



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

IGOR FERNANDO ESCANFELLI DA SILVA

**FILMES DE AMIDO/POLI(ADIPATO CO-TEREFTALATO DE
BUTILENO) PRODUZIDOS POR EXTRUSÃO REATIVA COM
ÁCIDO ADÍPICO**

IGOR FERNANDO ESCANFELLI DA SILVA

FILMES DE AMIDO/POLI(ADIPATO CO-TEREFTALATO DE BUTILENO) PRODUZIDOS POR EXTRUSÃO REATIVA COM ÁCIDO ADÍPICO

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

Orientadora: Profa. Dra. Maria Victória Eiras Grossmann

Co-orientadora: Profa. Dra. Suzana Mali de Oliveira

Londrina
2012

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

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

S586f	Silva, Igor Fernando Escanfelli da. Filmes de amido/poli (adipato co-tereftalato de butileno) produzidos por extrusão reativa com ácido adípico / Igor Fernando Escanfelli da Silva. – Londrina, 2012. 71 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, 2012. Inclui bibliografia. 1. Filmes biodegradáveis - Processo de extrusão – Teses. 2. Biopolímeros – Teses. 3. Amido de mandioca - Filmes – Teses. 4. Plásticos – Mistura – 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.
-------	--

C.D.U 664.004.3

IGOR FERNANDO ESCANFELLI DA SILVA

**FILMES DE AMIDO/POLI(ADIPATO CO-TEREFTALATO DE
BUTILENO) PRODUZIDOS POR EXTRUSÃO REATIVA COM ÁCIDO
ADÍPICO**

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

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Maria Victória Eiras Grossmann
UEL – Londrina – PR

Prof. Dr. Fábio Yamashita
UEL – Londrina – PR

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

Londrina, 9 de Maio de 2012.

DEDICO

A Deus.

À minha querida e linda mãezinha, Marilene Escanfelli, pelo amor, amizade, companheirismo e incentivo dedicados a mim, muitas vezes abrindo mão de suas necessidades em favor das minhas. E também pela sua coragem e incondicional dedicação ao trabalho honesto e à família.

Aos meus irmãos, Cássio Escanfelli da Silva e Michele Escanfelli da Silva, que mostram-me que se um dia eu perder tudo, ainda assim não os terei perdido.

À minha noiva, Flávia Cardoso Nardo, pelo bom humor, companheirismo e amor dedicados ao nosso relacionamento, que está a cada dia mais gostoso e divertido.

AGRADECIMENTOS

À profa. Dra. Maria Victória Eiras Grossmann, por me aceitar como seu aluno de pós-graduação e orientar este trabalho, incentivando-me no decorrer de toda a pesquisa, contribuindo com sugestões importantes, compartilhando informações e também sua amizade. Tornou-se, para mim, uma pessoa inesquecível. MUITO OBRIGADO!

Ao técnico de laboratório Nelson Heitor Fuzinato, por contribuir ativamente com este trabalho, sempre bem disposto e acessível nos momentos em que precisei de sua ajuda, pela competência com que realiza seu trabalho e pela companhia agradável que proporcionou a mim e aos demais colegas durante este período. À você, meu amigo, muito obrigado.

Aos professores Fábio Yamashita e Susana Mali de Oliveira, e ao grupo de biofilmes [Juliana Bonametti Olivato (doutoranda), Patrícia Salomão Garcia (doutoranda), Ana Paula Bilck (pós-doutoranda), Marianne Ayumi Shirai (doutoranda), Talita Pires de Camargo Andrade (mestranda) e Gardênia (mestranda da UFG)], por compartilhar informações e experiências, pela ajuda incondicional e pelas críticas construtivas. A vocês, muito obrigado.

À minha turma de mestrado (Angélica Tiemi Ishikawa, Bruno Guerra Anselmo, Camila Laurenti, Carolina Tolentino Marcucci, Danielle Cristina Barreto Honorato, Douglas Xavier dos Santos, Érika Kushikawa Saeki, Renata, Mariana Luiza de Loyola Cordeiro Curi, Marcela Lika Kobayashi, Rafael Sanches Spurio, Raissa Curti Bonfante, Tahis Regina Baú, Talita Pires de Camargo Andrade) e amigos de laboratório [Luciane Yoshinara (Luly – doutoranda), Célia (mestranda da UFG), Suzane (mestranda da UFG), Neusa (técnica de laboratório) e Tiago (estagiário da Luly)] pela amizade, risadas, companheirismo, conversas e pelos bons momentos de descontração e incentivo.

À secretária Sandra Rezende pela organização e eficiência com que realiza seu trabalho.

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pelo apoio financeiro.

Epígrafe

O desenvolvimento sustentável e a conservação do meio ambiente são as únicas ações que podem garantir, a longo prazo, o desenvolvimento de diversas formas de vida... inclusive a humana.

SILVA, Igor Fernando Escanfelli da. **Filmes de amido/poli(adipato co-tereftalato de butileno) produzidos por extrusão reativa com ácido adípico**. 2012. 71 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2012.

RESUMO

As embalagens plásticas convencionais demoram centenas de anos para se degradarem, por isso, quando descartadas inadequadamente, poluem o meio ambiente causando grande impacto ecológico. Para tentar solucionar ou diminuir este problema, pesquisas tem sido realizadas com o intuito de desenvolver filmes biodegradáveis a partir de fontes renováveis, como o amido de mandioca. Como filmes feitos apenas de amido possuem características indesejáveis, são feitas blendas (misturas) entre este e outros polímeros, oriundos de fontes renováveis ou não mas que possuem a biodegradabilidade associada a propriedades superiores às do amido, resultando em filmes com propriedades intermediárias às dos polímeros puros. Os componentes da blenda, entretanto, nem sempre são miscíveis, necessitando da presença de outro componente, o compatibilizante, que interage com os componentes da blenda aumentando a miscibilidade entre eles. O objetivo deste trabalho foi estudar o efeito compatibilizante do ácido adípico (nos teores de 0,5%, 1,0% e 1,5%) em filmes de amido/glicerol/poli(adipato co-tereftalato de butileno) (PBAT) produzidos pelo processo de extrusão reativa. Os filmes foram caracterizados quanto às propriedades mecânicas (resistência à tração, alongação e módulo de *Young*), térmicas (análise dinâmico-mecânica e análise termogravimétrica) e de barreira ao vapor de água, microestrutura, cristalinidade, opacidade aparente e espessura, e foram submetidos à uma avaliação subjetiva quanto à homogeneidade, manuseabilidade (manusear sem ruptura) e propensão ao rasgamento. Em relação ao filme Controle, que não possuía o compatibilizante, os filmes compatibilizados com ácido adípico apresentaram aumentos de 25% e 34%, respectivamente, na resistência à tração e no módulo de *Young*. Um aumento de 31% na alongação foi observado no filme com 0,5% de ácido adípico. Estes filmes também apresentaram permeabilidade ao vapor de água 17% menor, microestrutura com menor número de fendas, menor espessura e, a olho nú, um aspecto superficial mais liso e homogêneo, com nenhuma propensão ao rasgamento. Não houve diferenças de degradação térmica, cristalinidade e opacidade aparente entre os filmes. Microscopicamente, ao contrário do que foi observado a olho nú, a superfície do filme Controle apresentou um aspecto mais liso e homogêneo do que a dos filmes compatibilizados com ácido adípico.

Palavras-chave: Amido de mandioca. Filmes biodegradáveis. Blendas poliméricas.

SILVA, Igor Fernando Escanfelli da. **Films of starch/poly(adipate co-terephthalate of butylene) produced by reactive extrusion with adipic acid**. 2012. 71 p. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2012.

ABSTRACT

The conventional plastic take hundreds of years to degrade, so when improperly discarded pollute the environment causing major ecological impact. To try to solve or reduce this problem, research has been carried out in order to develop biodegradable films from renewable sources, such as cassava starch. As a film made only of starch have undesirable characteristics, blends take place between the starch and other polymers from renewable source or no, but that have desirable mechanical properties associated with the biodegradability, resulting in films with intermediate properties with respect to the properties of pure polymers. The components of the blend, however, are not always miscible, requiring the presence of another component, the compatibilizer, which interacts with components of the blend resulting in an increase in miscibility between them. The aim of this work was to study the compatibilizer effect of the adipic acid (in concentrations of 0,5%, 1,0% and 1,5%) in films of starch/glycerol/poly(adipate co-terephthalate of butylene) (PBAT) produced by reactive extrusion process. The films were characterized with respect to the mechanical properties (tensile strength, elongation and Young's modulus) and barrier to water vapor, microstructure, apparent opacity and thickness, and underwent a subjective evaluation as to homogeneity, manageability (handling without breaking) and propensity to tear. Regarding the Controlling film, which did not have the compatibilizer, the films made with adipic acid showed tensile strength 25% higher, elongation 31% higher (only in the film containing 0.5% adipic acid), permeability to water vapor 17% lower, smaller thickness, Young's modulus 34% higher, and at naked eye, a superficial aspect more smooth and homogeneous, with good flexibility and no propensity to tear. There were no differences in apparent opacity, crystallinity and thermal degradation between the films. Microscopically, contrary to what was observed with the naked eye, the surface of the Controlling film showed an aspect more smooth and homogeneous than those of the films compatibilized with the adipic acid.

Keywords: Cassava starch. Biodegradable films. Polymeric blends.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Estrutura química de: a) poli(ϵ -caprolactona) (PCL); b) poli(ácido láctico) (PLA); c) poli(ácido glicólico) (PGA); d) poli(ácido glicólico-láctico) (PGLA)	19
Figura 2 – Estrutura química do poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT).....	20
Figura 3 – Estrutura química da amilose (a) e da amilopectina (b)	21
Figura 4 – Fórmula estrutural do glicerol	23
Figura 5 – Micrografias de blendas sem (a) e com (b) compatibilizantes	25
Figura 6 – Estrutura química do ácido adípico	26
Figura 7 – Síntese tradicional do ácido adípico	26
Figura 8 – Esquema de uma extrusora de rosca única	28
Figura 9 – Gráfico característico de um teste de tração	30
Figura 10 – Sequência de acontecimentos que ilustram a produção de fótons de raios X.....	33
Figura 11 – Tubo de raios X, local onde estes são produzidos.....	34
Figura 12 – Difração de raios X em um cristal (setas orientadas para baixo e para cima representam, respectivamente, raios X incidentes e difratados).....	35
Figura 13 – Micrografias de fratura (lado esquerdo) e de superfície (lado direito) dos filmes Controle (figuras a ₁ e b ₁), AD 0.5 (figuras a ₂ e b ₂), AD 1.0 (figuras a ₃ e b ₃) e AD 1.5 (figuras a ₄ e b ₄)	48
Figura 14 – Difratoogramas de raios X dos filmes C, AD 0.5, AD 1.0 e AD 1.5	51
Figura 15 – Resultados do módulo de armazenamento, módulo de perda e fator de perda dos filmes C e AD 0.5, em função da temperatura	58
Figura 16 – Gráfico da TGA e da sua derivada referente ao filme C	60
Figura 17 – Gráfico da TGA e da sua derivada referente ao filme AD 0.5.....	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Índices de reciclagem dos plásticos no Brasil e no mundo.....	16
Tabela 2 – Formulações utilizadas na produção dos filmes.....	39
Tabela 3 – Valores médios e desvios padrão da opacidade aparente dos filmes	46
Tabela 4 – Valores médios e desvios padrão da espessura dos filmes	47
Tabela 5 – Valores médios e desvios padrão da permeabilidade ao vapor de água dos filmes	52
Tabela 6 – Valores médios e desvios padrão da força de resistência à tração, da elongação e do módulo de <i>Young</i> dos filmes	55

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
PBAT	Poli(adipato co-tereftalato de butileno)
PCL	Poli(ϵ -caprolactona)
PHA	Poli(hidroxiacanoato)
PHB	Poli(hidroxiacetato)
PHV	Poli(hidroxiacetato)
PLA	Poli ácido láctico
PVA	Permeabilidade ao vapor de água
TPVA	Taxa de permeabilidade ao vapor d'água
URE	Umidade relativa de equilíbrio

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	15
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1 FILMES BIODEGRADÁVEIS.....	16
3.1.1 Importância	16
3.1.2 Matérias-Primas	17
3.1.2.1 Polímeros biodegradáveis (naturais e sintéticos).....	17
3.1.2.2 Poli(adipato co-tereftalato de butileno) (PBAT).....	19
3.1.2.3 Amido.....	20
3.1.2.4 Glicerol.....	22
3.1.2.5 Compatibilizantes.....	24
3.1.2.6 Ácido adípico	25
3.2 EXTRUSÃO.....	27
3.3 PROPRIEDADES DOS FILMES.....	29
3.3.1 Propriedades Mecânicas.....	29
3.3.2 Propriedades Ópticas.....	31
3.3.3 Propriedades de Barreira	32
3.3.4 Cristalinidade.....	33
3.3.5 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA).....	36
3.3.6 Análise Termogravimétrica (TGA).....	38
4 MATERIAL E MÉTODOS	39
4.1 MATERIAL	39
4.2 MÉTODOS	39
4.2.1 Produção dos Filmes.....	39
4.2.2 Caracterização dos Filmes.....	40
4.2.2.1 Avaliação subjetiva	40
4.2.2.2 Opacidade aparente	40
4.2.2.3 Espessura	41
4.2.2.4 Microestrutura.....	41

4.2.2.5	Cristalinidade	41
4.2.2.6	Permeabilidade ao vapor de água (PVA).....	42
4.2.2.7	Testes de tração	43
4.2.2.8	Análise dinâmico-mecânica (DMA).....	43
4.2.2.9	Análise termogravimétrica (TGA).....	43
4.2.3	Planejamento Experimental e Análise Estatística	44
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES	45
5.1.1	Avaliação Subjetiva	45
5.1.2	Opacidade Aparente	45
5.1.3	Espessura	46
5.1.4	Microestrutura	47
5.1.5	Cristalinidade.....	50
5.1.6	Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA).....	52
5.1.7	Testes de Tração	53
5.1.8	Análise Dinâmico-Mecânica (DMA).....	56
5.1.9	Análise Termogravimétrica (TGA).....	59
	CONCLUSÃO	61
	REFERÊNCIAS.....	62

1 INTRODUÇÃO

A utilização e produção de plásticos não biodegradáveis no mundo vêm aumentando consideravelmente nos últimos anos, principalmente como materiais para embalagem, cujo descarte inadequado tem causado grande impacto ambiental, por poluir áreas naturais em vários países. Por isso, a grande preocupação com as questões ecológicas tem direcionado pesquisas para o desenvolvimento de plásticos que se degradam mais rapidamente no ambiente, os plásticos biodegradáveis e/ou compostáveis (AMINABHAVI; BALUNDGI; CASSIDY, 1990; CROSBY, 1981; DOI, 1990; AVELLA *et al.*, 2005).

O termo *biodegradável* é utilizado para designar materiais que sofrem ação enzimática de organismos vivos presentes na natureza, como bactérias e fungos, sendo que os produtos finais principais do processo de degradação de tais materiais são, em condições aeróbicas, gás carbônico, água e biomassa, e em condições anaeróbicas, hidrocarbonetos, metano e biomassa. O material biodegradável, portanto, pode substituir os plásticos não biodegradáveis e reduzir os danos ambientais (DOI; FUKUDA, 1994; AVELLA *et al.*, 2005). O termo *compostável*, por sua vez, designa materiais que, concomitantemente, no meio ambiente: 1) decompõem-se em gás carbônico, água e biomassa; 2) cujos produtos da decomposição não sejam tóxicos, 3) cujos produtos da decomposição sejam capazes de fornecer nutrientes para o desenvolvimento de vegetais (COMPOSTING TIPS, 2011). O termo *biodegradável* engloba o *compostável* porque todo material compostável é biodegradável, entretanto, nem todo material biodegradável é compostável.

Em todo o mundo, a reciclagem de embalagens não biodegradáveis pode se tornar inviável devido à complexidade e ao alto custo do processo. Segundo Costa (2008), um terço de todo o resíduo domiciliar sólido gerado na Europa é constituído por embalagens; no Brasil, são produzidos 240 mil toneladas de lixo por dia, sendo que a maior parte desse total é destinada para lixões a céu aberto e apenas uma pequena parte é reciclada (RECICLAGEM LIXO, 2011).

Atualmente, a produção de plástico biodegradável a partir de fonte renovável, como o amido, é a única alternativa que concilia produção de embalagens ecologicamente corretas e desenvolvimento sustentável. O Brasil é um dos maiores produtores mundiais de mandioca, e por ser abundante, de fácil

extração e de baixo custo no país, o amido desta fonte possui grande potencial para ser utilizado na produção de filmes biodegradáveis (IEA, 2006; ABAM, 2010).

Apesar disso, o amido possui características que dificultam sua utilização como matéria-prima para a fabricação de embalagens, como a baixa resistência à umidade e propriedades mecânicas inadequadas para a aplicação comercial (COSTA, 2008). Para superar estas dificuldades, o amido pode ser misturado com outros polímeros biodegradáveis, como os poliésteres, e, ainda, modificado através de reações químicas e/ou enzimáticas que melhorem suas propriedades funcionais. Uma dessas modificações consiste na formação de ligações cruzadas entre cadeias de amido, ou entre este e o poliéster, tornando a estrutura dos filmes mais resistentes. Neste último caso, a função do agente de ligação cruzada será a de funcionalizar os componentes da blenda (amido e poliéster), diminuindo a tensão interfacial entre eles (GUERRA, 2010).

A formação de ligação cruzada pode ser promovida com o emprego de diferentes substâncias multifuncionais, como, por exemplo, o ácido adípico (LUALLEN, 1985; LIGHT, 1990; MALI, 1999). Essas substâncias promovem, concomitantemente, reações de enxerto (grafting) que também contribuem para aumentar a compatibilidade dos polímeros (GARCIA, 2010; OLIVATO, 2010).

Estas modificações podem ser efetuadas por extrusão, que é um dos métodos mais empregados na produção de filmes comerciais. O processo de extrusão amplia as características funcionais do amido porque provoca modificações em seus grânulos através da mistura, homogeneização, cisalhamento e compressão, fazendo com que a estrutura do amido, originalmente cristalina, passe para o estado amorfo (WASSERMAN *et al.*, 1992; MALI, 1999; HUNEAULT; LI, 2007; COSTA, 2008).

2 OBJETIVOS

Estudar o efeito do ácido adípico em blendas de amido de mandioca, glicerol e poli(adipato co-tereftalato de butileno) (PBAT) na produção de filmes por extrusão, caracterizando-os quanto à microestrutura, cristalinidade, propriedades mecânicas, térmicas, ópticas e de barreira.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 FILMES BIODEGRADÁVEIS

3.1.1 Importância

O descarte inadequado de embalagens se tornou um grande problema porque além de poluírem o meio ambiente elas podem ser tóxicas ao homem e demais seres vivos. De todos os materiais utilizados na fabricação de embalagens, como metal, vidro etc., o plástico é o que causa maior impacto ambiental por possuir um processo de reciclagem de custo muito elevado, já que é um material difícil de ser recolhido, identificado, transportado, limpo e reprocessado, e assim, sua alocação é feita em aterros e lixões a céu aberto (DAVIS; SONG, 2006). Abaixo, a tabela 1 mostra os índices de reciclagem dos plásticos no Brasil e no mundo.

Tabela 1 – Índices de reciclagem dos plásticos no Brasil e no mundo.

País	Reciclagem dos Plásticos (%)
Chile	Menos que 5,0
Argentina, Uruguai e Paraguai	5,0
Colômbia	6,0
Polônia	7,0
Estados Unidos	13,5
França	15,0
Espanha	17,0
Brasil	17,5
Suécia	17,6
República Tcheca	27,0
Luxemburgo	28,0
Bélgica	28,5
Alemanha	60,0

Fonte: ABRE (2010).

