



**UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA**

DARYNE LU MALDONADO GOMES DA COSTA

**PRODUÇÃO POR EXTRUSÃO DE FILMES DE ALTO TEOR
DE AMIDO TERMOPLÁSTICO DE MANDIOCA COM
POLI(BUTILENO ADIPATO CO-TEREFTALATO) (PBAT)**

Londrina
2008

DARYNE LU MALDONADO GOMES DA COSTA

**PRODUÇÃO POR EXTRUSÃO DE FILMES DE ALTO TEOR
DE AMIDO TERMOPLÁSTICO DE MANDIOCA COM
POLI(BUTILENO ADIPATO CO-TEREFTALATO) (PBAT)**

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

Orientador: Prof. Dr. Fabio Yamashita

Londrina
2008

DARYNE LU MALDONADO GOMES DA COSTA

**PRODUÇÃO POR EXTRUSÃO DE FILMES DE ALTO TEOR
DE AMIDO TERMOPLÁSTICO DE MANDIOCA COM
POLI(BUTILENO ADIPATO CO-TEREFTALATO) (PBAT)**

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

Orientador: Prof. Dr. Fabio Yamashita

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Fabio Yamashita
Universidade Estadual de Londrina
(orientador)

Profa. Dra. Carmen Maria Oliveira Müller
Universidade Federal de Santa Catarina
(membro)

Prof. Dr. Edgardo Alfonso Gomez Pineda
Universidade Estadual de Maringá
(membro)

Londrina, 14 de maio de 2008.

A Deus, em quem eu creio, confio e renovo
minhas forças e esperanças.

Aos meus pais, pelo amor incondicional que
é a base do lar maravilhoso que
construíram.

Aos meus irmãos, Andrey e Yandre, que
quando não me fazem rir, me fazem pensar.

A Cristiane e Carolina, que complementam
nossa família de maneira única.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Fabio Yamashita, pela forma amigável como conduziu esse trabalho, preocupando-se em dividir, e não apenas transferir conhecimentos e pelas lições preciosas que ultrapassam o âmbito acadêmico.

À Profa. Dra. Maria Victória Eiras Grossmann, pelos conhecimentos compartilhados, pela oportunidade de trabalhar com o grupo de Biofilmes e pela educadora exemplar que é.

Àqueles que compartilharam o início do mestrado comigo, me ajudando quando tudo parecia tão difícil: Aline, Marlos, Isabella e Fernanda.

Àqueles que durante esses dois anos foram companheiros de trabalho e de alegria: Luiz Rodrigo e Dênis, pela ajuda, pelas caronas e pelas risadas; Ariane, pela amizade sensata e verdadeira.

Aos que fizeram com que ao final da caminhada eu não me sentisse nem um pouco cansada: Alexandre, cuja companhia tornou minhas manhãs bem humoradas; Ana Augusta, pela presença constante e divertida; Elvis, pelo exemplo de paciência e tolerância; Nádia, por alegrar o dia e por estar presente nos momentos mais difíceis.

Ao grupo de Biofilmes, Profa. Dra. Suzana Mali, Lyssa, Vanessa, Renata, Suellen e, em especial, à Mônica, que compartilhou seu tempo, seus conhecimentos e sua amizade comigo.

À Carmencita, que desde 2001 divide seus conhecimentos comigo e que tem sido um exemplo de luta incessante pelo que é justo e verdadeiro junto ao seu companheiro Miguel.

À Fara, cuja amizade foi uma grata surpresa e cuja força e determinação me ensinam a perseverar sempre.

Aos funcionários dos laboratórios do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos pela colaboração, em especial, ao Nelson Heitor Fuzinato, cuja experiência, sinceridade, competência e habilidade foram imprescindíveis para a realização desse trabalho.

Aos que me ajudaram na parte experimental, especialmente ao Fabrício, Osvaldo e Ana Maria.

À Profa. Dra. Sandra Helena Prudêncio Ferreira por ter me auxiliado quando coordenadora, mesmo quando eu ainda não era aluna deste programa de mestrado.

À secretária Sandra Rezende, pela eficiência e competência que contribuem para o sucesso do programa de mestrado e doutorado em Ciência de Alimentos da UEL.

À BASF pelo fornecimento da matéria-prima.

À CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro.

"Tudo que está no plano da realidade já foi sonho um dia."

Leonardo da Vinci

COSTA, Daryne L. M. G. **Produção por extrusão de filmes de alto teor de amido termoplástico de mandioca com poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT)**. Londrina, 2007. 102f. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina.

RESUMO

O grande volume de plásticos descartados atualmente tem causado problemas sanitários e ambientais. A reciclagem, reutilização e a produção de polímeros biodegradáveis de fonte não renovável contornam os problemas ecológicos, mas não contribuem para o desenvolvimento sustentável. Investigações têm sido feitas sobre a produção de filmes plásticos a partir de polímeros de fontes renováveis, como o amido de mandioca, que é abundante e de baixo custo no Brasil. Os problemas quanto às propriedades mecânicas pobres de filmes de amido de mandioca podem ser contornados pela adição de plastificantes, blendas com polímeros biodegradáveis sintéticos e por tecnologias de processamento mais eficientes, como a extrusão. Filmes com diversas características e aplicações distintas podem ser fabricados pelo processo de extrusão variando-se a formulação. Este trabalho teve como objetivo a produção, por extrusão, de filmes biodegradáveis com alto teor de amido de mandioca termoplástico e poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) e sua caracterização, feita por meio de testes de tração, permeabilidade ao vapor de água e opacidade, análise da microestrutura, espessura e densidade, isotermas de sorção e curvas de cinética de sorção de água e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Os filmes obtidos a partir de blendas, contendo de 50 a 90% de amido termoplástico, apresentaram boa processabilidade e microestrutura não homogênea. Os valores de permeabilidade ao vapor de água aumentaram com o aumento do gradiente absoluto de umidade relativa dos testes, assim como o coeficiente de solubilidade de água dos filmes. As propriedades mecânicas foram testadas para duas umidades relativas de condicionamento (53 e 64%) e nos sentidos de tensionamento dos filmes pelas bobinadeiras (longitudinal) e de expansão dos balões (transversal). Tanto a umidade relativa de condicionamento quanto o sentido de processamento influenciaram as propriedades mecânicas dos filmes. A produção de filmes com alto teor de amido termoplástico (50-100%) se mostrou viável. A incorporação de 10% de PBAT ao amido termoplástico já foi suficiente para melhorar a processabilidade e as propriedades mecânicas e de barreira dos filmes.

Palavras-chave: Biopolímeros. Amido de mandioca. Permeabilidade. Propriedades mecânicas.

COSTA, Daryne L. M. G. **Production of films of high thermoplastic cassava starch content with poli(butylene adipate co-terephthalate) (PBAT) by extrusion.** Londrina, 2007. 102f. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina.

ABSTRACT

The high volume of plastics discarded nowadays has caused sanitary and environmental issues. Recycling, reuse and the production of biodegradable polymers from non-renewable resources overcome environmental concerns, but do not contribute to sustainable development. Investigations have been made on the plastic film production with polymers from renewable resources, as cassava starch, which is abundant and has low-cost in Brazil. The problems about poor mechanical properties of starch films can be attenuated by the addition of plasticizers, blending with biodegradable synthetic polymers and by using more efficient processing technologies, like blow extrusion. Films with distinct characteristics and applications can be manufactured by extrusion using different formulations. This work had as objective the production, by extrusion, of biodegradable films with high content of thermoplastic cassava starch and poli(butylene adipate co-terephthalate) (PBAT) and their characterization, made by tension tests, water vapor permeability tests, opacity tests, microstructure, thickness and density analysis, water sorption isotherms and kinetic curves and Fourier transform spectroscopy analysis (FTIR). The films made from the blends, with 50 to 90% of thermoplastic starch, showed good processability and non-homogeneous microstructure. The water vapor permeability values raised for higher absolute relative humidity gradients of the tests, and so the water solubility coefficient of the films. The mechanical properties were tested for two different conditioning relative humidities (53 and 64%) and for the tensioning and expansion direction of film production. Both relative humidity and processing direction influenced mechanical properties of films. The production of high thermoplastic starch content (50-100%) was shown to be viable. The addition of 10% of PBAT already improved processability and mechanical and barrier properties of the films.

Keywords: Biopolymers. Cassava starch. Permeability. Mechanical properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Estrutura química do poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT)	24
Figura 2.2 Estrutura da amilose e da amilopectina	27
Figura 2.3 Vibração de estiramento em dois átomos unidos por ligação Covalent	31
Figura 2.4 Diferentes vibrações de estiramento e de deformação em três átomos unidos por ligações covalentes	31
Figura 2.5 Esquema de uma extrusora monorosca	34
Figura 2.6 Esquema de produção de filme tubular por extrusão.....	35
Figura 2.7 Esquema de um ensaio de tração, onde A e B são as garras e C o corpo de prova	38
Figura 2.8 Curva de tensão <i>versus</i> deformação	39
Figura 3.1 Produção de pellets de blenda Atp:PBAT (50:50).....	43
Figura 3.2 Fluxograma da produção do amido termoplástico	43
Figura 3.3 Fluxograma da produção das blendas de amido termoplástico e copoliéster	44
Figura 3.4 Produção de filme de blenda Atp:PBAT (50:50)	45
Figura 4.1 Fotos dos pellets reprocessados: (a) PBAT, (b) ATp:PBAT (50:50), (c) ATp:PBAT (60:40), (d) ATp:PBAT (70:30), (e) ATp:PBAT (80:20), (f) ATp:PBAT (90:10), (g) Atp	56

Figura 4.2 Fotos dos filmes: (a) PBAT, (b) ATp:PBAT (50:50), (c) ATp:PBAT (60:40), (d) ATp:PBAT (70:30), (e) ATp:PBAT (80:20), (f) ATp:PBAT (90:10), (g) Atp59

Figura 4.3 Micrografias da superfície dos filmes por MEV: (a) PBAT, (b) ATp:PBAT (50:50), (c) ATp:PBAT (60:40), (d) ATp:PBAT (70:30), (e) ATp:PBAT (80:20), (f) ATp:PBAT (90:10), (g) Atp. Magnitude de 1200x63

Figura 4.4 Micrografias da fratura dos filmes por MEV: (a) PBAT, (b) ATp:PBAT (50:50), (c) ATp:PBAT (60:40), (d) ATp:PBAT (70:30), (e) ATp:PBAT (80:20), (f) ATp:PBAT (90:10), (g) Atp. Magnitude de 1200x64

Figura 4.5 Micrografia da fratura de filme de ATp. Magnitude de 150x.....65

Figura 4.6 Opacidade dos filmes de PBAT, ATp e suas blends.....66

Figura 4.9 Espectros no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos filmes de PBAT (a), ATp:PBAT (50:50) (b), ATp:PBAT (60:40) (c), ATp:PBAT (70:30) (d), ATp:PBAT (80:20) (e), ATp:PBAT (90:10) (f) e ATp (g)69

Figura 4.10 Isotermas de sorção de água dos filmes a 25°C. ● PBAT; ■ ATp:PBAT (50:50); ◆ ATp:PBAT (60:40); ▲ ATp:PBAT (70:30); ● ATp:PBAT (80:20); ■ ATp:PBAT (90:10); ◆ Atp73

Figura 4.11 Cinética de sorção de água dos filmes sob 11, 33, 53, 75 e 90% de URE a 25°C. ● PBAT; ■ ATp:PBAT (50:50); ◆ ATp:PBAT (60:40); ▲ ATp:PBAT (70:30); ● ATp:PBAT (80:20); ■ ATp:PBAT (90:10); ◆ ATp.....76

Figura 4.12 Variações dimensionais dos filmes em função do teor de amido e da umidade relativa de equilíbrio. Barras azuis escuras (■) equivalem a filmes condicionados em 64% de UR, violetas (■) em 75% de UR e azuis claras (■) em 97% de UR.....83

Figura 4.13 Tensão na ruptura em relação ao teor de amido de filmes condicionados a 53 e 64% de URE. (L) sentido longitudinal, do processamento dos filmes; (T) sentido transversal, de expansão dos balões86

Figura 4.14 Elongação em relação ao teor de amido de filmes condicionados a 53 e 64% de URE. (L) sentido longitudinal, do processamento dos filmes; (T) sentido transversal, de expansão dos balões87

Figura 4.15 Módulo de Young em relação ao teor de amido de filmes condicionados a 53 e 64% de URE. (L) sentido longitudinal, do processamento dos filmes; (T) sentido transversal, de expansão dos balões89

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Filmes para embalagem comumente utilizados.....	22
Tabela 2.2 Códigos de identificação de resinas para reciclagem e quantidades geradas e recicladas nos Estados Unidos da América	23
Tabela 2.3 Propriedades de filmes de poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) e de polietileno de baixa densidade (PEBD) com 50 µm de espessura	25
Tabela 4.1 Avaliação subjetiva de filmes de amido termoplástico (ATp), poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) e blendas de ATP/PBAT.....	60
Tabela 4.2 Principais bandas observadas no filme de Poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	68
Tabela 4.3 Principais bandas observadas no filme de amido termoplástico (ATp) por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	70
Tabela 4.4 Teores de PBAT utilizados na formulação e extraídos dos pellets.....	71
Tabela 4.5 Espessura e densidade dos filmes de poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT), amido termoplástico (ATp) e das blendas	72
Tabela 4.6 Parâmetros do modelo de GAB ajustado às isotermas de sorção de filmes de ATp de mandioca e PBAT	75
Tabela 4.7 Valores das constantes (k_1 e k_2) e coeficiente de determinação (r^2) para equações de curvas de sorção (modelo de Singh e Kulshrestha) ^a para os filmes de ATP/PBAT em diferentes umidades relativas	77

Tabela 4.8 Permeabilidade ao vapor de água (PVA), coeficiente de solubilidade da água (β) e coeficiente de difusão da água (D^w) nos filmes preparados com diferentes teores de Atp.....	79
---	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABAM	Associação Brasileira dos Produtores de Amido de Mandioca
ATp	Amido termoplástico
BTA	Butileno adipato co-tereftalato
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
L	Sentido longitudinal, de tracionamento dos filmes
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
PBAT	Poli(butileno adipato co-tereftalato)
PBSA	Poli(butileno succinato co-adipato)
PCL	Policaprolactona
PEA	Poliesteramida
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PET	Polietileno Tereftalato
PHA	Poli(hidroxialcanoato)

PHB	Poli(hidroxi butirato)
PLA	Ácido polilático
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PVA	Permeabilidade ao vapor de água
PVC	Cloreto de polivinila
PVOH	Álcool polivinílico
T	Sentido transversal, de expansão dos balões
UR	Umidade relativa
URE	Umidade relativa de equilíbrio

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 FILMES BIODEGRADÁVEIS	20
2.1.1 Importância.	20
2.1.2 Matérias-primas.....	21
2.1.2.1 Polímeros sintéticos	21
2.1.2.2 Polímeros biodegradáveis	23
2.1.2.3 Polímeros sintéticos biodegradáveis	24
2.1.2.4 Amido	25
2.1.2.5 Blendas de amido e polímeros sintéticos	29
2.1.3 Temperaturas de Transição dos Polímeros	32
2.1.4 Processamento de Polímeros por Extrusão	33
2.1.5 Propriedades Óticas	36
2.1.6 Propriedades Mecânicas	37
2.1.7 Propriedades de Barreira	40
3 MATERIAL E MÉTODOS	42
3.1 MATERIAL	42
3.2 MÉTODOS	42
3.2.1 Produção dos Filmes.....	42
3.2.2 Caracterização do Filmes.....	45
3.2.2.1 Avaliação Subjetiva	45
3.2.2.2 Microestrutura	46
3.2.2.3 Opacidade aparente.....	46
3.2.2.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	47
3.2.2.5 Espessura	47
3.2.2.6 Permeabilidade ao vapor de água	47
3.2.2.7 Isotermas de sorção.....	48
3.2.2.8 Determinação do coeficiente de solubilidade	49
3.2.2.9 Determinação do coeficiente de difusão efetivo (Dw)	50
3.2.2.10 Cinética de sorção de água.....	51

3.2.2.11 Mudanças dimensionais nos filmes após condicionamento	51
3.2.2.12 Testes de Tração	52
3.2.2.13 Extração de PBAT	52
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
4.1 PRODUÇÃO DOS FILMES	54
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES	60
4.2.1 Avaliação subjetiva.....	60
4.2.2 Microestrutura	61
4.2.3 Opacidade aparente.....	66
4.2.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	67
4.2.5 Extração de PBAT.....	70
4.2.6 Espessura e densidade dos filmes.....	71
4.2.7 Isotermas de sorção de água.....	72
4.2.8 Cinética de sorção de água.....	75
4.2.9 Permeabilidade ao vapor de água, coeficiente de solubilização e coeficiente de difusão.....	78
4.2.10 Mudanças dimensionais dos filmes após condicionamento	82
4.2.11 Propriedades mecânicas.....	85
CONCLUSÕES	94
CONSIDERAÇÕES FINAIS	95
REFERÊNCIAS	96

1 INTRODUÇÃO

O Brasil produz cerca de 240 mil toneladas de lixo por dia. Desse total, cerca de 88% é destinado para lixões a céu aberto e apenas 2% de todo o lixo do Brasil é reciclado (AjudaBrasil, 2008). Uma vez não disposto de maneira adequada, o lixo torna-se um grave problema sanitário e ambiental.

Um dos maiores contribuintes ao grande volume de lixo gerado em todo o mundo são as embalagens, que somam cerca de um terço de todo o resíduo sólido domiciliar gerado na Europa (Klingbeil, 2000 *apud* Davis e Song, 2006). É notável a enorme quantidade de plásticos utilizada na produção de embalagens, sendo sua grande maioria formada de polímeros não-biodegradáveis derivados de petróleo.

A maioria dos resíduos plásticos tem sido incinerada ou enterrada, entretanto, a incineração de resíduos plásticos, em particular, leva a uma poluição ambiental secundária, devido à produção de gases tóxicos (Kim *et al.*, 2000).

Os esforços feitos para a conscientização da sociedade em favor da reutilização e reciclagem dos materiais plásticos podem solucionar os problemas gerados pela poluição, mas não favorecem o desenvolvimento sustentável.

Com isso, a utilização de polímeros biodegradáveis a partir de fontes renováveis torna-se uma alternativa, pois podem passar pelo processo de compostagem, que é um processo de deterioração de resíduos por biodegradação e é considerada a rota mais segura para tratamento de resíduos de embalagens biodegradáveis (Davis e Song, 2006).

O amido é um polímero com bom potencial para a produção de materiais termoplásticos biodegradáveis devido ao seu baixo custo, disponibilidade e produção a partir de fontes renováveis. O amido de mandioca constitui uma

excelente alternativa, uma vez que o Brasil é o segundo maior produtor mundial de mandioca (IEA, 2006) e o estado do Paraná é o maior produtor nacional de amido de mandioca, participando com 65% da produção em 2006 (ABAM, 2008).

Entretanto, a utilização do amido encontra algumas limitações na utilização como embalagem, que incluem baixa resistência à umidade e propriedades mecânicas inadequadas para aplicação comercial.

Polímeros sintéticos biodegradáveis podem ser obtidos por processos petroquímicos, fermentação ou outros processos biotecnológicos, entretanto seus preços ainda são altos em comparação com os polímeros não biodegradáveis comerciais (Marsh e Bugusu, 2007).

