – Superfície de resposta da resistência à perfuração dos filmes em função da concentração de amido, PVA e glicerol, em termos de seus pseudo-componentes.



Área experimental delimitada pelos pontos experimentais plotados no gráfico.

Com relação ao alongamento na perfuração, como pode ser observado pela Tabela 14 e Figura 18, o modelo apresentou todos seus efeitos positivos, exceto a interação amido/glicerol, as médias dos filmes variaram entre 5,64 e 10,13 mm. Houve uma tendência da redução do alongamento na perfuração com o aumento do teor de glicerol. O glicerol reduz a rigidez, conforme discutido anteriormente (Figura 15). Essa redução observada para o alongamento na perfuração corrobora com o comportamento observado para o alongamento na ruptura dos filmes, comportamento esse atribuído possivelmente ao efeito antiplastificante do glicerol presente em altas concentrações nos filmes obtidos no presente estudo.

Figura 18 – Superfície de resposta do alongamento na perfuração dos filmes em função da concentração de amido, PVA e glicerol, em termos de seus pseudo-componentes



Área experimental delimitada pelos pontos experimentais plotados no gráfico.

A literatura não retrata essas análises em filmes de PVA/amido, sendo que Moraes et al. (2008), em filmes de gelatina e PVA na proporção 1/1 e plastificados com glicerol 25 % (m/m) do total de polímeros e testando dois tipos de PVA com diferentes graus de hidrólise e obtidos por *casting* observaram que o PVA de menor grau de hidrólise produziu filmes mais resistentes à tração, e menos resistentes à perfuração, embora não seja possível fazer a comparação com os dados obtidos pelos autores pelo fato dos mesmos terem expressos seus dados em Newton, e sem informar a espessura dos filmes, mas o alongamento foi de 7,6 e 5,2 mm para os filmes contendo PVA de menor e maior grau de hidrólise respectivamente, valores inferiores aos observados no presente trabalho. Os autores justificam essa maior força de perfuração e menor alongação dos filmes devido ao fato do PVA com alto grau de hidrólise ter um maior número de radicais hidroxila que podem interagir para a formação de ligações de hidrogênio e consequentemente aumentar a rigidez estrutural dos filmes, pois esses apresentaram maiores valores de força na perfuração.

Bilck et al. (2010) obtiveram uma força máxima de perfuração de 26,7 N, e um alongamento na perfuração de 18,8 mm, em um filme composto por 70% de PBAT e 30% de ATp (75/25 amido/glicerol), valor de alongamento de 537 %, bem superior aos obtidos no presente estudo, isso se deve ao fato do PBAT

apresentar uma característica de alongamento muito maior que o PVA, que se reproduz também no alongamento na perfuração.

5.6 PROPRIEDADES VISCOELÁSTICAS

As propriedades viscoelásticas são utilizadas para descrever as propriedades de muitos tipos de alimentos, porém poucos são os trabalhos que avaliam esse comportamento em filmes, dificultando a comparação dos resultados (MÜLLER, 2007).

A Tabela 15 apresenta os resultados experimentais dos parâmetros viscoelásticos obtidos pelo modelo de Maxwell. Já a Tabela 16 apresenta os coeficientes do planejamento de mistura para os parâmetros.

Todos os parâmetros da equação apresentaram valores de R^2 acima de 0,84, mostrando bom ajuste do modelo aos dados experimentais. O parâmetro E_1 , que representa o módulo de elasticidade, apresentou, para todos os componentes da mistura, coeficientes positivos, sendo o maior obtido para o PVA (6,12), porém todas as interações de segunda ordem apresentaram valores negativos (-4,78; -14,80 e -17,39 para as interações amido/PVA; amido/glicerol e PVA/glicerol respectivamente). O parâmetro $A-i$ que representa o tempo de relaxação apresentou valores positivos para amido e PVA (31,89 e 46,02 respectivamente), porém apresentou um efeito negativo alto para a interação amido/PVA/glicerol (-286,72). O parâmetro rrl , que se refere ao componente viscoso do modelo apresentou todos os coeficientes positivos, exceto a interação entre os três fatores que apresentou o maior valor entre todos os coeficientes (-81,38). O parâmetro E_{eq} , que se refere ao valor de equilíbrio do módulo elástico apresentou a interação PVA/glicerol e o efeito do PVA positivos (16,80 e 10,32 respectivamente), e a interação amido/PVA e amido/glicerol coeficientes negativos (-9,64 e -5,04 respectivamente).

Tabela 15 – Parâmetros viscoelásticos estimados de acordo com o modelo de Maxwell.

Filme	E_1 (Mpa)	η_1 (Mpa.s)	Λ_1 (s)	E_{eq} (Mpa)
T 1	3,64 ($\pm 1,03$)	32,70 ($\pm 5,38$)	9,24 ($\pm 1,03$)	1,96 ($\pm 0,84$)
T 2	1,39 ($\pm 0,18$)	16,84 ($\pm 1,24$)	12,23 ($\pm 1,47$)	0,59 ($\pm 0,34$)
T 3	0,70 ($\pm 0,14$)	10,28 ($\pm 2,44$)	14,58 ($\pm 0,67$)	0,52 ($\pm 0,17$)
T 4	0,33 ($\pm 0,03$)	4,95 ($\pm 0,56$)	15,07 ($\pm 1,45$)	0,34 ($\pm 0,04$)
T 5	3,46 ($\pm 0,67$)	40,42 ($\pm 11,48$)	11,56 ($\pm 0,87$)	2,06 ($\pm 0,59$)
T 6	1,13 ($\pm 0,12$)	13,17 ($\pm 1,63$)	11,59 ($\pm 0,48$)	1,49 ($\pm 0,13$)
T 7	0,78 ($\pm 0,07$)	10,71 ($\pm 1,36$)	13,65 ($\pm 0,73$)	0,99 ($\pm 0,11$)
T 8	0,47 ($\pm 0,09$)	7,38 ($\pm 1,34$)	15,76 ($\pm 0,70$)	0,44 ($\pm 0,07$)
T 9	4,20 ($\pm 0,26$)	42,88 ($\pm 4,10$)	10,21 ($\pm 0,57$)	5,03 ($\pm 0,49$)
T 10	1,70 ($\pm 0,32$)	21,06 ($\pm 6,10$)	12,16 ($\pm 1,67$)	2,55 ($\pm 0,43$)
T 11	1,19 ($\pm 0,22$)	17,70 ($\pm 4,52$)	14,71 ($\pm 1,11$)	2,38 ($\pm 0,26$)
T 12	0,81 ($\pm 0,21$)	14,27 ($\pm 3,49$)	17,72 ($\pm 0,36$)	1,14 ($\pm 0,21$)

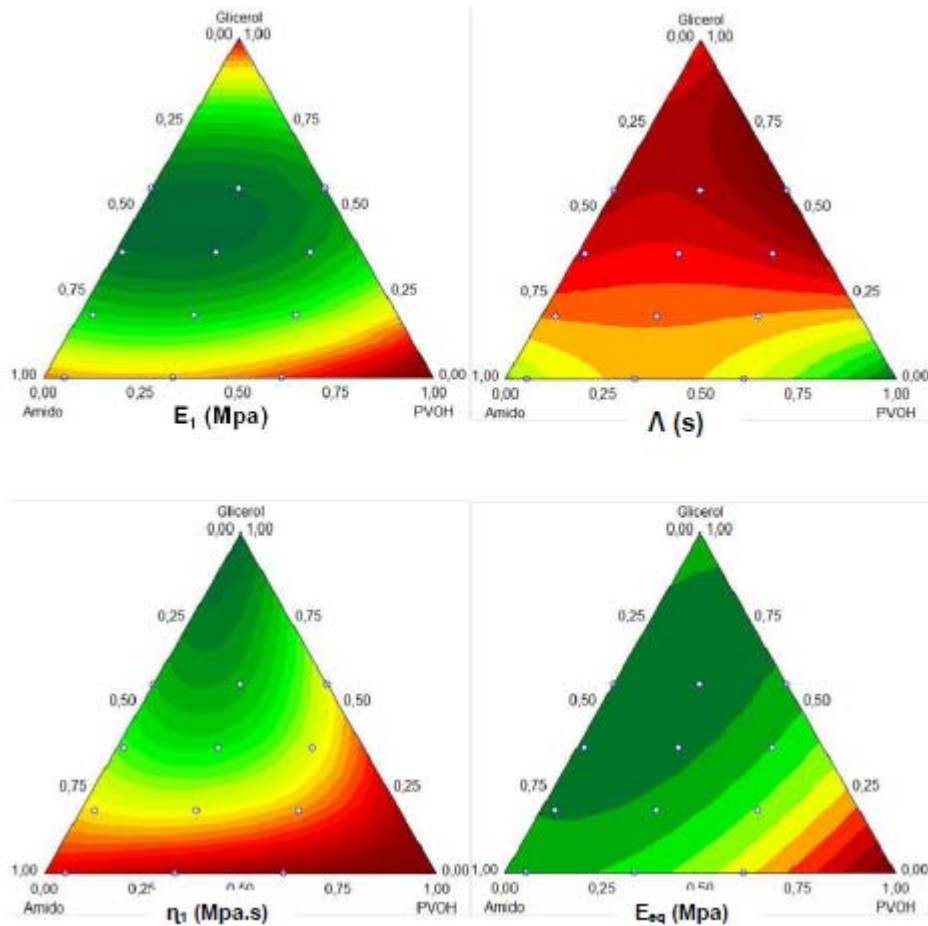
Tabela 16 – Coeficientes do planejamento de mistura para os parâmetros viscoelásticos estimados pelo modelo de Maxwell.

Coefficientes	E_1 (Mpa)	Erro Padrão	η_1 (Mpa.s)	Erro Padrão	Λ_1 (s)	Erro Padrão	E_{eq} (Mpa)	Erro Padrão
β_1	3,69	0,21	8,67	0,62	31,89	2,23	1,71	0,23
β_2	6,12	0,78	4,39	2,38	46,02	3,65	10,32	0,87
β_3	4,48	0,80	13,37	2,68	- 4,83	4,63	1,62	0,90
β_{12}	- 4,78	1,83	17,93	6,10	ns	-	- 9,64	2,05
β_{13}	- 14,80	1,63	16,79	6,11	- 29,46	14,47	- 5,04	1,82
β_{23}	- 17,39	2,24	34,52	9,13	ns	-	16,80	2,51
β_{123}	ns	-	- 81,38	18,92	- 286,72	57,43	ns	-
R^2	0,91	-	0,84	-	0,84	-	0,88	-

ns = não significativo, β_1 = amido, β_2 = PVA, β_3 = glicerol, β_{12} = interação amido + PVA, β_{13} = interação amido + glicerol, β_{23} = interação PVA + glicerol, β_{123} = interação amido + PVA + glicerol

A Figura 19 mostra as superfícies de contorno dos parâmetros, e a Figura 20 as curvas de relaxação dos filmes.

Figura 19 – Superfícies de resposta das propriedades viscoelásticas em função da concentração de amido, PVA e glicerol, em termos de seus pseudo-componentes.



Área experimental delimitada pelos pontos experimentais plotados no gráfico.