Nas últimas duas décadas, a produção mundial de embalagens feitas a partir de plásticos não biodegradáveis, além de ter aumentado significativamente, substituiu boa parte das embalagens feitas por outros materiais, mais fáceis de serem reciclados, como papel, vidro e metal. Em relação a estes materiais, o plástico possui algumas vantagens de utilização, como baixo custo, baixa densidade, propriedades físicas e mecânicas desejáveis, resistência à corrosão e facilidade de processamento (SANTOS *et al.*, 2004; DAVIS; SONG, 2006).

Entretanto, o aumento da utilização do plástico convencional agravou o problema ambiental, já que a grande quantidade de material acumulado aliado a sua baixa taxa de degradação está colocando em risco as relações existentes entre os ecossistemas terrestres e aquáticos (ROSA; CARRARO, 1999). Para contornar esse problema, há atualmente um grande interesse em substituir o plástico convencional não biodegradável por materiais biodegradáveis, formados por substâncias como amido, álcool polivinílico, polilactatos e polihidroxibutirato, que são polímeros biodegradáveis (SCOTT; GILEAD, 1995; ROSA *et al.*, 2000).

O plástico biodegradável é degradado mais rapidamente, em relação ao convencional, porque sofre ataque imediato de microrganismos presentes na natureza, como bactérias, fungos e algas, que utilizam o material biodegradável como fonte de nutrientes e de energia para o seu metabolismo, gerando gás carbônico, água e biomassa. Portanto, a utilização de plásticos biodegradáveis reduz o acúmulo de poluentes no meio ambiente (ROSA *et al.*, 2000).

3.1.2 Matérias-Primas

3.1.2.1 Polímeros biodegradáveis (naturais e sintéticos)

Os plásticos podem ser produzidos a partir de polímeros não biodegradáveis ou biodegradáveis, e estes podem ser de origem natural ou sintética. Polímeros são macromoléculas formadas pela união de várias unidades de repetição através de reações químicas, como por exemplo, uma proteína, que é formada pela união de vários aminoácidos, sendo que cada aminoácido é uma unidade de repetição (CHANDRA; RUSTGI, 1998; COSTA, 2008; ABIPLAST, 2010).

Os polímeros biodegradáveis naturais são derivados de matéria-prima vegetal e animal, de resíduos da indústria de alimentos marinhos e de microrganismos, ou seja, são originados de matéria-prima que se renova no meio ambiente (THARANATHAN, 2003; BUGUSU; MARSH, 2007; COSTA, 2007).

Os principais polímeros biodegradáveis de origem vegetal são produzidos a partir do amido, que incha e deforma quando exposto à umidade; os de origem microbiológica são formados a partir de produtos da fermentação bacteriana do amido e seus derivados, e entre eles estão o poli(hidroxialcanoato) (PHA), o poli(hidroxibutirato) (PHB), o poli(hidroxivalerato) (PHV) e o ácido polilático (PLA); e por último, os polímeros biodegradáveis de origem animal são produzidos a partir de algumas proteínas, como colágenos e proteínas da lã e da seda; e de alguns polissacarídeos, como a quitina e a quitosana, extraídas do exoesqueleto de insetos e crustáceos (MILES; BRISTON, 1965; CHANDRA; RUSTGI, 1998; THARANATHAN, 2003; BUGUSU; MARSH, 2007).

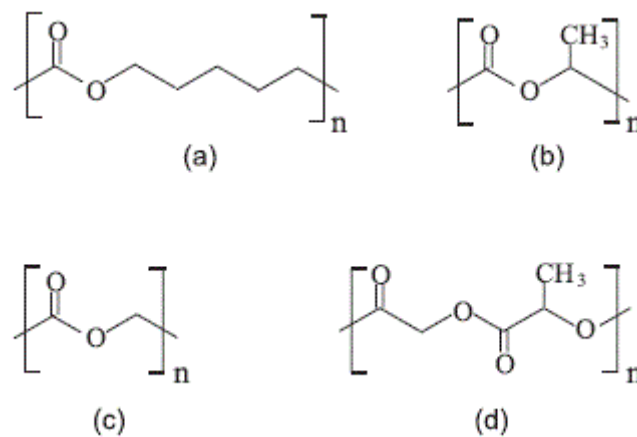
Produzidos por processos petroquímicos, os polímeros biodegradáveis sintéticos são, principalmente, ésteres alifáticos que possuem cadeias carbônicas hidrolisáveis, como por exemplo, a poli(ϵ -caprolactona) (PCL). Estes polímeros são formados por monômeros alifáticos de tamanho intermediário, que se encaixam de maneira mais adequada aos sítios ativos das enzimas microbianas do que os monômeros alifáticos ou aromáticos de tamanho pequeno ou grande. Por esta razão, os polímeros de ésteres alifáticos são degradados no meio ambiente por vários microrganismos, enquanto os polímeros de ésteres aromáticos não, já que são constituídos principalmente por monômeros pequenos ou grandes (CHANDRA; RUSTGI, 1998; MULLER *et al.*, 1998; OKADA, 2002; AVEROUS; BOQUILLON, 2004; FRANCHETTI; MARCONATO, 2006).

Porém, os polímeros biodegradáveis naturais e os sintéticos apresentam algumas características indesejáveis que limitam sua utilização na fabricação de embalagens, os primeiros apresentam alta hidrofiliabilidade e solubilidade em água e baixas propriedades mecânicas e de barreira, e os segundos apresentam alto custo de produção, necessidade de hidrólise química antes da biodegradação e baixo ponto de fusão (MULLER *et al.*, 1998; YU *et al.*, 2006). Entretanto, é possível fazer uma mistura entre um polímero biodegradável natural e um polímero sintético para, conseqüentemente, originar um novo polímero, que é também biodegradável; dessa forma, consegue-se aliar em um único polímero as

características desejáveis dos polímeros originais (precursores do novo polímero), de modo que as características indesejáveis destes desapareçam ou diminuam consideravelmente. O polímero resultante também pode ser chamado de copolímero, que é a denominação dada a um polímero que apresenta em sua cadeia duas ou mais unidades de repetição (MULLER *et al.*, 1998; WITT *et al.*, 2001; YU *et al.*, 2006).

Abaixo, a figura 1 mostra as estruturas químicas (unidades de repetição) de alguns biopolímeros naturais e sintéticos.

Figura 1 – Estrutura química de: a) poli(ϵ -caprolactona) (PCL); b) poli(ácido láctico) (PLA); c) poli(ácido glicólico) (PGA); d) poli(ácido glicólico-lático) (PGLA).

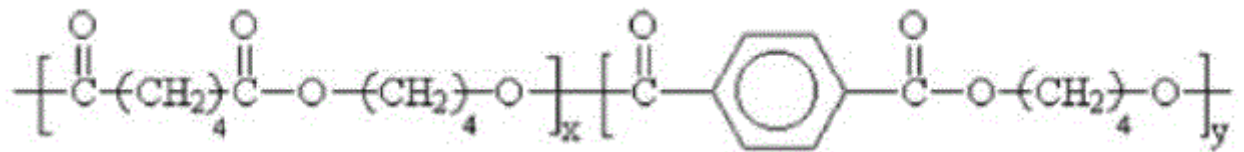


Fonte: Fiorese (2008).

3.1.2.2 Poli(adipato co-tereftalato de butileno) (PBAT)

Um dos copolímeros biodegradáveis é o poli(adipato co-tereftalato de butileno) (PBAT), cujo nome comercial é Ecoflex®, que é formado a partir da reação entre três monômeros diferentes: 1,4 butanodiol, ácido adípico e ácido tereftálico, cuja estrutura é apresentada na figura 2. Segundo a BASF (2006), indústria alemã que produz e comercializa o Ecoflex®, este supera as desvantagens de muitos materiais alifáticos, já que possui maior resistência à tensão, maior taxa de alongação e menor permeabilidade ao oxigênio, aliando estas boas propriedades materiais com a biodegradabilidade (BASF, 2006; COSTA, 2007).

Figura 2 – Estrutura química do poli(adipato co-tereftalato de butileno) (PBAT).



Fonte: Vilpoux e Averous (2003).

Atualmente, para produzir filmes com melhor desempenho, o amido termoplástico, que é sensível à umidade e termicamente instável, está sendo largamente utilizado em combinação com o PBAT, que é um polímero hidrofóbico e termomecanicamente mais estável e resistente. Além disso, do ponto vista ecológico, a utilização do PBAT traz benefícios ao meio ambiente já que o mesmo é degradado por microrganismos presentes na natureza em poucas semanas (NAYAK, 1999; NABAR *et al.*, 2005; RAQUÉZ *et al.*, 2008b).

Porém, por existir uma considerável diferença hidrofílica entre o amido e o PBAT, blendas destes polímeros precisam ser compatibilizadas (RAQUÉZ *et al.*, 2008b).

3.1.2.3 Amido

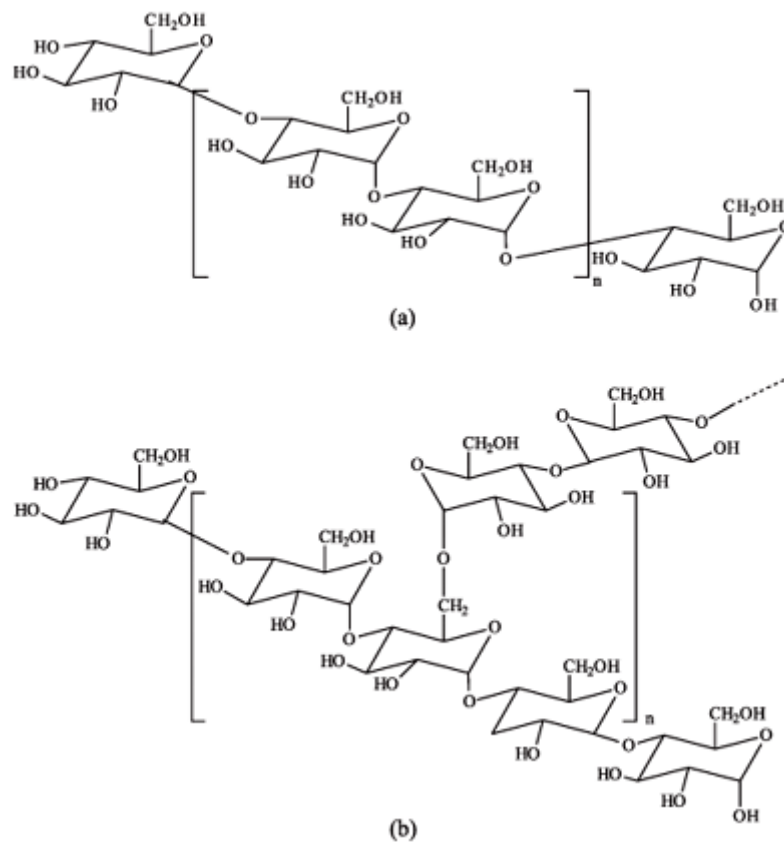
O amido é um carboidrato de origem vegetal presente em quase todos os tipos de plantas, exerce função de reserva energética, está na forma de grânulos e é formado pela amilose e a amilopectina, que são dois polímeros de glicose. A amilose é um polímero linear formado por unidades de α -D-glicose unidas por ligações α -1,4, e a amilopectina é um polímero de cadeia ramificada formada por unidades de α -D-glicose unidas por ligações α -1,4 e α -1,6 (CHEFTEL; CHEFTEL, 1976; COCK, 1996).

Por causa de suas propriedades funcionais o amido é utilizado em várias indústrias, alimentícia, metalúrgica, mineração, construção, cosmética, farmacêutica, papel e papelão, têxtil, e também em pesquisas para desenvolver filmes biodegradáveis que podem substituir os plásticos não biodegradáveis (MALI, 1999; THARANTHAN, 2003; IMAM *et al.*, 2005).

As principais fontes de amido são o milho, o trigo, a batata, a batata-doce e a mandioca, e as quantidades de amilose e amilopectina presentes no

grânulo de amido dependem da fonte vegetal de onde o mesmo foi extraído. Amidos com maior porcentagem de amilose em seus grânulos formam filmes mais resistentes porque, por serem lineares, as moléculas de amilose se aproximam paralelamente umas das outras, possibilitando a formação de grande quantidade de pontes de hidrogênio entre si, o que reduz a afinidade da amilose pela água e aumenta a resistência dos filmes formados. Ao contrário, amidos com maior quantidade de amilopectina formam filmes menos resistentes e flexíveis porque, por apresentarem cadeias ramificadas, as moléculas de amilopectina não se aproximam umas das outras de maneira que possam formar entre si, pontes de hidrogênio suficientes para conferir resistência aos filmes formados (WURZBURG, 1986a; MALI, 1999; THARANATHAN, 2003; COSTA, 2008; FAO, 2011). A figura 3, abaixo, mostra a estrutura química da amilose e da amilopectina, que constituem o grânulo de amido.

Figura 3 – Estrutura química da amilose (a) e da amilopectina (b).



Fonte: Corradini et al. (2005).

Os plásticos podem ser divididos em dois grupos: termoplásticos e termoestáveis. Os primeiros fundem com o aumento da temperatura, mas voltam ao seu estado original à temperatura ambiente, o que permite sua utilização para a fabricação de embalagens e outros produtos, pois podem ser remoldados. Já os segundos não voltam ao seu estado original depois de aquecidos, pois solidificam e estabilizam-se irreversivelmente com o calor (SOUZA; ANDRADE, 2000; BUGUSU; MARSH, 2007).

O amido nativo puro e intacto não tem plasticidade, para isso ele precisa primeiro, ter sua estrutura cristalina destruída pelo calor na presença de uma substância plastificante, como por exemplo, a água e/ou glicerol, para então ser obtido o amido termoplástico (SOUZA; ANDRADE, 2000; CORRADINI *et al.*, 2005). Os filmes a base de amido termoplástico podem ser considerados pseudotermoplásticos, pois podem ser fundidos e submetidos ao processo de extrusão repetidas vezes, porém, a cada processamento é obtido um produto diferente do original já que, quanto maior o tempo de extrusão, maior a dextrinização do amido e, conseqüentemente, maior a mobilidade molecular das cadeias do mesmo, resultando em filmes com diferentes propriedades físico-químicas.

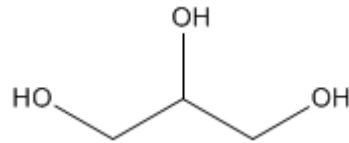
Entretanto, filmes produzidos apenas de amido não possuem boas propriedades mecânicas e de barreira, apresentando baixa resistência à tensão e à alongação e grande sensibilidade à umidade (THARANATHAN, 2003).

Uma forma de superar essas limitações é fazer blendas (misturas) de amido com polímeros sintéticos, como o PBAT, que melhoram as propriedades dos filmes a base amido através do aumento de sua flexibilidade, resistência à umidade e à tensão, redução de sua permeabilidade a gases e à água, etc (DUFRESNE; VIGNON, 1998; GROSS *et al.*, 2002; YU *et al.*, 2006).

3.1.2.4 Glicerol

O glicerol (1,2,3-propanotriol) é um líquido incolor, não tóxico, viscoso, pouco volátil, hidrofílico, que possui alta temperatura de ebulição, que pode ser obtido como um subproduto da fabricação industrial do sabão e do biodiesel, e que pode ser utilizado como plastificante na produção de filmes a base de amido (CANEVAROLO, 2006; ARRUDA; RODRIGUES; FELIPE, 2007; GARCIA, 2010).

Figura 4 – Fórmula estrutural do glicerol.



Fonte: Rivaldi et al. (2007).

Plastificantes são substâncias de baixo peso molecular que, quando são adicionados na matriz polimérica dos filmes, aumentam a elasticidade e a flexibilidade e diminuem a temperatura de transição vítrea dos mesmos, e por isso devem ser compatíveis com o biopolímero que vão plastificar. Para filmes utilizados como embalagens, saber a temperatura de transição vítrea é importante porque permite determinar em qual intervalo de temperatura estas embalagens podem ser utilizadas (SHIMAZU; MALI; GROSSMANN, 2007; AGUILAR-MÉNDEZ *et al.*,2010).

A transição vítrea ocorre somente em materiais amorfos, ou seja, em polímeros com estrutura desordenada, nesta transição o material passa de um estado desordenado rígido (vítreo) para um estado desordenado onde as moléculas possuem uma mobilidade maior, sendo que esta mobilidade origina uma elasticidade de borracha em alguns polímeros. Assim, em temperaturas abaixo da Tg, os filmes se comportam de maneira semelhante a um vidro frágil, mas em temperaturas acima da Tg, comportam-se como uma borracha macia, que é mais flexível e menos quebradiça (AGUILAR-MÉNDEZ *et al.*,2010; MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

Portanto, a ação plastificante do glicerol ajuda o processo de extrusão a destruir a estrutura cristalina do amido, e melhora a flexibilidade e a resistência dos filmes, porque diminui a temperatura de transição vítrea (Tg) dos mesmos através da seguinte maneira: o glicerol diminui a coesão entre as cadeias poliméricas que constituem o amido nativo porque ele diminui a quantidade de ligações de hidrogênio e aumenta o espaço entre estas cadeias, fazendo com que as mesmas forneçam sítios de ligação pela exposição de seus grupos hidrofílicos (hidroxilas) que interagem com a água, que por sua vez, aumenta a mobilidade molecular das cadeias poliméricas, de modo que a matriz polimérica formada seja predominantemente amorfa e homogênea. Entretanto, a hidrofiliçidade do glicerol reduz a capacidade de barreira ao vapor de água dos filmes (MANGAVEL *et al.*,

2003; MALI *et al.*, 2006; SHI *et al.*, 2007; BONA, 2007; LUO *et al.*, 2009; GARCIA, 2010; OLIVATO, 2010).

3.1.2.5 Compatibilizantes

A mistura de dois ou mais polímeros que interagem entre si através de pontes de hidrogênio e/ou ligações de Van der Waals é denominada blenda polimérica, cuja utilização possibilita produzir filmes com propriedades físicas, mecânicas e de barreira superiores às dos filmes produzidos a partir de cada polímero individualmente. As propriedades dos filmes produzidos a partir de blendas podem, ainda, ser controladas variando a concentração de cada polímero presente na mistura (AVÉROUS, 2004; CANEVAROLO, 2006; NING *et al.*, 2007; GARCIA, 2010).

A formação de blendas poliméricas é importante porque possibilita a obtenção de novos materiais plásticos aplicáveis comercialmente, entretanto, muitos polímeros são imiscíveis ou incompatíveis entre si, levando à produção de filmes com propriedades mecânicas pobres. Para superar esta dificuldade usa-se um terceiro componente, o compatibilizante (AGRAWAL *et al.*, 2009; BORAH; CHAKI, 2010).

Compatibilizantes são substâncias que possuem grupos funcionais que reagem quimicamente com os outros componentes (polímeros) da blenda, aumentando a interação entre eles. Vamos considerar X um polímero biodegradável de fonte renovável, Y um polímero não biodegradável ou um polímero biodegradável sintético, e Z um compatibilizante. O compatibilizante reage simultaneamente com os componentes da blenda aumentando a interação entre as duas fases através das seguintes modificações: retardo da coalescência da fase dispersa, redução do tamanho dos agregados de moléculas da fase dispersa e redução da tensão interfacial da blenda. Também são compatibilizantes substâncias polifuncionais, capazes de reagir com os componentes da blenda, exercendo os efeitos descritos anteriormente (ERMOLOVICH; MAKAREVICH, 2006; AGRAWAL *et al.*, 2009; BORAH; CHAKI, 2010).

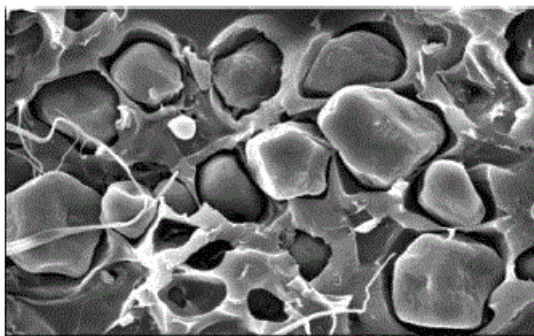
São exemplos de substâncias que podem atuar como compatibilizantes: ácido adípico, ácido cítrico, anidrido maléico e, ainda, polímeros enxertados com radicais destes, como por exemplo, o amido enxertado com o

anidrido maléico e o adipato de amido. Os ácidos e anidridos citados, dependendo da concentração em que são usados, agem também como plastificantes (GARCIA, 2010; OLIVATO, 2010).

