



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

PATRÍCIA SALOMÃO GARCIA

**ÁCIDO CÍTRICO COMO COMPATIBILIZANTE ENTRE
AMIDO E POLIÉSTER EM FILMES TUBULARES
PRODUZIDOS POR EXTRUSÃO**

Londrina
2010

PATRÍCIA SALOMÃO GARCIA

**ÁCIDO CÍTRICO COMO COMPATIBILIZANTE ENTRE
AMIDO E POLIÉSTER EM FILMES TUBULARES
PRODUZIDOS POR EXTRUSÃO**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado e Doutorado em Ciência de Alimentos, do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Estadual de Londrina, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciência de Alimentos.

Orientadora: Prof^a Dra. Maria Victória Eiras Grossmann

Co-Orientadora: Prof^a Dra. Suzana Mali

Londrina
2010

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

Dados Internacionais de Catalogação -na-Publicação (CIP)

G216a Garcia, Patrícia Salomão.
Ácido cítrico como compatibilizante entre amido e poliéster em filmes tubulares produzidos por extrusão / Patrícia Salomão Garcia. – Londrina, 2010.
66 f. : il.

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

1. Alimentos – Embalagens – Teses. 2. Amido de mandioca – Filmes – Teses.
3. Filmes biodegradáveis – Processo de extrusão – Teses. 4. Ácido cítrico – Teses.
5. Biofilme – Teses. I. Grossmann, Maria Victória Eiras. II. Oliveira, Suzana Mali de. III. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Agrárias. Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos. IV. Título.

CDU 664 .004.3

PATRÍCIA SALOMÃO GARCIA

**ÁCIDO CÍTRICO COMO COMPATIBILIZANTE ENTRE AMIDO E
POLIÉSTER EM FILMES TUBULARES PRODUZIDOS POR
EXTRUSÃO**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado e Doutorado em Ciência de Alimentos, do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Estadual de Londrina, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciência de Alimentos.

BANCA EXAMINADORA

Prof^a Dra. Maria Victória Eiras Grossmann
UEL – Londrina – PR

Dra. Carmen Maria Oliveira Müller
UEL – Londrina – PR

Prof^oDr. Fábio Yamashita
UEL – Londrina – PR

Londrina, 18 de agosto de 2010.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pelas incríveis oportunidades e por sempre colocar pessoas maravilhosas no meu caminho.

À minha Orientadora Maria Victória Eiras Grossmann pelo exemplo humano e profissional, pelo companheirismo, pela sabedoria e experiência para me acalmar nos momentos difíceis, por compartilhar seu tempo e conhecimento comigo, pelo carinho e apoio, pela confiança que sempre deposita em mim, por me ajudar a crescer não só como profissional, mas como pessoa, por me ensinar a viver de bem comigo mesma, pela oportunidade de ser sua filha científica e me incentivar, como uma boa mãe (risos), a vencer desafios me dedicando cada vez mais em superar os obstáculos. MUITO OBRIGADA!

Ao grupo de filmes, alunos e professores, pela troca de experiência.

À minha mãe e aos meus padrinhos de batismo que sempre investiram na minha formação.

Ao meu namorado pelo apoio e compreensão nos momentos de tensão, ele que me acompanhou por muitos finais de semana no laboratório às 7 da manhã para parte do desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus amigos, Gleice e Anderson, e aos meus tios Cristina e Alexandre, que sempre acreditam em mim!

Às minhas amigas, Flávia, Débora, Talita, Beatriz e Luciane pela companhia e boas risadas.

À minha eterna maninha científica Luciana pelos abraços, risadas e “puxões” de orelha que contribuíram para meu crescimento.

Ao técnico do laboratório Nelson Heitor Fuzinato pela competência e habilidade, mas, sobretudo pela amizade e pelo carinho.

GARCIA, Patrícia Salomão. **Ácido cítrico como Compatibilizante entre Amido e Poliéster em Filmes Tubulares Produzidos por Extrusão**. 2010. 73 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2010.

RESUMO

Blendas de amido termoplástico e poliésteres, como PBAT, podem ser imiscíveis em nível molecular. O uso de agentes compatibilizantes, como ácido cítrico, pode reduzir a tensão interfacial entre as fases poliméricas (amido/PBAT) melhorando as propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água de filmes produzidos por extrusão. Extrusoras são empregadas como reatores químicos nas estratégias de compatibilização. O objetivo da pesquisa foi produzir filmes de amido de mandioca e PBAT empregando ácido cítrico como compatibilizante. O presente trabalho foi dividido em duas etapas. Na primeira, os filmes foram produzidos por extrusão (temperaturas de 120/120/120/130/130°C e 40rpm) segundo um planejamento de misturas onde os componentes foram: Glicerol (7,5-10,5% p/p), Ácido Cítrico (2,5-4,5% p/p) e amido:PBAT (3:2) (85-90% p/p). Os filmes foram caracterizados quanto às propriedades mecânicas (resistência e alongação na ruptura) e permeabilidade ao vapor de água (PVA). O processo de otimização multi-resposta da resistência à ruptura fixada no nível intermediário, alongação no nível máximo e PVA no nível mínimo foi realizado empregando a técnica estatística da desejabilidade. Com a formulação ideal sugerida por esta técnica (10,5% glicerol (p/p); 3,0% ácido cítrico (p/p) e 86,5% amido/PBAT (3:2;p/p) e com outra controle, sem ácido cítrico, foram produzidos novos filmes para avaliar o efeito do ácido. Os filmes resultantes foram caracterizados quanto à microestrutura (MEV e FTIR-ATR) e análise subjetiva. A resistência dos filmes foi mais influenciada pela interação entre os componentes, enquanto que a alongação sofreu maior influência do efeito linear do glicerol. A interação entre os três componentes da mistura (glicerol, ácido cítrico e amido/PBAT) exerceu maior influência sobre a PVA. Através das micrografias dos filmes foi possível observar uma estrutura mais homogênea e compacta no material com adição de compatibilizante. Entretanto, os espectros de infravermelho pouco revelaram sobre a formação de ligação cruzada de esterificação uma vez que as bandas características das ligações éster podem ser atribuídas também a ligações monoéster. Mais estudos precisam ser realizados, porém é irrefutável o efeito compatibilizante do ácido cítrico nas blendas de amido/PBAT a julgar pelas micrografias obtidas a partir dos filmes produzidos. Há de se considerar que as características estruturais destes materiais colaboram para melhor compreensão de suas demais propriedades.

Palavras-chave: Amido termoplástico. Poliéster. Compatibilização. Extrusão reativa. Filmes tubulares.

GARCIA, P. S.. **Citric acid as compatibilizer between Starch and Polyester in Blow Film Produced by Extrusion**. 2010. 73 f. Dissertação (Master's Degree in Food Science) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2010.

ABSTRACT

Blends of thermoplastic starch and polyesters, as PBAT may be immiscible at the molecular level. The use of compatibilizing agents such as citric acid, could reduce the interfacial tension between polymer phases (starch/PBAT) improving the mechanical properties and water vapor permeability of films produced by extrusion. Extruders are used as chemical reactors in developing strategies for compatibilization. The objective of the research was to produce films from cassava starch and PBAT using citric acid as compatibilizer. The work was divided into two stages. At first, films were produced by extrusion (temperature of 120/120/120/130/130°C and 40rpm) according to a mixture design where the components were: glycerol (7,5-10,5% w/w), citric acid (2,5-4.5% w/w) and starch:PBAT (3:2) (85-90% w/w). The films were characterized by mechanical properties (strength and elongation at break) and water vapor permeability (WVP). The multiresponse optimization process, with tensile strength specified as intermediate level, elongation at maximum level and minimum level in PVA was performed using the statistical technique of desirability. With the optimal formulation suggested by this technique (10,5% glycerol (w/w), 3.0% citric acid (w/w) and 86,5% starch/PBAT (3:2, w/w)) and another control, without citric acid, new films were produced to evaluate the effect of acid. The resulting films were characterized for microstructure (SEM and FTIR-ATR) and subjective analysis. The resistance of the films was more influenced by the interaction between the components, while the elongation was influenced by the linear effect of glycerol. The interaction between the three components of the mixture (glycerol, citric acid and starch/PBAT) exerted a higher influence on the PVA. Through the micrographs of the films we could observe a more homogeneous and compact material with the addition of compatibilizer. However, the infrared spectra revealed little about the formation of cross-linking esterification reaction because the characteristic bands of ester linkages can also be attributed to monoester bonds. More studies are needed, but it is undeniable the effect of citric acid as compatibilizer in the blends of starch/PBAT judging from the micrographs obtained from the films. One has to consider that, the structural characteristics of these materials work together for a better understanding of its other properties.

Keywords: Thermoplastic starch. Polyester. Compatibilization. Reactive extrusion. Blow film.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Estrutura química: (a) amilose e (b) amilopectina.....	17
Figura 2	– Estrutura química do glicerol.	19
Figura 3	– Estrutura química do: (a) ácido adípico e (b) ácido tereftálico.	21
Figura 4	– Estrutura química molecular do pbat (Ecoflex®).	21
Figura 5	– Esquema da reação entre o amido termoplástico e poliéster na presença de compatibilizante	23
Figura 6	– Microscopia eletrônica de varredura para blendas de ATp/PE(polietileno).	23
Figura 7	– Estrutura química do ácido cítrico.	25
Figura 8	– Reação termoquímica entre ácido cítrico e amido	26
Figura 9	– Fotos dos filmes produzidos por extrusão sopra: (a) 7,5% glicerol e 2,5% ácido cítrico (tratamento 1); (b) 9,0% glicerol e 3,5% ácido cítrico (ponto central); (c) 10,5% glicerol e 4,5% ácido cítrico (tratamento 4).	39
Figura 10	– Micrografias de fratura (4000 x) de filme de blenda de amido/PBAT plastificada com glicerol e compatibilizada com ácido cítrico (7,5% glicerol – 0,5% ácido cítrico – 92,0% amido/PBAT)	41
Figura 11	– Micrografias de fratura (1600 x) de filmes de amido/PBAT plastificados com glicerol e compatibilizados com ácido cítrico nas concentrações (p/p): (a) 0,5%, (b) 1,5% e (c) 2,5%	42
Figura 12	– Esquema da glicosilação entre amido e glicerol.	44
Figura 13	– Superfícies de contorno para (a) força máxima (mpa) e (b) alongação (%) das blendas de amido/PBAT plastificadas com glicerol e compatibilizadas com ácido cítrico.	47
Figura 14	– Reação de acidólise promovida pelo ácido cítrico: (a) no amido e (b) PBAT.	48
Figura 15	– Estrutura química de ésteres de ácido cítrico: (a) monoéster de amido, (b) monoéster de PBAT e (c) diéster amido:glicerol com ligação cruzada.	50

Figura 16 – Superfície de contorno para permeabilidade ao vapor de água ($\times 10^{-11}$ g/s.m.Pa) de blendas de amido/PBAT plastificadas com glicerol e compatibilizadas com ácido cítrico.	52
Figura 17 – Esquema da reação de esterificação entre ácido cítrico e glicerol.	54
Figura 18 – Espectro de infravermelho com transformada de fourier da mistura de: (a) glicerol e ácido cítrico sem aquecimento e (b) glicerol e ácido cítrico com aquecimento.	55
Figura 19 – Perfis para valores preditos e desejabilidade para as variáveis otimizadas (força máxima (MPa), alongação (%) e PVA ($\text{g}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$) e desejabilidade global.	59
Figura 20 – Foto de filmes de: amido/PBAT plastificado com glicerol e compatibilizado com ácido cítrico (esquerda) e amido/PBAT plastificado com glicerol (direita).	61
Figura 21 – Micrografias das fraturas ($\times 800$) dos filmes de: (a) amido/PBAT plastificado com glicerol e (b) amido/PBAT plastificado com glicerol e compatibilizado com ácido cítrico.	62
Figura 22 – Estrutura química do poli (butileno adipato co-tereftalato) (PBAT)	63
Figura 23 – Espectros de infravermelho com transformada de fourier e módulo de refletância total atenuada (FTIR-ATR) para: (a) filme de amido/glicerol/PBAT, (b) ácido cítrico puro e (c) filme de amido/glicerol/PBAT/ácido cítrico.	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Teores máximos e mínimos dos componentes das misturas utilizadas na produção de filmes por extrusão.	36
Tabela 2 –	Planejamento experimental para estudo das propriedades dos filmes de amido, PBAT, glicerol e ácido cítrico, em proporções reais dos componentes na mistura e em pseudocomponentes.	37
Tabela 3 –	Valores médios e desvio padrão da força máxima, alongação e permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes produzidos por extrusão	45
Tabela 4 –	Coeficientes de regressão e análise de variância dos modelos polinomiais das respostas de propriedades mecânicas e permeabilidade ao vapor de água	46
Tabela 5 –	Combinação de valores para otimização das variáveis-resposta das blendas de amido/PBAT plastificadas com glicerol e compatibilizadas com ácido cítrico	58
Tabela 6 –	Composição das misturas (ótima e controle) para produção dos filmes de amido/PBAT, glicerol e ácido cítrico.	60

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVOS	13
2.1	OBJETIVOS GERAIS	13
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1	O CENÁRIO DOS PLÁSTICOS E A RECICLAGEM	14
3.2	POLÍMERO BIODEGRADÁVEL	15
3.3	O AMIDO	16
3.4	PLASTIFICANTES: O GLICEROL	18
3.5	POLIÉSTERES BIODEGRADÁVEIS: O POLI (BUTILENO ADIPATO CO-TEREFTALATO) (PBAT)	20
3.6	BLENDAS POLIMÉRICAS E COMPATIBILIZAÇÃO	22
3.7	O ÁCIDO CÍTRICO	25
3.8	PRODUÇÃO DE FILMES DE AMIDO	27
3.9	PLANEJAMENTO DE MISTURAS	29
3.10	OTIMIZAÇÃO MULTI-RESPOSTA (DESEJABILIDADE)	31
4	MATERIAL E MÉTODOS	32
4.1	MATERIAL	32
4.2	MÉTODOS	32
4.2.1	Produção dos Filmes	32
4.2.2	Caracterização dos Filmes	33
4.2.2.1	Propriedades mecânicas	33
4.2.2.2	Permeabilidade ao vapor de água (PVA)	33
4.2.2.3	Espectro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e refletância total atenuada (FTIR-ATR).	34
4.2.2.4	Microscopia eletrônica de varredura	35
4.2.2.5	Análise subjetiva	35
4.2.3	Planejamento Experimental e Análise Estatística	36

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1	PROPRIEDADES DOS FILMES	39
5.1.1	Características Gerais	39
5.1.2	Propriedades Mecânicas e Permeabilidade ao Vapor de Água	45
5.1.3	Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	53
5.2	OTIMIZAÇÃO MULTI-RESPOSTA (DESEJABILIDADE)	57
5.2.1	Caracterização dos Filmes Obtidos a Partir da Otimização da Formulação	60
5.2.1.1	Análise subjetiva e microscopia eletrônica de varredura (MEV)	60
5.2.1.2	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier e módulo de refletância total atenuada (FTIR-ATR)	63
6	CONCLUSÃO	68
	REFERÊNCIAS	69

1 INTRODUÇÃO

O destino e a reciclagem de embalagens plásticas preocupam a sociedade mundialmente. Os materiais plásticos são os maiores responsáveis por grande parte dos resíduos que se acumulam na natureza, com conseqüência direta na poluição ambiental. Nos últimos anos, surgiu um grande interesse na pesquisa e desenvolvimento de materiais de embalagens biodegradáveis no sentido de reduzir o acúmulo de resíduos plásticos. O amido é uma matéria-prima abundante, renovável, de ocorrência natural e se destaca por suas propriedades de formação de filmes plásticos para as mais variadas aplicações.

Os filmes confeccionados exclusivamente com amidos são quebradiços e pouco flexíveis, se comparados aos plásticos convencionais. Este inconveniente pode ser superado pela adição de plastificantes, sob condições específicas, como elevada temperatura e cisalhamento, originando um material plástico deformável. Os plastificantes são capazes de interferir na associação entre as cadeias poliméricas, conferindo melhor manuseabilidade e distensibilidade aos filmes. Estes amidos plastificados são comumente chamados de amidos termoplásticos (ATp).

Devido ao comportamento hidrofílico da maioria dos plastificantes, o ATp é suscetível às variações atmosféricas. Para aumentar a hidrofobicidade e, conseqüentemente, a estabilidade em diferentes condições ambientais, alguns autores sugerem o emprego de blendas de amido termoplástico com poliésteres biodegradáveis, como ácido polilático (PLA), policaprolactona (PCL) e poli (butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) (NING et al., 2007; REN et al., 2009).

Estes poliésteres biodegradáveis surgiram para aliar a biodegradabilidade às boas propriedades de uso e processamento, porém, possuem algumas limitações, como alto custo de produção e, em alguns casos, a imiscibilidade com amido, em nível molecular.

A baixa compatibilidade entre ATp e PBAT, por exemplo, pode ser superada pela adição de um agente compatibilizante, que se aloja na interface entre as duas fases (ATp/PBAT), melhorando a adesão interfacial. Muitas vezes esses compatibilizantes apresentam uma estrutura com dois ou mais grupos reativos capazes de interagir com outros grupos funcionais presentes nas cadeias

poliméricas e, portanto, dependendo da concentração empregada, podem exercer diferentes funções, como: plastificantes, compatibilizantes e agentes de ligações cruzadas (reforçadores) (SHI et al., 2007; NING et al., 2007; SHI et al., 2008). Os compatibilizantes mais utilizados são o ácido cítrico e o anidrido maleico.

Ning et al. (2007), Shi et al. (2008) e Xiaofei et al. (2009) observaram que as propriedades mecânicas, especialmente a força de tração e a alongação dos filmes contendo amido/polímero sintético foram melhoradas com a adição de ácido cítrico, e atribuíram tal fato à maior adesão interfacial entre os polímeros constituintes da blenda.

Atualmente, a maior parte da produção de filmes plásticos é feita por extrusão, um processo contínuo e versátil, de baixo custo, fácil operação e alta produtividade sem geração de efluentes.

A extrusão reativa foi inicialmente desenvolvida na década de 80 para modificar polímeros sintéticos. Desde então esta tecnologia vem sendo aplicada em diversas áreas, como: polimerização, funcionalização, ligações cruzadas entre outras (XIE et al., 2006). Uma das maiores vantagens da extrusão reativa é o curto tempo de reação.

Planejamentos de misturas são indicados para estudar os efeitos dos componentes das mesmas nas características do produto final porque, nestes casos, as variáveis não são totalmente independentes, uma vez que a soma das concentrações deverá sempre ser igual a 1 ou 100% (NETO; SCARMINIO; BRUS, 2003) . O uso do planejamento de misturas ternárias e superfícies de resposta é fundamental para avaliar o efeito simultâneo dos componentes. Esta metodologia diminui o número de experimentos e mostra-se eficiente para conhecer a relação entre as formulações e as propriedades de filmes de amido produzidos por extrusão-sopro.