Para solucionar as limitações dos termoplásticos de amido e o alto custo dos polímeros sintéticos biodegradáveis disponíveis atualmente, diversas pesquisas têm sido realizadas com combinações de biopolímeros de amido e polímeros sintéticos, e a extrusão é uma alternativa de processamento devido à rapidez, por requerer menos espaço e um número menor de etapas de produção em comparação ao método de *casting* e por ser o método como é produzido grande parte dos filmes comerciais.

O objetivo do trabalho foi produzir filmes a partir de blendas de amido de mandioca e um polímero sintético biodegradável e cujas propriedades mecânicas e de barreira fossem adequadas para aplicação comercial. O polímero utilizado foi o poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) e as blendas continham altos teores de amido de mandioca termoplástico ($\geq 50\%$).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 FILMES BIODEGRADÁVEIS

2.1.1 Importância

A degradação de produtos alimentícios depende de fatores intrínsecos ao produto e também de fatores extrínsecos, tais como quantidade e tipo de luz incidente sobre o produto e contato do produto com oxigênio e umidade, entre outros. A principal ferramenta de proteção destes produtos quanto a fatores externos são as embalagens.

As embalagens de alimentos podem retardar a degradação do produto, conservar efeitos benéficos do processamento, estender a vida útil do produto e manter a qualidade e segurança do alimento, pois proporciona proteção contra perigos químicos, físicos e biológicos.

Os filmes plásticos são utilizados em larga escala para embalar alimentos, sendo que sua utilização está condicionada às suas propriedades mecânicas e de barreira. Plásticos sintetizados petroquimicamente como poliolefinas, poliésteres e poliamidas são cada vez mais utilizados como embalagens por serem disponíveis em grandes quantidades, a baixo custo e com boas características funcionais (Tharanthan, 2003). Sua ampla utilização relaciona-se com suas vantagens em relação a outros materiais, pois são química e mecanicamente resistentes, leves e podem ser termossoldados ou impressos. A maior desvantagem dos materiais plásticos é que eles não são biodegradáveis, gerando poluição ambiental. Dessa

forma, seu uso deveria ser restrito para diminuir problemas ecológicos (Tharanthan, 2003).

2.1.2 Matérias-primas

2.1.2.1 Polímeros sintéticos

Os polímeros sintéticos são macromoléculas compostas por muitas (dezenas de milhares) unidades de repetição (-meros) unidas por ligações covalentes. Quando esta cadeia é formada por mais de um tipo de -mero, o polímero é denominado copolímero.

Quanto à estrutura química, podem ser polímeros de cadeia carbônica (poliolefinas, polímeros de dienos, estirênicos, clorados, fluorados ou acrílicos, polivinil ésteres e poli(fenol-formaldeído)) ou polímeros de cadeia heterogênea (poliéteres, poliésteres, policarbonato, poliamidas, poliuretanos, aminoplásticos, siliconas) (Canevarolo Jr., 2006).

Ainda segundo Canevarolo Jr. (2006), os polímeros podem ser classificados quanto ao seu comportamento mecânico como plásticos e elastômeros. Os plásticos são materiais sólidos à temperatura ambiente, enquanto que os elastômeros podem deformar-se, no mínimo, duas vezes o seu comprimento inicial à mesma temperatura.

Os plásticos podem ser subdivididos em termoestáveis e termoplásticos. A primeira categoria se refere aos polímeros que se solidificam ou estabilizam irreversivelmente quando aquecidos, não podendo ser remoldados, como o

baquelite e o epóxi. Já os termoplásticos podem ser fundidos com o aumento da temperatura, voltando à sua condição original à temperatura ambiente. Como podem ser facilmente moldados na forma de garrafas, bandejas e filmes, são ideais para a utilização em embalagens alimentícias (Marsh e Bugusu, 2007).

O termo *filme* é usado para designar placas poliméricas com espessura inferior a 0,254mm. Os materiais mais utilizados na fabricação de filmes para embalagens são mostrados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 Filmes para embalagem comumente utilizados.

Tipo de filme	Unidade monomérica	Características
Polietileno	Etileno	Boas propriedades mecânicas, termossoldável.
Polivinilideno	Vinilideno	Boa barreira contra vapor d'água e oxigênio, não muito resistente, termossoldável.
Poliéster	Etilenoglicol + ácido tereftálico	Boas propriedades mecânicas, barreira pobre contra vapor d'água e oxigênio, não é termossoldável.
Poliamida (Nylon)	Diamina + vários ácidos	Boa resistência, termossoldável, barreira pobre contra vapor d'água e oxigênio.
Celofane	Glicose (celulose)	Boa resistência, boa barreira contra vapor d'água e oxigênio, não é termossoldável.

Fonte: Tharanthan, 2003.

Materiais poliméricos estão presentes no nosso dia-a-dia e, portanto, resíduos de polímeros sintéticos não-biodegradáveis são um dos grandes problemas ambientais das nações industrialmente avançadas. Como pode ser visto na Tabela 2.2, a quantidade de resíduos plásticos reciclados é muito aquém da quantidade gerada nos Estados Unidos da América, por exemplo. Dessa forma, o

desenvolvimento de materiais seguros ecologicamente, como os polímeros biodegradáveis, é um importante objeto de estudo.

Tabela 2.2. Códigos de identificação de resinas para reciclagem e quantidades geradas e recicladas nos Estados Unidos da América.

Resina	Código	Quantidade gerada (x10 ³ ton)	Quantidade reciclada (%)
Polietileno tereftalato (PET)	1	2.860	19
Polietileno de alta densidade (PEAD)	2	5.890	9
Cloreto de polivinila (PVC)	3	1.640	-
Polietileno de baixa densidade (PEBD)	4	6.450	3
Polipropileno (PP)	5	4.000	0,3
Poliestireno (PS)	6	2.590	-
Outras resinas	7	5.480	7

Fonte: American Plastics Council e Environmental Protection Agency *apud* Marsh e Bugusu (2007).

2.1.2.2 Polímeros biodegradáveis

Os polímeros biodegradáveis podem ser classificados em quatro famílias. A primeira é a família dos agro-polímeros (p.ex. polissacarídeos) obtidos pelo fracionamento de biomassa. A segunda família é a dos poliésteres obtidos por fermentação de biomassa ou plantas geneticamente modificadas (p.ex. poli(hidroxicanoato) - PHA). A terceira é a dos poliésteres sintetizados a partir de monômeros obtidos de biomassa (p.ex. ácido polilático - PLA). A quarta família é a dos poliésteres totalmente sintetizados por processos petroquímicos (p.ex. policaprolactona - PCL, poliésteramida - PEA, copoliésteres alifáticos ou aromáticos) (Averous e Boquillon, 2004).

2.1.2.3 Polímeros sintéticos biodegradáveis

Com exceção da família dos agro-polímeros, os polímeros biodegradáveis são poliésteres. Estes poliésteres biodegradáveis são alifáticos naturalmente, ao contrário dos poliésteres não biodegradáveis, que são aromáticos (Muller *et al.*, 1998).

Os poliésteres biodegradáveis possuem algumas limitações. O poli(hidroxi butirato) (PHB), por exemplo, atualmente ainda tem um alto custo de produção; o PLA possui propriedades muito boas, porém necessita de hidrólise química para sua biodegradação; e o PCL possui um ponto de fusão baixo (Muller *et al.*, 1998).

Com o objetivo de aliar a biodegradabilidade dos poliésteres alifáticos às boas propriedades de uso dos poliésteres aromáticos, surgiram os copoliésteres alifáticos aromáticos (Muller *et al.*, 1998), uma vez que foi demonstrado que copoliésteres sintéticos contendo constituintes aromáticos também são degradados por microorganismos (Witt *et al.*, 2001).

A partir de 1998 um copoliéster alifático aromático começou a ser comercializado pela BASF (Alemanha) com o nome comercial de Ecoflex[®]: o poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT). O PBAT (Figura 2.1) é um copoliéster BTA. Essa classe de copoliésteres é obtida pela combinação de 1,4 butanodiol, ácido adípico e ácido tereftálico (Muller *et al.*, 1998).

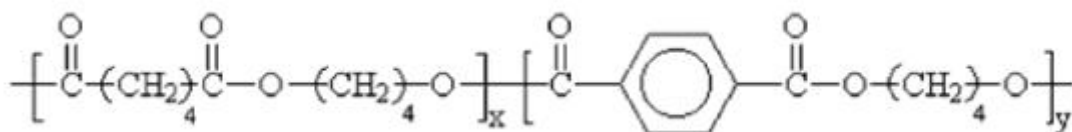


Figura 2.1: Estrutura química do poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT).

O PBAT supera as desvantagens de muitos materiais alifáticos e aliando boas propriedades materiais com biodegradabilidade (Witt *et al.*, 2001). A Tabela 2.3 fornece uma comparação entre algumas propriedades de tensão e permeabilidade e a transparência do PBAT e do polietileno de baixa densidade (PEBD).

Tabela 2.3 Propriedades de filmes de poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) e de polietileno de baixa densidade (PEBD) com 50 μm de espessura.

Propriedade	Unidade	PBAT	PEBD
Transparência	%	82	89
Resistência máxima à tração	N/mm ²	35/44	26/20
Elongamento	%	560/710	300/600
Permeabilidade a O ₂	mL/(m ² .d.bar)	1400	2900
Taxa de permeabilidade a vapor de água	g/(m ² .d)	170	1,7

Fonte: Adaptado de Basf, 2001.

2.1.2.4 Amido

Embora a substituição total de plásticos sintéticos por materiais oriundos de fontes renováveis e biodegradáveis não seja possível em curto e médio prazo, para algumas aplicações, como sacos para lixo, sacolas de supermercados e aplicações na agricultura, essa substituição parece ser bastante útil e viável. Essa substituição poderia também, e principalmente, permitir a preservação das reservas de petróleo (Tharanthan, 2003).

Globalmente, esforços estão sendo feitos para o desenvolvimento de bioplásticos a partir de polímeros renováveis para uso em filmes. Para obter sucesso em tais esforços, conhecimentos fundamentais pertinentes às propriedades do material e sua caracterização são essenciais (Imam *et al.*, 2005).

Vários bioplásticos comercializados atualmente são derivados de amido. Eles podem ser constituídos por amido apenas, no caso de espumas de preenchimento, ou amido complexado com outros poliésteres biodegradáveis, como o Mater-Bi[®], produzido pela Novamont (Itália). Outra forma de utilização de amido na obtenção de bioplásticos é a sua fermentação para obtenção de ácido lático, que depois é polimerizado a ácido polilático (PLA) (Bastioli, 2001).

Os materiais a base de amido se destacam entre os materiais oriundos de fontes renováveis (Davis e Song, 2006), sendo utilizados para a produção de filmes, itens moldados por injeção e expandidos (Bastioli, 2001).

Muitos estudos têm sido feitos para analisar as propriedades mecânicas e de barreira e estrutura dos filmes a base de amido (Averous e Boquillon, 2004; Bertuzzi, Armada e Gottifredi, 2007; Fama et al., 2006; Mali *et al.*, 2004; Matzinos *et al.*, 2002; Müller, Yamashita e Laurindo, 2008; Santayanon e Wootthikanokkhan, 2003; Suvorova *et al.*, 1999; Tapia-Blácido *et al.*, 2005). O uso do amido como biopolímero constitui solução interessante por ele ser oriundo de fonte renovável, além de ser abundante e de baixo custo, quando comparado com polímeros biodegradáveis comerciais.

Os amidos são polissacarídeos vegetais classificados fisiologicamente como substâncias de reserva. Encontram-se principalmente em grãos de cereais, tubérculos e raízes, como batata e mandioca, sob a forma de grânulos (Cheftel e Cheftel, 1976).

O amido é formado primariamente por cadeias ramificadas e lineares de moléculas de glicose, denominadas de amilopectina e amilose, respectivamente (Figura 2.2). A amilose é uma molécula linear com algumas ramificações, enquanto a amilopectina é uma molécula altamente ramificada (Cheftel e Cheftel, 1976). A

preponderância de amilose em amidos proporciona filmes mais fortes e flexíveis. A estrutura ramificada da amilopectina geralmente leva a formação de filmes com propriedades mecânicas mais pobres, com baixa resistência à tensão e ao alongamento (Tharanathan, 2003).

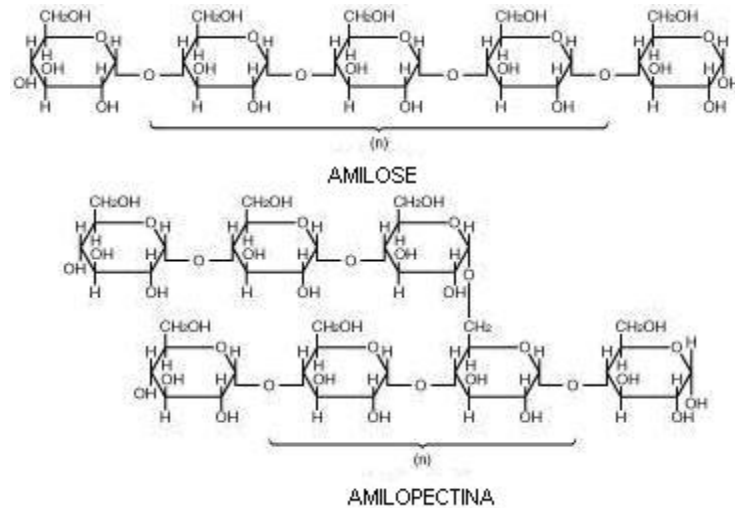


Figura 2.2 Estrutura da amilose e da amilopectina.

Em todo o mundo o milho representa a maior fonte comercial de amido, enquanto a mandioca é uma importante fonte de amido em alguns países, como o Brasil, que é o segundo maior produtor de mandioca do mundo (ABAM, 2008). O amido de mandioca é apreciado por sua clareza, baixa temperatura de gelatinização e boa estabilidade do gel (Sedas e Kubiak *apud* Mali *et al.*, 2006).

O amido não é um termoplástico verdadeiro, mas na presença de um plastificante (água, glicerol, sorbitol, etc.), altas temperaturas (90-180°C) e cisalhamento, ele funde e flui, permitindo seu uso em equipamentos de injeção, extrusão e sopro, como para os plásticos sintéticos (Vilpoux e Averous, 2003). Materiais a base de amido podem ser produzidos por equipamentos empregados

para polietileno de baixa densidade com mínima ou nenhuma modificação (Bastioli, 2001).

O tipo de amido envolvido, a umidade, pressão, temperatura, tipo e quantidade de plastificante são fatores que influenciam significativamente o processo de conversão de amido em termoplástico. Amidos termoplásticos com diferentes propriedades podem ser preparados pela alteração de um ou mais desses fatores (Matzinos *et al.*, 2002).

Para obtenção de um termoplástico a base de amido, sua estrutura granular precisa ser destruída para dar origem a uma matriz polimérica homogênea e essencialmente amorfa (Souza e Andrade, 2000). A obtenção dessa matriz amorfa é obtida pela gelatinização, feita pelo aquecimento do amido nativo em presença de um plastificante, como água ou glicerol (Corradini *et al.*, 2005).

A gelatinização tem sido definida como a transição de fase dos grânulos de amido de um estado ordenado para um desordenado. Essa transição sempre envolve a perda de cristalinidade, perda de ordem anisotrópica (birrefringência) e hidratação do amido (Hermansson e Svegmarm, 1996). Esse fenômeno pode ser estudado por calorimetria diferencial de varredura (DSC), que possibilita determinar a temperatura na qual ocorre o rompimento dos grânulos de amido (Souza e Andrade, 2000).

Muitos trabalhos reportam a produção e caracterização de filmes de amido por *casting* (Yavuz e Babaç, 2003; Parra *et al.*, 2004; Mali *et al.*, 2002, 2004), que consiste na secagem de uma solução formadora de filme sobre um suporte (Tapia-Blacido *et al.*, 2005). Entretanto, a produção de filmes por *casting* demanda muito tempo, espaço e etapas em relação à extrusão.

O processo de extrusão de amidos causa uma ampla variedade de mudanças nas estruturas morfológica e molecular dos grânulos devido à dissipação de energias térmica e mecânica (Brümmer *et al.*, 2002).

Além de ser utilizada na fabricação de polímeros peletizados ou na forma de filmes, a extrusão é um processo termomecânico amplamente utilizado para converter materiais crus em uma variedade de produtos finais, como salgadinhos, cereais matinais e produtos assados. Na extrusão convencional, materiais contendo amido são aquecidos sob pressão com umidade de até 20% em temperaturas menores que 200°C. Com tais umidade e temperatura, os grânulos de amido passam pela gelatinização (Alavi *et al.*, 2002).

A umidade inicial do amido aliada a altas taxas de cisalhamento, temperaturas e pressões aplicadas durante a extrusão possibilitam modificar termomecanicamente o amido para vários fins (Chang e El-Dash, 2003), como para a produção de amido termoplástico (ATp) e blendas de ATp e polímeros sintéticos. Entretanto o amido puro não é um bom substituto dos polímeros plásticos convencionais, pois é solúvel em água, difícil de processar e quebradiço (Dufresne e Vignon, 1998).

2.1.2.5 Blendas de amido e polímeros sintéticos

A princípio, algumas das propriedades do amido podem ser melhoradas pela mistura com polímeros sintéticos (Dufresne e Vignon, 1998).

A adição de álcool polivinílico (PVOH) em misturas de amido com 20 % de glicerol aumentou o alongamento de materiais extrusados em 10 vezes. A adição de PVOH às misturas também preveniu o aparecimento de rachaduras na superfície destes materiais (Mao *et al.*, 2002).

Briassoulis (2006) demonstra que filmes produzidos a partir de amido complexado com poliésteres biodegradáveis e utilizados para cobertura morta de solo (*mulching*) apresentaram um bom comportamento mecânico, sendo que a tensão na ruptura pode ser comparada à de filmes convencionais não biodegradáveis utilizados na agricultura.

Em misturas de polímeros, é essencial o estudo das características morfológicas do produto final, uma vez que a maioria das suas propriedades, especialmente as propriedades mecânicas, depende dessas características (Matzinos *et al.*, 2002) e esse estudo pode ser feito através da microscopia eletrônica de varredura.

As propriedades mecânicas, óticas e de barreira de um filme feito pela mistura de polímeros irão depender das interações e compatibilidade entre eles. Uma técnica utilizada para a caracterização de misturas de polímeros é a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (Sakanaka, 2007). Esta técnica permite a identificação completa de moléculas e suas concentrações, fornecendo inclusive informações sobre ligações químicas que possam ocorrer em estruturas multicomponentes (Smith, 1996).

Na espectroscopia no infravermelho, a radiação infravermelha causa o aumento da amplitude de vibração das ligações covalentes de átomos de compostos orgânicos. Essas vibrações são quantificadas e, enquanto ocorrem, os compostos absorvem a energia em regiões particulares da porção infravermelha do espectro.

As moléculas podem vibrar de várias maneiras. Dois átomos unidos por uma ligação covalente podem sofrer uma vibração de estiramento, onde os átomos se movem para frente e para trás, como se estivessem presos por uma mola, como pode ser visto na Figura 2.3 (Solomons e Fryhle, 2001).

