



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

MÔNICA OLIVEIRA REIS

**CELULOSE MICROCRISTALINA COMO REFORÇO EM  
FILMES DE AMIDO/POLI (ADIPATO-COTEREFTALATO DE  
BUTILENO)**

---

Londrina  
2013

MÔNICA OLIVEIRA REIS

**CELULOSE MICROCRISTALINA COMO REFORÇO EM  
FILMES DE AMIDO/POLI (ADIPATO-COTEREFTALATO DE  
BUTILENO)**

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

Orientadora: Profa. Dra. Maria Victória Eiras Grossmann

Londrina  
2013

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

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

R375c Reis, Mônica Oliveira.

Celulose microcristalina como reforço em filmes de amido/poli (adipato-co-tereftalato de butileno) / Mônica Oliveira Reis. – Londrina, 2013.

96 f. : il.

Orientador: Maria Victória Eiras Grossmann.

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

Inclui bibliografia.

1. Alimentos – Embalagens – Teses. 2. Filmes biodegradáveis – Propriedades mecânicas – Teses. 3. Embalagens – Ácido cítrico – Teses. 4. Polímeros – Teses. I. Grossmann, Maria Victória Eiras. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Agrárias. Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos. III. Título.

CDU 664.004.3

MÔNICA OLIVEIRA REIS

**CELULOSE MICROCRISTALINA COMO REFORÇO EM FILMES DE  
AMIDO/POLI (ADIPATO-COTEREFTALATO DE BUTILENO)**

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

**BANCA EXAMINADORA**

---

Orientadora: Profa. Dra. Maria Victória Eiras  
Grossmann  
Universidade Estadual de Londrina – UEL

---

Profa. Dra. Lyssa Setsuko Sakanaka  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná –  
UTFPR

---

Prof. Dra. Suzana Mali de Oliveira  
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Londrina, 10 de abril de 2013

## **Dedico**

*Aos meus pais, Valdir e Elena, pelo amor, carinho e por sempre me apoiarem em meus sonhos e ao meu irmão Bernardo, pela torcida, amor e compreensão.*

## AGRADECIMENTOS

Muitas pessoas fizeram parte dessa fase importante da minha vida, porém algumas devem ser exaltadas pelo apoio incondicional.

Reverencio a Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Victória Eiras Grossmann pela sua dedicação, amizade, paciência, sabedoria, carinho, confiança e pela orientação deste trabalho. O Prof. Dr. Fábio Yamashita, pela experiência e conhecimento compartilhado. Agradeço ao Nelson Heitor Fuzinato, pela sua competência, bom humor, apoio e, sobretudo pela amizade e carinho. A todos do grupo POLIBIOTEC, em especial Patrícia Garcia, Juliana Olivato e Marianne Shirai pela ajuda incondicional no laboratório e pela amizade.

A CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal em Nível Superior), pela concessão da bolsa.

A todos os meus amigos que conheci durante o mestrado, Cintia Handa, Daiana Rosso, Diogo Pedrollo, Gleice Almeida, Juliana Almeida, Juliano Zanela, Marinês Corso, Natália Vicente de Rezende Mudenuiti, Thiago Montagner, pela paciência, ajuda, compreensão, alegrias e tristezas compartilhadas e grande amizade.

Aos funcionários dos laboratórios do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, em especial a grande amiga Neuza Santos. E todo o pessoal que convivi no laboratório.

Ao Daniel Eiras da Universidade Federal de São Carlos pela realização das análises térmicas e FT-IR. Ao professor Alexandre Urbano pela disponibilidade e ajuda na análise de Difração de Raios X.

A *Hexus Foods Ingredients* pelo fornecimento da Celulose Microcristalina.

Agradeço também a minha querida amiga e professora Dr<sup>a</sup>. Isabel Craveiro Moreira por sempre estar do meu lado desde o começo da minha vida científica, me apoiando, ensinando e pela paciência.

Gostaria de deixar registrado o meu reconhecimento a minha família, mãe, pai, Bernardo e Eloísa, pois sem o apoio deles seria difícil vencer essa etapa. Aos meus grandes amigos/irmãos: Ana Luíza, Aryane, Bianca, Bruna, Nathaly, Pamela, Larissa, André, Matheus, Jaqueline, Fernanda, Wanderley, Even, Nelson, Bruno, Samantha, Maiko, Guilherme, pela amizade, companheirismo e apoio nos momentos difíceis durante o mestrado.

E por último nem por isso menos importante agradeço a Deus, pois sem Ele nada disso teria acontecido na minha vida.

*“Diga-me e esquecerei  
Ensina-me e aprenderei  
Envolve-me e entenderei”*

*Confúcio séc. V a.C.*

REIS, Mônica Oliveira. **Celulose microcristalina como reforço em filmes de amido/poli (adipato-co-tereftalato de butileno)**. 2013. 96 f. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2013.

## RESUMO

A mistura de amido termoplástico com poliésteres biodegradáveis é uma alternativa para melhorar as propriedades mecânicas e de barreira dos filmes de amido. Fibras celulósicas também podem ser empregadas em matrizes poliméricas, pois poderão melhorar as propriedades mecânicas dos filmes, devido a sua alta resistência e rigidez. Este trabalho abordou a elaboração e caracterização de filmes biodegradáveis de amido/PBAT (poli (adipato-co-tereftalato de butileno)) com a incorporação de diferentes concentrações de celulose microcristalina (MCC) como reforço. Glicerol foi usado como plastificante. Os filmes foram produzidos por extrusão-balão, empregando extrusora dupla rosca, na fase de peletização, e mono rosca, na de formação. Os filmes foram caracterizados quanto a algumas características físicas, propriedades mecânicas, térmicas, microestruturais e permeabilidade ao vapor de água (PVA). Foram realizados quatro experimentos. No primeiro, incorporou-se 1, 3 e 5% de MCC em blendas de amido/PBAT (50:50). A resistência à tração e a PVA dos filmes com e sem MCC não apresentaram diferenças significativas, no entanto, a perda de peso em água e a densidade dos filmes com MCC aumentaram em comparação com o CONTROLE (C). Não foram observadas diferenças nos espectros e na cristalinidade dos filmes C (sem MCC) e MCC3 (3% de MCC), entretanto, a concentração de 3% de MCC alterou ligeiramente a estrutura dos filmes e aumentou o módulo de armazenamento. No segundo experimento, avaliou-se a influência de outras concentrações de MCC (4, 7 e 10%), sendo duas delas maiores que as estudadas anteriormente. Com o aumento do teor de fibra (7 e 10%) ocorreu uma diminuição na resistência à tração, alongamento na ruptura e perda de peso, porém, a PVA e a densidade não apresentaram diferenças entre os filmes. A microestrutura foi alterada, mostrando que a MCC formou aglomerados (principalmente com a adição de 10% de MCC), o que explicaria as pobres propriedades mecânicas. O terceiro experimento consistiu em modificar a proporção entre amido e PBAT de 50:50 para 60:40 e manter as concentrações de MCC do primeiro experimento. Ao aumentar a concentração de amido, a resistência à tração e o alongamento na ruptura diminuíram e a PVA e perda de peso em água, aumentaram, quando comparadas com as dos outros experimentos, devido ao caráter hidrofílico do amido. Portanto, o aumento no teor de amido não contribuiu para que a MCC exercesse efeito de reforço. No último experimento, foram utilizadas as mesmas formulações do primeiro experimento e ácido cítrico (AC) (0,75%) como compatibilizante. A presença de AC alterou muito pouco as propriedades dos filmes de amido/PBAT/MCC. Quando foram utilizadas diferentes UR na análise de propriedades mecânicas, houve diferenças significativas nas propriedades dos filmes, devido à ação plastificante da água e, a presença de MCC, afetou as propriedades dos filmes apenas em 33% de UR. Em comparação com o primeiro experimento, os filmes com AC apresentaram maior cristalinidade. De um modo geral, a inclusão de MCC não melhorou as características dos filmes de

amido/PBAT, indicando a necessidade de mais estudos para viabilizar seu emprego como reforço em filmes produzidos por extrusão.

**Palavras-chave:** Filmes biodegradáveis. Fibras celulósicas. Extrusão. Ácido cítrico.

REIS, Mônica Oliveira. **Microcrystalline cellulose as reinforcing in starch/poly (butylene adipate co-terephthalate) films**. 2013. 96 p. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2013.

## ABSTRACT

The mixture of thermoplastic starch with biodegradable polyesters is an alternative to improve the mechanical and barrier properties of starch films. Cellulosic fibers are also used in polymeric matrices because they can improve the mechanical properties of the films, due to their high strength and stiffness. This work aimed the development and characterization of biodegradable films of starch/PBAT (poly (butylene adipate co-terephthalate)) with the addition of different concentrations of microcrystalline cellulose (MCC) as reinforcement. Glycerol was used as plasticizer. The films were produced by blown extrusion, using a twin screw extruder in the pelleting step and a single screw extruder for the film formation. The films were characterized according to the physical characteristics, mechanical, thermal, microstructural properties and water vapor permeability (WVP). Four experiments were performed. In the first one, 1, 3 and 5% of MCC were incorporated in blends of starch/PBAT (50:50). The tensile strength and WVP of the films with and without MCC showed no significant differences. However, the weight loss in water and density of the films with MCC increased compared with the control (C). No differences were observed in the XRay spectra and in the crystallinity of the films C (without MCC) and MCC3 (3% MCC), but the concentration of 3% MCC slightly modified the structure and increased the storage modulus of the films.. The second experiment was performed to evaluate the influence of other concentrations of MCC (4, 7 and 10%), two of which are larger than those previously studied. With increasing fiber content (7 and 10%) there was a decrease in tensile strength, elongation at break and weight loss, while the WVP and density did not differ between the films. The microstructure was altered, showing that the MCC formed agglomerates (especially with the addition of 10% MCC), which would explain the poor mechanical properties. The third experiment was consisted of modifying the ratio of starch and PBAT from 50:50 to 60:40 maintaining the MCC's concentrations of the first experiment. By increasing starch concentration, the tensile strength and elongation at break decreased and WVP and weight loss in water increased, compared to the other experiments, due to the hydrophilic character of starch. Therefore, the increase in starch content did not contribute to the reinforcing effect of the MCC. In the last experiment, the same formulations of the first one were performed by including citric acid (CA) (0.75%) as compatibilizer. The presence of CA has changed very little the properties of starch/PBAT/MCC films. When different RH were used in the mechanical properties analysis, significant differences in the properties of the films were observed, due to the plasticizing action of water. The MCC affected properties only in 33% RH. Compared with the first experiment, the films with CA showed higher crystallinity. Generally, the inclusion of MCC did not improve the characteristics of the starch/PBAT films, indicating the need of further studies to enable its use as reinforcement in films produced by extrusion.

**Key words:** Biodegradable films. Cellulosic fibers. Extrusion. Citric acid.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1</b> – Estrutura química da amilose (a) e da amilopectina (b).....	20
<b>Figura 2.2</b> – Estrutura do glicerol .....	21
<b>Figura 2.3</b> – Fotomicrografias obtidas por MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície do amido granular (a) e do TPS com grãos desestruturados (b).....	21
<b>Figura 2.4</b> – Estrutura química do PBAT.....	22
<b>Figura 2.5</b> – Estrutura química do ácido cítrico .....	23
<b>Figura 2.6</b> – Estrutura química da celulose.....	26
<b>Figura 2.7</b> – Estrutura de uma fibra vegetal. A imagem de MEV se refere à fibra de Eucalipto .....	27
<b>Figura 3.1</b> – Espectro de FTIR para a celulose microcristalina (MCC) .....	33
<b>Figura 3.2</b> – Micrografia da celulose microcristalina (MCC). (Ampliação 400x).....	34
<b>Figura 3.3</b> – Difratoograma de raios-X da MCC.....	35
<b>Figura 5.1</b> – Espectros de FTIR para os filmes C (sem MCC) e MCC3 (3% de MCC).....	50
<b>Figura 5.2</b> – Micrografias de fratura (1) e de superfície (2) dos filmes: (a) C, (b) MCC3. (Ampliação 800x).....	51
<b>Figura 5.3</b> – Resultados do módulo de armazenamento (a) e fator de perda ( $\tan \delta$ ) (b) para as amostras C (sem MCC) e MCC3 (3% de MCC).....	53
<b>Figura 5.4</b> – Difratoogramas dos filmes C e MCC3.....	55
<b>Figura 6.1</b> – Micrografias de fratura (1) e de superfície (2) dos filmes: (a) C, (b) MCC4, (c) MCC7, (d) MCC10. (Ampliação 800x) .....	63
<b>Figura 7.1</b> – Micrografias de fratura (1) e de superfície (2) dos filmes: (a) C, (b) MCC3. (Ampliação 800x).....	71
<b>Figura 8.1</b> – Resistência à tração dos filmes: C (sem MCC), MCC1 (1% de MCC), MCC3 (3% de MCC), MCC5 (5% de MCC), condicionados em 33, 53 e 75% UR.....	75

<b>Figura 8.2</b> – Alongamento na ruptura dos filmes: C (sem MCC), MCC1 (1% de MCC), MCC3 (3% de MCC), MCC5 (5% de MCC), condicionados em 33, 53 e 75% UR.....	76
<b>Figura 8.3</b> – Módulo de Young dos filmes: C (sem MCC), MCC1 (1% de MCC), MCC3 (3% de MCC), MCC5 (5% de MCC), condicionados em 33, 53 e 75% UR.....	77
<b>Figura 8.4</b> – Espectros de FTIR para os filmes C (sem MCC) e MCC3 (3% de MCC).....	81
<b>Figura 8.5</b> – Micrografias de fratura (1) e de superfície (2) dos filmes: (a) C, (b) MCC3. (Ampliação 800x).....	83
<b>Figura 8.6</b> – Resultados do módulo de armazenamento (a) e fator de perda ( $\tan \delta$ ) (b) para as amostras C (sem MCC) e MCC3 (3% de MCC).....	85
<b>Figura 8.7</b> – Difractogramas dos filmes C e MCC3.....	86

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 3.1</b> – Propriedades Físico-químicas da Celulose Microcristalina .....	31
<b>Tabela 5.1</b> – Formulações dos filmes de amido de mandioca/PBAT/MCC.....	43
<b>Tabela 5.2</b> – Avaliação subjetiva dos filmes .....	44
<b>Tabela 5.3</b> – Efeito da MCC nas propriedades mecânicas dos filmes .....	45
<b>Tabela 5.4</b> – Opacidade aparente dos filmes com e sem MCC.....	46
<b>Tabela 5.5</b> – Permeabilidade ao vapor de água dos filmes com e sem MCC.....	47
<b>Tabela 5.6</b> – Perda de massa em água e densidade dos filmes produzidos .....	48
<b>Tabela 6.1</b> – Formulações dos filmes de amido de mandioca/PBAT/MCC.....	57
<b>Tabela 6.2</b> – Avaliação subjetiva dos filmes .....	58
<b>Tabela 6.3</b> – Efeito da MCC nas propriedades mecânicas dos filmes .....	58
<b>Tabela 6.4</b> – Opacidade aparente dos filmes .....	59
<b>Tabela 6.5</b> – Permeabilidade ao vapor de água dos filmes .....	60
<b>Tabela 6.6</b> – Perda de massa em água e densidade dos filmes .....	61
<b>Tabela 7.1</b> – Formulações dos filmes .....	65
<b>Tabela 7.2</b> – Avaliação subjetiva dos filmes .....	66
<b>Tabela 7.3</b> – Efeito da MCC nas propriedades mecânicas dos filmes .....	67
<b>Tabela 7.4</b> – Opacidade aparente dos filmes com e sem MCC.....	68
<b>Tabela 7.5</b> – Permeabilidade ao vapor de água dos filmes com e sem MCC.....	69
<b>Tabela 7.6</b> – Perda de massa em água e densidade dos filmes produzidos .....	69
<b>Tabela 8.1</b> – Formulações dos filmes .....	72
<b>Tabela 8.2</b> – Avaliação subjetiva dos filmes .....	73
<b>Tabela 8.3</b> – Opacidade aparente dos filmes com e sem MCC.....	78
<b>Tabela 8.4</b> – Permeabilidade ao vapor de água dos filmes com e sem MCC.....	79
<b>Tabela 8.5</b> – Perda de massa em água e densidade dos filmes produzidos .....	80

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1</b> .....	17
<b>1</b> <b>INTRODUÇÃO</b> .....	17
<b>CAPÍTULO 2</b> .....	19
<b>2</b> <b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	19
2.1      FILMES DE AMIDO/PBAT .....	19
2.2      COMPATIBILIZANTES .....	22
2.3      COMPÓSITOS .....	24
2.4      FIBRAS VEGETAIS .....	25
2.5      CELULOSE MICROCRISTALINA – MCC .....	28
2.6      FILMES DE AMIDO/FIBRAS – POLIÉSTER/FIBRAS .....	29
<b>CAPÍTULO 3</b> .....	31
<b>3</b> <b>CARACTERIZAÇÃO DA CELULOSE MICROCRISTALINA</b> .....	31
3.1      MATERIAL E MÉTODOS .....	31
3.1.1      Material .....	31
3.1.2      Métodos .....	32
3.1.2.1      Análise de grupos funcionais .....	32
3.1.2.2      Microestrutura .....	32
3.1.2.3      Cristalinidade da MCC .....	32
3.2      RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	33
3.2.1      Análise de Grupos Funcionais .....	33
3.2.2      Microestrutura .....	34
3.2.3      Cristalinidade da MCC .....	35
<b>CAPÍTULO 4</b> .....	37
<b>4</b> <b>MATERIAL E MÉTODOS PARA A PRODUÇÃO E</b> <b>CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES</b> .....	37
4.1      MATERIAL E MÉTODOS .....	37
4.1.1      Material .....	37
4.1.2      Métodos .....	37
4.1.2.1      Produção dos filmes .....	37

4.1.2.2	Caracterização dos filmes .....	38
4.1.2.2.1	Análise subjetiva .....	38
4.1.2.2.2	Propriedades mecânicas .....	38
4.1.2.2.3	Opacidade aparente .....	38
4.1.2.2.4	Permeabilidade ao vapor de água.....	39
4.1.2.2.5	Perda de massa em água .....	40
4.1.2.2.6	Densidade dos filmes .....	40
4.1.2.2.7	Espectro de Infravermelho com Transformada de Fourier e Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR) .....	41
4.1.2.2.8	Microscopia eletrônica de varredura .....	41
4.1.2.2.9	Análise Dinâmico-Mecânica (DMA).....	41
4.1.2.2.10	Difração de Raios-X .....	42
4.1.2.2.11	Análise estatística .....	42
<b>CAPÍTULO 5 .....</b>		<b>43</b>
<b>5</b>	<b>INFLUENCIA DA CONCENTRAÇÃO DE MCC (1, 3 e 5%) NAS PROPRIEDADES DOS FILMES .....</b>	<b>43</b>
5.1	MATERIAL E MÉTODOS .....	43
5.2	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	44
5.2.1	Avaliação Subjetiva .....	44
5.2.2	Propriedades Mecânicas .....	44
5.2.3	Opacidade Aparente .....	46
5.2.4	Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA) .....	47
5.2.5	Perda de Massa em Água e Densidade .....	48
5.2.6	Espectro de Infravermelho com Transformada de Fourier e Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR) .....	49
5.2.7	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	50
5.2.8	Análise Dinâmico-Mecânica (DMA).....	52
5.2.9	Difração de Raios-X .....	54
5.3	CONCLUSÃO.....	55
<b>CAPÍTULO 6 .....</b>		<b>57</b>
<b>6</b>	<b>EFEITO DE MAIORES CONCENTRAÇÕES DE MCC (4, 7 e 10%) NAS PROPRIEDADES DOS FILMES .....</b>	<b>57</b>

6.1	MATERIAL E MÉTODOS .....	57
6.2	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	57
6.2.1	Avaliação Subjetiva .....	57
6.2.2	Propriedades Mecânicas .....	58
6.2.3	Opacidade Aparente .....	59
6.2.4	Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA) .....	60
6.2.5	Perda de Massa em Água e Densidade .....	61
6.2.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	62
6.3	CONCLUSÃO.....	64
<b>CAPÍTULO 7 .....</b>		<b>65</b>
<b>7</b>	<b>EFEITO DE MAIOR CONCENTRAÇÃO DE AMIDO NAS PROPRIEDADES DOS FILMES .....</b>	<b>65</b>
7.1	MATERIAL E MÉTODOS .....	65
7.2	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	65
7.2.1	Avaliação Subjetiva .....	65
7.2.2	Propriedades Mecânicas .....	66
7.2.3	Opacidade Aparente .....	68
7.2.4	Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA) .....	68
7.2.5	Perda de Massa em Água e Densidade .....	69
7.2.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	70
7.3	CONCLUSÃO.....	71
<b>CAPÍTULO 8 .....</b>		<b>72</b>
<b>8</b>	<b>INFLUENCIA DO ÁCIDO CÍTRICO E PROCESSO DE PRODUÇÃO NAS PROPRIEDADES DOS FILMES .....</b>	<b>72</b>
8.1	MATERIAL E MÉTODOS .....	72
8.2	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	73
8.2.1	Avaliação Subjetiva .....	73
8.2.2	Propriedades Mecânicas .....	74
8.2.3	Opacidade Aparente .....	77
8.2.4	Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA) .....	78
8.2.5	Perda de Massa em Água e Densidade .....	79

8.2.6	Espectro de Infravermelho com Transformada de Fourier e Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR) .....	81
8.2.7	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	82
8.2.8	Análise Dinâmico-Mecânica (DMA).....	84
8.2.9	Difração de Raios-X .....	86
8.3	CONCLUSÃO.....	87
<b>CAPÍTULO 9.....</b>		<b>88</b>
<b>9</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>88</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>		<b>89</b>

## CAPÍTULO 1

### 1 INTRODUÇÃO

Com a disposição de buscar fontes renováveis que beneficiem o meio ambiente e o progresso econômico no setor verde, os filmes de amido são considerados como possíveis substitutos dos sintéticos, em aplicações de embalagens de alimentos.

Dentre os amidos, o de mandioca é uma excelente alternativa, uma vez que o Brasil é o segundo maior produtor mundial, tendo produzido 519,1 mil toneladas em 2011, e o Estado do Paraná é responsável por cerca de 70% desse total (CEPEA, 2012).

O filme de amido se caracteriza por seu comportamento hidrofílico e sua capacidade de agir como barreira ao oxigênio (HERNÁNDEZ; EMALDI; TOVAR, 2008). No entanto, para algumas aplicações, a principal desvantagem são suas deficientes propriedades mecânicas. Esses filmes devem resistir às tensões a que são submetidos quando usados para produzir embalagens (MÜLLER; LAURINDO; YAMASHITA, 2009a).

Para melhorar as propriedades de filmes de amido é necessário o emprego de plastificantes. Estes comumente são moléculas pequenas, pouco voláteis, que são adicionadas ao amido para obtenção do amido termoplástico, diminuindo seu ponto de fusão durante o processamento e melhorando a manuseabilidade dos filmes (MATHEW; DUFRESNE, 2002); porém, é difícil que estes se tornem totalmente resistentes apenas com a adição de plastificantes, porque o amido termoplástico possui propriedades mecânicas fracas e alta sensibilidade à umidade, sendo estes fatores limitantes na sua aplicação (CORRADINI et al., 2007).

Há diversas abordagens para superar essas deficiências do amido termoplástico. Uma opção é a utilização de blendas de amido termoplástico e poliésteres biodegradáveis comerciais, tais como: poli (ácido láctico) (PLA), poli (adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT), poli (adipato-co-succinato de butileno) (PBAS) ou álcool polivinílico (PVOH), produzindo materiais com maior resistência mecânica, processabilidade e, de preferência, menor permeabilidade (REN et al., 2009; BRANDELERO; YAMASHITA; GROSSMANN, 2010; BOCCHINI;

BATTEGAZZORE; FRACHE, 2010; TANG; ALAVI, 2011). No entanto, os poliésteres biodegradáveis possuem limitações, como alto custo e, em vários casos, baixa compatibilidade com o amido em nível molecular. Para melhorar a compatibilidade entre o amido e poliésteres, são utilizados agentes compatibilizantes para modificar pelo menos um dos polímeros inicialmente presente na blenda (GARCIA et al., 2011).

Outra via que tem sido objeto de diversas pesquisas é a inclusão de fibras de celulose a esses filmes, atuando como agentes de reforço. Essas fibras incorporadas aos filmes à base de amido são uma excelente opção em termos de melhoria de propriedades mecânicas, pois possuem alta resistência e rigidez, baixa densidade, biodegradabilidade e abundância, tornando-as candidatas promissoras para a preparação de biocompósitos (PSOMIADOU; ARVANITTOYANNIS; YAMAMOTO, 1996; BELBEKHOUICHE et al., 2011). Outro fator importante, no caso de filmes de amido, é a compatibilidade dessas fibras com a matriz polimérica.

Neste contexto, uma opção de utilização de fibras celulósicas em filmes biodegradáveis é a celulose microcristalina (MCC - *microcrystalline cellulose*). A MCC é preparada a partir da celulose natural, após purificação, sendo que a hidrólise ocorre sob condições controladas liberando microcristais celulósicos estáveis, os quais são compostos de feixes firmes de cadeia de celulose em um arranjo linear rígido (CELULOSE MICROCRISTALINA, 2011).

Visando a incorporação de MCC como agente de reforço em filmes tubulares de blendas de amido e poliéster biodegradável este trabalho foi realizado. O objetivo foi desenvolver e caracterizar filmes biodegradáveis, produzidos por extrusão, de amido/PBAT com inclusão de celulose microcristalina (MCC).