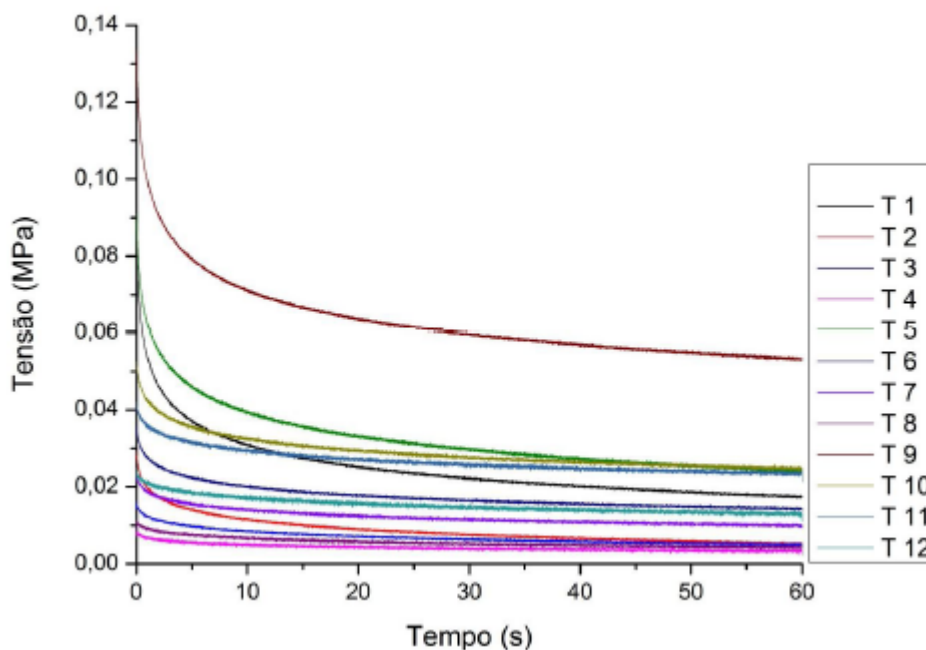
Pela análise da Figura 20, é possível observar que as curvas de relaxação de estresse mostraram um decaimento com o tempo, apresentando um comportamento viscoelástico, com a tensão residual decrescendo para um valor anisotrópico corroborando com o observado por Nobrega et al. (2012a) e Nobrega et al. (2012b).

Com o aumento da rigidez é esperado um aumento no valor do módulo elástico (E_1), que está relacionado com a energia requerida para distanciar os átomos das cadeias poliméricas. Sendo possível observar uma boa correlação desse parâmetro com os valores de tensão máxima na ruptura e módulo de Young.

O módulo viscoso (η) está relacionado à fricção entre as cadeias poliméricas durante a deformação, e um alto valor de η demonstra a ocorrência de maior fricção entre as cadeias. O aumento na concentração de PVA nas blendas

aumentou o módulo viscoso dos filmes, pois devido ao pequeno tamanho de cadeia do PVA utilizado, houve uma maior dispersão entre as cadeias de amido, facilitando a interação PVA-amido e, conseqüentemente, aumentando os valores dos módulos elástico e viscoso. Esse efeito pode ser observado pela microscopia eletrônica de varredura dos filmes (item 5.7.2), onde não se observam domínios ou separação de fases entre os dois polímeros.

Figura 20 – Curvas de relaxação de tensão em filmes de PVA/amido plastificados com glicerol.



É possível observar pela figura 20 que filmes com menores quantidades de glicerol apresentaram um comportamento mais elástico, ocorrendo um grande decaimento da tensão em tempos relativamente curtos, como pode ser observado pelo parâmetro A_1 , em que os filmes T9, T5 e T1 apresentaram os menores tempos de relaxação, e os maiores valores para o módulo elástico (E_1). Já os filmes T3, T8 e T4 apresentaram comportamento oposto, com altos valores de tempos de relaxação, mas com pouca perda de tensão com o passar do tempo, apresentando um comportamento mais linear na curva de relaxação de tensão, com valores de módulo elástico semelhantes aos valores de E_{eq} , demonstrando um comportamento predominantemente viscoso nesses filmes.

5.7 PROPRIEDADES ÓPTICAS E DE MICROESTRUTURA

5.7.1 Cor, Opacidade E Transparência

A diferença de cor dos filmes variou entre 18 e 30 quando comparados ao padrão branco, já a opacidade dos filmes apresentou variação entre 34 e 55 %, as respostas dessas variáveis estão dispostas na Tabela 17.

Tabela 17 – Opacidade e diferença de cor dos filmes de PVA/amido plastificados com glicerol.

Filme	Opacidade (%)	AE*
T 1	38 (±2)	30 (±5)
T 2	35 (±7)	28(±2)
T 3	38 (±3)	25 (±2)
T 4	34 (±3)	21 (±3)
T 5	52 (±2)	23(±2)
T 6	49 (±2)	27 (±2)
T 7	43 (±2)	20 (±2)
T 8	42 (±1)	22 (±2)
T 9	55 (±2)	24 (±2)
T 10	48 (±2)	22 (±2)
T 11	44 (±3)	19 (±2)
T 12	45 (±3)	18 (±1)

Pela Tabela 18, é possível observar que o PVA foi o componente de maior efeito para a opacidade (46,77), bem como a interação amido/PVA que apresentou um coeficiente de 56,09, a opacidade apresentou um bom ajuste de dados, com um R^2 de 0,81. Já para a diferença de cor (AE*), o amido apresentou o maior efeito (29,55). Como pode ser observado na Figura 21, maiores proporções de amido promoveram filmes de coloração mais amarelada, enquanto que os filmes com maiores proporções de PVA resultaram em filmes com coloração esbranquiçada, resultando em uma menor diferença de cor quando comparados com o padrão de cor branca, esse efeito promoveu também um aumento na opacidade dos filmes.

Tabela 18 – coeficientes do planejamento de mistura para as variáveis opacidade e diferença de cor.

Coeficiente	Opacidade (%)	Erro Padrão	AE*	Erro Padrão
P ₁	33,76	1,84	29,55*	1,04
P ₂	46,77	4,30	19,70	1,64
P ₃	37,91	2,65	16,55	1,65
P ₁₂	56,09	13,26	-	-
R ²	0,81	-	0,58	-

Para a variável AE foi utilizado o modelo linear.

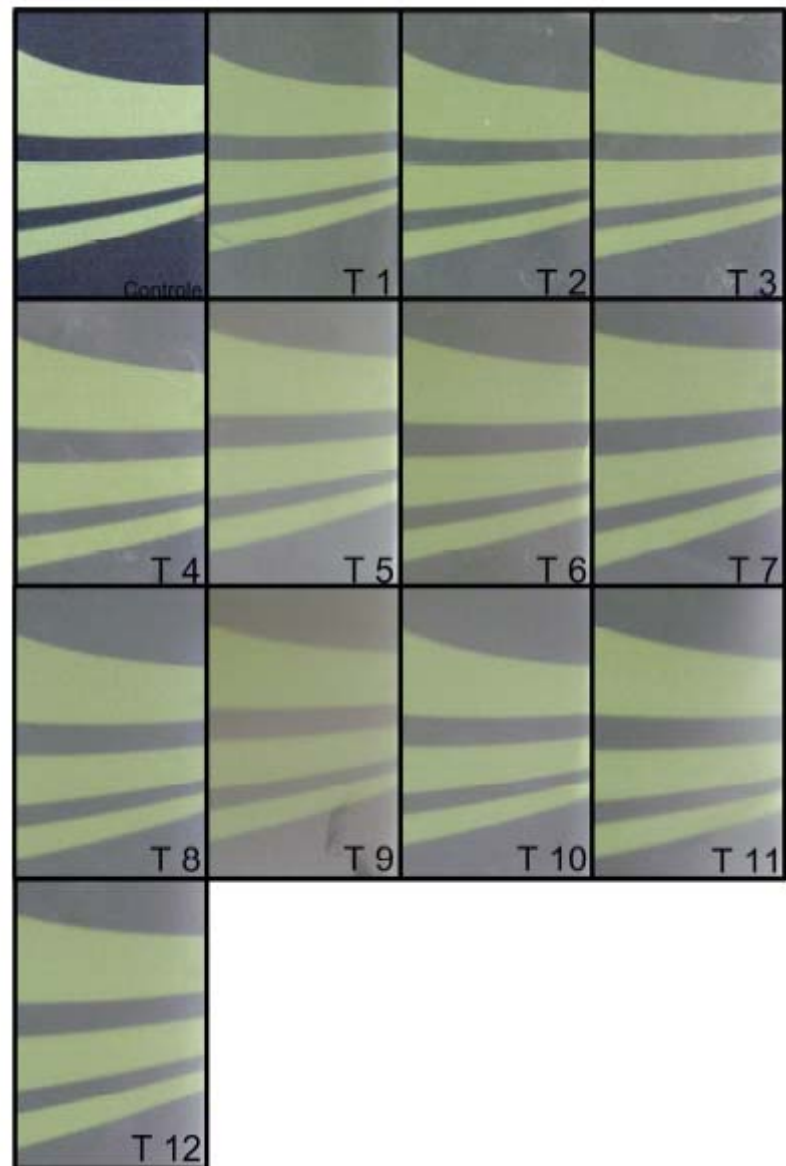
P₁ = amido, p₂= PVA, p₃ = glicerol, p₁₂ = interação amido + PVA.

Moraes et al. (2008), em filmes de PVA/gelatina plastificados com glicerol e obtidos por *casting* obtiveram valores de AE* de 3,0, sendo esses valores muito inferiores aos obtidos no presente estudo, bem como os valores de opacidade, que obtiveram um valor máximo de 2,2%, porém, esses valores bem inferiores aos observados no presente trabalho se deve ao uso de gelatina ao invés de amido, a menor espessura dos filmes e a obtenção dos filmes por *casting*, que leva a formação de filmes mais uniformes, transparentes e menos espessos, quando comparados aos filmes obtidos por extrusão.

Valores semelhantes aos de Moraes et al. (2008) foram obtidos por Silva et al. (2008) ao trabalharem com filmes de PVA/gelatina com PVA de diferentes graus de hidrólise obtidos por *casting*, onde o maior valor de AE* obtido foi de 3,6. O maior valor de opacidade obtido foi de 2,4%.

A Figura 21 mostra uma avaliação visual dos filmes obtidos no presente trabalho, sendo possível observar que todos os filmes apresentaram-se contínuos, coesos e transparentes, e que o aumento da proporção de glicerol levou a filmes mais transparentes, ao contrário do PVA, em que o aumento da proporção presente na blenda levou a filmes de aspecto esbranquiçado.