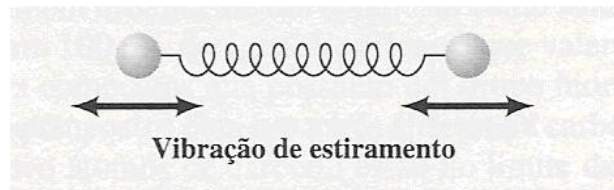


Figura 2.3 Modelo de vibração de estiramento em dois átomos unidos por ligação covalente. Fonte: Solomons e Fryhle, 2001.

Três átomos podem também sofrer diferentes vibrações de estiramento e de deformações, como pode ser visto na Figura 2.4.

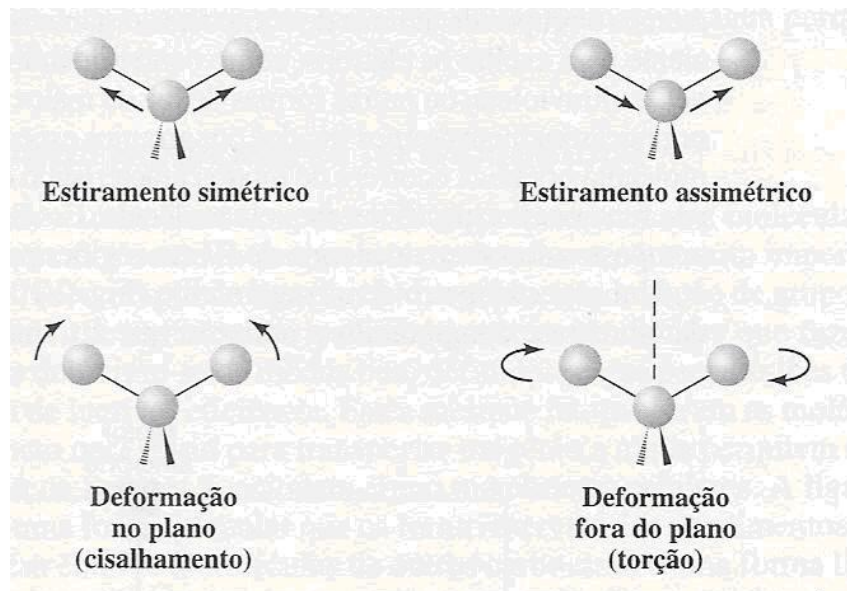


Figura 2.4 Modelos de diferentes vibrações de estiramento e de deformação em três átomos unidos por ligações covalentes. Fonte: Solomons e Fryhle, 2001.

A absorção de radiação eletromagnética, no eixo y, fornece dados quantitativos das ligações, enquanto que o comprimento de onda, no eixo x, fornece dados qualitativos das ligações.

As propriedades mecânicas de filmes flexíveis estão associadas com o desempenho mecânico desses materiais durante o processamento, manuseio e estocagem. As propriedades de tração são úteis para identificação e caracterização

de filmes flexíveis, com aplicação no desenvolvimento, na especificação e na avaliação da qualidade desses materiais (Sarantópoulos *et al.*, 2002).

A capacidade de uma embalagem de resistir à absorção ou à evaporação de gases e vapores, resistir à permeação de lipídios e à passagem de luz é definida como barreira. A determinação da quantidade máxima de umidade que pode permear através de uma embalagem é fundamental para a especificação de embalagens para produtos sensíveis ao ganho de umidade. A taxa de permeabilidade ao oxigênio é uma característica importante dos materiais flexíveis utilizados para proteção de produtos sensíveis ao oxigênio (Sarantópoulos *et al.*, 2002).

Filmes com diferentes características podem ser produzidos pela variação de sua composição e de seu processo de produção. O tipo de aplicação do produto originado irá depender, principalmente, de suas propriedades óticas, mecânicas, de barreira e térmicas.

2.1.3 Temperaturas de Transição dos Polímeros

As temperaturas de transição caracterizam o comportamento térmico dos polímeros, sendo temperaturas onde ocorrem transições termodinâmicas.

A temperatura de fusão (T_f) é a temperatura na qual ocorre mudança de fase (cristalina para amorfa) e é uma transição termodinâmica de primeira ordem, afetando variáveis como volume específico e entalpia.

A temperatura de transição vítrea (T_g) é uma transição termodinâmica de segunda ordem que ocorre somente em materiais amorfos e parcialmente cristalinos e muda o grau da mobilidade molecular. Durante essa transição, o material passa de um estado duro, rígido e quebradiço (vítreo) para um estado elastomérico (gomoso).

Algumas propriedades que mudam com a transição vítrea são o Módulo de *Young*, coeficiente de expansão linear, índice de refração e calor específico.

A contribuição dos plastificantes para a produção de filmes flexíveis de amido está relacionada à diminuição da Tg do material, proporcionada pelo aumento da mobilidade das cadeias poliméricas (Lourdin *et al.*, 1997).

A temperatura máxima de uso de um dado polímero é determinada pela sua temperatura de amolecimento, que, para polímeros pouco cristalinos e amorfos, é próxima e abaixo da Tg. Para polímeros altamente cristalinos é próxima e abaixo da Tf (Canevarolo Jr., 2006).

2.1.4 Processamento de Polímeros por Extrusão

A extrusão é um processo fundamentado na mistura e transporte de materiais por meio de uma rosca sem-fim. No processo de extrusão, a rosca tem a capacidade de fundir ou amolecer, homogeneizar e plastificar o polímero. É devido ao movimento, e conseqüentemente cisalhamento sobre o material, que a rosca única gera cerca de 80% da energia térmica e mecânica necessária para transformar os polímeros (Manrich, 2005). Outra parte da energia é obtida de aquecedores externos. A Figura 2.5 ilustra as partes funcionais de uma extrusora de rosca única, que são descritas a seguir segundo Manrich (2005).

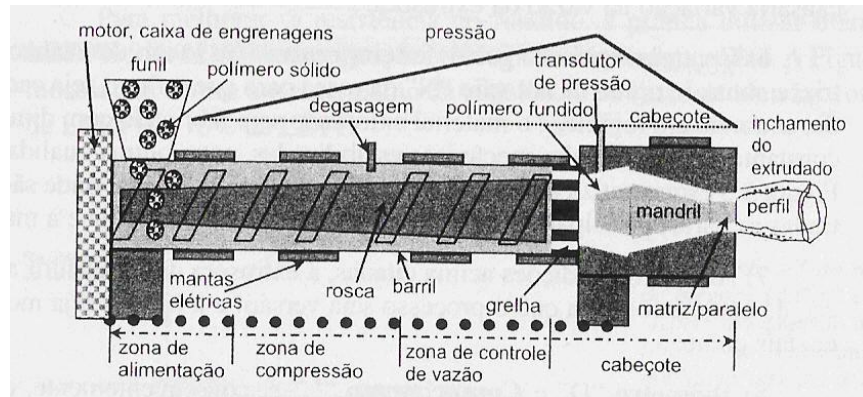


Figura 2.5 Esquema de uma extrusora monorosca. Fonte: Manrich, 2005.

O funil é a peça responsável pela alimentação da extrusora, sendo que o material pode ser alimentado na forma de pó, grânulo ou pellet.

O canhão e a rosca devem ser compridos o suficiente para gerar pressão e transmissão de calor, de modo a promover a plastificação do polímero. O canhão é a peça que recebe aquecimento externo. A rosca tem a missão de comprimir, cisalhar e homogeneizar o polímero.

Ao final da rosca deve haver uma restrição para gerar pressão, podendo ser a própria matriz ou uma grelha, com ou sem telas filtrantes. Essa pressão evita que o material saia distorcido, ou espiralado, devido ao movimento da rosca.

No cabeçote, conjunto que fica à frente da rosca, se encontra a matriz, que é a peça responsável pelo perfil do extrudado. O trabalho da matriz aliado ao da linha de acabamento (tracionadores, bobinas, injeção de ar comprimido) resulta no produto final, que pode ser obtido na forma de filmes, fitas, fios e pellets.

A forma de pellet é utilizada para alimentação da extrusora a fim de se obter os demais perfis de extrudados. Pellets de polímeros diferentes podem ser misturados em proporções específicas e alimentados na extrusora para obtenção de blendas.

Pellets de ATP são obtidos com sucesso pelo processo de extrusão, que proporciona um ambiente fechado de alta pressão com aquecimento e cisalhamento suficientes para fazer a transição da estrutura cristalina do amido em amorfa. Uma vez que o amido é gelatinizado e plastificado, se torna ATP, que pode ser então utilizado para a confecção de filmes (Huneault e Li, 2007).

Para a confecção de filmes por extrusão, são utilizadas matrizes anelares. Nessas matrizes a massa é separada por uma peça central, o mandril, que faz com que a massa seja espalhada na forma anelar. Pelo centro do mandril ocorre a injeção de ar, responsável pela expansão do tubo de polímero até balão. A Figura 2.6 esquematiza esse processo.

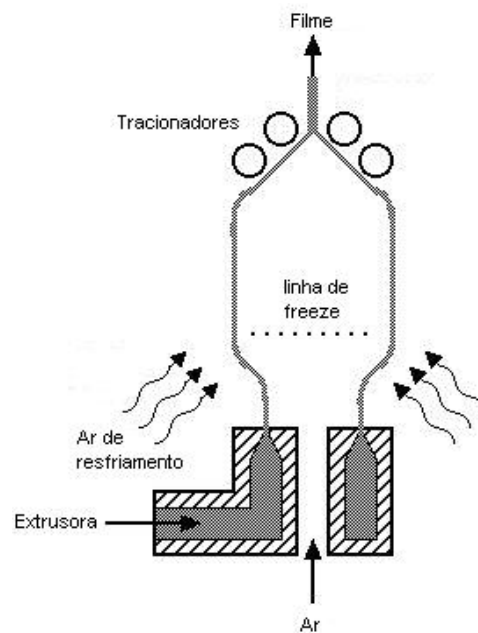


Figura 2.6 Esquema de produção de filme tubular por extrusão. Adaptado de Film Blowing, 2001.

Ao contrário do que acontece em filmes obtidos por *casting*, filmes obtidos por extrusão podem apresentar um comportamento anisotrópico. Dessa forma, as propriedades de tensão no sentido do processamento (longitudinal) do balão podem

diferir das do sentido de expansão (transversal) do balão (Sakanaka, 2007; Thuwall *et al.*, 2008).

2.1.5 Propriedades Óticas

A embalagem de um produto é freqüentemente a única forma de exposição do produto ao consumidor antes de sua compra (Marsh e Bugusu, 2007). Dessa forma, os materiais escolhidos na confecção de embalagens desempenham um papel fundamental no *marketing* de produtos.

As propriedades óticas de filmes de polímeros estão relacionadas à opacidade (transparência), cor e brilho.

A cor e o brilho de uma embalagem estão geralmente relacionados à imagem do produto. Já a opacidade desempenha um papel de maior importância, uma vez que determinados produtos, principalmente alimentícios, estão suscetíveis à fotodegradação ou fotoxidação, fazendo com que a embalagem seja uma importante ferramenta de barreira à ação da luz.

Filmes a base de amido geralmente apresentam certa opacidade ou barreira à transmissão de luz. Ao serem misturados com outros materiais como: proteínas, lipídios, plastificantes e emulsificantes, sofrem reações que podem resultar em mudanças de cor, o que, por sua vez, também vai afetar a sua aplicabilidade (Sakanaka, 2007).

2.1.6 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas afetam fabricantes e usuários de filmes flexíveis, pois estão associadas com o desempenho mecânico desses materiais nos equipamentos de conversão, nas máquinas de condicionamento e frente às inúmeras solicitações das condições de estocagem e distribuição (Sarantópoulos *et al.*, 2002).

Valores de propriedades mecânicas como resistência à tensão, módulo de elasticidade, alongação, entre outros, podem servir como base de comparação do desempenho mecânico dos diferentes polímeros, assim como para a avaliação dos efeitos decorrentes da modificação do polímero-base (Canto e Pessan, 2007).

Os ensaios mecânicos podem ser de tração, compressão ou flexão, sendo que para filmes flexíveis as propriedades de tração são as mais úteis para identificação e caracterização.

O ensaio de determinação das propriedades de tração de um filme flexível envolve a separação, a uma velocidade constante, de duas garras que prendem as extremidades de um corpo-de-prova, registrando-se ao longo do ensaio a força ou a resistência que o material oferece à deformação (alongação) (Sarantópoulos *et al.*, 2002). Um esquema do ensaio pode ser observado na figura a seguir.

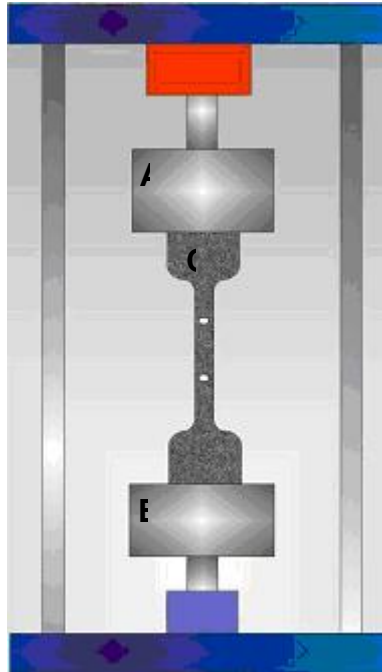
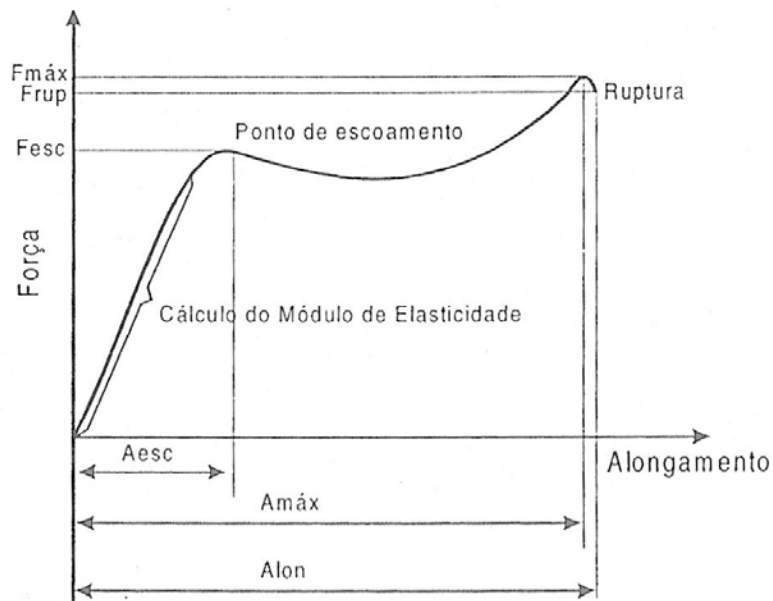


Figura 2.7 Esquema de um ensaio de tração, onde A e B são as garras e C o corpo de prova.

Os principais parâmetros mecânicos medidos no ensaio de tração são: resistência máxima à tração, porcentagem de alongação e o Módulo de elasticidade ou de *Young*. A resistência máxima à tração é a relação entre a força máxima de tração e a área da seção transversal inicial do corpo de prova; a porcentagem de alongação é a relação percentual entre a alongação do corpo-de-prova e seu comprimento inicial; o Módulo de *Young* está diretamente relacionado com a rigidez dos filmes, sendo calculado pela relação entre a tensão de tração e a deformação na região elástica da curva de tração *versus* deformação (Canto e Pessan, 2007; Sarantópoulos *et al.*, 2002; Canevarolo Jr., 2006) (Figura 2.7).



$F_{máx}$ = força máxima
 F_{rup} = força na ruptura
 F_{esc} = força no ponto de escoamento

A_{lon} = alongamento no ponto de ruptura
 $A_{máx}$ = alongamento na máxima força
 A_{esc} = alongamento no ponto de escoamento

Figura 2.8 Curva de tensão *versus* deformação. Fonte: Sarantopóulos *et al.*, 2002.

Como já foi dito, filmes de amido, por si só, são quebradiços e necessitam ter suas propriedades mecânicas melhoradas para fim de processamento e utilização. Um dos fatores que afeta positivamente as propriedades mecânicas de filmes de amido é a adição de um agente plastificante, como o glicerol (Alves *et al.*, 2007; Mali *et al.*, 2006; Parra *et al.*, 2004).

Plastificantes proporcionam uma maior flexibilidade à estrutura polimérica devido à redução de forças intermoleculares, aumentando a mobilidade entre as cadeias em filmes de amido (Bertuzzi *et al.*, 2007).

Em filmes de amido de mandioca contendo 15,6g de amilose/100g de amido, produzidos por *casting*, Alves *et al.* (2007) observaram que o aumento da concentração de glicerol de 20 para 45g/100g de amido resultou em uma diminuição de 21,7 para 5,4 MPa na tensão de ruptura, 40,5 para 0,2 MPa no Módulo de *Young*

e um aumento na porcentagem de alongação de 5,2 para 153,2%. Os mesmos autores observaram também que o aumento da concentração de amilose no amido tem um efeito contrário ao do aumento na concentração de plastificante, aumentando os valores de tensão na ruptura e Módulo de *Young* e diminuindo a porcentagem de alongação.

A mistura de amido com polímeros sintéticos é outra alternativa viável para melhorar as propriedades mecânicas dos filmes de amido, juntamente à adição de plastificantes.

Sakanaka (2007) relata o comportamento de blendas de ATp de mandioca e polibutileno succinato co-adipato (PBSA), um polímero sintético biodegradável. A tensão na ruptura e o módulo de *Young* dos filmes obtidos diminuíram significativamente quando a proporção ATp:PBSA foi de 70:30 para 30:70. A alongação no sentido longitudinal desses filmes, para a mesma mudança de formulação, aumentou aproximadamente 10 vezes.

2.1.7 Propriedades de Barreira

Dentre as funções desempenhadas por filmes para embalagens, destaca-se a proteção contra a ação de fatores ambientais, como gases, luz, vapor de água e odores.

A capacidade de uma embalagem de resistir à absorção ou à evaporação de gases e vapores, resistir à permeação de lípidos e à passagem de luz é definida como barreira (Sarantópoulos *et al.*, 2002).

Muitos produtos necessitam de embalagens que proporcionem uma barreira efetiva contra a permeação de vapor de água a fim de evitar ganho ou perda de

umidade, o que pode afetar o crescimento microbiano no produto, suas propriedades funcionais e sua qualidade sensorial. Portanto, a permeabilidade ao vapor de água (PVA) de um filme deve ser a menor possível.

Ao contrário das propriedades de tensão, em filmes de amido a PVA aumenta com a adição de plastificantes.

Bertuzzi *et al.* (2007) observaram um aumento linear da PVA com o aumento da concentração de glicerol em filmes de amido de milho obtidos por *casting*. O mesmo comportamento foi relatado por Mali *et al.* (2004) para filmes de amido de cará e Dias *et al.* (2007) para filmes de amido de mandioca.

Bertuzzi *et al.* (2007) atribuem esse fato à grande flexibilidade da estrutura polimérica originada pelo uso dos plastificantes, o que aumenta a mobilidade da água sorvida na estrutura. Já Müller, Yamashita e Laurindo (2008) propõem que a PVA é controlada pelo coeficiente de solubilidade (β) de água do filme de amido, e não pela abertura das cadeias poliméricas geradas pela adição de plastificantes.