A redação do presente trabalho está apresentada em capítulos: Capítulo 1 – Introdução, Capítulo 2 – Revisão bibliográfica, Capítulo 3 – Caracterização da celulose microcristalina, Capítulo 4 – Material e métodos para a produção e caracterização dos filmes, Capítulo 5 – Influência da concentração de MCC (1, 3 e 5%) nas propriedades dos filmes, Capítulo 6 – Efeito de maiores concentrações de MCC (4, 7 e 10%) nas propriedades dos filmes, Capítulo 7 – Efeito de maior concentração de amido nas propriedades dos filmes, Capítulo 8 – Influência do ácido cítrico e processo de produção nas propriedades dos filmes, Capítulo 9 – Conclusão geral.

## CAPÍTULO 2

### 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

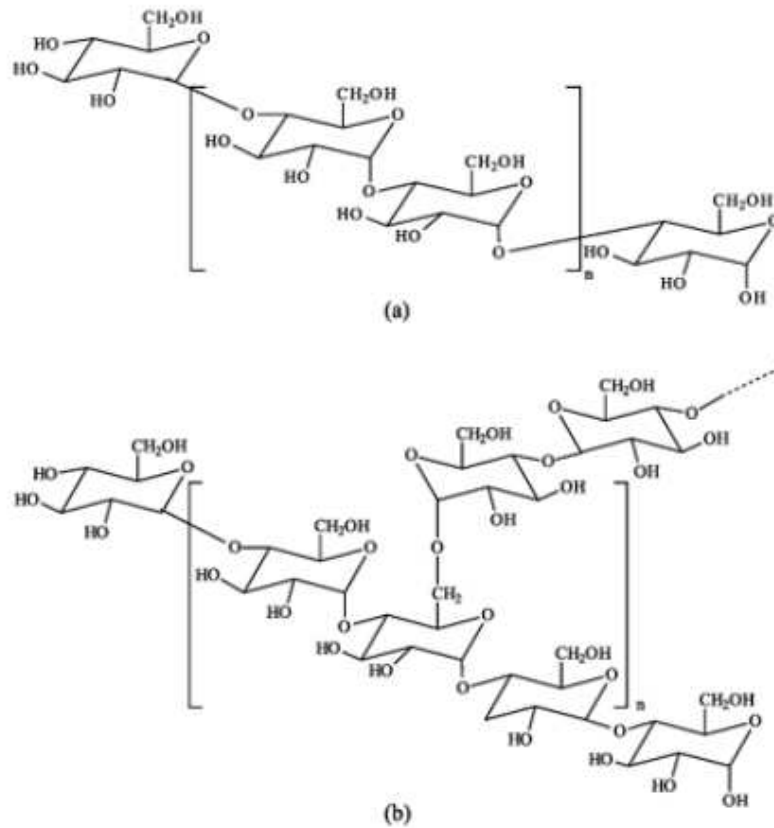
#### 2.1 FILMES DE AMIDO/PBAT

A utilização de materiais plásticos em embalagens descartáveis de alimentos é muito ampla e, para minimizar o impacto ambiental e promover o desenvolvimento sustentável, a tendência é substituir os plásticos à base de petróleo por outros provenientes de recursos renováveis. Os polissacarídeos derivados de plantas, além de serem uma fonte renovável são biodegradáveis, e assim, podem facilitar a gestão de resíduos e reduzir o lixo (BOCCHINI; BATTEGAZZORE; FRACHE, 2010; GILLGREN et al., 2011).

O amido é um biopolímero renovável, formado por duas frações: amilose (Figura 2.1a), composta de unidades de glicose unidas por ligações glicosídicas  $\alpha$ -1,4 formando assim unidades de maltose, e a amilopectina (Figura 2.1b) composta de unidades de glicose unidas em  $\alpha$ -1,4, com cadeias de glicose ligadas em  $\alpha$ -1,6, formando além das unidades de maltose, uma menor proporção de isomaltose nos pontos de ramificação (BOBBIO; BOBBIO, 1992). O amido é a matéria-prima mais utilizada para produção de filmes biodegradáveis, pois é barato, totalmente biodegradável e amplamente disponível na natureza (ARAUJO-FARRO et al., 2010).

Contudo, o amido como único polímero, para produção de filmes e plásticos expandidos biodegradáveis, não é viável, pois estes não possuem boa resistência mecânica e à água e processabilidade (TANG; ALAVI, 2011).

**Figura 2.1** – Estrutura química da amilose (a) e da amilopectina (b)



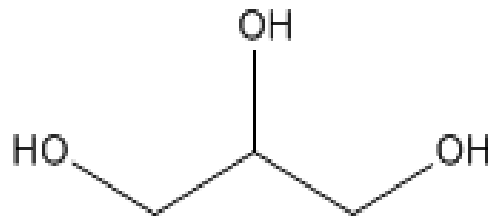
Fonte: CORRADINI et al., 2005.

Segundo Teixeira et al. (2009) e Tang e Alavi (2011), o amido não é um termoplástico real, no entanto, na presença de um plastificante, alta temperatura e cisalhamento, ele funde e o material resultante é conhecido como amido termoplástico (TPS – *thermoplastic starch*) permitindo seu uso em extrusão.

No material fundido, as cadeias de amilose e amilopectina, estão intercaladas e, assim, a estrutura semicristalina original do grânulo é destruída (AVÉROUS, 2004).

Os plastificantes, como o glicerol (Figura 2.2), podem aumentar a flexibilidade e a capacidade de processamento do amido termoplástico (TANG; ALAVI, 2011), pois reduzem as forças intermoleculares e aumentam a mobilidade molecular das cadeias do amido e, conseqüentemente, resultando em materiais com menores temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

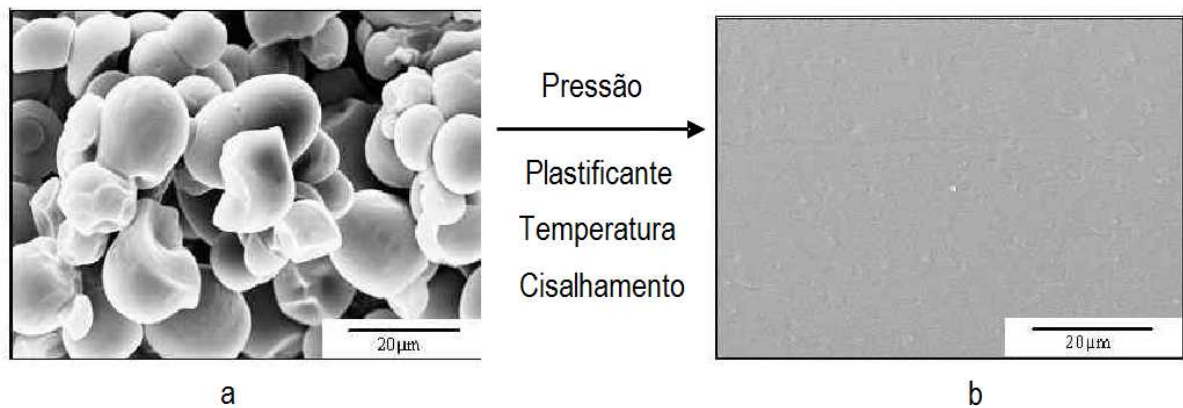
**Figura 2.2** – Estrutura do glicerol



Fonte: GARCIA, 2010.

Como pode ser observado na Figura 2.3, com o processamento por extrusão, ocorre destruição da estrutura granular do amido, dando origem a uma fase totalmente contínua (CORRADINI et al., 2007). O grau em que esta desestruturação granular ocorre, porém, vai depender das condições operacionais (principalmente temperatura, rotação da rosca e teor de plastificante).

**Figura 2.3** – Fotomicrografias obtidas por MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície do amido granular (a) e do TPS com grãos desestruturados (b)



Fonte: CORRADINI et al., 2007.

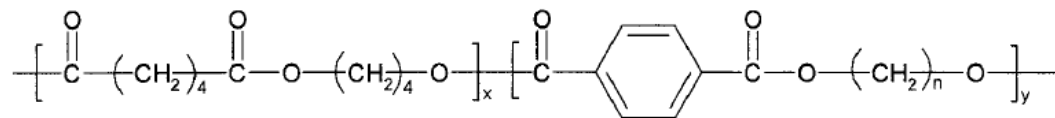
Em razão do caráter higroscópico do glicerol, as propriedades de barreira ao vapor de água dos filmes podem ser prejudicadas. Para superar esta desvantagem, o TPS é misturado com polímeros (poliésteres) sintéticos biodegradáveis (BRANDELERO; YAMASHITA; GROSSMANN, 2010).

Bocchini, Battegazzore e Frache (2010) relatam que os poliésteres biodegradáveis comercialmente disponíveis geralmente mostram caráter mais hidrofóbico, uma menor permeabilidade à água e melhores propriedades mecânicas, em relação ao TPS.

No entanto, o custo elevado de poliésteres biodegradáveis quando comparado com o dos polímeros convencionais, pode dificultar sua utilização. Devido a isso, o uso de misturas de amido termoplástico com poliésteres biodegradáveis, como o poli (ácido láctico) – PLA, poli (adipato-co-tereftalato de butileno) – PBAT, poli (adipato-co-succinato de butileno) – PBAS, reduz o custo das embalagens, tornando viável a sua comercialização (REN et al., 2009; BRANDELERO; YAMASHITA; GROSSMANN, 2010; BOCCHINI; BATTEGAZZORE; FRACHE, 2010).

O PBAT (Figura 2.4) é um copoliéster alifático-aromático flexível, que é totalmente biodegradável e que pode degradar completamente dentro de algumas semanas com a ajuda de enzimas que ocorrem naturalmente (GU et al., 2008; REN et al., 2009). Possui excelentes propriedades para produção de filmes e revestimentos, sendo resistente e flexível (alongamento na ruptura de 710%) (JIANG; WOLCOTT; ZHANG, 2006).

**Figura 2.4** – Estrutura química do PBAT



Fonte: AVÉROUS, 2004.

De acordo com Brandelero, Yamashita e Grossmann (2010) blendas de amido/PBAT podem produzir filmes melhores do que os obtidos apenas com amido, com maior estabilidade, melhores propriedades mecânicas e menor permeabilidade ao vapor de água. Os filmes de amido/PBAT produzidos por esses autores obtiveram valores de PVA menores ( $2,51 \times 10^{-7} \text{ g.dia}^{-1}.\text{Pa}^{-1}.\text{m}^{-1}$ ) do que os filmes produzidos apenas com amido ( $7,52 \times 10^{-7} \text{ g.dia}^{-1}.\text{Pa}^{-1}.\text{m}^{-1}$ ).

## 2.2 COMPATIBILIZANTES

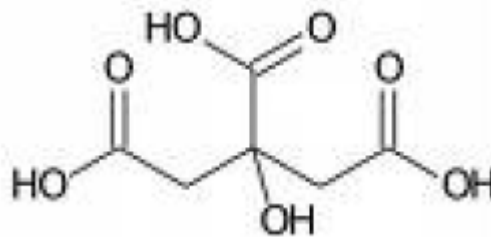
O amido termoplástico e o PBAT possuem baixa compatibilidade a nível molecular devido às diferenças de polaridade (MA et al., 2009) (o amido possui alto caráter hidrofílico e o PBAT apresenta caráter hidrofóbico). Assim, para superar

essa desvantagem, pode-se adicionar um compatibilizante, que permanece na interface dos polímeros, melhorando a adesão entre as fases diminuindo a tendência à separação e reduzindo a tensão (SHI et al., 2008; GARCIA et al., 2011).

O ácido cítrico é um ácido orgânico, presente em frutas cítricas, de baixo custo e atóxico, apresentando em sua estrutura um grupo hidroxila e três grupos carboxílicos (Figura 2.5) (GHANBARZADEH; ALMASI; ENTEZAMI, 2011). Devido a esta estrutura multicarboxílica ele é utilizado como agente de compatibilização.

Espera-se que o ácido cítrico promova reações de esterificação e de transesterificação (ligações cruzadas), o que melhora a compatibilidade entre o amido e o PBAT. Também é esperada a ocorrência de hidrólise ácida do amido (OLIVATO et al., 2012a).

**Figura 2.5** – Estrutura química do ácido cítrico



Fonte: GARCIA, 2010.

As propriedades mecânicas e resistência ao vapor de água dos filmes podem melhorar com a adição de ácido cítrico pelas seguintes razões: por apresentar estrutura multicarboxílica, a esterificação pode ocorrer entre um dos grupos carboxílicos e os grupos hidroxilas do amido, pode agir como agente de ligações cruzadas reforçando as ligações de hidrogênio e por fim o ácido cítrico residual livre pode atuar como plastificante (SHI et al., 2008).

Outra função do ácido cítrico é evitar que o amido termoplástico recristalize (retrograde) durante a armazenagem. Os grupos carboxílicos do ácido cítrico podem formar fortes ligações de hidrogênio com as hidroxilas do amido, tornando-o mais resistente ao envelhecimento (JIUGAO; NING; XIAOFEI, 2005; SHI et al., 2007).

Os grupos que são introduzidos na cadeia de amido por esterificação são capazes de romper ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, diminuindo a

interação entre as moléculas de amido, portanto prevenindo a retrogradação (SHI et al., 2007).

### 2.3 COMPÓSITOS

Outra alternativa para melhorar as características desses filmes é a incorporação de fibras celulósicas como reforço, resultando em filmes compósitos.

Compósito é o material conjugado formado por pelo menos duas fases ou dois componentes, sendo geralmente uma fase polimérica (matriz polimérica) e outra fase de reforço, normalmente na forma de fibras. O importante num compósito é o efeito sinérgico que se observa no sistema, no qual as propriedades finais do compósito são uma mistura melhorada das propriedades de seus componentes (SOUZA, 2010).

Compósitos de fibras celulósicas e matrizes termoplásticas têm causado grande interesse, pois eles asseguram menor impacto ambiental em comparação com compósitos tradicionais à base de fibras sintéticas. Todos os compósitos de celulose são produtos da evolução de biocompósitos, estimulado pela maior compatibilidade química entre a matriz de amido e o reforço (DUCHEMIN; NEWMAN; STAIGER, 2009).

Uma das principais vantagens de produzir compósitos com fibras vegetais é a baixa densidade destas e o efeito positivo nas propriedades mecânicas e resistência a condições ambientais adversas. A fibra vegetal atua como um reforço na matriz polimérica, sendo que, as principais propriedades de reforço estão associadas à razão de aspecto (relação do comprimento dividido pelo diâmetro) das fibras (SOUZA, 2010).

O uso de fibras vegetais em compósitos, visando a obtenção de novos materiais com propriedades melhores do que as dos materiais convencionais (com fibras sintéticas) é uma possibilidade muito interessante. Diversas fontes de fibras lignocelulósicas têm sido investigadas na literatura como reforço ou carga em blendas para formulação de biocompósitos (ROSA et al., 2009), tais como: sisal (ALVAREZ; VAZQUEZ, 2004), madeira (FOLLAIN et al., 2006), cânhamo (KUNANOPPARAT et al., 2008), celulose (MÜLLER; LAURINDO; YAMASHITA, 2009a), coco (ROSA et al., 2009) e bananeira (BASTOS, 2010).

De acordo com Bastos (2010) os compósitos reforçados com fibras naturais possuem propriedades comparáveis às de compósitos reforçados com fibras convencionais.

No entanto, um dos grandes desafios para a utilização de fibras naturais em compósitos de matriz polimérica é o desenvolvimento de um compósito fibra/matriz com boa dispersão e com obtenção de melhora nas propriedades mecânicas (SOUZA, 2010).

A semelhança química entre a matriz polimérica do amido e as fibras vegetais proporciona boa compatibilidade devido a interações intermoleculares entre os componentes, portanto, quando as fibras naturais são adicionadas ao amido termoplástico, suas propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água tornam-se melhores (MA; YU; KENNEDY, 2005).

Müller, Laurindo e Yamashita (2009a) estudaram o efeito da adição de fibras de celulose sobre as propriedades mecânicas e físico-químicas de filmes à base de amido produzidos por *casting*, obtendo filmes com maior resistência à tração e mais rígidos, no entanto, com menor capacidade de alongamento.

As propriedades dos compósitos poliméricos dependem de certos fatores, como: orientação da fibra, volume da fibra, adesão fibra-matriz, sendo este último fator um componente que afeta intensamente as propriedades mecânicas e conseqüentemente, o comportamento final dos materiais (ROSA et al., 2009; CAMPOS et al., 2011).

Uma das alternativas para aprimorar a adesão fibra-matriz é a modificação química ou física das fibras antes de incorporá-las à matriz polimérica (CAMPOS et al., 2011). A purificação e/ou diminuição do tamanho das partículas de celulose também podem propiciar melhores resultados.

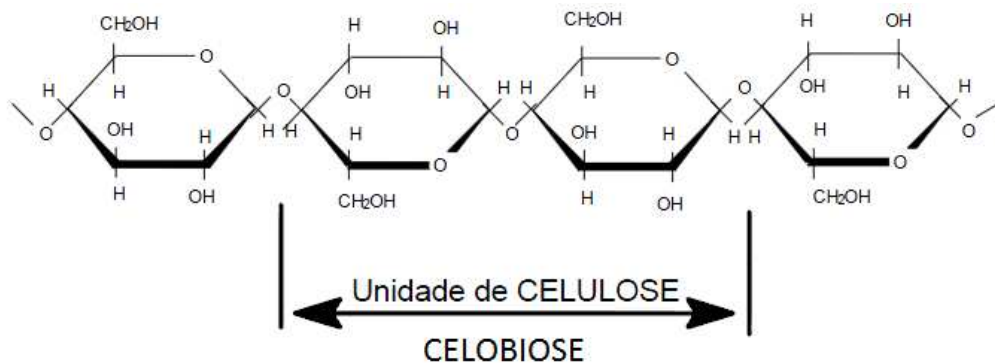
## 2.4 FIBRAS VEGETAIS

As fibras vegetais são fibras naturais que podem ser consideradas como compósitos que ocorrem naturalmente, consistindo principalmente de fibrilas de celulose incorporadas na matriz de lignina. As fibrilas estão alinhadas ao longo do comprimento da fibra, sendo que a eficiência de reforço de fibra natural está relacionada com a natureza da celulose e sua cristalinidade. Os principais componentes de fibras naturais são: celulose ( $\alpha$ -celulose), hemicelulose, lignina,

pectinas e ceras (JOHN; THOMAS, 2008), sendo que a celulose é o componente majoritário (SANTOS, 2009).

A celulose é o componente orgânico mais abundante na terra, sendo um homopolímero linear, insolúvel e de alta massa molecular (BEMILLER; HUBER, 2010). A unidade repetitiva da celulose é composta por duas moléculas de glicose unidas por ligações  $\beta$ -1,4-glicosídicas em arranjo linear, conhecida como celobiose (Figura 2.6), que contém seis grupos hidroxila estabelecendo interações do tipo ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, resultantes da linearidade das cadeias, e forças de Van der Waals. Devido a essas ligações de hidrogênio há uma forte tendência da celulose formar cristais que a tornam completamente insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos (SILVA et al., 2009; SOUZA, 2010). O grau de polimerização da celulose é em média de 10.000 (JOHN; THOMAS, 2008). As ligações de hidrogênio intramoleculares atribuem rigidez à cadeia enquanto que as intermoleculares são responsáveis pela cristalinidade da celulose (SANTOS, 2009).

**Figura 2.6** – Estrutura química da celulose



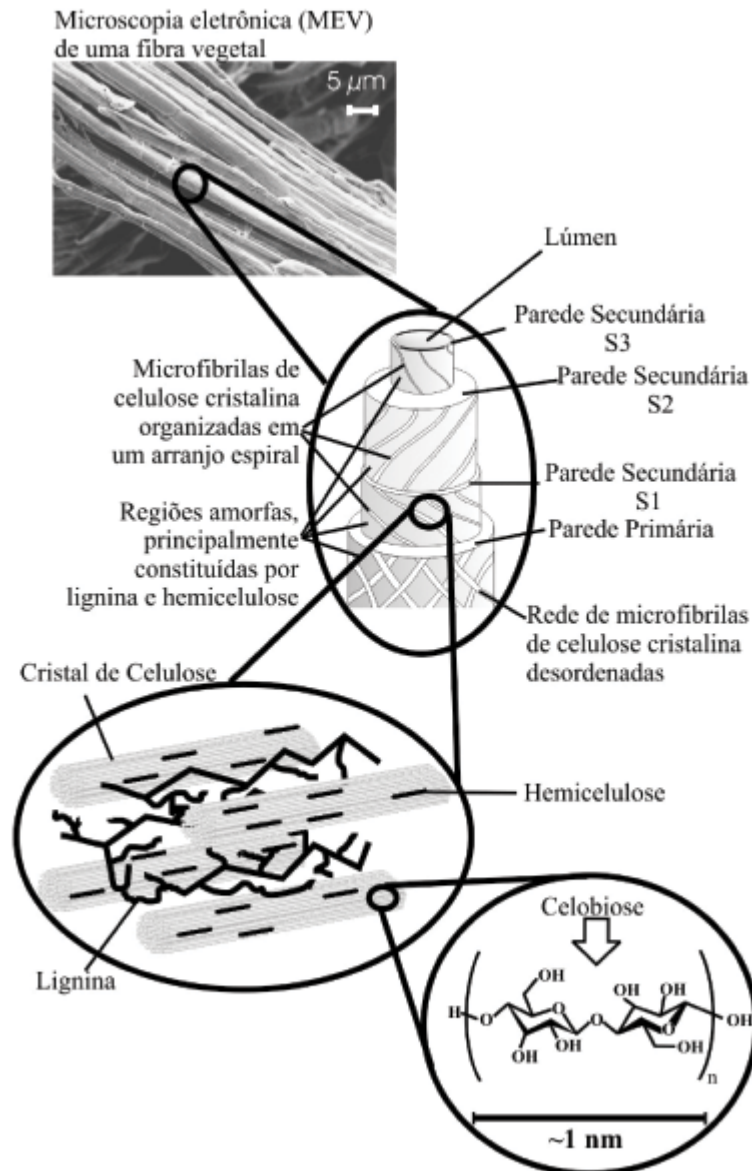
Fonte: KLOCK et al., 2005.

As cadeias de moléculas de celulose se associam através de ligações de hidrogênio e, assim, formam estruturas lineares e resistentes, denominadas microfibrilas (FIGUEIREDO, 2008; CELULOSE MICROCRISTALINA, 2011).

A organização da fibra é dividida em camadas (Figura 2.7), constituída por uma parede primária que circunda uma parede secundária. A parede secundária é composta por 3 camadas: S1 (camada exterior), S2 (camada intermediária) e S3

(camada interna), sendo que a camada intermediária determina as propriedades mecânicas da fibra (SANTOS, 2009; SILVA et al., 2009).

**Figura 2.7** – Estrutura de uma fibra vegetal. A imagem de MEV se refere à fibra de Eucalipto



Fonte: Silva et al., 2009.

Chen et al. (2011) descrevem a celulose como um dos biopolímeros mais importantes, sendo amplamente utilizada devido à sua biocompatibilidade, disponibilidade, degradação biológica e sustentabilidade.

Apesar da sua abundância na natureza, a celulose raramente se encontra no estado puro, sendo a madeira, a matéria-prima mais utilizada para a sua obtenção (FIGUEIREDO, 2008).

Diversos processos são empregados com o objetivo de isolar as fibras da celulose. São utilizadas técnicas de pré-tratamento e deslignificação, acarretando no desmembramento do complexo lignina - celulose - hemicelulose, este método é conhecido como polpação, no qual a lignina e a hemicelulose são removidas da fibra (SILVA et al., 2009). Inicialmente, os troncos de madeira, são cortados em tamanho uniforme e, então descascados. Após essa etapa, os troncos são picados em picadores, sendo transformados em cavacos. Os cavacos são submetidos ao cozimento, que tem a função de transformá-los em uma polpa ou pasta celulósica através da dissolução da lignina. Na próxima etapa, é realizada a lavagem, remoção da lignina restante e branqueamento da polpa celulósica e, por fim, ocorre a secagem da celulose (SANTOS et al., 2001; JUNIOR, 2009).

A polpa produzida após o cozimento tem elevado grau de pureza e alto teor de  $\alpha$ -celulose, baixo teor de hemiceluloses, baixíssimo teor de lignina residual e elementos minerais, sendo que esta polpa é empregada para a produção de diversos produtos, tais como a celulose microcristalina e uma variedade de derivados de celulose (SANTOS; CARNEIRO; CARASCHI, 2011).

## 2.5 CELULOSE MICROCRISTALINA – MCC

Uma opção de utilização de fibras vegetais em compósitos é a celulose microcristalina (MCC - *microcrystalline cellulose*), que tem a vantagem de apresentar uma grande área superficial, comparada com a de outras fontes de fibra.

A celulose microcristalina (MCC) é uma celulose purificada e insolúvel, produzida por hidrólise ácida parcial da polpa da celulose da madeira, sendo que a hidrólise ocorre nas zonas amorfas da cadeia polimérica, seguida pela separação dos microcristais liberados, correspondendo a uma celulose com elevado índice de cristalinidade (VENABLES et al., 1998; MATHEW; OKSMAN; SAIN, 2005; BEMILLER; HUBBER, 2010).

Os microcristais celulósicos são compostos de feixes firmes de cadeia de celulose em um arranjo linear rígido (CELULOSE MICROCRISTALINA, 2011).