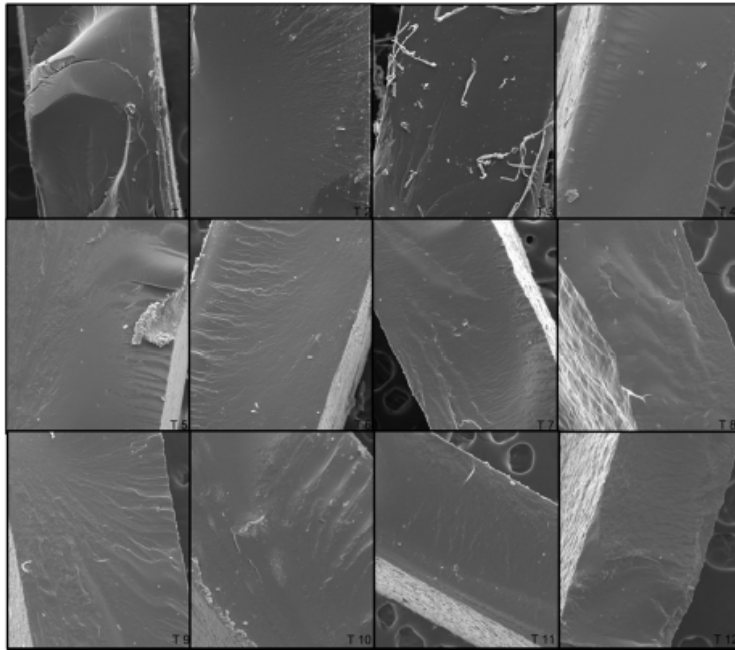
Figura 21 – Avaliação visual dos filmes de PVA/amido plastificados com glicerol.



5.7.2 Microscopia Eletrônica De Varredura (MEV)

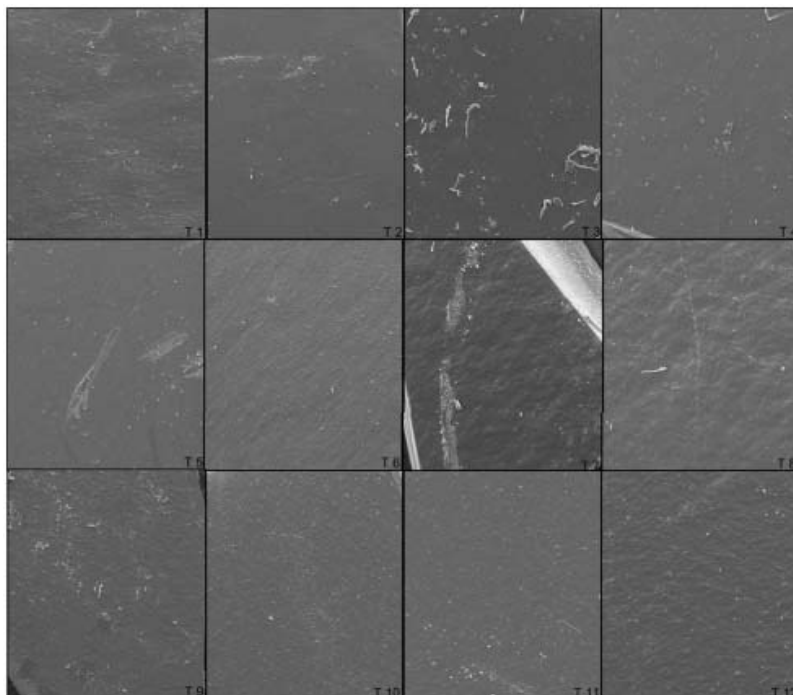
Através da análise da Figura 22, é possível observar que as superfícies das fraturas dos filmes se mostraram uniformes e coesas, sem a presença de domínios, poros ou rachaduras, sendo possível observar que o PVA e o amido apresentam boa compatibilidade para a produção de filmes.

Figura 22 – Micrografias das fraturas dos filmes de PVA/amido plastificados com glicerol com ampliação de 200 X.



A Figura 23 apresenta as microscopias de superfície dos filmes obtidos no presente experimento, novamente é possível observar que os filmes apresentaram uma superfície contínua e coesa, sem a presença de domínios ou separação de fases entre os polímeros, demonstrando a boa interação entre os polímeros.

Figura 23 – Micrografias de superfície dos filmes de PVA/amido plastificados com glicerol com ampliação de 100 X.

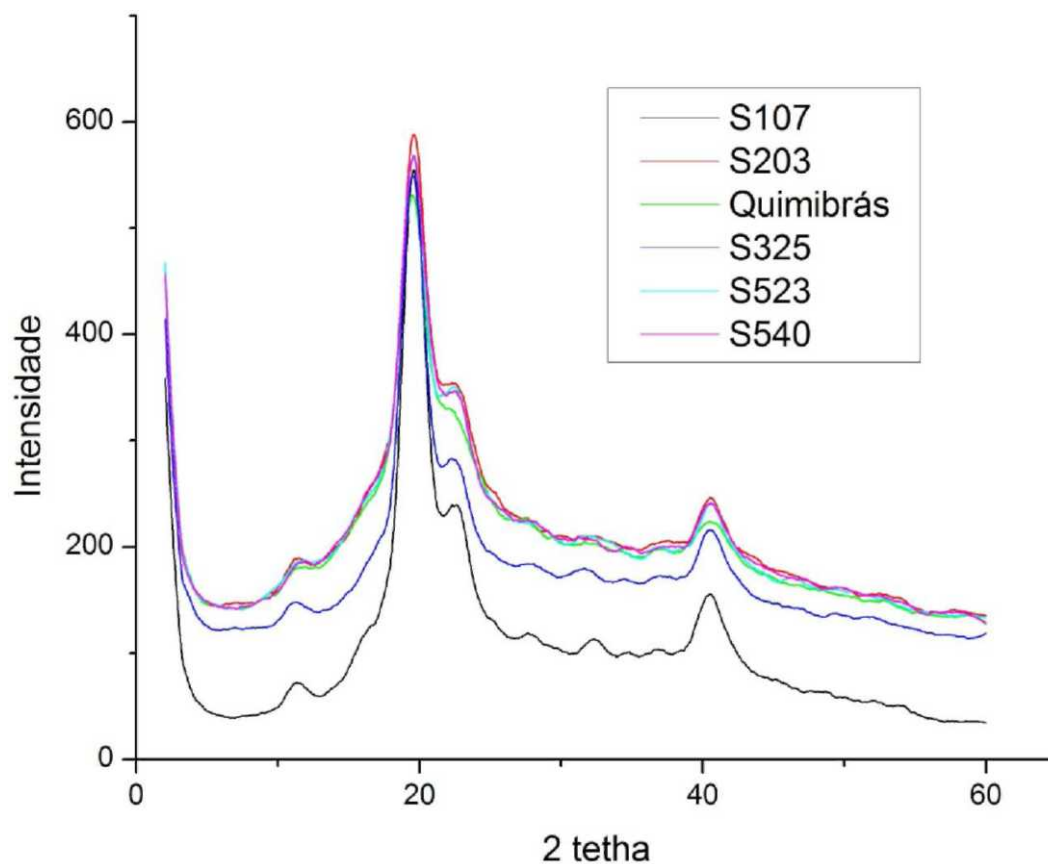


5.7.3 Difração De Raios - X (XRD)

5.7.3.1 Índice de cristalinidade das amostras de PVA puro

Pela análise da Figura 24, é possível observar picos de difração característicos nos ângulos: 19,6; 22,5 e 40,2°, resultados semelhantes aos observados por Das et al. (2010), que obtiveram picos de difração para um filme de PVA plastificado com glicerol e obtido por *casting* nos ângulos: 19,8; 22,6 e 40,6°. Wang et al. (2008a) observaram um perfil de difração para o PVA semelhante ao observado nesse trabalho, com um pico agudo de difração no ângulo de 19,74°, corroborando com os dados experimentais obtidos. Kaczmarek & Podgórski (2007), ao produzirem filmes de PVA puros, sem plastificantes por *casting* somente observaram o pico a 19°, não sendo identificáveis os outros picos observados no presente trabalho.

Figura 24 – Difratoogramas de Raios – X das amostras de PVA.



A Tabela 19 mostra o índice de cristalinidade dos diferentes PVA puros, sendo possível perceber que a cristalinidade variou de 26 a 32 %, sendo que o tamanho de cadeia não promoveu mudanças significativas no índice de cristalinidade, somente os PVA de maior grau de hidrólise (selvol 107 e 325) apresentaram os maiores índices de cristalinidade. De acordo com Tang e Alavi (2011), os polímeros parcialmente hidrolisados, por possuírem grupos acetato residuais em suas cadeias, promovem uma repulsão estérica, dificultando a sobreposição das cadeias de polímeros, dificultando assim a formação de cristais.

Tabela 16 – Índice de cristalinidade das amostras de PVA puro.

PVA	Índice de Cristalinidade (%)
Selvol 203	27
Selvol 523	26
Selvol 540	26
Selvol 107	32
Selvol 325	30
Quimibrás	29

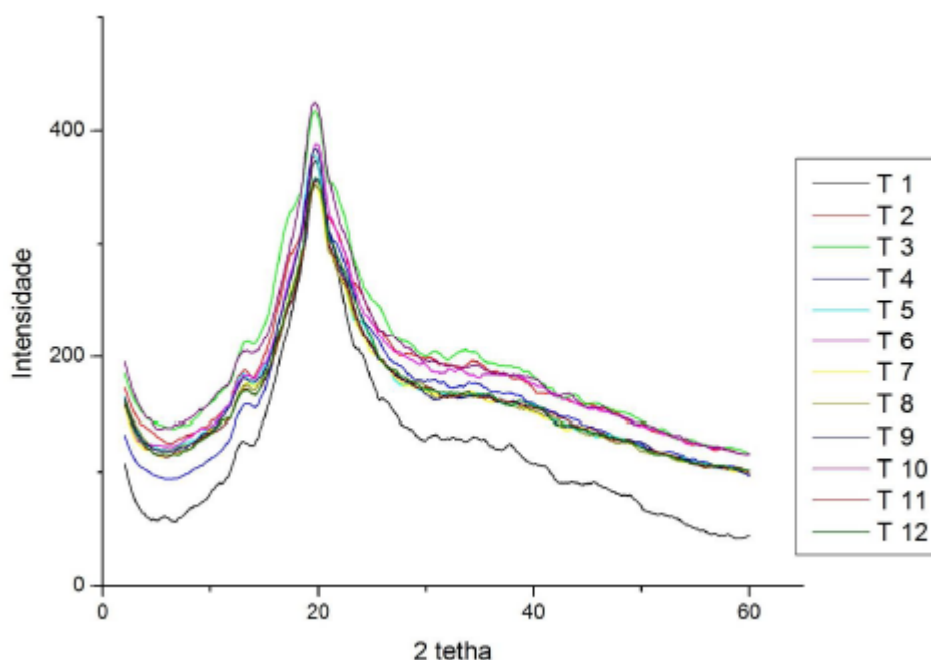
Wang et al. (2008a) e Jayasekara et al. (2004) obtiveram para PVA puro um índice de cristalinidade (IC) em torno de 38 %, valores acima do observado no presente trabalho, provavelmente devido a diferença de metodologia empregada para o cálculo do IC.

5.7.3.2 Índice de cristalinidade das blendas de PVA/amido plastificados com glicerol

Todos os filmes mostraram um perfil semelhante de difração, com um pico agudo de difração em $19,7^\circ$, como pode ser observado pela Figura 25.