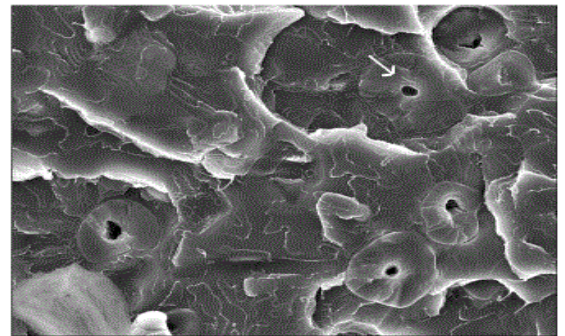
Phetwarotai *et al.* (2010) estudaram o efeito da adição do compatibilizante diisocianato de difenilmetileno nas propriedades mecânicas e físico-químicas de filmes produzidos a partir de blendas de ácido poliláctico e amido de milho. Os resultados obtidos mostraram que o diisocianato aumentou a adesão interfacial entre os dois polímeros da blenda, que por sua vez, aumentou a resistência dos filmes à tensão, quando comparados àqueles que não continham compatibilizante em sua formulação. Além disso, os autores verificaram que a capacidade de absorção de água dos filmes diminuía à medida que o teor de diisocianato aumentava (PHETWAROTAI *et al.*, 2010).

A figura 5 mostra micrografias de blendas de amido e PLA sem (a) e com (b) compatibilizantes em sua formulação. Observamos que, em relação à primeira, a blenda compatibilizada é mais homogênea, evidenciando maior interação entre as fases.

Figura 5 – Micrografias de blendas sem (a) e com (b) compatibilizantes.



(a)



(b)

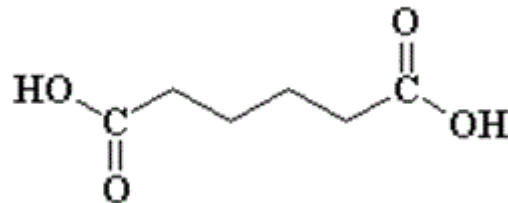
Fonte: Jang *et al.* (2007).

3.1.2.6 Ácido adípico

O ácido adípico, ou ácido hexanodióico, cuja estrutura está representada na figura 6, é um ácido dicarboxílico formado por seis átomos de carbono que, na presença do amido, forma ligações covalentes do tipo éster através

da reação entre os grupos carboxilas do ácido e as hidroxilas das cadeias de amido (LUALLEN, 1985; WURZBURG, 1986a; LIGHT, 1990; MALI; GROSSMANN, 1999).

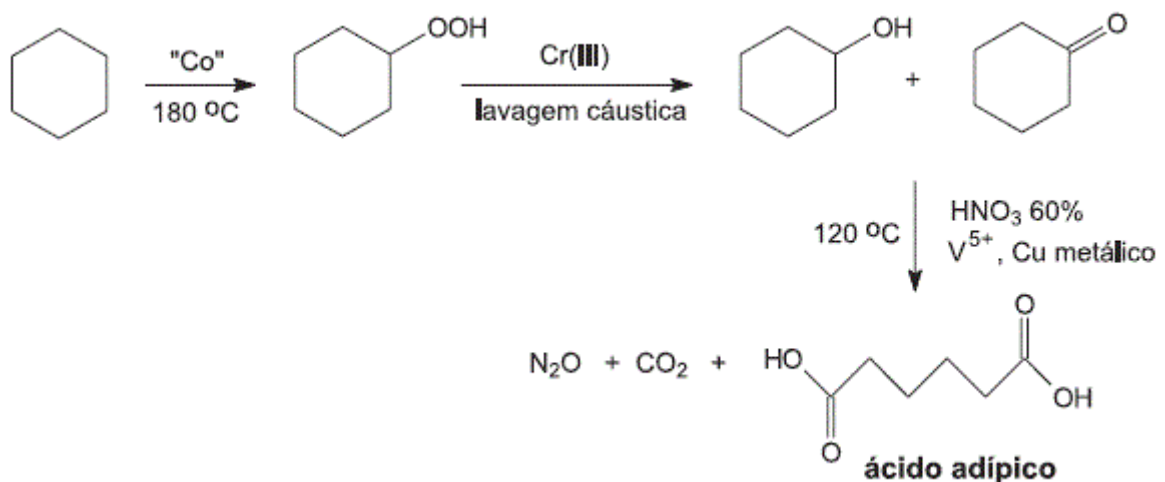
Figura 6 – Estrutura química do ácido adípico.



Fonte: Lenardão et al. (2003).

Apresenta-se na forma de um pó branco cristalino, possui gosto ácido leve, odor que vai do inexistente ao muito fraco, é pouco solúvel em água e sua massa molar, densidade e pontos de fusão e ebulição são, respectivamente, 146,14 g/mol, 1,36 g/cm³, 152 °C e 337 °C. Sua síntese pode ocorrer a partir da oxidação do ciclohexanol ou ciclohexanona com ácido nítrico na presença de catalisadores de cobre e vanádio, como mostra a figura 7 (LENARDÃO *et al.*, 2003; GRUPO RHODIA, 2011).

Figura 7 – Síntese tradicional do ácido adípico.



Fonte: Lenardão et al. (2003).

O ácido adípico é utilizado na fabricação de nylon-6,6, presente em fibras de carpete, tapeçaria, reforço de pneus e partes de automóveis, e na fabricação de colas, tintas, espumas flexíveis e rígidas, detergentes e plastificantes (LENARDÃO *et al.*, 2003; GRUPO RHODIA, 2011). Também tem sido bastante estudado como agente de ligação cruzada para produzir amidos modificados (WURZBURG, 1986a; LIGHT, 1990; MALI; GROSSMANN, 1999), porém, não foi encontrado nenhum trabalho publicado em que o mesmo tenha sido usado como compatibilizante.

Por possuir dois grupamentos ácidos em sua estrutura, um em cada extremidade da molécula, o ácido adípico pode fazer ligações cruzadas tipo éster entre duas moléculas de amido, entre duas moléculas de PBAT ou entre uma molécula de amido e uma de PBAT. Pode, também, reagir somente com uma molécula de amido ou uma molécula de PBAT, de forma que o outro grupamento ácido de sua estrutura fique sem reagir. E pode, ainda, interagir com o amido e com o PBAT apenas através de ligações de hidrogênio, sem reagir covalentemente com estes. Além disso, há a possibilidade do ácido adípico clivar as cadeias de amido e/ou de PBAT tornando-as cada vez menores e, conseqüentemente, com maior mobilidade e menor viscosidade. O ácido adípico também pode reagir com o glicerol, dando origem ao adipato de glicerina. No processo de extrusão todas estas possibilidades podem ocorrer simultaneamente.

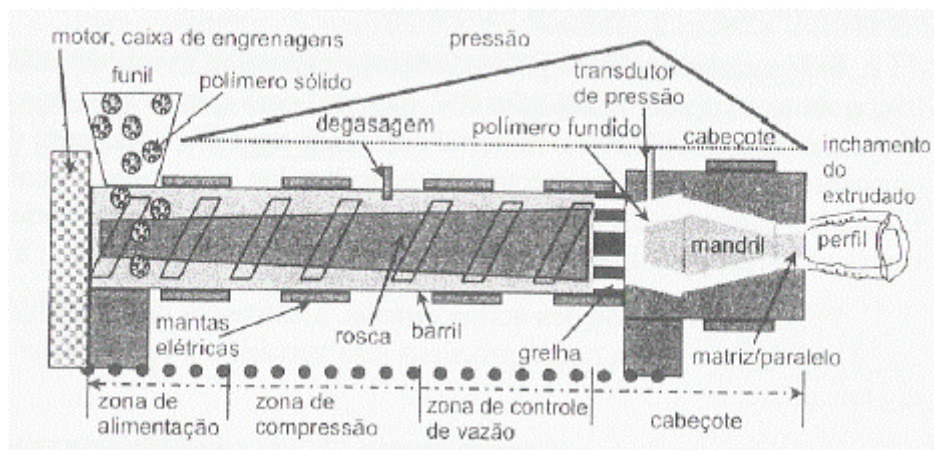
3.2 EXTRUSÃO

Filmes de amido podem ser preparados por dois métodos: extrusão e *casting*. O método de *casting* ocorre através da desidratação, em um suporte, de uma solução contendo substâncias formadoras de filmes. Entretanto, atualmente, a produção de filmes biodegradáveis por extrusão está sendo cada vez mais empregada, por ser este o processo mais utilizado na indústria de embalagens plásticas convencionais (TAPIA-BLACIDO *et al.*, 2005; SOTHORNVIT *et al.*, 2007).

Extrusão consiste em misturar, homogeneizar, comprimir, fundir, amolecer, cisalhar e transportar materiais dentro de um equipamento conhecido como extrusora, que utiliza uma rosca sem-fim para gerar a pressão e a energia mecânica e térmica necessárias para estas atividades. Basicamente, uma extrusora é constituída por um funil, um canhão, uma rosca, uma grelha e uma matriz. O funil é

a peça que alimenta a extrusora, o canhão e a rosca fornecem calor, pressão e comprimem e cisalham o material, a grelha evita que o material saia distorcido do canhão, e a matriz é a peça que dá forma ao extrusado, que pode ser obtido na forma de filme, fita, fio e pellet (MANRICH, 2005). A figura 8, abaixo, mostra o esquema de uma extrusora de rosca única.

Figura 8 – Esquema de uma extrusora de rosca única.



Fonte: Manrich (2005).

Como o amido puro não tem plasticidade, é solúvel em água, difícil de processar e quebradiço, sua conversão em termoplástico necessita de calor e plastificantes. O atrito, a pressão e o calor fornecidos no processo de extrusão destroem e fundem o grânulo de amido fazendo com que ocorra a transição da estrutura cristalina para amorfa, processo definido como gelatinização (DUFRESNE; VIGNON, 1998; MALI, 1999; SOUZA; ANDRADE, 2000; MANRICH, 2005; HUNEAULT; LI, 2007).

Portanto, as modificações morfológicas e moleculares que ocorrem no grânulo de amido durante a extrusão modificam também suas propriedades físico-químicas, que associadas a variações de umidade, pressão, temperatura, tipos e quantidades de amido e plastificante, possibilitam a produção de amidos termoplásticos para diferentes finalidades, como por exemplo, para a produção de filmes biodegradáveis (MALI, 1999; BRUMMER *et al.*, 2002; MATZINOS *et al.*, 2002; CHANG; EL-DASH, 2003).

O emprego do extrusor tem a vantagem adicional de que é possível promover, ao mesmo tempo, os processos de mistura, homogeneização,

gelatinização do amido, modificação química e plastificação. No caso em que se usa um agente químico para promover uma modificação, o processo se denomina extrusão reativa.

3.3 PROPRIEDADES DOS FILMES

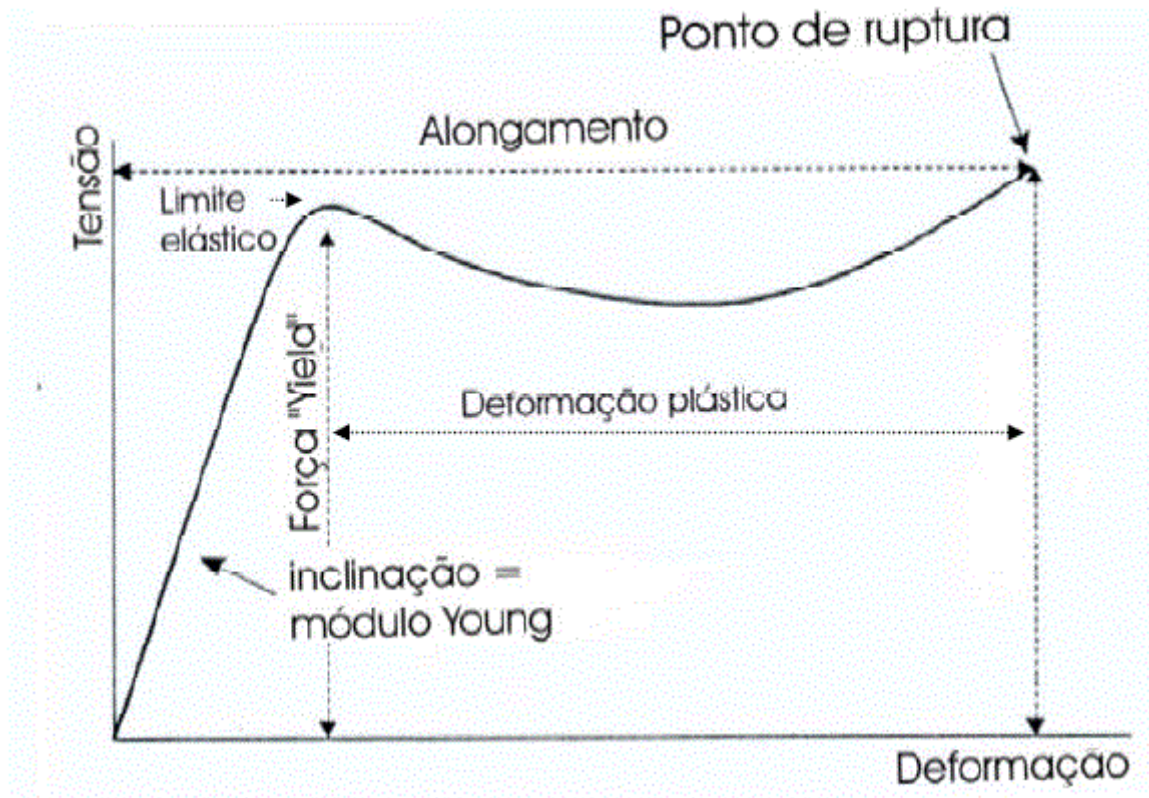
3.3.1 Propriedades Mecânicas

A Mecânica é o ramo da Física que estuda o comportamento de corpos/materiais, em equilíbrio ou em movimento, submetidos à ação de uma ou mais forças. O estudo das propriedades mecânicas é realizado utilizando-se o princípio de “causa” e “efeito”, onde a “causa” é a aplicação de uma força externa F sobre um corpo de prova de massa M , que expressa o “efeito” através de sua resistência à força externa F e/ou através de uma deformação (MECÂNICA E TERMODINÂMICA DAS FRATURAS, 2011).

São propriedades mecânicas a resistência à tração, elasticidade, ductibilidade, fluência, fadiga, dureza, tenacidade, entre outras, sendo que cada uma destas propriedades está relacionada à capacidade do material estudado transmitir e/ou resistir às forças mecânicas no qual ele está sendo submetido (MECÂNICA E TERMODINÂMICA DAS FRATURAS, 2011).

Existem quatro tipos de tensão que podem ser aplicados em um corpo material: tração, compressão, cisalhamento e torção. Os testes de tração são os mais utilizados para determinar as propriedades mecânicas de filmes biodegradáveis, porque medem a resistência dos mesmos ao alongamento e ao rompimento. A figura abaixo mostra a relação “tensão *versus* deformação” de um típico teste de tração de um plástico biodegradável a base de amido (MECÂNICA E TERMODINÂMICA DAS FRATURAS, 2011).

Figura 9 – Gráfico característico de um teste de tração.



Fonte: Oliveira (2007).

Existe uma condição de equilíbrio quando a força de resistência do corpo de prova é igual à força externa F , porém, quando esta ultrapassa aquela, o corpo de prova começa a se deformar assumindo, primeiro, um comportamento elástico e, por último, um comportamento plástico, até atingir a ruptura (MECÂNICA E TERMODINÂMICA DAS FRATURAS, 2011).

O comportamento elástico é caracterizado por uma deformação reversível, ou seja, o filme consegue voltar ao seu comprimento inicial depois que a tensão aplicada a ele é removida. Este comportamento pode ser observado na primeira parte do gráfico da figura 9, que mostra que à medida que a tensão aumenta a deformação também aumenta, numa relação diretamente proporcional até atingir um limite elástico, que é a deformação máxima que o filme pode ser submetido sem que sua deformação perca a reversibilidade. A reta formada nesta primeira parte do gráfico, do ponto zero até o limite elástico, representa a rigidez do filme e é denominada de Módulo de *Young*, que é medido pela razão entre a tensão e a deformação (ROBERTSON, 1993; VICENTINI, 2003; OLIVEIRA, 2007).

Já o comportamento plástico é caracterizado por uma deformação irreversível, ou seja, o filme não volta ao seu comprimento inicial depois que tensão aplicada a ele é removida (a deformação permanece). Como podemos observar na segunda etapa do gráfico, do limite elástico em diante, na medida em que a deformação aumenta a tensão necessária para deformar o filme diminui um pouco até certo ponto e depois começa a aumentar novamente, até atingir um valor máximo onde ocorre a ruptura do filme (deformação máxima) (ROBERTSON, 1993; VICENTINI, 2003; OLIVEIRA, 2007).

O teste tração é o mais utilizado para identificar e caracterizar os diversos tipos de filmes, nele, o filme (corpo de prova) é tracionado (esticado), a uma velocidade constante, por duas garras que prendem suas extremidades, sendo que a força com que o corpo de prova resiste à alongação/deformação é registrada durante todo o teste, que possibilita medir a resistência máxima à tração, a porcentagem de alongação e o Módulo de *Young*. (SARANTÓPOULOS *et al.*, 2002; CANTO; PESSAN, 2007).

Filmes feitos somente de amido são rígidos e quebradiços, por isso, para contornar estas características e melhorar as propriedades mecânicas dos filmes, são adicionados ao amido agentes plastificantes (ex. glicerol) e/ou polímeros sintéticos (ex. PBAT), que tornam os filmes mais flexíveis e maleáveis (PARRA *et al.*, 2004; MALI *et al.*, 2006; ALVES *et al.*, 2007; BERTUZZI *et al.*, 2007).

3.3.2 Propriedades Ópticas

As propriedades ópticas dos filmes de amido referem-se à sua cor, brilho e transparência. Em geral, filmes de amido apresentam certa opacidade (barreira à transmissão de luz), cuja intensidade pode variar com a adição de substâncias como lipídeos, plastificantes e proteínas. Como alguns produtos se degradam ou se oxidam na presença da luz, os filmes utilizados como embalagem, se apresentarem certa opacidade, reduzem ou impedem o contato da luz com os produtos, aumentando o tempo de vida útil dos mesmos (COSTA, 2007; GROSSMANN, JENSEN; MALI, 2009).

3.3.3 Propriedades de Barreira

As propriedades de barreira de um filme são representadas pela capacidade que o mesmo possui de não permitir, total ou parcialmente, a passagem de gases, vapores, lipídeos e luz através de sua estrutura. Existem produtos (como os alimentícios, por exemplo) que em contato com o vapor de água aumentam seu teor de umidade, que por sua vez, altera as características originais, facilita o crescimento de microrganismos e acelera a deterioração do produto. Por isso, filmes utilizados como embalagem devem oferecer boa proteção contra os fatores presentes no meio ambiente (luz, gases, odores, vapor de água etc.) (SARANTÓPOULOS *et al.*, 2002).

Quando não existem rachaduras e orifícios no material, a passagem de gases e vapores ocorre através dos espaços intermoleculares dos filmes: primeiro, ocorre a sorção e a solubilização do gás ou vapor na superfície do filme; depois, ocorre a difusão do gás ou vapor através do filme devido à um gradiente de concentração, onde o gás/vapor desloca-se da área de maior concentração para a área de menor concentração; e por último, ocorre a dessorção e a evaporação do gás/vapor na outra face do filme (KESTER; FENNEMA, 1986; MILLER; KROCHTA, 1997; MAIA; PORTE; SOUZA, 2000).