Quando várias respostas são envolvidas, como no presente trabalho (resistência à ruptura, alongação e permeabilidade ao vapor de água), para poder selecionar a formulação que melhor atenda aos requerimentos para cada uma delas, empregam-se processos de otimização de respostas combinadas (CASTRO et al., 2003) ou otimização multi-resposta (ARTEAGA et al., 1994).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

- Desenvolver filmes, produzidos por extrusão-sopro, de amido de mandioca e PBAT (poli (butileno adipato co-tereftalato)), plastificados com glicerol, empregando ácido cítrico como compatibilizante.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analisar o efeito dos componentes: amido de mandioca / PBAT (polímeros), glicerol (plastificante) e ácido cítrico (compatibilizante/plastificante/reforçador) nas propriedades (microestruturais, mecânicas e de permeabilidade ao vapor de água) dos filmes.
- Analisar as modificações físicas e químicas promovidas pelo ácido cítrico nos polímeros.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 O CENÁRIO DOS PLÁSTICOS E A RECICLAGEM

Os plásticos são usados em grande escala na produção de embalagens, principalmente de produtos alimentícios, utensílios domésticos, higiene e limpeza, cosméticos, farmacêuticos e industriais. Estas embalagens podem estar na forma de sacolas, garrafas, caixas e filmes (CRIPPA, 2006).

Esta popularização dos plásticos se deve, basicamente, ao seu baixo custo de produção, peso reduzido, elevada resistência e à possibilidade de seu uso na fabricação de peças nas mais variadas formas, cores e tamanho. A utilização dos plásticos nas indústrias tornou-se determinante devido, principalmente, ao seu poder de substituição em diversos segmentos das áreas tecnológicas e as suas propriedades mecânicas (BONA, 2007).

O consumo de plásticos no Brasil e no mundo tem aumentado significativamente nos últimos anos, e uma provável explicação é a diversidade de aplicações.

Em países desenvolvidos, cerca de 60% das embalagens plásticas são destinadas ao setor alimentício (DAVIS; SONG, 2006).

O destino final destes produtos torna-se um problema, uma vez que sua expansão está tomando proporções significativas.

Mesmo os plásticos apresentando várias vantagens, diversos inconvenientes também surgiram com a sua utilização, como tempo de degradação, que pode ocasionar sérios problemas ambientais (BONA, 2007).

Neste contexto, os hábitos de consumo da sociedade moderna constituem a pauta de ações específicas dos setores governamentais e empresariais em relação à reciclagem de embalagens. Iniciativas para a solução deste problema têm sido buscadas, dentre elas a reciclagem dos plásticos ou a sua utilização como fonte alternativa de energia através da combustão (FORLIN; FARIA, 2002; BONA, 2007).

Entretanto, a contaminação do material com matéria orgânica, areia ou óleo e a mistura de polímeros que não são quimicamente compatíveis são

apontadas pela ABRE como as principais limitações que prejudicam o processo de reciclagem. Sendo assim, os vários tipos de polímeros presentes precisam ser identificados e separados (ABRE, 2009).

A substituição dos polímeros convencionais por materiais mais compatíveis com a filosofia de preservação ambiental tem sido realizada pela introdução de polímeros biodegradáveis no mercado dos plásticos (SOUZA; ANDRADE, 2000; NING et al., 2007).

3.2 POLÍMERO BIODEGRADÁVEL

Plásticos são polímeros orgânicos de alto peso molecular, sintéticos ou derivados de compostos orgânicos naturais, que podem ser moldados de diversas formas e repetidamente, normalmente pelo auxílio de calor e pressão (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

Os polímeros são macromoléculas caracterizadas por seu tamanho, estrutura química e interações intra e intermoleculares, e, portanto, se apresentam como moléculas longas, cuja estrutura é formada pela repetição de pequenas unidades, denominadas monômeros (SARANTÓPOULOS et al., 2002; BONA, 2007).

A conscientização ambiental e o elevado custo de materiais biodegradáveis à base de petróleo têm incentivado o desenvolvimento de materiais biodegradáveis de fontes renováveis (XIAOFEI et al., 2009).

Biodegradação é um processo natural pelo qual compostos orgânicos do meio ambiente são convertidos em compostos mais simples, mineralizados e redistribuídos através de ciclos elementares como o do carbono, nitrogênio e enxofre (CHANDRA; RUSTGI, 1998). A biodegradação pode ser definida como um processo irreversível, pelo qual o material passa por mudanças físicas, químicas ou bioquímicas, causadas por ação de microrganismos de ocorrência natural (fungos, leveduras e bactérias) gerando CO_2 (gás carbônico), CH_4 (gás metano), água e outros produtos, sob certas condições de calor, umidade, luz, oxigênio, nutrientes orgânicos e minerais adequados. A presença de ligações hidrolisáveis ou oxidáveis na cadeia, uma estereoconfiguração correta, um balanço

entre hidrofiliçidade e hidrofobicidade e certa flexibilidade conformacional são fatores que contribuem para a biodegradação de um polímero (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006).

Os materiais biodegradáveis foram recentemente divididos em quatro categorias, de acordo com o processo de síntese, das quais três são obtidas de fontes renováveis: (1) polímeros agrícolas, obtidos por fracionamento de biomassa, também designados polímeros naturais (exemplo: amido e celulose); (2) polímeros microbianos, obtidos através do metabolismo do microrganismo, (exemplo: polihidroxicanoatos (PHA's)); (3) mono ou oligômeros polimerizados por processos químicos convencionais, obtidos a partir do produto de fermentação de matérias-primas agrícolas, ou seja, polímeros sintéticos oriundos de monômeros naturais (exemplo: ácido polilático (PLA)) e (4) derivados por síntese, obtidos da indústria petroquímica por via sintética clássica, chamados de polímeros sintéticos de fontes não renováveis (exemplo: poli (butileno adipato co-tereftalato) – (PBAT)) (ROSA; PENTEADO; CALIL, 2000; VILPOUX; AVEROUS, 2003; AVEROUS; BOQUILLON, 2004, FRANCHETTI; MARCONATO, 2006; BONA, 2007; PELISSARI, 2009;).

Amido e celulose são os principais polímeros biodegradáveis naturais de interesse comercial (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006), sendo o amido o mais promissor, devido à combinação de disponibilidade, renovabilidade e preço atrativo.

3.3 O AMIDO

Os amidos são polissacarídeos vegetais classificados fisiologicamente como substâncias de reserva de espécies botânicas, sendo a principal fonte de energia na dieta de humanos e animais. Podem ser obtidos de grãos, como: arroz, milho, ou de tubérculos e raízes como batata e mandioca. As características do amido dependem de onde ele está estocado nas plantas; encontrado na forma de grânulos semicristalinos, que variam quanto à composição, tamanho e forma, de acordo com as diferentes fontes (HERMANSSON; SVEGMARK, 1996).

O amido é um polímero de elevada massa molar, de ocorrência natural, quimicamente constituído por duas macromoléculas diferentes, formadas por unidades de D-glicose: amilose e amilopectina.

A amilose (Figura 1a) é um polímero essencialmente linear, com algumas poucas ramificações, cujas unidades de glicose (em um número que varia de 200 a 10.000) estão unidas por ligações α (1,4), com uma massa molar de 10^5 - 10^6 Da. A forma linear e as ligações glicosídicas resultam na formação de hélices com interior hidrofóbico que podem acomodar moléculas pequenas como ácidos graxos, iodo, entre outras. A amilopectina (Figura 1b) é um polímero altamente ramificado com uma elevada massa molar (10^7 - 10^9 Da). Nesta estrutura, as unidades de glicose estão unidas por ligações α (1,4) na cadeia principal, e nos pontos de ramificações com ligações α (1,6), as quais ocorrem a cada 22-70 unidades de glicose e correspondem de 4 a 5% do total de ligações glicosídicas. Embora não perfeitamente estabelecida, alguns autores acreditam que esta estrutura confere à amilopectina uma forma esférica (ELLIS et al., 1998; AVÉROUS, 2004; RIGO, 2006).

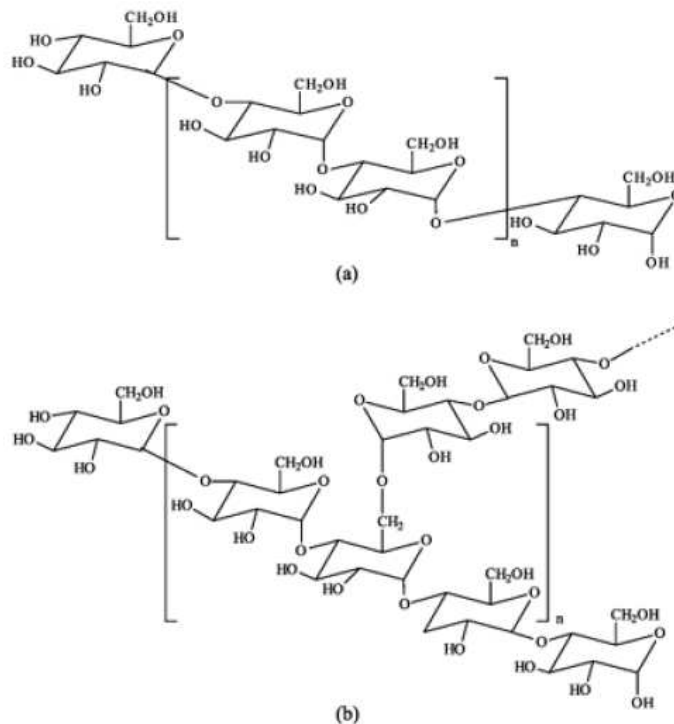


Figura 1 – Estrutura química: (a) amilose e (b) amilopectina.
Fonte: Corradini et al. (2005).

A amilose é responsável pela capacidade de formação de filmes de amido. Uma maior proporção de amilose pode produzir filmes mais resistentes, em virtude de sua estrutura essencialmente linear, o que proporciona melhor interação entre as cadeias poliméricas, enquanto que a estrutura ramificada da amilopectina conduz a filmes com propriedades mecânicas indesejáveis, como diminuição na elasticidade (MALI *et al.*, 2006).

No entanto, os filmes produzidos apenas com amido apresentam baixa flexibilidade e processabilidade, bem como, propriedades térmicas, mecânicas e de barreira que não possibilitam a sua aplicação (YAVUZ; BABAÇ, 2003; MALI *et al.*, 2006). Uma alternativa para solucionar este problema é a adição de plastificantes à matriz polimérica.

Sob condições específicas de temperatura e cisalhamento, na presença do plastificante, normalmente água e/ou poliois, o amido é desestruturado, plastificado, fundido e parcialmente despolimerizado, obtendo-se uma fase contínua e homogênea. O amido plastificado recebe o nome de amido termoplástico (ATp) (AVÉROUS, 2004; NING *et al.*, 2007; TANG; ALAVI; HERALD, 2008; XIAOFEI *et al.*, 2009).

3.4 PLASTIFICANTES: O GLICEROL

A presença de plastificante pode ser requerida visando aumentar a flexibilidade, melhorando assim a manuseabilidade dos filmes pela redução das interações de hidrogênio internas, entre as cadeias do polímero (MANGAVEL *et al.*, 2003; MALI *et al.*, 2006; SHI *et al.*, 2007; BONA, 2007; LUO *et al.*, 2009).

Plastificantes são substâncias líquidas, como glicerol ou água, ou sólidas, como sorbitol, pouco voláteis, não tóxicas, com um ponto de ebulição elevado, miscíveis, que quando adicionadas a outro material alteram suas propriedades físicas e/ou mecânicas (CANEVAROLO, 2006).

Os mais utilizados atualmente pertencem à família dos polióis; são eles: glicerol, etilenoglicol e sorbitol e, em proporções adequadas (geralmente de 10 a 60g/100g de matéria seca), dependendo do grau de rigidez do material, aumentam

a flexibilidade e a hidrofiliçidade (GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1993; GAUDIN et al., 2000; NING et al., 2007).

A adiçãõ de glicerol (Figura 2), como plastificante, em filmes a base de amido, fornece sítios ativos por exposiçãõ dos grupos hidroxilas (hidrofílicos), onde a água pode ser adsorvida atuando como um potencializador de mobilidade molecular, devido a sua baixa massa molar (MALI et al., 2006).

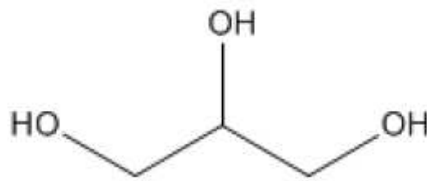


Figura 2 – Estrutura química do glicerol.

O glicerol, ou 1,2,3-propanotriol, é um poliálcool, como mostrado na Figura 2. Atualmente, possui ampla aplicação industrial, com destaque na fabricação de resinas sintéticas, gomas de éster, remédios e cosméticos. Este álcool com três hidroxilas, incolor, viscoso, higroscópico e de sabor adocicado pode ser recuperado como subproduto da saponificação de óleos e gorduras vegetais durante o processo de fabricação industrial do sabão, ou separado diretamente de gorduras, na produção de ácidos graxos (ARRUDA; RODRIGUES; FELIPE, 2007).

Em razão do caráter higroscópico do glicerol, as propriedades de barreira ao vapor de água dos filmes podem ser prejudicadas. Para superar esta desvantagem, o ATP é misturado com polímeros sintéticos biodegradáveis, como poli (butileno adipato co-tereftalato) (PBAT), que apresentam resistência química, boas propriedades óticas e físicas bem como boa capacidade de formação de filmes. Shi et al. (2008), observaram que as propriedades mecânicas, como resistência à ruptura e alongação, e as de barreira, como permeabilidade ao vapor de água dos filmes de amido podem ser melhoradas quando polímeros sintéticos, como álcool polivinílico (PVA), são adicionados.

3.5 POLIÉSTERES BIODEGRADÁVEIS: O POLI (BUTILENO ADIPATO CO-TEREFTALATO) (PBAT)

A natureza hidrofílica dos plastificantes, muitas vezes empregados para superar as limitações das propriedades mecânicas dos filmes confeccionados exclusivamente com amido (THUNWALL; BOLDIZAR; RIGDAHL, 2006), torna o ATP suscetível à umidade e a significantes mudanças na estabilidade dimensional e nas propriedades mecânicas. Para conferir hidrofobicidade aos ATP, alguns autores tem optado por misturar o amido com um polímero resistente à água, que mantenha as características biodegradáveis do produto final, melhorando suas propriedades mecânicas (RAQUEZ et al., 2008).

A biodegradabilidade é uma função exclusiva da estrutura do polímero e não depende da origem da matéria-prima (petroquímica ou fontes renováveis). Os plásticos sintéticos biodegradáveis possuem vantagens quando comparados aos produzidos a partir de macromoléculas naturais, como amido. Melhores propriedades de uso, processabilidade comparável à dos plásticos convencionais, qualidade constante do material e, em muitos casos, o baixo preço favorecem o emprego de materiais sintéticos (WITT et al., 2001).

Os copoliésteres alifáticos são copolímeros biodegradáveis à base de petróleo. Eles são obtidos pela combinação de diol, tal como, 1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol ou 1,4-butanodiol, e um ácido dicarboxílico como ácido adípico ou succínico. Suas propriedades dependem da combinação de diol e ácido escolhida, ou seja, da sua estrutura. A adição de ácido adípico (Figura 3a), diminui a cristalinidade e tende a aumentar a biodegradação do composto. Entretanto, é inegável que a mistura com amido melhora significativamente a reação de degradação.

Os copoliésteres aromáticos são freqüentemente baseados em diácido tereftálico (Figura 3b) (AVÉROUS, 2004). Segundo Müller et al. (1998), um aumento no conteúdo de ácido tereftálico pode diminuir a razão de degradação do material.

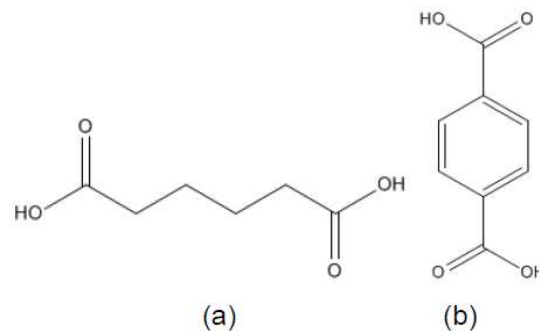


Figura 3 – Estrutura química do: (a) ácido adípico e (b) ácido tereftálico.

Existem três objetivos para a síntese de novos poliésteres: 1) melhorar as propriedades de uso; 2) manter a biodegradabilidade e 3) utilizar monômeros baratos e facilmente disponíveis (MÜLLER et al., 1998).

O PBAT (Figura 4), comercializado pela BASF e conhecido como Ecoflex[®], é um copoliéster alifático – aromático de natureza hidrofóbica, que tem mostrado interessantes propriedades térmicas e mecânicas, que justificam seu uso como aditivo em produtos a base de amido. Além disso, o Ecoflex[®] supera as vantagens de muitos materiais alifáticos, combinando propriedades de uso do material com biodegradabilidade (WITT et al., 2001; RAQUEZ et al., 2008).

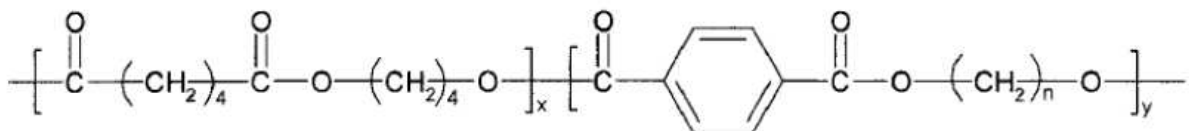


Figura 4 – Estrutura química molecular do PBAT (Ecoflex[®])

Fonte: Avérous (2004).

O PBAT é um copoliéster flexível, que pode ser completamente degradado em poucas semanas por enzimas naturalmente presentes no ambiente (REN et al., 2009).

Costa (2007) observou que a incorporação de 10% de PBAT em relação ao ATp já é o suficiente para melhorar a processabilidade e as propriedades mecânicas e de barreira de filmes de amido.

Entretanto, o elevado custo e em muitos casos a baixa compatibilidade entre estes polímeros e o amido na formação de blendas poliméricas, respondem pela limitação do uso destes materiais.

3.6 BLENDA POLIMÉRICAS E COMPATIBILIZAÇÃO

Blendas poliméricas são misturas físicas de dois ou mais polímeros, sem reação química intencional entre os componentes. A interação molecular entre as cadeias poliméricas é, predominantemente, do tipo secundário, ou seja, intermolecular. Estas ligações podem ser de dois tipos: 1) forças de Van der Waals, que são subdivididas em: (i) interações dipolo-dipolo, (ii) interações dipolo-dipolo induzido (ou forças de indução) e (iii) forças de dispersão e 2) interações de hidrogênio, que são decisivas para a maioria das propriedades físicas dos polímeros (CANEVAROLO, 2006).

Uma mistura de polímeros apresenta propriedades diferentes às dos polímeros puros e, na maioria dos casos, superiores quando comparadas às de cada componente individualmente. Uma das principais vantagens das blendas é a simplicidade de preparo, além do fácil controle das propriedades físicas, de acordo com as variações na concentração dos componentes (AVÉROUS, 2004; CANEVAROLO, 2006; NING et al., 2007).

Uma blenda pode ser miscível ou imiscível, dependendo das características termodinâmicas dos polímeros constituintes. A miscibilidade está associada ao contato íntimo entre as cadeias poliméricas, de maneira a gerar uma única fase com comportamento físico-químico intermediário ao comportamento de cada componente. Além disso, dependendo do interesse tecnológico, as blendas podem ser compatibilizadas ou não (CANEVAROLO, 2006).

A compatibilidade é característica de uma mistura de polímeros com separação em duas ou mais fases distintas. O sistema é imiscível, mas a interface entre elas pode ser estabilizada com a adição de outro componente, o compatibilizante, que se aloja na interface (Figura 5), reduzindo a energia interfacial e estabilizando a morfologia multifásica pela redução do tamanho da partícula. Esta

estabilidade é conveniente, pois evita alterações na morfologia e processamentos futuros a que o material possa ser submetido (CANEVAROLO, 2006).