Segundo Li e Xie, (2004), a análise de difração de raios - X é um importante método para caracterizar a miscibilidade de uma blenda polimérica, pois geralmente quando um componente cristalino e um componente não cristalino em um compósito apresentam boa miscibilidade, a cristalinidade resultante é menor que a do componente cristalino individual, que foi o que ocorreu com o índice de cristalinidade dos filmes obtidos no presente estudo quando comparado ao PVA puro.

Figura 25 – Difratoogramas de Raios – X dos filmes de PVA/amido plastificados com glicerol.



O pico observado no ângulo de $19,7^\circ$, segundo Das et al. (2010), pode ser atribuído ao arranjo ordenado das moléculas de PVA nos filmes, porém os autores relatam o aparecimento de um pico em $17,6^\circ$, que corresponderia ao amido plastificado no filme. Esse pico não aparece nos difratogramas obtidos no presente trabalho, mesmo tendo-se trabalhado com altos teores de amido nas blendas, e uma possível explicação é que esse pico tenha sido sobreposto pelo pico em $19,7^\circ$ de maior intensidade. Já o pico a $19,7^\circ$ demonstra que a cristalinidade das blendas é devida principalmente ao PVA.

Wang et al. (2008a) em filmes de PVA/amido obtidos por extrusão e plastificados com glicerol e água observaram o aparecimento do principal pico de difração em 19° , mostrando a tendência de uma reorganização molecular das estruturas cristalinas em filmes de PVA/amido. Os autores avaliaram também a cristalização com o envelhecimento dos filmes, observando que após três horas de produção já ocorreu o início de aparecimento de um pico cristalino no filme, aumentando sua intensidade ao longo do tempo, isso demonstra a possibilidade de organização molecular para a formação de uma estrutura cristalina com o envelhecimento.

Maria et al. (2008) obtiveram difratogramas semelhantes aos obtidos no presente trabalho, em filmes de PVA/gelatina plastificados com glicerol, e atribuíram esse perfil de difração a materiais com estruturas parcialmente cristalinas, que é o tipo de estrutura que se pode esperar para esse tipo de material, pois o amido é passível de sofrer retrogradação, ou o próprio PVA pode se rearranjar estericamente de tal forma que favoreça a formação de domínios cristalinos no filme.

A Tabela 20 apresenta os índices de cristalinidade dos filmes de PVA/amido.

Tabela 19– Índice de cristalinidade dos filmes planos de PVA/amido plastificados com glicerol.

Filme	Índice de Cristalinidade (%)
T 1	19
T 2	21
T 3	18
T 4	20
T 5	20
T 6	20
T 7	19
T 8	19
T 9	19
T 10	18
T 11	18
T 12	17

Pela análise da Tabela 20, é possível observar que ocorreu uma redução da cristalinidade em relação ao PVA puro com a incorporação do amido e do glicerol nas blendas, mas que não ocorreram grandes diferenças do índice de cristalinidade entre as blendas, indiferente das concentrações dos componentes presentes, com o índice de cristalinidade variando entre 17 e 21 %.

Jayasekara et al. (2003) obtiveram valores de cristalinidade de 24 % em filme de amido de trigo/PVA plastificado com glicerol (60; 20 e 20 % respectivamente), valores um pouco acima dos obtidos no presente trabalho, mas que podem ser atribuídos a uma menor proporção de glicerol presente na blenda, bem como pela produção dos filmes por *casting*, que favorecem um aumento na cristalinidade do material.

5.7.4 Espectroscopia infravermelho com transformada de fourier (FT - IR)

A Tabela 20 apresenta as principais bandas de absorção atribuídas ao PVA e ao amido (BARBOSA, 2007; CHEN et al. 2008; MANSUR et al., 2008).

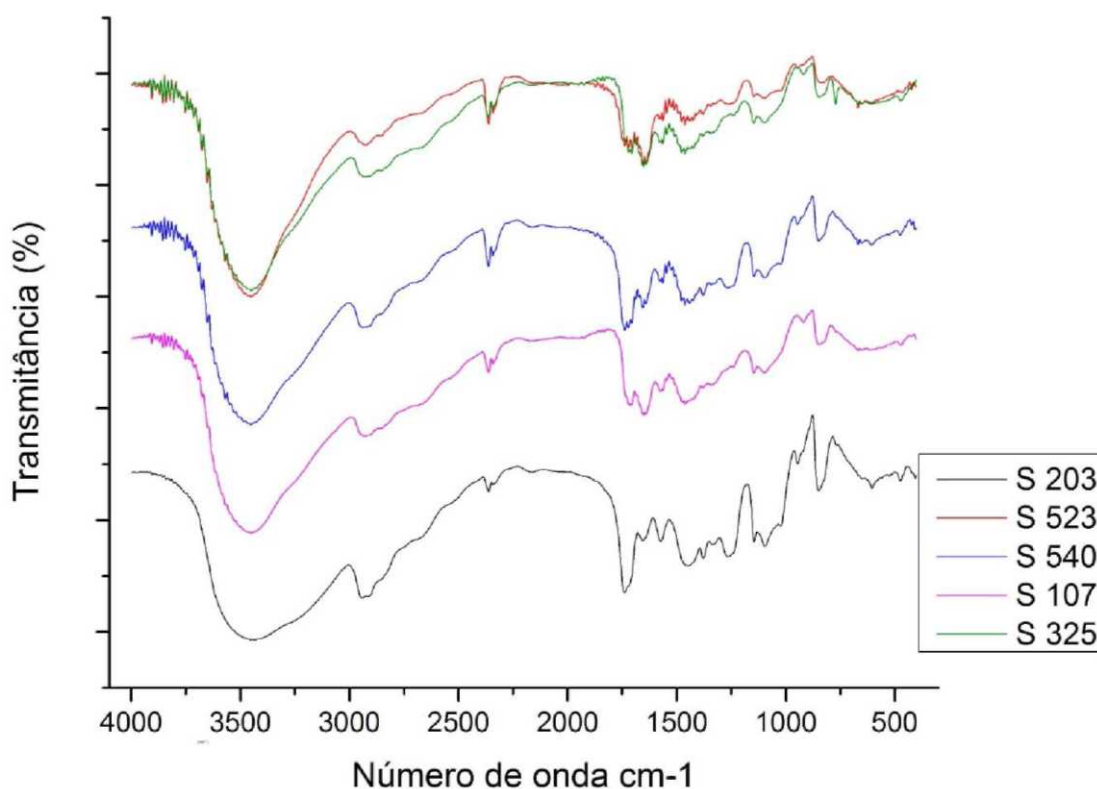
Tabela 20 – Faixas de absorção características do PVA e amido.

Ligação ou função	Faixa de absorção (cm ⁻¹)	Comentário
O-H	3550 - 3200	Hidroxilas participando de ligações de hidrogênio intermoleculares e intramoleculares.
C-H	3000 - 2850	Estiramentos simétricos e assimétricos de ligação C-H de grupos CH ₃ , CH ₂ e CH de alcanos.
C=O	1733 - 1710	Estiramentos de grupos carbonila em acetatos residuais do PVA
C-O-C	1150 - 1085	Banda alargada típica

5.7.4.1 Espectroscopia infravermelho com transformada de fourier (FT - IR) do PVA puro

A Figura 26 apresenta os espectros completos das amostras de PVA puro.

Figura 26 – Espectro FT-IR das amostras de PVA.



É possível observar em todas as amostras de PVA uma grande banda de absorção na região de 3440 cm^{-1} , que é atribuída às hidroxilas que participam de ligações de hidrogênio inter e intramoleculares, o que é esperado pela alta quantidade de hidroxilas presentes na estrutura do PVA.

Já a banda na região de 1730 cm^{-1} , que é atribuída ao estiramento dos grupos carbonila presentes nos grupos acetatos residuais do PVA apresentou uma maior intensidade para o PVA S 203 e S 540, pelo fato de possuírem um menor grau de hidrólise, acontecendo o oposto para o S 107 e S 325, que tem um alto grau de hidrólise, e como consequência baixo número de grupos acetatos residuais. O PVA S 523 que tem médio grau de hidrólise não apresentou essa banda de absorção ao contrário do esperado.

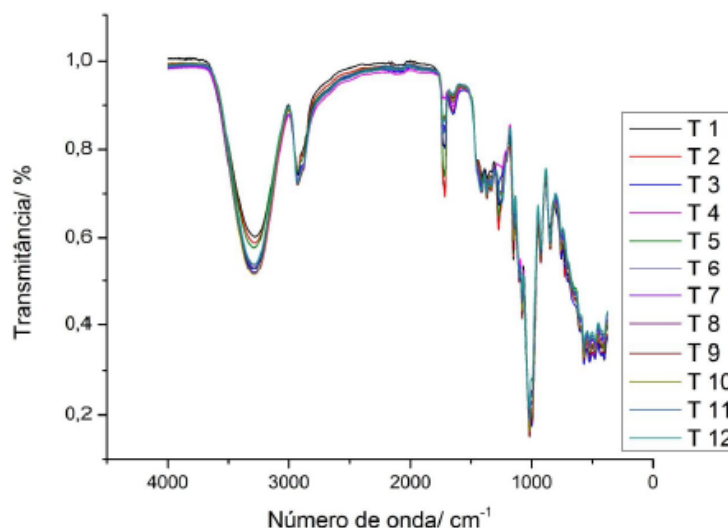
Na região de 2930 cm^{-1} , observa-se a presença de uma banda de absorção devido ao estiramento da ligação C-H de alcanos.

Os espectros obtidos no presente trabalho se assemelham ao obtido por Sin et al. (2010c) para o PVA puro.

5.7.4.2 Espectroscopia infravermelho com transformada de fourier (FT - IR) das blendas de PVA/amido plastificadas com glicerol

A Figura 27 apresenta o espectro completo de absorção das blendas de PVA/amido plastificados com glicerol.

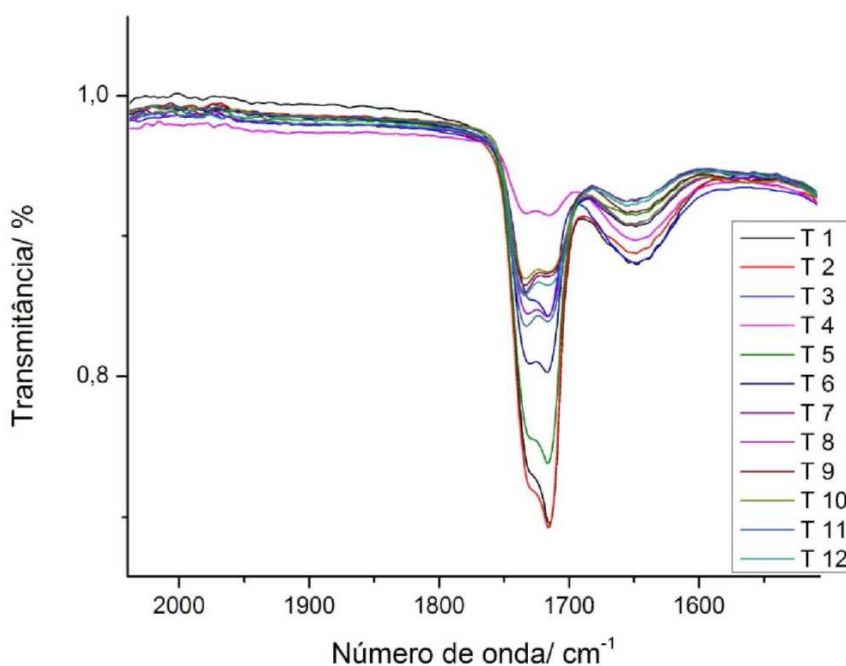
Figura 27 – Espectro FT-IR dos filmes de amido/PVA plastificados com glicerol e obtidos por extrusão plana.