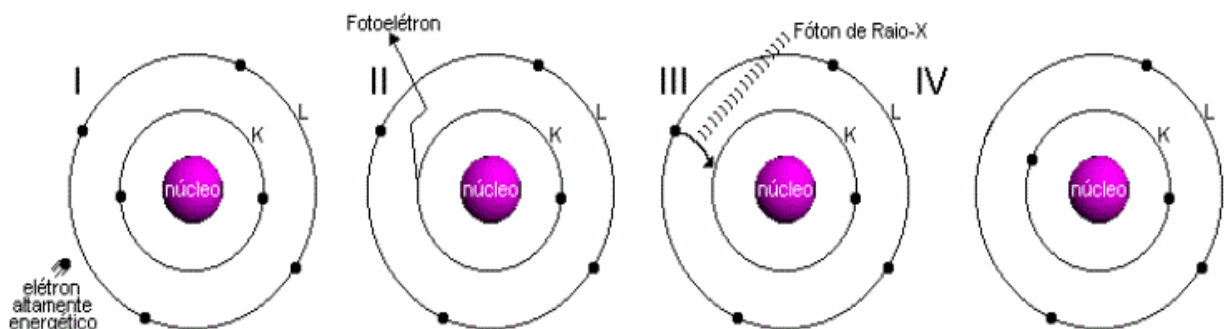
A propriedade de barreira conhecida como permeabilidade ao vapor de água (PVA) mede a facilidade com que o vapor de água passa através de um filme. Esta permeabilidade aumenta quando utilizamos plastificantes na preparação dos filmes, quanto maior o teor de plastificante maior a PVA. Esse comportamento pode ser explicado pelo aumento da flexibilidade na estrutura dos filmes produzidos com plastificante, que aumenta a mobilidade das moléculas de água sorvida na estrutura dos filmes, e/ou pelo aumento do coeficiente de solubilidade de água nos filmes. Conhecer a PVA dos materiais ajuda a definir sua aplicabilidade, por exemplo, filmes muito permeáveis podem ser utilizados para embalar produtos frescos enquanto que os pouco ou não permeáveis podem ser utilizados para embalar produtos desidratados (ASTM E96-95, 1995; SOBRAL, 2000a; BERTUZZI *et al.*, 2007; MULLER; YAMASHITA; LAURINDO, 2008).

3.3.4 Cristalinidade

Existem técnicas que possibilitam analisar, indiretamente, estruturas com tamanhos tão pequenos que nem mesmo os mais sofisticados microscópios conseguem visualizar. Uma destas técnicas é a Difração de Raios X, que permite estudar qualquer material a nível atômico fornecendo informações estruturais dos mesmos da ordem de angstroms, que é de 10^{-10} m (BLEICHER; SASAKI, 2000; BOSCHI *et al.*, 2002; KAHN, 2011).

Raios X são originados quando um elétron em altíssima velocidade é desacelerado abruptamente. Primeiro, o elétron em alta velocidade colide em um alvo metálico fazendo com que outro elétron, situado na camada K de um átomo do alvo metálico, seja liberado na forma de fotoelétron (energia). Isto deixa a camada K com um elétron a menos. Para ocupar o lugar do elétron liberado, um terceiro elétron, localizado numa camada mais externa à camada K, passa para esta camada, liberando energia na forma de raios X, sendo que esta energia corresponde à diferença de energia entre as duas camadas do átomo do alvo metálico, que por sua vez, pode ser o cobre, molibdênio, cromo, cobalto, níquel e ferro. Raios X são, portanto, ondas eletromagnéticas cujo comprimento de onda varia entre 0,5 e 2,5 angstroms (BLEICHER; SASAKI, 2000). A figura abaixo ilustra esta sequência de acontecimentos.

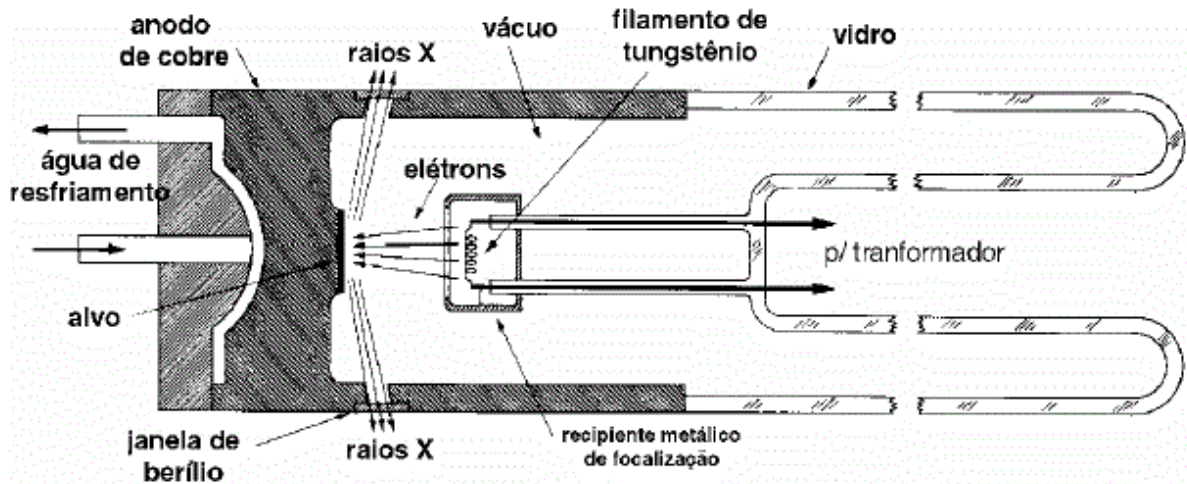
Figura 10 – Sequência de acontecimentos que ilustram a produção de fótons de raios X.



Fonte: Bleicher e Sasaki (2000).

A figura 11, abaixo, mostra um esquema geral de um tubo de raios X, local onde estes são produzidos.

Figura 11 – Tubo de raios X, local onde estes são produzidos.



Fonte: Kahn (2011).

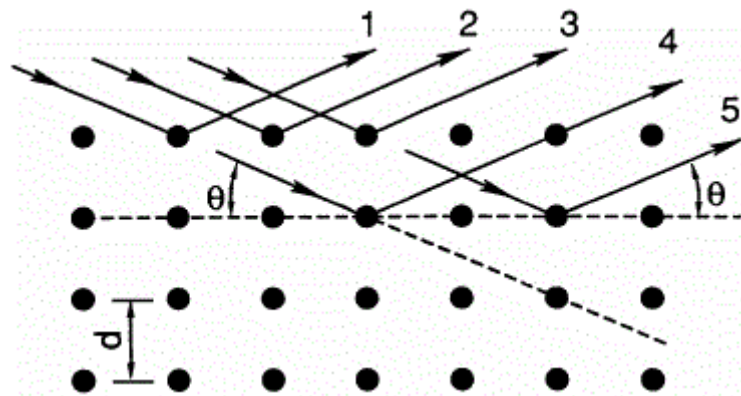
A palavra *difração* significa passagem de uma onda através de uma abertura presente em uma barreira, que provoca um aumento no comprimento da onda e interferências construtivas e destrutivas entre duas ou mais ondas. Esta barreira pode ser um conjunto de átomos de um cristal, que se caracteriza por apresentar átomos dispostos de tal maneira que a estrutura tridimensional formada por eles tem uma repetição periódica ao longo do material (BLEICHER; SASAKI, 2000; BOSCHI *et al.*, 2002).

Os raios X penetram na rede cristalina porque os seus comprimentos de onda são menores do que os espaços interatômicos da rede, sendo possível estabelecer (depois dos raios sofrerem várias difrações e interferências) uma relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que deram origem à mesma. Assim, com o uso de um equipamento chamado difratômetro, capaz de detectar os raios X difratados, é possível determinar a maneira como os átomos estão dispostos na rede cristalina e, conseqüentemente, a estrutura tridimensional da mesma, o que permite caracterizar e identificar diversos compostos cristalinos e semicristalinos (BLEICHER; SASAKI, 2000; BOSCHI *et al.*, 2002).

O fenômeno da difração acontece da seguinte forma: depois de produzidos, os raios X atingem (colidem com) o material a ser estudado podendo ser espalhados (difratados) de duas maneiras, coerentemente (colisão elástica) e incoerentemente (colisão inelástica). No primeiro caso, a onda espalhada possui

uma direção definida e a mesma fase e energia da onda incidente, o que, por outro lado, não acontece na colisão inelástica, onde a onda espalhada possui direção indefinida e fase e energia diferentes da onda eletromagnética incidente (KAHN, 2011). Veja a figura abaixo, que ilustra uma colisão elástica de raios X com átomos de um cristal, mostrando os raios incidentes (setas orientadas para baixo) e os raios difratados (setas orientadas para cima).

Figura 12 – Difração de raios X em um cristal (setas orientadas para baixo e para cima representam, respectivamente, raios X incidentes e difratados).



Fonte: Kahn (2011).

As vantagens da técnica de difração de raios X são: a simplicidade e a rapidez do método; a confiabilidade dos resultados obtidos, já que o perfil de difração obtido é característico para cada tipo de arranjo interatômico cristalino; permite analisar materiais constituídos por uma mistura de diferentes arranjos interatômicos cristalinos; permite a análise quantitativa destes arranjos interatômicos (BOSCHI *et al.*, 2002).

O grânulo de amido, por apresentar certo grau de organização molecular, é parcialmente cristalino e possui graus de cristalinidade que variam entre 20% e 45%. As regiões cristalinas do grânulo de amido possuem, também, padrões específicos de difração de raios X que variam de acordo com a fonte vegetal do mesmo. O padrão A é específico de amido de cereais, o padrão B é específico de amido de tubérculos, e o padrão C, resultante da combinação dos padrões A e B, é específico de amido de leguminosas (ZOBEL, 1964; YOUNG, 1984).

O amido de mandioca possui cristalinidade tipo C, intermediária entre as cristalinidades A e B, e picos de difração em $2\theta = 15,3^\circ; 17,3^\circ; 18,3^\circ; 22,0^\circ$

e 23,5°. Filmes de amido podem apresentar cristalinidade residual e cristalinidade associada à recristalização da amilose. A primeira está relacionada ao processo de produção que não possibilitou a destruição total da estrutura cristalina dos grânulos de amido, e a segunda, com o tempo, temperatura e umidade de armazenamento do filme, podendo também ser induzida pelo processo de extrusão (VAN SOEST; VLIEGENTHART, 1997; ZOBEL, 1998; HUANG *et al.*, 2007).

A cristalinidade associada à recristalização da amilose ocorre porque, mesmo a amilose encontrando-se no estado amorfo no grânulo de amido, e a cristalinidade deste dever-se à amilopectina, no amido termoplástico a amilose cristaliza-se mais rapidamente do que a amilopectina por causa de sua estrutura linear. Assim, a formação de estruturas cristalinas no amido termoplástico depende da razão amilopectina/amilose e das condições de armazenamento e/ou processamento (BULEON *et al.*, 1998; PARKER; RING, 2001; CORRADINI *et al.*, 2005).

De forma geral, os cristais cuja estrutura é do tipo A, B ou C caracterizam a cristalinidade residual, enquanto que a cristalinidade induzida pelo processo de extrusão é caracterizada pela presença de cristais de amilose cuja estrutura é do tipo V_H , V_A ou E_H . Entretanto, a amilose e a amilopectina presentes nos filmes de amido plastificados com glicerol podem recristalizar e formar cristais com estrutura do tipo B. Os principais picos dos cristais do tipo B, E_H , V_H e V_A apresentam-se em $2\theta = 17^\circ$, $22,1^\circ$ e $23,8^\circ$; em $2\theta = 18,4^\circ$; em $2\theta = 13^\circ$ e $19,8^\circ$ e em $2\theta = 13,4^\circ$; $13,6^\circ$ e $20,8^\circ$; respectivamente (van SOEST *et al.*, 1996c; VAN SOEST; VLIEGENTHART, 1997).

O PBAT, por sua vez, possui estrutura semicristalina e picos de difração em $2\theta = 17,5^\circ$; $20,5^\circ$ e $23,2^\circ$ (CRANSTON *et al.*, 2003; RAQUÉZ *et al.*, 2008).

3.3.5 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

As propriedades macroscópicas (propriedades mecânicas, ópticas e de barreira) de um filme estão intimamente ligadas à sua estrutura microscópica, que por sua vez, está intimamente ligada às propriedades visco-elásticas do mesmo. Por isso, alterações nas propriedades visco-elásticas levam a alterações na estrutura microscópica, que por sua vez, alteram as propriedades macroscópicas do material.

A análise dinâmico-mecânica (DMA), também conhecida como análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA), permite relacionar as alterações das propriedades macroscópicas dos filmes com as alterações que ocorrem na estrutura microscópica dos mesmos. Para fazer esta relação, é preciso conhecer as propriedades visco-elásticas do material, bem como sua temperatura de transição vítrea (T_g) (MENDIETA-TABOADA *et al.*, 2008).

A determinação das propriedades visco-elásticas pode ser realizada através de dois tipos de testes: os estáticos e os dinâmicos. Nos primeiros, uma deformação ou tensão é aplicada no material e mantida constante durante todo o teste até que uma variação da deformação ou tensão seja observada. No primeiro caso, quando uma deformação é aplicada, o teste é chamado de teste de fluência, e no segundo, quando uma tensão é aplicada, o teste é chamado de relaxamento de tensão. A propriedade visco-elástica estabelecida no teste de fluência é o módulo de fluência, e as estabelecidas no teste de relaxamento de tensão são o módulo de elasticidade e o módulo de viscosidade (FINDLEY *et al.*, 1976; FERRY, 1980).

Nos testes dinâmicos, por sua vez, é aplicada no material: 1) uma variação senoidal da deformação (que produz uma variação da tensão necessária à aplicação da deformação) ou 2) uma variação senoidal da tensão (que produz uma deformação resultante da tensão aplicada). Em ambos os casos, tanto a deformação como a tensão oscilam na curva do seno com um deslocamento de fase entre 0 e 90°, e as propriedades visco-elásticas estabelecidas nestes testes são o módulo de armazenamento (G'), o módulo de perda (G'') e o ângulo de fase, que é calculado como $\tan \delta$ (fator de perda) (FINDLEY *et al.*, 1976; FERRY, 1980).

A DMA permite determinar, também, a temperatura de transição vítrea (T_g) dos filmes, que por sua vez, permite avaliar se os componentes de uma blenda são, ou não, total ou parcialmente miscíveis entre si. Blendas cujos componentes são totalmente miscíveis possuem apenas uma T_g (uma única fase). Blendas cujos componentes são parcialmente miscíveis possuem mais de uma T_g , sendo que cada uma delas corresponde a uma fase existente no filme, sendo que estas fases possuem diferentes teores dos componentes da blenda. Por fim, blendas com componentes imiscíveis possuem somente as temperaturas de transição vítrea dos componentes puros. Além disso, um filme submetido a uma temperatura abaixo da T_g comporta-se como um vidro frágil, mas, quando submetido a uma temperatura

acima da T_g , comporta-se como um material mais macio e mais elástico (estado de “borracha”) (ROOS, 1995; CANEVAROLO, 2004).

A DMA é, portanto, uma técnica que possibilita caracterizar sistemas poliméricos, como os filmes produzidos neste trabalho, pois permite descrever o comportamento do amido e dos demais componentes da blenda quando estes são submetidos a processos de aquecimento e cisalhamento (XIE *et al.*, 2008).

3.3.6 Análise Termogravimétrica (TGA)

O termo Análise Térmica abrange um conjunto de técnicas que são utilizadas para monitorar, sob uma atmosfera específica, uma propriedade física ou química de uma substância em função da temperatura ou do tempo. Duas destas técnicas são a Análise Dinâmico-Mecânica (DMA), descrita no item anterior, e a Análise Termogravimétrica (TGA).

A TGA consiste em aquecer, a uma velocidade constante, o material a ser analisado em uma balança, que registra as variações de massa em função da temperatura. Os resultados são expressos em um gráfico que possui duas curvas para cada amostra, a primeira relaciona à perda de massa (total ou percentual) em função da variação de temperatura, e a segunda representa a derivada (dm/dT) da primeira (CANEVAROLO, 2004; SCHLEMMER, 2007).

O equipamento utilizado na TGA é constituído, basicamente, por uma balança, um forno, um programador de temperatura, termopares, cadinho e um sistema de fluxo de gás. É importante salientar que, nesta técnica, os fatores instrumentais, como o tipo de cadinho e a atmosfera do forno, e os fatores relacionados à amostra, como a massa e o tamanho da mesma, podem influenciar a natureza, a precisão e a exatidão dos resultados experimentais (CANEVAROLO, 2004; SCHLEMMER, 2007).

A TGA pode ser utilizada para, entre outras aplicações, avaliar as estabilidades térmica e oxidativa e também a composição de diferentes sistemas.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAL

Foram utilizados amido de mandioca nativo (Yoki, Cambará, Brasil), ácido adípico e glicerol (Sigma, São Paulo, Brasil). O polímero biodegradável utilizado foi o poli(adipato co-tereftalato de butileno) (PBAT), produzido pela BASF (Alemanha) com o nome comercial de Ecoflex[®] S BX 7025 e gentilmente fornecido pela empresa.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Produção dos Filmes

Em uma primeira etapa, foram produzidos os pellets de misturas de amido, PBAT, glicerol e ácido adípico. Em seguida, os pellets foram novamente processados para a formação dos filmes.

Os componentes da blenda foram misturados de acordo com a seguinte ordenação: primeiro, o ácido adípico foi homogeneizado no glicerol; a seguir, o PBAT foi adicionado; e, por último, adicionou-se o amido. No final, a mistura obtida apresentava-se como um pó de coloração branca e ligeiramente pegajosa quando em contato com as mãos. Foram preparadas quatro formulações, apresentadas na tabela abaixo.

Tabela 2 – Formulações utilizadas na produção dos filmes.

Filmes	Amido	PBAT	Glicerol	Ácido Adípico
C	48,5%	40%	11,5%	-
AD 0.5	48,5%	40%	11,0%	0,5%
AD 1.0	48,5%	40%	10,5%	1,0%
AD 1.5	48,5%	40%	10,0%	1,5%

Os pellets foram produzidos por extrusão, com uma extrusora de laboratório da marca BGM modelo KS-20 (BGM, Taboão da Serra, SP) composta por duas roscas segmentadas com diâmetros de 20 mm; matriz com cinco orifícios

de 2 mm de diâmetro, com forma de flange quadrada fixada com dois parafusos; silo de alimentação na forma de funil quadrado com volume de 5 litros; sistema de refrigeração à água; motor principal de 5 CV com inversor de alta performance; cinco zonas de aquecimento; controladores e indicadores de temperatura digital microprocessado e granulador com regulador de velocidade. As temperaturas empregadas nas zonas de aquecimento e a velocidade das roscas foram, respectivamente, 90/120/120/120/120 °C e 100 rpm.

Os filmes foram produzidos por extrusão-sopro, com uma extrusora de laboratório marca BGM modelo EL-25 (BGM, Taboão da Serra, SP) 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; cinco zonas de aquecimento; sistema com ar interno para a formação do balão e anel de ar externo para resfriamento a fim de produzir filmes com diâmetro de 150 a 300 mm com duas bobinas de acionamento pneumático; controladores e indicadores de temperatura digital microprocessado; controle proporcional integral derivativo (PID) das zonas de aquecimento e refrigeração da torre de resfriamento; e bobinador automático. As temperaturas empregadas nas zonas de aquecimento e a velocidade da rosca foram, respectivamente, 80/120/120/130/130 °C e 35 rpm.

As condições operacionais foram estabelecidas a partir de testes preliminares.

4.2.2 Caracterização dos Filmes

4.2.2.1 Avaliação subjetiva

As amostras foram analisadas quanto à homogeneidade, manuseabilidade (manusear sem ruptura) e propensão ao rasgamento.