Figura 5 – Esquema da reação entre o amido termoplástico e poliéster na presença de compatibilizante

Fonte: REN et al.(2009).

Propriedades mecânicas pouco desejáveis, como baixas resistência e alongação na ruptura, e elevada sensibilidade ao vapor de água, podem ser atribuídas à incompatibilidade, que não permite contato íntimo entre as cadeias de amido e polímeros sintéticos biodegradáveis (SHI et al., 2008), conforme observado na Figura 6.

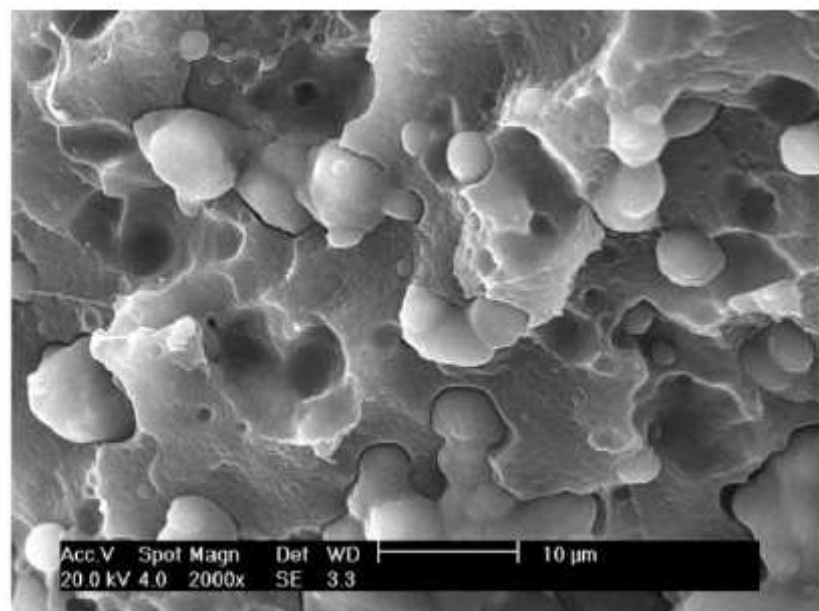


Figura 6 – Microscopia Eletrônica de Varredura para Blendas de ATp/PE(polietileno)

Fonte: Ning et al. (2007).

Entre as estratégias para melhorar a compatibilidade entre duas fases existe a adição de um compatibilizante, que modifica, no mínimo, um dos polímeros inicialmente presente na mistura. Para compatibilização, os pesquisadores têm seguido diferentes caminhos: (1) Funcionalização do poliéster; (2) Funcionalização do amido; (3) Reticulação amido/poliéster com agentes ligantes e (4) Desenvolvimento de copolímeros (AVÉROUS, 2004).

Deficiências nas propriedades mecânicas e de barreira do ATP, devido ao seu caráter hidrofílico, podem ser superadas de várias maneiras: (1) misturando amido com polímero biodegradável, como ácido polilático (PLA) ou PBAT; com a desvantagem de que estes são caros e tem baixa compatibilidade com o amido; (2) Reforçando o ATP com agentes reforçadores/compatibilizadores; (3) adicionando nanopartículas, como nanoargilas, ou, ainda, empregando uma combinação destas estratégias.

Os reforçadores são capazes de formar ligações cruzadas, sendo também denominados agentes de ligações cruzadas, empregados para modificar o amido, melhorando as propriedades dos filmes.

Os agentes de ligações cruzadas apresentam dois ou mais grupos funcionais, capazes de reagir com, no mínimo, dois grupos hidroxila nas moléculas de amido.

As ligações cruzadas reforçam as interações intermoleculares, por serem ligações covalentes que suplementam as interações de hidrogênio naturalmente presentes nas moléculas do polímero, melhorando as propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água do material produzido. Desta forma, as cadeias poliméricas estarão unidas por forças primárias, como as ligações covalentes, formando uma rede tridimensional, de maneira que para quebrar a ligação cruzada é necessário fornecer um nível de energia tão alto que seria suficiente para destruir também a cadeia polimérica (CANEVAROLO, 2006; SHI et al., 2008; LUO et al., 2009).

Entre os agentes de ligações cruzadas, pode-se citar: ácido cítrico, transglutaminase, ácido ferrúlico, mistura de anidrido acético/adípico, ácido bórico e glutaraldeído (SHI et al., 2008; LUO et al., 2009), sendo que estes dois últimos são tóxicos e, portanto, sua aplicação é limitada.

3.7 O ÁCIDO CÍTRICO

O ácido cítrico apresenta uma estrutura multicarboxílica (Figura 7), com um grupo hidroxila e três grupos carboxílicos por molécula. Estes grupos carboxílicos apresentam melhor interação de hidrogênio com os grupos hidroxilas presentes no amido, se comparado aos grupos hidroxilas do glicerol. O aumento nas interações com as moléculas de amido pode retardar a cristalização (retrogradação), uma vez que a inclusão de ácido cítrico nas cadeias de amido pode formar ligações cruzadas que limitam sua mobilidade (SHI et al., 2007; NING et al., 2007; SHI et al., 2008; XIAOFEI et al., 2009).

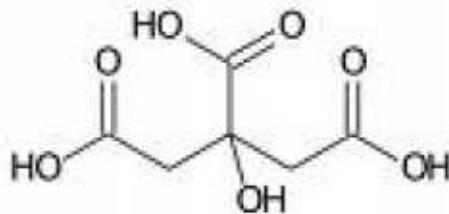


Figura 7 – Estrutura química do ácido cítrico.

Quando o ácido cítrico é aquecido, sofre desidratação formando um anidrido, que pode reagir com o amido originando um derivado, o citrato de amido (Figura 8). Com mais aquecimento ocorre uma desidratação adicional, com posterior formação de ligação cruzada (WING, 1996; XIAOFEI et al., 2009).

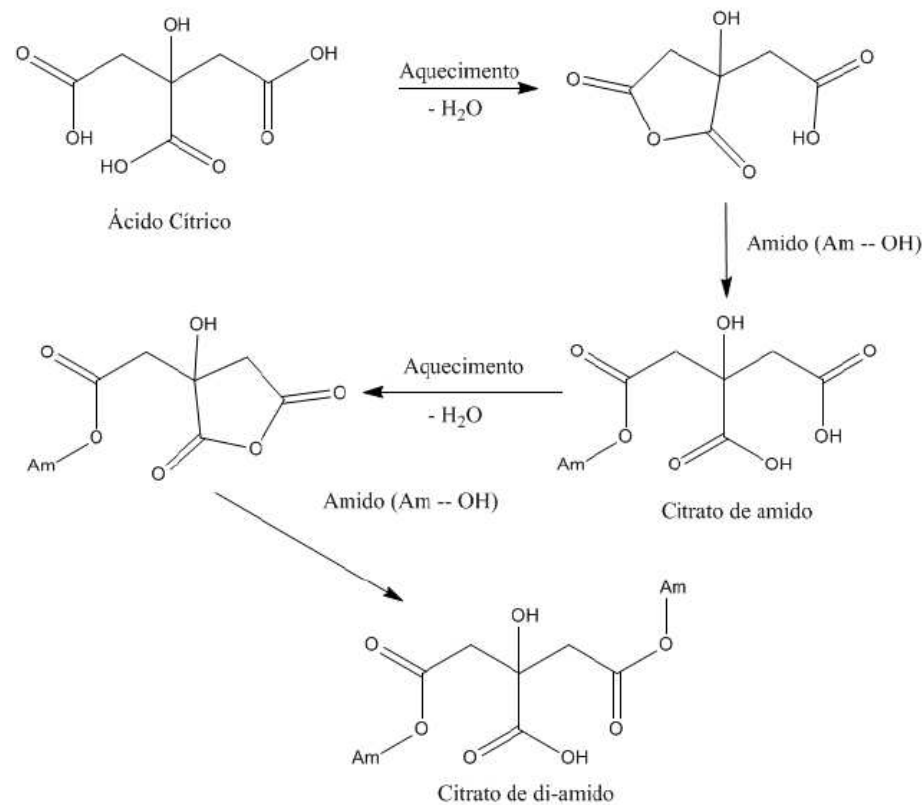


Figura 8 – Reação termoquímica entre ácido cítrico e amido
Fonte: Xiaofei et al. (2009).

O ácido cítrico pode ser empregado para melhorar as propriedades mecânicas e a resistência ao vapor de água de filmes porque: (1) devido à sua estrutura multicarboxílica, a esterificação pode ocorrer entre um dos três grupos carboxílicos e os grupos hidroxila do amido (2) como agente de ligações cruzadas reforça as ligações de hidrogênio, (3) ácido cítrico residual livre pode atuar como plastificante, além de ser inofensivo (SHI et al., 2008).

Ning et al. (2007) utilizaram ácido cítrico para compatibilizar blendas de glicerol/amido/PEBD durante o processo de extrusão. A presença de ácido cítrico melhorou a dispersão entre o ATP e o polietileno (PE) e o volume das partículas diminuiu notavelmente, de forma que, em concentrações mais elevadas (acima de 3% p/p), observou-se uma fase contínua. Esta melhor interação entre o ATP e o PEBD foi atribuída à acidez do ácido cítrico, que provocou a fragmentação e a dissolução dos grânulos de amido. Em consequência, melhorou a plastificação sob altas temperaturas e cisalhamento, permitindo um deslizamento entre as cadeias poliméricas favorecendo a mistura e a interação entre ATP e PE. Sem a adição de

ácido cítrico, as propriedades mecânicas, especialmente a força de tração, foram baixas e este fato foi atribuído ao amido granular não termoplástico e à fraca adesão interfacial entre os dois materiais de polaridades diferentes, mas na presença de ácido cítrico a força de tensão e a alongação foram efetivamente melhoradas. A fragmentação molecular não foi ocasionada exclusivamente por cisalhamento mecânico ou alta temperatura, mas também pela ação específica do ácido cítrico.

Segundo Shi et al. (2008) as funções do ácido cítrico (agente de ligação cruzada, compatibilizante e/ou plastificante) variam de acordo com as concentrações empregadas. Em concentrações acima de 3% (p/p), o ácido cítrico residual contribui como plastificante, reduzindo as interações entre as moléculas, diminuindo a força de tensão e aumentando a alongação. Abaixo desta concentração, ele pode atuar como agente de ligações cruzadas, limitando a mobilidade das cadeias poliméricas, aumentando a resistência à tração, diminuindo a alongação e a capacidade de absorção de água (SHI et al., 2008; XIAOFEI et al., 2009).

Ning et al. (2007), Shi et al. (2008) e Xiaofei et al. (2009) observaram que as propriedades mecânicas, especialmente a força de tração e a alongação dos filmes contendo amido/polímero sintético foram melhoradas com a adição de ácido cítrico, e eles atribuíram tal fato à maior adesão interfacial entre os polímeros constituintes da blenda. Shi et al. (2008) observaram que um aumento na concentração de ácido, de 5 para 30% em peso na blenda, não reduz significativamente a força de tensão, mas aumenta notavelmente a alongação na ruptura, sugerindo que em proporções adequadas o ácido cítrico pode aumentar a flexibilidade dos filmes sem sacrificar sua resistência à tração.

3.8 PRODUÇÃO DE FILMES DE AMIDO

A produção de filmes de amido por *casting* tem sido reportada por vários autores (PARRA et al., 2004; MALI et al., 2004; GALDEANO, 2007). Entretanto, a extrusão é o processo mais utilizado atualmente na fabricação de filmes comerciais com melhor qualidade, se comparadas às propriedades de filmes de mesma composição feitos por *casting* (YAVUZ; BABAÇ, 2003).

A extrusão pode ser aplicada em escala industrial, pois demanda menor tempo, espaço e etapas se comparada ao método de *casting*, o que justifica sua escolha como meio de produção de filmes biodegradáveis.

Durante a extrusão, o polímero é fundido, homogeneizado e forçado a escoar por uma fenda restrita. O processo de termoplastificação envolve o emprego de calor e trabalho mecânico sobre um material sólido, de maneira a torná-lo um fluido. Ao girar, o parafuso conduz o material na direção de uma matriz, aplicando-lhe, portanto, um cisalhamento e transformando-o em uma massa uniforme. Além disso, a extrusão pode ser empregada para a remoção de umidade ou de compostos voláteis presentes no polímero bem como para incorporação de aditivos ao material (BONA, 2007).

A estrutura morfológica dos grânulos de amido é alterada em razão da dissipação de energias térmicas e mecânicas durante o processo de extrusão (BRÜMMER et al., 2002). A alta temperatura e cisalhamento provocam mudanças estruturais que dependendo de suas extensões alteram as propriedades físicas do material. Durante o processo de extrusão as moléculas constituintes do amido (amilose e amilopectina) são liberadas da estrutura granular. A adição de plastificante permite que estas moléculas fiquem mais livres de maneira que o ATP se comporte como um termoplástico sintético (RODRIGUEZ-GONZALEZ; RAMSAY; FAVIS, 2004).

Durante o processo de extrusão, dentro dos canais da rosca, o polímero passa por diversos estágios, começando o transporte a partir do funil onde se encontra no estado sólido, chegando ao final da rosca onde vai estar no estado fundido. Essa transição de estado (sólido/fundido) ocorre gradativamente, começando pelo material que está atritando contra as paredes do barril e do canal. A fase sólida normalmente é envolvida pela fundida, tendo, portanto, dificuldade de ser cisalhada, pois somente a fase fundida tem contato com as paredes, atuando como plastificante. Em boa parte do canal convivem as duas fases, e a extensão dessa convivência depende de: taxa de cisalhamento sobre o polímero (o quanto o fluido deforma durante um tempo fixo), temperatura nas diversas zonas, gradiente de pressão, tipo de polímero e aditivos empregados. A plastificação (fusão/homogeneização) que transforma o polímero em uma pasta no estado plástico, moldável e homogêneo, pode ser otimizada pelos parâmetros de processamento. A compressão gerada pelo equipamento, o calor das fontes

externas e o calor gerado por atrito, ajudam a plastificar. A geometria da rosca afeta a plastificação pelo fato de atingir as características de transferência de calor, a taxa de cisalhamento e a uniformidade da vazão. Além da geometria da rosca, e principalmente de sua velocidade, a matéria prima bem como os aditivos e os coeficientes de atrito entre o polímero e as paredes afetam a plastificação do material (MANRICH, 2005).

Shi et al (2008) estudaram a produção de filmes biodegradáveis de amido com adição de ácido cítrico, empregando o método de *casting*. Jiugao, Ning e Xiaofei (2005) propuseram o método de extrusão, e observaram melhorias na estabilidade térmica, na resistência à água e na elasticidade dos filmes de amido com a adição de ácido cítrico, diminuindo, porém, a força de tensão.

3.9 PLANEJAMENTO DE MISTURAS

A otimização é a escolha da melhor alternativa para a formulação de um produto em desenvolvimento. Através de técnicas estatísticas e delineamentos experimentais, que minimizam o número de experimentos, encontram-se os níveis ótimos de cada componente ou então, os ingredientes principais de uma determinada formulação. No planejamento experimental, os ingredientes são as variáveis independentes ou fatores, enquanto que variáveis dependentes são as respostas a serem otimizadas (IOP; SILVA; BELÉIA, 1999; DUTCOSKY et al., 2006).

Os planejamentos experimentais para o estudo de misturas apresentam uma diferença importante em relação aos demais planejamentos: a soma das proporções dos diversos componentes de uma mistura é sempre 100%. Sendo assim, podemos escrever para uma mistura qualquer de q componentes, a seguinte equação:

$$\sum_{i=1}^q x_i = 100\% = 1$$

Onde x_i representa a proporção do i -ésimo componente.

Em uma mistura, a proporção de último componente é o que falta para completar 100%, desta forma só é necessário fixar a proporção de $q-1$ componentes, para especificar a composição da mistura (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2003).

O planejamento experimental de misturas é muitas vezes adequado para sistemas que requerem mais de um ingrediente, onde a resposta é uma função das proporções das variáveis e não de suas quantidades, como o caso de filmes a base de amido, que por sua fragilidade e hidrofiliçidade necessitam de plastificantes, poliéster e, em muitos casos, agentes reforçadores, respectivamente, glicerol, PBAT e ácido cítrico, como proposto neste trabalho.

A otimização de misturas normalmente requer a presença de todos os componentes. Contudo, em alguns casos, as proporções dos componentes puros devem obedecer a limites inferiores não-nulos, que devem ser menores que um.

Desta maneira, os teores da misturas em termos de pseudocomponentes x_i , isto é,

misturas dos componentes propriamente ditos, podem ser determinados pela seguinte equação:

$$x_i = \frac{c_i - a_i}{1 - \sum_{i=1}^q a_i}$$

Esta equação é uma espécie de codificação, onde c_i é a proporção do componente a ser designado e a_i é o seu limite inferior não-nulo, sendo $\sum_{i=1}^q a_i$ é a somatória dos limites inferiores de todos os componentes presentes na mistura (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2003).

Os pseudocomponentes facilitam a análise dos problemas de otimização, provavelmente porque a região experimental fica limitada quando as proporções dos componentes obedecem a limites inferiores.

A forma mais utilizada pelos pesquisadores para otimizar as propriedades de produtos poliméricos é o preparo de blendas, que nada mais são que misturas. No caso de filmes a base de amido, as propriedades mais freqüentemente otimizadas são: propriedades mecânicas, principalmente resistência à tração e alongação, e propriedades de barreira, como permeabilidade ao vapor de água (PVA).

3.10 OTIMIZAÇÃO MULTI-RESPOSTA (DESEJABILIDADE)

Para avaliar a relação entre as respostas e os componentes de uma mistura, bem como determinar a formulação que proporcione melhores propriedades, a técnica estatística conhecida como desejabilidade é comumente empregada.

O princípio do método da desejabilidade baseia-se na idéia de que a qualidade de um produto (ou processo), com múltiplas características de qualidade, é completamente inaceitável, quando pelo menos umas das características se encontram fora de alguns limites desejados. Quando várias respostas estão envolvidas, emprega-se o termo otimização de respostas combinadas (CASTRO et al., 2003) ou otimização multi-resposta (ARTEAGA et al., 1994).

A escolha de uma alternativa dentre um conjunto de possibilidades é conhecida como otimização. Através dela as variáveis respostas podem ser maximizadas ou minimizadas de acordo com o interesse tecnológico, empregando o

planejamento de ensaios para identificar os níveis ótimos dos componentes (variáveis independentes ou fatores) (CASTRO et al., 2003).

Dependendo da resposta que se deseja obter, ou seja, se deve ser maximizada ou minimizada ou assumindo um valor intermediário, diferentes tipos de funções desejabilidade podem ser utilizadas.

A justaposição de gráficos para otimização de respostas combinadas, a partir de modelos polinomiais, normalmente é de baixa eficiência. Atualmente, os métodos de otimização empregando programas são automáticos. Através do modelo matemático ajustado para cada variável resposta, o programa buscará, dentro do espaço experimental definido, a combinação de fatores que resultará (preditivamente) na melhor resposta (CASTRO et al., 2003).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAL

Para a fabricação dos filmes foram utilizados: amido de mandioca nativo (Indemil Ind. Com. Ltda, Brasil), glicerol e ácido cítrico anidro (Nuclear, São Paulo, Brasil). O polímero sintético biodegradável utilizado foi o poli (butileno adipato co-tereftalato) (PBAT), produzido pela BASF (Alemanha) com o nome comercial de Ecoflex[®] S BX 7025.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Produção dos Filmes

Misturas de amido, glicerol, ácido cítrico e PBAT foram preparadas nas proporções estabelecidas no planejamento experimental descrito no item 4.2.3.