O tamanho de partícula da MCC varia em torno de 10 a 15  $\mu\text{m}$ , correspondendo a uma elevada área superficial específica, o que é uma vantagem dessa celulose quando comparada com outras fibras de celulose. O uso de agentes de reforço com elevada área superficial promove melhores interações entre a matriz e o reforço, o que resulta em boas propriedades mecânicas (MATHEW; OKSMAN; SAIN, 2005).

## 2.6 FILMES DE AMIDO/FIBRAS – POLIÉSTER/FIBRAS

Blendas de amido com polímeros biodegradáveis comerciais permitem ganho efetivo em algumas das propriedades importantes e necessárias para diversas aplicações. Contudo, o que tem atraído diversos pesquisadores é a inclusão de fibras vegetais nessas blendas, que atuam como reforço nas matrizes poliméricas, devido à sua abundância, baixo peso, rigidez relativamente boa, resistência e baixo custo (MATHEW; OKSMAN; SAIN, 2005).

Não se tem conhecimento de pesquisa com filmes compósitos de amido/poliéster/MCC, no entanto, existem diversos estudos de compósitos de amido/fibras e poliéster/fibras.

Rosa et al. (2009) realizaram um estudo com blendas de amido/EVOH, produzidas por extrusão, reforçadas com fibras de coco imaturo, submetidas a 3 tipos de pré-tratamentos (lavagem com água, mercerização e branqueamento). Os compósitos que continham fibras de coco imaturo tratadas, apresentaram melhor resistência à tração do que os compósitos com fibras não tratadas, e valores superiores na resistência à tração e módulo de Young, quando comparados com as blendas sem fibras.

Filmes comestíveis produzidos por extrusão seguida de termoprensagem foram produzidos a partir de amido de milho com celulose microcristalina (MCC) ou metil celulose (MC), água e polióis, sendo que a presença de altos teores de MCC ou MC resultou em uma maior resistência à tração e alongamento e menor taxa de transmissão de água e vapor e permeabilidade a gás ( $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  e  $\text{CO}_2$ ) nos filmes (PSOMIADOU; ARVANITOYANNIS; YAMAMOTO, 1996).

Ma, Chang e Yu (2008) prepararam compósitos de TPS/carboximetil celulose (CMC) e TPS/celulose microcristalina (MCC) por extrusão, com diferentes teores de CMC ou MCC (3, 9 e 12%). Tanto CMC e MCC aumentaram a resistência

à tração e o alongamento na ruptura, e foi atribuído à boa interação entre os derivados de celulose e amido; no entanto, o excesso de CMC ou MCC (12%) resultou em aglomeração dessas partículas na matriz de TPS. Compósitos com 9% de MCC apresentaram menores valores de PVA ( $2,55 \times 10^{-10} \text{ g.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}$ ) do que o compósito com CMC ( $3,41 \times 10^{-10} \text{ g.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}$ ).

Compósitos biodegradáveis foram preparados por Mathew, Oksman e Sain (2005) utilizando MCC (10 a 25%) como reforço e PLA como matriz. Foi utilizada uma extrusora dupla rosca para produção dos *pellets* e posterior moldagem por injeção. Os resultados mostraram que a incorporação de MCC diminui as propriedades mecânicas dos compósitos, sendo a resistência à tração do PLA puro 49,6 MPa e do compósito de PLA com 25% de MCC (PLA/MCC25) 36,2 MPa. Foi observada, também, uma redução no alongamento na ruptura, de 2,4% para 1,7%, no PLA e PLA/MCC25, respectivamente.

## CAPÍTULO 3

### 3 CARACTERIZAÇÃO DA CELULOSE MICROCRISTALINA

Foi realizada a caracterização da celulose microcristalina para verificar o comportamento da mesma nos filmes de amido/PBAT.

#### 3.1 MATERIAL E MÉTODOS

##### 3.1.1 Material

Celulose microcristalina M 101 Avicel®, gentilmente cedida pela *Hexus Foods Ingredients* (Portão - RS, Brasil), Na Tabela 3.1 são apresentadas as características da MCC.

**Tabela 3.1 – Especificação técnica da Celulose Microcristalina.**

<b>Características físico-químicas</b>	
Fórmula Molecular	$(C_6H_{10}O_5)_n$
Aspecto	Pó fino branco
Grau de Polimerização	210 - 270
Densidade	0,26 - 0,34 g/mL
pH	5,5 – 7,0
Solubilidade	Insolúvel em água, porém dispersível, etanol, acetona, tolueno, ácidos diluídos e ácidos orgânicos. Parcialmente solúvel em soluções alcalinas diluídas.

Fonte: Hexus Food Ingredients, 2012.

### 3.1.2 Métodos

#### 3.1.2.1 Análise de grupos funcionais

A análise de grupos funcionais da celulose microcristalina foi realizada por espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier, através de pastilhamento com KBr, abrangendo número de onda de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução espectro de 4  $\text{cm}^{-1}$ , com 12 varreduras. Foi utilizado o espectrofotômetro FTIR (Varian, modelo 640-IR, São Paulo, Brasil) provido de um módulo para leitura de Refletância Total Atenuada Universal (UATR) Pike Miracle HATR com base de cristal diamante/ZnSe e tripla reflexão.

#### 3.1.2.2 Microestrutura

A análise de microestrutura da MCC foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Uma amostra de MCC em pó foi introduzida em dessecador com cloreto de cálcio (0% UR), para secar, durante 48 horas, antes do revestimento com ouro com um Sputter Coater BAL-TEC SCD 050. Foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura FEI, Quanta 200 (Hillsboro, Estados Unidos) para a obtenção das micrografias.

#### 3.1.2.3 Cristalinidade da MCC

O índice de cristalinidade da celulose microcristalina foi determinado por difração de raios-X usando um difratômetro Panalytical, X'Pert PRO MPD (Eindhoven, Holanda) empregando radiação  $K\alpha$  de cobre ( $\lambda = 1,5418$  angstrom), a radiação do ânodo foi de 40 kV e 50 mA e monocromizada usando uma corrente de 20 mA. As medidas de intensidade de difração foram realizadas entre  $2\theta=2^\circ$  e  $2\theta=60^\circ$ , a temperatura ambiente. O índice de cristalinidade relativa (IC) da MCC foi calculado usando a Equação 1 (ZHOU et al., 2012):

$$IC = I_c - I_a / I_c \times 100$$

[Eq. 1]

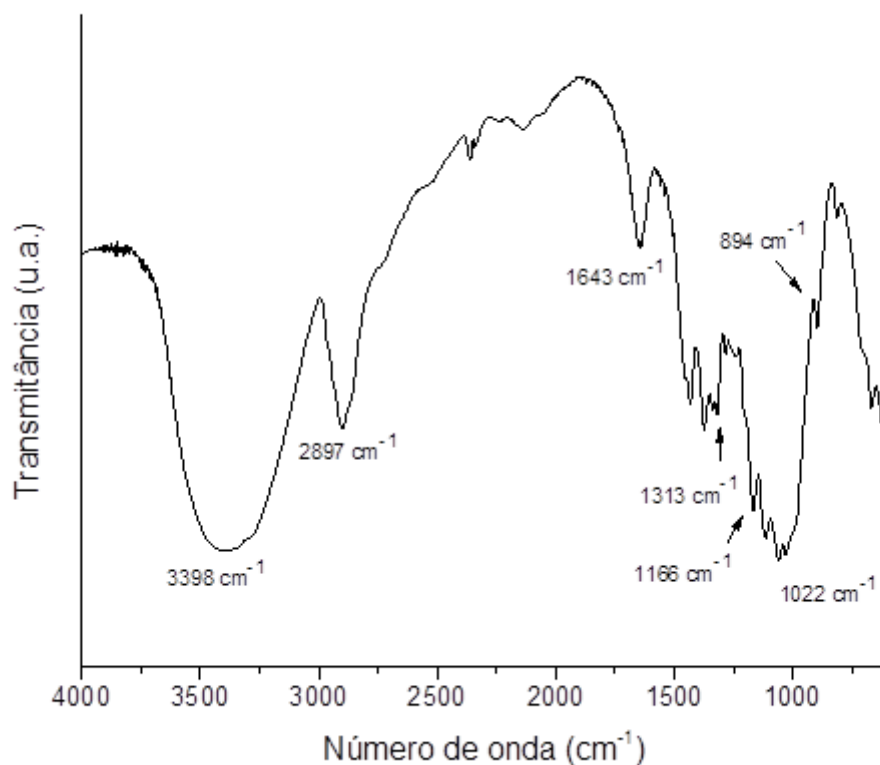
Onde  $I_c$  é a máxima intensidade do pico cristalino e  $I_a$  é a intensidade que representa o material amorfo em fibras celulósicas.

## 3.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 3.2.1 Análise de Grupos Funcionais

O espectro de FTIR obtido para a celulose microcristalina está apresentando na Figura 3.1. As bandas observadas nesse espectro foram similares com as relatadas por diversos autores para celulose (JIN et al., 2009; CIULIK, 2010; ADEL et al., 2011; MAHECHA, 2012).

**Figura 3.1** – Espectro de FTIR para a celulose microcristalina (MCC)



No espectro de infravermelho, os grupos hidroxilas (O-H) apresentam picos de absorção na região de 3400 a 3300  $\text{cm}^{-1}$  (PAVIA et al., 2010), assim sendo, o pico na região de número de onda próximo a 3398  $\text{cm}^{-1}$  é atribuído ao estiramento

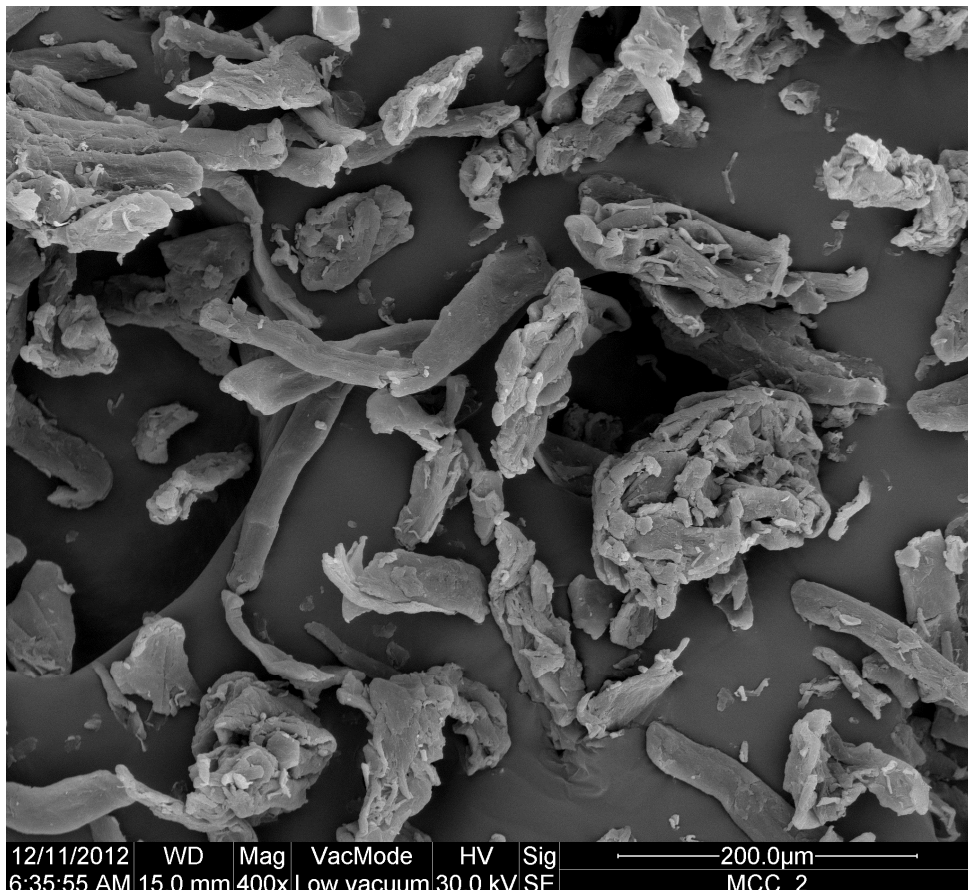
O-H presente na MCC. O pico na região de número de onda em  $2897\text{ cm}^{-1}$  é devido ao estiramento C-H do grupo  $\text{CH}_2$  (LEMOS, 2008; ADEL et al., 2011).

A banda em  $1643\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída à deformação angular de H-O-H, devido à água absorvida através do KBr, por este ser muito higroscópico. Bandas na região de  $1460\text{-}1260\text{ cm}^{-1}$  são referentes à deformação angular no plano do grupo O-H (BARBOSA, 2007). No espectro, o pico aparece em  $1313\text{ cm}^{-1}$ . A banda em  $1166\text{ cm}^{-1}$  é do estiramento assimétrico de ligações C-O-C (ADEL et al., 2011), outras bandas de estiramento C-O também aparecem em  $1022\text{ cm}^{-1}$  e  $894\text{ cm}^{-1}$ , que podem estar associadas a ligações  $\beta$ -glicosídicas da celulose (LEMOS, 2008).

### 3.2.2 Microestrutura

A microestrutura da celulose microcristalina foi analisada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Figura 3.2).

**Figura 3.2** – Micrografia da celulose microcristalina (MCC). (Ampliação 400x)

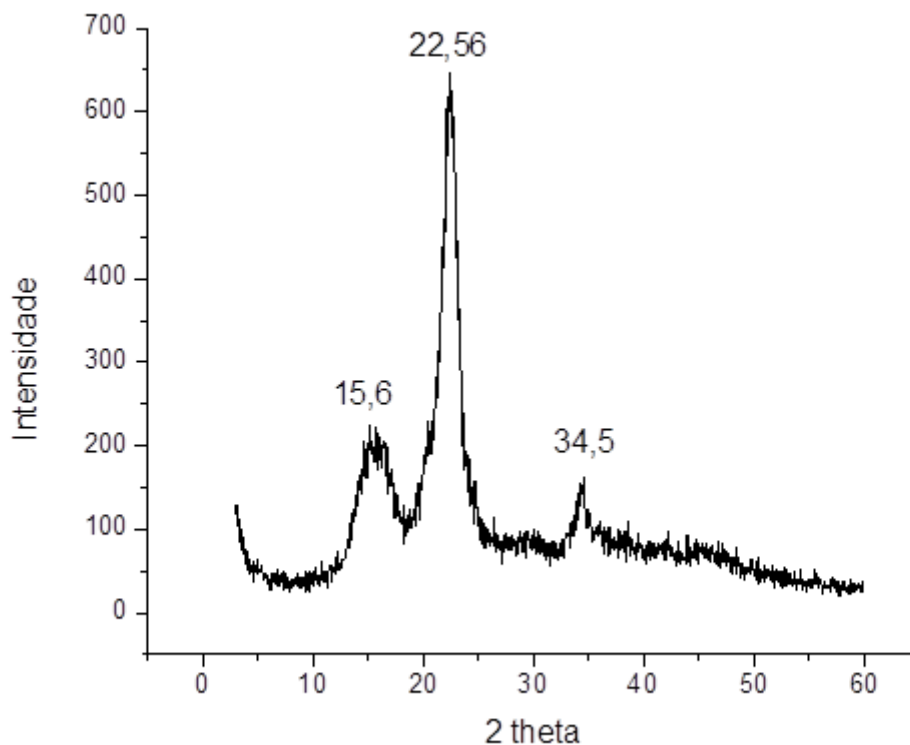


Foram observadas fibras com formato de bastonete e algumas com um formato arredondado, formando aglomerados de partículas de MCC, demonstrando uma ampla variação de tamanhos. Microestrutura similar da celulose microcristalina foi observada por Mathew, Oskman e Sain (2005), Mahecha (2012) e Zhou et al. (2012).

### 3.2.3 Cristalinidade da MCC

Através do difratograma da MCC (Figura 3.3) é possível observar 3 picos nos ângulos  $2\theta$  em  $15,6^\circ$ ,  $22,56^\circ$  e  $34,5^\circ$ . Outros pesquisadores têm relatado resultados semelhantes para MCC (MIHRANYAN et al., 2004; MATHEW; OSKMAN; SAIN, 2005; MAHECHA, 2012). Estes picos são característicos de fibras de celulose (MARTIN et al., 2009; TERINTE; IBBETT; SCHUSTER, 2011).

**Figura 3.3** – Difratograma de raios-X da MCC



O IC foi calculado a partir da razão entre a altura máxima da intensidade do pico cristalino característico, que para MCC foi localizado em  $2\theta$   $22,56^\circ$ , e a altura da intensidade de difração do material amorfo, localizado em  $2\theta$   $18,33^\circ$ . Utilizando a Equação 1 (item 3.1.2.3), obteve-se um índice de cristalinidade (IC) para MCC de 86%. Diversos autores encontraram valores de IC para materiais celulósicos que variaram de 60% a 85% (TOMAZ et al., 1994; CERRUTTI, 2010; ADEL et al., 2011; MAHECHA, 2012; ZHOU et al., 2012).

## CAPÍTULO 4

### 4 MATERIAL E MÉTODOS PARA A PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

#### 4.1 MATERIAL E MÉTODOS

##### 4.1.1 Material

Foram utilizados amido de mandioca nativo (17% de amilose) (Indemil Ltda, Guaíra, Brasil), poli (adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT), produzido pela Basf (Ludwigshafen, Alemanha) com o nome comercial Ecoflex®, celulose microcristalina M 101 Avicel®, (*Hexus Foods Ingredients*, Portão - RS, Brasil), glicerol (Dinâmica, Diadema, Brasil) e ácido cítrico (Dinâmica, Diadema, Brasil).

##### 4.1.2 Métodos

###### 4.1.2.1 Produção dos filmes

Os filmes foram produzidos por extrusão. Inicialmente produziram-se *pellets* com os componentes de cada formulação, utilizando uma extrusora dupla-rosca co-rotativa (BGM, modelo D-20, Brasil) com as seguintes especificações: diâmetro das roscas, 20 mm, razão L/D 34, cinco zonas de aquecimento, alimentador com regulagem de velocidade e matriz com cinco orifícios de 2 mm cada. Em todos os experimentos foram empregadas as condições de operação: rotação do parafuso de 100 rpm, com perfil de temperatura de 90°C/120°C/120°C/120°C/120°C.

Para obtenção dos filmes, os *pellets* foram reprocessados por extrusão sopro, com auxílio de uma extrusora de laboratório BGM, modelo EL-25 (BGM, Taboão da Serra, Brasil) composta por uma rosca de 25 mm de diâmetro e largura de 750 mm (L/D = 30), cinco zonas de aquecimento e matriz com sistema com ar interno para a formação do balão e anel de ar externo para resfriamento. As condições de processo foram: rotação do parafuso de 40 rpm com perfil de

temperatura de 90°C/120°C/120°C/130°C/130°C. Tais condições foram estabelecidas em testes preliminares.

As formulações testadas e/ou o processo de mistura dos componentes variaram nos diferentes experimentos e são descritos em cada capítulo.

#### 4.1.2.2 Caracterização dos filmes

##### 4.1.2.2.1 Análise subjetiva

Os filmes foram analisados quanto à homogeneidade (presença de microbolhas, partículas visíveis a olho nu, cor e/ou zonas de opacidade distintas), manuseabilidade (manuseio sem ruptura) e fragilidade (propensão ao rasgamento).

##### 4.1.2.2.2 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos filmes foram determinadas através de testes de tração utilizando texturômetro (*Stable Micro System*, modelo TA TX2i, (Godalming, Inglaterra) de acordo com o método da *American Society for Testing and Material* (ASTM D-882-02, 2002).

As amostras foram cortadas em dimensões de 50 mm x 20 mm e condicionadas em 53% de Umidade Relativa (UR) (solução saturada de  $Mg(NO_3)_2$ ) e 25°C, por 48 horas antes da realização dos ensaios. A seguir foram ajustadas às garras pneumáticas do equipamento. A distância entre as garras foi de 30 mm e a velocidade de tração de 50 mm.min<sup>-1</sup>. As propriedades de tração determinadas foram resistência à tração (MPa), alongamento na ruptura (%) e módulo de Young (MPa). Para cada tratamento foram preparados 10 corpos de prova, na direção longitudinal.

##### 4.1.2.2.3 Opacidade aparente

O colorímetro BYK Gardner (Columbia, Estados Unidos) foi utilizado para determinar a opacidade aparente, segundo o método descrito por Sobral (2000) trabalhando com o iluminante D<sub>65</sub> (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 ( $L^*b$ ), conforme a Equação 2:

$$Y = (L^*p / L^*b) \times 100 \quad [\text{Eq. 2}]$$

Onde  $Y$  é a opacidade aparente,  $L^*p$  é a opacidade da amostra medida sobre um padrão preto e  $L^*b$  é a opacidade da amostra medida sobre um padrão branco.

Como a espessura influencia significativamente a opacidade das amostras, o resultado foi dividido pela espessura e expresso em  $\%.\mu\text{m}^{-1}$ . As determinações foram realizadas em triplicata.

#### 4.1.2.2.4 Permeabilidade ao vapor de água

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) foi determinada gravimetricamente de acordo com o método da ASTM E-96-(00) (2000) com algumas modificações. O filme, previamente condicionado por 48 horas em umidade relativa (UR) de 53% (solução saturada de  $(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2)$ ), foi fixado na abertura circular (60 mm de diâmetro) da cápsula de permeabilidade, empregando-se graxa de silicone para garantir a migração de umidade exclusivamente através do filme. O interior da cápsula foi parcialmente preenchido com  $\text{MgCl}_2$  – 33% de UR, e o sistema foi introduzido no dessecador contendo solução saturada de  $\text{NaCl}$  a 75,3% de UR, criando um gradiente de UR para a passagem de vapor de água para o interior da cápsula. Foram realizadas dez pesagens sucessivas, em intervalos de tempo de 3 horas. O ganho de massa ( $m$ ) foi graficado em função do tempo ( $t$ ), e então foi determinado o coeficiente angular ( $m/t$ ) e a taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA) dada pela Equação 3:

$$\text{TPVA} = m/t \times 1/A \quad [\text{Eq. 3}]$$

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

Para cada formulação desenvolvida, o ensaio foi realizado em duplicata. A permeabilidade ao vapor de água foi obtida pela Equação 4:

$$PVA = (TPVA \times e) / p_s \times (UR_1 - UR_2) \quad [\text{Eq. 4}]$$

Onde **e** é a espessura média do corpo de prova (m), **p<sub>s</sub>** pressão de saturação de vapor à temperatura do ensaio (Pa), **UR<sub>1</sub>** é a umidade relativa no interior do dessecador e **UR<sub>2</sub>** é a umidade relativa no interior da cápsula.

#### 4.1.2.2.5 Perda de massa em água

A perda de massa em água foi determinada de acordo com Olivato et al. (2012a). As amostras foram previamente dessecadas por três dias em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro (CaCl<sub>2</sub>) (0% UR). Após a pesagem, os filmes foram imersos em água destilada, mantendo a proporção de 30:1 (água/amostra), por 48 horas a 25°C. As amostras foram então removidas e secas a 105°C por 4 horas, e a massa da amostra condicionada após o tratamento foi utilizado para determinar a perda de massa em água (%). As determinações foram realizadas em triplicata. A perda de massa em água foi obtida pela Equação 5:

$$\text{Perda de massa} = (ms_i - ms_f) / ms_i \times 100\% \quad [\text{Eq. 5}]$$

Onde **ms<sub>i</sub>** é a massa seca inicial e **ms<sub>f</sub>**, a massa seca final.

#### 4.1.2.2.6 Densidade dos filmes

Três amostras de cada filme, com dimensões de 20 x 20 mm, foram cortadas e condicionadas por vinte dias em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro (CaCl<sub>2</sub>) (0% UR) para serem desidratadas. Após, as amostras foram pesadas e, em seguida, sua massa e área geométrica foram determinadas. Os resultados obtidos foram utilizados para o cálculo da densidade (gramatura) dos filmes, sendo expressos em g/cm<sup>3</sup>.

#### 4.1.2.2.7 Espectro de Infravermelho com Transformada de Fourier e Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR)

No preparo das amostras, estas foram secas em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro ( $\text{CaCl}_2$ ) antes da realização das análises. Os espectros de FTIR foram obtidos com auxílio de espectrofotômetro FTIR (Varian, modelo 640-IR, São Paulo, Brasil) provido de um módulo para leitura de Refletância Total Atenuada Universal (UATR) Pike Miracle HATR com base de cristal diamante/ZnSe e tripla reflexão. As análises foram realizadas na região do infravermelho médio com Transformada de Fourier, abrangendo número de onda de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução espectro de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Foram realizadas doze varreduras em cada amostra.

#### 4.1.2.2.8 Microscopia eletrônica de varredura

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 de aço inoxidável e introduzidas em dessecador com cloreto de cálcio (0% UR), para secar, durante 48 horas, antes do revestimento com ouro com um Sputter Coater BAL-TEC SCD 050. Foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura FEI, Quanta 200 (Hillsboro, Estados Unidos) para a obtenção das micrografias.

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

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

#### 4.1.2.2.10 Difração de Raios-X

A análise de difração de raios-X foi realizada em difratômetro Panalytical, X'Pert PRO MPD (Eindhoven, Holanda) utilizando radiação  $K\alpha$  de cobre ( $\lambda = 1,5418$  angstrom), a radiação do ânodo foi de 40 kV e 50 mA e monocromizada usando uma corrente de 20 mA. As medidas de intensidade de difração foram realizadas entre  $2\theta=2^\circ$  e  $2\theta= 60^\circ$ , a temperatura ambiente. O índice de cristalinidade relativa (IC) foi estimado a partir das áreas relativas de regiões cristalinas e amorfas, de acordo com a Equação 6 (KÖKSEL; SAHBAZ; ÖZBOY, 1993; MÜLLER; LAURINDO; YAMASHITA, 2011):

$$IC = A_c / A_c + A_a \quad [\text{Eq. 6}]$$

Onde  $A_c$  é a área cristalina e  $A_a$  é a área amorfa.