4.2.2.2 Opacidade aparente

Foi utilizado um colorímetro BYK Gardner para determinar a opacidade aparente, segundo o método descrito por Sobral *et. al.* (2001) trabalhando com o iluminante D_{65} (luz do dia) e ângulo visual de 10°. A opacidade (Y) da amostra foi calculada como a relação entre a opacidade de amostra colocada

sobre o padrão preto (L^*p) e a opacidade da amostra colocada sobre o padrão branco (L^*b), sendo apresentada em escala arbitrária (entre 0 e 100 %). Uma vez que as amostras não possuíam a mesma espessura, a opacidade aparente foi dividida pela espessura de cada amostra para que pudessem ser feitas as devidas comparações. As determinações foram realizadas em triplicata.

4.2.2.3 Espessura

A espessura dos filmes foi determinada utilizando-se um micrômetro manual (resolução 0,001 mm, Mitutoyo – São Paulo - SP). A espessura final foi fixada como sendo a média aritmética de cerca de 10 medidas aleatórias sobre a área do filme.

4.2.2.4 Microestrutura

A análise de microestrutura dos filmes foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As amostras foram imersas em nitrogênio líquido para congelamento rápido; fraturadas com auxílio de pinças e secas com cloreto de cálcio (CaCl_2) por três semanas. As amostras secas foram revestidas de ouro com um Sputter Coater BAL-TEC SCD 050 (Bal-Tec, Los Angeles, Estados Unidos).

Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 200 (FEI Company, Hillsboro, Estados Unidos) do Laboratório de Apoio a Pesquisas Agropecuárias (LAPA) da Universidade Estadual de Londrina. As análises foram realizadas na superfície e na área da fratura dos filmes.

4.2.2.5 Cristalinidade

Os difratogramas foram obtidos utilizando-se um difratômetro de Raios-X (X'Pert PRO MPD, Panalytical). As condições de análise foram: voltagem de 40 kV e corrente de 50 mA; faixa de varredura - 2θ de 4 a 45° ; passo - $0,1^\circ$ e velocidade $1^\circ/\text{min}$, dotado de monocromador de feixe secundário de grafite. As análises foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios X da Universidade Estadual de Londrina.

4.2.2.6 Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

A permeabilidade ao vapor d'água foi determinada gravimetricamente, segundo o método da ASTM E-96-95 (1995) com algumas modificações. O filme [previamente condicionado por 48 horas em umidade relativa de equilíbrio (URE) de 53%, obtida com solução saturada de $Mg(NO_3)_2$ (nitrato de magnésio)], foi fixado na abertura circular (60 mm de diâmetro) da cápsula de permeabilidade, empregando-se graxa de silicone para garantir que a migração de umidade ocorreu exclusivamente através do filme. O interior da cápsula foi parcialmente preenchido com $MgCl_2$ (cloreto de magnésio), que corresponde uma UR de 33%, e o sistema foi introduzido no dessecador contendo solução saturada correspondente a uma URE maior que a do interior da cápsula [75% UR, empregando-se NaCl (cloreto de sódio)], criando um gradiente de URE que forçou a passagem de vapor d'água para o interior da cápsula. Foram realizadas pesagens sucessivas, em intervalos de tempo de 3 horas, durante 12 horas e após 24 horas. O ganho de massa (m) foi graficado em função do tempo (t), foi determinado o coeficiente angular (m/t) e calculada 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 calculada 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), **UR₁** é a umidade relativa no interior do dessecador e **UR₂** é a umidade relativa no interior da cápsula (estas umidades relativas não foram expressas em porcentagem, mas sim, em valores absolutos).

4.2.2.7 Testes de tração

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-882-91, 1996). As amostras (condicionadas em URE de 53%) foram cortadas (50 mm x 20 mm) e ajustadas às garras pneumáticas do equipamento. A distância entre as garras foi de 30 mm e a velocidade de tração de 50 mm / min (0,83 mm/s). As propriedades de tração determinadas foram força máxima (N), fator de ruptura (N/m), alongamento na ruptura (%) e módulo de Young (MPa).

4.2.2.8 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

As propriedades térmicas dos filmes foram avaliadas por meio da análise dinâmico-mecânica, utilizando-se um equipamento Dynamical Mechanical Analyser (DMA TA model Q800, TA Instruments, New Castle, Estados Unidos). As amostras previamente condicionadas em dessecador com UR de 53%, por uma semana, foram analisadas em temperaturas variando de -50 °C a 150 °C, com uma taxa de aquecimento de 3 °C/min e frequência fixa de 1Hz. O módulo de armazenamento (MPa), módulo de perda (MPa) e fator de perda ($\tan \delta$) foram determinados.

4.2.2.9 Análise termogravimétrica (TGA)

As análises foram realizadas num aparelho TGA-50 (Shimadzu, Kyoto, Japão), no intervalo de temperaturas de 25 a 600 °C, sob uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e fluxo constante de nitrogênio (50 ml/min), dispendo-se a amostra (com aproximadamente 8 mg) em cápsula de platina. A análise foi realizada em triplicata, e refere-se somente a amostras na condição de como-fabricado.

4.2.3 Planejamento Experimental e Análise Estatística

Considerando que não se tem conhecimento de trabalhos em que o ácido adípico tenha sido empregado em filmes de amido, não havia dados a partir dos quais o experimento poderia ser iniciado. Assim sendo, os estudos foram iniciados a partir de uma formulação básica para filmes de amido/ PBAT/ glicerol desenvolvida pelo grupo de pesquisa em filmes biodegradáveis do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Estadual de Londrina, acrescida de diferentes concentrações do reagente. O planejamento experimental foi definido a partir dos resultados desses testes preliminares.

Os dados da força máxima na ruptura, alongação e permeabilidade ao vapor de água foram submetidos à Análise de Variância e Teste de Tukey.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

5.1.1 Avaliação Subjetiva

Três características foram avaliadas nos filmes: propensão ao rasgamento, manuseabilidade e homogeneidade.

Todas as formulações apresentaram excelente manuseabilidade e pouca ou nenhuma propensão ao rasgamento, o que se deve, em grande parte, à presença de PBAT. Visualmente, os filmes também apresentaram boa homogeneidade ao longo de sua extensão.

Filmes Controle (sem ácido adípico) apresentaram uma textura superficial levemente áspera, que se deve, provavelmente, à presença de aglomerados de amido termoplástico, que se formam com maior facilidade quando não há boa compatibilização entre o amido e o PBAT. Já os filmes AD 0.5, AD 1.0 e AD 1.5 apresentaram superfícies com textura lisa, provavelmente decorrente do aumento da compatibilização entre o amido e o PBAT, proporcionado pelo ácido, com menos aglomerados de amido termoplástico se formando.

Garcia *et al.* (2011), estudando o efeito do ácido cítrico em blendas de amido de mandioca e poli(adipato co-tereftalato de butileno) plastificadas com glicerol, verificaram que os filmes sem ácido cítrico tiveram sua homogeneidade comprometida pela presença de aglomerados de amido termoplástico. Entretanto, filmes que continham o compatibilizante apresentaram melhor homogeneidade.

5.1.2 Opacidade Aparente

A característica aparência é importante para os filmes utilizados como embalagem, porque pode agregar valor aos produtos embalados, sendo que o grau de opacidade do filme pode ou não permitir que estes mesmos produtos sejam visualizados pelo consumidor.

Os filmes C, AD 0.5, AD 1.0 e AD 1.5 apresentaram certa opacidade, cuja intensidade foi igual em todas as formulações, como mostra a tabela 3.

Tabela 3 – Valores médios e desvios padrão da opacidade aparente dos filmes.

Filmes	Opacidade Aparente (%. μm^{-1})
C	0,337 \pm 0,022 ^a
AD 0.5	0,391 \pm 0,014 ^a
AD 1.0	0,332 \pm 0,024 ^a
AD 1.5	0,399 \pm 0,007 ^a

Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo Teste de Tukey, em nível de 5% de significância ($p \leq 0,05$).

No trabalho de Vicentini (2003), que estudou filmes de amido de mandioca com diferentes plastificantes, a opacidade dos filmes foi influenciada mais pela concentração do plastificante do que pelo tipo de plastificante utilizado, sendo que o aumento da concentração de glicerol elevou os valores de opacidade. No presente trabalho, os diferentes teores de glicerol não mostraram nenhum efeito, provavelmente pelo fato de que as diferenças de concentração foram pequenas.

Garcia *et al.* (2011), que estudaram o efeito do ácido cítrico em blendas de amido de mandioca e poli(adipato co-tereftalato de butileno) plastificadas com glicerol, verificaram que os filmes que continham ácido cítrico apresentaram uma superfície mais lisa e translúcida em relação aos que não o continham, que por sua vez, possuíam superfície mais áspera e opaca.

5.1.3 Espessura

A espessura dos filmes diminuiu com a adição de ácido adípico. Quanto maior o teor de ácido na formulação menor foi a espessura do filme. O filme C apresentou maior espessura que os das demais formulações, sendo que, os filmes AD 0.5 e AD 1.0 apresentaram espessuras iguais entre si e maiores que a do filme AD 1.5.

Tabela 4 – Valores médios e desvios padrão da espessura dos filmes.

Filmes	Espessura (μm)
C	166,7 \pm 3,604 ^a
AD 0.5	150,8 \pm 1,852 ^b
AD 1.0	147,7 \pm 3,433 ^b
AD 1.5	132,3 \pm 4,854 ^c

Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo Teste de Tukey em nível de 5% de significância ($p \leq 0,05$).

De acordo com Olivato *et al.* (2011), a espessura de um filme é padronizada, durante o processo de extrusão, pelo diâmetro do balão e pela resistência do filme à bobinagem. Filmes que não possuem boa homogeneidade ou que possuem estrutura mais frágil apresentam espessuras maiores, portanto, de maneira geral, quanto maior a resistência de um filme menor é sua espessura.

Olivato *et al.* (2011) estudaram a influência dos compatibilizantes ácido cítrico e anidrido maleico em blendas de amido de mandioca e PBAT pastificadas com glicerol e verificaram que a inclusão de anidrido tornou os filmes mais espessos em relação aos que continham apenas glicerol ou ácido cítrico.

5.1.4 Microestrutura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica utilizada para visualizar, com grandes aumentos, a superfície de materiais, o que possibilita analisar a microestrutura dos mesmos.

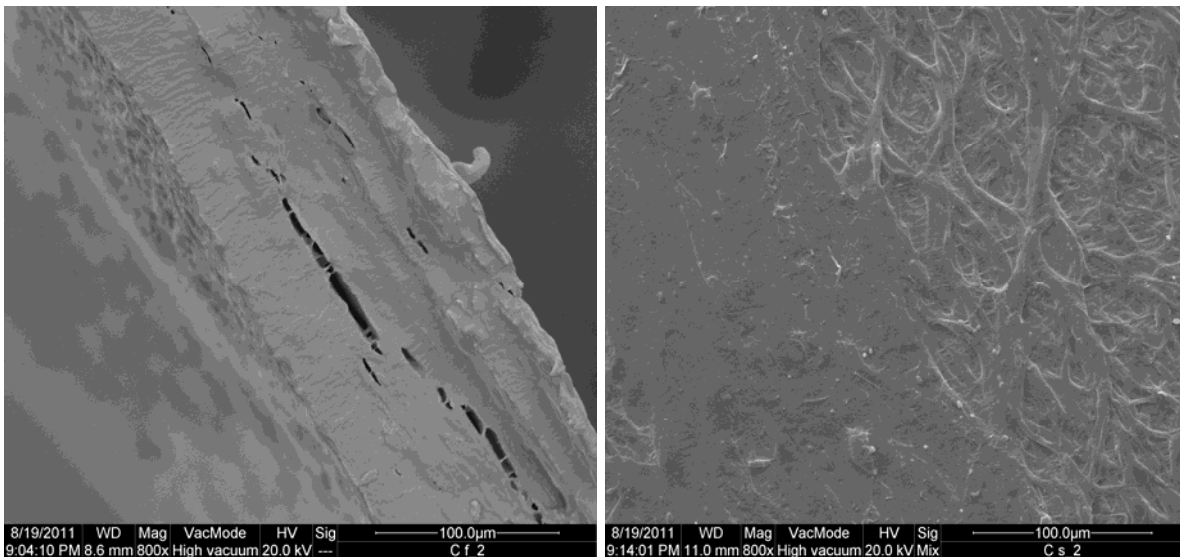
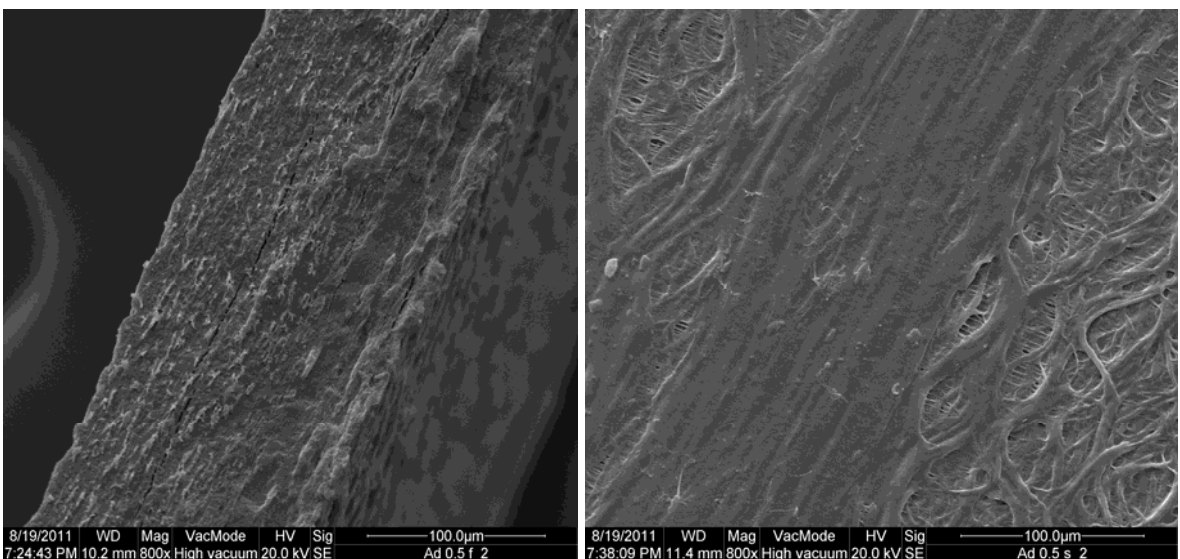
A figura 10 mostra as micrografias de fratura (lado esquerdo) e de superfície (lado direito) dos filmes.

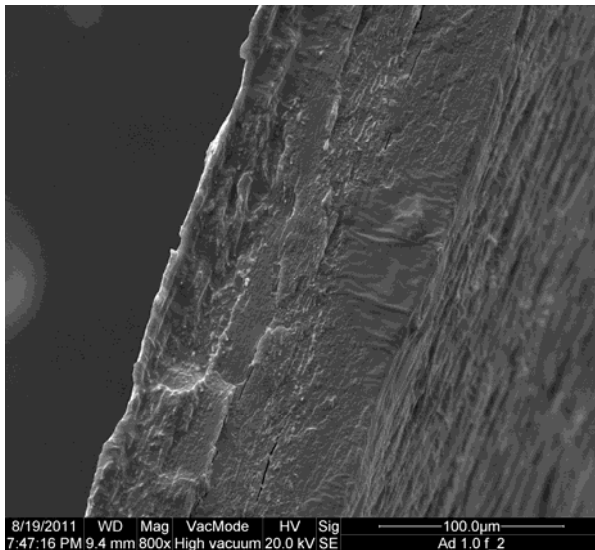
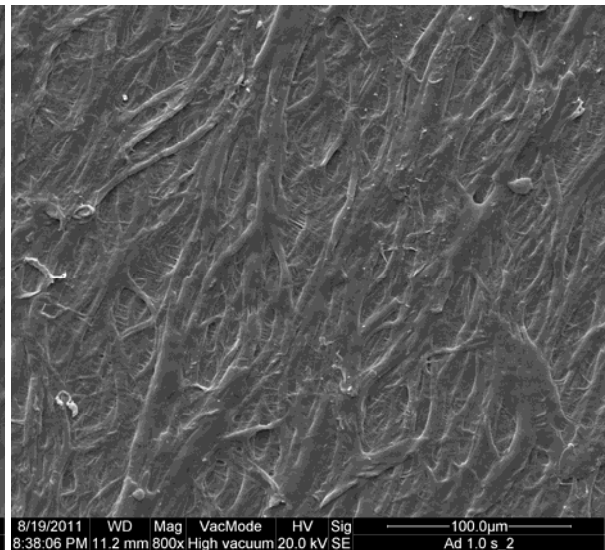
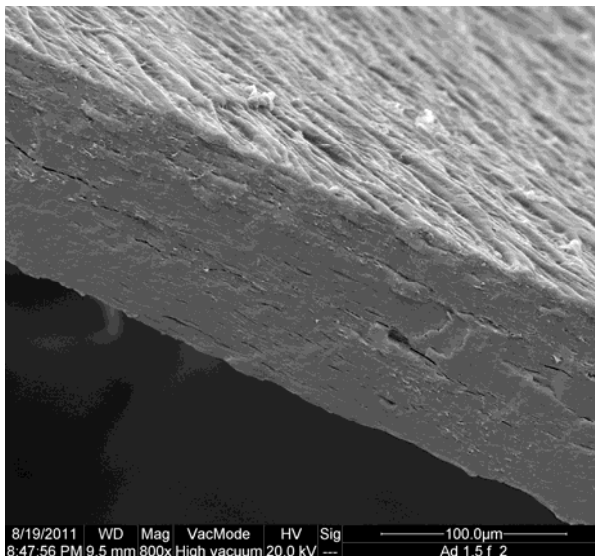
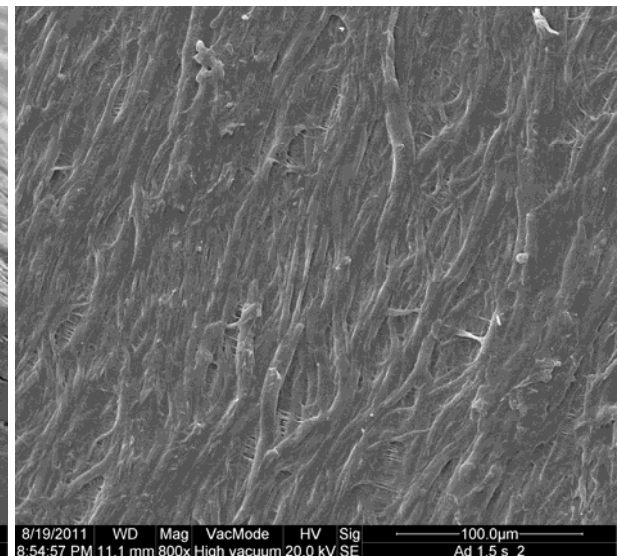
Nota-se que, na fratura, o filme C (a_1) apresenta fendas maiores e mais numerosas do que os demais filmes que, por sua vez, apresentam um aspecto visual mais rugoso/áspero na área de fratura do que aquele. Portanto, o filme sem compatibilizante possui pontos de maior fragilidade. Todos os filmes, porém, apresentam um aspecto homogêneo em toda a extensão da fratura, sem separação de fases na blenda. Isso pode ser explicado pelas condições do processo de produção dos filmes, pois estes foram produzidos em extrusora dupla rosca e sob temperatura mais elevada do que a usualmente empregada na mono rosca, o que

aumenta o grau de interação entre os componentes da blenda, tornando-a, conseqüentemente, mais homogênea.

Por sua vez, as superfícies dos filmes C e AD 0.5 (figuras b₁ e b₂, respectivamente) apresentam morfologias semelhantes, que alternam regiões lisas e/ou com feixes orientados paralelamente com regiões com feixes emaranhados e não orientados. Os filmes AD 1.0 e AD 1.5 (figuras b₃ e b₄, respectivamente) apresentam superfícies com morfologias semelhantes entre si, com feixes emaranhados e não orientados em quase toda sua extensão.