Em seu trabalho, Müller, Yamashita e Laurindo (2008) avaliaram a permeabilidade ao vapor de água (PVA) de filmes de amido de mandioca, feitos por *casting*, plastificados com diferentes teores de glicerol e sorbitol (25, 30 e 35 g/100g de amido). Foram utilizados três gradientes de umidade relativa absolutos nos testes de PVA: 2-33%, 33-64% e 64-90%. Os autores observaram que o aumento da PVA, que ocorreu com o aumento da concentração de plastificante e com o aumento do gradiente absoluto de umidade relativa, foi acompanhado pelo aumento do coeficiente de solubilidade de água nos filmes, enquanto o coeficiente de difusão de água (D^w) se manteve praticamente constante.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 MATERIAL

Foram utilizados amido de mandioca nativo (Indemil, Brasil) e glicerol (Synth P. A.) para a produção do ATP.

O polímero biodegradável utilizado foi o poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT), que é um copoliéster produzido pela BASF (Alemanha) com nome comercial de Ecoflex[®] S BX 7025.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Produção dos Filmes

Os filmes foram produzidos por extrusão, com uma extrusora de laboratório marca BGM modelo EL-25 (Figura 3.1) composta por rosca com diâmetro de 250 mm; caixa de alimentação com refrigeração a água; acionamento por motor de 10 CV com inversor de frequência; 4 zonas de aquecimento para produção de pellets e 5 para produção de filmes; sistema com ar interno para formação do balão e anel de ar externo para resfriamento para formar filmes com diâmetro de 150 a 300 mm com 2 bobinas de acionamento pneumático; controladores e indicadores de temperatura digital microprocessado; controle proporcional integral derivativo (PID) das zonas de aquecimento e refrigeração da torre de resfriamento; bobinador automático e granulador com regulador de velocidade.



Figura 3.1 Produção de pellets de blenda Atp:PBAT (50:50).

Em uma primeira etapa, foi produzido o amido termoplástico (ATp). Foram utilizados 20g de glicerol para cada 100g de amido, que foram misturados com o auxílio de uma batedeira doméstica Arno Ciranda Classic, em velocidade mínima (aproximadamente 780 rpm) por 5 minutos. Essa mistura foi extrusada e peletizada. O perfil de temperatura utilizado foi 120/130/125/115°C e a velocidade da rosca 30 rpm.



Figura 3.2 Fluxograma da produção do amido termoplástico.

Os pellets de ATp e PBAT foram então misturados nas proporções 100:0, 90:10, 80:20, 70:30, 60:40 e 50:50. Para uma melhor homogeneização da blenda, os pellets obtidos foram reprocessados. Para obtenção das blendas, o perfil de temperatura utilizado foi 120/120/115/110°C e a velocidade da rosca 30 rpm.



Figura 3.3 Fluxograma da produção das blendas de amido termoplástico e copoliéster.

Os pellets reprocessados foram extrusados novamente para formação de filme pela técnica de balão utilizando-se o perfil de temperatura 120/120/115/120/130°C e velocidade de 30 rpm.



Figura 3.4 Produção de filme de blenda AtP:PBAT (50:50).

3.2.2 Caracterização do Filmes

3.2.2.1 Avaliação Subjetiva

As amostras foram analisadas quanto à homogeneidade, manuseabilidade (possibilidade de ser manuseado sem ruptura) e propensão ao rasgamento.

3.2.2.2 Microestrutura

A análise da microestrutura dos filmes foi feita por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As amostras foram imersas em nitrogênio líquido para congelamento rápido, fraturadas com auxílio de pinças e secas em cloreto de cálcio (CaCl_2) por 3 semanas. As amostras secas foram revestidas de ouro por um *Sputter Coater* BAL-TEC SCD 050.

Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 200.

3.2.2.3 Opacidade aparente

Foi determinada utilizando um colorímetro BYK Gardner, segundo método descrito por Sobral *et al.* (2001), trabalhando com iluminante D_{65} (luz do dia) e ângulo visual de 10° . A opacidade (Y) da amostra foi calculada como a relação entre a opacidade da amostra colocada sobre o padrão preto (L^*_p) e a opacidade da amostra colocada sobre o padrão branco (L^*_b), sendo apresentada em escala arbitrária (entre 0 e 100%). Uma vez que as amostras não possuíam mesma espessura, a opacidade aparente foi dividida pela espessura de cada amostra para que pudessem ser feitas as devidas comparações. As determinações foram feitas em triplicata.

3.2.2.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As amostras foram secas em dessecador contendo CaCl_2 por 3 semanas antes das análises.

Os espectros de FTIR foram realizados em um espectrofotômetro FT-IR Bomem FT-100 provido de um módulo para leitura de Refletância Total Atenuada Universal (UATR) Pike Miracle™ HATR com base de cristal diamante / ZnSe com tripla reflexão. As análises foram realizadas na região do infravermelho médio com Transformada de Fourier abrangendo número de onda de 4000 a 250 cm^{-1} , com resolução espectral de 4 cm^{-1} . Foram tomadas 16 varreduras em cada amostra, sendo que foram realizados espectros em 3 amostras de cada formulação.

3.2.2.5 Espessura

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

3.2.2.6 Permeabilidade ao vapor de água

Foi determinada gravimetricamente, segundo método da ASTM E-96-95 (1995), com algumas modificações. O filme (previamente condicionado em URE de 53% por uma semana) foi fixado na abertura circular (60 mm de diâmetro) da cápsula de permeabilidade, através do emprego de graxa de silicone, de modo a

garantir que a migração de umidade ocorresse exclusivamente através do filme. O interior da cápsula foi parcialmente preenchido com sal ou solução salina e o sistema foi introduzido em dessecador contendo solução saturada correspondente a uma URE maior que a do interior da cápsula, criando um gradiente de URE que forçasse a passagem de vapor de água para o interior da cápsula. O ensaio para cada formulação foi realizado em duplicata e utilizando 3 gradientes de URE (0-33%, 33-64% e 64-97%) a 25°C. Foram feitas 10 pesagens sucessivas, em intervalos de tempo de 12 horas. O ganho de massa (m) foi graficado em função do tempo (t), foi determinado o coeficiente angular (m/t) e calculada a taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA), dada pela equação 3.1.

$$TPVA = \frac{m}{t} \times \frac{1}{A} \quad (3.1)$$

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

A permeabilidade ao vapor de água foi calculada pela equação 3.6.

$$PVA = \frac{TPVA \times e}{p_s \times (UR_1 - UR_2)} \quad (3.2)$$

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

3.2.2.7 Isotermas de sorção

Amostras de 20x20 mm foram desidratadas por 3 semanas em dessecador contendo $CaCl_2$ anidro, que mantém a umidade relativa de equilíbrio (URE) próxima a 0%. Após esse período as amostras foram condicionadas a 25°C em potes

herméticos contendo diferentes soluções saturadas de sais: LiCl (11,3% de URE); MgCl₂ (32,8% de URE); Mg(NO₃)₂ (52,9% de URE); NaCl (75,3% de URE); BaCl₂ (90,2% de URE) e K₂SO₄ (97% de URE). As amostras foram pesadas de 2 em 2 horas até a décima segunda hora e, a partir de então a cada 24 horas até atingirem o equilíbrio. Após este período as amostras tiveram sua umidade absoluta determinada gravimetricamente, utilizando-se secagem em estufa a 105°C por 24h. As isotermas foram obtidas pela plotagem dos dados de umidade atingida pelas amostras no equilíbrio *versus* a URE. Foi utilizado o modelo de Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB) (equação 3.3) para ajuste dos dados.

O ensaio foi feito em triplicata para cada formulação.

$$x_w = \frac{C.k.m_0.a_w}{[(1 - k.a_w).(1 - k.a_w + C.k.a_w)]} \quad (3.3)$$

onde x_w é a umidade de equilíbrio (g água/ g de massa seca), a_w a atividade de água (URE/100), m_0 o teor de água na monocamada, C a constante de Guggenheim, que representa o calor de sorção na primeira camada e k é o calor de sorção das multicamadas.

3.2.2.8 Determinação do coeficiente de solubilidade

Utilizando a metodologia proposta por Larotonda *et al* (2005) foi calculado o coeficiente de solubilidade (β) dos materiais (g água/g sólido seco.Pa) como sendo igual a primeira derivada do modelo que correlaciona a umidade de equilíbrio em função da atividade de água (Equação 3 - GAB) e dividida pela pressão de vapor da água (p_s) na temperatura que a isoterma foi determinada (Equação 3.4).

$$\beta = \frac{C k m_o}{P_s} \left[\frac{1}{(1 - ka_w)(1 - ka_w + Cka_w)} - \frac{a_w}{[(1 - ka_w)(1 - ka_w + Cka_w)]^2} [-k(1 - ka_w + Cka_w) + (1 - ka_w)(-k + Ck)] \right] \quad (3.4)$$

A atividade de água (a_w) adotada para os cálculos do coeficiente de solubilidade da água foi equivalente à a_w na URE média do gradiente utilizado na obtenção da PVA.

3.2.2.9 Determinação do coeficiente de difusão efetivo (D^w)

O coeficiente de difusão efetivo (D^w) foi determinado a partir dos valores de permeabilidade a vapor de água (PVA), coeficiente de solubilidade (β) e da densidade dos filmes (ρ) pela fórmula que segue (Equação 3.5).

$$PVA = \rho \cdot D^w \cdot \beta \quad (3.5)$$

Para determinação da densidade, 3 amostras de cada filme, de aproximadamente 20x20 mm, foram desidratadas em dessecador contendo CaCl_2 anidro por 3 semanas. Após esse período as amostras foram pesadas e tiveram espessura e área medidas.

3.2.2.10 Cinética de sorção de água

Os dados obtidos para a construção das isothermas de sorção foram utilizados para a construção dos gráficos de cinética de sorção de água, plotando a umidade *versus* tempo, para cada formulação e em cada URE utilizada.

As umidades obtidas nos diferentes tempos foram ajustadas pelo modelo de Singh-Kulshrestha (1987) (Equação 3.6).

$$M(t) = M_0 + \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot t}{1 + k_2 \cdot t} \quad (3.6)$$

onde **M** é a umidade (g de água/g de sólidos) no tempo **t**, **M₀** a umidade no tempo zero (g de água/g de sólidos), **k₁** a constante de taxa (h⁻¹) e **k₂** a constante de capacidade de absorção de água (g de água/g de sólidos).

3.2.2.11 Mudanças dimensionais nos filmes após condicionamento

Foi realizada a verificação das mudanças dimensionais nos filmes em URE de 64, 75 e 97% após 24 horas de condicionamento a 25°C. Os filmes foram condicionados em URE de 53% por 48 horas. As amostras de cada formulação foram cortadas em pedaços de 20 mm x 20 mm e tiveram sua espessura medida utilizando-se um micrômetro manual (resolução 0,001 mm, Mitutoyo – São Paulo – SP). Cada formulação foi condicionada, em triplicata, em potes herméticos contendo soluções saturadas dos sais nitrito de sódio (NaNO₂ – 64% de URE), cloreto de sódio (NaCl – 75% de URE) e sulfato de potássio (K₂SO₄ – 97% de URE). Após 24 horas de condicionamento, as amostras foram medidas nos sentidos longitudinal e

transversais, utilizando-se um paquímetro. A espessura das amostras foi novamente medida.

3.2.2.12 Testes de Tração

Os testes de tração foram feitos utilizando-se um texturômetro marca Stable Micro Systems modelo TA TX2i, de acordo com o método da American Society for Testing and Material (ASTM D-882-91, 1996). As amostras foram cortadas (100 mm x 12 mm) e ajustadas às garras pneumáticas do equipamento. A distância entre as garras foi de 50 mm e a velocidade de tração de 500 mm/min. As propriedades de tração determinadas foram resistência máxima à tração (MPa), porcentagem de alongação (%) e módulo de Young (MPa).

Foram feitos 40 ensaios por formulação, sendo 20 amostras cortadas no sentido longitudinal e 20 no sentido transversal. Para a análise, 20 amostras de cada formulação (10 longitudinais e 10 transversais) foram condicionadas em 53% de URE (48 horas), sendo as demais condicionadas em 64% de URE também por 48 horas.

3.2.2.13 Extração de PBAT

Foi realizada a extração de PBAT dos pellets para verificar se as proporções de ATp e PBAT foram mantidas após o processamento. Os pellets foram secados por 3 dias em estufa a 40°C. Foram pesados aproximadamente 2 g de cada formulação, em triplicata, que foram enrolados em papel filtro e colocados no interior

de uma cápsula de celulose. Cada cápsula foi inserida em um *soxhlet* acoplado a um balão previamente tarado e a extração foi realizada por refluxo de diclorometano por 24 horas. Ao final desse período, os balões contendo PBAT extraído dos pellets e solubilizado no diclorometano foram deixados em estufa, a 105°C, por 24h para evaporação do solvente e pesados, para quantificação do PBAT extraído.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 PRODUÇÃO DOS FILMES

O perfil de temperatura da extrusora para a produção dos pellets de ATp foi escolhido visando dois objetivos principais: proporcionar a gelatinização do amido e evitar a expansão do ATp na saída da matriz, objetivo este que foi atingido pela utilização de menor temperatura na saída da matriz com relação à temperatura utilizada para aquecimento do canhão. Entretanto, uma pequena expansão do ATp foi inevitável devido à saída do vapor de água proveniente da umidade do amido de mandioca nativo, em torno de 13%.

O processamento de pellets de ATp foi intermitente. O amido misturado com glicerol teve que ser alimentado aos poucos para que não houvesse aglomeração no funil de alimentação devido ao aquecimento da rosca. Além disso, a alta viscosidade do ATp fundido fazia com que a velocidade na saída da matriz fosse baixa.

Durante o processamento das blendas os pellets de ATp também se aglomeravam ao entrar em contato com a rosca aquecida da extrusora. Dessa forma, a mistura de pellets de ATp e PBAT também era alimentada pouco a pouco. A adição de PBAT ao ATp facilitou o processamento dos pellets: quanto maior o teor de PBAT, menos intermitente o processo, pois havia uma diminuição na viscosidade da blenda, facilitando assim a saída da matriz.

Em uma primeira etapa, os filmes foram produzidos logo em seguida à fabricação dos pellets das blendas de ATp + PBAT. Os filmes resultantes apresentaram superfície irregular, com a presença de aglomerados, principalmente

nas proporções ATp:PBAT (50:50), (60:40) e (70:30). Optou-se então pelo reprocessamento dos pellets de blendas a fim de melhorar a homogeneização.

Na Figura 4.1 pode-se verificar o aspecto dos pellets de PBAT, ATp e blendas.

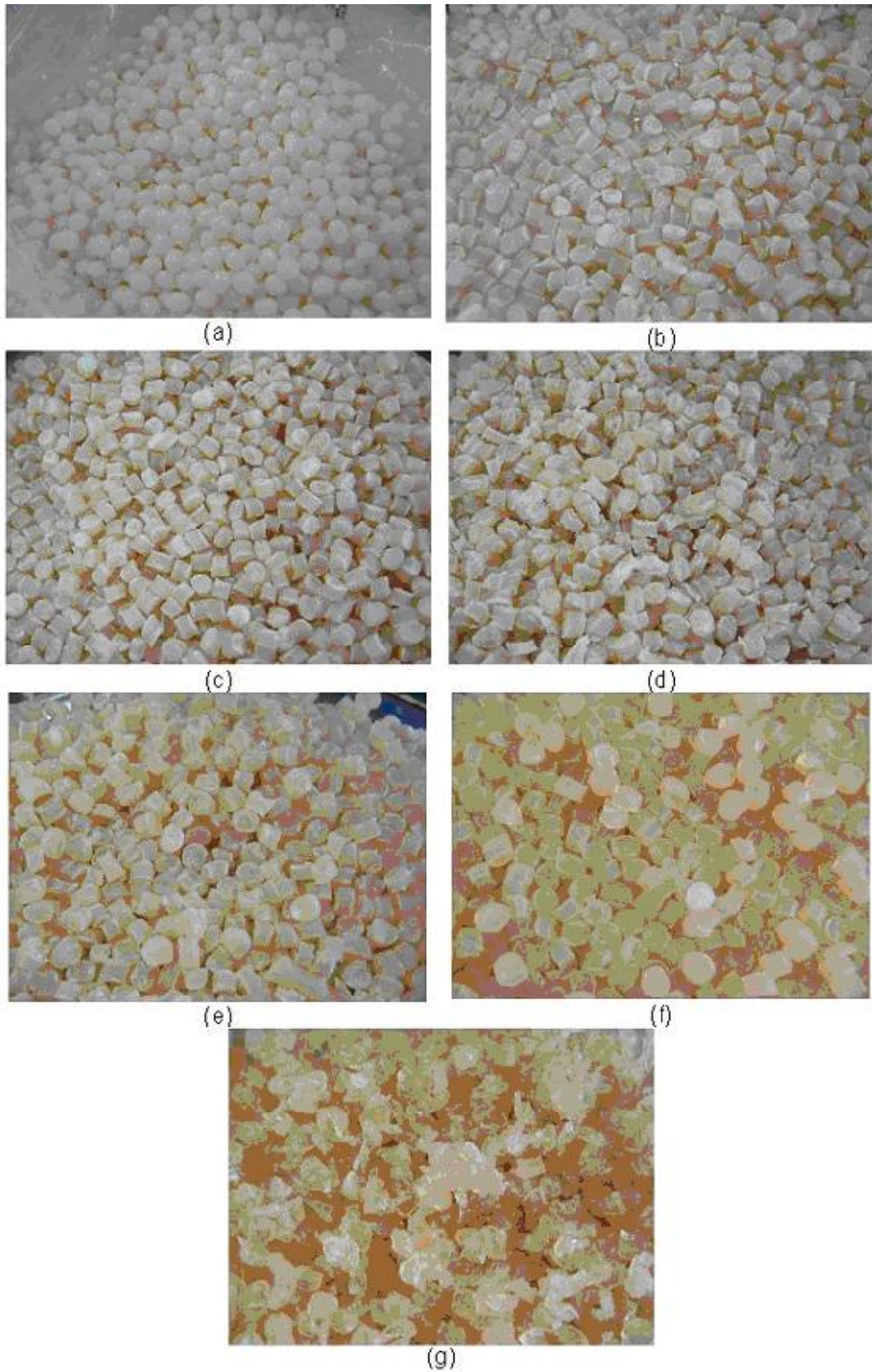


Figura 4.1 Fotos dos pellets reprocessados: (a) PBAT, (b) ATP:PBAT (50:50), (c) ATP:PBAT (60:40), (d) ATP:PBAT (70:30), (e) ATP:PBAT (80:20), (f) ATP:PBAT (90:10), (g) ATP.

Os filmes feitos a partir dos pellets reprocessados tiveram a superfície mais homogênea devido à diminuição do tamanho dos aglomerados.

Durante o processamento dos pellets e dos filmes, foi notado que o ATP fundido é mais viscoso que o PBAT fundido. Essa observação está de acordo com Maliger *et al.* (2006), que citam que termoplásticos à base de amido nativo tem geralmente maior viscosidade e piores propriedades de fusão que polímeros sintéticos. Além disso, amido e polímeros sintéticos convencionais são termodinamicamente incompatíveis, a não ser que se faça uso de um compatibilizante.

Ainda segundo Maliger *et al.* (2006), o papel do compatibilizante é controlar as propriedades de blendas multifases controlando o tamanho dos domínios das fases de blendas imiscíveis por meio de dois mecanismos: a redução da tensão interfacial entre as fases e redução de aglomeração de domínios por estabilização estérica.