Os filmes dessas misturas foram produzidos com auxílio de uma extrusora de laboratório marca BGM modelo EL-25 composta por uma rosca com diâmetro de 25 mm; caixa de alimentação com refrigeração à água; acionamento por motor de 10 CV com inversor de frequência; quatro zonas de aquecimento para a produção de *pellets* e cinco para a de filmes; matriz circular (50 mm) com ar interno para a formação do balão e anel de ar externo para resfriamento; controladores e indicadores de temperatura digital microprocessados; controle proporcional integral derivativo (PID) das zonas de aquecimento e refrigeração da torre de resfriamento; bobinador automático com duas bobinas de acionamento pneumático e granulador com regulador de velocidade.

O ácido cítrico foi primeiramente dissolvido em glicerol e em seguida foram adicionados o PBAT e o amido, respectivamente, nas concentrações estabelecidas pelo planejamento apresentado no item 4.2.3.

Em uma primeira etapa, foram produzidos *pellets* com as misturas de amido/glicerol/ácido cítrico/PBAT empregando matriz circular de 2 mm de diâmetro. Os *pellets* foram reprocessados para a formação dos filmes, por extrusão-sopro, com matriz circular de 50 mm. A rotação do parafuso foi de 40 rpm e o perfil de temperatura de 120°C/120°C/120°C/130°C/130°C. Essas condições foram estabelecidas em testes preliminares. A pressão do ar introduzido nos balões foi ajustada para produzir filmes com a menor espessura possível em um processo estacionário.

4.2.2 Caracterização dos Filmes

4.2.2.1 Propriedades mecânicas

Os testes de tração foram realizados utilizando-se um texturômetro marca Stable Micro Systems modelo TA TX2i, de acordo com o método da American Society for Testing and Material (ASTM D-882-00, 2001).

As amostras foram cortadas em dimensões de 100 mm x 25 mm e condicionadas em 53% de Umidade Relativa ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ – nitrato de magnésio) a 25°C por 48 horas antes da realização dos ensaios, quando então foram ajustadas às garras pneumáticas do equipamento. A distância entre as garras foi de 50 mm e a velocidade de tração de 50 mm.min⁻¹ (0,83 mm.s⁻¹). As propriedades de tração determinadas foram força máxima (MPa) e alongação na ruptura (%). Para cada tratamento foram preparados 5 corpos de prova na direção longitudinal e transversal de fabricação dos filmes.

4.2.2.2 Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

A permeabilidade ao vapor d'água foi determinada gravimetricamente, segundo o método da ASTM E-96-(00) (2000) com algumas

modificações. O filme, previamente condicionado por 48 horas em umidade relativa de equilíbrio (URE) de 64% (solução saturada de NaNO_2 (nitrito de sódio)), foi fixado na abertura circular (60 mm de diâmetro) da cápsula de permeabilidade, empregando-se graxa de silicone para garantir a migração de umidade exclusivamente através do filme. O interior da cápsula foi parcialmente preenchido com CaCl_2 anidro (cloreto de cálcio anidro) – 0% de URE, e o sistema foi introduzido no dessecador contendo solução saturada correspondente a uma URE maior que a do interior da cápsula (75,3% URE - NaCl (cloreto de sódio)), criando um gradiente de URE para a passagem de vapor d'água para o interior da cápsula. Foram realizadas nove pesagens sucessivas, em intervalos de tempo de 2 horas. O ganho de massa (m) foi graficado em função do tempo (t), e então se determinou o coeficiente angular (m/t) e a taxa de permeabilidade ao vapor d'água (TPVA) dada pela equação:

$$TPVA = \frac{m}{t} \times \frac{1}{A}$$

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

A permeabilidade ao vapor d'água foi obtida pela equação:

$$PVA = \frac{(TPVA \times e)}{p_s \times (UR_1 - UR_2)}$$

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

4.2.2.3 Espectro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR).

Os espectros de FTIR foram extraídos com auxílio de espectrofotômetro FT-IR 8300 da marca Shimadzu. As análises foram realizadas na região do infravermelho médio com Transformada de Fourier abrangendo número de

onda de 4000 a 400 cm^{-1} com resolução espectro de 4 cm^{-1} . Foram tomadas 200 varreduras em cada amostra.

Para obtenção das pastilhas, o KBr (brometo de potássio), foi triturado com ácido cítrico e glicerol em quantidades indeterminadas. Em seguida, visando simular as condições de operação da extrusora (perfil de temperatura e tempo de residência), uma mistura de quantidades também indeterminadas de ácido cítrico e glicerol foi aquecida em banho de óleo com auxílio de chapa aquecedora à 130°C por aproximadamente 3 minutos, essa mistura foi então macerada com o KBr para produção de uma nova pastilha.

Os espectros de FTIR-ATR foram obtidos com auxílio de um espectrofotômetro Thermoscientific Nicolet iS10 . O probe com feixe de germânio foi diretamente colocado em contato com a superfície dos filmes. Para cada espectro utilizou-se uma resolução de 4 cm^{-1} , realizando 100 varreduras entre a região de 4000-700 cm^{-1} .

4.2.2.4 Microscopia eletrônica de varredura

A análise de microestrutura dos filmes com e sem ácido cítrico foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As amostras foram imersas em nitrogênio líquido para congelamento rápido, fraturadas com auxílio de pinças de aço inoxidável e introduzidas em dessecador com cloreto de cálcio (0% URE), para secar, durante 48 horas, antes do revestimento com ouro com um Sputter Coater BAL-TEC SCD 050. Um microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 200 foi utilizado para obtenção das micrografias.

4.2.2.5 Análise subjetiva

Os filmes produzidos com amido, glicerol, ácido cítrico e PBAT, bem como os controles, foram analisados quanto à homogeneidade, manuseabilidade (manuseio sem ruptura), aderência e aspectos de superfície.

4.2.3 Planejamento Experimental e Análise Estatística

As misturas de amido/glicerol/ácido cítrico/PBAT foram preparadas segundo Planejamento de Misturas Ternárias onde os componentes foram: Glicerol (G), Ácido Cítrico (AC) e Amido/PBAT (AP).

Devido à necessidade de que todos os componentes estivessem presentes nas formulações, assim como em concentrações que possibilitassem a obtenção de filmes com características aceitáveis, foi necessário estabelecer restrições para os teores máximos e mínimos de cada um deles (NETO; SCARMINIO; BRUS, 2003).

Os componentes, bem como suas faixas de concentração, estão indicados na Tabela 1.

Tabela 1 – Teores máximos e mínimos dos componentes das misturas utilizadas na produção de filmes por extrusão.

Componentes	mínimo (%)*	máximo (%)*
Glicerol (G)	7,5	10,5
Ácido cítrico (AC)	2,5	4,5
Amido/PBAT (AP)	85	90

*porcentagens em relação à mistura total.

Poliésteres biodegradáveis, como o PBAT, geralmente são caros, portanto, outra proposta do presente trabalho era aumentar a concentração de amido ao passo que a de PBAT era diminuída, de maneira que a proporção amido: PBAT foi de 3:2 em todos os tratamentos (8 ensaios e 2 repetições no ponto central).

Os teores dos componentes, em valores reais e em pseudocomponentes, em cada ensaio, estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Planejamento experimental para estudo das propriedades dos filmes de amido, PBAT, glicerol e ácido cítrico, em proporções reais dos componentes na mistura e em pseudocomponentes.

Ensaio	Concentrações Reais			Pseudocomponentes*		
	Glicerol (%)	Ácido Cítrico (%)	Amido PBAT (%)	Glicerol (x_1)	Ácido Cítrico (x_2)	Amido PBAT (x_3)
1	7,5	2,5	90,0	0,0	0,0	1,0
2	10,5	2,5	87,0	0,6	0,0	0,4
3	7,5	4,5	88,0	0,0	0,4	0,6
4	10,5	4,5	85,0	0,6	0,4	0,0
5	7,5	3,5	89,0	0,0	0,2	0,8
6	10,5	3,5	86,0	0,6	0,2	0,2
7	9,0	2,5	88,5	0,3	0,0	0,7
8	9,0	4,5	86,5	0,3	0,4	0,3
9 ^(a)	9,0	3,5	87,5	0,3	0,2	0,5
10 ^(a)	9,0	3,5	87,5	0,3	0,2	0,5

*Calculados a partir das equações: $x_1 = (C_{\text{glicerol}} - 0,075)/0,05$; $x_2 = (C_{\text{ácido cítrico}} - 0,025)/0,05$; $x_3 = (C_{\text{amido/PBAT}} - 0,85)/0,05$; ^(a) repetição no ponto central.

Após a realização dos ensaios e coleta dos dados, uma equação polinomial foi ajustada para cada resposta, estimando-se os coeficientes através dos modelos de Scheffé (para três componentes): linear (Equação 1), quadrático (Equação 2) e cúbico especial (Equação 3).

$$y = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 \quad (1)$$

$$y = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 \quad (2)$$

$$y = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{123} x_1 x_2 x_3 \quad (3)$$

Nos quais y é a variável dependente, β o coeficiente de regressão para cada

componente do modelo, $x_1 =$ glicerol, $x_2 =$ ácido cítrico e $x_3 =$ amido/PBAT .

As respostas avaliadas foram: força máxima na ruptura, alongação e permeabilidade ao vapor de água. Análise de Variância (ANOVA) foi realizada para

avaliar o nível de significância, o coeficiente de determinação (R^2) e a falta de ajuste dos modelos matemáticos ajustados para cada variável dependente.

Os modelos matemáticos, utilizados para avaliar o efeito das proporções dos componentes nas propriedades dos filmes produzidos, foram obtidos a partir dos resultados experimentais das duplicatas de cada tratamento para variáveis respostas força máxima, alongação e permeabilidade ao vapor de água.

O processo de otimização da formulação foi realizado através da técnica estatística da desejabilidade, tendo em mãos os resultados experimentais de força máxima (MPa), alongação (%) e permeabilidade ao vapor de água (PVA) e os modelos matemáticos devidamente ajustados para cada variável. Através deste método foi possível estabelecer prioridades. A alongação foi ajustada como nível máximo desejável. O nível desejável de força máxima foi fixado como intermediário, enquanto que a PVA foi especificada como nível mínimo.

Uma formulação controle, sem ácido cítrico, para avaliar o efeito do ácido cítrico nas blendas, foi estabelecida a partir da formulação proposta pela desejabilidade. Por se tratar de uma mistura a proporção de ácido cítrico foi distribuída entre os componentes glicerol e amido/PBAT.

Para obtenção do planejamento experimental, análise dos dados e construção dos gráficos (superfície de resposta e função desejabilidade) foi utilizado o programa Statistica versão 8.0 (Statsoft, 2004).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 PROPRIEDADES DOS FILMES

5.1.1 Características Gerais

Os filmes das blendas de amido/PBAT plastificadas com glicerol e compatibilizadas com ácido cítrico apresentaram boa manuseabilidade e processabilidade, com espessuras variando entre 0,087 e 0,266 mm e com grau de transparência que pode ser observado na Figura 9.

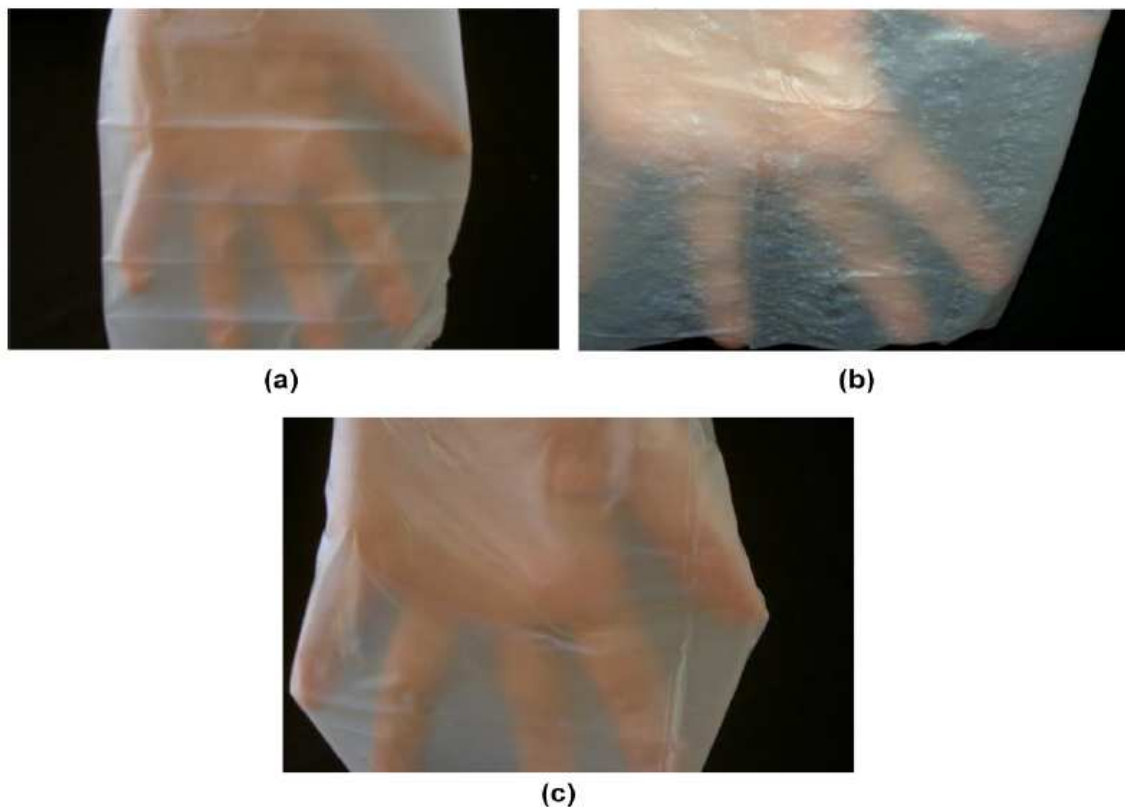


Figura 9 – Fotos dos filmes produzidos por extrusão sopra: (a) 7,5% glicerol e 2,5% ácido cítrico (tratamento 1); (b) 9,0% glicerol e 3,5% ácido cítrico (ponto central); (c) 10,5% glicerol e 4,5% ácido cítrico (tratamento 4). (As proporções de amido/PBAT são as que faltam para completar 100%).

A presença de maior concentração de glicerol, no tratamento 4 (Figura 9c), no qual o teor de ácido cítrico também é maior, pode ter facilitado a ação do ácido como compatibilizante, permitindo melhor interação entre as cadeias poliméricas (amido e PBAT), formando um filme com superfície mais homogênea. O aumento na mobilidade das cadeias, que parece ter possibilitado melhor adesão interfacial entre as fases, pode ser atribuído à ação conjunta do glicerol e do ácido cítrico como plastificantes, pois, em excesso, o ácido residual livre pode atuar como tal (SHI et al., 2008).

As fotos apresentadas na Figura 9 são dos tratamentos com maiores (c) e menores (a) proporções de glicerol e ácido cítrico e do ponto central (b), com quantidades intermediárias destes dois reagentes. Pode-se observar que os ensaios do ponto central tiveram sua homogeneidade comprometida, provavelmente, por aglomerados de amido termoplástico.

Ao reagir com ácido cítrico, na etapa de peletização, o amido é modificado, podendo formar citrato de diamido. A ocorrência dessa modificação dentro do grânulo ocasiona uma alteração na sua conformação, que fica similar à de um *donuts*, conforme foi observado por MEV (Figura 10). Essa modificação também deve responder pela preservação do grânulo durante a fase de reprocessamento dos *pellets* para obtenção dos filmes pela técnica de balão, o que justificaria o surgimento de rugosidades presentes na Figura 9b.

Segundo Xie et al. (2006), após o aquecimento de citrato de amido de milho a 100°C por 30 minutos, a estrutura dos *donuts* permaneceu intacta, comprovando que as ligações cruzadas são termicamente estáveis. Mesmo que sua presença possa comprometer a qualidade dos filmes (menor homogeneidade – Figura 9b) essas estruturas se tornam uma evidência da ocorrência de ligações cruzadas entre o ácido cítrico e o amido.

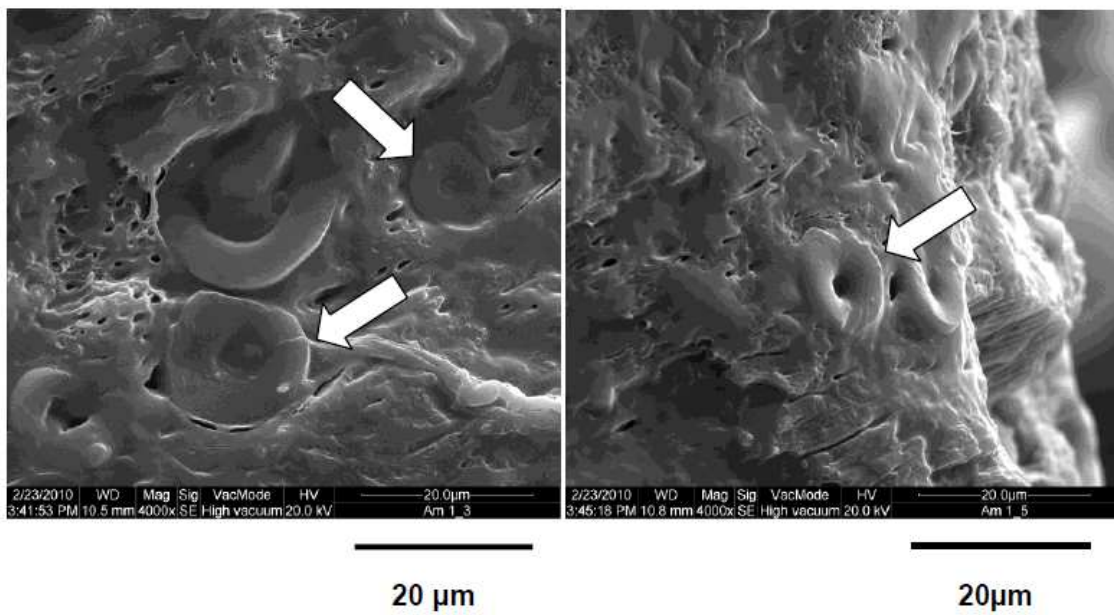


Figura 10 – Micrografias de fratura (4000 x) de filme de blenda de amido/PBAT plastificada com glicerol e compatibilizada com ácido cítrico (7,5% glicerol – 0,5% ácido cítrico – 92,0% amido/PBAT) (Filme produzido em ensaio preliminar).

À medida que a concentração de ácido cítrico é aumentada nas blendas de amido/PBAT observa-se a diminuição na quantidade destes donuts presentes no material (Figura 11).