#### 4.1.2.2.11 Análise estatística

Os dados foram analisados com auxílio do software STATISTICA 7.0 (Statsoft, Oklahoma), utilizando-se a análise de variância (ANOVA) e Teste de Tukey ao nível de 5% de significância.

## CAPÍTULO 5

### 5 INFLUENCIA DA CONCENTRAÇÃO DE MCC (1, 3 e 5%) NAS PROPRIDADES DOS FILMES

#### 5.1 MATERIAL E MÉTODOS

A partir de testes preliminares, foram definidas as concentrações de MCC a serem utilizadas. Assim, foi realizado o primeiro experimento, com quatro formulações para a produção dos filmes. A proporção TPS/PBAT foi mantida constante, variando as concentrações de MCC e de água, conforme mostrado na Tabela 5.1. A inclusão de água (2,4 mL/g MCC) foi necessária para melhorar a dispersão da MCC.

**Tabela 5.1 – Formulações dos filmes de amido de mandioca/PBAT/MCC.**

Componentes	CONTROLE	MCC1	MCC3	MCC5
<b>Amido (%)<sup>a</sup></b>	44	44	44	44
<b>Glicerol (%)<sup>a</sup></b>	12	12	12	12
<b>PBAT (%)<sup>a</sup></b>	44	44	44	44
<b>MCC (%)<sup>b</sup></b>	-	1	3	5
<b>Água (%)<sup>b</sup></b>	-	2,4	7,2	12

MCC: celulose microcristalina.

<sup>a</sup> Porcentagem dentro da mistura ternária (amido/glicerol/PBAT).

<sup>b</sup> Porcentagem calculada sobre o total (100%) da mistura ternária.

A elaboração dos *pellets* foi efetuada em duas etapas, antes do preparo dos filmes propriamente ditos. A primeira, consistiu na obtenção de *pellets* de TPS/MCC. A MCC foi dispersa por 3 minutos, em água destilada, com o auxílio de um homogeneizador ultra *turrax* marca MARCONI, modelo MA 102 (Piracicaba, Brasil), e, então, adicionada ao amido e glicerol, com mistura manual, até o momento da extrusão, na extrusora dupla-rosca. Na segunda etapa, extrusaram-se os *pellets* de TPS/MCC produzidos juntamente com os *pellets* de PBAT puro, na mesma extrusora. Para a formação do balão, os *pellets* de TPS/MCC/PBAT foram

alimentados em extrusora mono-rosca. Os *pellets* e os filmes foram produzidos em duplicata.

## 5.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.2.1 Avaliação Subjetiva

Os filmes, com espessuras variando de  $130 \pm 12$  a  $141 \pm 17$   $\mu\text{m}$ , foram avaliados manualmente, quanto à homogeneidade, manuseabilidade e fragilidade (propensão ao rasgamento), sendo os resultados expressos na Tabela 5.2.

**Tabela 5.2 – Avaliação subjetiva dos filmes.**

<b>Formulações</b>	<b>Homogeneidade</b>	<b>Manuseabilidade</b>	<b>Propensão ao rasgamento</b>
<b>CONTROLE</b>	XX	XXX	NÃO
<b>MCC1</b>	XXX	XXX	NÃO
<b>MCC3</b>	XXX	XXX	NÃO
<b>MCC5</b>	XXX	XXX	NÃO

X – DEFICIENTE    XX – BOA    XXX – EXCELENTE.

A presença de vários teores de MCC nos filmes não comprometeu as características subjetivas avaliadas. Em relação à homogeneidade, a adição de MCC deixou os filmes mais homogêneos do que o filme CONTROLE.

### 5.2.2 Propriedades Mecânicas

Na Tabela 5.3 mostram-se os resultados das propriedades mecânicas observados.

**Tabela 5.3 – Efeito da MCC nas propriedades mecânicas dos filmes.**

Formulações	$\sigma$ (MPa)	$\epsilon$ (%)	$E_0$ (MPa)
<b>CONTROLE</b>	6,37 $\pm$ 0,66 <sup>a</sup>	718,89 $\pm$ 85,95 <sup>ab</sup>	28,81 $\pm$ 4,97 <sup>bc</sup>
<b>MCC1</b>	6,71 $\pm$ 0,44 <sup>a</sup>	777,24 $\pm$ 62,63 <sup>a</sup>	26,82 $\pm$ 6,25 <sup>c</sup>
<b>MCC3</b>	6,45 $\pm$ 0,41 <sup>a</sup>	710,96 $\pm$ 77,41 <sup>ab</sup>	35,06 $\pm$ 5,24 <sup>b</sup>
<b>MCC5</b>	6,58 $\pm$ 0,43 <sup>a</sup>	688,24 $\pm$ 87,53 <sup>b</sup>	50,66 $\pm$ 10,97 <sup>a</sup>

$\sigma$ : resistência à tração,  $\epsilon$ : alongação na ruptura,  $E_0$ : módulo de Young.

Resultados expressos em (média  $\pm$  desvio padrão).

Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa (teste de Tukey  $p \leq 0,05$ ).

Diferentes estudos têm indicado que, com a incorporação de celulose, a resistência à tração de filmes aumenta e a capacidade de alongamento diminui. Dogan e McHugh (2007) relataram que a resistência à tração de filmes compósitos de hidróxi propil metil celulose (HPMC) e celulose microcristalina produzidos por *casting* aumentou de 28,5  $\pm$  1,5 (controle) para 70,1  $\pm$  7,9 MPa quando foi incorporada celulose microcristalina. Müller, Laurindo e Yamashita (2009a) analisaram o efeito da adição de fibras de celulose (0,10; 0,30 e 0,50 g de fibras/ g de amido) nas propriedades mecânicas de filmes de amido de mandioca produzidos por *casting*, observando que a incorporação de fibras aumentou a resistência à tração dos filmes de 1,59  $\pm$  0,16 (sem fibra) para 26,69  $\pm$  1,92 MPa (50% de fibra) e diminuiu o alongamento na ruptura de 83  $\pm$  17 (sem fibra) para 14  $\pm$  2 % (50% de fibra). Entretanto, no presente trabalho não se observou diferença na resistência à tração entre os filmes incorporados ou não com MCC.

Apenas os filmes MCC1 e MCC5 apresentaram diferenças significativas quanto aos valores de alongamento na ruptura (777,24  $\pm$  62,63 e 688,24  $\pm$  87,53 %, respectivamente), não diferindo do filme CONTROLE. Houve diferença significativa entre os filmes com diferentes teores de MCC nos valores de módulo de Young, porém, apenas o filme MCC5 (50,66 MPa) apresentou diferença significativa em relação ao CONTROLE (28,81 MPa). Efeitos semelhantes foram observados para o módulo de Young em compósitos de PLA/MCC produzidos por extrusão e posterior moldagem por injeção (MATHEW; OSKMAN; SAIN, 2005), em filmes de amido de mandioca reforçados com fibras de celulose produzidos pela técnica *casting* (MÜLLER; LAURINDO; YAMASHITA, 2009a). O aumento do módulo

de Young no filme MCC5 indica que, com a concentração de 5% de MCC, o filme ficou mais rígido.

O fato de não terem sido observadas diferenças nas propriedades mecânicas com a adição de MCC parece indicar que o amido, constituído por amilose (conformação helicoidal) e amilopectina (estrutura altamente ramificada) parece não estabelecer suficientes ligações de hidrogênio com as cadeias da MCC (estrutura linear e cristalina).

Outro fator é a presença de PBAT, que pode não ter praticamente nenhuma ligação interfacial com a MCC, resultando em fraca adesão. Deve-se levar em conta, também, a pequena espessura dos filmes, que os torna mais sensíveis às forças de tração, quando estão presentes partículas (MCC) que representam pontos de maior fragilidade na estrutura.

### 5.2.3 Opacidade Aparente

A transparência dos filmes destinados a embalagens é uma característica muito importante, pois tem impacto direto sobre a aparência do produto embalado (PEREDA et al., 2011). Como observado na Tabela 5.4, os filmes (com e sem MCC) não apresentaram diferenças significativas na opacidade. Os valores (aproximadamente 0,5 (%.µm<sup>-1</sup>)), correspondem a materiais bastante opacos, indicando uma estrutura compacta.

**Tabela 5.4 – Opacidade aparente dos filmes com e sem MCC.**

Formulações	Y (%.µm <sup>-1</sup> )
<b>CONTROLE</b>	0,536 ± 0,067 <sup>a</sup>
<b>MCC1</b>	0,556 ± 0,041 <sup>a</sup>
<b>MCC3</b>	0,580 ± 0,071 <sup>a</sup>
<b>MCC5</b>	0,588 ± 0,038 <sup>a</sup>

Y: opacidade aparente.

Resultados expressos em (média ± desvio padrão).

Letras iguais na coluna indicam que não há diferença significativa (teste de Tukey p≤0,05).

Mahecha (2012) relatou que filmes de amido de biri tornaram-se mais opacos com a incorporação de celulose microcristalina (0 a 5 g/100 g de amido

seco), possivelmente devido à cor branca da MCC. O efeito da MCC, nesse trabalho, pode ter sido mais visível porque a técnica de *casting* (usada na produção dos filmes) produz materiais de amido mais transparentes que os obtidos por extrusão. Por outro lado, este autor utilizou apenas amido, enquanto, no presente trabalho, o PBAT pode também ter influenciado a opacidade dos filmes.

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

As embalagens apresentam inúmeras funções, entre elas a de proteger o produto. O produto precisa ser protegido contra danos físicos durante o transporte e comercialização e, também, contra ação de fatores ambientais, como luz, gases, vapor d'água e odores, especialmente os alimentos e bebidas. Portanto a embalagem deve estabelecer uma barreira que impeça ou dificulte o contato do produto com o ambiente externo (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

De acordo com Sarantópoulos et al. (2002) barreira é quando uma embalagem é capaz de resistir à absorção e à evaporação de gases e vapores, à permeação de lipídeos e à passagem de luz.

Em relação à permeabilidade ao vapor de água, não se observaram diferenças significativas entre os materiais com e sem MCC (Tabela 5.5), sendo os valores próximos a  $5,7 \times 10^{-11} \text{ g. (m.s.Pa)}^{-1}$ .

**Tabela 5.5 – Permeabilidade ao vapor de água dos filmes com e sem MCC.**

Formulações	PVA x $10^{-11} \text{ g. (m.s.Pa)}^{-1*}$
<b>CONTROLE</b>	5,48 ± 2,05 <sup>a</sup>
<b>MCC1</b>	5,74 ± 2,16 <sup>a</sup>
<b>MCC3</b>	5,78 ± 3,34 <sup>a</sup>
<b>MCC5</b>	5,74 ± 3,56 <sup>a</sup>

PVA: permeabilidade ao vapor de água.

\*Desvio Padrão  $10^{-12}$ .

Resultados expressos em (média ± desvio padrão).

Letras iguais na coluna indicam que não há diferença significativa (teste de Tukey  $p \leq 0,05$ ).

Dogan e McHugh (2007) também não encontraram qualquer alteração significativa na permeabilidade ao vapor de água em filmes de hidroxil propil metil

celulose (HPMC) com MCC (0,5 e 1,0%), que ficou em torno de  $4,5 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot (\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})^{-1}$ .

Comportamento distinto foi descrito por Ma, Chang e Yu (2008) em compósitos de amido de ervilha termoplástico e MCC produzidos por extrusão, sendo que a medida que aumentou o teor de MCC a permeabilidade ao vapor de água dos filmes diminuiu de  $5,01 \times 10^{-10} \text{ g} \cdot \text{m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  (filme sem celulose) para  $2,55 \times 10^{-10} \text{ g} \cdot \text{m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  (filme com 9% de celulose).

Esperava-se que a MCC diminuísse a PVA dos filmes por apresentar caráter menos hidrofílico que o amido, no entanto, alguns fatores devem ser levados em consideração: a presença de PBAT (como explicado no item 5.2.2) pode ter interferido nos resultados e o baixo conteúdo de MCC na matriz polimérica, apesar da dispersão uniforme (como será observado nas imagens de MEV), pode não ter sido suficiente para dificultar a passagem do vapor de água.

#### 5.2.5 Perda de Massa em Água e Densidade

Os resultados de perda de massa em água e densidade estão expressos na Tabela 5.6.

**Tabela 5.6 – Perda de massa em água e densidade dos filmes produzidos.**

Formulações	Perda de massa em água (%)	Densidade ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
<b>CONTROLE</b>	$12,21 \pm 0,14^c$	$1,07 \pm 0,03^c$
<b>MCC1</b>	$14,19 \pm 0,23^b$	$1,22 \pm 0,05^a$
<b>MCC3</b>	$15,08 \pm 0,13^a$	$1,13 \pm 0,05^{bc}$
<b>MCC5</b>	$15,06 \pm 0,53^a$	$1,17 \pm 0,04^{ab}$

Resultados expressos em (média  $\pm$  desvio padrão).

Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa (teste de Tukey  $p \leq 0,05$ ).

O filme CONTROLE apresentou menor perda de massa que os filmes com MCC e, nestes, a perda aumentou com o aumento da concentração de MCC até 3%. Devido à MCC ter uma estrutura cristalina, provavelmente esta dificultou a interação com o amido e também diminuiu as interações amido-amido, aumentando a perda de massa. Pode ser também que a celulose, embora não seja solúvel, tenha sido facilmente removida da estrutura, ficando dispersa na água.

A densidade dos filmes, de um modo geral, aumentou com a incorporação de MCC, o que pode estar associado a uma maior compactação das cadeias poliméricas (sugerida também nas imagens de MEV que serão apresentadas a seguir).

A densidade dos filmes variou de  $1,07 \pm 0,03$  a  $1,22 \pm 0,05$  g/cm<sup>3</sup>. Valores similares foram relatados por Müller, Laurindo e Yamashita (2009b) para filmes de amido de mandioca e fibras de celulose. No entanto, estes autores verificaram um comportamento diferente: a incorporação das fibras (até 50%) causou uma redução significativa na densidade dos filmes. Apesar da MCC possuir baixa densidade ( $0,26$  a  $0,34$  g/cm<sup>3</sup>), quando comparada à do amido (aproximadamente  $1,5$  g/cm<sup>3</sup>) e à do PBAT ( $1,24$  -  $1,25$  g/cm<sup>3</sup>) pode ser que as concentrações utilizadas no presente trabalho (menores do que as usadas por esses pesquisadores) não tenham sido suficientes para causar essas diferenças esperadas. Além disso, a presença de PBAT e o processo de extrusão, também podem ter ocasionado efeitos diferentes.

#### 5.2.6 Espectro de Infravermelho com Transformada de Fourier e Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR)

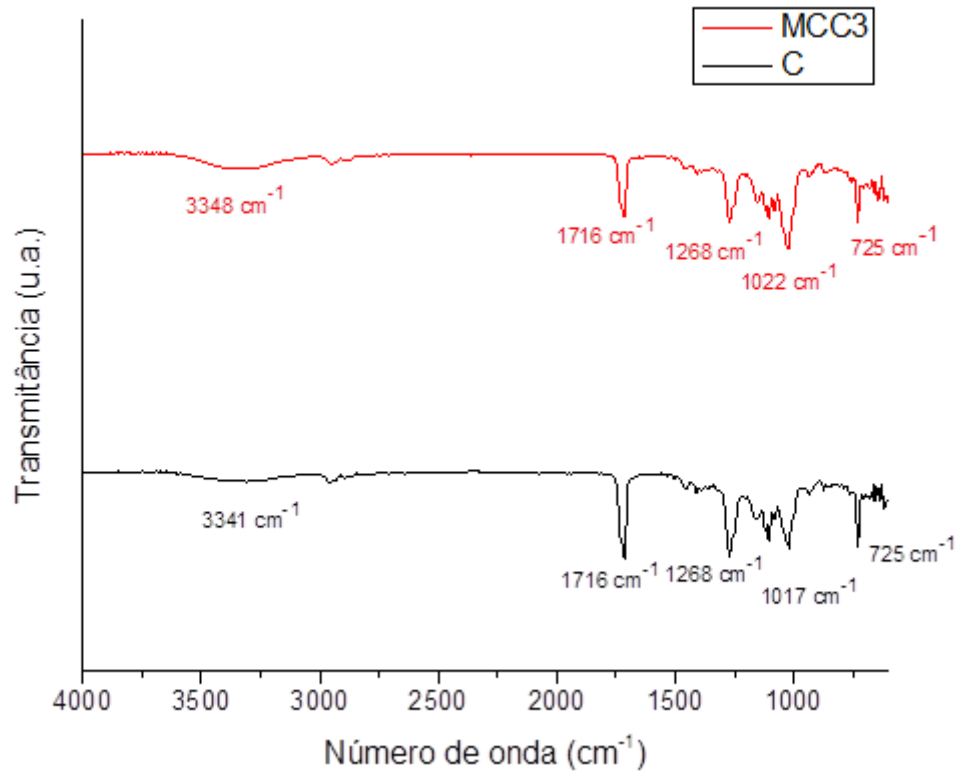
Como não houve diferenças significativas na resistência à tração e PVA dos filmes com e sem MCC, optou-se por utilizar apenas o teor intermediário de MCC (3%) para as análises complementares e comparação com o CONTROLE.

A Figura 5.1 mostra os resultados dos espectros de FTIR dos filmes C (sem MCC) e MCC3 (3% de MCC). As bandas entre  $3400$  cm<sup>-1</sup> a  $3300$  cm<sup>-1</sup> são correspondentes à presença de grupos hidroxilas, presente tanto no amido como na celulose microcristalina. Os picos em  $3348$  cm<sup>-1</sup> (MCC3) e  $3341$  cm<sup>-1</sup> (C) podem ser atribuídos às interações de hidrogênio entre os grupos hidroxilas de amido/glicerol e amido/MCC (GARCIA, 2010).

As bandas ao redor de  $1716$  cm<sup>-1</sup> caracterizam o estiramento do grupo carbonila, ligação C=O, que está presente na estrutura do PBAT (OLIVATO et al., 2012b). Na região de número de ondas entre  $1156$  e  $995$  cm<sup>-1</sup> há picos característicos de amido, referentes ao estiramento da ligação C-O-C. Assim, o pico em  $1017$  cm<sup>-1</sup> (C) e  $1022$  cm<sup>-1</sup> (MCC3) pode ser atribuído ao estiramento da ligação O-C no anel de glicose (NING et al., 2007; GARCIA, 2010).

A ligação C-O (éster) exibe picos de absorção entre  $1300$  a  $1000\text{ cm}^{-1}$  (BARBOSA, 2007). No espectro de ambas as amostras esta ligação apresentou pico de absorção em  $1268\text{ cm}^{-1}$ .

**Figura 5.1** – Espectros de FTIR para os filmes C (sem MCC) e MCC3 (3% de MCC)



Bandas em torno de  $725\text{-}720\text{ cm}^{-1}$  são correspondentes à deformação angular assimétrica do grupo  $\text{CH}_2$ , sendo evidente em compostos de cadeia longa (BARBOSA, 2007), presente tanto no amido como na MCC. No espectro de ambas as amostras o pico foi observado em  $725\text{ cm}^{-1}$ .

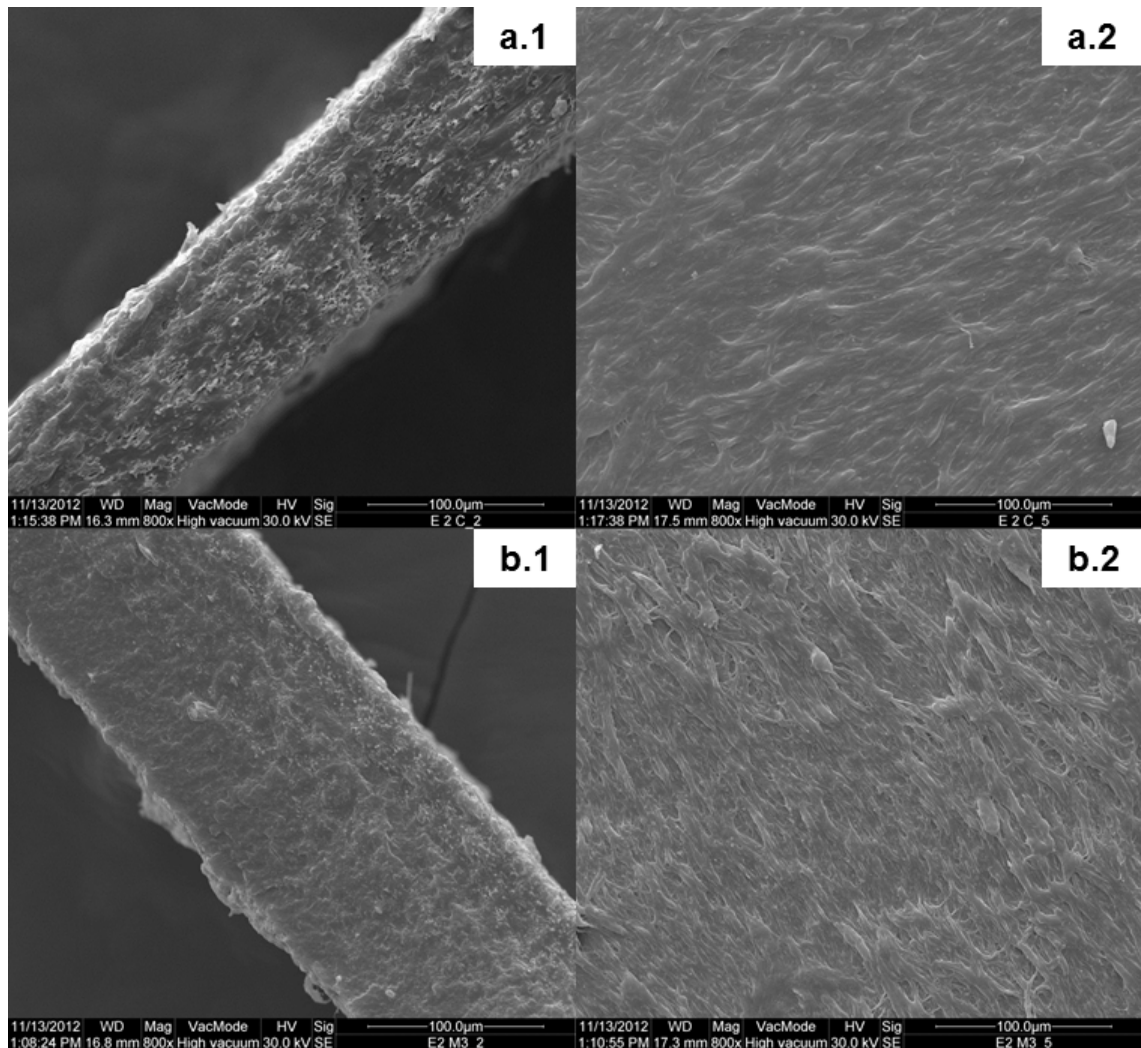
Não se observou diferenças entre os espectros indicando que apenas interações do tipo ligações de hidrogênio devem ter ocorrido entre os componentes.

### 5.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A estrutura morfológica de materiais poliméricos é uma característica muito importante, pois determina muitas das suas propriedades (MA; CHANG; YU,

2008). Micrografias de MEV com ampliação de 800 x, de superfície e fratura dos filmes de amido/PBAT com incorporação de 0 e 3% de MCC são mostradas na Figura 5.2.

**Figura 5.2** – Micrografias de fratura (1) e de superfície (2) dos filmes: (a) C, (b) MCC3. (Ampliação 800x)



Ambos os filmes (C, MCC3) apresentaram-se homogêneos, sem presença de microporos. Os grânulos de amido foram rompidos, ou seja, nenhuma estrutura granular ficou presente na fase contínua do TPS, devido à ação do glicerol, altas temperaturas e cisalhamento. Pode ser observado que a inclusão de celulose microcristalina em MCC3 alterou ligeiramente a estrutura do filme. Nas imagens de superfície (a.2 e b.2) observa-se um alinhamento do material na direção diagonal, sendo que em b.2 (filme MCC3) os feixes formados são mais finos e a superfície

mais compacta. Não é possível distinguir aglomerados de MCC, indicando que houve uma dispersão uniforme de MCC na matriz de amido/PBAT. Essa dispersão homogênea da MCC, provavelmente, foi devida ao processo de preparação da mistura dos componentes da formulação, com agitação prévia de MCC em água. Observações similares foram relatadas por Mahecha (2012) para filmes de amido de biri reforçados com celulose microcristalina.