É possível observar uma banda larga e de grande absorção na região de 3300 cm^{-1} , atribuída às hidroxilas que participam de ligações de hidrogênio inter e intramoleculares, devido ao fato de tanto o PVA como o amido possuírem grande quantidade de grupos hidroxilas em suas estruturas. A banda de absorção de $3000\text{ -}2850\text{ cm}^{-1}$ é devido ao estiramento do grupamento -CH que também estão presentes tanto nas moléculas de PVA quanto de amido, sendo que essas duas bandas não apresentaram diferenças substanciais entre os filmes, estando de acordo com o observado por Das et al. (2008).

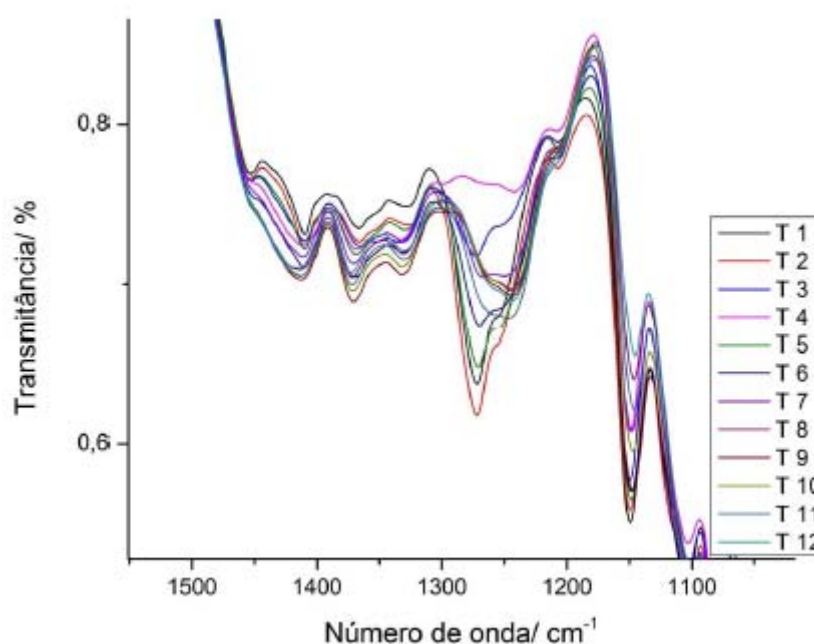
A Figura 28 apresenta em detalhes a região de $1733\text{ -}1713\text{ cm}^{-1}$, que é atribuída ao estiramento C=O dos grupos acetato residuais presentes no PVA, conforme observado por Chen et al. (2008). A intensidade das bandas não apresentou uma boa correlação com a concentração de PVA nas blendas, onde seria esperado uma maior absorção para o filme T9, que possui a maior concentração de PVA de todas as blendas. As menores intensidades de absorção foram observadas para os filmes T4; T10 e T8, que apresentam altas concentrações de glicerol, e conseqüentemente menores concentrações de amido e PVA, pois o glicerol não apresenta absorção nessa região do espectro (Medeiros et al., 2010).

Figura 28 – Espectro FT-IR mostrando as diferenças de absorção na região de $1733\text{ -}1713\text{ cm}^{-1}$.



A Figura 29 apresenta os detalhes da região de absorção de 1275 cm^{-1} , que é devida a presença de álcoois secundários presentes nas moléculas de PVA, que apresenta certa correlação com as intensidades observadas para a região de 1733 - 1713 cm^{-1} .

Figura 29 – Espectro FT-IR mostrando as diferenças de absorção na região de 1275 cm^{-1} .



5.8 PROPRIEDADES DE BARREIRA

5.8.1 Permeabilidade Ao Vapor De Água

A permeabilidade ao vapor de água dos filmes está disposta na Tabela 22, sendo possível observar que os valores experimentais de permeabilidade variaram entre 2,59 e 7,40 $\times 10^{-5} \text{ gm}^{-1}\text{Pa}^{-1}\text{dia}^{-1}$.

A Tabela 23 apresenta os coeficientes do modelo, sendo possível observar que o glicerol é o componente de maior influência para o aumento dos valores de permeabilidade ao vapor de água da mistura (7,1), e que a interação amido/glicerol (9,6) também apresentou um coeficiente de grande magnitude para essa variável.

Tabela 21 – Permeabilidade ao vapor de água dos filmes de PVA/amido plastificados com glicerol.

Filme	Permeabilidade ao vapor de água ($\times 10^5$) ($\text{gm}^{-1}\text{Pa}^{-1}\text{dia}^{-1}$)
T 1	2,81 ($\pm 0,23$)
T 2	4,66 ($\pm 0,13$)
T 3	6,28 ($\pm 0,22$)
T 4	7,40 ($\pm 0,21$)
T 5	2,59 ($\pm 0,19$)
T 6	4,36 ($\pm 0,34$)
T 7	5,69 ($\pm 0,16$)
T 8	6,76 ($\pm 0,16$)
T 9	3,39 ($\pm 0,96$)
T 10	4,53 ($\pm 1,39$)
T 11	6,04 ($\pm 1,00$)
T 12	5,22 ($\pm 0,68$)

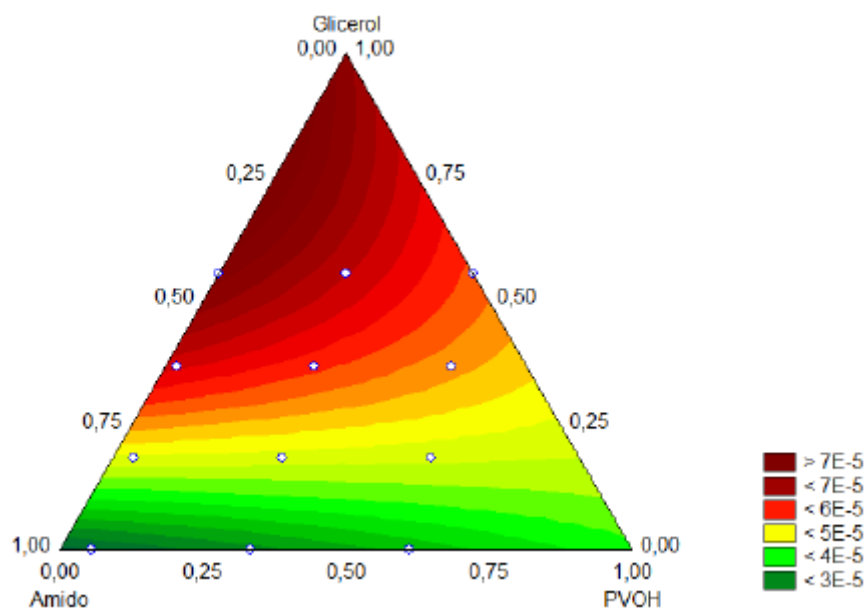
Tabela 22 – Coeficientes do planejamento de mistura para a variável permeabilidade ao vapor de água.

Coeficiente	Permeabilidade ao vapor de água ($\times 10^5$) ($\text{gm}^{-1}\text{Pa}^{-1}\text{dia}^{-1}$)	Erro Padrão ($\times 10^5$)
β_1	2,4	0,4
β_2	3,9	0,6
β_3	7,1	0,9
β_{13}	9,6	3,8
R^2	0,76	-

β_1 = amido, β_2 = PVA, β_3 = glicerol, β_{13} = interação amido + glicerol.

A Figura 30 apresenta a superfície de contorno para a permeabilidade ao vapor de água, sendo possível observar que o PVA promove uma redução da permeabilidade nos filmes, e que o glicerol promove o aumento da permeabilidade com seu uso na mistura.

Figura 30 – Superfície de resposta da permeabilidade ao vapor de água dos filmes em função da concentração de amido, PVA e glicerol, em termos de seus pseudo-componentes.



Área experimental delimitada pelos pontos experimentais plotados no gráfico.

Através da função de desejabilidade obteve-se o menor valor teórico da permeabilidade ao vapor de água de $2,3 \times 10^{-5} \text{ gm}^{-1}\text{Pa}^{-1}\text{dia}^{-1}$, nas proporções de 52,5; 22,5 e 25 % de amido; PVA e glicerol respectivamente.

Devido ao fato de tanto o PVA quanto o amido serem polímeros hidrofílicos suas propriedades de barreira ao vapor de água são menores que os filmes produzidos com blendas de amido com outros polímeros hidrofóbicos como o PBAT ou PLA.

Bilck et al. (2010) obtiveram para uma formulação composta por 70% de PBAT e 30% de ATp (75/25 amido/glicerol), um valor de permeabilidade de $4,22 \times 10^{-6} \text{ gm}^{-1}\text{Pa}^{-1}\text{dia}^{-1}$, valor aproximadamente 10 vezes inferior aos filmes obtidos no presente estudo.

Müller et al. (2008), ao produzirem filmes de amido de mandioca plastificados com glicerol e obtidos por *casting*, obtiveram valores de permeabilidade ao vapor de água de 2,46; 3,43 e 4,42 $\times 10^{-7} \text{ gm}^{-1}\text{Pa}^{-1}\text{dia}^{-1}$ para as proporções de glicerol de 25; 30 e 35g/100g de amido, valores inferiores aos obtidos no presente trabalho, porém devido aos filmes terem sido obtidos por *casting*, os mesmos podem apresentar diferenças estruturais, pois essa metodologia apresenta um grande tempo de secagem, permitindo uma melhor organização espacial das cadeias de

polímeros de que quando comparados aos filmes obtidos por extrusão, em que os mesmos são rapidamente resfriados, tendo suas estruturas estabilizadas sem que as mesmas possam estar na disposição espacial mais favorável.

Xianda, Anlai e Suqin (1987), ao estudarem filmes de PVA puros produzidos por *casting* e com diferentes espessuras obtiveram valores de permeabilidade para um filme com 30 um de espessura de $3,28 \times 10^{-6} \text{ gm}^{-1}\text{Pa}^{-1}\text{dia}^{-1}$, com um delta de umidade relativa de 90%, isto é valores aproximadamente 10 vezes inferiores aos obtidos no presente estudo. Porém ao produzirem filmes nas mesmas condições, mas com a incorporação de 30% de glicerol (m/m), a permeabilidade obtida passou a ser de aproximadamente $1,37 \times 10^{-5} \text{ gm}^{-1}\text{Pa}^{-1}\text{dia}^{-1}$, valores que se aproximam mais dos obtidos no presente trabalho para as blendas de amido/PVA obtidas no presente estudo. Segundo os autores, o glicerol por ser higroscópico e reter água, promoveu um aumento da permeabilidade ao vapor de água dos filmes, quando a mesma atua como um plastificante.