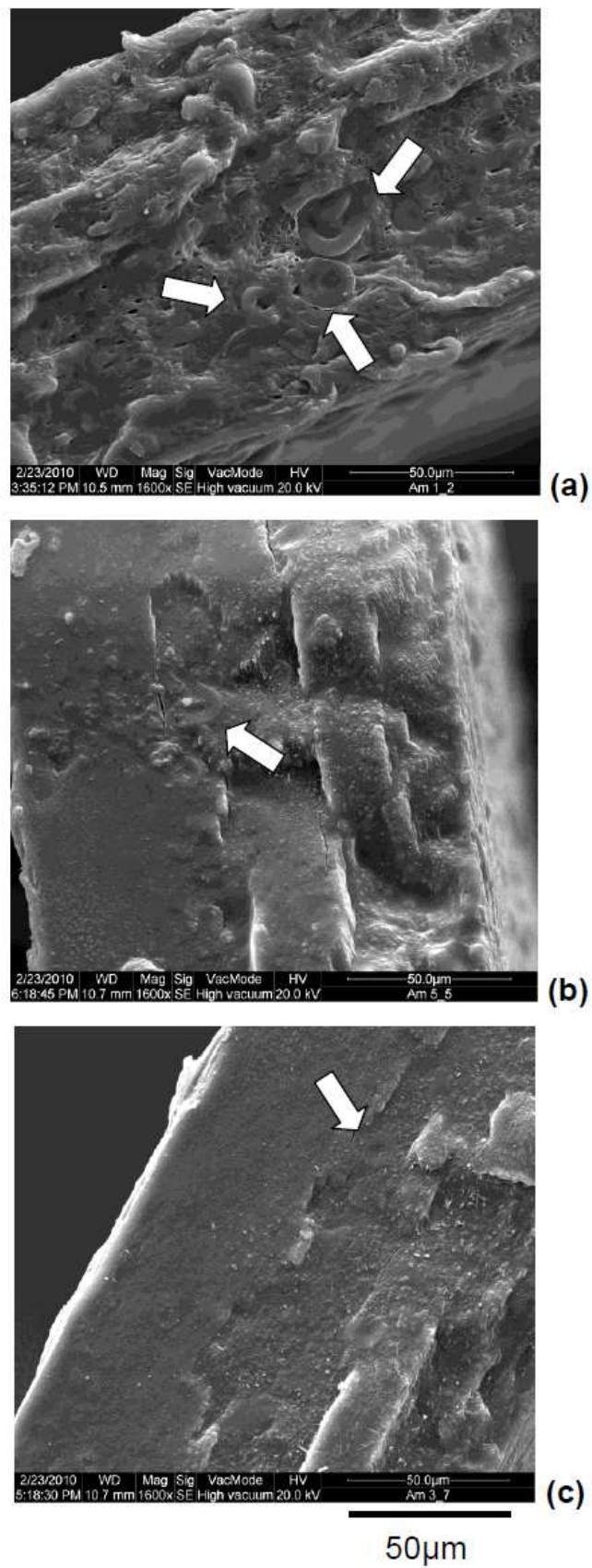


Figura 11 – Micrografias de fratura (1600 x) de filmes de amido/PBAT plastificados com glicerol e compatibilizados com ácido cítrico nas concentrações (p/p): (a) 0,5%, (b) 1,5% e (c) 2,5% (Filmes produzidos em ensaios preliminares).

A procura pela mistura perfeita de amido/poliéster é ainda uma incógnita para muitos pesquisadores (RAQUEZ et al., 2008). Blendas com comportamento físico e mecânico satisfatório requerem o controle da dispersão das fases bem como da adesão interfacial entre elas. O enxerto de grupos funcionais altamente reativos que podem interagir com os grupos hidroxilas do amido para formar ligações covalentes pode ser feito por extrusão reativa.

O processo de extrusão converte energia mecânica em calor, esse calor associado com a pressão gerada no interior do equipamento provoca variações na viscosidade do material (GUHA; ALI, 2002). Jiugao, Ning e Xiaofei (2005) usaram o processo de extrusão para modificar o amido termoplástico (amido de milho e glicerol) com ácido cítrico. A rotação do parafuso utilizada para produzir o material foi de 20 rpm. Eles observaram uma redução nos valores de viscosidade do material que foi atribuída à diminuição das interações entre as moléculas de amido com conseqüente deslizamento entre as cadeias. Esse aumento de fluidez é considerado um fator importante para melhorar a mistura de ATP com polímeros sintéticos como PBAT.

No presente trabalho, em conformidade com o relatado por Ning et al. (2007), a possível redução na viscosidade do material fundido pode ser atribuída a fragmentação dos grânulos de amido não somente devido a ação da temperatura e do atrito mecânico gerado pelo processo, uma vez que a velocidade da rosca define a fluidez do material, mas também pela ação específica do ácido cítrico. Entretanto, se, por um lado, essa fragmentação pode melhorar a difusão do amido termoplástico na fase de PBAT, originando uma estrutura que tem sua uniformidade aumentada com o aumento da concentração de ácido cítrico (Figura 11), em razão da redução no tamanho das partículas, por outro, pode reduzir a resistência do material, o que foi observado no presente trabalho e será relatado no item 5.1.2

O ácido cítrico apresenta uma estrutura química que lhe confere diferentes funções dependendo da concentração presente na blenda. O ideal seria encontrar uma concentração ideal de ácido cítrico, porque:

1. Conforme sugerido por Reddy e Yang (2009), concentrações de ácido cítrico abaixo de 5% provocam poucas melhorias na resistência de material, uma vez que não há ligações cruzadas suficientes, ao passo que, em concentrações superiores a 5%, ocorre um excesso de ligações cruzadas que limitam a mobilidade

das cadeias, ocasionando uma diminuição nos valores de alongação;

2. Em excesso, o ácido cítrico residual livre pode atuar como plastificante, contribuindo para a dispersão entre as fases poliméricas, mas o excesso de plastificante (glicerol + ácido cítrico residual) pode contribuir para o aumento da aderência do material e, portanto, prejudicar a processabilidade, conforme observado em testes preliminares e também relatado por outros autores (SHI et al., 2007; SHI et al., 2008; THUNWALL et al., 2008);
3. A fragmentação e dissolução da estrutura molecular do amido podem ter duas faces, como comentado acima (compatibilização amido/PBAT e/ou redução da resistência); e
4. De maneira similar ao observado por Raquez et al. (2008), em amido termoplástico compatibilizado com anidrido maleico por extrusão reativa é possível que ocorra a formação de glicosídeos derivados da reação entre o glicerol e o carbono anomérico do anel de glicose (Figura 12).

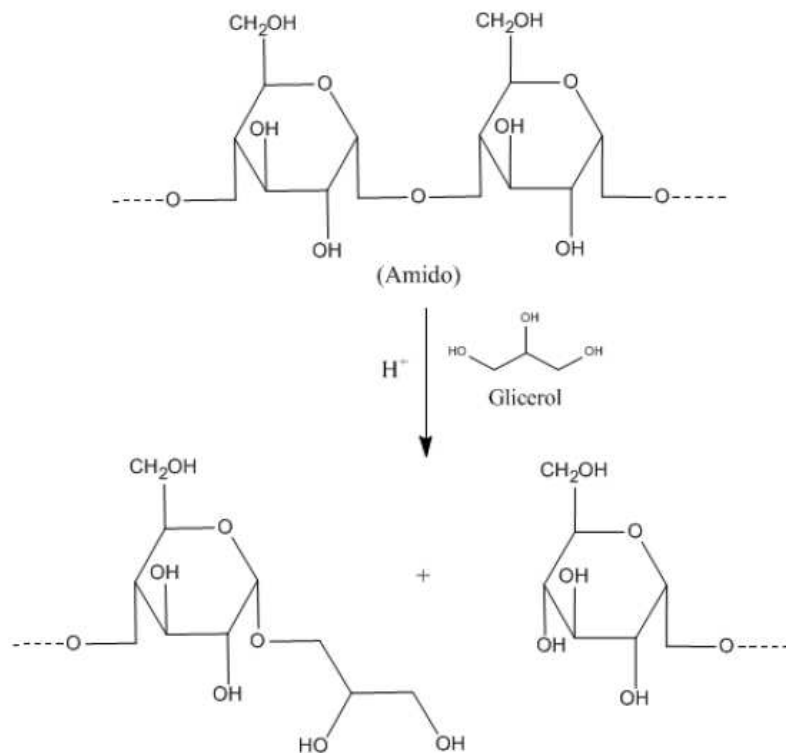


Figura 12 – Esquema da glicosilação entre amido e glicerol
Fonte: Raquez et al. (2008).

Essa glicosilação pode responder pela baixa resistência do material obtido neste trabalho (conforme será apresentado no item 5.1.2), uma vez que pode gerar um efeito estérico impedindo a aproximação entre as cadeias. Há de se considerar, ainda, a possível reação de esterificação entre glicerol e ácido cítrico, que indisponibilizaria parcialmente o ácido para atuar como agente reforçador, possa ter reduzido a resistência à tração do material.

5.1.2 Propriedades Mecânicas e Permeabilidade ao Vapor de Água

As proporções reais dos componentes e os valores médios de força máxima, alongação e permeabilidade ao vapor de água dos filmes de amido, glicerol, PBAT e ácido cítrico produzidos por extrusão sopro estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Valores médios e desvio padrão da força máxima, alongação e permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes produzidos por extrusão.

Ensaio	Proporção entre Componentes			Variáveis Resposta		
	Glicerol (%)	Ácido Cítrico (%)	Amido PBAT (%)	Força Máxima (MPa)	Elongação (%)	PVA ($\times 10^{-11}$ g/s.m.Pa)
1	7,5	2,5	90,0	7,151 \pm 0,116	8,610 \pm 0,107	9,662 \pm 0,405
2	10,5	2,5	87,0	6,812 \pm 0,122	20,133 \pm 2,507	5,695 \pm 0,097
3	7,5	4,5	88,0	6,058 \pm 0,087	11,160 \pm 1,513	6,180 \pm 0,082
4	10,5	4,5	85,0	2,831 \pm 0,045	23,625 \pm 1,925	5,672 \pm 0,439
5	7,5	3,5	89,0	5,319 \pm 0,339	14,130 \pm 4,152	3,717 \pm 0,120
6	10,5	3,5	86,0	1,805 \pm 0,002	20,936 \pm 1,499	12,73 \pm 0,679
7	9,0	2,5	88,5	5,449 \pm 0,523	16,213 \pm 0,938	5,498 \pm 0,158
8	9,0	4,5	86,5	2,743 \pm 0,310	19,173 \pm 0,024	10,505 \pm 0,318
9 ^(a)	9,0	3,5	87,5	4,512 \pm 0,165	12,757 \pm 0,378	6,228 \pm 0,008
10 ^(a)	9,0	3,5	87,5	4,812 \pm 0,253	18,101 \pm 2,086	5,742 \pm 0,244

^(a) Repetição no ponto central;

Os modelos matemáticos que melhor se ajustaram aos resultados experimentais de força máxima, alongação e PVA, bem como as respectivas ANOVA, estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Coeficientes de regressão e análise de variância dos modelos polinomiais das respostas de propriedades mecânicas e permeabilidade ao vapor de água.

Coeficientes		Respostas (y)		
		Força máxima	Elongação	PVA
Linear	β_1	7,653*	26,959*	29,033*
	β_2	19,007*	17,353*	48,737*
	β_3	7,095*	9,851*	9,893*
Quadrático	β_{12}	-41,726*		-127,053*
	β_{13}	-5,025		-57,894*
	β_{23}	-24,669*		-83,570*
Cúbico	β_{123}			274,236*
R^2		0,81	0,77	0,76
Significância do modelo (p)		0,022*	0,000*	0,002*
Falta de ajuste (p)		0,000*	0,469	0,000*

$y = \beta_1 G + \beta_2 AC + \beta_3 AP + \beta_{12} (G)(AC) + \beta_{13} (G)(AP) + \beta_{23} (AC)(AP) + \beta_{123} (G)(AC)(AP)$; G: glicerol, AC: ácido cítrico e AP: amido/PBAT; *significativo em nível de 5% de significância ($p \leq 0,05$).

Os modelos foram significativos ($p < 0,05$), apresentando valores de R^2 superiores a 0,70. A falta de ajuste dos modelos ajustados para força máxima e PVA ($p < 0,05$) é consequência do baixo valor do erro puro e, portanto, pode ser desconsiderada.

Um filme usado para embalagem deve ser resistente à ruptura sem, no entanto, perder sua flexibilidade, a fim de se ajustar às possíveis agressões que o produto armazenado possa sofrer, durante o período de transporte e/ou estocagem.

A força máxima dos filmes foi mais influenciada pela interação entre os componentes G*AC, seguida da interação entre AC*AP (ANOVA – Tabela 4). O efeito linear da concentração de ácido cítrico contribuiu de maneira significativa e positiva para a resistência, entretanto, as interações deste com os demais componentes da mistura (glicerol e amido/PBAT) foram antagônicas (sinal negativo), contribuindo, assim, para a diminuição da resistência dos filmes.

A elongação sofreu maior influência do efeito linear do glicerol, que foi positivo e significativo, indicando que maiores concentrações deste componente provocam um aumento na elasticidade do material, como proposto por muitos autores (MALI et al. 2006; MANGAVEL et al., 2003; SHI et al., 2007; BONA, 2007; LUO et al., 2009).

Através das superfícies de contorno apresentadas na Figura 13, observa-se que, aumentando a concentração de ácido cítrico, ocorre uma diminuição nos valores de resistência à ruptura (Figura 13a) e de alongação. (Figura 13b).

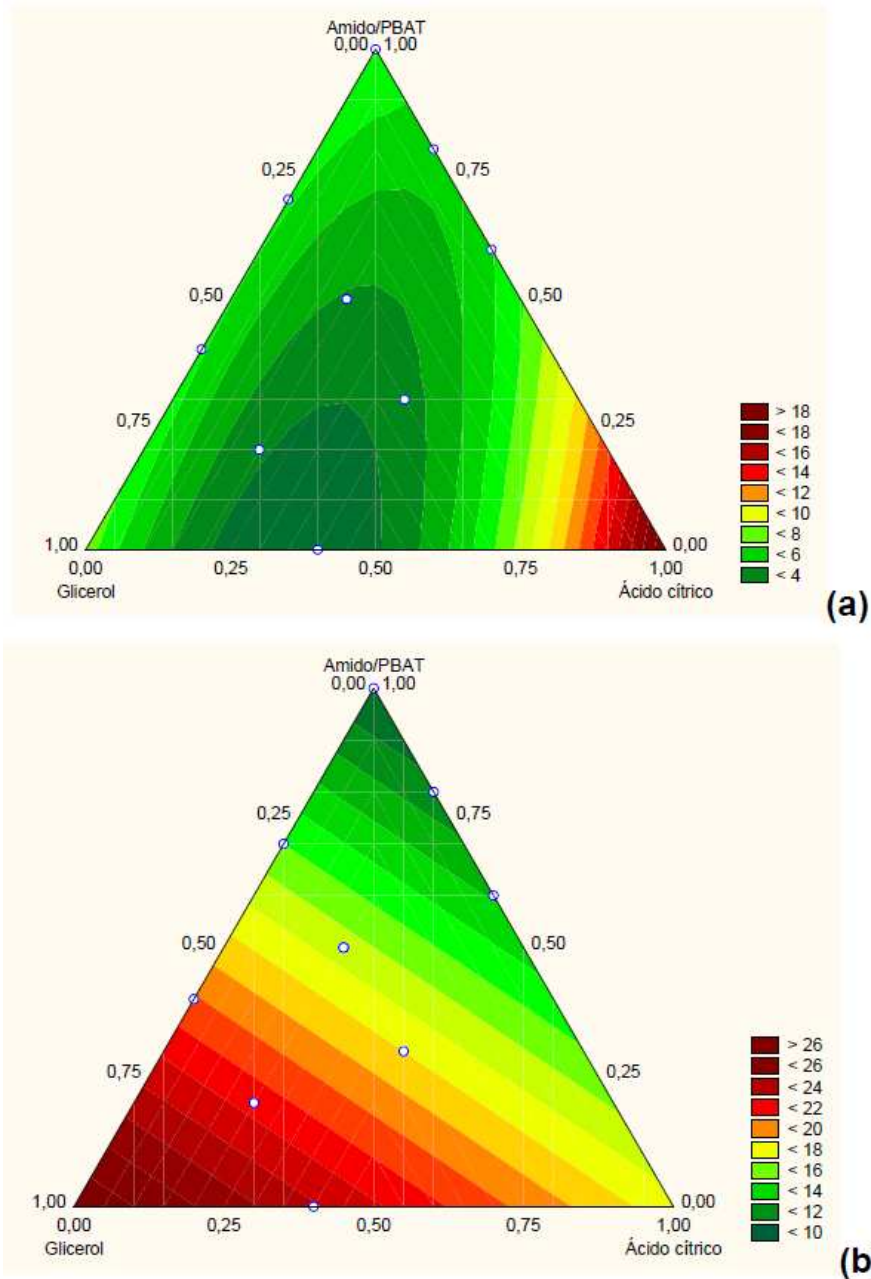


Figura 13 – Superfícies de contorno para (a) força máxima (MPa) e (b) alongação (%) das blendas de amido/PBAT plastificadas com glicerol e compatibilizadas com ácido cítrico (Os pontos assinalados correspondem aos ensaios realizados e delimitam a região experimental).

A resistência e a alongação na ruptura dos filmes variaram de 1,81 a 7,15 MPa e de 8,61 a 23,63%, respectivamente.

Costa (2007) produziu filmes, por extrusão sopra, de amido termoplástico e PBAT em diferentes proporções. Os filmes com 60% de ATP (concentração próxima às empregadas por nós em algumas das blendas), condicionados em 53% de URE, apresentaram uma resistência à ruptura de aproximadamente 6,0 MPa. Os filmes contendo 80% de ATP apresentaram valores de alongação de 50% que foi maior que os observados para as formulações com 60 e 70% de ATP (10 e 12%, respectivamente) e esses menores valores de alongação foram atribuídos à presença de aglomerados de ATP não compatibilizado, que seria um obstáculo para alongação da matriz rica em PBAT.

No presente trabalho, entretanto, deve-se salientar como diferença a presença do ácido cítrico e condições operacionais diferentes. A redução na alongação do material, neste caso, pode ser atribuída a acidólise das cadeias (Figura 14) provocada pelo excesso de ácido cítrico.

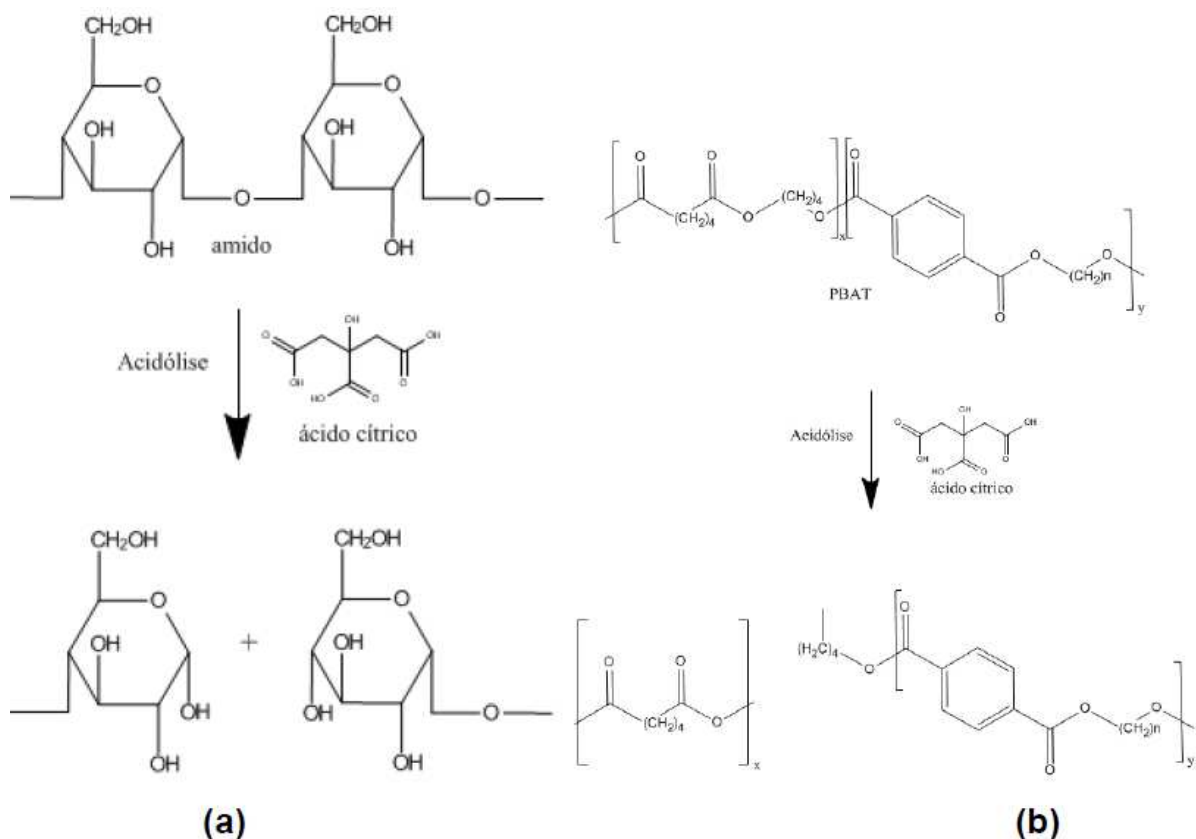


Figura 14 – Reação de acidólise promovida pelo ácido cítrico: (a) no amido e (b) PBAT.