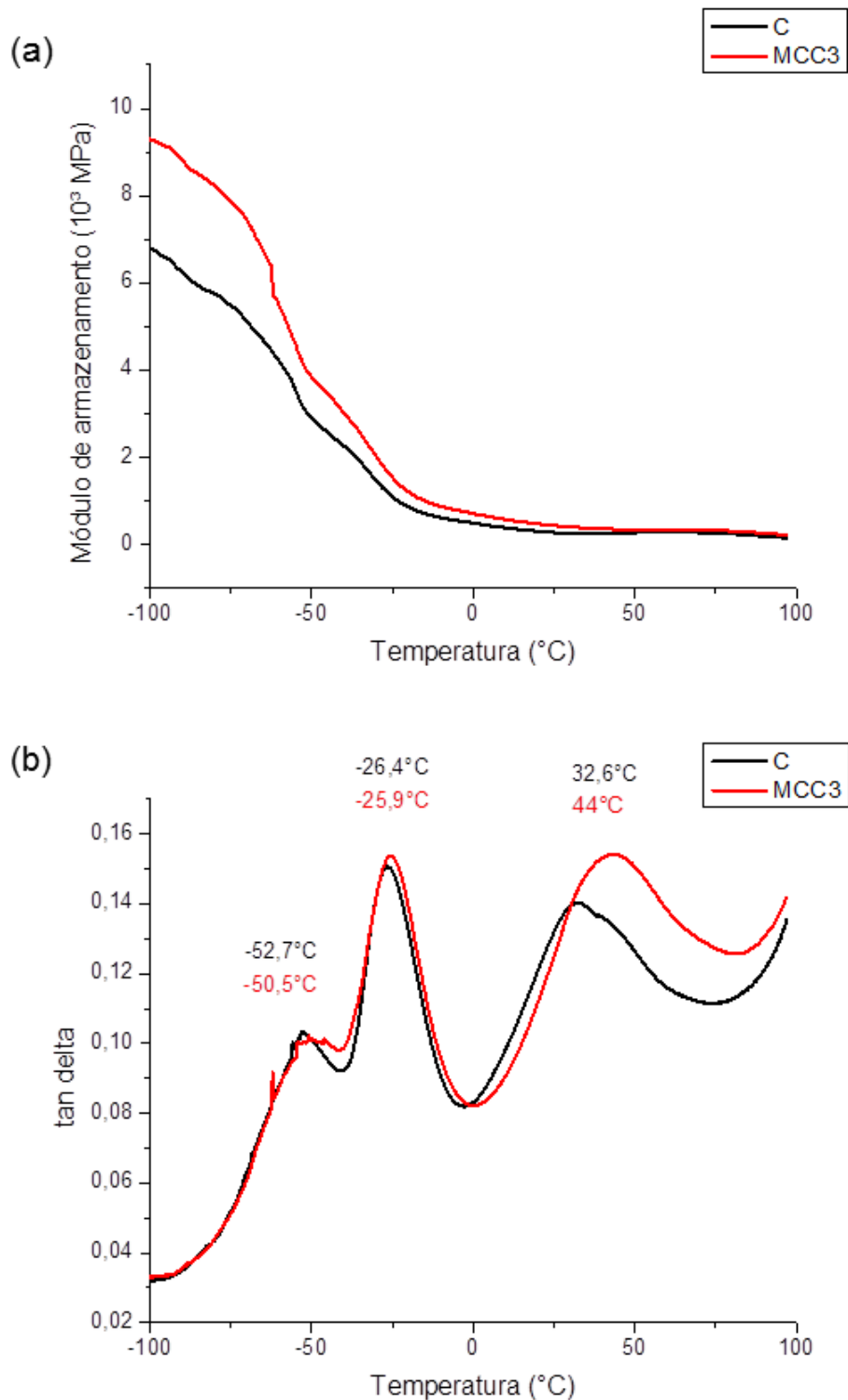
#### 5.2.8 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

A análise Dinâmico-Mecânica fornece dados do comportamento viscoelástico dos materiais e foi realizada numa tentativa de avaliar o efeito da celulose microcristalina sobre a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) dos filmes, temperatura esta que caracteriza a passagem do estado vítreo para o estado 'gomoso', mais elástico.

O módulo de armazenamento e o fator de perda ( $\tan \delta$ ) dos filmes são mostrados na Figura 5.3 para o filme C (sem MCC) e MCC3 (contendo 3% de MCC). Módulo de armazenamento é definido como uma medida de energia armazenada e recuperada em uma deformação cíclica (comportamento elástico), já o módulo de perda é uma medida de energia dissipada (comportamento viscoso) e  $\tan \delta$  é a razão entre a energia perdida e a energia armazenada (REN et al., 2009).

O módulo de armazenamento para o filme MCC3 foi maior do que o do filme CONTROLE (Figura 5.3a), evidenciando um aumento na rigidez desse material com fibras. Este efeito já foi relatado por Lu, Weng e Cao (2006) e Ma, Chang e Yu (2008). Esse aumento na rigidez com a inclusão de MCC foi observado no módulo de Young (item 5.2.2), porém, apenas com 5% de MCC. Já pela DMA o aumento na rigidez foi detectado com 3% de MCC, devido, provavelmente, a esta técnica ser mais sensível. A análise dinâmico-mecânica reforça que a MCC deixa o filme mais rígido.

**Figura 5.3** – Resultados do módulo de armazenamento (a) e fator de perda ( $\tan \delta$ ) (b) para as amostras C (sem MCC) e MCC3 (3% de MCC)



Segundo Ren et al. (2009) a presença de um pico para o fator de perda nos resultados de DMA representa a Tg do material. No gráfico do fator de perda

(Figura 5.3b) os filmes C e MCC3 exibiram 3 picos de  $T_g$ , indicando a presença de 3 fases de miscibilidade parcial. A primeira transição vítrea corresponde à fase rica em glicerol misturado com uma pequena quantidade de polímeros, sendo o pico observado em  $-52,7^\circ\text{C}$  para o filme C e  $-50,5^\circ\text{C}$  para o filme MCC3. Estes valores são similares ao encontrados por Averous e Boquillon (2004). O pico com valor de  $-26,4^\circ\text{C}$  para C e  $-25,9^\circ\text{C}$  para MCC3 é referente à fase rica em PBAT (JIANG; WOLCOTT; ZHANG, 2006).

A temperatura superior ( $32,6^\circ\text{C}$  para C e  $44^\circ\text{C}$  para MCC3) corresponde à fase rica em amido. A temperatura de transição mais alta dos filmes foi maior quando houve incorporação de MCC. Segundo Ma, Chang e Yu (2008), este comportamento se deve a similaridade estrutural do amido e da celulose microcristalina, o que reduz o volume livre e a mobilidade molecular, aumentando a  $T_g$  do filme. Este resultado reforça a observação feita anteriormente, de que a microestrutura do filme com MCC é mais compacta.

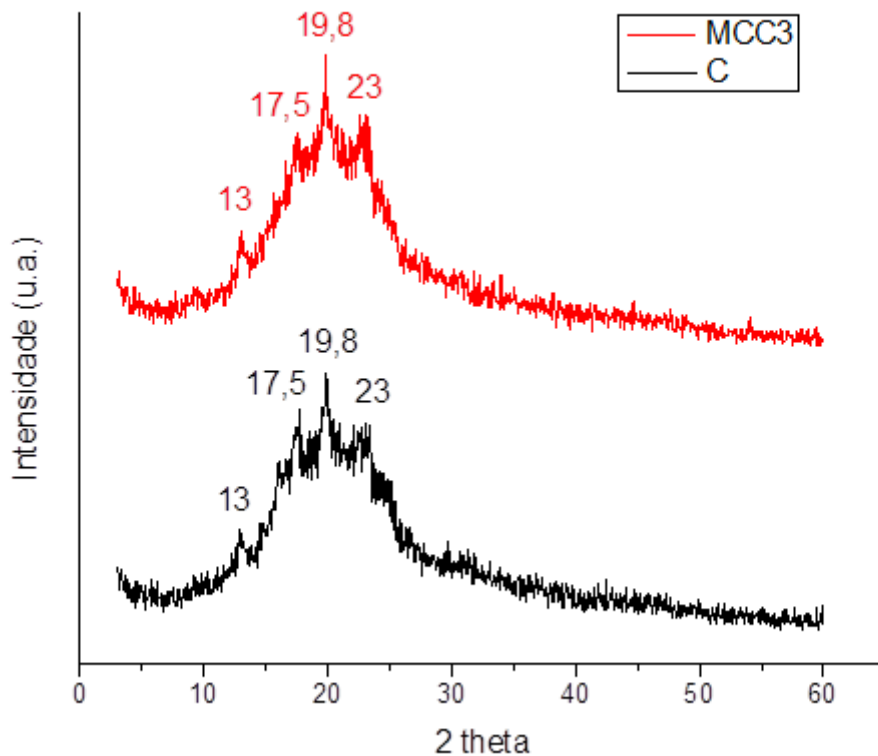
#### 5.2.9 Difração de Raios-X

Difratogramas das amostras C e MCC3 são mostrados na Figura 5.4. Ambas as amostras tiveram 4 picos de cristalinidade. O primeiro pico, próximo a  $2\theta = 13^\circ$ , o segundo, perto de  $17,5^\circ$ , o terceiro, com maior intensidade para a amostra MCC3, perto de  $19,8^\circ$  e o quarto, próximo a  $23^\circ$ .

Os picos identificados em  $2\theta = 13^\circ$  e  $19,8^\circ$  são característicos do amido de mandioca retrogradado (OLIVATO et al., 2013) e correspondem à cristalinidade do tipo  $V_H$  da amilose (VAN SOEST et al., 1996; MAGALHÃES; ANDRADE, 2009). Este tipo de estrutura aparece quando ocorre cristalinidade induzida pelo processamento ou pelo envelhecimento dos filmes. Já os picos em  $2\theta = 17,5^\circ$  e  $23^\circ$  estão relacionados com a cristalinidade do PBAT e estão de acordo com aqueles observados por Raquez et al. (2008) e Olivato et al. (2013) para blendas de TPS/PBAT.

O pico mais característico da celulose ( $2\theta = 22,5^\circ$ ) pode estar sobreposto com o do PBAT, e o pico em  $34,5^\circ$ , observado no difratograma da celulose (Capítulo 3, Figura 3.3), desapareceu, indicando que o processamento pode ter ocasionado alguma modificação na estrutura dos cristais da MCC.

**Figura 5.4** – Difratomogramas dos filmes C e MCC3



O IC foi o mesmo para ambas as amostras (31%). Assim, a quantidade de MCC utilizada (3%) não afetou a cristalinidade dos filmes. Alguns pesquisadores, que adicionaram maiores quantidades de celulose em compósitos, reportaram que as amostras com material celulósico foram mais cristalinas do que as amostras sem celulose (MA; YU; KENNEDY, 2005; MÜLLER; LAURINDO; YAMASHITA, 2009a), sugerindo que altos teores de fibras de celulose aumentam a cristalinidade dos filmes, devido à natureza cristalina dessas fibras.

### 5.3 CONCLUSÃO

Através dos resultados obtidos verificou-se que a adição de celulose microcristalina nas concentrações de 1, 3 e 5%, não provocou diferenças significativas, nas propriedades mecânicas e permeabilidade ao vapor de água de filmes de amido/PBAT. Na concentração de 3%, a MCC não afetou a cristalinidade, mas alterou ligeiramente a microestrutura, originando filme com estrias mais finas e

mais compacto. Filmes com 3 e 5% de MCC ficaram mais rígidos que o filme controle. Como o intuito da adição de celulose microcristalina era aumentar a resistência dos filmes de amido/PBAT e diminuir a PVA, mais estudos deverão ser realizados, buscando melhores resultados.

## CAPÍTULO 6

### 6 EFEITO DE MAIORES CONCENTRAÇÕES DE MCC (4, 7 e 10%) NAS PROPRIDADES NOS FILMES

#### 6.1 MATERIAL E MÉTODOS

A partir dos resultados obtidos no primeiro experimento, optou-se por aumentar a concentração de MCC para verificar se, com o aumento desta, ocorre uma melhora nas características dos filmes. Desse modo, foi realizado um segundo experimento, com quatro formulações, e a mesma proporção TPS/PBAT e processamento dos filmes descritos no Capítulo 5, utilizando 3 diferentes concentrações de MCC (4, 7 e 10%), conforme mostrado na Tabela 6.1.

**Tabela 6.1 – Formulações dos filmes de amido de mandioca/PBAT/MCC.**

Componentes	CONTROLE	MCC4	MCC7	MCC10
<b>Amido (%)<sup>a</sup></b>	44	44	44	44
<b>Glicerol (%)<sup>a</sup></b>	12	12	12	12
<b>PBAT (%)<sup>a</sup></b>	44	44	44	44
<b>MCC (%)<sup>b</sup></b>	-	4	7	10
<b>Água (%)<sup>b</sup></b>	-	9,6	16,8	24

MCC: celulose microcristalina.

<sup>a</sup> Porcentagem dentro da mistura ternária (amido/glicerol/PBAT).

<sup>b</sup> Porcentagem calculada sobre o total (100%) da mistura ternária.

A produção dos *pellets* e dos filmes foi realizada conforme descrito no item 5.1.

#### 6.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES

##### 6.2.1 Avaliação Subjetiva

Os filmes, que tiveram espessura variando entre  $164 \pm 17$  a  $195 \pm 6,5$   $\mu\text{m}$  foram avaliados manualmente quanto à homogeneidade, manuseabilidade e

fragilidade (propensão ao rasgamento), sendo os resultados expressos na Tabela 6.2.

**Tabela 6.2 – Avaliação subjetiva dos filmes.**

Formulações	Homogeneidade	Manuseabilidade	Propensão ao rasgamento
<b>CONTROLE</b>	XX	XXX	NÃO
<b>MCC4</b>	XX	XXX	NÃO
<b>MCC7</b>	XX	XX	SIM
<b>MCC10</b>	XX	XX	SIM

X – DEFICIENTE    XX – BOA    XXX – EXCELENTE.

A incorporação de maiores concentrações de MCC não alterou a homogeneidade dos filmes. Quando foram avaliadas a manuseabilidade e a propensão ao rasgamento, notou-se que os filmes com 7% e 10% de MCC obtiveram uma manuseabilidade boa, entretanto apresentaram-se mais frágeis, rasgando-se facilmente.

### 6.2.2 Propriedades Mecânicas

Os resultados das propriedades mecânicas estão expressos na Tabela 6.3.

**Tabela 6.3 – Efeito da MCC nas propriedades mecânicas dos filmes.**

Formulações	$\sigma$ (MPa)	$\epsilon$ (%)	$E_0$ (MPa)
<b>CONTROLE</b>	6,86 $\pm$ 0,34 <sup>a</sup>	567,76 $\pm$ 53,12 <sup>a</sup>	19,82 $\pm$ 0,57 <sup>b</sup>
<b>MCC4</b>	6,52 $\pm$ 0,13 <sup>a</sup>	578,70 $\pm$ 27,47 <sup>a</sup>	23,34 $\pm$ 0,91 <sup>b</sup>
<b>MCC7</b>	5,68 $\pm$ 0,65 <sup>b</sup>	448,10 $\pm$ 85,90 <sup>b</sup>	25,27 $\pm$ 1,44 <sup>b</sup>
<b>MCC10</b>	4,63 $\pm$ 0,08 <sup>c</sup>	146,58 $\pm$ 34,17 <sup>c</sup>	79,17 $\pm$ 13,60 <sup>a</sup>

$\sigma$ : resistência à tração,  $\epsilon$ : alongação na ruptura,  $E_0$ : módulo de Young.

Resultados expressos em (média  $\pm$  desvio padrão).

Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa (teste de Tukey  $p \leq 0,05$ ).

O filme MCC10 apresentou menor valor de resistência à tração e alongamento na ruptura e maior módulo de Young diferindo dos demais filmes. Não houve diferenças significativas entre os filmes MCC4 e CONTROLE em todos os parâmetros analisados.

Conforme se aumentou o teor de MCC, de 4 a 10%, a resistência à tração e o alongamento na ruptura dos filmes diminuíram, variando de  $6,52 \pm 0,13$  a  $4,63 \pm 0,08$  MPa e de  $578,70 \pm 27,47$  a  $146,58 \pm 34,17$  %, respectivamente. Isso pode ter ocorrido devido à aglomeração da MCC quando a concentração foi maior, como indicado por MEV (resultados apresentados a seguir), diminuindo assim a eficácia de reforço. Efeitos semelhantes foram relatados por Ma, Chang e Yu (2008) em compósitos de amido termoplástico de ervilha com adição de 12% de MCC. Mathew, Oskwan e Sain (2005) analisaram o efeito da adição de MCC na matriz de PLA, observando que conforme aumentou o teor de MCC (10 a 25%) a resistência à tração e o alongamento na ruptura diminuíram e o módulo de Young aumentou.

### 6.2.3 Opacidade Aparente

Os filmes (com e sem MCC) não apresentaram diferenças significativas nos valores de opacidade aparente (Tabela 6.4).

**Tabela 6.4 – Opacidade aparente dos filmes.**

Formulações	Y (%. $\mu\text{m}^{-1}$ )
<b>CONTROLE</b>	$0,407 \pm 0,052^a$
<b>MCC4</b>	$0,426 \pm 0,052^a$
<b>MCC7</b>	$0,380 \pm 0,006^a$
<b>MCC10</b>	$0,416 \pm 0,054^a$

Y: opacidade aparente.

Resultados expressos em (média  $\pm$  desvio padrão).

Letras iguais na coluna indicam que não há diferença significativa (teste de Tukey  $p \leq 0,05$ ).

Mesmo a aglomeração da MCC no filme MCC10 (que será comprovada nas análises de MEV (item 6.6)), não afetou a opacidade aparente.

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

Apesar dos efeitos negativos provocados pelas maiores concentrações de MCC (7 e 10%) nas propriedades mecânicas, não houve diferenças significativas na permeabilidade ao vapor de água dos filmes, conforme mostra a Tabela 6.5.

**Tabela 6.5 – Permeabilidade ao vapor de água dos filmes.**

Formulações	PVA x 10 <sup>-11</sup> g.(m.s.Pa) <sup>-1*</sup>
<b>CONTROLE</b>	5,31 ± 5,03 <sup>a</sup>
<b>MCC4</b>	5,49 ± 1,71 <sup>a</sup>
<b>MCC7</b>	5,29 ± 6,14 <sup>a</sup>
<b>MCC10</b>	5,65 ± 5,56 <sup>a</sup>

PVA: permeabilidade ao vapor de água.

\*Desvio Padrão 10<sup>-12</sup>.

Resultados expressos em (média ± desvio padrão).

Letras iguais na coluna indicam que não há diferença significativa (teste de Tukey p≤0,05).

A presença de altas concentrações de fibras provavelmente introduz um caminho tortuoso para a molécula de água passar (KRISTO; BILIADERIS, 2007). Segundo Dogan e McHugh (2007), com a incorporação de fibras de celulose é esperada uma diminuição no coeficiente de difusão, uma vez que a difusão da água nos filmes depende das vias disponíveis para as moléculas de água. Entretanto, pode ser que uma redução no coeficiente de difusão por si só não seja suficiente para notar uma diferença na permeabilidade ao vapor de água dos filmes.

Resultados semelhantes já foram observados neste trabalho (Capítulo 5), quando foram adicionados teores mais baixos de MCC. Entretanto, Kunanopparat et al. (2008) ao adicionarem fibra natural em compósitos de glúten de trigo/glicerol relataram que os mesmos apresentaram menor sensibilidade à água, bem como Ma, Chang e Yu (2008) que encontraram resultados parecidos.

O tipo de processo (extrusão, moldagem por compressão, *casting*), as diferenças na matriz polimérica, o tipo de fibra e a concentração utilizada explicam tais diferenças na permeabilidade ao vapor de água de cada compósito.

### 6.2.5 Perda de Massa em Água e Densidade

Como é mostrado na Tabela 6.6, todas as formulações apresentaram diferenças significativas entre si, em relação à perda de massa em água. Enquanto a formulação CONTROLE exibiu perda de massa de  $12,75 \pm 0,09\%$ , a inclusão das maiores concentrações de celulose microcristalina (7 e 10%) nas formulações reduziu essa perda. Este comportamento estaria associado à natureza menos hidrofílica da celulose, quando comparada ao amido (MA; YU; KENNEDY, 2005; MÜLLER; LAURINDO; YAMASHITA, 2009b). A celulose, devido a sua linearidade, que permite interações do tipo ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, forma cristais que a tornam completamente insolúvel em água (SILVA et al., 2009; BEMILLER; HUBER, 2010).

Já a formulação MCC4 apresentou um comportamento contrário, (similar ao observado no Capítulo 5 - item 5.2.5, com concentrações de 1, 3 e 5 % de MCC), ou seja, a perda de massa em água ( $13,18 \pm 0,15\%$ ) foi maior do que a do CONTROLE. A explicação poderia ser a mesma já apresentada naquele Capítulo e valeria apenas para baixas concentrações ( $\leq 5\%$ ) de MCC.

**Tabela 6.6 – Perda de massa em água e densidade dos filmes.**

Formulações	Perda de massa em água (%)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
<b>CONTROLE</b>	$12,75 \pm 0,09^b$	$1,03 \pm 0,01^a$
<b>MCC4</b>	$13,18 \pm 0,13^a$	$1,04 \pm 0,02^a$
<b>MCC7</b>	$12,14 \pm 0,10^c$	$0,96 \pm 0,06^a$
<b>MCC10</b>	$11,11 \pm 0,20^d$	$0,98 \pm 0,05^a$

Resultados expressos em (média  $\pm$  desvio padrão).

Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa (teste de Tukey  $p \leq 0,05$ ).

Em relação à densidade, não houve diferenças significativas entre as formulações. Apesar das fibras possuírem baixa densidade, concentrações de 4-10% não afetaram a densidade dos filmes. Este efeito é diferente em relação ao observado no Capítulo 5 (Tabela 5.6), no qual a inclusão de MCC, em concentrações de 1 - 5%, aumentou a densidade dos filmes. Neste experimento parece não ter havido uma compactação das cadeias poliméricas em presença da MCC (como será observado nas imagens de MEV).

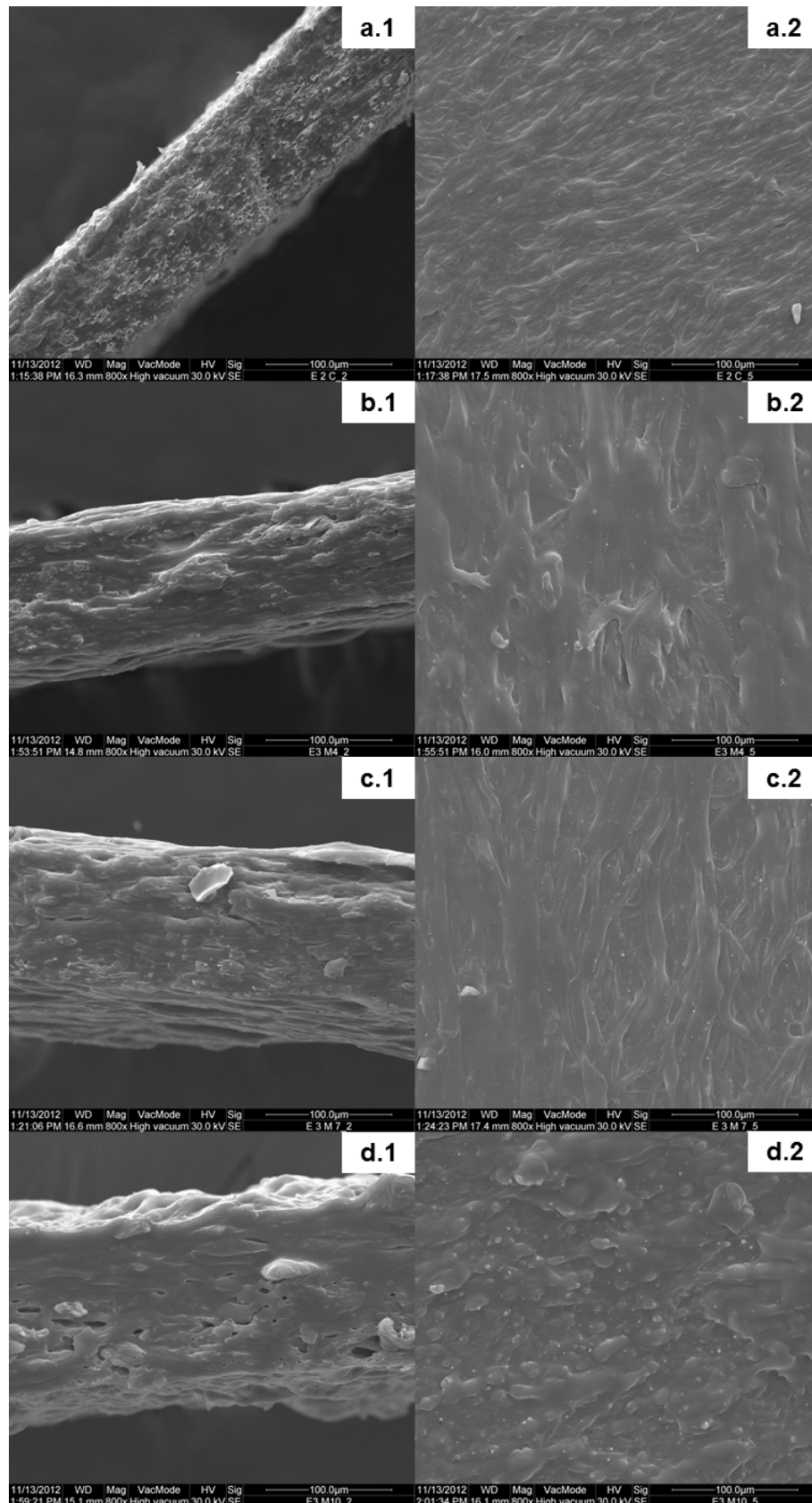
### 6.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Neste experimento, optou-se por realizar a microscopia eletrônica de varredura dos filmes com todas as concentrações de MCC (4, 7 e 10%) e comparar com o CONTROLE, para verificar o comportamento de maiores concentrações de MCC nos filmes de amido/PBAT.

Micrografias de MEV de superfície e fratura dos filmes, com ampliação de 800 x, são mostradas na Figura 6.1.