Devido ao fato do Ecoflex[®] F BX 7011 possuir compatibilidade com amido, segundo o manual de informações técnicas do produto (BASF, 2001), nenhum compatibilizante foi utilizado para o processamento. Entretanto, não foi encontrada na literatura consultada relato sobre a proporção ideal de amido e PBAT para que a compatibilização ocorra de forma a originar uma matriz coesa e homogênea.

O manual de informações técnicas do Ecoflex[®] F BX 7011 (BASF, 2001) informa ainda que o produto contribui para melhorar a performance de formulações, do processamento e da aplicação, se este polímero for mantido como uma fase coesa em teores maiores que 50%.

A utilização de teores de PBAT menores ou iguais a 50% no presente trabalho pode ter originado um excedente de ATp que não interagiu com o PBAT, gerando os aglomerados observados.

A forma como esses aglomerados se encontram nos filmes pode ser explicada pela diferença de viscosidade entre o ATp e o PBAT fundidos. O ATp fundido é mais viscoso que o PBAT fundido, nas temperaturas de processamento utilizadas (em torno de 120°C). Dessa forma, aglomerados de ATp se dispersaram em meio a uma fase rica em PBAT.

Houve dificuldade na produção de filmes de ATp puro pois não foi possível atingir um processo contínuo de produção devido ao caráter quebradiço do material após o resfriamento, o que também afetou a expansão dos balões, resultando em filmes mais espessos.

A adição de 10% de PBAT ao ATp já foi suficiente para a produção de filmes resistentes à tração das bobinadeiras e à expansão dos balões, garantindo um processamento contínuo.

Dentre as blendas, a melhor performance foi notada na produção dos filmes com 80% de ATp, que apresentaram balões com maior diâmetro, seguidos pelos filmes com 50, 60, 70 e 90% de ATp, respectivamente.

O aspecto dos filmes obtidos pode ser verificado na Figura 4.2.

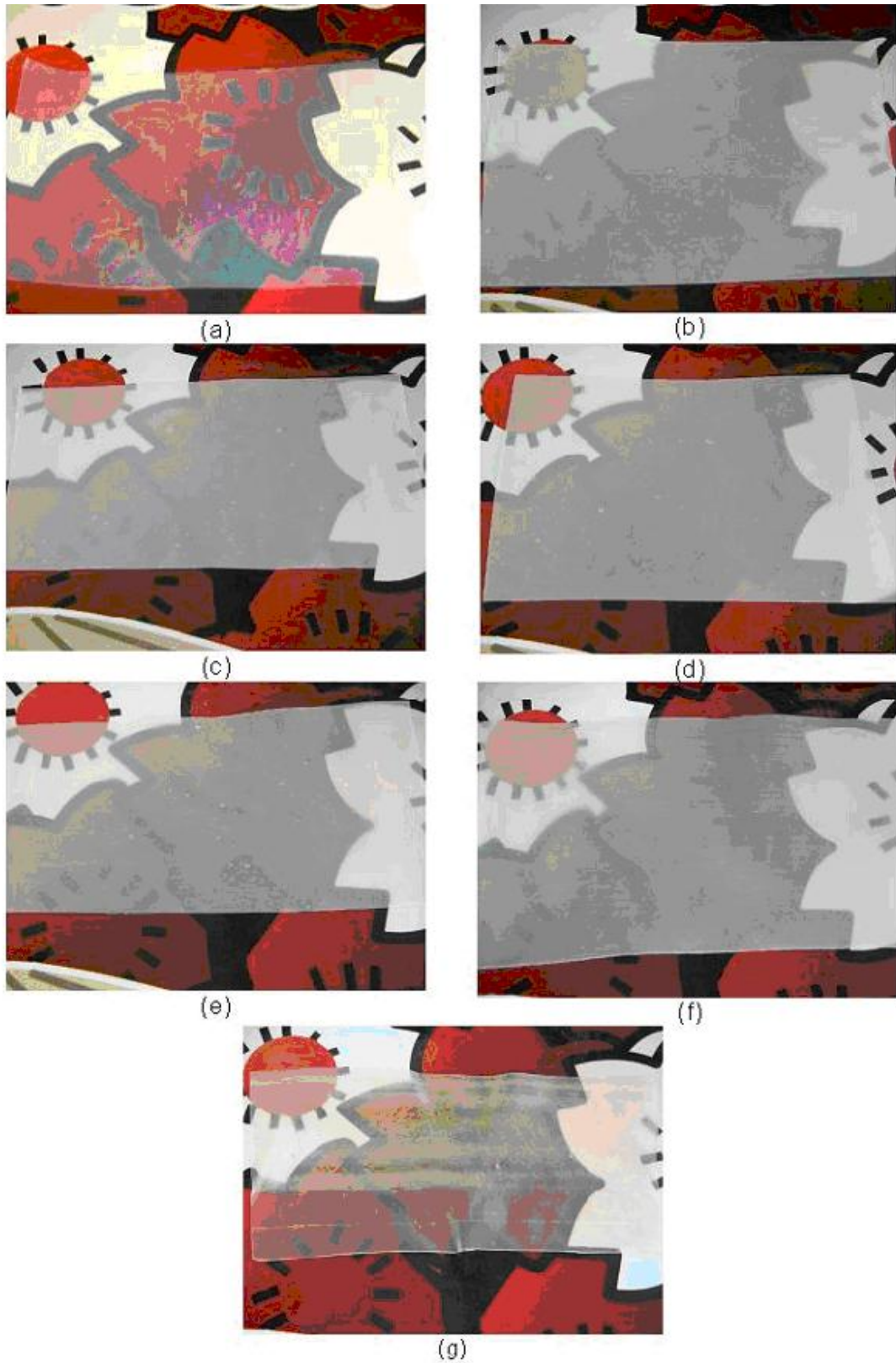


Figura 4.2 Fotos dos filmes: (a) PBAT, (b) ATp:PBAT (50:50), (c) ATp:PBAT (60:40), (d) ATp:PBAT (70:30), (e) ATp:PBAT (80:20), (f) ATp:PBAT (90:10), (g) ATp.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

4.2.1 Avaliação subjetiva

Os filmes foram avaliados quanto à homogeneidade, manuseabilidade e propensão ao rasgamento e os resultados podem ser conferidos na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 Avaliação subjetiva de filmes de amido termoplástico (ATp), poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) e blendas de ATP/PBAT.

Filme	Homogeneidade	Manuseabilidade	Propensão ao rasgamento
PBAT	XXX	XXX	Não
ATp:PBAT (50:50)	X	XXX	Não
ATp:PBAT (60:40)	X	XXX	Não
ATp:PBAT (70:30)	X	XXX	Sim
ATp:PBAT (80:20)	XX	XXX	Sim
ATp:PBAT (90:10)	XX	XXX	Sim
ATp	XX	X	Sim

X – deficiente, XX – boa, XXX – excelente.

A homogeneidade dos filmes foi comprometida pela presença de aglomerados de ATp, que foram menos visíveis nas blendas contendo 80% e 90% de ATp. Os filmes de ATp puro apresentaram regiões translúcidas e opacas. A opacidade pode ser resultado da variação de temperatura na matriz da extrusora. O aumento da temperatura na saída favorece a saída de água do ATp na forma de vapor, provocando expansão e formação de bolhas de ar, o que aumenta a opacidade do filme.

A adição de PBAT nos filmes favoreceu a manuseabilidade, sendo que apenas o filme de ATp puro se mostrou quebradiço.

Em concentrações acima de 70% de ATp os filmes apresentaram propensão ao rasgamento, provavelmente devido ao alto teor de ATp, que diminuiu o número de interações PBAT–PBAT, pois estas interações são mais fortes que as interações ATp–ATp e ATp–PBAT.

4.2.2 Microestrutura

As micrografias da superfície e da fratura dos filmes são apresentadas nas Figuras 4.3 e 4.4, respectivamente. O filme de PBAT apresenta uma estrutura homogênea e a irregularidade da superfície provavelmente é resultado de pequenas irregularidades da matriz da extrusora.

Os filmes com 50 e 60% de ATp apresentam uma matriz rica em PBAT e aglomerados de ATp. Esses aglomerados apresentam área crescente com o aumento da concentração de ATp.

Nos filmes com 70% de ATp observa-se um aumento da área dos aglomerados. Esses filmes têm superfície similar às dos filmes contendo 70% de ATp de mandioca e 30% de polibutileno succinato co-adipato (PBSA) produzidos por Sakanaka (2007). A autora relata a inexistência de uma fase contínua e homogênea entre o PBSA e o ATp, assim como é verificado no filme contendo 70% de ATp e 30% de PBAT.

O aumento no teor de ATp provocou uma mudança mais acentuada na microestrutura do filme com 80% de ATp, onde se observa a existência de camadas ricas em PBAT em meio ao ATp excedente que não se compatibilizou com o polímero sintético, mas não o suficiente para que ocorresse a separação de fases.

Essa mudança estrutural refletiu em filmes com aparência mais homogênea, devido à diminuição de aglomerados globulares de ATp.

No filme com 90% de ATp verifica-se nas micrografias da superfície e da fratura uma estrutura mais homogênea que as das demais blendas onde, possivelmente, a fase rica em PBAT está dispersa em meio ao ATp que não se compatibilizou com o polímero sintético.

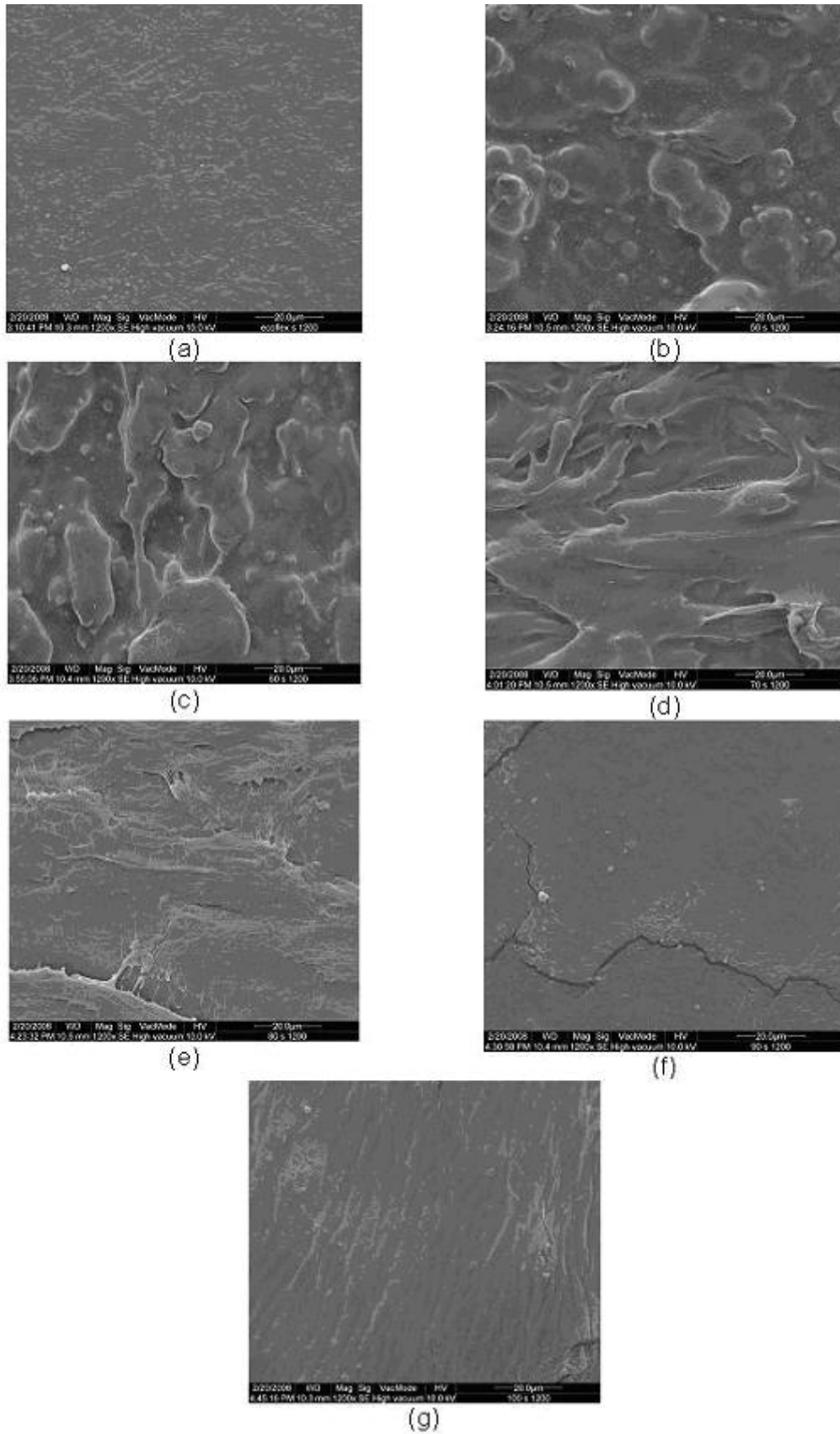


Figura 4.3 Micrografias da superfície dos filmes por MEV: (a) PBAT, (b) ATp:PBAT (50:50), (c) ATp:PBAT (60:40), (d) ATp:PBAT (70:30), (e) ATp:PBAT (80:20), (f) ATp:PBAT (90:10), (g) ATp. Magnitude de 1200x.

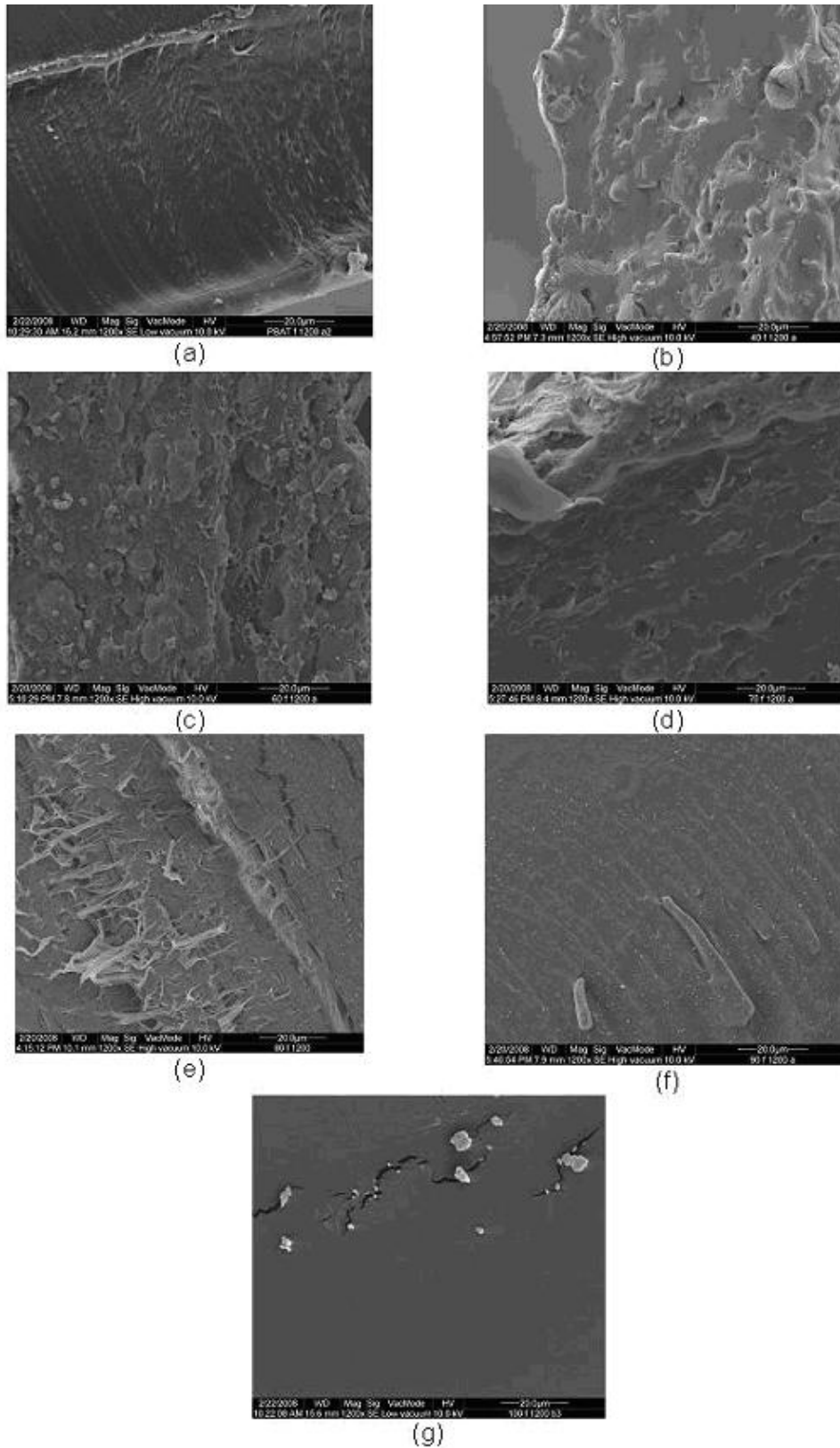


Figura 4.4 Micrografias da fratura dos filmes por MEV: (a) PBAT, (b) ATp:PBAT (50:50), (c) ATp:PBAT (60:40), (d) ATp:PBAT (70:30), (e) ATp:PBAT (80:20), (f) ATp:PBAT (90:10), (g) ATp. Magnitude de 1200x.

As rachaduras presentes na micrografia da superfície dos filmes com 90% de ATP provavelmente são resultado do processo de secagem dos filmes no preparo para micrografias, fato que também pode ser verificado na micrografia de fratura dos filmes de ATP. Esse fato ocorre porque a água presente na estrutura atua com plastificante, e sua saída da matriz acarreta em filmes mais quebradiços (Mali *et al.*, 2005). O aspecto do filme de ATP com relação à presença de rachaduras pode ser mais bem visualizado na Figura 4.5.

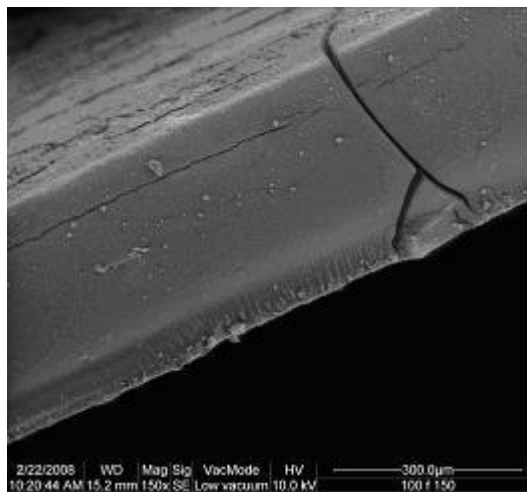


Figura 4.5 Micrografia da fratura de filme de ATP. Magnitude de 150x.

Devido à fragilidade do material, a superfície do filme de ATP puro foi danificada pelo feixe de elétrons do aparelho de MEV, acarretando o aparecimento de relevos. Contudo, pode-se observar uma superfície mais homogênea do que as das blendas.