Figura 13 – Micrografias de fratura (lado esquerdo) e de superfície (lado direito) dos filmes C (a₁ e b₁), AD 0.5 (a₂ e b₂), AD 1.0 (a₃ e b₃) e AD 1.5 (a₄ e b₄).

a₁b₁a₂b₂

a₃b₃a₄b₄

As micrografias de superfície mostram que mesmo quando há um emaranhado com feixes não orientados, este encontra-se localizado entre estrias orientadas no sentido longitudinal da foto, sendo que esta orientação deve-se, provavelmente, à velocidade das bobinadeiras da máquina extrusora, que orienta a formação do filme no sentido longitudinal a partir de sua saída na matriz.

No trabalho de Garcia *et al.* (2011), que estudaram o efeito compatibilizante do ácido cítrico em blendas de amido e PBAT plastificadas com glicerol, as micrografias de fratura mostram que os filmes com ácido cítrico apresentaram uma estrutura mais compacta e homogênea em relação aos filmes sem ácido cítrico, sendo que ambos apresentaram, também, estruturas similares a

donuts, que se formam depois que o ácido cítrico reage com o grânulo de amido, alterando a conformação deste.

No trabalho de Olivato *et al.* (2011) que, por sua vez, estudaram o efeito compatibilizante do ácido cítrico e do anidrido maleico em blendas de amido e PBAT plastificadas com glicerol, as micrografias de superfície mostram que os filmes com compatibilizantes apresentaram uma estrutura mais homogênea, organizada e compacta, em relação aos filmes sem compatibilizantes. Filmes com ácido cítrico apresentaram grânulos não rompidos em forma de *donuts*, e aqueles com anidrido maleico apresentaram alguns microporos.

Com relação à aparência, as micrografias de fratura e de superfície do presente estudo mostraram que as estruturas dos filmes são diferentes daqueles dos dois trabalhos citados anteriormente, sugerindo que compatibilizantes diferentes provocam modificações diferentes nas blendas de amido e PBAT.

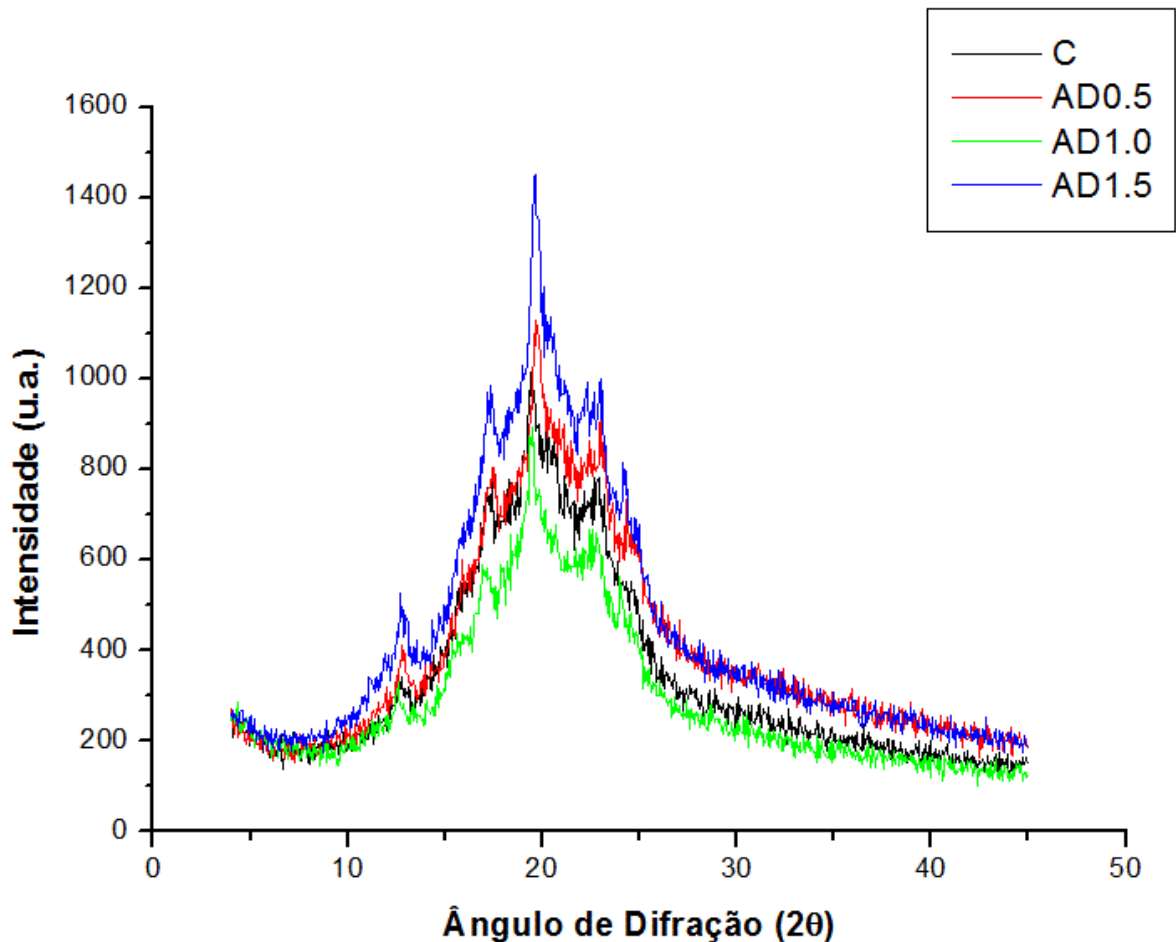
5.1.5 Cristalinidade

Os filmes estudados neste trabalho apresentaram difratogramas muito semelhantes entre si (Figura 14), no que se refere à forma dos picos, diferindo apenas com relação à intensidade dos mesmos. Em todas as amostras, os principais picos observados estão em torno dos ângulos de difração: 13°, 17°, 18°, 20°, 22° e 23°, indicando que a adição do compatibilizante não alterou o perfil cristalográfico dos filmes.

Os picos em 13°, 18° e 20° são característicos de cristais do tipo V_H, V_A e E_H (VAN SOEST *et al.*, 1996c; VAN SOEST; VLIEGENTHART, 1997), e indicam que houve recristalização da amilose após o processo de extrusão. Os picos característicos do PBAT (17,5°; 20,5° e 23°) também estão presentes, sugerindo que este também sofreu recristalização. Já os picos em 17°, 22° e 23° são característicos de cristais do tipo B (amido), e indicam que, provavelmente, há cristalinidade residual, embora esta estrutura possa também ser formada pós-processamento, dependendo das condições de processo e/ou estocagem (van SOEST *et al.*, 1996b). Portanto, em todos os filmes obtidos neste trabalho, há a ocorrência tanto da cristalinidade residual quanto a da relacionada à recristalização.

Estes resultados sugerem que, com relação à cristalinidade residual, as energias térmica e mecânica empregadas no processo de extrusão podem não ter sido suficientes para destruir por completo a estrutura cristalina do amido.

Figura 14 – Difrátogramas de raios X dos filmes C, AD 0.5, AD 1.0 e AD 1.5.



Ferreira *et al.* (2009), que estudaram filmes de amido de inhame plastificados com glicerol acondicionados em diferentes umidades relativas, observaram a ocorrência de cristais do tipo B e V_H , indicando cristalinidades residual e induzida pelo processo.

Forssel *et al.* (1999), que estudaram filmes de amido de cevada e de aveia acondicionados em UR de 50% a 20°C durante dois meses, verificaram a ocorrência de cristalinidade do tipo B em ambos os filmes. van SOEST *et al.* (1996b), estudando filmes de amido de batata acondicionados durante três semanas em UR de 60% a 20°C, também verificaram a presença de cristalinidade do tipo B.

Raquéz *et al.* (2008b), por sua vez, estudando blendas de amido de milho/PBAT compatibilizadas com anidrido maléico, verificaram a presença das cristalinidades residual (cristais do tipo A) e induzida pelo processo (picos em 13.2° e 20.5°: cristais do tipo V).

5.1.6 Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA)

Como o vapor de água é capaz de alterar as características sensoriais, físico-químicas e microbiológicas de muitos produtos, principalmente os alimentícios, um filme precisa possuir, dependendo de sua aplicação, a menor PVA possível.

Neste trabalho, a presença de ácido adípico diminuiu a PVA dos filmes, quanto maior o teor de ácido menor a PVA (Tabela 5). A permeabilidade do filme C foi maior do que as permeabilidades das demais formulações. Os filmes AD 0.5 e AD 1.0 apresentaram permeabilidades iguais, o que também aconteceu entre os filmes AD 1.0 e AD 1.5. Entretanto, os filmes AD 0.5 apresentaram permeabilidade maior do que a dos filmes AD 1.5.

Tabela 5 – Valores médios e desvios padrão da permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes.

Filmes	PVA ($\times 10^{-11}$) (g/s.m.Pa)
C	9,76 \pm 0,109 ^a
AD 0.5	9,10 \pm 0,154 ^b
AD 1.0	8,51 \pm 0,235 ^{b,c}
AD 1.5	8,32 \pm 0,095 ^c

Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo Teste de Tukey, em nível de 5% de significância ($p \leq 0,05$).

Estes dados são explicados porque, possivelmente, mediadas pelo ácido adípico, houve a formação de ligações cruzadas tipo éster entre o amido e o PBAT e/ou entre duas moléculas de amido, que substituíram alguns grupos hidrofílicos presentes no amido. Também pode ter ocorrido o enxerto de alguns grupos hidrofóbicos (adipato), que por sua vez, diminuíram a PVA dos filmes. Além disso, a função compatibilizante do ácido adípico aumenta a adesão entre o amido e

o poliéster produzindo filmes mais compactos e menos permeáveis ao vapor de água.

Olivato *et al.* (2011) estudaram a influência dos compatibilizantes ácido cítrico e anidrido maleico em blendas de amido de mandioca e PBAT plastificadas com glicerol, e verificaram que as permeabilidades dos filmes analisados variaram entre $1,789 \times 10^{-10}$ e $4,650 \times 10^{-10}$ g/s.m.Pa, sendo que os filmes que continham apenas ácido cítrico apresentaram menor PVA em relação àqueles que continham, simultaneamente, ácido cítrico e anidrido maleico ou apenas anidrido maleico na formulação.

Garcia *et al.* (2011), que também estudaram a influência do ácido cítrico em blendas similares, observaram que a variação dos valores de PVA dos seus filmes foi de $3,71 \times 10^{-11}$ a $12,73 \times 10^{-11}$ g/s.m.Pa. De modo geral, quanto menor o teor de glicerol e maior o de ácido cítrico, menor foi a PVA do filmes.

Ao fazer uma comparação, notamos que todos os resultados de PVA obtidos neste trabalho são inferiores aos obtidos no trabalho de Olivato *et al.* (2011). Em parte, isto pode ser explicado pelo fato de que, no presente estudo, os *pellets* foram produzidos em extrusora dupla rosca e no outro estudo em extrusora de rosca única. Como a dupla rosca consegue fundir e misturar os componentes da blenda com maior eficiência, ela promove também maior interação entre estes componentes aumentando a compatibilização entre os mesmos, que por sua vez, pode ter tornado a estrutura microscópica dos filmes deste trabalho mais compacta (com espaços intermoleculares menores) e mais hidrofóbica (promovendo a formação de maior número de ligações cruzadas entre o amido e o PBAT) e, conseqüentemente, com menor PVA em relação aos filmes de Olivato *et al.* (2011). Outra explicação pode ser o tipo de compatibilizante utilizado em ambos os trabalhos, é possível que o utilizado neste trabalho seja mais eficiente em promover a formação de ligações cruzadas entre o amido e o PBAT do que o compatibilizante utilizado no trabalho de Olivato *et al.* (2011).

5.1.7 Testes de Tração

A velocidade das bobinadeiras e a pressão do ar de sopro são dois fatores importantes para a produção de filmes pelo método de balão. O primeiro orienta a formação do filme no sentido longitudinal a partir de sua saída na matriz, e

o segundo orienta a formação do filme no sentido transversal através da expansão deste com ar. Foi possível, neste trabalho, manter constantes estes dois fatores porque não houve diferenças de processabilidade entre as formulações. Os testes de resistência à força de tração foram feitos no sentido longitudinal dos filmes, condicionados em URE de 53%. A tabela 6 apresenta os valores médios e os desvios padrão da força de resistência à tração, da elongação e do módulo de *Young* dos filmes.

De todas as formulações estudadas, os filmes C apresentaram a menor resistência à tração. Assim, notamos que a adição de ácido adípico nas formulações aumentou a resistência dos filmes à tração, indicando que possivelmente ocorreu a formação de ligações cruzadas entre o amido e o PBAT, aumentando a adesão entre estes polímeros deixando a estrutura da blenda mais compacta e homogênea, que por sua vez, tornaram os filmes mais resistentes.

O efeito reforçador do ácido adípico foi obtido com a menor concentração (0,5%), não sendo observado incremento com o aumento da concentração.

Os filmes C, AD 1.0 e AD 1.5 apresentaram elongações iguais, o que também aconteceu com os filmes AD 0.5, AD 1.0 e AD 1.5. Entretanto, os filmes C e AD 0.5 apresentaram elongações diferentes, sendo que o segundo elongou mais. Ao que tudo indica, o menor teor de ácido adípico foi o que possibilitou a formação de um número adequado de ligações cruzadas e/ou melhor interação entre as cadeias poliméricas do amido e do PBAT, proporcionando um aumento simultâneo da resistência e da elongação.

Entretanto, ao contrário do que ocorreu neste trabalho, muitos autores relataram que a adição de compatizantes em blendas a base de amido diminuiu sua elongação. Olivato *et al.* (2011) verificaram que a utilização de anidrido maléico e ácido cítrico, como compatibilizantes em blendas de amido/PBAT, reduziu a elongação dos filmes. O mesmo foi relatado por Garcia *et al.* (2011), que estudou blendas de amido/PBAT compatibilizadas com ácido cítrico. Esta redução de elasticidade deveu-se, provavelmente, aos seguintes fatores: 1) fragmentação das cadeias de amido pelo ácido cítrico em excesso, 2) processo de extrusão muito severo, como valores de temperatura e rotação da rosca inadequados, que ao invés de melhorar as propriedades mecânicas da blenda tornou-as deficientes.

O filme C apresentou o menor valor para o módulo de *Young*, e os filmes AD 0.5, AD 1.0 e AD 1.5 apresentaram módulos de *Young* iguais. A função do módulo de *Young* é avaliar a rigidez dos materiais, portanto, em comparação com os filmes C (sem ácido), notamos que a adição de ácido adípico nas formulações aumentou a rigidez dos filmes.

Tabela 6 – Valores médios e desvios padrão da força de resistência à tração, da alongação e do módulo de *Young* dos filmes.

Filmes	Força de Resistência à Tração (MPa)	Elongação (%)	Módulo de <i>Young</i> (MPa)
C	7,28±0,26 ^c	516,51±67,45 ^b	21,72±0,74 ^b
AD 0.5	9,13±0,14 ^a	679,10± 8,50 ^a	27,80±0,64 ^a
AD 1.0	8,45±0,17 ^b	575,27±32,58 ^{a,b}	28,75±0,46 ^a
AD 1.5	8,89±0,13 ^{a,b}	661,78±13,93 ^{a,b}	29,22±0,95 ^a

Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo Teste de Tukey em nível de 5% de significância ($p \leq 0,05$).

Olivato *et al.* (2011), estudando filmes de amido/PBAT com ácido cítrico e anidrido maléico como compatibilizantes, observaram que os filmes sem compatibilizante apresentaram um módulo de *Young* de 165,88±12,00 MPa, alongação de 264,47±21,33 % e tensão na ruptura de 4,32±0,31 MPa, e que os filmes que continham ácido cítrico e/ou anidrido maleico apresentaram valores de módulo de *Young*, alongação e tensão na ruptura que variaram, respectivamente, de 85,10±6,95 a 252,95±12,25 MPa, de 5,85±0,60 a 383,35±11,02 % e de 4,32±0,31 a 6,57±0,11 MPa.

No trabalho de Garcia *et al.* (2011), os filmes que continham de 2,5 a 4,5 % de ácido cítrico apresentaram valores de alongação e de força máxima que variaram, respectivamente, de 8,610±0,107 a 23,625±1,925 % e de 1,805±0,002 a 7,151±0,116 MPa.

Embora os filmes dos três trabalhos não apresentem entre si as mesmas proporções de amido e PBAT, percebemos que todos os resultados de força máxima e de alongação obtidos neste trabalho são superiores aos obtidos nos trabalhos de Olivato *et al.* (2011) e Garcia *et al.* (2011). Em parte, isto pode ser explicado pelo fato de que, no presente estudo, os *pellets* terem sido produzidos em extrusora dupla rosca e naqueles em extrusora de rosca única. Como a dupla rosca

consegue fundir e misturar os componentes da blenda com maior eficiência, ela promove também maior interação entre estes componentes aumentando a compatibilização entre os mesmos, que por sua vez, tornou a estrutura dos filmes deste trabalho mais resistente (com maior número de ligações cruzadas entre o amido e o PBAT) e mais elástica em relação aos filmes dos trabalhos citados. Outra explicação pode ser o tipo de compatibilizante utilizado, é possível que o compatibilizante empregado neste trabalho seja mais eficiente em promover a formação de ligações cruzadas entre o amido e o PBAT do que os compatibilizantes utilizados nos trabalhos de Olivato *et al.* (2011) e Garcia *et al.* (2011), o que, por sua vez, tornou a estrutura dos filmes deste trabalho mais resistente e mais elástica.

5.1.8 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

Neste trabalho, de acordo com os testes de caracterização descritos nos itens anteriores, de todas as blendas com compatibilizante, a que continha o menor teor de ácido adípico foi a que apresentou as melhores performances, por isso, as análises térmicas foram realizadas somente nos filmes C e AD 0.5, com o intuito de comparar o melhor filme compatibilizado com o seu respectivo controle.

As propriedades viscoelásticas dos filmes C e AD 0.5 determinadas neste trabalho foram o módulo de armazenamento (G'), módulo de perda (G'') e fator de perda ($\tan \delta$); os resultados foram expressos em gráficos que relacionam a evolução destas propriedades em função da variação de temperatura, como mostra a figura 15.

Os módulos de armazenamento e de perda representam, respectivamente, a energia mecânica armazenada e a energia dissipada do sistema polimérico, e o fator de perda, que pode ser calculado pela razão entre G'' e G' , representa a capacidade do material em converter energia mecânica em calor. Através destas propriedades é possível calcular a T_g dos filmes, pois esta está associada a um pico na curva do gráfico do fator de perda que, por sua vez, é utilizado como um indicativo do grau de mistura entre os polímeros.

Analisando a figura 15, percebemos que as curvas do módulo de armazenamento dos filmes C e AD 0.5 possuem um formato muito semelhante entre si, diferindo apenas na intensidade, que é maior no filme compatibilizado. O mesmo acontece com as curvas do módulo de perda.

Com relação ao fator de perda, as curvas possuem semelhança no formato e também na intensidade e evidenciam, em ambos os filmes, a presença de dois picos, em torno de $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ e, no filme AD 0.5, um pico em $142\text{ }^{\circ}\text{C}$. Estas temperaturas estão associadas ao fenômeno de α -relaxação e correspondem às temperaturas de transição vítrea do material, indicando a existência de duas e três fases que evidenciam que os polímeros são imiscíveis ou pouco miscíveis entre si.

Como a T_g do PBAT puro situa-se em torno de $-39\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a do glicerol em torno de $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$, é provável que o pico observado em torno de $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ corresponda à uma mistura de glicerol e PBAT (MOHANTY; NAYAK, 2010). Já o pico em torno de $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ corresponde a uma fase rica em amido (MANI e BHATTACHARYA, 2001; OLIVATO *et al.*, 2010). O pico em $142\text{ }^{\circ}\text{C}$ que se observa na amostra AD 0.5 é indicativo da presença de algum outro composto, que pode ter sido formado via interesterificação e que, provavelmente, promoveu maior resistência à tração e maior alongação aos filmes AD 0.5.