Sob condições de altas temperaturas, cisalhamento e ação do plastificante os grânulos de amido foram fundidos ou quebrados em pequenos fragmentos. É exibida uma dispersão uniforme da MCC na matriz de amido/PBAT, porém, a incorporação de celulose microcristalina alterou a estrutura dos filmes conforme aumentou a concentração, as micrografias mostram a presença de microporos, principalmente nos filmes com 7 e 10% de MCC. Nas imagens de superfície (a.2, b.2 e c.2) observam-se feixes orientados, no entanto, houve o desaparecimento destes feixes na imagem de superfície d.2 (filme MCC10), que, por outro lado, mostra partículas aglomeradas. Nas imagens c.1 e d.1 é visível a presença de espaços vazios na matriz de amido/PBAT, indicando que não há adesão entre a matriz e maiores concentrações de MCC. Este comportamento foi descrito por Mathew, Oskwan e Sain (2005) que trabalharam com filmes de PLA/MCC, sugerindo também que não houve adesão de MCC na matriz de PLA.

**Figura 6.1** – Micrografias de fratura (1) e de superfície (2) dos filmes: (a) C, (b) MCC4, (c) MCC7, (d) MCC10. (Ampliação 800x)



### 6.3 CONCLUSÃO

Apesar da análise de permeabilidade ao vapor de água não ter apresentado diferenças significativas, mesmo com a presença de micro poros (observados na MEV), verificou-se que a resistência à tração e o alongamento dos filmes diminuiu com o aumento do teor de MCC (para 7 e 10%). A microestrutura foi alterada, com a formação de aglomerados de MCC (principalmente com a inclusão de 10% de MCC). Pelo fato de que não houve melhora nas propriedades dos filmes com o aumento do teor de MCC, análises complementares não foram feitas e sugere-se a realização de um novo experimento.

## CAPÍTULO 7

### 7 EFEITO DE MAIOR CONCENTRAÇÃO DE AMIDO NAS PROPRIEDADES DOS FILMES

#### 7.1 MATERIAL E MÉTODOS

Este experimento foi realizado com quatro formulações, alterando a proporção amido:PBAT, de 50:50 para 60:40, pois o amido tem maior compatibilidade química com as fibras, o que poderia ajudar a ter uma melhor interação amido/MCC. Foi mantida constante a proporção de TPS/PBAT e empregou-se as mesmas concentrações de MCC do Capítulo 5, conforme mostrado na Tabela 7.1.

**Tabela 7.1 – Formulações dos filmes.**

Componentes	CONTROLE	MCC1	MCC3	MCC5
<b>Amido (%)<sup>a</sup></b>	51,6	51,6	51,6	51,6
<b>Glicerol (%)<sup>a</sup></b>	14	14	14	14
<b>PBAT (%)<sup>a</sup></b>	34,4	34,4	34,4	34,4
<b>MCC (%)<sup>b</sup></b>	-	1	3	5
<b>Água (%)<sup>b</sup></b>	-	2,4	7,2	12

MCC: celulose microcristalina.

<sup>a</sup> Porcentagem dentro da mistura ternária (amido/glicerol/PBAT).

<sup>b</sup> Porcentagem calculada sobre o total (100%) da mistura ternária.

A produção dos *pellets* e dos filmes foi realizada conforme descrito no item 5.1.

#### 7.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES

##### 7.2.1 Avaliação Subjetiva

Os filmes, cujas espessuras variaram entre  $189 \pm 21$  a  $218 \pm 30$   $\mu\text{m}$  foram avaliados manualmente quanto à homogeneidade, manuseabilidade e

fragilidade (propensão ao rasgamento), sendo os resultados expressos na Tabela 7.2.

**Tabela 7.2 – Avaliação subjetiva dos filmes.**

<b>Formulações</b>	<b>Homogeneidade</b>	<b>Manuseabilidade</b>	<b>Propensão ao rasgamento</b>
<b>CONTROLE</b>	XXX	XXX	NÃO
<b>MCC1</b>	XXX	XXX	NÃO
<b>MCC3</b>	XXX	XXX	NÃO
<b>MCC5</b>	XXX	XX	SIM

X – DEFICIENTE    XX – BOA    XXX – EXCELENTE.

O aumento do teor de amido nas formulações, não alterou a homogeneidade dos filmes. A manuseabilidade dos filmes CONTROLE, MCC1 e MCC3 foram excelentes, no entanto, o filme MCC5 apresentou apenas boa manuseabilidade e propensão ao rasgamento, diferentemente do que se observou quando o teor de amido era menor (Capítulo 5, Tabela 5.2).

### 7.2.2 Propriedades Mecânicas

De acordo com Ma, Yu e Kennedy (2005) quando fibras naturais são incorporadas em amido termoplástico, suas propriedades mecânicas tornam-se melhores, devido às semelhanças químicas do amido com as fibras, propiciando uma boa compatibilidade. Portanto, a finalidade de aumentar a concentração de amido termoplástico nas formulações era a de conseguir uma possível melhora na interação amido/MCC e, conseqüentemente, aumentar a resistência à tração dos filmes. Porém, à medida que se aumentou o teor de MCC, a resistência à tração e alongamento na ruptura obtiveram valores inferiores aos do filme CONTROLE (Tabela 7.3).

Quanto ao módulo de Young, os filmes que continham MCC ficaram mais rígidos do que o CONTROLE, com exceção do filme MCC3, que não diferiu significativamente deste.

Como já relatado no item 5.2.2, também neste experimento o amido e a MCC mostraram pouca interação. A menor interação entre as cadeias poliméricas de amido e da celulose microcristalina pode justificar a diminuição nos valores de resistência a tração observados para os filmes com adição de MCC. Já os baixos valores de alongamento na ruptura dos filmes adicionados de celulose microcristalina encontram-se coerentes ao fato de que as fibras possuem uma mobilidade molecular menor, devido a sua estrutura rígida, impedindo um maior alongamento.

**Tabela 7.3 – Efeito da MCC nas propriedades mecânicas dos filmes.**

Formulações	$\sigma$ (MPa)	$\epsilon$ (%)	$E_0$ (MPa)
<b>CONTROLE</b>	5,80 ± 0,37 <sup>a</sup>	676,90 ± 52,92 <sup>a</sup>	15,20 ± 0,60 <sup>b</sup>
<b>MCC1</b>	5,52 ± 0,40 <sup>b</sup>	637,99 ± 59,55 <sup>a</sup>	18,06 ± 2,58 <sup>a</sup>
<b>MCC3</b>	4,91 ± 0,33 <sup>c</sup>	536,13 ± 81,35 <sup>b</sup>	14,65 ± 2,77 <sup>b</sup>
<b>MCC5</b>	4,04 ± 0,18 <sup>d</sup>	309,50 ± 83,05 <sup>c</sup>	18,75 ± 2,77 <sup>a</sup>

$\sigma$ : resistência à tração,  $\epsilon$ : alongação na ruptura,  $E_0$ : módulo de Young.

Resultados expressos em (média ± desvio padrão).

Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa (teste de Tukey  $p \leq 0,05$ ).

Os resultados para o alongamento na ruptura foram similares aos de Ma, Yu e Kennedy (2005) que ao aplicarem fibras naturais em filmes de amido termoplástico observaram uma queda de alongamento de 105 para 19%. Porém o aumento no teor de fibras mostrou que a resistência à tração triplicou até 15,16 MPa, o que não ocorreu neste trabalho.

Menores valores de alongamento na ruptura são encontrados em diversos trabalhos que incorporaram fibras em filmes de amido (MA; YU; KENNEDY, 2005; MÜLLER; LAURINDO; YAMASHITA, 2009a; CAMPOS et al., 2011).

Comparando os resultados com os dos filmes formulados com menor teor de amido termoplástico (maior teor de poliéster) e com teores iguais de MCC (Capítulo 5, Tabela 5.3), observa-se que os obtidos no presente capítulo foram menores. Sakanaka (2007) desenvolveu filmes com várias concentrações de amido termoplástico e PBSA e ao aumentar o teor de amido termoplástico (70%) as propriedades mecânicas dos filmes diminuíram em relação ao filme com PBSA puro.

### 7.2.3 Opacidade Aparente

Os resultados de opacidade aparente são mostrados na Tabela 7.4

**Tabela 7.4 – Opacidade aparente dos filmes com e sem MCC.**

Formulações	Y (%. $\mu\text{m}^{-1}$ )
<b>CONTROLE</b>	0,315 $\pm$ 0,051 <sup>ab</sup>
<b>MCC1</b>	0,283 $\pm$ 0,033 <sup>b</sup>
<b>MCC3</b>	0,312 $\pm$ 0,024 <sup>ab</sup>
<b>MCC5</b>	0,357 $\pm$ 0,032 <sup>a</sup>

Y: opacidade aparente.

Resultados expressos em (média  $\pm$  desvio padrão).

Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa (teste de Tukey  $p \leq 0,05$ ).

Não houve diferenças significativas entre o filme CONTROLE e os filmes com MCC. Os filmes MCC1 e MCC5 diferiram entre si, sendo que o filme MCC1 apresentou-se mais transparente. Pereda et al. (2011) desenvolveram filmes a base de caseinato de sódio e nanofibras de celulose, sendo que os filmes se tornaram menos transparentes conforme aumentou o teor de nanofibras.

Comparando estes valores com os da Tabela 5.4 (Capítulo 5), observa-se que os valores encontrados no presente capítulo foram menores, ou seja, os filmes apresentaram-se menos opacos com o aumento do teor de amido na formulação. Costa (2008) também verificou que, para filmes de amido/PBAT, a transparência aumentou com o aumento da concentração de amido.

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

A incorporação de MCC não reduziu a PVA dos filmes (Tabela 7.5), não se observando diferenças entre as amostras, neste parâmetro. Isto demonstra que, mesmo com seu caráter menos hidrofílico que o do amido, a MCC não promoveu redução na permeabilidade ao vapor de água. Pode ser que as concentrações de MCC usadas tenham sido baixas, não interferindo significativamente na PVA. No Capítulo 5 já foram discutidos resultados similares obtidos por Dogan e McHugh (2007).

Neste experimento, a PVA de todos os filmes aumentou em relação à dos filmes do Capítulo 5 (Tabela 5.5), devido à maior concentração de amido termoplástico. Quando aumenta o teor de amido, conseqüentemente aumenta a permeabilidade ao vapor de água, devido ao seu caráter hidrofílico (SAKANAKA, 2007; COSTA et al., 2009).

**Tabela 7.5 – Permeabilidade ao vapor de água dos filmes com e sem MCC.**

Formulações	PVA x 10 <sup>-11</sup> g.(m.s.Pa) <sup>-1*</sup>
<b>CONTROLE</b>	8,02 ± 3,44 <sup>a</sup>
<b>MCC1</b>	8,08 ± 4,10 <sup>a</sup>
<b>MCC3</b>	7,80 ± 4,00 <sup>a</sup>
<b>MCC5</b>	8,43 ± 5,39 <sup>a</sup>

PVA: permeabilidade ao vapor de água.

\*Desvio Padrão 10<sup>-12</sup>.

Resultados expressos em (média ± desvio padrão).

Letras iguais na coluna indicam que não há diferença significativa (teste de Tukey p≤0,05).

#### 7.2.5 Perda de Massa em Água e Densidade

Os resultados de perda de massa em água e densidade dos filmes estão expressos na Tabela 7.6. Os filmes MCC3 e MCC5 diferiram significativamente entre si, não diferindo das demais formulações.

**Tabela 7.6 – Perda de massa em água e densidade dos filmes produzidos.**

Formulações	Perda de massa em água (%)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
<b>CONTROLE</b>	23,65 ± 0,20 <sup>ab</sup>	1,27 ± 0,03 <sup>a</sup>
<b>MCC1</b>	23,73 ± 1,92 <sup>ab</sup>	1,27 ± 0,03 <sup>a</sup>
<b>MCC3</b>	25,39 ± 0,37 <sup>a</sup>	1,25 ± 0,04 <sup>a</sup>
<b>MCC5</b>	21,64 ± 2,01 <sup>b</sup>	1,16 ± 0,05 <sup>b</sup>

Resultados expressos em (média ± desvio padrão).

Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa (teste de Tukey p≤0,05).

Os resultados de perda de massa neste capítulo foram maiores quando comparado aos do Capítulo 5 (Tabela 5.6), devido à maior quantidade de amido.

Em relação à densidade, a formulação MCC5 exibiu o menor valor de densidade ( $1,16 \pm 0,05 \text{ g/cm}^3$ ) diferindo significativamente de todas as outras formulações. A incorporação de fibras, na maior concentração (5%), causou uma redução significativa na densidade dos filmes. Este efeito poderia ser explicado, tanto pela menor densidade da celulose microcristalina, como por uma menor compactação do material. Resultados semelhantes foram encontrados por Müller, Laurindo e Yamashita (2009b) e Dias et al. (2011).

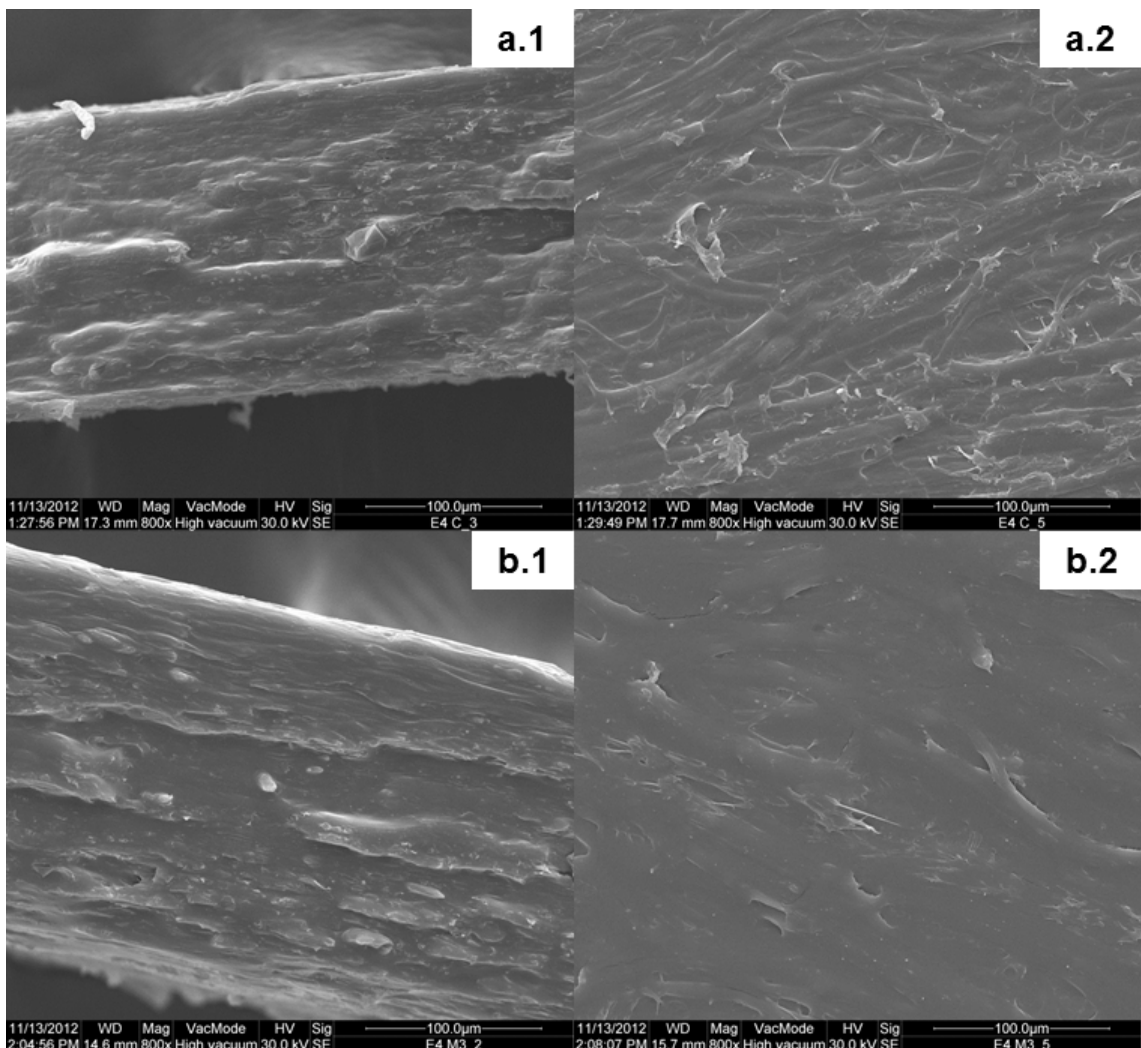
Enquanto no presente capítulo a densidade diminuiu com a maior concentração de MCC (5%), no Capítulo 5, Tabela 5.6, o efeito foi contrário. O menor teor de amido termoplástico (maior teor de poliéster), neste último caso, pode ter tido efeito na maior compactação das cadeias poliméricas, aumentando a densidade.

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

Neste experimento também foi escolhido o filme com teor de MCC intermediário (3%) para a microscopia eletrônica de varredura. Micrografias de MEV com ampliação de 800 x, de superfície e fratura dos filmes de amido/PBAT com incorporação de 0 e 3% de MCC são mostradas na Figura 7.1.

Os grânulos de amidos foram rompidos, assim como aconteceu nos experimentos anteriores (itens 5.2.7 - Capítulo 5 e 6.2.6 - Capítulo 6). A inclusão de MCC alterou a estrutura dos filmes de amido/PBAT, exibindo uma dispersão uniforme de MCC na matriz. O filme MCC3 apresentou-se mais homogêneo que o filme CONTROLE, sem a presença de espaços vazios e poros. Imagem de MEV semelhante para o filme CONTROLE foi encontrado por Brandelero, Yamashita e Grossmann (2010) em filme de amido/PBAT com maior teor de amido (50 e 80%).

**Figura 7.1** – Micrografias de fratura (1) e de superfície (2) dos filmes: (a) C, (b) MCC3. (Ampliação 800x)



### 7.3 CONCLUSÃO

O aumento no teor de amido não afetou de maneira positiva as características dos filmes contendo MCC, indicando que não houve melhora na adesão. Assim, sugere-se a realização de mais um experimento, com modificações de processo e de formulação, buscando melhorar essas características.

## CAPÍTULO 8

### 8 INFLUENCIA DO ÁCIDO CÍTRICO E PROCESSO DE PRODUÇÃO NAS PROPRIEDADES DOS FILMES

#### 8.1 MATERIAL E MÉTODOS

Neste último experimento, foram utilizadas 4 formulações, com a mesma proporção TPS/PBAT e as mesmas concentrações de MCC dos filmes produzidos no Capítulo 5 (Tabela 8.1). Entretanto, visando melhorar as propriedades dos filmes, utilizou-se ácido cítrico (AC) como compatibilizante. A concentração de 0,75% foi selecionada de acordo com o estudo de Olivato et al. (2012a) que mostrou que essa concentração melhorou a resistência à tração de filmes de amido/PBAT. Pelo fato do AC atuar também como plastificante, o teor deste foi subtraído do teor de glicerol.

**Tabela 8.1 – Formulações dos filmes.**

Componentes	CONTROLE	MCC1	MCC3	MCC5
<b>Amido (%)<sup>a</sup></b>	44	44	44	44
<b>Glicerol (%)<sup>a</sup></b>	11,25	11,25	11,25	11,25
<b>ÁC (%)<sup>a</sup></b>	0,75	0,75	0,75	0,75
<b>PBAT (%)<sup>a</sup></b>	44	44	44	44
<b>MCC (%)<sup>b</sup></b>	-	1	3	5
<b>Água (%)<sup>b</sup></b>	-	2,4	7,2	12

AC: ácido cítrico, MCC: celulose microcristalina.

<sup>a</sup> Porcentagem dentro da mistura quaternária (amido/glicerol/AC/PBAT).

<sup>b</sup> Porcentagem calculada sobre o total (100%) da mistura quaternária.

A elaboração dos *pellets* também foi modificada, sendo efetuada em uma única etapa. A celulose microcristalina foi dispersa em água destilada, com o auxílio de um homogeneizador ultra *turrax*, marca MARCONI modelo MA 102 (Piracicaba, Brasil), por 3 minutos. Em seguida a mistura foi adicionada ao ácido cítrico e glicerol, homogeneizada e então foram adicionados os demais componentes: PBAT e amido (nesta ordem), misturados manualmente e então o

material foi armazenado *overnight*. No dia seguinte a mistura foi processada em extrusora dupla-rosca. Para a formação do balão, os *pellets* foram alimentados em extrusora mono-rosca. Os *pellets* e os filmes foram produzidos em duplicata.

A fim de analisar o efeito da umidade do meio ambiente, sobre as propriedades mecânicas, amostras dos filmes foram armazenados em três diferentes umidades relativas (UR), a 25°C, por, no mínimo, 48 horas antes da realização dos ensaios. Foram empregadas soluções saturadas de MgCl<sub>2</sub> (33% de UR), Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (53% de UR) e NaCl (75% de UR) para esses condicionamentos.

## 8.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 8.2.1 Avaliação Subjetiva

Os filmes, cujas espessuras variaram de  $163 \pm 11$  a  $181 \pm 19$  µm foram avaliados manualmente, quanto à homogeneidade, manuseabilidade e fragilidade (propensão ao rasgamento). Os resultados são mostrados na Tabela 8.2.

**Tabela 8.2 – Avaliação subjetiva dos filmes.**

<b>Formulações</b>	<b>Homogeneidade</b>	<b>Manuseabilidade</b>	<b>Propensão ao rasgamento</b>
<b>CONTROLE</b>	XXX	XXX	NÃO
<b>MCC1</b>	XXX	XXX	NÃO
<b>MCC3</b>	XXX	XXX	NÃO
<b>MCC5</b>	XXX	XXX	NÃO

X – DEFICIENTE    XX – BOA    XXX – EXCELENTE.

Os filmes apresentaram características subjetivas semelhantes em todos os parâmetros avaliados. A presença de MCC não alterou as propriedades dos filmes de amido/PBAT.

Diferentemente do que foi observado para o filme CONTROLE sem AC (Capítulo 5, Tabela 5.2), no presente experimento, o CONTROLE apresentou homogeneidade excelente. Olivato (2010) observou que filmes de amido/PBAT

adicionados de ácido cítrico apresentam-se mais homogêneos e menos frágeis, provavelmente devido à capacidade do AC de realizar ligações cruzadas.

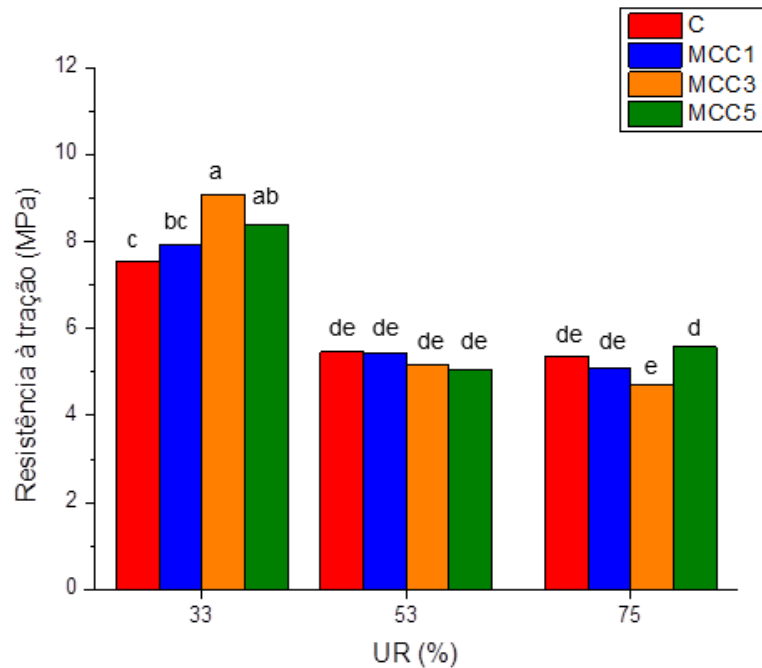
### 8.2.2 Propriedades Mecânicas

A sensibilidade à água é um fator importante para muitas aplicações práticas de materiais que contenham amido (MA; CHANG; YU, 2008). Assim, os filmes de amido/PBAT, com e sem MCC, foram condicionados em diferentes UR (33%, 53% e 75%). As alterações na umidade do ambiente levaram a grandes alterações nas propriedades mecânicas, como mostram as Figuras 8.1, 8.2 e 8.3.

Os filmes condicionados em 33% UR diferiram significativamente daqueles das demais UR, para os 3 parâmetros analisados. Ao aumentar a umidade do ambiente, os valores de resistência à tração diminuíram independente da formulação (Figura 8.1), demonstrando que produtos com amido realmente são muito sensíveis à água, e a MCC, devido à absorção de água aumenta a sua mobilidade molecular. A água pode formar separadamente interação com o amido e derivados de celulose e assim substituir a interação inicial entre amido-celulose e amido-amido (MA; CHANG; YU, 2008).

O alongamento de todas as amostras diminuiu (Figura 8.2) quando foram condicionadas na menor UR (33%), ao contrário do módulo de Young que, nessa mesma UR, obteve os maiores valores (Figura 8.3). Estes resultados são esperados devido à mobilidade molecular reduzida ocasionada pelo baixo teor de água, impedindo assim, um maior alongamento e conseqüentemente os filmes tornam-se mais rígidos.

**Figura 8.1** – Resistência à tração dos filmes: C (sem MCC), MCC1 (1% de MCC), MCC3 (3% de MCC), MCC5 (5% de MCC), condicionados em 33, 53 e 75% UR



Em 33% de UR, os filmes com celulose microcristalina obtiveram maiores valores de resistência à tração (Figura 8.1); apenas o filme com 1% de MCC não diferiu estatisticamente do filme CONTROLE.