De Bona (2007), ao produzir materiais extrudados e termoprensados de blendas de polietileno de baixa densidade e amido de mandioca obtiveram valores de permeabilidade ao vapor de água de 2,6; 2,3 e $0,5 \times 10^{-6} \text{ gm}^{-1}\text{Pa}^{-1}\text{dia}^{-1}$, para filmes contendo as proporções de polietileno de baixa densidade/amido de 50/50; 70/30 e 90/10 respectivamente, para um delta de umidade relativa de 75%, demonstrando que o amido por sua característica hidrofílica promove uma perda substancial das propriedades de barreira do polietileno.

5.8.2 Isotermas De Sorção De Água

Foi escolhida a modelagem dos dados experimentais de isotermas de adsorção pelo modelo DLP (equação 17) (Double Log Polynomial - Devagon Devices, EUA), que apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais, quando comparado aos modelos de GAB e BET.

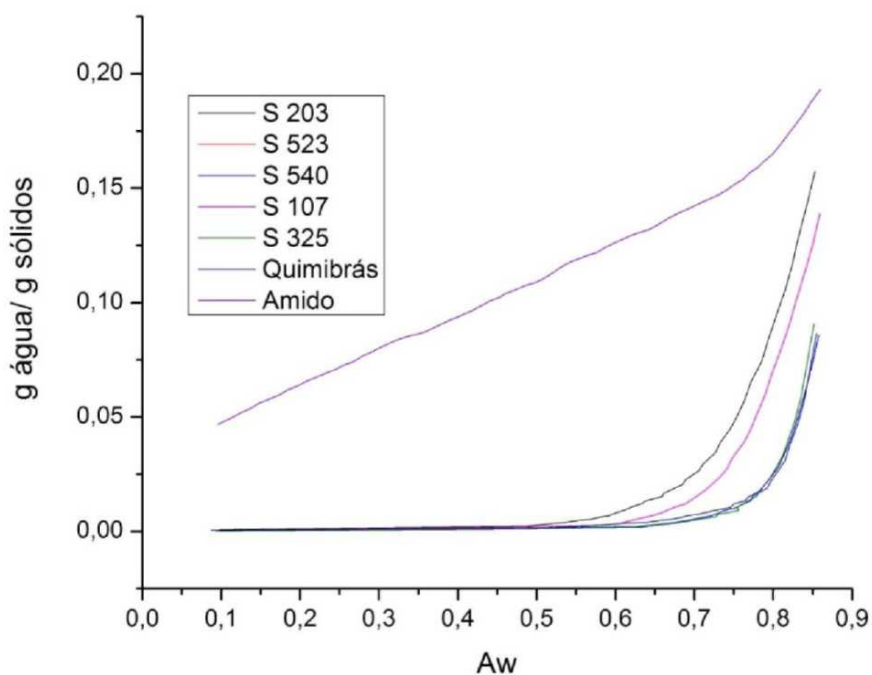
5.8.2.1 Isotermas de sorção das amostras de PVA puro

É possível observar um bom ajuste dos dados ao modelo DLP, com valores do coeficiente de determinação (R^2) variando de 0,86 - 1,00 (Anexo A), porém esse modelo é somente de ajuste matemático, sendo assim, seus parâmetros

não tem um significado físico, o que dificulta a retirada de informações e sua interpretação.

A Figura 31 apresenta as isotermas dos tipos de PVA puros e do amido de mandioca. É possível observar pelas análises das isotermas que as amostras Selvol 203 e Selvol 107 apresentaram os maiores ganhos de água, e que esses apresentam os menores tamanhos de cadeia, comprovando as informações de que com menores tamanhos de cadeia há um aumento da afinidade pela água dos filmes e conseqüentemente uma maior absorção de água pelo PVA (SEKISUI, 2011).

Figura 31 – Isotermas de sorção dos diferentes tipos de PVA puros e do amido de mandioca.



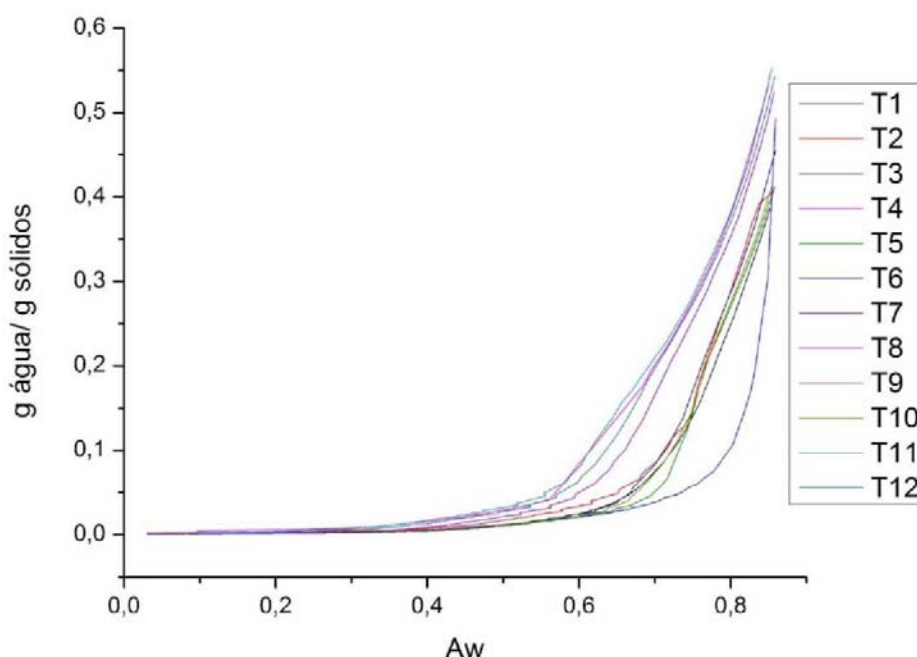
As amostras de PVA apresentaram segundo Brunauer (1943), isotermas do tipo III, que são característicos de substâncias cristalinas, em que inicialmente há um ganho muito baixo de umidade, pois a água inicialmente só interage com a superfície dos cristais por meio de ligações de hidrogênio, eventualmente com o aumento da atividade de água (a_w) a água começa a dissolver os cristais (deliquescência), nesse ponto há um grande aumento do conteúdo de umidade, promovendo a dissolução do cristal. Já o amido apresentou uma isoterma semelhante ao tipo II, que caracteriza a maioria dos alimentos, e com um ganho de água superior ao dos diferentes PVA's.

5.8.2.2 Isotermas de sorção das blendas de PVA/amido plastificadas com glicerol

Os parâmetros do modelo DLP para os filmes apresentaram um bom ajuste aos dados experimentais, com valores do coeficiente de determinação (R^2) variando de 0,82 - 0,99 (Anexo A).

A Figura 32 apresenta as curvas de sorção para os filmes de PVA/amido plastificados com glicerol.

Figura 32 – Isotermas de sorção dos filmes de PVA/amido plastificados com glicerol.



É possível observar que as curvas de sorção dos filmes se mostraram com um comportamento semelhante aos observados com o PVA puro, porém a quantidade de água adsorvida foi bem superior, provavelmente devido a presença de amido e glicerol nas blendas, que deixaram o material com uma hidrofiliabilidade maior, sendo os filmes que apresentaram as maiores sorções de água foram os filmes T4; T7; T11 e T12, que foram formulações com altas quantidades de glicerol, o que pode ser um indicativo de que o glicerol promove um aumento da hidrofiliabilidade dos filmes.

CONCLUSÕES

Através dos testes prévios foi possível observar a boa compatibilidade entre o poli (vinil álcool) e o glicerol, bem como o efeito plastificante/reticulante que o ácido cítrico é capaz de promover.

O poli (vinil álcool) promoveu a melhora da tensão e do módulo de Young dos filmes, mas reduziu o alongamento dos mesmos, o mesmo comportamento ocorreu com a tensão e o alongamento na perfuração dos filmes.

Em relação às propriedades viscoelásticas dos filmes, o poli (vinil álcool) promoveu o aumento do módulo elástico e viscoso, já o glicerol foi responsável pela redução do módulo elástico nos filmes.

Os difratogramas obtidos pela análise de difração de raios-X foram característicos de materiais com estruturas parcialmente cristalinas, com os filmes apresentando uma redução do índice de cristalinidade quando comparados ao poli (vinil álcool) puro.

O glicerol foi o componente que mais contribuiu com o aumento dos valores de permeabilidade ao vapor de água nos filmes.

Os filmes obtidos a partir de blendas de poli (vinil álcool) com amido e plastificados com glicerol se mostraram homogêneos, levemente opacos e com boa processabilidade e manuseabilidade, demonstrando boa interação entre o amido e o poli (vinil álcool), promovendo uma melhora nas propriedades mecânicas e de barreira, o que pode ser comprovado por meio das análises de microscopia eletrônica de varredura, em que as microestruturas dos filmes se mostraram uniformes, contínuas e coesas. O poli (vinil álcool) é uma alternativa interessante no desenvolvimento de materiais biodegradáveis.

REFERÊNCIAS

AMASS, W.; AMASS, A.; TIGHE, B. A review of biodegradable polymers: uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies. **Polymer International**. v. 41, p. 89 - 144, 1998.

AKCELRUD, L. **Fundamentos da ciência dos polímeros**. Barueri: Manole, 2007.

ARANHA, I.B.; LUCAS, E.F. Poli(álcool vinílico) modificado com cadeias hidrocarbônicas: avaliação do balanço hidrófilo/lipófilo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 11, n. 4, p. 174 - 181, 2001.

ASTM D882-02. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting. **Annual Book of ASTM Standards**: Philadelphia: ASTM, 2002.

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

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

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

AVELLA, M.; ERRICO, M.E.; LAURIENZO, P.; MARTUSCELLI, E.; RAIMO, M.; RIMEDIO, R. Preparation and characterization of compatibilized polycaprolactone/starch composites. **Polymer**. v. 41, p. 3875 - 3881, 2000.

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

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

BASTIOLI, C.; BELLOTI, V.; DEL TREDICI, G.; PONTI, R. Method of producing plasticized polyvinyl alcohol and its use for preparation of starch-based biodegradable thermoplastic compositions. US patent No. 5,462,981, 1995.

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

BOCCHINI, S.; BATTEGAZZORE, D.; FRACHE, A. Poly(butylsuccinate co-adipate) - thermoplastic starch nanocomposite blends. **Carbohydrate Polymers**, v.82, p. 802 - 808, 2010.

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

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

BRANDELERO, R.P.M.; GROSSMANN, M.V.; YAMASHITA, F. Effect of the Method of Production of the blend on mechanical and structures proprieties of biodegradable starch films films produced by blown extrusion. **Carbohydrate Polymers**. v. 86, p. 1384 - 1350, 2011.

BRUNAUER, S. **The adsorption of Gases and Vapors**. Londres: Oxford University Press, 1943.

CEPEA, 2013. Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada. Disponível em: <http://cepea.esalq.usp.br/mandioca_>. Acesso em: 12/04/2013.