Pode-se observar nas micrografias de superfície dos filmes a presença de rugosidades. Essas rugosidades seriam resultado do encolhimento sofrido pelo ATP não compatibilizado com o PBAT após a secagem dos filmes, que ocasionou a redução da área de contato do ATP com a fina camada da fase rica em PBAT que reveste os filmes. Avérous e Fringant (2001) relatam que essa camada de material

rico em poliéster é formada devido à migração de poliésteres em direção à superfície resfriada.

4.2.3 Opacidade aparente

Conforme verificado por Mali *et al.* (2004), a opacidade varia linearmente com a espessura dos filmes. Dessa forma, para o cálculo da opacidade aparente dos filmes a opacidade foi dividida por suas respectivas espessuras, uma vez que não foi possível obter a mesma espessura para todas as formulações, pois, como citado anteriormente, a performance dos filmes na produção foi diferente para as diferentes formulações. Filmes com melhor performance resultaram em balões de maior diâmetro e, conseqüentemente, com menores espessuras.

A opacidade aparente ($\% \cdot \mu\text{m}^{-1}$) dos filmes é mostrada na Figura 4.6.

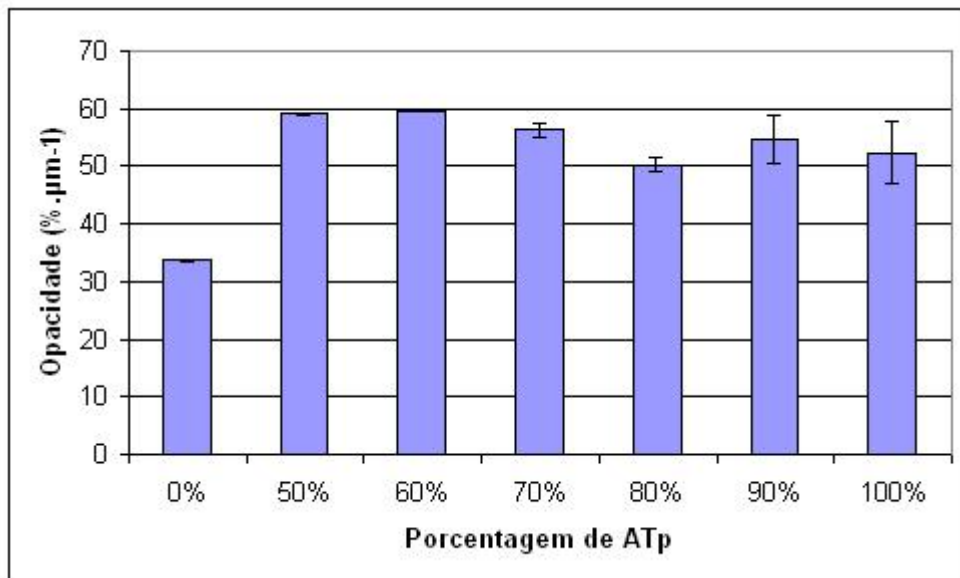


Figura 4.6 Opacidade aparente dos filmes de PBAT, ATp e suas blendas.

O filme de PBAT foi o menos opaco, com opacidade aparente de $34\%.\mu\text{m}^{-1}$ e foi verificada uma opacidade de $52\%.\mu\text{m}^{-1}$ para os filmes de ATp.

Mali *et al.* (2004) verificaram que, para filmes de amido de cará, a opacidade aumentou com o aumento da concentração de amido, o que não foi verificado nas blendas de ATp/PBAT, que apresentaram opacidades semelhantes à do filme de 100% de ATp.

4.2.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Comparando os espectros de FTIR dos filmes (Figura 4.9), verifica-se uma diminuição da absorbância dos picos que aparecem no espectro do PBAT puro em relação as blendas. Como a absorbância fornece dados quantitativos das ligações, esta diminuição está diretamente relacionada com o aumento da concentração de ATp, indicando uma menor quantidade de ligações características daquele componente da mistura.

Aparentemente não houve a formação de um complexo PBAT-ATp, pois comparando os espectros do ATp e o PBAT puros com as blendas, não aparecem novos picos. Isto não significa uma incompatibilidade entre o ATp e o PBAT, pois pode estar ocorrendo um aumento de ligações dos tipos já existentes, interações não detectadas na espectroscopia ou sobreposição, pois um mesmo número de onda pode estar associado mais de um tipo de ligação.

As principais bandas encontradas no PBAT e no ATp são mostradas nas Tabelas 4.2 e 4.3.

Tabela 4.2 Principais bandas observadas no filme de Poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

Banda (cm⁻¹)	Referente a:	Fonte
2.952	Estiramentos C-H.	Solomons e Fryhle, 2001.
1.712	Estiramentos C=O.	Solomons e Fryhle, 2001.
1.458 e 1.409	Deformações no plano de C-H em C-H ₂ .	Solomons e Fryhle, 2001.
1.263	Estiramento C-O em ésteres.	Alves, 2007.
1.156 e 1.097	Estiramentos C-O em C-O-H.	Ning <i>et al.</i> , 2007.
863, 804 e 715	Deformações fora do plano do anel benzênico.	Solomons e Fryhle, 2001.

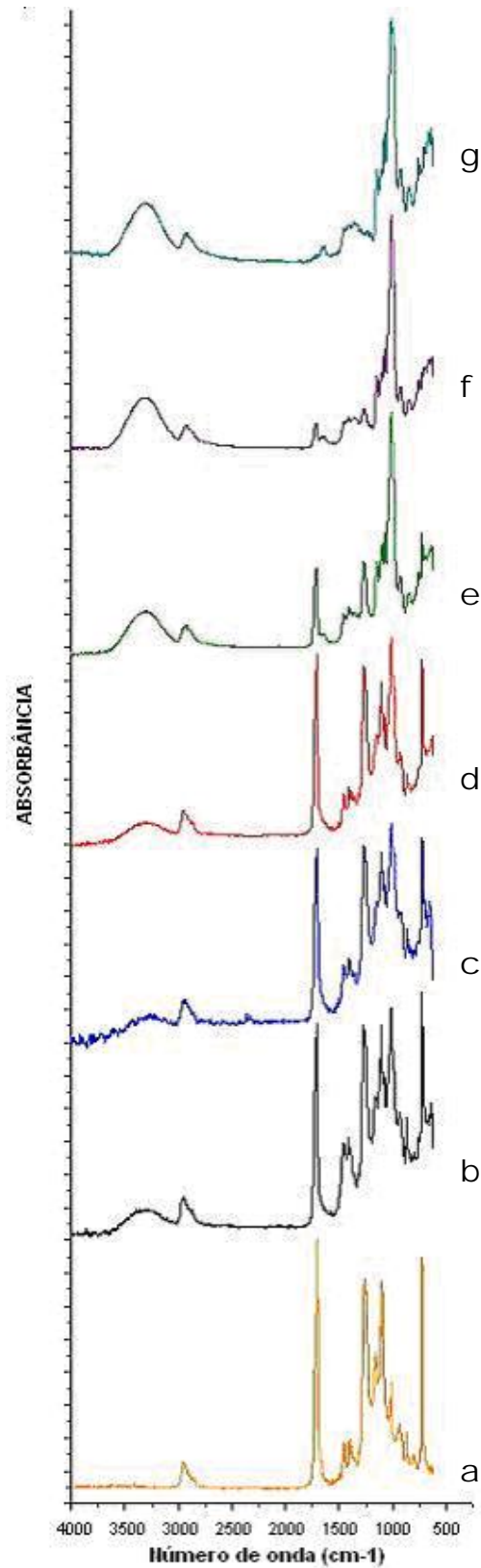


Figura 4.9 Espectros no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos filmes de PBAT (a), ATP:PBAT (50:50) (b), ATP:PBAT (60:40) (c), ATP:PBAT (70:30) (d), ATP:PBAT (80:20) (e), ATP:PBAT (90:10) (f) e ATP (g).

Tabela 4.3 Principais bandas observadas no filme de amido termoplástico (ATp) por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

Banda (cm ⁻¹)	Referente a:	Fonte
3.304	Pontes de hidrogênio formadas a partir de grupamentos hidroxila do amido e do glicerol.	Alves, 2007; Jensen, 2007; Solomons e Fryhle, 2001.
2.922	Estiramento C-H.	Solomons e Fryhle, 2001.
1.164 e 1.077	Estiramentos C-O em C-O-H.	Ning <i>et al.</i> , 2007.
1.019 e 921	Estiramentos C-O em ligações C-O-C.	Ning <i>et al.</i> , 2007.

4.2.5 Extração de PBAT

Foram feitas a extração e quantificação de PBAT presentes nos pellets de PBAT puro e das blendas de ATp com o intuito de verificar se houve a formação de algum complexo PBAT-ATp, pois neste caso, pela metodologia empregada, o PBAT complexado não seria recuperado e, conseqüentemente, quantificado. A quantidade de PBAT extraída dos pellets foi muito próxima a quantidade utilizada na formulação (Tabela 4.2), comprovando que não houve formação de complexo PBAT-amido, conforme já discutido no capítulo 4.2.4.

A exceção foi a blenda contendo 10% de PBAT. Nesse caso, a quantidade de PBAT extraída foi aproximadamente à metade da utilizada na formulação. A diferença observada pode ser resultado de perda de PBAT durante a extração, pois a quantidade de PBAT utilizada foi pequena.

Tabela 4.4 Teores de PBAT utilizados na formulação e extraídos dos pellets.

Teor de amido (%)	Teor de PBAT na formulação (%)	Teor de PBAT extraído (%)
0	100	100,2±0,1
50	50	48±5
60	40	42±2
70	30	32±1
80	20	20±2
90	10	4,8±0,1

4.2.6 Espessura e densidade dos filmes

A espessura dos filmes não aumentou linearmente com a porcentagem de amido presente nos filmes, conforme se observa na Tabela 4.3.

A maior espessura, com desvio-padrão elevado, dos filmes de ATp é resultado da sua baixa elasticidade, que impediu que no momento de formação do filme os balões se expandissem ou fossem tracionados pelas bobinadeiras sem que se rompessem.

Não houve grande variação nas espessuras dos filmes de blendas. Entretanto, o filme contendo 80% de ATp foi o que apresentou menor espessura, o que corrobora os resultados obtidos no processamento, onde os filmes com 80% de ATp apresentaram balões com maior diâmetro que os demais e maior elasticidade.

Tabela 4.5 Espessura e densidade dos filmes de poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT), amido termoplástico (ATp) e das blendas.

Filme	Espessura (μm)	Densidade (g/cm^3)
PBAT	87 \pm 17	0,76 \pm 0,00
ATp:PBAT (50:50)	131 \pm 21	0,90 \pm 0,06
ATp:PBAT (60:40)	133 \pm 15	1,05 \pm 0,02
ATp:PBAT (70:30)	158 \pm 17	1,09 \pm 0,05
ATp:PBAT (80:20)	124 \pm 23	1,17 \pm 0,09
ATp:PBAT (90:10)	138 \pm 24	1,27 \pm 0,02
ATp	194 \pm 67	4,21 \pm 0,31

As densidades das blendas diminuíram com o aumento do teor de PBAT, uma vez que o PBAT apresenta uma densidade baixa, entretanto esta diminuição não foi proporcional às quantidades de cada componente. A densidade alta do ATp pode ser explicada pelo fato do ensaio de determinação ter sido realizado em amostras secas. Dessa forma, a saída da água das amostras de ATp puro fez com que as cadeias de amilose e amilopectina se aproximassem, havendo uma reorganização das cadeias, como num processo de retrogradação.

O manual do Ecoflex[®] relata uma densidade de 1,25-1,27 g/cm^3 para os *pellets* do produto (BASF, 2001). A menor densidade encontrada para os filmes de PBAT no presente trabalho pode ser resultado de mudanças estruturais originadas pelo processo de extrusão.

4.2.7 Isotermas de sorção de água

As isotermas de sorção dos filmes fornecem informações quanto à hidrofiliabilidade dos filmes em diferentes umidades relativas. Como se observa na

Figura 4.10, a umidade do filme de PBAT manteve-se constante até a URE de 75%, sofrendo um pequeno acréscimo até atingir $1,16 \cdot 10^{-2}$ g de água/g de sólidos.

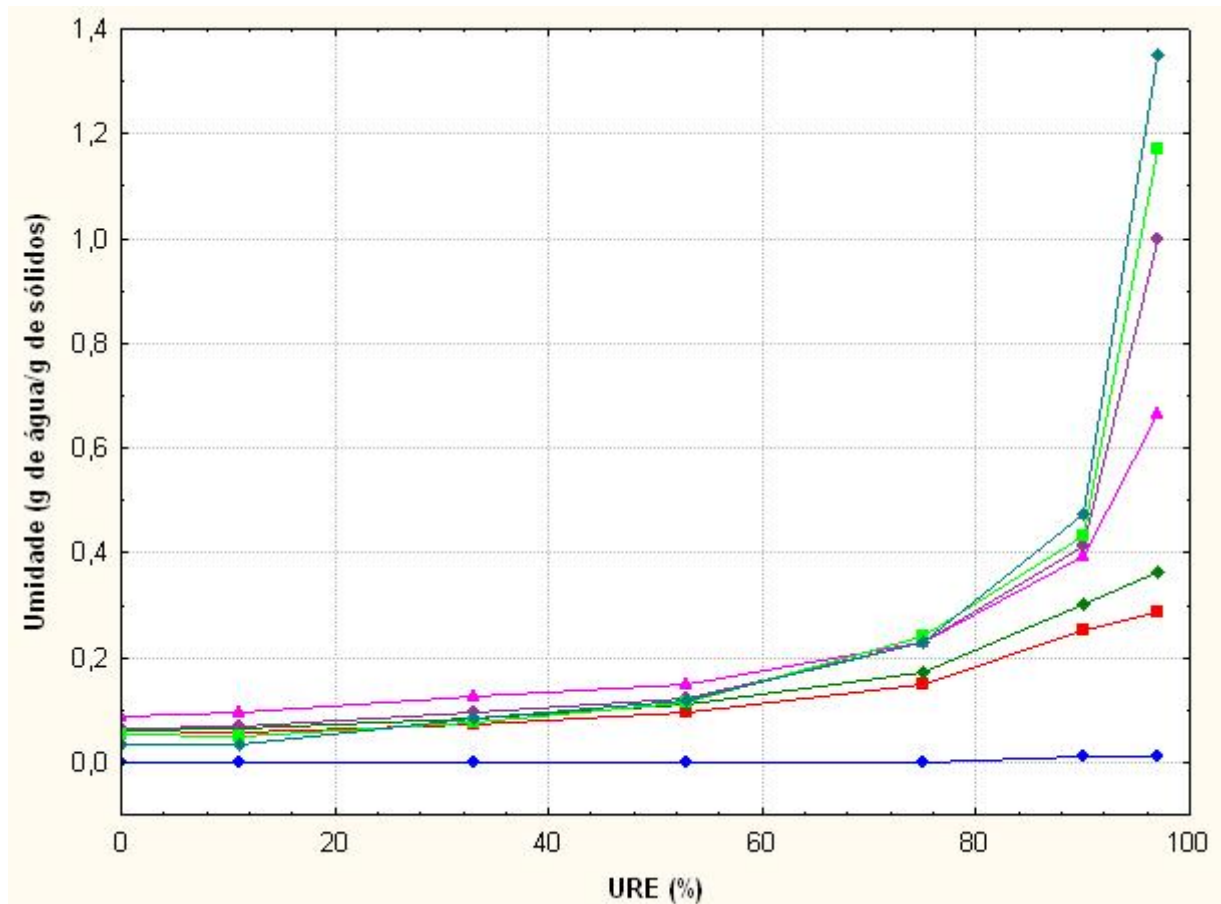


Figura 4.10 Isotermas de sorção de água dos filmes a 25°C. ● PBAT; ■ ATP:PBAT (50:50); ◆ ATP:PBAT (60:40); ▲ ATP:PBAT (70:30); ● ATP:PBAT (80:20); ■ ATP:PBAT (90:10); ◆ ATP.

O filme de ATP apresentou comportamento similar ao de filmes de amido de mandioca preparados por *casting* (Mali *et al.*, 2005), contendo a mesma proporção de amido e glicerol, onde as umidades dos filmes sob URE de 75 e 90% foram iguais a 0,2 e 0,4 g de água/g de sólidos, enquanto que os valores obtidos no presente trabalho foram 0,23 e 0,47 g de água/g de sólidos.

O comportamento do filme com 50% de ATP foi semelhante ao do filme contendo 30% de ATP de milho e 70% de PBAT produzido por Alves (2007). O filme

com 50% de ATp apresentou umidade de 0,25g de água/g de sólidos, enquanto o filme de Alves (2007) apresentou 0,27g de água/g de sólidos, ambos sob URE de 90%.

O filme de PBAT puro praticamente não sorveu água, apresentando apenas um pequeno ganho de umidade nas umidades relativas de 90 e 97%.

O incremento no ganho de umidade a partir da UR de 75% não foi proporcional ao teor de amido dos filmes. Nota-se que as isotermas dos filmes contendo 50 e 60% de ATp possuem menor inclinação. Esse fato pode ser explicado pelo fato da matriz rica em PBAT conter porções globulares de ATp não compatibilizado, conforme discutido anteriormente, o que protegeria o ATp excedente do contato com a umidade.

Em relação ao filme de blenda de ATp de mandioca com PBSA contendo 70% de ATp (Sakanaka, 2007), o filme do presente trabalho apresentou-se mais hidrofílico, com uma umidade de 0,39 g de água/g de sólidos sob URE de 90%, enquanto que o do referido trabalho foi em torno de 0,00028g de água/g de sólidos, para a mesma URE.

De forma geral, até a URE de 75%, os filmes com ATp presente na formulação não apresentaram grande variação na umidade. Acima de 75% URE ocorreu um salto no ganho de umidade e a hidroflicidade foi maior quanto maior o teor de amido presente na amostra, pois a maior disponibilidade de água no ambiente de condicionamento facilitou a transferência de massa nos filmes.

Os parâmetros do modelo de GAB são mostrados na Tabela 4.4, sendo m_0 o teor de umidade da monocamada, C a constante relacionada ao calor de sorção da monocamada (constante de Guggenheim) e k a constante relacionada ao calor de sorção das multicamadas.

Tabela 4.6 Parâmetros do modelo de GAB ajustado às isotermas de sorção de água em filmes de ATp de mandioca e PBAT.

Formulação	m_0	C	k	r^2
ATp:PBAT (50:50)	0,060±(0,004)	47±(47)	0,824±(0,016)	0,99
ATp:PBAT (60:40)	0,067±(0,004)	49±(50)	0,847±(0,013)	0,99
ATp:PBAT (70:30)	0,073±(0,004)	6.615±(536.775)	0,917±(0,008)	0,99
ATp:PBAT (80:20)	0,054±(0,007)	2.319±(196.401)	0,974±(0,008)	0,98
ATp:PBAT (90:10)	0,052±(0,003)	123±(725)	0,985±(0,003)	0,99
ATp	0,053±(0,006)	31±(122)	0,990±(0,004)	0,99

m_0 , k e C – parâmetros do modelo de GAB, sendo m_0 dado em g de água/g de sólidos.

Os dados experimentais foram ajustados de maneira satisfatória pelo modelo de GAB, conforme verificado em outros trabalhos com filmes de amido de mandioca ou blendas de amido/polímero sintético (Alves, 2007; Mali *et al.*, 2005; Müller, Yamashita e Laurindo, 2008; Sakanaka, 2007).