Em 53% de UR, observou-se que a resistência à tração dos filmes adicionados com diferentes teores de MCC não diferiram entre si nem em relação ao CONTROLE. O mesmo aconteceu para os filmes do Capítulo 5 (Tabela 5.3), nesta mesma UR, sendo que a diferença desses filmes é que não continham ácido cítrico.

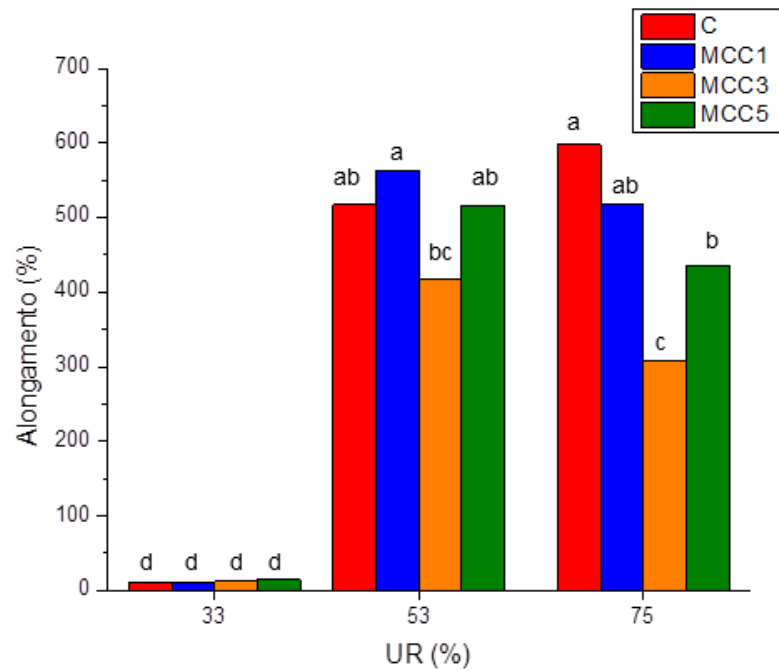
Em 75% de UR, apenas o filme MCC3 ( $4,70 \pm 0,27$  MPa) diferiu estatisticamente do filme MCC5 ( $5,56 \pm 1,13$  MPa).

De acordo com Ma, Chang e Yu (2008) o efeito de reforço aumenta com o conteúdo de celulose para as mesmas umidades. No presente trabalho, tal efeito foi observado apenas quando os filmes foram condicionados em 33% UR. Nas umidades de 53 e 75% o conteúdo de celulose microcristalina teve pouco ou nenhum efeito sobre a resistência à tração dos filmes.

Não houve diferenças significativas no alongamento na ruptura entre os filmes com e sem MCC, em UR de 33% e 53% (Figura 8.2). Em 75% de UR, o filme

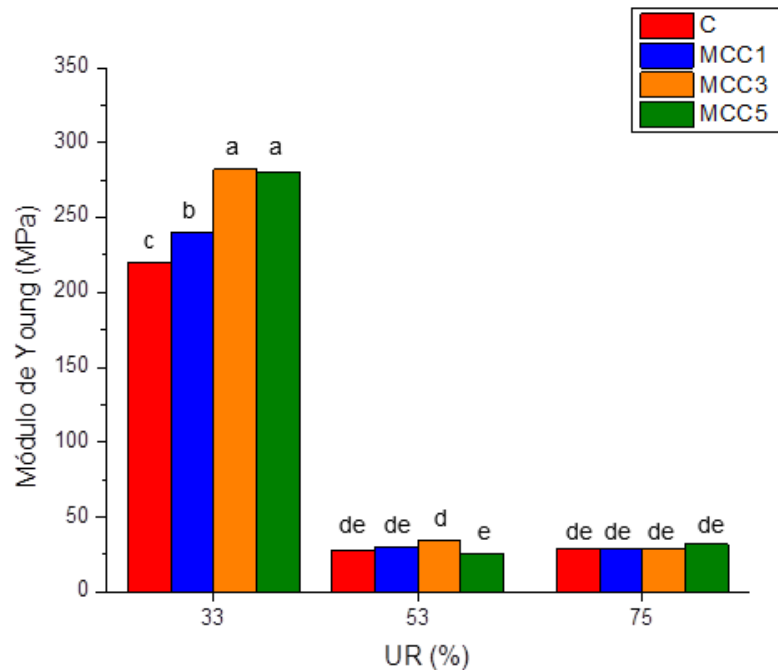
MCC3 diferiu significativamente dos demais, apresentando o menor valor ( $308,10 \pm 110,76$ ).

**Figura 8.2** – Alongamento na ruptura dos filmes: C (sem MCC), MCC1 (1% de MCC), MCC3 (3% de MCC), MCC5 (5% de MCC), condicionados em 33, 53 e 75% UR



No módulo de Young (Figura 8.3), em UR de 33%, os filmes com maiores teores de MCC (3 e 5%) apresentaram maiores valores ( $282,25 \pm 16,11$  e  $280,09 \pm 10,66$  MPa, respectivamente), não diferindo estatisticamente entre si. Nas UR de 53 e 75%, não houve diferenças entre as amostras contendo MCC e o controle.

**Figura 8.3** – Módulo de Young dos filmes: C (sem MCC), MCC1 (1% de MCC), MCC3 (3% de MCC), MCC5 (5% de MCC), condicionados em 33, 53 e 75% UR



Ao contrário do esperado, os valores de resistência à tração e alongamento foram menores do que os obtidos no Capítulo 5 (Tabela 5.3) para filmes sem AC, na mesma UR (53%). Os resultados do presente experimento indicam que o AC pode ter promovido, além das reações de reticulação (causando a redução da flexibilidade dos filmes), também a hidrólise do amido e/ou plastificação (GARCIA et al., 2011). Como já observado por Shi et al. (2008), o ácido cítrico residual pode também atuar como plastificante, reduzindo as ligações de hidrogênio entre as cadeias de amido e assim enfraquecendo a estrutura dos filmes. Esse mesmo efeito pode também ter sido causado nas interações amido-MCC.

### 8.2.3 Opacidade Aparente

Não foram observadas diferenças significativas nos valores de opacidade entre os filmes com e sem adição de MCC (Tabela 8.3). Como já observado anteriormente neste trabalho, em filmes sem AC (Capítulos 5 e 6), a incorporação de MCC não alterou a opacidade dos filmes.

De acordo com Olivato et al. (2012b) a presença de ácido cítrico deixa os filmes mais opacos, pois as ligações cruzadas aumentam a compactação das cadeias poliméricas e, conseqüentemente, dificultam a passagem de luz.

No entanto, se os resultados forem comparados com os da Tabela 5.4, Capítulo 5, pode-se observar que os filmes do presente experimento foram mais transparentes. Possivelmente, o AC não realizou ligações cruzadas em número suficiente para aumentar a compactação das cadeias poliméricas e, por outro lado, o efeito plastificante, as reações de acidólise e/ou as ligações mono éster podem ter promovido o afastamento dessas cadeias aumentando a transparência.

**Tabela 8.3 – Opacidade aparente dos filmes com e sem MCC.**

<b>Formulações</b>	<b>Y (%.µm<sup>-1</sup>)</b>
<b>CONTROLE</b>	0,370 ± 0,041 <sup>a</sup>
<b>MCC1</b>	0,385 ± 0,097 <sup>a</sup>
<b>MCC3</b>	0,444 ± 0,042 <sup>a</sup>
<b>MCC5</b>	0,438 ± 0,066 <sup>a</sup>

Y: opacidade aparente.

Resultados expressos em (média ± desvio padrão).

Letras iguais na coluna indicam que não há diferença significativa (teste de Tukey p≤0,05).

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

Quando o objetivo da embalagem é reduzir a transferência de umidade entre o material da embalagem e a atmosfera, a permeabilidade ao vapor de água deve ser tão baixa quanto possível (GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1992).

Observa-se que não houve diferença significativa de PVA entre as formulações (Tabela 8.4), indicando que a presença de AC não influenciou o efeito da MCC sobre a permeabilidade dos filmes.

Por outro lado, os valores de PVA obtidos são similares aos que já foram relatados nos Capítulos 5 e 6, para filmes sem AC, mostrando que este não alterou a PVA dos filmes de amido/PBAT com ou sem MCC. Estes resultados são diferentes dos relatados por Ma et al. (2009), Garcia et al. (2011) e Olivato et al. (2012a) que observaram que o ácido cítrico reduz a permeabilidade ao vapor de água de filmes de amido.

Pode ser que a quantidade de ácido cítrico utilizada (0,75%) nas formulações tenha sido insuficiente para surtir algum efeito positivo e contribuir para a redução da PVA. Quando se adiciona maiores concentrações de ácido cítrico, há uma redução da mobilidade molecular das cadeias poliméricas, devido às reações de ligação cruzada, dificultando a difusão da água na matriz dos filmes e consequentemente reduzindo a PVA (OLIVATO et al., 2012a).

**Tabela 8.4 – Permeabilidade ao vapor de água dos filmes com e sem MCC.**

Formulações	PVA x 10 <sup>-11</sup> g.(m.s.Pa) <sup>-1*</sup>
<b>CONTROLE</b>	5,46 ± 4,77 <sup>a</sup>
<b>MCC1</b>	5,47 ± 2,87 <sup>a</sup>
<b>MCC3</b>	5,81 ± 1,70 <sup>a</sup>
<b>MCC5</b>	5,50 ± 3,24 <sup>a</sup>

PVA: permeabilidade ao vapor de água.

\*Desvio Padrão 10<sup>-12</sup>.

Resultados expressos em (média ± desvio padrão).

Letras iguais na coluna indicam que não há diferença significativa (teste de Tukey p≤0,05).

Olivato et al. (2012b) avaliaram o uso de ácido cítrico e anidrido maleico como compatibilizantes em filmes de amido/PBAT, sendo que os filmes adicionados de ácido cítrico (1,5%) apresentaram menores valores de PVA (1,96 x 10<sup>-10</sup> g. s<sup>-1</sup>. m<sup>-1</sup>. Pa<sup>-1</sup>) em relação ao filme controle (sem AC) (3,60 x 10<sup>-10</sup> g. s<sup>-1</sup>. m<sup>-1</sup>. Pa<sup>-1</sup>).

#### 8.2.5 Perda de Massa em Água e Densidade

A Tabela 8.5 apresenta a perda de massa em água e densidade dos filmes produzidos. Não houve diferença significativa entre as amostras com MCC e o CONTROLE, enquanto em filmes que não continham ácido cítrico (Capítulo 5, Tabela 5.6), a perda de massa aumentou com o aumento do teor de MCC.

Por outro lado, os valores referentes aos filmes com ácido cítrico (Tabela 8.5) são superiores aos dos filmes sem este compatibilizante (Capítulo 5, Tabela 5.6). Olivato et al. (2012a) ao trabalharem com filmes de amido/PBAT com inclusão de ácido cítrico, ácido málico ou ácido tartárico, observaram que com

adição dos ácidos orgânicos houve um aumento na perda de massa em água dos filmes, fato mais pronunciado em maiores concentrações. De acordo com os autores, os ácidos orgânicos podem ter promovido a hidrólise ácida do amido durante a produção dos filmes e, assim, tornando-os mais solúveis.

Ghanbarzadeh, Almasi e Entezami (2011) desenvolveram filmes de amido de milho com diferentes concentrações de ácido cítrico (AC) e carboximetil celulose (CMC) pela técnica *casting* e relataram que a adição de AC na matriz de amido foi capaz de reduzir a solubilidade em água dos filmes, de 26,64% (filme controle) para 23,76% (filme com 10% de AC), já maiores concentrações de AC (20%) aumentaram a solubilidade dos filmes (36,56%), devido às propriedades de plastificação.

**Tabela 8.5 – Perda de massa em água e densidade dos filmes produzidos.**

Formulações	Perda de massa em água (%)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
<b>CONTROLE</b>	16,27 ± 0,31 <sup>ab</sup>	1,19 ± 0,04 <sup>a</sup>
<b>MCC1</b>	16,14 ± 0,45 <sup>b</sup>	1,16 ± 0,04 <sup>a</sup>
<b>MCC3</b>	17,19 ± 0,80 <sup>a</sup>	1,08 ± 0,04 <sup>b</sup>
<b>MCC5</b>	16,45 ± 0,76 <sup>ab</sup>	1,05 ± 0,02 <sup>b</sup>

Resultados expressos em (média ± desvio padrão).

Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa (teste de Tukey p≤0,05).

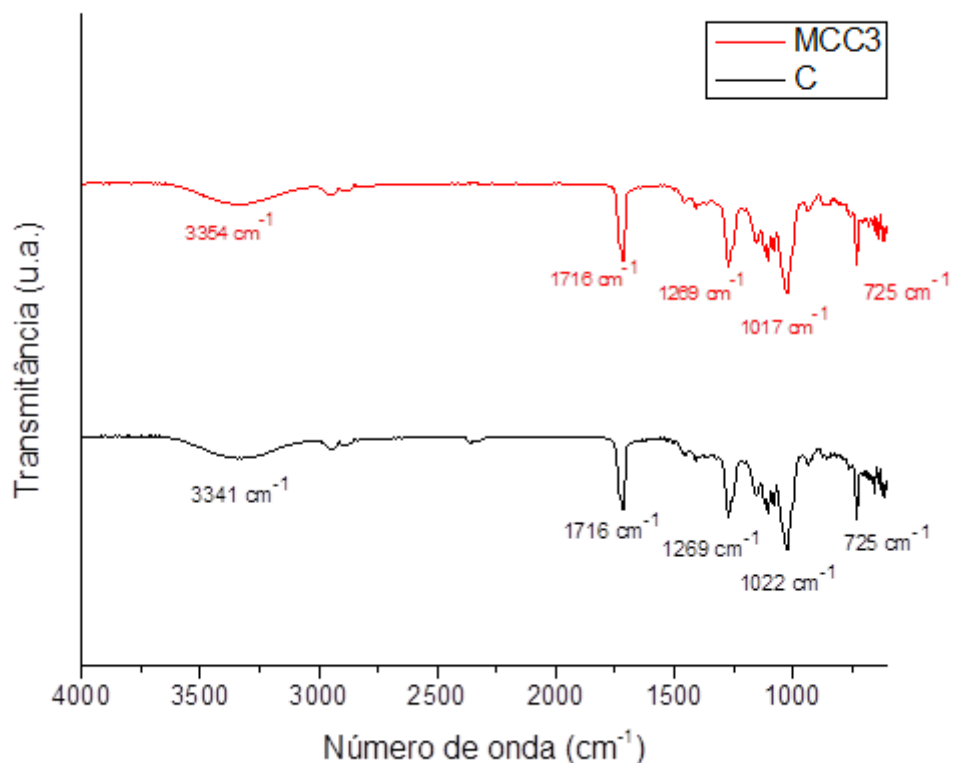
A densidade dos filmes variou de 1,05 ± 0,02 a 1,19 ± 0,04 g/cm<sup>3</sup>, sendo observadas diferenças significativas neste parâmetro. Os filmes MCC3 e MCC5 apresentaram menores valores de densidade, diferindo significativamente dos filmes CONTROLE e MCC1. A inclusão de celulose microcristalina, nos níveis mais altos, causou uma redução significativa na densidade dos filmes, fato que poderia ser explicado pela baixa densidade da MCC ou pela menor compactação entre as cadeias poliméricas. Resultados similares são relatados no Capítulo 7 (Tabela 7.6) deste trabalho e por Müller, Laurindo e Yamashita (2009b) e Dias et al. (2011).

### 8.2.6 Espectro de Infravermelho com Transformada de Fourier e Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR)

Como não houve diferenças significativas nos filmes com e sem MCC, foi utilizado apenas o teor intermediário de MCC (3%) para as análises complementares e comparar com o CONTROLE.

Os resultados dos espectros de FTIR dos filmes C (sem MCC) e MCC3 (3% de MCC) são mostrados na Figura 8.4. Bandas próximas a  $3354\text{ cm}^{-1}$  (MCC3) e  $3341\text{ cm}^{-1}$  (C) caracterizam a presença de O-H, presentes nas cadeias de amido e celulose microcristalina, podendo ser atribuído às interações de hidrogênio entre os grupos hidroxilas do amido/glicerol, amido/MCC, amido/ácido cítrico e/ou glicerol/ácido cítrico.

**Figura 8.4** – Espectros de FTIR para os filmes C (sem MCC) e MCC3 (3% de MCC)



Há picos característicos do amido entre  $1020$  a  $1000\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento da ligação C-O-C, o que pode ser atribuído ao estiramento da ligação O-C no anel de glicose.

O pico em  $1716\text{ cm}^{-1}$  caracteriza o estiramento do grupo carbonila (ligação C=O), que está naturalmente presente na estrutura do PBAT (OLIVATO et al., 2012b). Os espectros de ambas as amostras apresentaram esse pico, que poderia também estar relacionado com a vibração da ligação C=O resultante de reações de esterificação entre o ácido cítrico e o amido e/ou glicerol. Entretanto, pelo fato do PBAT já conter ligações éster na sua estrutura, a simples presença de grupos carbonila não pode ser usada como prova da ocorrência dessas reações de esterificação. Isto explica porque os espectros de infravermelho para os filmes com adição de 0,75% de AC foram semelhantes aos espectros apresentados no Capítulo 5 (item 5.2.6), para filmes sem AC.

Por outro lado, segundo Shi et al. (2008), o pico de absorção do grupo carbonila (C=O) no AC puro ocorre em  $1709\text{ cm}^{-1}$ . Este pico não aparece em nenhuma das amostras, indicando que houve o deslocamento para  $1716\text{ cm}^{-1}$ , o que comprova que essas ligações de esterificação ocorreram.

A ligação C-O de éster exibe picos de absorção entre  $1300$  a  $1000\text{ cm}^{-1}$  (BARBOSA, 2007). No espectro de ambas as amostras esta ligação apresentou pico de absorção em  $1269\text{ cm}^{-1}$ .

Bandas próximas de  $725\text{-}720\text{ cm}^{-1}$  caracterizam a deformação angular assimétrica do grupo  $\text{CH}_2$  (BARBOSA, 2007), presente tanto no amido como na MCC. No espectro de ambas as amostras o pico foi observado em  $725\text{ cm}^{-1}$ .

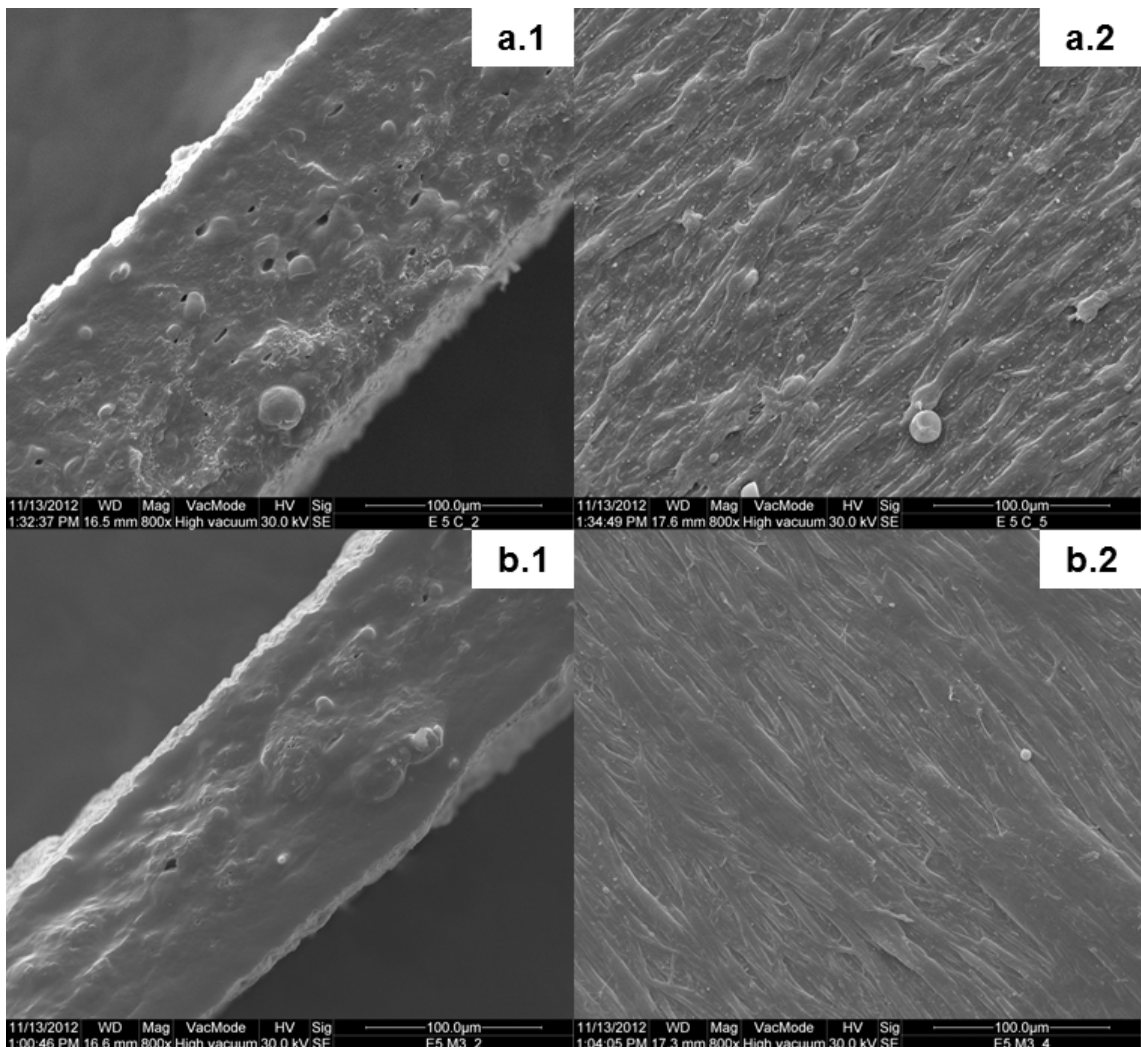
### 8.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Micrografias de MEV, com ampliação de 800 x, de superfície e fratura dos filmes de amido/PBAT com incorporação de 0 e 3% de MCC são mostradas na Figura 8.5.

Na presença do plastificante, altas temperaturas e cisalhamento os grânulos de amido parecem não terem sido totalmente rompidos, sendo visualizadas algumas partículas esféricas que podem ser grânulos/fragmentos preservados por efeito do AC. Imagens similares foram observadas por Garcia et al. (2011) em filmes de amido/PBAT contendo AC. É exibida uma dispersão uniforme de MCC na matriz

de amido/PBAT, alterando pouco a estrutura do filme. As imagens de fratura (a.1 e b.1) mostram a presença de espaços vazios, fato mais pronunciado no filme C (a.1), possivelmente a MCC teve boa adesão com a matriz. Nas imagens de superfície (a.2 e b.2) observa-se um alinhamento do material na direção diagonal, porém no filme MCC3 (b.2) os feixes apresentam-se mais finos com uma superfície mais compacta e menos rugosa. Isto poderia explicar, em parte, o maior módulo de Young dos filmes com 3 e 5% de MCC em UR de 33%.

**Figura 8.5** – Micrografias de fratura (1) e de superfície (2) dos filmes: (a) C, (b) MCC3. (Ampliação 800x)



### 8.2.8 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

A análise Dinâmico-Mecânica fornece dados do comportamento viscoelástico dos materiais e foi realizada a fim de determinar o efeito da MCC e do ácido cítrico sobre a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) dos filmes. O módulo de armazenamento e o fator de perda ( $\tan \delta$ ) dos filmes são mostrados na Figura 8.6 para os filmes C (sem MCC) e MCC3 (contendo 3% de MCC).