CHANDRA, R.; RUSTIGI, R. Biodegradation of maleated linear low-density polyethylene and starch blends. **Polymer Degradation and Stability**. v. 56, p. 185 - 202, 1997.

CHEN, L.; IMAM, S.H.; GORDON, S.H.; GREENE, R.V. Starch-polyvinyl alcohol crosslinked film - performance and biodegradation. **Journal of Environmental Polymer Degradation**. v. 5, n. 2, p. 111 - 117, 1997.

CHEN, Y.; CAO, X.; CHANG, P.R.; HUNEULT, M.A. Comparative study on the films of poly(vinyl alcohol)/pea starch nanocrystals and poly(vinyl alcohol)/native pea starch. **Carbohydrate Polymers**. v. 73, p. 8 - 17, 2008.

CHIELLINI, E.; CORTI, A.; SOLARO, R. Biodegradation of poly(vinyl alcohol) based blown films under different environmental conditions. **Polymer Degradation and Stability**. v. 64, p. 305 - 312, 1999.

COSTA JÚNIOR, E.S.; MANSUR, H.S. Preparação e caracterização de blendas de quitosana/poli(álcool vinílico) reticulados quimicamente com glutaraldeído para aplicação em engenharia de tecido. **Química Nova**. v. 31, n.6, p. 1460 - 1466, 2008.

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

DASS, K.; RAY, D.; BANDUOPADHYAY, N. R.; GUPTA, A.; SENGUPTA, S.; SAHOO, S.; MOHANTY, A.; MISRA, M. Preparation and characterization of cross-linked starch/poly(vinyl alcohol) green films with low moisture absorption. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 49, p. 2176 - 2185, 2010.

DAVIDSON, V.J.; PATON, D.; DIOSADY, L.L.; LAROCQUE, G. Degradation of wheat starch in a single screw extruder: characteristics of extruded starch polymers. **Journal of Food Science**. v. 49, p. 453 - 458, 1984.

DE BONA, J. C. **Preparação e caracterização de filmes biodegradáveis a partir de blendas de amido com polietileno.** Dissertação (Programa de pós-graduação em engenharia de alimentos), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

GALICIA-GARCIA, T.; MARTÍNEZ-BUSTOS, F.; JIMÉNES-AREVALO, O.; MARTÍNEZ, A.B.; IBARRA-GÓMEZ, R.; GAYTÁN-MARTÍNEZ, M.; MENDOZA-DUARTE, M. Thermal and microestructural characterization of biodegradable films prepared by extrusion-calendering process. **Carbohydrate Polymers.** v. 83, p. 254 - 361, 2011.

GODBOLE, S.; GOTE, S.; LATCKAR, M.; CHAKRABARTI, T. Preparation and characterization of biodegradable poly-3-hydroxybutirate-starch blend films. **Bioresource Technology.** v. 86, p. 33 - 37, 2003.

GOODSHIP, V. **Polyvinyl alcohol: materials, processing and applications.** Shrewsbury: Smithers Rapra Press, 2009.

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

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

GUILBERT, S.; GONTARD, N. Agro-polymers for edible and biodegradable films: review of agricultural polymeric materials, physical and mechanical characteristics. In: HAN, J.H. **Innovations in Food Packaging.** Londres: Elsevier, 2005. p. 263 - 276.

JANG, J.; LEE, D.K. Plasticizer effect on the melting and crystallization behavior of polyvinyl alcohol. **Polymer.** v. 44, p. 8139 - 8146, 2003.

JAYASEKARA, R.; HARDING, I.; BOWATER, I.; CHRISTIE, G. B. Y.; LONERGAN, G. T. Biodegradation by composting of surface modified starch and PVA blended films. **Journal of Polymers and the Environment.** v. 11, n. 2, p. 49 - 56, 2003.

JAYASEKARA, R.; HARDING, I.; BOWATER, I.; CHRISTIE, G. B. Y.; LONERGAN, G. T. Preparation, surface modification and characterization of solution cast starch PVA blended films. **Polymer Testing.** v. 23, p. 17 - 27, 2004.

KACZMAREK, H.; PODGÓRSKI, A. The effect of UV-irradiation on poly(vinyl) alcohol composites with montmorillonite. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.** v. 191, p. 209 - 215, 2007.

KIRIKOU, I.; BRIASSOULIS, D. Biodegradation of agricultural plastics films: a critical review. **Journal of Polymers and the Environment.** v. 15, n. 2, p. 125 - 150, 2007.

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

KROCHTA, J.M.; DE MULDER-JOHNSTON, C. Edible and biodegradable polymer films: challenges and opportunities. **Food Technology**. v. 51, n. 2, p. 61 - 73, 1997.

KURARAY SPECIALITIES EUROP GMBH. Specialized in specialities. Mowiol polyvinyl alcohol - uses of mowiol. Frankfurt/main: Kuraray specialities Europe KSE GMBH; 2003.

LEE, W.-J.; YOUN, Y.-N.; YUN, Y.-H.; YOON, S.-D. Physical properties of chemically modified starch(RS4)/PVA blend films - part 1. **Journal of Polymers and the Environment**. v. 15, p. 35 - 42, 2007.

LI, B.; XIE, B. synthesis and characterization of konjac glucomannan/poly(vinyl alcohol) interpenetrating polymer networks. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 93, p. 2775 - 2780, 2004.

LI, J.K.; WANG, N.; WU, X.S. Poly(vinyl alcohol) nanoparticles prepared by freezing-thawing process for protein/peptide drug delivery. **Journal of Controlled Release**. v. 56, p. 117 - 126, 1998.

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

LIU, Z.; DONG, M.; JIANG, M.; TONG, J.; ZHOU, J. Post-crosslinking modification of thermoplastic starch/PVA blend films by using sodium hexametaphosphate. **Carbohydrate Polymers**. v. 89, p. 473 - 477, 2012.

LOURDIN, D.; COIGNARD, L.; BIZOT, H.; COLONNA, P. Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials. **Polymer**. v. 38, n. 21, p. 5401 - 5406, 1997.

MAJZADESH-ARDAKANI, K.; NAZARI, B. Improving the mechanical properties of thermoplastic starch/poly(vinyl alcohol)/clay nanocomposites. **Composites Science and Technology**. v. 70, p. 1557 - 1563, 2010.

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

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

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

MANSUR, H. E.; SADAHIRA, C. M.; SOUZA, A. N.; MANSUR, A.P. FTIR spectroscopy characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogel with diferente hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde. **Materials Science & Engineering C**. v. 28, p. 539 - 548, 2008.

MAO, L.; IMAM, S.; GORDON, S.; CINELLI, P.; CHIELLINE, E. Extruded corn starch-glycerol-polyvinyl alcohol blends: mechanical properties morphology, and

biodegradability. **Journal of Polymers and the Environment**. v. 8, n. 4, p. 205 - 211, 2000.

MARIA, T.M.C.; CARVALHO, R.A.; SOBRAL, P.J.A.; HABITANTE, A.M.B.Q.; SOLORZA-FARIA, J. The effect of the degree of hydrolysis of the PVA and the plasticizer concentration on the color, opacity, thermal and mechanical properties of films based on PVA and gelatin blends. **Journal of Food Engineering**. v. 87, p. 191 - 199, 2008.

MARIN, T.; MONTANUCCI, J.R.G.; BENASSI, M.T.; YAMASHITA, F. Embalagem ativa para alface americana (*Latuca sativa* L.) minimamente processada. **Semina: Ciências Agrárias**. v.31, p. 653 - 660, 2010.

MEDEIROS, M. A.; REZENDE, J. C.; ARAÚJO, M. H.; LAGO, R. M. influência da temperatura e da natureza do catalizador na polimerização do glicerol. **Polímeros**. v. 20, n. 3, p. 188 - 193, 2010.

MERCIER, C. Coment aborder La cuisson-extrusion. p. 3 - 11. In: COLLONA, P.; VALLE, G.D. **La cuisson - extrusion**. Paris: Technique & Documentation, 1994.

MOHANTY, A.K.; MISRA, M.; HINRICHEN, G. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: an overview. **Macromolecular Materials and Engineering**. v. 277, n. 1, p. 1 - 24, 2000.

MOHSIN, M.; HOSSIN, A.; HAIK, Y. Thermomechanical properties of poly(vinyl alcohol) plasticized with varying ratios of sorbitol. **Materials Science and Engineering A**. v. 528, p. 925 - 930, 2011.

MORAES, I. C.; SILVA, G. G. D.; CARVALHO, R. A.; HABITANTE, A. N. Q. B.; BERGO, P. V. A.; SOBRAL, P. J. A. Influência do grau de hidrólise do poli(vinil álcool) nas propriedades físicas de filmes à base de blendas de gelatina e poli(vinil álcool) plastificados com glicerol. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v. 28, n. 3, p. 738 - 745, 2008.

MÜLLER, C.M.O. **Estudos dos processos de transferência de massa e propriedades mecânicas de biofilmes de amido de mandioca reforçados com fibras de celulose**. Tese (programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos), Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007.

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

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

NOBREGA, M. M.; OLIVATO, J. B.; BILCK, A. P.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Glycerol with different purity grades derived from biodiesel: effect on

the mechanical and viscoelastic properties of biodegradable strands and films. **Materials and Engineering C.** v. 32, p. 2220 - 2222, 2012b.

NOBREGA, M. M.; OLIVATO, J. B.; MÜLLER, C. M. O.; YAMASHITA, F. Addition of saturated fatty acids in biodegradable films: effect on the crystallinity and viscoelastic characteristics. **Journal of Polymers and Environment.** v. 21, p. 166 - 171, 2013.

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

OLIVATO, J. B.; NOBREGA, M. M.; MÜLLER, C. M. O.; SHIRAI, M. A.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M. V. E. Mixture design applied for the study of tartaric acid effect on starch/polyester films. **Carbohydrate Polymers.** v. 92, p. 1705 - 1710, 2013.

OKAYA, T.; SUZUKI, A.; KIKUSHI, K. Importance of grafting in the emulsion polymerization of MMA using PVA as a protective colloid effect of initiators. **Colloids and Surfaces A.** v. 156, p. 123 - 125, 1999.

PARK, H.R.; CHOUGH, S.H.; YUN, Y.H.; YOON, S.D. Properties of starch/PVA blend films containing citric acid as additive. **Journal of Polymers and the Environment.** v. 13, n. 4, p. 375 - 382, 2005.

Plastic Europe. Disponível em: <[HTTP://www.plasticseurope.org/what-is-plastic/history.aspx](http://www.plasticseurope.org/what-is-plastic/history.aspx)>. Acesso em: 08/04/2013

Plastic Europe. Plastics - the facts 2012. An Analyses of European Plastics Production, demand and waste data for 2012. Disponível em: <[HTTP://www.plasticseurope.org/cust/documentrequest.aspx?DocID=54693](http://www.plasticseurope.org/cust/documentrequest.aspx?DocID=54693)> Acesso em: 08/04/2013.

RAHMAN, W.A.W.A.; SIN, L.T.; RAHMAT, A.R.; SAMAD, A.A. Thermal behavior and interactions of cassava starch filled with glycerol plasticized polyvinyl alcohol blends. **Carbohydrate Polymers.** v. 81, p. 805 - 810, 2010.