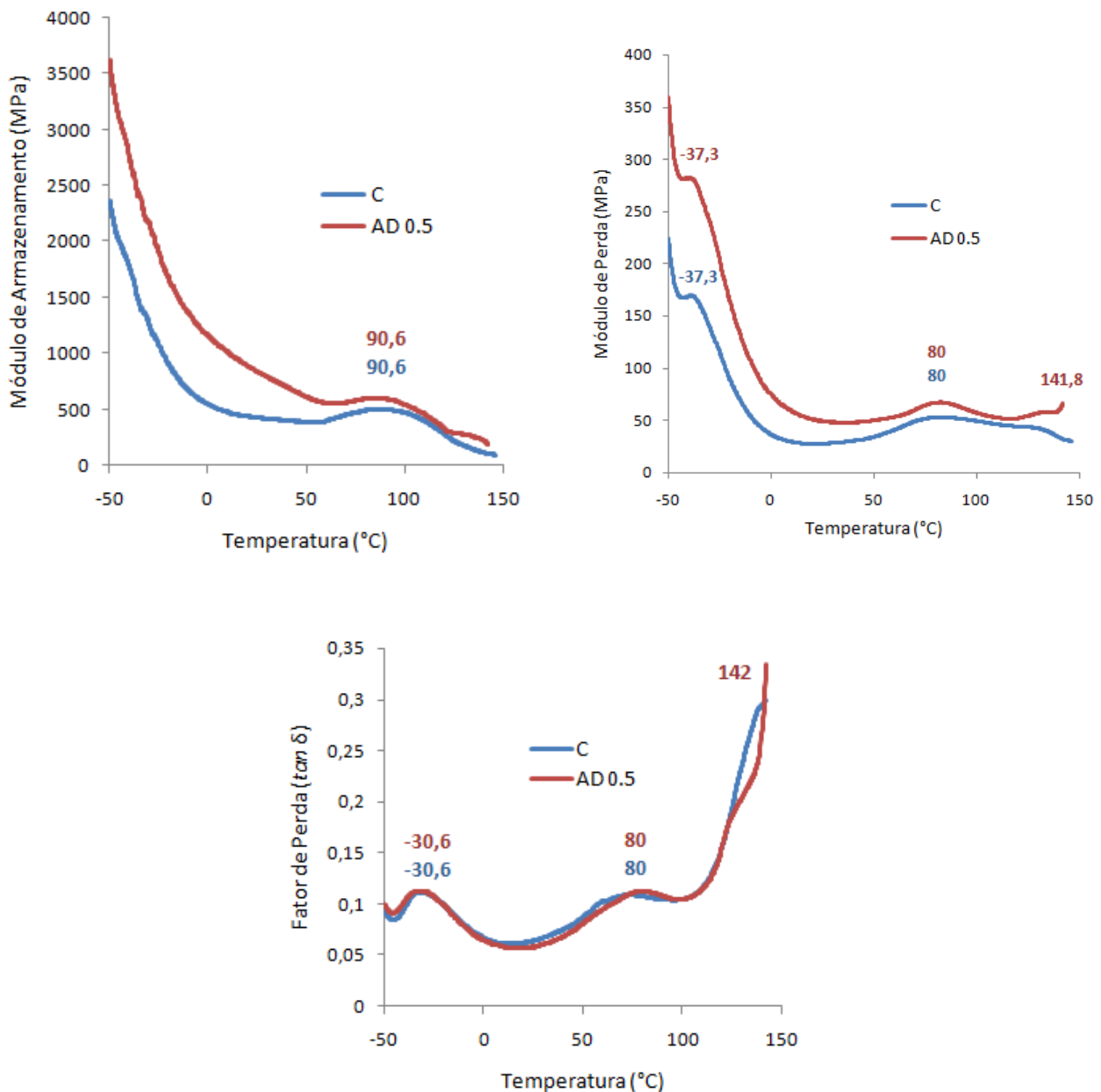
Olivato *et al.* (2010), estudando filmes de amido/PBAT plasticados com glicerol e anidrido maléico como compatibilizante, na faixa de $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, verificaram a presença de três picos no gráfico do fator de perda. Entretanto, os picos dos filmes com e sem compatibilizante não ocorriam nas mesmas temperaturas ($-48\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $-25,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ para filmes sem compatibilizante e $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-26,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $84,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ para filmes compatibilizados), mostrando que houve diminuição da T_g quando o compatibilizante foi adicionado, indicando que este favoreceu a miscibilidade e a relaxação estrutural da blenda. Resultados semelhantes foram obtidos por Jiang *et al.* (2006) e Mani e Bhattacharya (2001). O pico a $-48\text{ }^{\circ}\text{C}$ / $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, que os autores atribuíram a uma fase rica em PBAT, pode não ter aparecido no presente trabalho porque a varredura foi iniciada a $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ e o pico pode estar situado ligeiramente abaixo desta temperatura.

Como mencionado anteriormente, o módulo de armazenamento corresponde à energia mecânica armazenada pela blenda polimérica durante o cisalhamento da mesma. Neste trabalho, o módulo de armazenamento do filme AD 0.5 é superior ao do filme C, indicando que o filme compatibilizado possui menor flexibilidade e maior rigidez. Isto pode ser explicado pelo fato de que, em relação ao C, o filme AD 0.5 possui menor teor de plastificante e presença de ácido adípico, que promoveu ligações cruzadas entre os componentes da blenda tornando-a menos

flexível e mais rígida. Resultados parecidos foram obtidos no trabalho de Olivato *et al.* (2010).

Ainda com relação ao módulo de armazenamento percebemos que, no gráfico, para ambos os filmes, a intensidade diminui com o aumento da temperatura. Isto pode ser explicado pelo fato de que, com o aumento da temperatura, maior é a quantidade de energia fornecida ao sistema e, quanto maior a quantidade de energia fornecida, maior é a distância entre as cadeias poliméricas.

Figura 15 – Resultados do módulo de armazenamento, módulo de perda e fator de perda dos filmes C e AD 0.5, em função da temperatura.



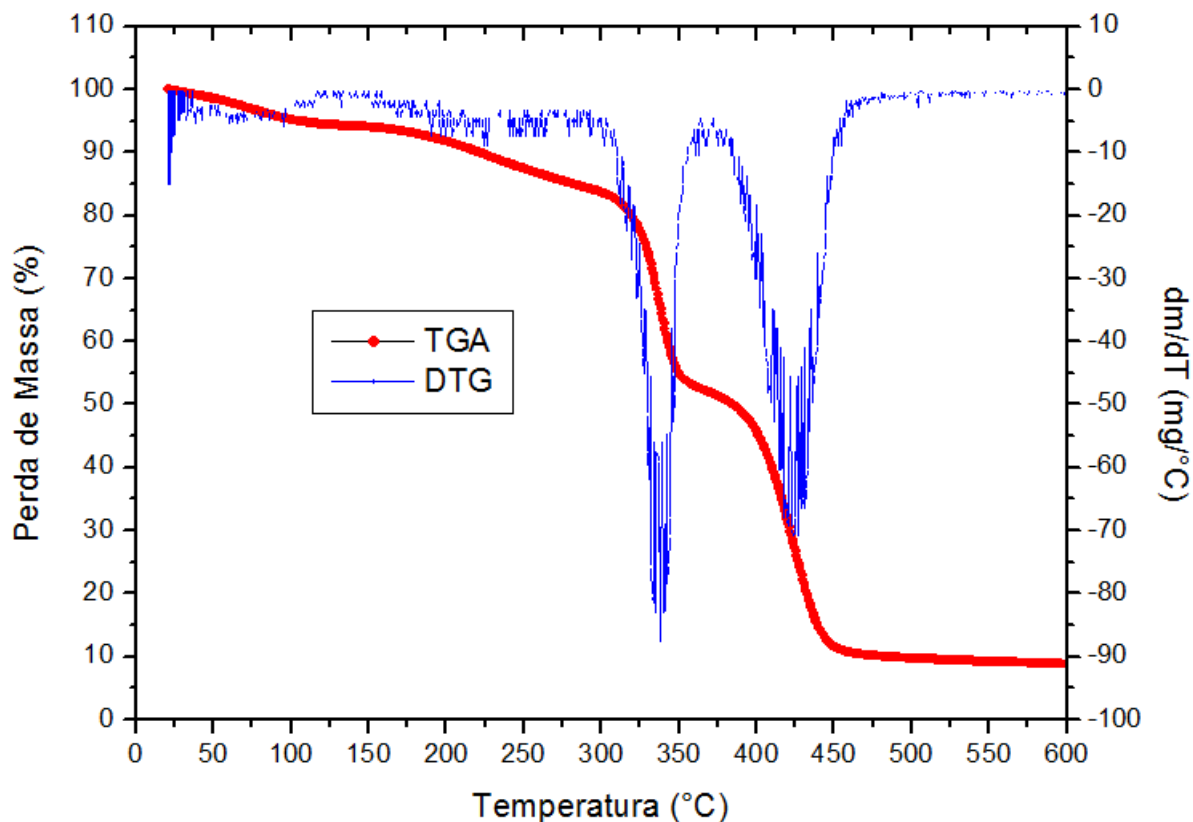
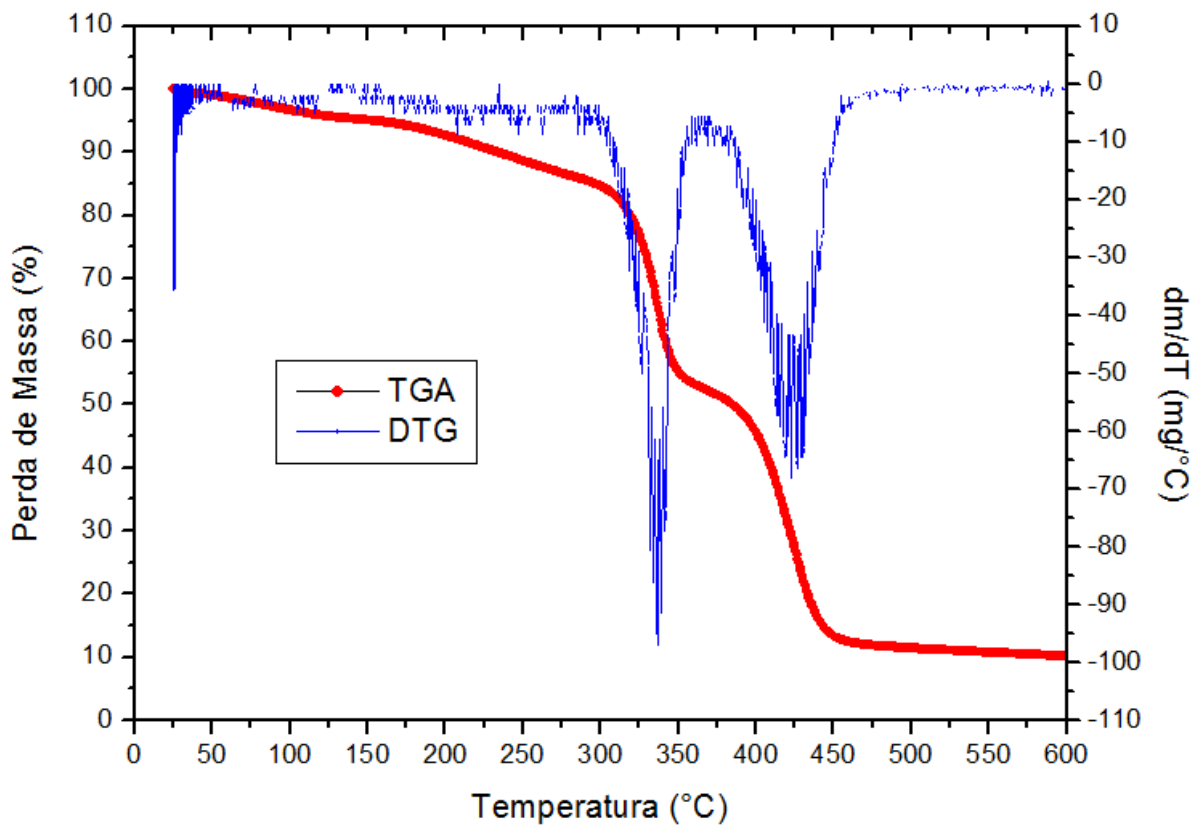
5.1.9 Análise Termogravimétrica (TGA)

As figuras 16 e 17 mostram as curvas de TGA e as correspondentes derivadas dos filmes C e AD 0.5, respectivamente, indicando processos de degradação similares.

Numa primeira etapa, de 20 °C a 300 °C, a perda de massa das amostras é lenta e suave (15% para ambos os filmes), indicando uma certa estabilidade térmica e uma taxa de degradação mais discreta dos filmes. Acima de 300 °C até 340 °C, aproximadamente, a perda de massa das amostras é abrupta e intensa (38% para C e 31% para AD 0.5), o que indica grande instabilidade térmica e propensão acentuada dos filmes à degradação. Entre 350 °C e 400 °C, a decomposição torna a ser mais discreta (10% para C e 17% para AD 0.5). Acima de 400 °C até 450 °C, ocorre a segunda decomposição abrupta e intensa das amostras (78% para C e 75% para AD 0.5), indicando que os filmes possuem maior sensibilidade térmica e, conseqüentemente, maior taxa de degradação nesta faixa de temperatura. Acima de 450 °C, a temperatura pouco influi na perda de massa. No final do processo, a 600 °C, ambos os filmes perderam aproximadamente 90% de sua massa inicial.

As temperaturas de decomposição (T_d) do amido, do glicerol e do PBAT puros estão em torno de 308 °C, 213 °C e 375 °C, respectivamente, sendo que a degradação destes componentes ocorre em apenas uma etapa e a perda de massa, a 600 °C, é de aproximadamente 97% para o amido e 96% para o glicerol (SCHLEMMER, 2007).

O ácido adípico, portanto, não influenciou nas propriedades térmicas do filme compatibilizado, pois tanto este quanto o sem compatibilizante apresentaram sensibilidade e comportamento térmicos semelhantes quando submetidos às mesmas variações de temperatura.

Figura 16 – Gráfico da TGA e da sua derivada referente ao filme C.**Figura 17** – Gráfico da TGA e da sua derivada referente ao filme AD 0.5.

CONCLUSÃO

De acordo com os testes de caracterização realizados no presente trabalho, os filmes com ácido adípico apresentaram textura superficial mais lisa, menor espessura, microestrutura com menor número de fendas, menor permeabilidade ao vapor de água, maior resistência à tração e maior alongação, maior rigidez e menor flexibilidade. Ao mesmo tempo, filmes com e sem compatibilizante apresentaram opacidades aparentes, perfis cristalográficos, temperaturas de transição vítrea e perfis de degradação térmica similares.

Portanto, podemos concluir que o ácido adípico promoveu melhorias nas blendas de amido/PBAT plastificadas com glicerol, agindo como um bom compatibilizante/reforçador.

REFERÊNCIAS

- ABAM (Associação Brasileira dos Produtores de Amido de Mandioca). *Bioplásticos de amido: um mercado futuro*. Disponível em: <<http://www.abam.com.br/includes/index.php?menu=3&item=4>>. Acesso em: 14 de julho de 2010.
- ABAM (Associação Brasileira dos Produtores de Amido de Mandioca). *Produção Brasileira de Amido de Mandioca – 1990/2009*. Disponível em: <http://www.abam.com.br/includes/index.php?link_include=menu2/prod_bra_90_09.php&menu=2&item=2>. Acesso em: 14 de julho de 2010.
- ABIPLAST (Associação Brasileira da Indústria do Plástico). *Plásticos*. Disponível em: <<http://www.abiplast.org.br/index.php?page=conteudo&id=00050&cat=men&sub=00050>>. Acesso em: 14 de julho de 2010.
- ABRE (Associação Brasileira de Embalagem). *Reciclagem no Brasil*. Disponível em: <http://www.abre.org.br/meio_reci_brasil.php>. Acesso em: 14 de julho de 2010.
- AGRAWAL, P.; RODRIGUES, A. W. B.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A.. Blendas de PA6/PE: avaliação da reatividade de diferentes compatibilizantes com a PA6 por reometria de torque. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.4.3, p.01-10, 2009.
- AGUILAR-MÉNDEZ, M. A.; MARTIN-MARTÍNEZ, E. S.; ORTEGA-ARROYO, L.; CRUZ-OREA, A. Application of Differential Scanning Calorimetry to Evaluate Thermal Properties and Study of Microstructure of Biodegradable Films. *Int J Thermophys*, v.31, p.595-600, 2010.
- ALVES, R.M.L. *Amido pré-gelatinizado de cará (Discorea alata) : propriedades funcionais*. Londrina: UEL, 1995. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, p.13-18.
- ALVES, V.D. *Produção e Caracterização de Biomateriais a Partir de Fibras Naturais ou Amidos com Poli(Butileno Adipato Co-Tereftalato) (PBAT)*. Londrina, 2007. Tese de doutorado (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard test method for water vapor transmission of material – E96-95, *Annual book of ASTM*, Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials. 1995.
- AMINABHAVI, T. M., BALUNDGI, R. H., & CASSIDY, P. E. (1990). A review on biodegradable plastics. *Polymer Plastics Technology and Engineering*, 29, 235–262.
- ARRUDA, P.V.; RODRIGUES, R.C.L.B; FELIPE, M.G.A. Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica. *Revista Analytica*, n.26, p.56-62, 2007.

- AVELLA, M.; VLIEGER, J.J.D.; ERRICO, M.E.; FISHER, S.; VACCA, P.; VOLPE, M.G. Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications. *Food Chemistry*, v.93, p.467-474, 2005.
- AVEROUS, L.; BOQUILLON, N.. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. *Carbohydrates Polymers*, v. 56, p. 111-122, 2004.
- BASF The Chemical Company. *Product Information: Ecoflex® F BX 7011 – Biodegradable polyester for compostable film*. Disponível em: <http://www.bioplastics.basf.com/pdf/Product_information_Ecoflex_F_Blend_A1200V1-3.pdf>. Acesso em: 18 de julho de 2011.
- BERTUZZI, M.A.; CASTRO VIDAURRE, E.F.; ARMADA, M.; GOTTIFREDI, J.C. Water vapor permeability of edible starch based films. *Journal of Food Engineering*, v.80, p. 972-978, 2007.
- BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. *Introdução à Difração de Raios-X em Cristais*. Disponível em: <<http://www.fisica.ufc.br/raiosx/download/apostila.pdf>>. Acesso em: 25 de agosto de 2011.
- BONA, J. C.. *Preparação e Caracterização de Filmes Biodegradáveis a partir de Blendas de Amido com Polietileno*. 2007. 115f. Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2007.
- BORAH, J. S.; CHAKI, T. K.. Dynamic rheological, morphology and mechanical properties of compatibilized LLDPE/EMA blends. *Journal of Polymer Research*, 2010.
- BOSCHI, A. O.; ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. *Cerâmica* 48 (305) Jan/Fev/Mar 2002.
- BRÜMMER, T.; MEUSER, F.; LENGERICH, B.; NIEMANN, C. 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.
- BULEON, A.; COLONNA, P.; PLANCHOT, V.; BALL, S.; *Int. J. Biol. Macromol.* 1998, 23, 85.
- CANEVAROLO, S. V. Em *Técnicas de caracterização de polímeros*; Canevarolo, S. V., ed.; Artliber Ed. Ltda: São Paulo, 2004, p. 263.
- CANEVAROLO, S. V.. *Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. São Paulo: Artible Editora, 2ªed, 277 p., 2006.
- CANTO, L.B.; PESSAN, L.A. Resistência à tração, flexão e compressão. In: CANEVAROLO Jr., S.V. *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. São Paulo: Artliber Editora, 2007.
- CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradable Polymers. *Prog. Polym. Sci.*, v.23, p.1273-1335, 1998.

CHANG, Y.H.; LII, C.Y. Preparation of starch phosphates by extrusion. *Journal of Food Science*, v.57, n.1, p.203-205, 1992.

CHEFTEL, J. C.; CHEFTEL, H. *Introducción a la Bioquímica y Tecnología de los Alimentos*, v.1. Editorial Acribia: Zaragoza, 1976.