Os valores superiores de resistência a ruptura (até 7,15MPa), quando comparados aos do trabalho de Costa (2008), possivelmente se devem ao aumento da compatibilidade entre as fases poliméricas e às possíveis ligações cruzadas promovidas pela presença de ácido cítrico nas concentrações mais baixas utilizadas (2,5% p/p).

As ligações cruzadas formadas entre o ácido cítrico e o amido e/ou PBAT deveriam reforçar as interações intermoleculares aumentando a resistência mecânica do material, conforme observado por Shi et al. (2008). Estes autores observaram que filmes de amido de milho e álcool polivinílico, produzidos por *casting*, apresentaram menor resistência à ruptura (39 MPa) que os filmes com 5% de ácido cítrico (48 MPa), entretanto, aumentando a concentração de ácido de 5 para 10, 20 e 30%, notaram uma redução na resistência mecânica, mas com aumento na elongação de 101,8 para 126,7, 178,9 e 207,8, respectivamente, que foi atribuído ao efeito plastificante do ácido cítrico residual livre.

Diversas razões poderiam justificar o contraste do presente trabalho com o apresentado acima: (1) as diferentes matérias- primas, (2) os métodos diferentes de manufatura dos filmes e (3) diferentes balanços entre as reações de mono-esterificação, ligações cruzadas e acidólise.

A extrusão é uma técnica promissora para o caso de formação de ligação cruzada por esterificação, pois provoca o aquecimento do material por energia térmica e/ou mecânica (fricção do material entre o parafuso e as paredes do canhão). Entretanto, a severidade do processo, que pode ser observada através dos parâmetros de controle, como perfil de temperatura e rotação do parafuso, pode afetar as propriedades mecânicas do material, como elasticidade e resistência. Propriedades mecânicas dos materiais de amido podem ser diminuídas quando empregada a extrusão, pois o processo pode danificar o grânulo provocando degradação molecular.

Ao produzir amido de milho modificado, plastificado com glicerol (20% p/p), usando como agente funcional o anidrido maleico (2,5; 5,0 e 8,0% p/p), com auxílio de extrusor dupla rosca, Raquez et al. (2008) observaram formação de mono e diésteres.

A possível formação de ligações mono éster entre o ácido cítrico e amido ou PBAT (Figura 15 a e 15 b) bem como ligação cruzada entre amido e glicerol (Figura 15 c) pode provocar um efeito estérico, impedindo ou ao menos

reduzindo a aproximação entre as cadeias poliméricas, o que poderia responder pela diminuição da resistência à ruptura do material.

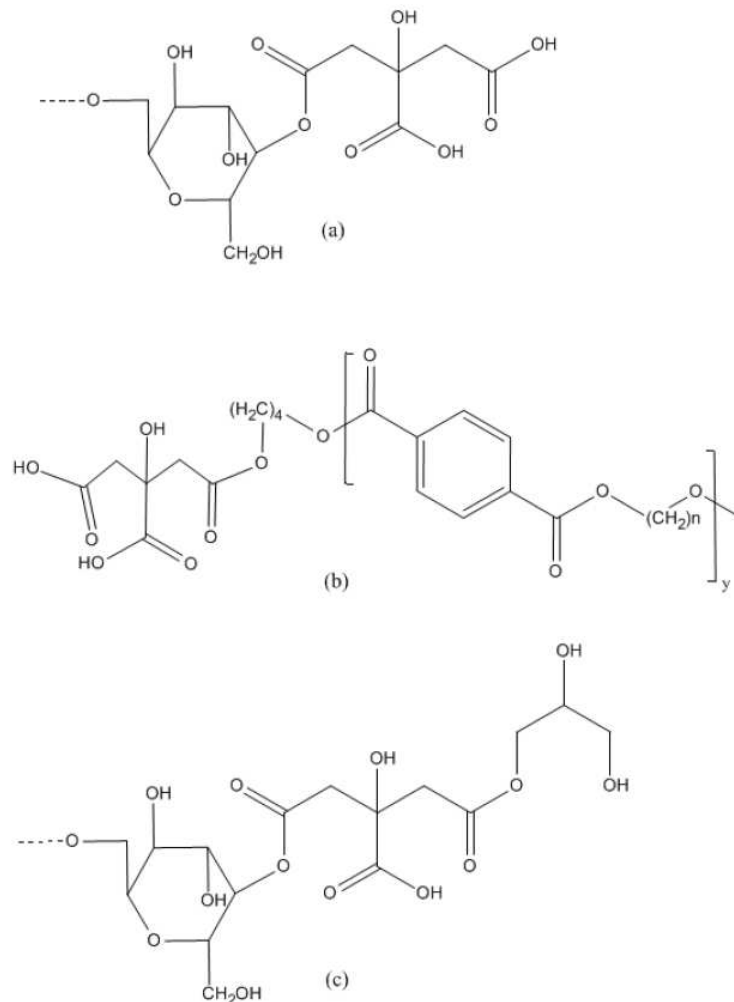


Figura 15 – Estrutura química de ésteres de ácido cítrico: (a) monoéster de amido, (b) monoéster de PBAT e (c) diéster amido:glicerol com ligação cruzada.

O ácido cítrico pode ter provocado, também, a fragmentação (hidrólise) do amido. Se, por um lado, essa fragmentação pode melhorar a difusão do amido termoplástico na fase de PBAT, em razão da redução no tamanho das cadeias, por outro, pode reduzir a resistência do material, pelo impacto na continuidade da estrutura.

Ning et al. (2007) observaram que a adição de concentrações superiores a 3% de ácido cítrico, em relação à mistura Amido Termoplástico: PEBD (1:1) provocou uma diminuição nas propriedades mecânicas (resistência à ruptura e

elongação) dos filmes, atribuída à acidez do ácido cítrico que, possivelmente, provocou a degradação molecular do amido.

Há de se considerar, ainda, que o modo de preparo das misturas para produção dos filmes, possa ter contribuído para valores de resistência à ruptura inferiores aos esperados e observados por outros autores. Isso porque existe a possibilidade de o ácido cítrico reagir com o glicerol, por reações de esterificação, ficando indisponível para formação de ligações cruzadas com amido e/ou PBAT.

Dentre as propriedades de barreira de filmes, que podem ser definidas como a capacidade de evitar a transmissão de gases e vapores, a permeabilidade ao vapor de água tem um espaço significativo.

Durante a estocagem, a migração de vapores de água pode comprometer a estabilidade de muitos alimentos, afetando suas características sensoriais, físico-químicas e microbiológicas. Desta maneira, um filme com permeabilidade ao vapor de água mínima é desejado para grande parte das aplicações.

O modelo matemático que melhor se ajustou aos resultados experimentais de permeabilidade ao vapor de água foi o cúbico especial (R^2 de 0,76), apresentado na Tabela 4.

Todas as variáveis foram significativas, sendo que a interação entre os três componentes da mistura (glicerol, ácido cítrico e amido/PBAT) exerceu maior influência sobre a resposta. Contudo, a interação entre os componentes glicerol e ácido cítrico (G*AC) mostrou uma influência que não pode ser desconsiderada. Essa interação foi antagônica (sinal negativo), contribuindo, assim, para a diminuição da permeabilidade ao vapor de água dos filmes. Da mesma maneira, as demais interações binárias também foram antagônicas, mas tiveram um efeito menor.

A superfície de contorno apresentada na Figura 16 mostra que os menores valores de PVA são observados em menores concentrações de glicerol com proporções intermediárias de ácido cítrico, sendo que a faixa de variação dos valores de PVA foi de 3,71 a $12,73 \times 10^{-11}$ g/s.m.Pa).

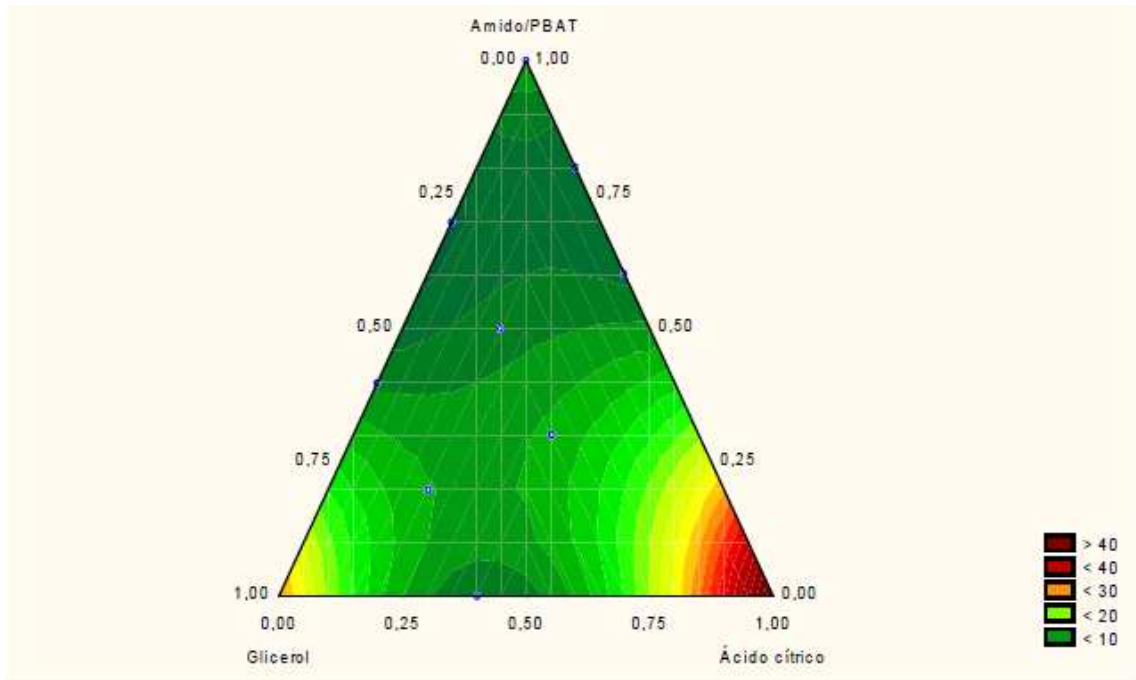


Figura 16 – Superfície de contorno para permeabilidade ao vapor de água ($\times 10^{-11}$ g/s.m.Pa) de blendas de amido/PBAT plastificadas com glicerol e compatibilizadas com ácido cítrico (Os pontos assinalados correspondem aos ensaios realizados e delimitam a região experimental).

O ácido cítrico possivelmente formou ligações cruzadas com o amido, através de reação de esterificação. Desta forma, os grupos hidrofílicos presentes no amido foram substituídos por grupos hidrofóbicos (grupos éster) que podem responder pela ligeira redução dos valores de PVA dos filmes.

Xiaofei et al. (2009) observaram uma pequena redução nos valores de PVA dos filmes de amido de arroz, glicerol e ácido cítrico produzidos por extrusão. A adição de 12% de amido de arroz modificado com ácido cítrico na matriz de amido termoplástico provocou uma redução de $5,01 \times 10^{-10}$ g/s.m.Pa para $2,04 \times 10^{-10}$ g/s.m.Pa.

No presente trabalho, os valores de PVA observados foram menores que os obtidos por Xiaofei et al. (2009). Entretanto, deve-se ressaltar a presença de poliéster nas blendas utilizadas para produção destes filmes. Os poliésteres biodegradáveis, como PBAT, possuem em sua estrutura grupos éster (hidrofóbicos) que também devem contribuir para a barreira ao vapor de água.

Ren et al. (2009) produziram filme, por injeção, depois de processar a mistura de ATP e PBAT para produção de pellets, por extrusão. Os autores

utilizaram um compatibilizante com grupo funcional anidrido, e observaram que as blendas de ATp/PBAT (1:1) compatibilizadas apresentaram menores valores de absorção de água que as não compatibilizadas.

Há de se considerar, ainda, que o ácido cítrico, atuando como compatibilizante, diminui a tensão interfacial entre as fases amido/PBAT, melhorando a adesão entre as cadeias, de maneira a formar uma estrutura mais compacta, como poderá ser observado nas micrografias apresentadas no item 5.2.1.1.

5.1.3 Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Shi et al. (2008) sugeriram que a reação de esterificação em blendas de amido de milho, álcool polivinílico (PVA), glicerol e ácido cítrico ocorre, exclusivamente, entre o ácido e o amido e/ou PVA.

No entanto, os ésteres, que possuem fórmula geral RCO_2R_1 (ou $RCOOR_1$), resultam da reação de um ácido carboxílico e um álcool, através da remoção de uma molécula de água (SOLOMONS; FRYHLE, 2001). Portanto, a presença de sítios ativos, tais como grupos carboxílicos no ácido cítrico e hidroxilas no glicerol, favorecem a reação de esterificação entre estas duas moléculas, originando o citrato de glicerina, como mostrado na Figura 17.

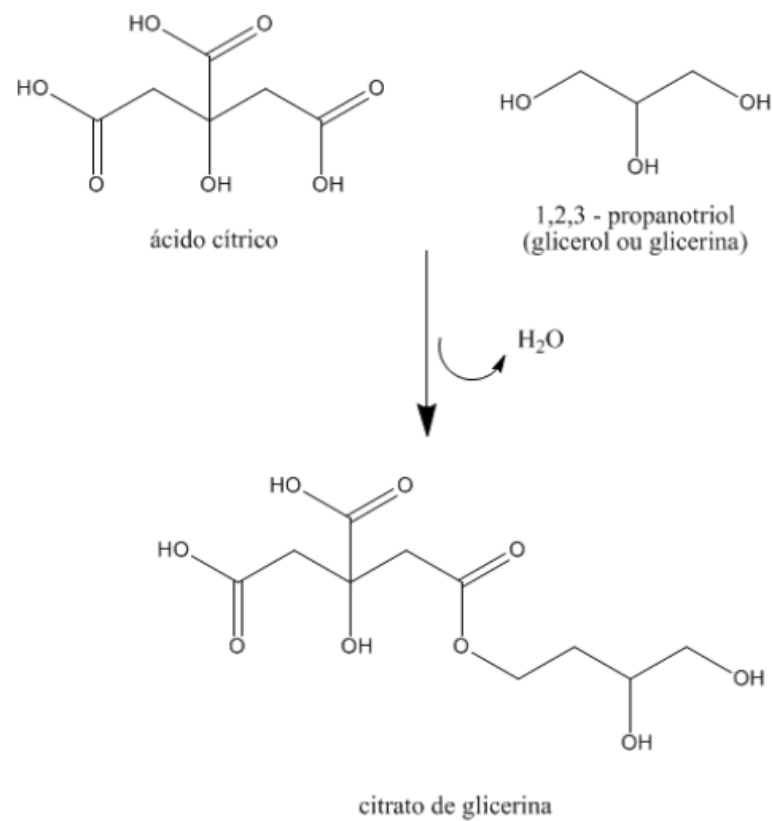
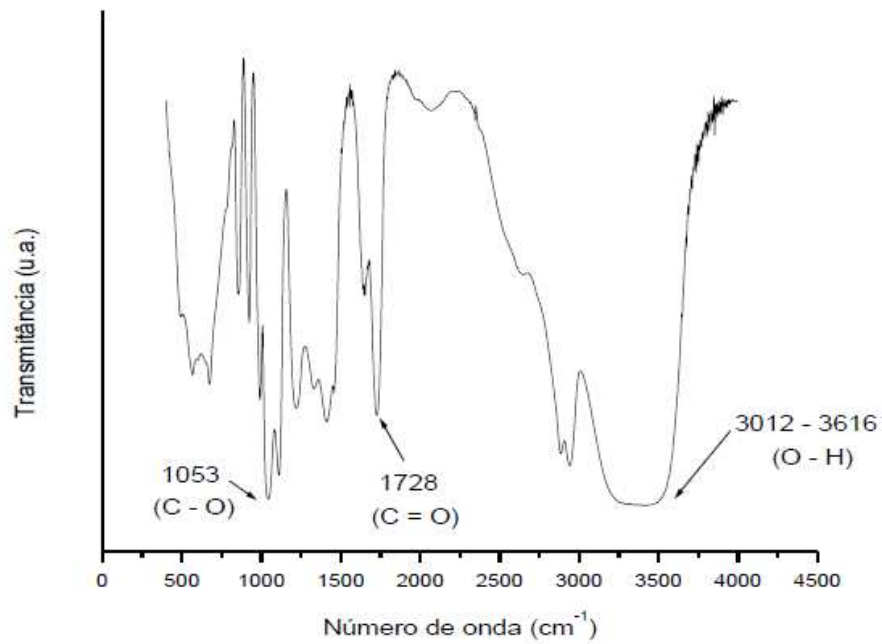
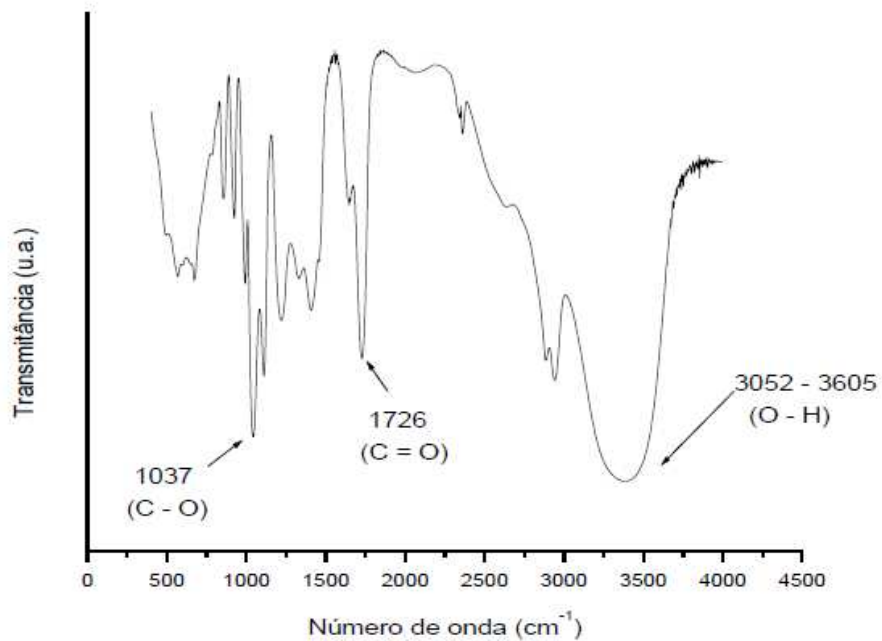


Figura 17 – Esquema da reação de esterificação entre ácido cítrico e glicerol.