Os valores de umidade da monocamada calculados pelo modelo não estão correlacionados com o teor de amido, ou seja, não houve um aumento da monocamada com o aumento da concentração de ATp, diferente dos valores de k, onde uma correlação é observada. Sendo esta uma constante relacionada ao comportamento de sorção das multicamadas, seus valores foram maiores para os filmes que sorveram mais água nas umidades relativas de 90 e 97%, que foram justamente os filmes com maior teor de ATp.

4.2.8 Cinética de sorção de água

As curvas de sorção de umidade são apresentadas na Figura 4.11. As amostras de filme de PBAT não apresentaram ganho de umidade após 416 horas de condicionamento em umidades relativas abaixo de 90%.

Como se pode observar para a maioria das formulações contendo ATp, a sorção de umidade foi grande nas primeiras 12 horas, sendo que após aproximadamente 20 horas de condicionamento as amostras atingiram o equilíbrio.

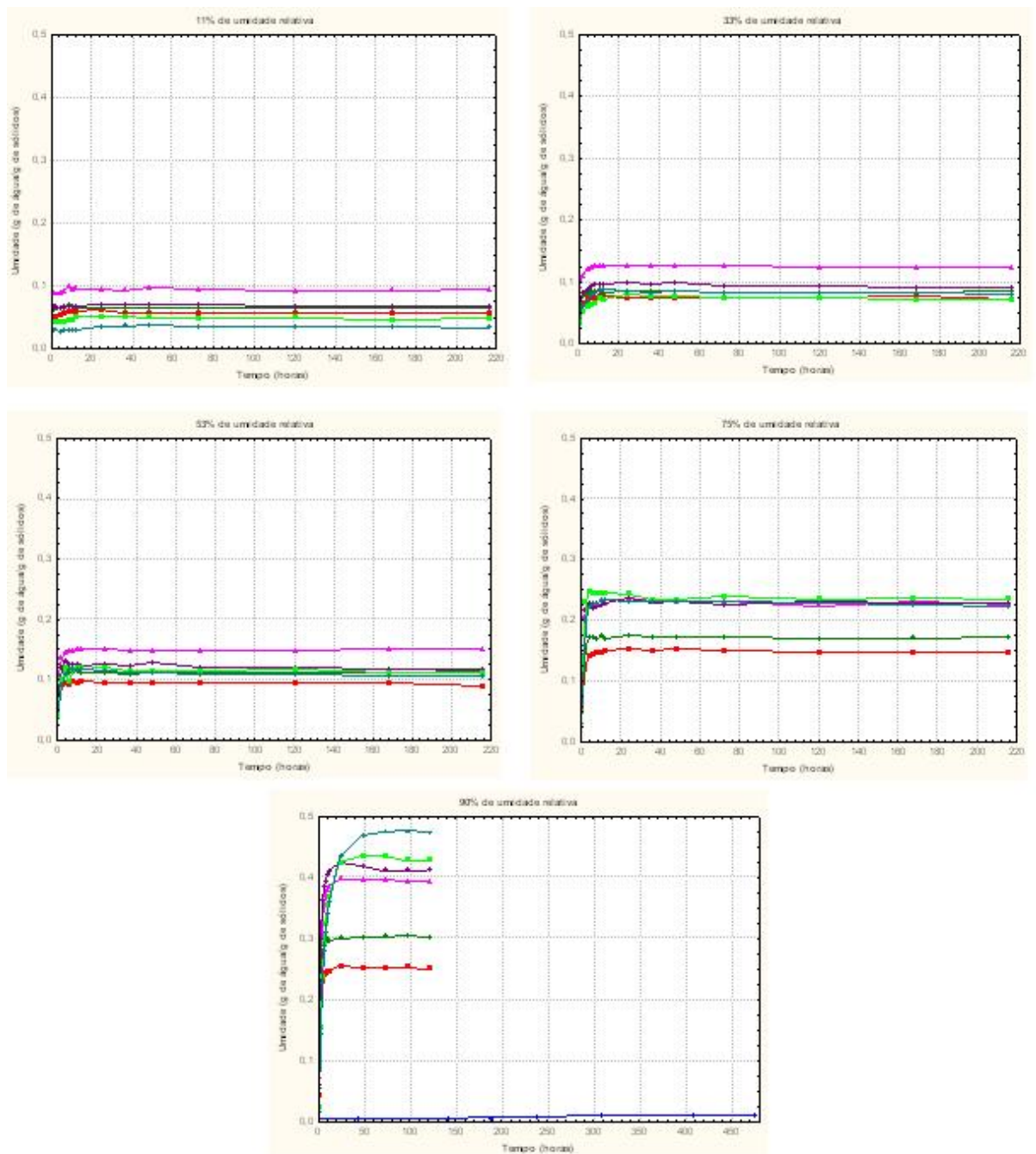


Figura 4.11 Cinética de sorção de água dos filmes sob 11, 33, 53, 75 e 90% de URE a 25°C. ● PBAT; ■ ATp:PBAT (50:50); ◆ ATp:PBAT (60:40); ▲ ATp:PBAT (70:30); ● ATp:PBAT (80:20); ■ ATp:PBAT (90:10); ◆ ATp.

Os valores dos parâmetros k_1 e k_2 , obtidos pelo ajuste dos dados de cinética pelo modelo de Singh e Kulshrestha, são mostrados na Tabela 4.5.

Tabela 4.7 Valores das constantes (k_1 e k_2) e coeficiente de determinação (r^2) para equações de curvas de sorção (modelo de Singh e Kulshrestha)^a para os filmes de ATp/PBAT em diferentes umidades relativas.

UR	Formulação	k_1 (g de água/g de sólidos)	k_2 (t ⁻¹)	r^2
11%	ATp:PBAT (50:50)	0,0093±(0,0008)	0,46±(0,27)	0,82
	ATp:PBAT (60:40)	0,0095±(0,0006)	1,76±(1,62)	0,85
	ATp:PBAT (70:30)	0,0098±(0,0010)	0,61±(0,45)	0,77
	ATp:PBAT (80:20)	0,0087±(0,0006)	0,52±(0,23)	0,88
	ATp:PBAT (90:10)	0,0107±(0,0008)	0,29±(0,11)	0,88
	ATp	0,0107±(0,0009)	0,10±(0,03)	0,92
33%	ATp:PBAT (50:50)	0,0232±(0,0009)	1,20±(0,53)	0,94
	ATp:PBAT (60:40)	0,0257±(0,0006)	1,89±(0,72)	0,97
	ATp:PBAT (70:30)	0,0335±(0,0011)	0,87±(0,25)	0,96
	ATp:PBAT (80:20)	0,0353±(0,0012)	1,12±(0,41)	0,95
	ATp:PBAT (90:10)	0,0425±(0,0014)	0,45±(0,10)	0,96
	ATp	0,0432±(0,0017)	0,69±(0,21)	0,95
53%	ATp:PBAT (50:50)	0,0400±(0,0009)	2,82±(1,29)	0,98
	ATp:PBAT (60:40)	0,0492±(0,0005)	3,88±(1,16)	0,99
	ATp:PBAT (70:30)	0,0592±(0,0006)	2,16±(0,38)	0,99
	ATp:PBAT (80:20)	0,0609±(0,0012)	-	0,97
	ATp:PBAT (90:10)	0,0758±(0,0023)	2,92±(1,88)	0,96
	ATp	0,0767±(0,0023)	2,91±(1,81)	0,96
75%	ATp:PBAT (50:50)	0,0965±(0,0009)	1,91±(0,26)	0,99
	ATp:PBAT (60:40)	0,1130±(0,0011)	4,76±(1,47)	0,99
	ATp:PBAT (70:30)	0,1422±(0,0016)	2,95±(0,72)	0,99
	ATp:PBAT (80:20)	0,1628±(0,0013)	5,73±(1,74)	0,99
	ATp:PBAT (90:10)	0,1884±(0,0020)	-	0,99
	ATp	0,2006±(0,0017)	3,80±(0,86)	0,99
90%	PBAT	0,3859±(7,4112)	0,000043±(0,0008)	0,94
	ATp:PBAT (50:50)	0,2122±(0,0015)	1,59±(0,14)	0,99
	ATp:PBAT (60:40)	0,2518±(0,0018)	1,55±(0,13)	0,99
	ATp:PBAT (70:30)	0,3301±(0,0036)	0,83±(0,07)	0,99
	ATp:PBAT (80:20)	0,3654±(0,0044)	1,11±(0,13)	0,99
	ATp:PBAT (90:10)	0,4330±(0,0079)	0,27±(0,02)	0,99
	ATp	0,4905±(0,0045)	0,19±(0,01)	0,99

^a $M(t) = M_0 + ((k_1 \cdot k_2 \cdot t) / (k_2 \cdot t + 1))$.

A constante k_1 relaciona-se com a capacidade máxima de sorção. Quando maior k_1 , maior a capacidade de sorção de água. Já a constante k_2 é um indicador da taxa de sorção. Quanto maior k_2 , velocidade inicial de sorção (Sopade *et al.*, 2007).

Para os filmes contendo 80% de ATp na UR de 53% e 90% de ATp na UR de 75%, os valores de k_2 não foram coerentes, provavelmente pelo fato das iterações feitas pelo programa utilizado não terem convergido adequadamente.

Conforme se observa nas curvas de cinética de sorção de água dos filmes e nas constantes do modelo de Singh e Kulshrestha, não houve correlação entre o teor de ATp e a velocidade de sorção de água. Já a capacidade de sorção, representada pela constante k_1 , aumentou com o teor de ATp em todas as umidades relativas. Destaca-se também o aumento na capacidade de sorção de água, para todas as amostras contendo amido, com o aumento da umidade relativa, o que demonstra que a transferência de massa nos filmes é facilitada pelo aumento da umidade no ambiente de condicionamento.

4.2.9 Permeabilidade ao vapor de água, coeficiente de solubilização e coeficiente de difusão

Os dados de permeabilidade ao vapor de água (PVA), coeficiente de solubilização (β) e coeficiente de difusão da água (D^w) dos filmes são mostrados na Tabela 4.6.

O valor de PVA do PBAT não sofreu grandes alterações com os diferentes gradientes de URE e os valores ficaram próximos ao fornecido pela Basf no manual técnico do Ecoflex[®] (BASF, 2001), que é $3,33 \cdot 10^{-6}$ g de água/m.Pa.dia (sob um

gradiente de 0-85% de URE). A PVA do PBAT é alta em comparação a outro polímero biodegradável como o PLA, cujo valor é $0,18 \cdot 10^{-6}$ g de água/m.Pa.dia (0-50% URE) e em comparação à PVA do polietileno de alta e baixa densidade, cujo valor é de $0,04 \cdot 10^{-6}$ g de água/m.Pa.dia (0-50% URE) para ambos os casos (Petersen, Nielsen e Olsen, 2001).

Tabela 4.8 Permeabilidade ao vapor de água (PVA), coeficiente de solubilidade da água (β) e coeficiente de difusão da água (D^w) nos filmes preparados com diferentes teores de ATp.

Formulação	Gradiente de URE	PVA ($\times 10^6$) (g/m.Pa.dia)	β ($\times 10^{-5}$) (g/g.Pa)	D^w ($\times 10^{-7}$) (m^2 /dia)
PBAT	0-33%	2,45 \pm (0,35)	---	---
	33-64%	3,73 \pm (0,76)	---	---
	64-97%	2,25 \pm (0,38)	---	---
ATp:PBAT (50:50)	0-33%	2,96 \pm (0,11)	3,44	0,96
	33-64%	7,76 \pm (0,31)	4,51	1,92
	64-97%	12,44 \pm (0,84)	13,81	1,01
ATp:PBAT (60:40)	0-33%	2,66 \pm (0,12)	3,86	0,65
	33-64%	8,58 \pm (0,05)	5,36	1,52
	64-97%	12,07 \pm (1,12)	17,81	0,64
ATp:PBAT (70:30)	0-33%	2,18 \pm (0,04)	2,93	0,68
	33-64%	10,08 \pm (1,98)	6,85	1,35
	64-97%	22,73 \pm (3,49)	30,81	0,67
ATp:PBAT (80:20)	0-33%	1,45 \pm (1,30)	2,36	0,53
	33-64%	10,80 \pm (5,71)	5,96	1,55
	64-97%	17,52 \pm (0,51)	35,60	0,42
ATp:PBAT (90:10)	0-33%	0,93 \pm (0,03)	2,34	0,31
	33-64%	10,18 \pm (3,09)	5,91	1,36
	64-97%	27,34 \pm (1,70)	37,58	0,57
ATp	0-33%	8,43 \pm (7,44)	4,10	0,50
	33-64%	12,31	6,49	1,12
	64-97%	28,56 \pm (3,66)	40,87	0,17

Conforme já relatado por Müller, Yamashita e Laurindo (2008) e Sakanaka (2007), a PVA dos filmes contendo ATp aumentou com o aumento da URE dos gradientes utilizados. Como observa-se na Tabela 4.5, esse comportamento está relacionado com o aumento do coeficiente de solubilidade da água (β), o que indica

que a PVA dos filmes é controlada pelo coeficiente de solubilidade de água (Müller, Yamashita e Laurindo, 2008).

Para as condições 0-33% e 33-64%, a não ser pelos filmes de ATp puro, os valores de PVA não sofreram grande variação com a mudança na concentração de ATp. Nas isotermas de sorção dos filmes contendo ATp, a capacidade de sorção de água dos filmes não é muito afetada em umidades relativas de equilíbrio inferiores a 75% e, a partir desse valor, devido à maior disponibilidade de água, a transferência de massa é facilitada, e quanto maior o teor de amido, maior a quantidade de água sorvida e, conseqüentemente, permeada. Dessa forma, no gradiente 64-97% os valores de PVA foram afetados pela concentração de amido. O quadro 4.1 apresenta uma comparação entre os valores de PVA de filmes obtidos no presente trabalho e filmes obtidos por outros autores.

Quadro 4.1 Comparação entre valores de permeabilidade ao vapor de água de filmes de amido e blendas poliméricas.

Formulação	PVA ($\times 10^6$) (g/m.Pa.dia)	Gradiente	Fonte
Filme extrusado de ATp de mandioca contendo 20g de glicerol /100g de amido	8,43	0-33%	Presente trabalho
Filme extrusado de ATp de mandioca contendo 20g de glicerol /100g de amido	12,31	33-64%	Presente trabalho
Filme extrusado de ATp de mandioca contendo 20g de glicerol /100g de amido	28,60	64-97%	Presente trabalho
Filme de amido de mandioca com 25g de glicerol/100g de amido, casting	3,82	2-33%	Müller et al., 2008
Filme de amido de mandioca com 25g de glicerol/100g de amido, casting	5,90	33-64%	Müller et al., 2008
Filme de amido de mandioca com 25g de glicerol/100g de amido, casting	24,20	64-90%	Müller et al., 2008
Filme extrusado de ATp de mandioca:PBAT (70:30)	2,18	0-33%	Presente trabalho.
Filme extrusado de ATp de mandioca:PBAT (70:30)	10,10	33-64%	Presente trabalho
Filme extrusado de ATp de mandioca:PBAT (70:30)	22,70	64-97%	Presente trabalho
Filme extrusado de ATp de mandioca:PBSA (70:30)	1,37	0-33%	Sakanaka, 2007
Filme extrusado de ATp de mandioca:PBSA (70:30)	6,42	33-64%	Sakanaka, 2007
Filme extrusado de ATp de mandioca:PBSA (70:30)	23,90	64-100%	Sakanaka, 2007

Como se pode observar, a PVA de filmes de amido de mandioca obtidos por *casting* é menor que para filmes obtidos por extrusão, apesar da maior concentração de plastificante dos filmes feitos por *casting*. Isso se explica pelo menor teor de umidade de filmes processado por extrusão. A expansão do ATp, observada na saída da matriz durante o processamento dos pellets, ocorre devido ao fato da pressão ambiente ser menor que a pressão no interior da extrusora, o que faz com que parte da água presente no ATp evapore. O menor teor de água dos filmes

extrusados origina um maior número de terminais OH disponíveis no amido e no glicerol, resultando em uma hidrofiliidade maior que a dos filmes feitos por *casting*.

Com relação às blendas, a PVA dos filmes de ATp/PBAT foi 59% maior que dos filmes de ATp/PBSA na condição 0-33% de UR e 57% maior na condição 33-64% de UR. Os menores valores de PVA para as blendas de ATp/PBSA podem estar associados ao fato do PBSA ser um copoliéster alifático, o que originaria uma matriz com cadeias mais aproximadas nas blendas que as cadeias da blenda de ATp com PBAT, que possui o anel aromático do tereftalato em sua estrutura. Os filmes de ATp/PBAT e ATp/PBSA se comportam de maneira parecida nas condições 64-97% e 64-100% de UR, nas quais a grande disponibilidade de água, associada a hidrofiliidade do amido, sobrepõe as diferenças estruturais dos polímeros sintéticos.

4.2.10 Mudanças dimensionais dos filmes após condicionamento

Durante os ensaios para construção das isotermas de sorção de água, verificou-se que os filmes de ATp encolheram após 24 horas de condicionamento nas umidades relativas de equilíbrio (URE) de 75 %, 90% e 97%.

Foram feitos ensaios, condicionando-se os filmes em uma umidade relativa inferior às citadas, 64%, e nas umidades relativas de 75% e 97% por 24 horas, a fim de se quantificar mudanças dimensionais nos filmes após o condicionamento.

A Figura 4.12 apresenta as variações no sentido do processamento do filme (longitudinal), no sentido de expansão do balão (transversal), na espessura, na área e no volume dos filmes.