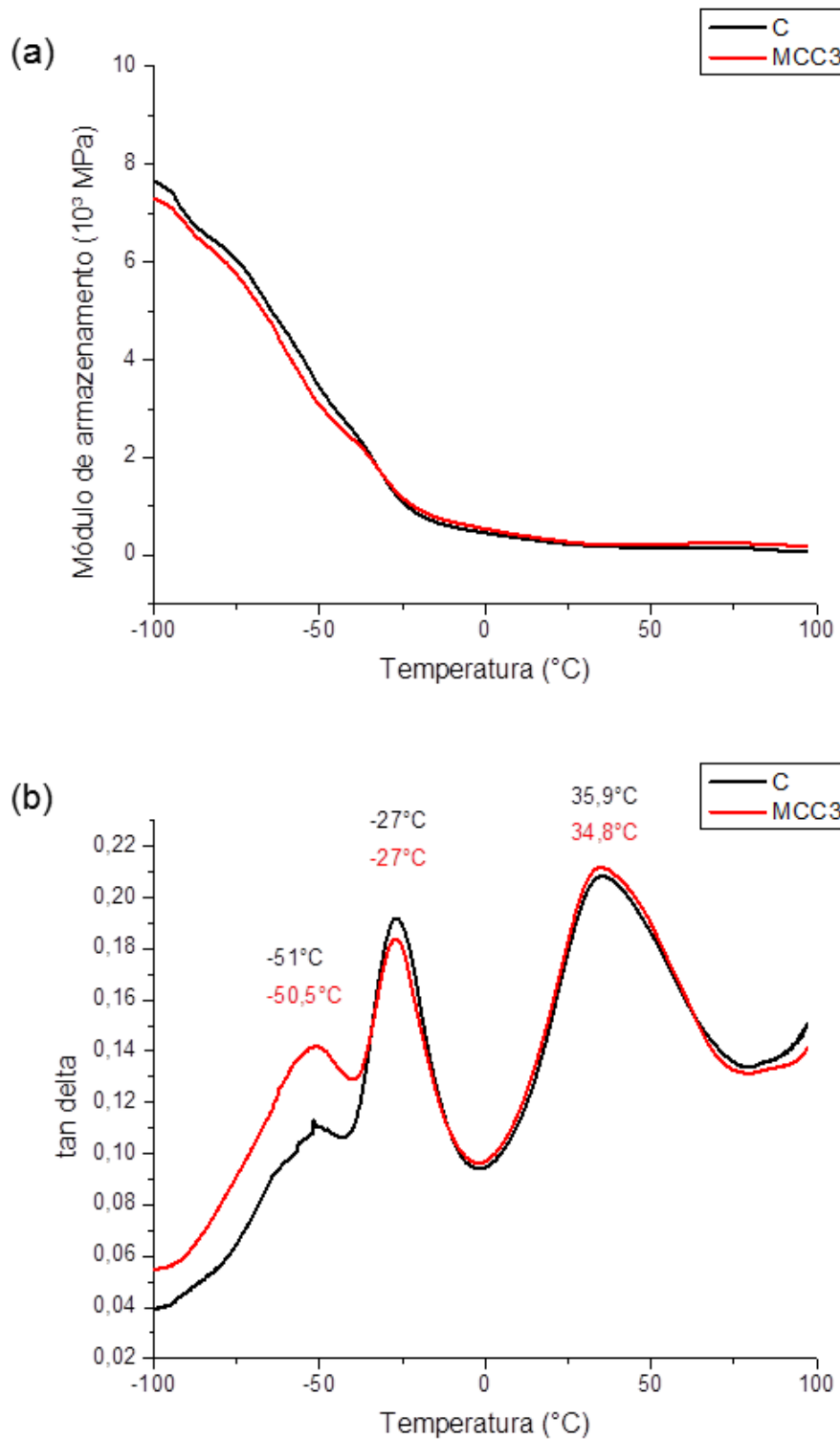
Como já relatado no Capítulo 5 deste trabalho, vários autores que estudaram a incorporação de fibras em filmes de amido verificaram um aumento no módulo de armazenamento dos filmes. No entanto, para os filmes de amido/PBAT com adição de ácido cítrico, o módulo de armazenamento teve um comportamento semelhante, tanto para o filme C como para o filme MCC3 (Figura 8.6a). Este comportamento similar foi observado, também, no módulo de Young (53% URE) (item 8.2.2.), no qual os filmes com MCC não diferiram do filme CONTROLE.

Olivato et al. (2013) relatam que a adição de compatibilizante melhora a aderência entre as fases, resultando em um módulo de armazenamento maior. Comparando os filmes CONTROLE com e sem ácido cítrico (Capítulo 5, Figura 5.3a) é possível observar que o filme CONTROLE do presente experimento obteve um maior módulo de armazenamento. Já o filme MCC3 com AC apresentou menor valor de módulo de armazenamento que o mesmo sem AC (Capítulo 5, Figura 5.3a), ou seja, em presença de AC o efeito da fibra foi diferente, provavelmente o AC interferiu na ação da MCC.

São exibidos, no gráfico do fator de perda (Figura 8.6b), 3 picos distintos de  $T_g$ , o que indica a presença de 3 fases de miscibilidade parcial. Resultado similar também foi relatado por Olivato (2010) para filmes de amido/PBAT. O pico com valor de  $T_g$  em  $-51^\circ\text{C}$  para o filme C e  $-50,5^\circ\text{C}$  para o filme MCC3 corresponde à fase rica em glicerol misturado com uma quantidade de polímeros; já o pico observado em  $-27^\circ\text{C}$  para C e MCC3 indica a fase rica em PBAT. Os valores observados são similares aos encontrados no Capítulo 5 deste trabalho e por Averous e Boquillon (2004) e Jiang, Wolcott e Zhang (2006).

O valor de  $T_g$  em  $35,9^\circ\text{C}$  para C e  $34,8^\circ\text{C}$  para MCC3 é correspondente à fase rica em amido.

**Figura 8.6** – Resultados do módulo de armazenamento (a) e fator de perda ( $\tan \delta$ ) (b) para as amostras C (sem MCC) e MCC3 (3% de MCC)



No capítulo 5 (item 5.2.8) os filmes não foram adicionados de ácido cítrico, assim a  $T_g$  do filme com MCC foi maior, devido à reduzida mobilidade

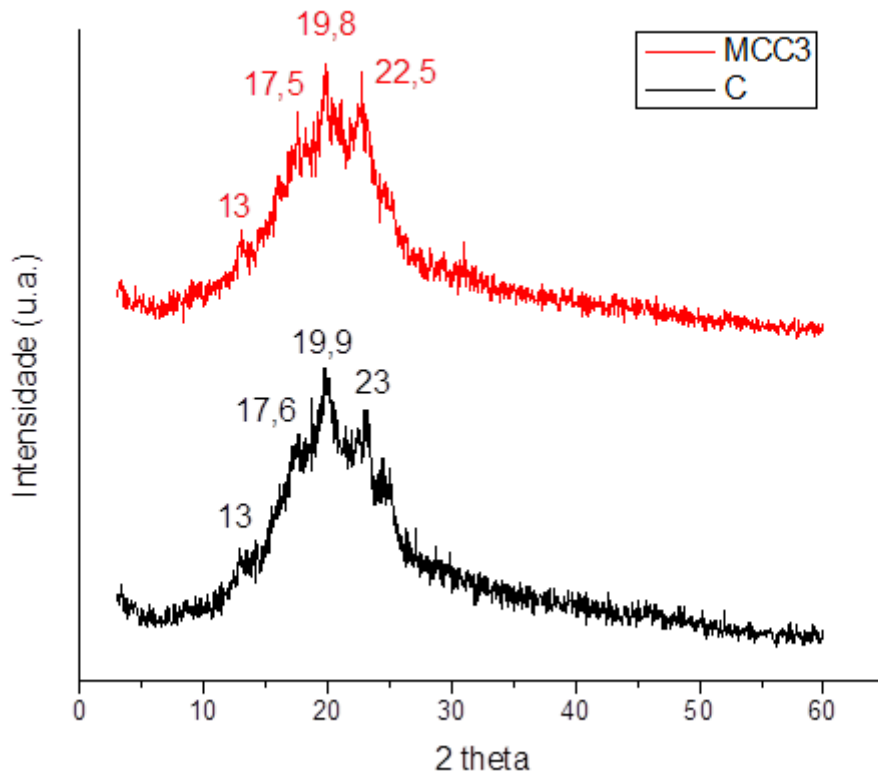
molecular desta. Porém, os filmes C e MCC3 do presente experimento apresentaram pequena diferença nos valores de Tg na temperatura superior. A redução da Tg com a inclusão de AC pode estar relacionada com o seu papel de plastificante, como já explicado no item 8.2.2.

#### 8.2.9 Difração de Raios-X

Difratogramas das amostras C e MCC3 são mostrados da Figura 8.7. A quantidade de MCC utilizada (3%) não afetou o perfil de cristalinidade dos filmes.

As amostras C e MCC3 apresentaram 4 picos de cristalinidade. Os referentes ao C foram:  $2\theta = 13^\circ, 17,6^\circ, 19,9^\circ, 23^\circ$  e os picos da amostra MCC3 foram:  $2\theta = 13^\circ, 17,5^\circ, 19,8^\circ$  e  $22,5^\circ$ . Tanto o perfil como os picos característicos são similares aos apresentados e caracterizados no Capítulo 5, Figura 5.4.

**Figura 8.7** – Difratogramas dos filmes C e MCC3



O índice de cristalinidade (IC) foi o mesmo (33%), tanto para C como para MCC3. Comparando os resultados com os do Capítulo 5, item 5.2.9, para filmes que não continham ácido cítrico, observa-se que os valores de IC do presente experimento foram ligeiramente maiores. Possivelmente, o AC atuou como reticulante, ou seja, realizou ligações cruzadas e conseqüentemente aumentou o grau de cristalinidade dos filmes. Como foi observado no Capítulo 5 (item 5.2.9), a presença da MCC não pode ser detectada na análise de DRX.

### 8.3 CONCLUSÃO

A presença de 0.75% de ácido cítrico praticamente não alterou o efeito da MCC nas características dos filmes de amido/PBAT. Quando foram utilizadas diferentes UR na análise de propriedades mecânicas, houve diferenças significativas nas propriedades dos filmes, devido ao caráter hidrofílico do amido. A inclusão de MCC, em concentrações de 3 e 5%, aumentou a resistência à tração dos filmes apenas em UR de 33%. A microestrutura dos filmes alterou-se ligeiramente pela presença de MCC, como ocorreu também em filmes sem ácido cítrico (Capítulo 5).

## CAPÍTULO 9

### 9 CONCLUSÃO GERAL

A incorporação de MCC em filmes de amido/PBAT não melhorou a resistência à tração e a permeabilidade ao vapor de água. Estes resultados foram diferentes dos relatados por diversos pesquisadores, que trabalharam com fibras celulósicas, inclusive a MCC, em diferentes compósitos, e obtiveram resultados positivos. No entanto, nessas pesquisas, foram estudados compósitos de amido/fibras ou poliéster/fibras, não se tendo conhecimento de trabalhos com filmes compósitos de amido/poliéster/fibras.

O tipo de processo também pode ter interferido nos resultados. A grande maioria das pesquisas de compósitos com fibras celulósicas foram realizadas empregando os processos de *casting* ou moldagem por compressão (neste caso obtendo laminados).

Outro fator que pode ser considerado é a pequena espessura dos filmes, que os torna mais sensíveis às forças de tração, quando as partículas de MCC estão presentes, representando pontos de maior fragilidade na estrutura.

Assim sendo, mais estudos são necessários para tornar viável o emprego de fibras celulósicas como reforço em filmes de amido/poliéster produzidos por extrusão-sopro.

## REFERÊNCIAS

- ADEL, A. M.; EL-WAHAB, Z. H. A.; IBRAHIM, A. A.; AL-SHEMY, M. T. Characterization of microcrystalline cellulose prepared from lignocellulosic materials. Part II: Physicochemical properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, p. 676-687, 2011.
- ALVAREZ, V. A.; VÁZQUEZ, A. Thermal degradation of cellulose derivatives/starch blends and sisal fibre biocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 84, p. 13-21, 2004.
- ARAUJO-FARRO, P. C.; PODADERA, G.; SOBRAL, P. J. A.; MENEGALLI, F. C. Development of films based on quinoa (*Chenopodium quinoa*, Willdenow) starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, p. 839-848, 2010.
- ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting – D-882-02. In: Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia: ASTM, 2002.
- ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test methods for water transmission of material – E-96-00. In: Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia: ASTM, 2000.
- AVÉROUS, L. Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: A review. **Journal of Macromolecular Science**, v. C44, n. 3, p. 231-274, 2004.
- AVEROUS, L.; BOQUILLON, N. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, p. 111-122, 2004.
- BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. Viçosa: UFV, 2007.
- BASTOS, D. C. **Estudo da redução da hidrofiliçidade de filmes biodegradáveis de amido de milho termoplástico com e sem reforço de fibra de bananeira através do tratamento por plasma de SF6**. 2010. 97p. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro, 2010.
- BELBEKHOUCHE, S.; BRAS, J.; SIQUEIRA, G.; CHAPPEY, C.; LEBRUN, L.; KHELIFI, B.; MARAIS, S.; DUFRESNE, A. Water sorption behavior and gas barrier properties of cellulose whiskers and microfibrils films. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, p.1740-1748, 2011.
- BEMILLER, J. N.; HUBER, K. C. Carboidratos. In: DAMODARAN, S.; PARKIN, K.L., FENNEMA, O. R. **Química de alimentos de Fennema**. 4. ed. Porto Alegre: Artmed, 2010.
- BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. **Química do processamento de alimentos**. 2. ed. São Paulo: Varela, 1992.

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

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

BUENO, V. L. **Obtenção de compósito cerâmica-polímero pelo processo de co-extrusão para aplicações piezoelétricas**. 2009. 118p. Trabalho de Diplomação (Engenharia de Materiais) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

CAMPOS, A.; TEODORO, K. B. R.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C.; MARTINS-FRANCHETTI, S. M. Efeito do tratamento das fibras nas propriedades do biocompósito de amido termoplástico/policaprolactona/sisal. **Polímeros**, v. 21, n. 3, p. 217-222, 2011.

CELULOSE MICROCRISTALINA. Celulose microcristalina ou, simplesmente, CMC. **Aditivos & ingredientes**, p. 62-69. Disponível em: <[http://www.insumos.com.br/aditivos\\_e\\_ingredientes/materias/130.pdf](http://www.insumos.com.br/aditivos_e_ingredientes/materias/130.pdf)>. Acesso em: 03 nov. 2011.

CEPEA – Centro de estudos avançados em economia aplicada. **Faturamento da indústria de fécula de mandioca cai 20% em 2011**, 2012. Disponível em: <<http://www.portaldoagronegocio.com.br/conteudo.php?id=75127>>. Acesso em: 06 fev. 2013.

CERRUTTI, B. M. **Biomacromoléculas carboximetiladas: atuação como agentes de estabilização de suspensões aquosas de alumina**. 2010. 139p. Tese (Doutorado em Ciências (Físico-Química)) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

CHEN, W.; YU, H.; LIU, Y.; CHEN, P.; ZHANG, M.; HAI, Y. Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, p. 1804-1811, 2011.

CIULIK, C. B. **Modificação química de celulose para utilização em mistura com polietileno de alta densidade**. 2010. 56p. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

CORRADINI, E.; LOTTI, C.; MEDEIROS, E. S.; CARVALHO, A. J. F.; CURVELO, A. A. S.; 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.

CORRADINI, E.; TEIXEIRA, E. M.; AGNELLI, J. A. M.; MATTOSO, L. H. C. Amido Termoplástico. **Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária**. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2007.

COSTA, D. L. M. G. **Produção por extrusão de filmes de alto teor de amido termoplástico de mandioca com poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT)**. 2008. 75p. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2008.

COSTA, D. L. M. G.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M. V. E.; FAKHOURI, F. M.; SCAPIM, M. R. S. Filmes biodegradáveis com alto teor de amido produzidos por extrusão: coeficientes de solubilidade e de difusão efetivo e permeabilidade ao vapor de água. **Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros**. Foz do Iguaçu, out. 2009.

DIAS, A. B.; MÜLLER, C. M. O.; LAROTONDA, F. D. S.; LAURINDO, J. B. Mechanical and barrier properties of composite films based on rice flour and cellulose fibers. **LWT - Food Science and Technology**, v. 44, p. 535-542, 2011.

DOGAN, N; MCHUGH, T.H. Effects of microcrystalline cellulose on functional properties of hydroxy propyl methyl cellulose microcomposite films. **Journal of Food Science**, v. 72, n. 1, p. 16-22, 2007.

DUCHEMIN, B. J. C.; NEWMAN, R. H.; STAIGER, M. P. Structure–property relationship of all-cellulose composites. **Composites Science and Technology**, v. 69, p.1225-1230, 2009.

FIGUEIREDO, A. F. B. **Produção de celulose microcristalina a partir de pasta sulfito ácido**. 2008. 72p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade de Aveiro, Aveiro, 2008.

FOLLAIN, N.; JOLY, C.; DOLE, P.; ROGE, B.; MATHLOUTHI, M. Quaternary starch based blends: influence of fourth component addition to the starch/water/glycerol system. **Carbohydrate Polymers**, v. 63, p. 400-407, 2006.

GARCIA, P. S. **Ácido cítrico como compatibilizante entre amido e poliéster em filmes tubulares produzidos por extrusão**. 2010. 66p. 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. **Química Nova**, v. 34, n. 9, p. 1507-1510, 2011.

GHANBARZADEH. B.; ALMASI, H.; ENTEZAMI, A. A. Improving the barrier and mechanical properties of corn starch-based edible films: effect of citric acid and carboxymethyl cellulose. **Industrial Crops and Products**, v. 33, p. 229-235, 2011.

GILLGREN, T.; BLENNOW, A.; PETTERSSON, A. J.; STADING, M. Modulating rheo-kinetics of native starch films towards improved wet-strength. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, p. 383-391, 2011.

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

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

HERNÁNDEZ, O.; EMALDI, U.; TOVAR, J. In vitro digestibility of edible films from various starch sources. **Carbohydrate Polymers**, v. 71, p. 648-655, 2008.

HEXUS FOOD INGREDIENTS. **Celulose Microcristalina M 101**. Ficha Técnica, 2012.

JIANG, L., WOLCOTT, M.P., ZHANG, J. Study of biodegradable polylactide/ poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends. **Biomacromolecules**, v. 7, n. 1, p. 199-207, 2006.

JIN, A. X.; REN, J. L.; PENG, F.; XU, F.; ZHOU, G. Y.; SUN, R. C.; KENNEDY, J. F. Comparative characterization of degraded and non-degradative hemicelluloses from barley straw and maize stems: composition, structure, and thermal properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 78, p. 609-619, 2009.

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

JOHN, M. J.; THOMAS, S. Review biofibres and biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 71, p. 343-364, 2008.

JUNIOR, J. L. M. **Processo de produção de celulose**. 2009. Disponível em: < <http://www.slideshare.net/jmapeljr/macro-processo-da-producao-de-celulose-industrial-1423617> > Acesso em: 20 fev. 2013.

KLOCK, U.; MUÑIZ, G. I. B.; HERNANDEZ, J. A.; ANDRADE, A. S. **Química da Madeira**, 3. ed. revisada, Curitiba, 2005.

KÖKSEL, H.; SAHBAZ, F.; ÖZBOY, Ö. Influence of wheat-drying temperatures on the birefringence and X-Ray diffraction patterns of wet-harvested wheat starch. **Cereal Chemists**, v. 70, n. 4, p. 481-483, 1993.

KRISTO, E.; BILIADERIS, C. G. Physical properties of starch nanocrystal-reinforced pullulan films. **Carbohydrate Polymers**, v. 68, p. 146-158, 2007.

KUNANOPPARAT, T.; MENUT, P.; MOREL, M.-H.; GUILBERT, S. Reinforcement of plasticized wheat gluten with natural fibers: from mechanical improvement to deplasticizing effect . **Composites: Part A**, v. 39, p. 777-785, 2008.

LEMOS, E. M. F. **Avaliação e caracterização de membranas de celulose microcristalina regenerada para uma potencial aplicação em cicatrização de**

**feridas crônicas.** 2008. 70p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade do Estado de Minas Gerais, Ouro Preto, 2008.

LU, Y.; WENG, L.; CAO, X. Morphological, thermal and mechanical properties of ramie crystallites—reinforced plasticized starch biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 63, p. 198-204, 2006.

MA, X.; CHANG, P. R.; YU, J. Properties of biodegradable thermoplastic pea starch/carboxymethyl cellulose and pea starch/microcrystalline cellulose composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 72, p. 369-375, 2008.

MA, X.; CHANG, P. R.; YU, J.; STUMBORG, M. Properties of biodegradable citric acid-modified granular starch/thermoplastic pea starch composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 75, p. 1-8, 2009.

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

MAGALHÃES, N. F.; ANDRADE, C. T. Thermoplastic corn starch/clay hybrids: effect of clay type and content on physical properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 75, p. 712-718, 2009.

MAHECHA, M. M. A. **Microcompósitos, nanocompósitos e coberturas a base de materiais biodegradáveis obtidos a partir do biri (*Canna indica L.*)**. 2012. 284p Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

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.

MARTIN, A. R.; MARTINS, M. A.; MATTOSO, L. H. C.; SILVA, O. R. R. F. Caracterização química e estrutural de fibra de sisal da variedade *Agave sisalana*. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, n. 1, p. 40-46, 2009.

MATHEW, A. P.; DUFRESNE, A. Plasticized waxy maize starch: effect of polyols and relative humidity on material properties. **Biomacromolecules**, v. 3, p. 1101-1108, 2002.

MATHEW, A. P.; OKSMAN, K.; SAIN, M. Mechanical properties of biodegradable composites from Poly Lactic Acid (PLA) and Microcrystalline Cellulose (MCC). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 97, p. 2014-2025, 2005.

MIHRANYAN, A.; LLAGOSTERA, A. P.; KARMHAG, R.; STROMME, M. EK, R. Moisture sorption by cellulose powders of varying crystallinity. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 269, p. 433-442, 2004.

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

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

MÜLLER, C. M. O.; LAURINDO, J. B.; YAMASHITA, F. Effect of nanoclay incorporation method on mechanical and water vapor barrier properties of starch-based films. **Industrial Crops and Products**, v. 33, p. 605-610, 2011.

NING, W.; JIUGAO, Y.; XIAOFEI, M.; YING, W. The influence of citric acid on the properties of thermoplastic starch/linear low-density polyethylene blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 67, p. 446-453, 2007.

OLIVATO, J. B. **Compatibilizantes na extrusão reativa de blendas amido/poli (butileno adipato cotereftalato) para produção de filmes biodegradáveis**. 2010. 97p. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2010.

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

OLIVATO, J. B.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F.; EIRAS, D.; PESSAN, L. A. Citric acid and maleic anhydride as compatibilizers in starch/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends by one-step reactive extrusion. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, p. 2614- 2618, 2012b.

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

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. VYVYAN, J. R. **Introdução à espectroscopia**. Tradução da 4<sup>o</sup> ed. norte-americana. Ed. Cengage Learning, 2010.

PEREDA, M.; AMICA, G.; RÁCZ, I.; MARCOVICH, N. E. Structure and properties of nanocomposite films based on sodium caseinate and nanocellulose fibers. **Journal of Food Engineering**, v. 103, p. 76-83, 2011.

PSOMIADOU, E.; ARVANITTOYANNIS, I.; YAMAMOTO, N. Edible films made from natural resources; microcrystalline cellulose (MCC), methylcellulose (MC) and corn starch and polyols-Part 2. **Carbohydrate Polymers**, v. 31, p. 193-204, 1996.

RAQUEZ, J. M.; NABAR, Y.; NARAYAN, R.; DUBOIS, P. In situ compatibilization of maleated thermoplastic starch/polyester melt-blends by reactive extrusion. **Polymer Engineering and Science**, v. 48, p. 1747-1754, 2008.

ROSA, M. F.; MEDEIROS, E. S.; IMAM, S. H.; MATTOSO, L. H. C. Compósitos biodegradáveis reforçados com fibras de coco imaturo. **V Workshop de Rede de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio**. Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos, 17 e 18 de setembro de 2009.

REN, J.; FU, H.; REN, T.; YUAN, W. Preparation, characterization and properties of binary and ternary blends with thermoplastic starch, poly(lactic acid) and poly(butylene adipate-co-terephthalate). **Carbohydrate Polymers**, v. 77, p. 576-582, 2009.

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

SANTOS, C. P.; REIS, I. N.; MOREIRA, J. E. B.; BRASILEIRO, L. B. Papel: como se fabrica? **Química Nova na Escola**, n.14, p. 3-7, novembro. 2001. Disponível em: <<http://www.qnesc.sbq.org.br/online/qnesc14/v14a01.pdf>>. Acesso em: 14 mar. 2013.

SANTOS, R.; CARNEIRO, R. M.; CARASCHI, J. C. **Branqueamento ECF de polpa kraft pré-hidrolisada**. In: XXIII Congresso de Iniciação Científica da Unesp, 2011. Disponível em: <[http://prope.unesp.br/xxiii\\_cic/fase2.php](http://prope.unesp.br/xxiii_cic/fase2.php)>. Acesso em: 25 fev. 2013.

SANTOS, V. P. M. **Síntese, caracterização e aplicações de materiais híbridos obtidos a partir de celulose microcristalina**. 2009. 58p. Dissertação (Mestrado em Materiais Derivados de Recursos Renováveis) – Universidade de Aveiro, Aveiro, 2009.

SARANTÓPOULOS, C. I. 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.

SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 661-671, 2009.

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.

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

SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 661-671, 2009.

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

SOUZA, S. F. de. **Obtenção de nanofibras de Curauá e aplicação como reforço em compósitos baseados em PVA**. 2010. 80p. Dissertação (Mestrado em

Agronomia/Energia na Agricultura) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2010.

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

TEIXEIRA, E. M.; PASQUINI, D.; CURVELO, A. A. S.; CORRADINI, E.; BELGACEM, M. N.; DUFRESNE, A. Cassava bagasse cellulose nanofibrils reinforced thermoplastic cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 78, p. 422-431, 2009.

TERINTE, N.; IBBETT, R.; SCHUSTER, K. C. Overview on native cellulose and microcrystalline cellulose I structure studied by X-ray diffraction (WAXD): comparison between measurement techniques. **Lenzinger Berichte**, v. 89, p. 118-131, 2011.

TOMAZ, R. M. A. G.; BITTENCOURT, E.; SABINO, N. P.; KONDO, J. I. Determinação dos índices de cristalinidade de fibras celulósicas. **Bragantia**, Campinas, v. 53, p. 121-126, 1994.

VAN SOEST, J. J. G.; HULLEMANA, S. H. D.; WITA, D.; VLIEGENTHARTB, J. F. G. Crystallinity in starch bioplastics. **Industrial Crops and Products**, v. 5, p. 11-22, 1996.

VENABLES, A. C.; BULIGA, G. S.; DELL, S. M.; COLLIOPOULOS, J. A. Ultra-fine microcrystalline cellulose compositions process. **United States Patent**, FMC Corporation: Philadelphia, 1998.

ZHOU, Y. M.; FU, S. Y.; ZHENG, L. M.; ZHAN, H. Y. Effect of nanocellulose isolation techniques on the formation of reinforced poly(vinyl alcohol) nanocomposite films. **Express Polymer Letters**, v. 6, n. 10, p. 794-804, 2012.