A Figura 18 mostra o espectro de FTIR para misturas de ácido cítrico e glicerol, antes e depois de aquecimento em banho de óleo a 130°C, por 3 minutos. Este aquecimento foi feito visando simular as condições de operação da extrusora durante a produção dos filmes.



(a)



(b)

Figura 18 – Espectro de Infravermelho com Transformada de Fourier da mistura de: (a) glicerol e ácido cítrico sem aquecimento e (b) glicerol e ácido cítrico com aquecimento.

Os espectros antes e depois do aquecimento apresentaram bandas de absorção na região de 1728 e 1726 cm^{-1} , respectivamente, que é referente à

vibração do estiramento da ligação C=O de grupos éster. Entretanto, pode-se observar que, aparentemente, a intensidade deste pico na mistura submetida ao aquecimento é ligeiramente maior que a da mistura sem aquecimento, sugerindo que a reação de esterificação possa ser favorecida pela temperatura.

Segundo Xie, Liu e Cui (2006), quanto maior a quantidade de grupos ésteres presentes na estrutura, maior será a intensidade do pico correspondente.

Além disso, a presença da carbonila de éster (citrato de glicerina) mesmo depois do aquecimento, sugere que este composto é termicamente estável e que a reação de esterificação é irreversível e acentuada com a temperatura.

Outra evidência da possível formação de éster entre o glicerol e o ácido cítrico é a redução da largura do pico referente às associações poliméricas de ligações O-H presentes nos dois espectros, de 3012 a 3616 cm^{-1} no espectro sem aquecimento, e 3052–3605 cm^{-1} para o espectro com aquecimento. Possivelmente, durante o aquecimento que favorece a reação de esterificação, mais grupos O-H reagiram com grupos carboxílicos do ácido cítrico justificando a diminuição no número de OH presente no espectro. Pela reação de esterificação estes grupos O-H perdem o hidrogênio para formar a molécula de água que é liberada durante a reação formando a ligação C-O, como mostrada na Figura 17. A vibração da ligação C-O do grupamento C-O-C, apresentou picos de absorção em 1037 e 1053 cm^{-1} , para as misturas de ácido cítrico e glicerol com e sem aquecimento, respectivamente.

As bandas de absorção na região de 2947 cm^{-1} se destacam nos dois espectros, mas não são relevantes para o estudo de esterificação entre o ácido cítrico e o glicerol. Trata-se da absorção referente à vibração da ligação C-H, presente em ambos reagentes.

Desta forma, o ácido cítrico pode reagir com o glicerol, à temperatura ambiente, durante o preparo das misturas para obtenção dos filmes. Sendo assim, parte do ácido cítrico pode não estar “disponível” para formação de ligações cruzadas com amido, o que explicaria as propriedades mecânicas pouco satisfatórias.

Se o ácido cítrico teve sua ação como agente de ligação cruzada diminuída devido à formação de éster com glicerol, há de se considerar a possibilidade de o composto citrato de glicerina responder, em parte, pelo aumento

da compatibilidade entre as fases poliméricas (amido/PBAT), aumento este observado nas micrografias apresentadas no item 5.2.1.1.

Não foi possível determinar quantos e quais grupos carboxílicos do ácido cítrico participaram da esterificação com glicerol. Supondo que fosse apenas um em cada molécula, outro poderia reagir com amido e/ou PBAT e formar ligações cruzadas, e o efeito estérico causado pelo tamanho da molécula de citrato de glicerina poderia dificultar a aproximação entre as cadeias poliméricas, de maneira que a matriz resultante seria menos rígida.

5.2 OTIMIZAÇÃO MULTI-RESPOSTA (DESEJABILIDADE)

O uso do planejamento de misturas ternárias e superfícies de resposta foram fundamentais para avaliar o efeito simultâneo dos componentes: glicerol (7,5 – 10,5%), ácido cítrico (2,5 – 4,5%) e amido/PBAT (85 – 90%) nas características dos filmes. Esta metodologia diminuiu o número de experimentos e mostrou-se eficiente para conhecer a relação entre as formulações e as propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água dos filmes de amido produzidos por extrusão.

Como comentado anteriormente, uma embalagem deve apresentar resistência à ruptura sem, no entanto, perder sua flexibilidade. Além disso, para emprego em alimentos, deve também impedir ou reduzir a transferência de vapor de água (SARANTÓPOULOS et al., 2002). Por isso, a embalagem ideal deve apresentar boa resistência à ruptura associada com baixos valores de permeabilidade ao vapor de água e boa alongação.

Através dos modelos matemáticos ajustados para cada uma dessas variáveis, com auxílio do programa Statistica 8.0 buscou-se, dentro do espaço experimental definido, a combinação de fatores indicados na Tabela 5.

Tabela 5 – Combinação de valores para otimização das variáveis-resposta das blendas de amido/PBAT plastificadas com glicerol e compatibilizadas com ácido cítrico.

Valor atribuído na otimização	Variáveis-resposta estudadas		
	Resistencia à ruptura (MPa)	Elongação (%)	PVA ($\text{g.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$)
Baixo	-	-	X
Médio	X	-	-
Alto	-	X	-

A otimização simultânea de diferentes variáveis-resposta baseia-se na definição das funções de desejabilidade, de forma que para cada resposta deve existir uma função de desejabilidade definida. A desejabilidade global é normalmente obtida pela média geométrica das desejabilidade individuais, especificadas para todas as variáveis-resposta.

Na Figura 19, a faixa contendo os resultados otimizados está representada pelas linhas horizontais azuis. Conforme a proporção de cada componente aumenta da direita para esquerda, observa-se a evolução dos resultados preditivos de desejabilidade representados pelos traços verdes. As proporções na mistura ótima obtida são apresentadas pela linha pontilhada vermelha. A desejabilidade global é observada na última linha do gráfico, pela linha pontilhada azul, na horizontal. A última coluna apresenta os gráficos com os perfis de desejabilidade das respostas, determinados de acordo com os valores definidos na Tabela 5.

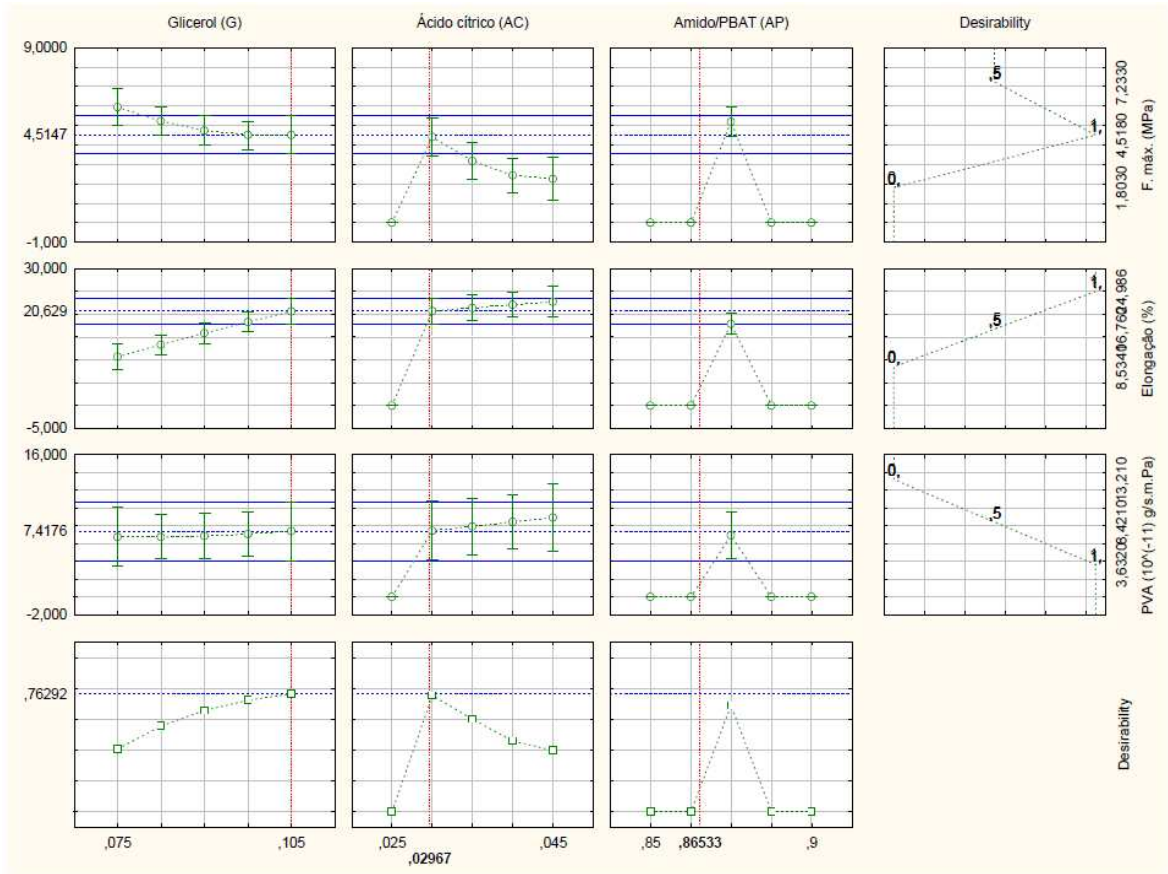


Figura 19 – Perfis para valores preditos e desejabilidade para as variáveis otimizadas (força máxima (MPa), elongação (%) e PVA ($\text{g}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$) e desejabilidade global.

A mistura ótima, conforme indicado pela Figura 19, é a que contém concentração máxima de glicerol (10,5%), ácido cítrico (3%) e amido/PBAT (86,5%).

A formulação ótima e uma outra, controle, sem ácido cítrico, mantendo bastante próximas as proporções entre os demais componentes (Tabela 6) foram processadas seguindo as condições e os parâmetros (temperatura e rotação do parafuso) citados no item 4.2.1 para a produção de filmes.

Tabela 6 – Composição das misturas (ótima e controle) para produção dos filmes de amido/PBAT, glicerol e ácido cítrico.

Componentes	Controle	ATp/PBAT-AC*
Glicerol (%)	10,8	10,5
Ácido Cítrico (%)	-	3,0
Amido/PBAT** (%)	89,2	86,5

*ATp/PBAT-AC: blenda de amido/PBAT plastificada com glicerol compatibilizada com ácido cítrico;
 **proporção amido/PBAT 3:2.

O estudo da estrutura morfológica de blendas poliméricas imiscíveis torna-se necessário para a compreensão de muitas de suas propriedades, principalmente as mecânicas e as de barreira ao vapor de água (NING et al., 2007). Portanto, os filmes obtidos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura e FTIR-ATR, técnicas que foram fundamentais para compreensão da ação do ácido cítrico na mistura de amido/PBAT plastificada com glicerol. A avaliação subjetiva também foi incluída por ser importante na avaliação geral.

5.2.1 Caracterização dos Filmes Obtidos a Partir da Otimização da Formulação

5.2.1.1 Análise subjetiva e microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Quando pensamos em embalagens para alimentos, dentre as características desejáveis, como resistência mecânica e baixa sensibilidade à água, se destaca também a aparência, como superfície lisa, não aderente e, em muitos casos, transparente, para visualização do produto embalado.

Os filmes foram avaliados quanto à homogeneidade, manuseabilidade e aspectos de superfície. Tanto os filmes com, quanto os sem ácido cítrico tiveram sua homogeneidade comprometida pela presença de aglomerados de ATp.

A presença de ácido cítrico melhorou a manuseabilidade dos filmes. Essa manuseabilidade pode ser relacionada com a flexibilidade, que foi melhorada

com a adição de ácido cítrico. Possivelmente, o ácido cítrico residual livre atuou como plastificante, reduzindo as interações de hidrogênio entre as cadeias de amido, melhorando assim sua flexibilidade ou mesmo o enxerto de radical citrato, ao diminuir a possibilidade de interação amido- amido, atuou como plastificante interno (SHI et al., 2008)

Além disso, os filmes sem adição de ácido cítrico apresentaram uma superfície mais áspera e opaca, se comparados aos que o continham, que mostraram uma superfície mais lisa e translúcida, como pode ser observado na Figura 20.

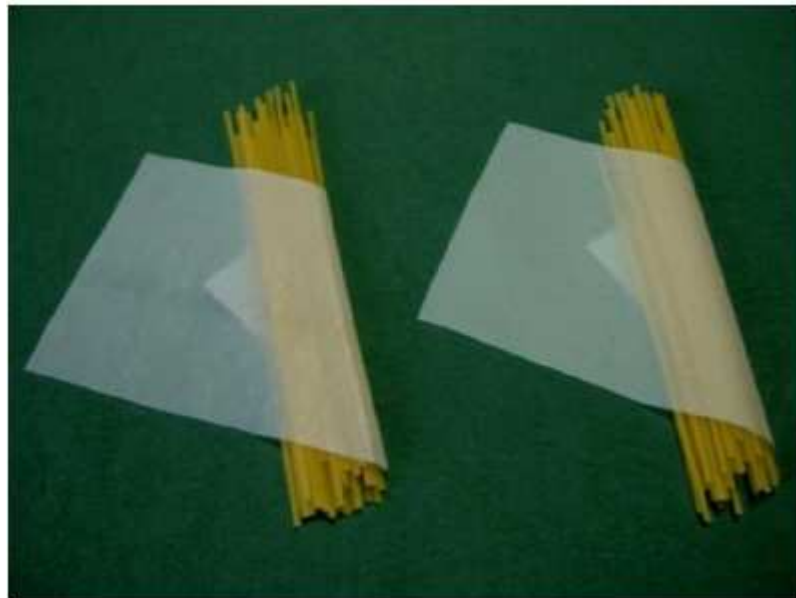


Figura 20 – Foto de filmes de: amido/PBAT plastificado com glicerol e compatibilizado com ácido cítrico (esquerda) e amido/PBAT plastificado com glicerol (direita).

A microscopia eletrônica de varredura permite a obtenção de informações estruturais e é uma técnica que possibilita análises com grandes aumentos de superfícies irregulares, como superfícies de fratura.

As micrografias de fratura dos filmes de amido/PBAT plastificados com glicerol com e sem compatibilização por ácido cítrico estão apresentadas na Figura 21.

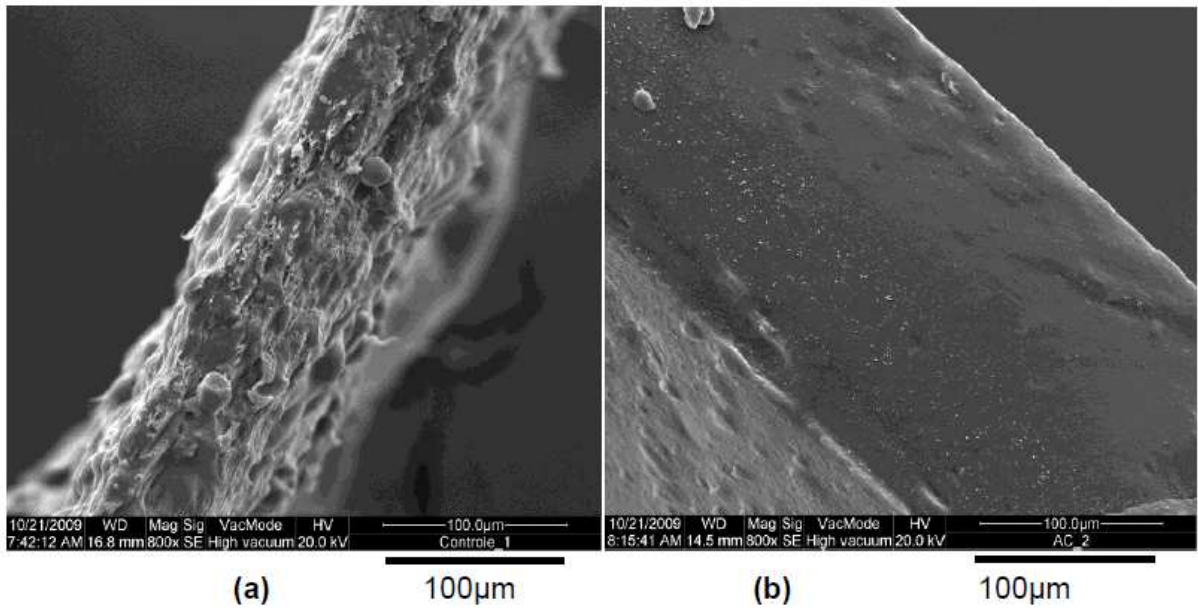


Figura 21 – Micrografias das fraturas (x800) dos filmes de: (a) amido/PBAT plastificado com glicerol e (b) amido/PBAT plastificado com glicerol e compatibilizado com ácido cítrico.

O filme que contém ácido cítrico (Figura 21b) apresenta uma estrutura mais compacta e homogênea se comparada àquele sem adição do compatibilizante (Figura 21a).

O ácido cítrico, agindo como tal, pode provocar a fragmentação e a dissolução dos grânulos de amido, reduzindo o tamanho das cadeias e proporcionando maior dispersão entre as fases (amido/PBAT). Conseqüentemente, a diminuição da energia interfacial, que dificulta o contato entre as cadeias poliméricas, permite um aumento da adesão entre elas (JIUGAO; NING; XIAOFEI, 2005).

Nestes filmes, as estruturas observadas nos ensaios preliminares *donuts* não foram encontradas. Isso está de acordo com o comentado anteriormente, sobre o efeito da concentração, uma vez que na concentração de 2,5% de ácido cítrico (p/p) o efeito observado já foi pequeno.

5.2.1.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier e módulo de refletância total atenuada (FTIR-ATR)

A ligação C=O de ésteres alifáticos (cadeia aberta) apresenta bandas de absorção referentes ao seu estiramento na região de número de onda (frequência) entre $1750 - 1735 \text{ cm}^{-1}$. Quando a carbonila está conjugada com um grupo aromático (conforme destacado na Figura 22) ou cadeias que apresentam insaturação α ou β , a vibração do estiramento têm um deslocamento de 15 a 25 cm^{-1} no número de onda, de maneira que passa a absorver energia na região entre $1740-1715 \text{ cm}^{-1}$ (PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 2001).

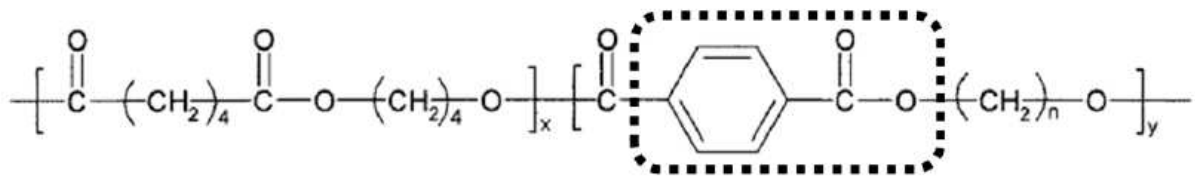


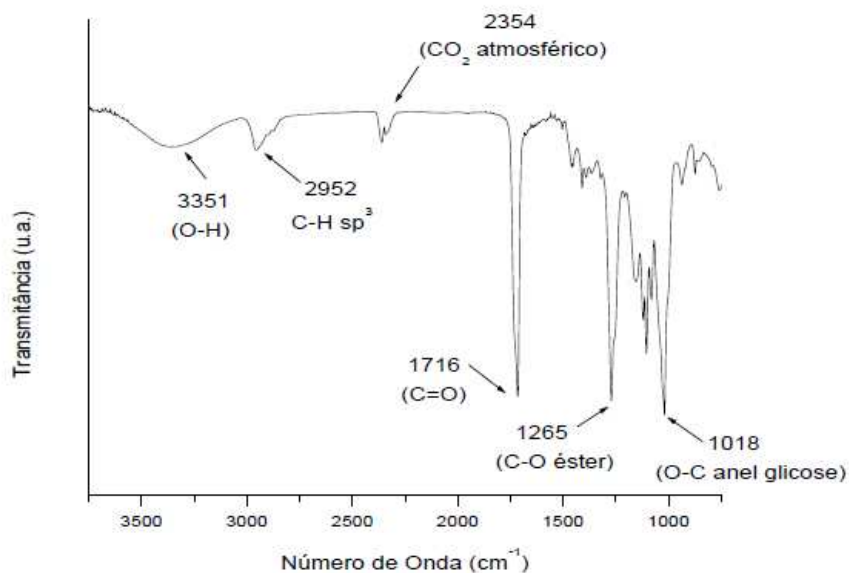
Figura 22 – Estrutura química do Poli (butileno adipato co-tereftalato) (PBAT)

A Figura 23 apresenta os espectros de infravermelho com transformada de Fourier e refletância total atenuada para os filmes com e sem adição de ácido cítrico. Nos dois espectros, o pico na região de número de onda próximo a 1700 cm^{-1} se destaca e é atribuído ao estiramento do grupo carbonila, ou seja, ligação C=O.