COCK. P. Functional properties of starch : methods and applications. *Agro-food-Hi-Tech*, p.18-22, jul/ago. 1996.

COMPOSTING TIPS. *Compostable Packaging*. Disponível em: <<http://translate.google.com.br/translate?hl=pt-BR&sl=en&tl=pt&u=http%3A%2F%2Fcompostingtips.info%2Fcompostable-packaging%2F&anno=2>>. Acesso em: 08 de dezembro de 2011.

CORRADINI, E.; LOTTI, C.; MEDEIROS, E. S.; CARVALHO, A.; MATTOSO, L. H. C. 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, Daryne L. M. G. Produção por extrusão de filmes de alto teor de amido termoplástico de mandioca com poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT). Londrina, 2007. Projeto – Dissertação de Mestrado (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina.

CROSBY, N. T. (1981). *Food packaging material. Aspects of analysis and migration of contaminants*. London: Applied Science Publisher Ltd.

CYBULSKA, G., 2000. Waste Management in the Food Industry: An Overview. Campden and Chorleywood Food Research Association Group, UK.

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

DOI, Y. (1990). *Microbial polyesters*. New York: VCH Publishers, Inc..

DOI, Y., & FUKUDA, K. (Eds.). (1994). *Biodegradable plastics and polymers* (pp. 479–497). Amsterdam: Elsevier.

E. CRANSTON, J. KAWADA, S. RAYMOND, F. MORIN, and R. MARCHESSAULT, *Biomacromolecules*, 4, 995 (2003).

ELLIS, R.P.; COCHRANE, M. P.; DALE, M. F. B.; DUFFUS, C. M.; LYNN, A.; MORRISON, I. M.; PRENTICE, R. D. M.; SWANSTON, J. S.; TILLER, S. A. Starch production and industrial use (Review), v.77, n.3, p.289-311, 1998. *Journal of Food Science and Agriculture*.

ERMOLOVICH, O. A.; MAKAREVICH, A. V. Effect of Compatibilizer Additives on the Technological and Performance Characteristics of Biodegradable Materials Based on Starch-Filled Polyethylene. *Russian Journal of Applied Chemistry*, v.79, n.9, p.1526-1531, 2006.

FAO (Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação). *Wheat production prospects for 2008 remain good*. Disponível em: <<http://www.fao.org/docrep/011/ai474e/ai474e03.htm>>. Acesso em: 14 de julho de 2011.

FARIA, F. O.; VERCELHEZE, A. E. S.; MALI, S. Propriedades Físicas de Filmes Biodegradáveis à Base de Amido de Mandioca, Álcool Polivinílico e Montmorilonita. *Quim. Nova*, v. XY, n. 00, p. 1-6, 2011.

FERREIRA, F. A. B., GROSSMANN, M. V. E., MALI, S., YAMASHITA, F., CARDOSO, L. P. Effect of Relative Humidities on Microstructural, Barrier and Mechanical Properties of Yam Starch-Monoglyceride Films. *Braz. Arch. Biol. Technol.*, v.52, n.6: pp. 1505-1512, Nov/Dec 2009.

FERRY, J. D.; *Viscoelastic Properties of Polymers*, John Wiley & Sons: New York, 1980.

FINDLEY, W. N.; LAI, J. S.; ONARAN, K.; *Creep and relaxation of nonlinear viscoelastic materials. With an introduction to linear viscoelasticity*, Dover Publications Inc.: New York, 1976.

FIORESE, Mônica Lady. *Estratégias de cultivo e recuperação e caracterização de poli(3-hidroxibutirato) produzido por Ralstonia eutropha*. 199f. Tese (Doutorado em Engenharia Química e Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

FORSSELL, P. M.; HULLEMAN, S.H.D.; MYLLARINEN, P.J.; MOATES, G.K.; PARKER, R. Ageing of rubbery thermoplastic barley and oat starches. *Carbohydrate Polymers*, v. 39, p. 43 – 51, 1999.

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.

GARCIA, Patrícia Salomão. *Ácido cítrico como Compatibilizante entre Amido e Poliéster em Filmes Tubulares Produzidos por Extrusão*. 2010. 66f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2010.

GARCIA, P. S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F.; MALI, S.; DALL'ANTONIA, L. H.; BARRETO, W. J. Citric acid as multifunctional agent in blowing films of starch/PBAT. *Quim. Nova*, v.34, n.9, 1507-1510, 2011.

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

GROSSMANN, M. V. E.; JENSEN, S.; MALI, S. Microestrutura e estabilidade de filmes de amido de mandioca adicionados de emulsificantes com diferentes equilíbrios hidrofílico/lipofílico. *Braz. J. Food Technol.*, v.12, n.2, p.97-105, abr./jun. 2009.

GRUPO RHODIA. *Ácido adípico*. Disponível em: <http://www.rhodia.com.br/pt/markets_and_products/products/Polyamide_Adipic_Acid.tcm;jsessionid=AA40BF56B949580F5AFCD58FF74C8628.server3>. Acesso em: 09 de junho de 2011.

GUERRA, Patrícia Moreira. *Modificação química do amido de mandioca e blendagem com poliéster biodegradável*. 86f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

HUANG, J.; SSHOLS, H. A.; van SOEST, J. J. G.; JIN, Z.; SULMANN, E.; VORAGEN, A. G. J.; *Food Chem.* 2007, 101, 1338.

HUNEAULT, M.A.; LI, H. Morphology and properties of compatilized polylactide/thermoplastic starch blends. *Polymer*, v.48, p.270-280, 2007.

IMAM, S.H.; CINELLI, P.; GORDON, S.H.; CHIELLINI, E. Characterization of biodegradable composite films prepared from blends of Poly(Vinyl Alcohol), cornstarch and lignocellulosic fiber. *Journal of Polymers and the Environment*, v.13, p.47-65, 2005.

JANG, W. Y.; SHIN, B. Y.; LEE, T. J.; NARAYAN, R. Thermal Properties and Morphology of Biodegradable PLA/Starch Compatibilized Blends. *J. Ind. Eng. Chem.*, v.13, n.3, p.457-464, 2007.

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

KAHN, H. *Difração de Raios X*. Disponível em: <http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_2_DIFRACAO.pdf>. Acesso em: 25 de agosto de 2011.

KESTER, J. J.; FENNEMA, O. Edible films and coatings: a review. *Food Technology*, Chicago, v.40, n.12, p.47-59, 1986.

LENARDÃO, E. J.; FREITAG, R. A.; DABDOUB, M. J.; BATISTA, A. C. F.; SILVEIRA, C. C. “Green Chemistry” – Os 12 Princípios da Química Verde e sua Inserção nas Atividades de Ensino e Pesquisa. *Quim. Nova*, v. 26, n. 1, p.123-129, 2003.

LIGHT, J.M. Modified food starches : why, what, where, and how. *Cereal Foods World*, v.35, n.11, p.1081-1092, 1990.

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

LUALLEN, T.E. Starch as a functional ingredient. *Food Technology*, v.52, n.12, p.59-63, 1985.

- LUO, F-x; HUANG, Q.; FU, X.; ZHANG, L-x; YU, S-j. Preparation and characterization of crosslinked waxy potato starch. *Food Chemistry*, v. 115, p. 563-568, 2009.
- MAIA, L. H; PORTE, A.; SOUZA, V. F. Filmes comestíveis: aspectos gerais, propriedades de barreira a umidade e oxigênio. *Boletim do CEPPA*, Curitiba, v.18, n.1, p.105-128, 2000.
- MALI, S.; GROSSMANN, M.V.E. Efeito da adição de sacarose em algumas propriedades funcionais de adpatos de diamido acetilados produzidos via extrusão. *Braz. J. Food Technol.*, 2(1,2):51-55, 1999.
- MALI, S.; GROSSMANN, M.V.E.; GARCIA, M.A.; MARTINO, M.N.; ZARTIZKY, N.E. Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources. *Journal of Food Engineering*, v. 75, p. 453-460, 2006.
- MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. *Semina: Ciências Agrárias*, Londrina, v. 31, n. 1, p. 137-156, jan./mar. 2010.
- MANGAVEL, C.; BARBOT, J.; GUÉGUEN, J.; POPINEAU, Y.. Molecular determinants of the influence of hydrophilic plasticizers on the mechanical properties of cast wheat glúten films. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 51, p. 1447-1452, 2003.
- MANI, R.; BHATTACHARYA, M. Properties of injection moulded blends of starch and modified biodegradable polyester. *European Polymer Journal*, v. 37, p. 515-526, 2001.
- MANRICH, S. *Processamento de termoplásticos: rosca única, extrusão e matrizes, injeção e moldes*. São Paulo: Artliber Editora, 2005.
- MARSH, K.; BUGUSU, B. Food packaging: roles, materials, and environmental issues. *Journal of Food Science*, v.72, n.3, p.R39-R55, 2007.
- MATZINOS, P.; TSERKI, V.; KONTOYIANNIS, A.; PANAYIOTOU, C. Processing and characterization of starch / polycaprolactone products. *Polymer Degradation and Stability*, v.77, p.17-24, 2002.
- MECÂNICA E TERMODINÂMICA DAS FRATURAS. *Propriedades Mecânicas dos Materiais*. Disponível em: <<http://mecanicadafratura.wordpress.com/capitulo-i-propriedades-mecanicas-dos-materiais/>>. Acesso em: 21 de julho de 2011.
- MILLER, K. S.; KROCHTA, J. M. Oxygen and aroma barrier properties of edible films: a review. *Food Science and Technology*, Chicago, v.8, n.7, p.228-237, 1997.
- MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. Starch based biodegradable PBAT nanocomposites: Effect of starch modification on mechanical, thermal, morphological and biodegradability behavior. *International Journal of Plastic Tecnology*, v. 13, n. 2, p. 163-185, 2010.

MORRISON, R.; BOYD, R. *Química Orgânica*. 9ed. Lisboa : Fundação Calouste Gulbenkian, Cap. 19: Ácidos carboxílicos, p.966, 1990.

MUKHERJEE, M.; BOSE, S.; NAYAK, C. G.; DAS, C. K.. A study on the properties of PC/LCP/MWCNT with and without compatibilizers. *J Polym Res*, v.17, p.265-272, 2010.

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

MULLER, R. J.; WITT, U.; RANTZE, E.; DECKWER, W. D. Architecture of biodegradable copolyesters containing aromatic constituents. *Polymer Degradation and Stability*, v.59, p.203-208, 1998.

NORTHWOOD, T., OAKLEY-HILL, D., 1999. Wastebook. Luton Friends of the Earth, Environment Agency and the Building Research Establishment.

OKADA, M. Chemical syntheses of biodegradable polymers. *Prog. Polym. Sci.*, v.27, p.87-133, 2002.

OLIVATO, Juliana Bonametti. *Compatibilizantes na extrusão reativa de blendas amido/poli(butileno adipato co-tereftalato) para produção de filmes biodegradáveis*. 2010. 97f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina. Londrina, 2010.

OLIVATO, J. B.; GROSSMANN, M. V. E.; NÓBREGA, M. M.; SCARPIN, M. R. S.; EIRAS, D.; PESSAN, L. A. Compatibilisation of starch/poly(butylene adipate co-terephthalate) blends in blown films. *International Journal of Food Science & Technology*, v.46, n.9, p.1934-1939, Setembro 2011.

OLIVEIRA, Talita Moreira de, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2007. *Desenvolvimento e avaliação de filme biodegradável de polietileno incorporado de amido de grão-de-bico (Cicer arietinum L.)*. Orientadora: Mônica Ribeiro Pirozi. Co-orientadores: Nilda de Fátima Ferreira Soares e José Benício Paes Chaves.

P. NAYAK, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C39(3), 481 (1999).

PARKER, R.; RING, S. G.; *J. Cereal Sci.* 2001, 34, 1.

PARRA, D.F.; TADINI, C.C.; PONCE, P.; LUGÃO, A.B. Mechanical properties and water vapor transmission in some blends of cassava starch edible films. *Carbohydrate Polymers*, v. 58, p. 475-481, 2004.

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

PHETWAROTAI, W.; POTIYARAJ, P.; AHT-ONG, D. Properties of Compatibilized Polylactide Blend Films with Gelatinized Corn and Tapioca Starches. *Journal of Applied Polymer Science*, v.116, p.2305-2311, 2010.

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

RECICLAGEM LIXO. *Problema do lixo urbano no Brasil e reciclagem*. Disponível em: <<http://www.reciclagemlixo.com/natureza/problema-do-lixo-urbano-no-brasil-e-a-reciclagem.html>>. Acesso em: 07 de abril de 2011.

RICCARDI, R.; D'ERRICO, G.; AURIEMMA, F.; DUCOURET, G.; TEDESCHI, A. M.; ROSA, C.; LAUPRÊTRE, F.; LAFUMA, F.; Short Time Dynamics of Solvent Molecules and Supramolecular Organization of Poly (vinyl alcohol) Hydrogels Obtained by Freeze/Thaw Techniques; *Macromolecules*, 38(15), p. 6629-6639, 2005.

RIVALDI, J. D.; SARROUB, B. F.; FIORILO, R.; SILVA, S. S. Glicerol de biodiesel. *Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento*, n.37, p.44-51, 2007.

ROBERTSON, G.L. *Food Packaging*. Principles and Practice. New York: Marcel Dekker, Inc., 1993, 676p.

ROOS, Y. H.; *Phase Transitions in Foods*, Academic Press Inc.: California, 1995.

ROSA, *et al.*. Propriedades Térmicas e Biodegradabilidade de PCL e PHB em um Pool de Fungos. *Revista de Ciência e Tecnologia*, v. 15, p. 75-80, 2000.

ROSA, D.S. & CARRARO, G. *Avaliação de Plásticos Biodegradáveis sob Envelhecimento Acelerado em Solo com Diferentes pH*. 5.º Congresso Brasileiro de Polímeros, ABPOL, Águas de Lindóia, 1999.

SARANTÓPOULOS, C.G.L.; OLIVEIRA, L.M.; PADULA, M.; COLTRO, L.; ALVES, R.M.V.; GARCIA, E.E.C. *Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades*. Campinas: CETEA/ITAL, 2002.

SCHLEMMER, Daniela. *Preparação, caracterização e degradação de blendas de poliestireno e amido termoplástico usando glicerol e óleo de Buriti (Mauritia flexuosa) como plastificantes*. 2007. 94f. Dissertação de Mestrado. Universidade de Brasília. Brasília, 2007.

SCOTT, G., 1995. Photo-biodegradable plastics. In: Scott, G., Gilead, D. (Eds.), *Degradable Polymers: Principles and Applications*. Chapman and Hall, London, pp. 169–184.

SEDAS, V.T.P.; KUBIAK, K.N.W. Cassava starch in the food industry. *Food Marketing & Technology*, v.8, n.2, p.18-20, 1994.

SHIMAZU, A. A.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. Efeitos plastificante e antiplastificante do glicerol e do sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca. *Semina: Ciências Agrárias*, Londrina, v. 28, n. 1, p. 79-88, jan./mar. 2007.

SHI, R.; ZHANG, Z.; LIU, Q.; HAN, Y.; ZHANG, L.; CHEN, D.; TIAN, W. Characterization of citric acid/glycerol co-plasticized thermoplastic starch prepared by melt blending. *Carbohydrate Polymers*, v.69, p.748-755, 2007.

- SOBRAL, P. J. A. Influência da espessura de biofilmes feitos à base de proteínas miofibrilares sobre suas propriedades funcionais. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, v.35, n.6, p.1-14, 2000a.
- SOBRAL, P. J. A.; MENEGALLI, F. C.; HUBINGER, M. D.; ROQUES, M. A. Mechanical water vapor barrier and thermal properties of gelatin based edible films. *Food Hydrocolloids*, v.15, p.423-432, 2001.
- SOBRAL, P. J. A.; MONTERREY-Q., E. S.; HABITANTE, A. M. Q. B. Glass transition study of Nile tilapia myofibrillar protein films plasticized by glycerin and water. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v.67, p.499-504, 2002.
- SOTHORNVIT, R.; OLSEN, C. W.; MCHUGH, T. H.; KROCHTA, J. M. Tensile properties of compression-molded whey protein sheets: Determination of molding conditions and glycerol-content effects and comparison with solution-cast films. *Journal of Food Engineering*, v. 78, p. 855-860, 2007.
- 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.
- TÁPIA-BLÁCIDO, D.; SOBRAL, P. J.; MENEGALLI, F. C.. Development and characterization of biofilms based on Amaranth flour (*Amaranthus caudatus*). *Journal of Food Engineering*, v. 67, p. 215-223, 2005.
- THARANATHAN, R.N. Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. *Trends in Food Science and Technology*, v.14, p.71-78, 2003.
- THUWALL, M.; BOLDIZAR, A.; RIGDAHL, M. Extrusion processing of high amylose potato starch material. *Carbohydrate Polymers*, v.65, p.441-446, 2006.
- THUWALL, M.; KUTHANOVÁ, V.; BOLDIZAR, A.; RIGDAHL, M. Film blowing of thermoplastic starch. *Carbohydrate Polymers*, v.71, p.583-590, 2008.
- van SOEST, J.J.G.; HULLEMAN, S.H.D.; WIT, de D.; Vliegenthart, J.F.G. Changes in the mechanical properties of thermoplastic potato starch in relation with changes in B-type crystallinity. *Carbohydrate Polymers*, v.29, p.225-232, 1996b.
- van SOEST, J.J.G.; HULLEMAN, S.H.D.; WIT, de D.; Vliegenthart, J.F.G. Crystallinity in starch bioplastics. *Industrial Crops and Products*, v.5, p.11-22, 1996c.
- van SOEST, J. J. G.; Vliegenthart, J. F. G.; *Trends Biotechnol.* 1997, 15, 208.
- VICENTINI, N. M. *Elaboração e caracterização de filmes comestíveis à Base de fécula de mandioca para uso em pós-colheita*. BOTUCATU, 2003.216p. Tese (Doutorado em agronomia). Faculdade de Ciências Agrônômicas da UNESP.
- 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.

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

ZOBEL, H. F.; *Starch/Starke* 1998, 40, 44.

Y. Nabar, J.-M. Raquez, P. Dubois, and R. Narayan, *Biomacromolecules*, 6, 807 (2005).

YU, L.; DEAN, K.; LI, L. Polymer blends and composites from renewable resource. *Prog. Polym. Sci.*, v.31, p.576-602, 2006.

WAITE, R., 1995. Household Waste Recycling. Earthscan Publications, London.

WASSERMAN, B.P.; WEN, L.F.; CHAN, K.Y. Molecular transformations of starch and protein during twin-screw extrusion processing of cornmeal. In: Kokini, J.L. *et al.* *Food Extrusion Science and Technology*. Marcel Dekker Inc, USA, p.325-330, 1992.

WILLETT JL, SHOGREN RL. Processing and properties of extruded starch/polymer foams. *Polymer* 2002;43:5935–47.

WILLETT JL, KOTNIS MA, O'BRIEN GS, FANTA GF, GORDON SH. Properties of starch-graft-poly(glycidyl methacrylate)-PHBV composites. *J Appl Polym Sci* 1998;70:1121–7.

WITT, U.; EINIG, T.; YAMAMOTO, T.; KLEEBERG, I.; DECKWER, W. D.; MULLER, R. J.. Biodegradation of aliphatic – aromatic copolyesters: evaluation of the final biodegradability and ecotoxicological impact of degradation intermediates. *Chemosphere*, v. 44, p. 289-299, 2001.

WURZBURG, O.B. UNITED STATES PATENT OFFICE. *Preparation of starch derivatives* Int. CI 260.233.3. USA n. 2.935.510.3 may 1960.

WURZBURG, O.B. Cross-linking starches. In: Wurzburg, O.B. *Modified Starches: properties and uses*. Boca Raton: CRC Press, p.41-53, 1986a.

WURZBURG, O.B. Forty years of industrial starch research. *Cereal Foods World*, v.31, n.12, p.897-903, 1986b.