RAHMAT, A.R.; RAHMAN, W.A.W.A.; SIN, L.T.; YUSSUF, A.A. Approaches to improve compatibility of starch filled polymer system: a review. **Materials Science and Engineering C.** v. 29, p. 2370 - 2377, 2009.

RAMARAJ, B. Crosslinked poly(vinyl alcohol) and starch composite films. II. Physicomechanical, thermal properties and swelling studies. **Journal of applied polymer science.** v. 103, p. 909 - 916, 2007.

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

REIS, K.C.; PEREIRA, T.; SMITH, A.C.; CARVALHO, C.W.P.; WELLNER, N.; YAKIMETS, I. Characterization of polyhydroxibutirate-hydroxyvalerate (PHB-HV) maize starch blend films. **Journal of Food Engineering.** v. 89, p. 361 - 369, 2008.

ROSA, D.S.; GUEDES, C.G.F.; PEDROSO, A.G.; CALIL, M.R. The influence of starch gelatinization on the rheological, thermal, and morphological properties of

poly(S-capralactone) with corn starch blends. **Materials Science and Engineering C**. v. 24, p. 663 - 670, 2004.

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

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

SEAB, 2011. Secretaria da Agricultura e do Abastecimento do Paraná. Disponível em:
<http://www.seab.pr.gov.br/arquivos/files/deral/prognosticos/mandioca_2010_11.pdf
> Acesso em: 03/08/2011.

SEKISUI SPECIALTY CHEMICAL. Typical properties of celvol polyvinyl alcohol. Disponível em: <http://www.sekisui-sc.com/seksui/PVA_products_properties.htm> acesso em: 07/06/2011.

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

SHIMAO, M. biodegradation of plastics. **Current Opinion in Biotechnology**. v. 12, p. 242 - 247. 2001.

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

SILVA, G. G. D.; SOBRAL, P. J. A.; CARVALHO, R. A.; BERGO, P. V. A.; MENDIETA-TABOADA, O.; HABITANTE, A. M. Q. B. Biodegradable films based on blends of gelatin and poly (vinyl alcohol): effect of PVA type or concentration on some physical properties of films. **Journal of Polymers and the Environment**. v. 16, p. 276 - 285, 2008.

SIN, L.T.; RAHMAN, W.A.W.A.; RAHMAT, A.R.; MORAD, N.A.; SALLEH, M.S.N. A study of specific heat capacity functions of polyvinyl alcohol-cassava starch blends. **International Journal of Thermophysics**. v. 31, p. 525 - 534, 2010a.

SIN, L.T.; RAHMAN, W.A.W.A.; RAHMAT, A.R.; MORAD, N.A.; SALLEH, M.S.N. Specific heats of neat and glycerol plasticized polyvinyl alcohol. **Pertanika Journal of Science & Technology**. v. 18, n. 2, p. 387 - 391, 2010b.

SIN, L.T.; RAHMAN, W.A.W.A.; RAHMAT, A.R.; SAMAD, A.A. Computational modeling and experimental infrared spectroscopy of hydrogen bonding interactions in polyvinyl alcohol-starch blends. **Polymer**. v. 51, p. 1206 - 1211, 2010c.

SIN, L.T.; RAHMAN, W.A.W.A.; RAHMAT, A.R.; MOKHTAR, M. Determination of thermal stability and activation energy of polyvinyl alcohol-cassava starch blends. **Carbohydrate Polymers**. v. 83, p. 303 - 305, 2011.

SIN, L.T.; RAHMAT, A.R.; RAHMAN, W.A.W.A.; SUN, Z.Y.; SAMAD, A.A. Rheology and thermal transitions state of polyvinyl alcohol-cassava starch blends. **Carbohydrate Polymers**. v. 81, p. 737 - 739, 2010d.

SOLARO, R.; CORTI, A.; CHIELLINI, E. Biodegradation of poly(vinyl alcohol) with different molecular weights and degree of hydrolysis. **Polymer for Advanced Technologies**. v. 11, p. 873 - 878, 2000.

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

TAKIZAWA, E.F.; SILVA, G.O.; KONKEL, F.E.; DEMIATE, I.M. Characterization of tropical starches modified with potassium permanganate and lactic acid. **Brazilian Archives of Biology and Technology**. v. 47, n. 6, p. 921 - 931, 2004.

TANG, X.; ALAVI, S. Recent advances in starch, polyvinyl alcohol based polymer blends, nanocomposites and their biodegradability. **Carbohydrate Polymers**. v. 85, p. 7 - 16, 2011.

TANG, X.; ALAVI, S. Structure and physical properties of starch/ polyvinyl alcohol/ laponite RD nanocomposite films. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v. 60, n. 8, p. 1954-1962, 2012.

TSUCHIYA, Y.; SUMI, K. Thermal decomposition products of poly(vinyl alcohol). **Journal of Polymer Science**. v. 7, p. 3151 - 3158, 1969.

UHLICH, T.; ULBRICH, M.; TOMASCHEWSKI, G. Immobilization of enzymes in photochemically cross-linked polyvinyl alcohol. **Enzyme and Microbial Technology**. v. 19, p. 124 - 131, 1996.

VIDAL, I.G. Manual de geossintéticos. Disponível em:
<<http://www.engepol.com/manuais-geossinteticos/manual-geossinteticos.html>>
Acesso em: 02/08/2011.

VILPOUX, O.; AVÉROUS, L. Plásticos baseados em amido. In: CEREDA, M.P.; VILPOUX, O. **Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas latino americanas**. São Paulo: ONG Raízes e Fundação Cargill, 2003.

XIANDA, Y.; ANLAI, W.; SUQIN, C. Water-vapour permeability of polyvinyl alcohol films. **Desalination**. v. 62, p. 293 - 297, 1987.

WANG, J.; LU, Y.; YUAN, H.; DOU, P. crystallization, orientation morphology, and mechanical properties of biaxially oriented starch/polyvinyl alcohol films. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 110, p. 523 - 530, 2008a.

- WANG, N.; YU, J.; CHANG, P.R.; MA, X. Influence of formamide and water on the properties of thermoplastic starch/poly(lactic acid) blends. **Carbohydrate Polymers**. v. 71, p. 108 - 118, 2008b.
- WEN, L.F.; RODIS, O.; WASSERMAN, B.P. Starch fragmentation and protein insolubilization during twin-screw extrusion of corn meal. **Cereal Chemistry**. v. 67, p. 268 - 275, 1990.
- YAMASHITA, F.; NAKAGAWA, A.; VEIGA, G.T.; MALI, S.; GROSSMANN, M.V.E. Embalagem ativa para frutos de acerola. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 9, n. 2, p. 95 - 100, 2006.
- YOKESAHACHART, C.; YOKSAN, R. Effect of amphiphilic molecules on characteristics and tensile properties of thermoplastic starch and its blends with poly(lactic acid). **Carbohydrate Polymers**. v. 71, p. 22 - 31, 2011.
- YOON, S.; CHOUGH, S.; PARK, H. Effects of additives with different functional groups on the physical properties of starch/PVA blend film. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 100, p. 3733 - 3740, 2006.
- YOON, S.; CHOUGH, S.; PARK, H. Preparation of resistant starch/poly(vinyl alcohol) blend with added plasticizer and crosslinking agents. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 106, p. 2485 - 2493, 2007.
- ZHIQIANG, L.; YI, F.; XIAOU-SU, Y. Thermoplastic starch/PVAL compounds: preparation, processing and properties. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 74, p. 2667 - 2673, 1999.
- ZHOU, J.; MA, Y.; REN, L.; TONG, J.; LIU, Z.; XIE, L. Preparation and characterization of surface crosslinked TPS/PVA blend films. **Carbohydrate Polymers**. v. 76, p. 632 - 638, 2009.
- ZOU, G.X.; JIN, P.Q.; XIN, L.Z. Extruded starch/PVA composites: water resistance, thermal properties, and morphology. **Journal of Elastomers and Plastics**. v. 40, p. 303 - 316, 2008.

ANEXO

ANEXO A

Parâmetros do modelo DLP de isotermas de sorção de PVA puros e do amido de mandioca (duplicata de cada amostra).

	β_0	β_1	β_2	β_3	SEP	R ²
Amido	8,23	-5,02	-0,37	-0,21	0,16	1,00
	9,01	-5,13	-0,22	-0,16	0,15	0,99
Selvol 203	0,20	0,20	1,72	-1,75	0,22	0,99
	0,36	0,98	0,56	-2,53	0,18	1,00
Selvol 523	1,55	2,16	-2,23	-2,90	0,48	0,96
	1,51	1,92	-2,69	-2,74	0,46	0,96
Selvol 540	1,41	1,91	-1,88	-2,52	0,45	0,96
	1,66	1,97	-2,22	-2,79	0,5	0,96
Selvol 107	0,43	1,53	-0,12	-2,59	0,27	0,96
	0,46	1,48	-0,11	-2,56	0,22	0,99
Selvol 325	0,87	1,59	-0,51	-1,06	0,38	0,86
	1,12	1,24	-1,60	-1,57	0,37	0,89
Quimibrás	1,08	1,58	-1,36	-2,18	0,4	0,97
	0,69	1,02	-0,84	-1,95	0,26	0,97

Parâmetros do modelo DLP de isotermas de adsorção dos filmes de PVA/amido plastificados com glicerol (duplicata de cada amostra).

Filme	β_0	β_1	β_2	β_3	SEP	R ²
T 1	2,30	7,08	1,74	-7,20	1,34	0,97
	2,74	8,04	0,67	-7,26	1,93	0,96
T 2	3,65	7,73	-5,59	-12,95	2,94	0,90
	0,37	0,42	5,16	-4,33	1,75	0,98
T 3	-0,06	-3,18	9,48	-2,45	1,78	0,98
	3,30	8,50	-0,67	-7,95	4,22	0,88
T 4	4,02	8,10	-6,62	-14,51	4,41	0,82
	0,16	-5,84	10,82	-1,34	1,13	0,99
T 5	0,49	2,52	4,21	-5,15	1,18	0,99
	0,32	2,01	2,94	-5,82	1,82	0,98
T 6	-0,12	0,72	4,69	-5,04	1,35	0,99
	0,14	0,36	4,22	-4,85	0,99	0,99
T 7	-0,59	-3,75	9,73	-2,18	1,42	0,99
	-0,67	-2,55	9,78	-2,67	2,09	0,98
T 8	0,36	-6,35	10,38	-1,77	1,08	0,99
	-0,40	-5,55	11,56	-1,29	1,27	0,99
T 9	0,10	1,03	4,03	-5,36	1,32	0,99
	0,30	1,52	3,45	-5,70	1,36	0,99
T 10	0,05	-0,10	5,64	-4,89	1,41	0,99
	0,34	1,61	3,71	-6,28	1,55	0,99
T 11	0,13	-5,46	10,91	-1,12	1,33	0,99
	0,15	-5,44	9,95	-1,66	1,17	0,99
T 12	1,07	-7,58	10,84	-1,03	0,86	0,99
	0,42	-6,5	10,79	-1,13	1,13	0,99