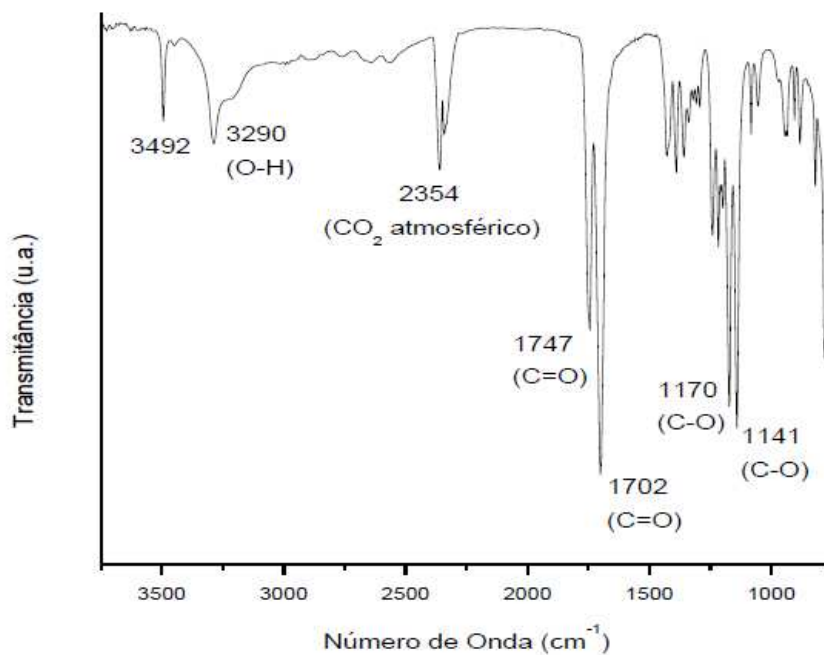
O amido é um polímero altamente hidrofílico devido à presença de grupos hidroxilas (O-H) que possuem alta afinidade pela água e/ou outros reagentes que apresentem grupos funcionais passíveis de realizar pontes de hidrogênio, como o glicerol e o ácido cítrico.

No espectro de infravermelho, as associações poliméricas entre os grupos O-H devido às interações de hidrogênio intermoleculares apresentam picos de absorção na região de $3400 - 3300 \text{ cm}^{-1}$ (PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 2001)

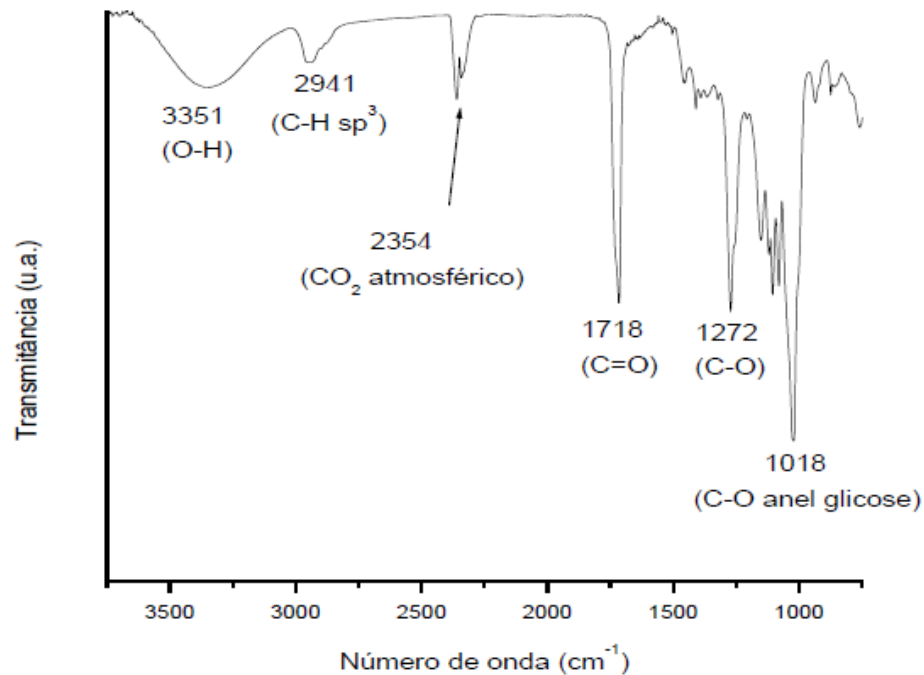
Portanto, nos espectros da Figura 23, o pico amplo em 3351 cm^{-1} pode ser atribuído às interações de hidrogênio entre os grupos hidroxilas: amido/glicerol, amido/ácido cítrico e/ou glicerol/ácido cítrico.



(a)



(b)



(c)

Figura 23 – Espectros de Infravermelho com Transformada de Fourier e módulo de refletância total atenuada (FTIR-ATR) para: (a) filme de amido/glicerol/PBAT, (b) ácido cítrico puro e (c) filme de amido/glicerol/PBAT/ácido cítrico.

O estiramento de ligações C-H de carbono sp₃ apresenta picos de absorção em frequências menores que 3000 cm⁻¹ (entre 3000 – 2840 cm⁻¹) (PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 2001) e pode ser observado na Figura 23 sendo atribuído aos carbonos sp₃ do amido, glicerol, PBAT ou mesmo do ácido cítrico.

A região de número de onda que corresponde à absorção do CO₂ atmosférico está entre 2391 - 2298 cm⁻¹ (FERRARINI, 2004).

Segundo Ning et al. (2007) existem diversos picos característicos de amido na região de número de onda entre 995 e 1156 cm⁻¹, referentes ao estiramento da ligação C-O-C. O pico em 1018 cm⁻¹ pode ser atribuído ao estiramento da ligação O-C no anel de glicose.

A ligação C-O de éster apresenta picos de absorção entre 1300-1000 cm⁻¹. No espectro da Figura 24a, esta ligação apresentou pico de absorção em 1265 cm⁻¹.

De acordo com Shi et al. (2008) o deslocamento da posição do pico de absorção referente à carbonila, de 1709 cm^{-1} no ácido cítrico puro para 1729 cm^{-1} , na blenda de amido termoplástico e ácido cítrico, demonstra a existência de ligação éster nesta blenda, confirmando a reação de esterificação entre amido e ácido cítrico.

Em ácidos carboxílicos alifáticos, como o ácido cítrico, o pico referente à vibração do grupo carbonila ($\text{C}=\text{O}$) aparece na região de $1730\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ (aproximadamente 1710 cm^{-1}). Os picos de absorção da ligação C-H geralmente estão sobrepostas aos picos referentes ao estiramento das ligações O-H em associações poliméricas na região entre $3400\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$. O estiramento da ligação C-O apresenta pico de intensidade média entre $1320\text{-}1210\text{ cm}^{-1}$ (PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 2001).

No espectro do ácido cítrico puro (Figura 23b), observa-se que as bandas referentes às associações poliméricas de grupos hidroxilas estão menos amplas; isso possivelmente se deve ao fato de o ácido cítrico ser anidro. Na região de 3490 cm^{-1} , antes das absorções dos grupos O-H , observa-se uma banda fina (3492 cm^{-1}) que pode ser atribuída a moléculas de água livres (umidade), como o ambiente de análise não pôde ser severamente controlado esta banda bem como a referente ao CO_2 atmosférico, em 2354 cm^{-1} , pode ser desconsiderada para a finalidade deste trabalho. É possível observar pela Figura 23b, que o espectro do ácido cítrico apresenta dois picos de absorção referentes à vibração da ligação $\text{C}=\text{O}$, 1702 e 1747 cm^{-1} .

Na Figura 23c, observa-se o espectro de infravermelho para os filmes com amido/glicerol/PBAT/ácido cítrico. Diferentemente do espectro do ácido cítrico puro, existe apenas um pico referente à vibração da ligação $\text{C}=\text{O}$ (1718 cm^{-1}), bem como um pico para a ligação C-O (1272 cm^{-1}), do grupo C-O-H . O que sugere a formação de ligação cruzada entre o ácido cítrico e amido e/ou glicerol e/ou PBAT.

Entretanto, a presença de carbonila, referente a grupos ésteres, neste caso, não pode ser empregado como uma evidência da formação de ligação cruzada entre o amido e o ácido cítrico por dois motivos: (1) anteriormente (item 5.1.3) foi mostrado que a formação de ligação cruzada por meio de reações de esterificação pode ocorrer entre o glicerol e o ácido cítrico mesmo a temperatura ambiente e (2) os filmes foram preparados a partir de blendas de amido e PBAT, sendo este um poliéster.

Portanto, o efeito do ácido cítrico nas blendas de amido/PBAT/glicerol/ácido cítrico pode ser notavelmente percebido pela microscopia eletrônica de varredura (item 5.2.1.1).

Shi et al. (2008) produziram filmes de amido de milho/álcool polivinílico (PVA)/glicerol e ácido cítrico por casting. Os autores observaram que o fenômeno de esterificação, neste caso, pode ocorrer tanto entre o ácido cítrico e o amido, quanto com o PVA. Eles relacionaram a altura, ou intensidade dos picos de absorção, com o grau de esterificação e concluíram que a reação de esterificação ocorre mais facilmente entre o ácido cítrico e o amido.

Mesmo que a esterificação entre o glicerol e o ácido cítrico ocorra em temperatura ambiente, quando a blenda é processada a altas temperaturas, o amido é o componente em maior concentração se comparada ao glicerol, o que sugere a reação de esterificação do ácido com o amido, formando ligações monoéster e/ou cruzadas, que podem tornar alguns grânulos de amido resistentes, formando os citratos de amido, como comentado anteriormente e visualizado por MEV.

6 CONCLUSÃO

O emprego de extrusão reativa mostrou-se eficiente para compatibilização de blendas de amido/PBAT tendo como agente compatibilizante o ácido cítrico.

Como esperado, as propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água são afetadas pelas concentrações de glicerol, ácido cítrico e amido/PBAT, sendo que em diferentes concentrações o ácido cítrico pode exercer diferentes funções, inclusive a formação de grânulos de amido reforçado por ligações cruzadas que no caso da produção de filmes tubulares são indesejáveis. As imagens podem ser usadas como evidência da formação de tais ligações.

A dificuldade de identificação de reações cruzadas de esterificação por FTIR é atribuída à presença de poliéster (PBAT) e possibilidade de formação de ligações monoéster entre o ácido cítrico e os componentes da blenda.

REFERÊNCIAS

- ABRE –ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMBALAGEM. **A Reciclagem no Brasil e no Mundo** – 2002. Disponível em: <http://www.abre.org.br/meio_reci_mundo.php> Acesso em: 18 mar. 2009.
- ARTEAGA, G. E. et al. Systematic experimental desing for product formula optimization. **Trends and Food Science Technology**, v. 5, p. 243-254, 1994.
- ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test methods for water transmission of material – E-96-00. In: Annual Book of ASTM Stardands. Philadelphia: ASTM, 2000.
- ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting – D-882-02. In: Annual Book of ASTM Stardands. Philadelphia: ASTM, 2002.
- ARRUDA, P.V.; RODRIGUES, R.C.L.B; FELIPE, M.G.A. Glicerol: um ubproduto com grande capacidade industrial e metabólica. **Revista Analytica**, n. 26, p. 56-62, 2007.
- AVÉROUS, L.. Biodegradable multiphase systems based in plasticized starch: a review. **Journal of Macromolecular Science**, v. C44, n. 3, p. 231-274, 2004.
- AVÉROUS, L.; BOQUILLON, N.. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. **Carbohydrates Polymers**, v. 56, p. 111-122, 2004.
- BONA, J. C.. **Preparação e Caracterização de Filmes Biodegradáveis a partir de Blendas de Amido com Polietileno**. 2007. 115 f. Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2007.
- BRÜMMER, T. et al. Expansion and functional properties of corn starch extrudates related to their molecular degradation, product temperature and water content. **Starch/Stärke**, v.54, p.9-15, 2002.
- CANEVAROLO, S. V.. **Ciência dos polímeros**: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2. ed. São Paulo: Artible Editora, 2006. 277 p.
- CASTRO, I. A. et al. Simultaneous optimization of response variables in protein mixtures formulation: constrained simplex method approach. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 38, p. 103-110, 2003.
- CHANDRA, R.; RUSTGI, R.. Biodegradable Polymer. **Elsevier Science**, v.23, n. 7, p. 1273-1335, 1998.
- CORRADINI, E. et al. Estudo comparativo de amidos termoplásticos derivados do milho com diferentes teores de amilose. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, n. 4, p.268-273, 2005.

COSTA, D. L. M. G.. **Produção por extrusão de filmes de alto teor de amido termoplástico de mandioca com poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT)**. 2007. 90 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007.

CRIPA, A.. **Estudo do desempenho de filmes multicamadas em embalagens termoformadas**. 2006. 151 f. Dissertação (Programa de pós Graduação em Engenharia) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

DAVIS, G.; SONG, J. H.. Biodegradable packaging based on raw materials from crops and their impact on waste management. **Industrial Crops and Products an International journal**, v. 23, p. 147-161, 2006.

DUTCOSKY, S. D. et al. Combined sensory optimization of a prebiotic cereal product using multicomponent mixture experiments. **Food Chemistry**, v. 98, p. 630-638, 2006.

ELLIS, R.P. et al. Starch production and industrial use (Review). **Journal of Science Food and Agriculture**, v.77, n.3, p.289-311, 1998.

FERRARINI, H.. **Determinação dos teores nutricinais do milho por espectroscopia no infravermelho e calibração multivariada**. 2004. 107 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

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

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

GALDEANO, M. C.. **Filmes e Laminados Biodegradáveis de Aveia com Diferentes Plastificantes Produzidos por Casting e Extrusão**. 2007. 172 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina. 2007.

GAUDIN, S. et al. Antiplasticisation and oxygen permeability of starchsorbitol films. **Carbohydrate Polymers**, v.43, p.33-37, 2000.

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

GUHA, M.; ALI, S. Z.. Molecular Degradation of starch during extrusion cooking of Rice. **International Journal of Food Properties**, v. 5, n. 3, p. 509-521, 2002.

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

IOP, S. C. F.; SILVA, R. S. F.; BELEIA, A. P.. Formulation and evaluation of dry dessert mix containing sweetener combinations using mixture response methodology. **Food Chemistry**, v. 66, p. 167-171, 1999.

JIUGAO, Y.; NING, W.; XIAOFEI, M.. The effects of citric acid on properties of thermoplastic starch plasticized by glycerol. **Starch/Stärke**, v. 57, p. 494-504, 2005.

LUO, F-x et al. Preparation and characterization of crosslinked waxy potato starch. **Food Chemistry**. v. 115. p. 563-568. 2009.

MALI, S. et al. Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources. **Journal of Food Engineering**. v. 75. p. 453-460. 2006.

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

MANGAVEL, C. et al. Molecular determinants of the influence of hydrophilic plasticizers on the mechanical properties of cast wheat gluten films. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, p. 1447-1452, 2003.

MANRICH, S. **Processamento de Termoplásticos: rosca única, extrusão e matrizes, injeção e moldes**. São Paulo: Artliber, 2005. 431p.

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

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como modelar misturas. In: COMO fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. Campinas, SP: Editora da UNICAMP, 2003. Cap. 7, p. 301-348.

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

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

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G.S.. **Introduction to Spectroscopy**. 3. ed., Estados Unidos da América: Brooks/Cole, 2001. 579p.

PELLISSARI, F. M. **Produção e caracterização de amido de mandioca, quitosana e glicerol com incorporação de óleo essencial de orégano**. 2009. 122 p. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2009.

RAQUEZ, J-M. et al. Maleated thermoplastic starch by extrusion reactive. **Carbohydrate Polymers**, p.1-11, 2008.

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

REN, J. et al. Preparation, characterization and properties of binary and ternary blends with thermoplastic starch, poly (lactic acid) and poly (butylenes adipate co-terephthalate). **Carbohydrate Polymer**, p. 1-7, 2009.

RIGO, L. N. **Desenvolvimento e Caracterização de Filmes Comestíveis**. 2006. 130p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Regional do Alto Uruguai e das Missões – Erechim. 2006.

RODRIGUEZ-GONZALEZ, F. J.; RAMSAY, B. A.; FAVIS, B. D.. Rheological and thermal properties of thermoplastic starch with high glycerol content. **Carbohydrate Polymer**, v. 58, p. 139-147, 2004.

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

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

SHI, R. et al. The effect of citric acid on the structural properties and cytotoxicity of polyvinyl alcohol/starch films when molding at high temperature. **Carbohydrate Polymers**, p. 1-8, 2008.

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

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

SOUZA, R. C. R.; ANDRADE, C. T.. Investigação dos processos de gelatinização e Extrusão de Amido de Milho. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 10, n. 1, p. 24-30, 2000.

STATSOFT. STATISTICA for Windows – Computer program manual. Tulsa: Statsoft Inc., 2004.

TANG, X.; ALAVI, S.; HERALD, T. J.. Effects of plasticizers on the structure and properties of starch–clay nanocomposite films. **Carbohydrate Polymers**. v. 74, p. 552–558, 2008.

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

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

- VILPOUX, O.; AVEROUS, L.. Plásticos à base de amido. In: CEREDA, M. P.; VILPOUX, O.. **Culturas de tuberosas Amiláceas Latino Americanas**: Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas Latino Americanas, São Paulo: Fundação Cargil, 2003. v. 3, p. 499-529.
- WING, R. E.. Corn fiber citrate: preparation and ion-exchange properties. **Industrial Crops and Products**. v. 5. p. 304-305. 1996.
- WITT, U. et al. Biodegradation of aliphatic – aromatic copolyesters: evaluation of the final biodegradability and ecotoxicological impact of degradation intermediates. **Chemosphere**, v. 44, p. 289-299, 2001.
- XIAOFEI, M. et al. Properties of biodegradable citric acid–modified granular starch/thermoplastic pea starch composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 75, p. 1-8, 2009.
- XIE, F. et al. Starch modification using reative extrusion. **Starch/Stärke**, v. 58, p. 131-139, 2006.
- XIE, X. (S.); LIU, Q.; CUI, S. W.. Studies on the granular structure of resistant starches (type 4) from normal, high amylose and waxy corn starch citrates. **Food Research International**. v. 39, p. 332–341, 2006.
- YAVUZ, H.; BABAÇ, C.. Preparation and biodegradation of starch/polycaprolactone films. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 11, n. 3, p. 107-113, 2003.