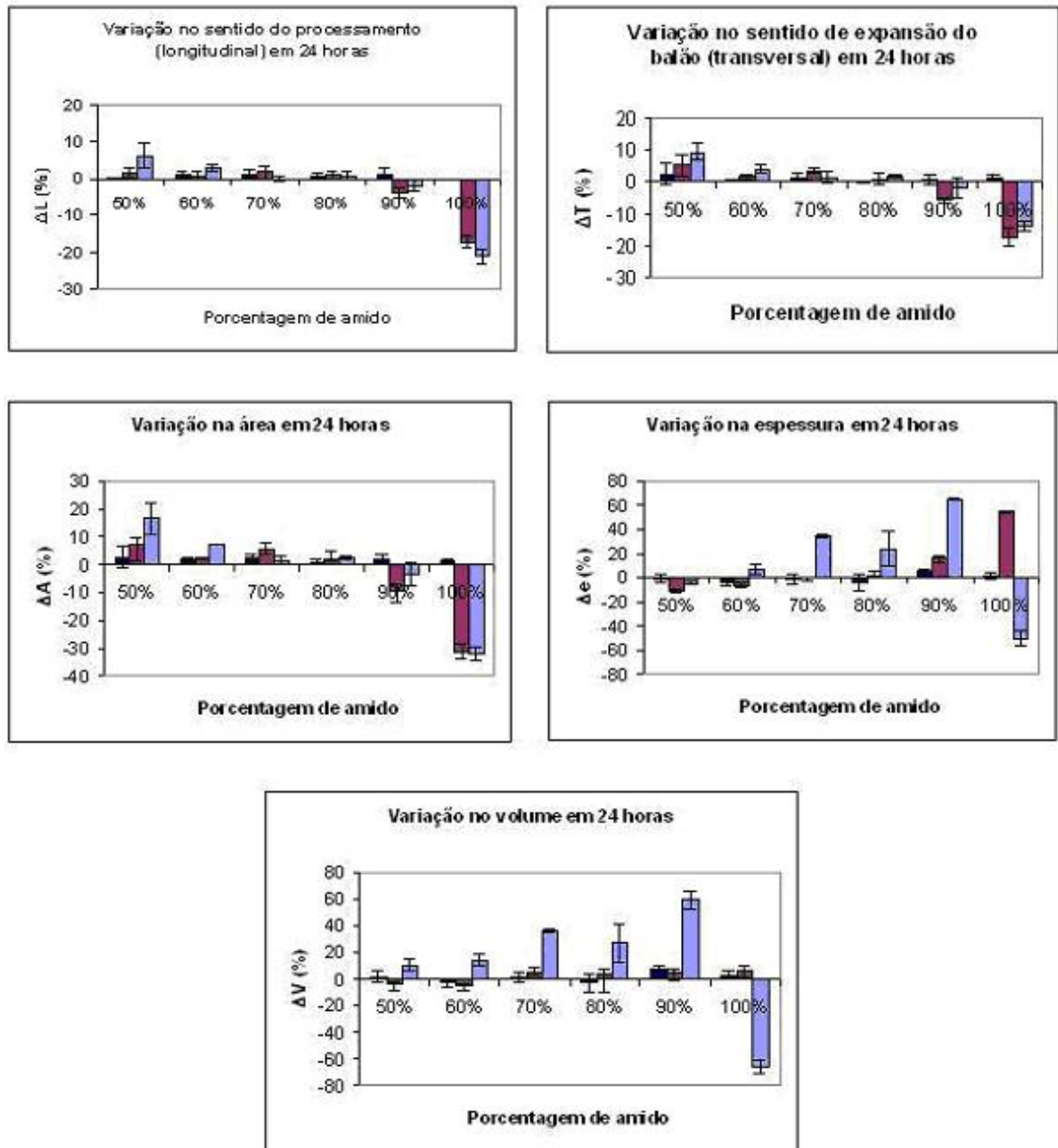


Figura 4.12 Variações dimensionais dos filmes em função do teor de amido e da umidade relativa de equilíbrio. Barras azuis escuras (■) equivalem a filmes condicionados em 64% de UR, violetas (■) em 75% de UR e azuis claras (■) em 97% de UR.

Não houve mudança significativa nas amostras após o condicionamento em 64% de URE. Esse fato pode ser atribuído ao pequeno intervalo de condicionamento, 24 horas, pois Thunwall *et al.* (2008) relataram significativo

encolhimento de filmes extrusados de amido de batata após um mês de condicionamento a 53% de URE.

O ganho de água pelas amostras se refletiu em aumento de área para os filmes com teores de ATp de 50 e 60% e em aumento de espessura para os demais. Entretanto, o volume se manteve constante para as umidades relativas de 64 e 75%. As amostras de filme de ATp de batata obtido por Thunwall *et al.* (2008) também mantiveram volume constante.

A maior variação no volume das amostras foi observada no condicionamento sob URE de 97% por 24 horas, devido à água sorvida, exceto para a amostra de ATp, que se tornou gelatinosa, impedindo uma leitura exata da espessura.

O encolhimento observado por Thunwall *et al.* (2008) em filmes de amido de batata extrusados também foi observado nos nossos filmes com 90 e 100% de ATp de mandioca. Uma explicação para este comportamento é que a extrusão origina filmes com menor teor de umidade e maior volume, pois a pressão na saída da extrusora é menor que no seu interior, o que provoca vaporização da água presente no ATp, causando a expansão do filme. A água sorvida pelos filmes de ATp durante o condicionamento atua como plastificante, fazendo com que a expansão sofrida no processo de extrusão seja revertida através da acomodação das cadeias de ATp. Este fenômeno não ocorre em filmes produzidos por *casting*, pois são feitos a partir de uma solução filmogênica contendo, por exemplo, 3% de amido que passa por um processo de secagem (Mali *et al.*, 2005; Müller, Yamashita e Laurindo, 2007). Deste modo as cadeias de ATp ficam próximas e acomodadas, pois o processo de secagem é lento.

O mesmo comportamento anisotrópico observado por Thunwall *et al.* (2008) em filmes de amido de batata condicionados sob 54% de URE por 30 dias foi

observado nos filmes de ATP de mandioca condicionados por um dia a 97% de URE. O encolhimento no sentido longitudinal foi de 26% dos filmes de amido de batata e 21% dos de mandioca. No sentido transversal, os encolhimentos observados foram de 17% nos filmes de amido de batata e de 14% nos de mandioca.

4.2.11 Propriedades mecânicas

Dois importantes parâmetros na produção de filmes pelo método de balão são a velocidade das bobinadeiras, que faz com que o filme seja orientado no sentido longitudinal a partir de sua saída da matriz, e a pressão do ar de sopro, que faz com que haja uma expansão do filme com orientação transversal. Neste trabalho, não foi possível manter esses dois parâmetros constantes na produção dos filmes devido às diferenças de processabilidade que cada formulação apresentou.

Os ensaios de tração foram feitos no sentido longitudinal (L) e transversal (T) dos filmes, a fim de se verificar possível comportamento anisotrópico quanto às propriedades mecânicas. Outro fator estudado foi a influência da URE de condicionamento nas propriedades mecânicas dos filmes.

As Figuras 4.13, 4.14 e 4.15 contêm os gráficos das propriedades mecânicas em relação às proporções de amido.

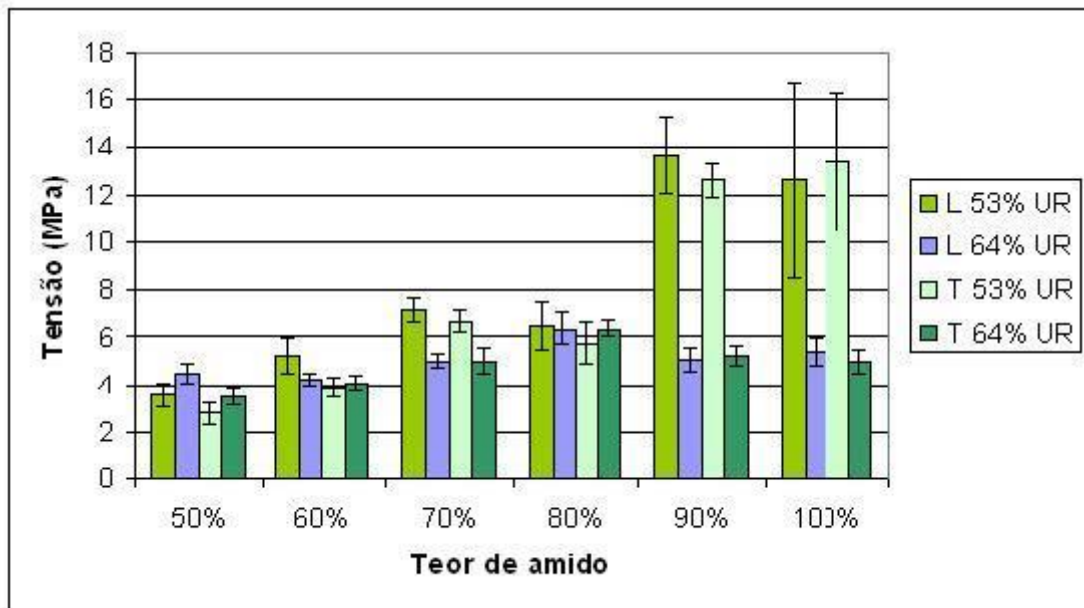


Figura 4.13 Tensão na ruptura em relação ao teor de amido de filmes condicionados a 53 e 64% de URE. (L) sentido longitudinal, do processamento dos filmes; (T) sentido transversal, de expansão dos balões.

Quanto à tensão na ruptura, nota-se que o aumento na URE de 53 para 64% para os filmes contendo 90% de ATP diminui seus valores em torno de 63% (L) e 59% (T) e nos filmes de ATP puro em torno de 57% (L) e 63% (T). A diminuição foi menor para filmes contendo 70% de ATP, em torno de 30% (L) e 25% (T), e para as demais blendas, a mudança na URE de condicionamento não afetou a tensão de forma significativa. A diminuição da tensão na ruptura sob 64% URE está relacionada com o efeito plastificante que a água sorvida exerce sobre o ATP (Mali *et al.*, 2005).

Os filmes com 80% de ATP não apresentaram diferenças significativas entre os valores de tensão na ruptura nas diferentes condições de teste. A disposição da fase rica em PBAT nestes filmes, distribuída entre o ATP que não se compatibilizou com o polímero sintético, pode ser a causa de tal comportamento. A água sorvida na URE de 64% teve sua ação plastificante reduzida devido à presença da fase rica em PBAT entre o ATP.

O sentido do processamento (longitudinal e transversal) não afetou a tensão na ruptura dos filmes. Em polímeros sintéticos o comportamento anisotrópico, com valores de tensão na ruptura maiores no sentido longitudinal, é atribuído à orientação das moléculas na fase amorfa durante o processo de extrusão (Santana e Manrich, 2005). No caso dos filmes do presente trabalho, essa orientação pode ter sido dificultada pela presença do ATP não compatibilizado com o PBAT.

Os filmes de PBAT não se romperam na amplitude máxima de abertura das garras do texturômetro, que foi de 400%. Dessa forma, seus valores de tensão na ruptura e porcentagem de alongação não puderam ser obtidos. Os valores de tensão na ruptura e porcentagem de alongação para filmes de PBAT encontrados por Alves (2007) foram, respectivamente, 21,7 MPa e 700%.

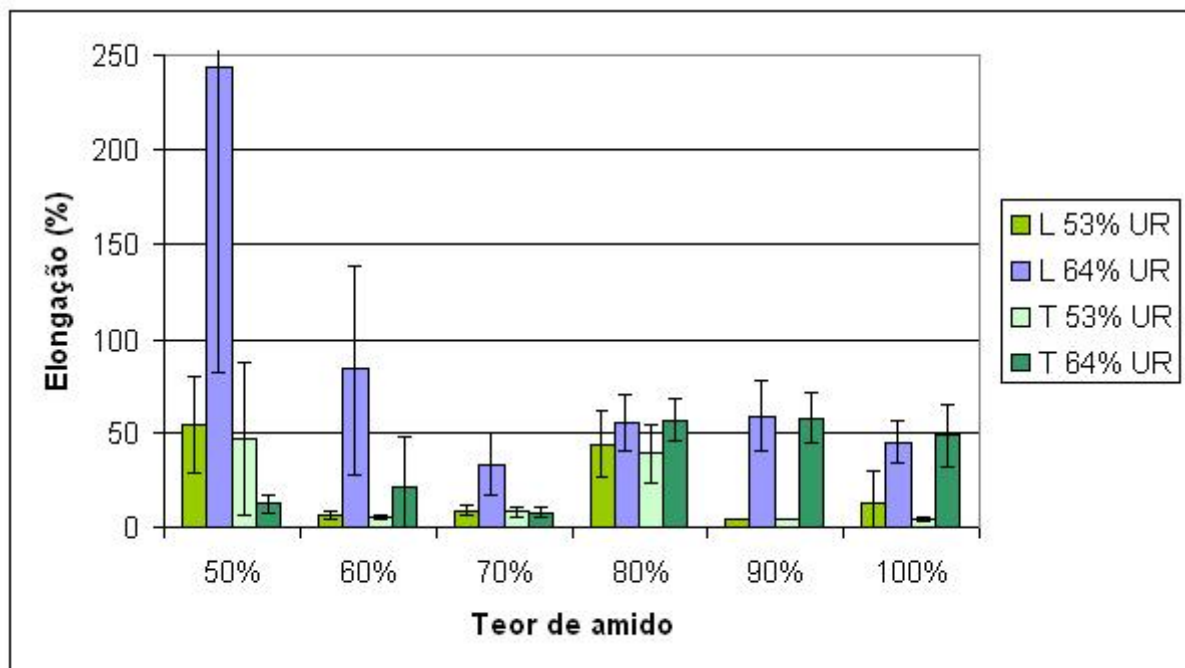


Figura 4.14 Elongação em relação ao teor de amido de filmes condicionados a 53 e 64% de URE. (L) sentido longitudinal, do processamento dos filmes; (T) sentido transversal, de expansão dos balões.

O aumento da URE de condicionamento fez com que a alongação dos filmes também aumentasse, fato atribuído ao efeito plastificante da água sorvida pelos

filmes. O aumento na porcentagem de alongação na URE de 64% foi de 77% (L) para filmes com 50% de ATp, 92% (L) e 74% (T) para filmes com 60% de ATp, 74% (L) para filmes com 70% de ATp, 93% (L e T) para filmes com 90% de ATp e 70% (L) e 91% (T) para filmes de ATp puro.

Diferença na alongação quanto ao sentido de processamento pôde ser observada apenas nos filmes contendo 50, 60 e 70% de amido, condicionados a URE de 64%. Neste filmes (50, 60 e 70% de ATp) a alongação foi em torno de 95, 75 e 77% maior no sentido longitudinal em relação ao transversal, respectivamente. Este comportamento foi devido ao fato da fase rica em PBAT ser a dominante nessas formulações, fazendo com que a orientação das moléculas de PBAT no processamento exerça influência na alongação dos filmes.

Observa-se que o efeito do aumento da URE foi maior em filmes com maior teor de ATp. Já as diferenças no sentido de processamento foram maiores em filmes com menor teor de ATp, o que pode ser comprovado pelo fato dos filmes com 80, 90 e 100% de ATp condicionados a 64% de URE e testados no sentido transversal terem apresentado maior porcentagem de alongação que os filmes com 50, 60 e 70% de amido nas mesmas condições de teste. Nos casos onde o ATp não compatibilizado é a fase dominante, a água sorvida sob URE de 64% atua como plastificante, pois a compatibilização com o PBAT dificulta a atuação da água para aquele fim.

Assim como nos dados de tensão na ruptura, não houve diferença na alongação dos filmes contendo 80% de ATp, tanto em função da URE como do sentido do teste, além de apresentarem valores de alongação maiores que os dos filmes contendo 50 e 60% de ATp nos sentidos longitudinal e transversal quando condicionados a 53% de URE. A microestrutura desses filmes pode ser a chave para

a explicação desse comportamento. A presença de aglomerados globulares de ATP não compatibilizado nas blendas contendo 50, 60 e 70% de ATP pode ter sido um obstáculo para a alongação da matriz rica em PBAT, enquanto que a disposição da fase rica em PBAT de maneira espaçada e sobreposta ao ATP não compatibilizados em filmes com 80% de ATP pode ter otimizado a alongação do filme nesta formulação.

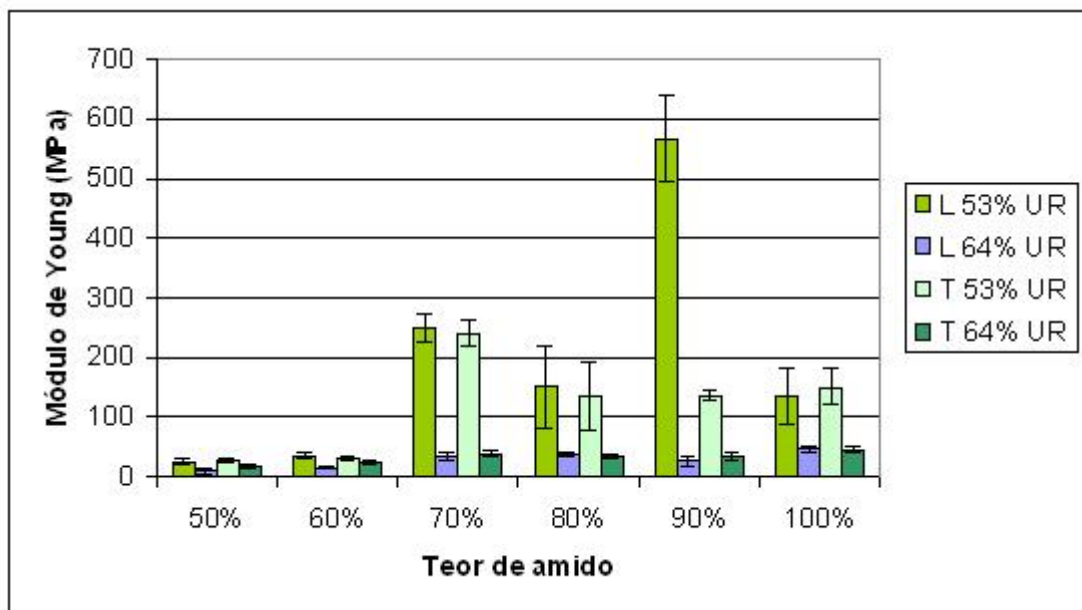


Figura 4.15 Módulo de Young em relação ao teor de amido de filmes condicionados a 53 e 64% de URE. (L) sentido longitudinal, do processamento dos filmes; (T) sentido transversal, de expansão dos balões.

Nos filmes contendo ATP, a rigidez foi diminuída com o aumento da URE nos dois sentidos (longitudinal e transversal) devido ao efeito plastificante da água sorvida, que aumenta a mobilidade entre as cadeias. Na URE de 53%, só houve diferença no módulo de Young com relação ao sentido de processamento para a amostra contendo 90% de ATP. Na URE de 64%, para uma mesma formulação, o módulo de Young não foi afetado pelo sentido de teste, indicando que este parâmetro é mais influenciado pela água sorvida do que pela orientação das cadeias do PBAT no filme.

Os filmes mais rígidos foram provenientes de condicionamento a 53% de UR, especialmente o com teor de 90% de ATp no sentido longitudinal, seguido pelos filmes com 70%, 80% e 100% de ATp nos dois sentidos.

Os quadros a seguir apresentam comparações entre filmes obtidos no presente trabalho e filmes obtidos por outros autores.

Quadro 4.2 Comparação das propriedades mecânicas de filmes de amido termoplástico (ATp) produzidos por extrusão e *casting*.

Formulação	Tensão (MPa)	Elongação (%)	Módulo de Young (MPa)	URE de condicionamento	Sentido dos testes de tração	Fonte
Filme extrusado de ATp de mandioca contendo 20g de glicerol /100g de amido	12,6	13,2	134	53%	L	Presente trabalho
Filme extrusado de ATp de mandioca contendo 20g de glicerol /100g de amido	13,4	4,2	150	53%	T	Presente trabalho
Filme extrusado de ATp de mandioca contendo 20g de glicerol /100g de amido	5,4	44,8	47	64%	L	Presente trabalho
Filme extrusado de ATp de mandioca contendo 20g de glicerol /100g de amido	5,0	48,5	45	64%	T	Presente trabalho
Filme extrusado de ATp de batata hidroxipropilado e oxidado contendo 22g de glicerol /100g de amido	11	7	500	40%	L	Thunwall <i>et al.</i> , 2008.
Filme extrusado de ATp de batata hidroxipropilado e oxidado contendo 22g de glicerol /100g de amido	7,5	10	320	40%	T	Thunwall <i>et al.</i> , 2008.
Filme de amido de	9,9	45,3	235	58%	----	

mandioca com 25g de glicerol/100g de amido, produzido por casting						Müller, 2007.
Filme de amido de mandioca com 20g de glicerol/100g de amido, produzido por casting	10	33	409	64%	----	Mali <i>et al.</i> , 2005.

Em comparação ao filme de amido de mandioca produzido por *casting* por Müller (2007), os filme de ATp de mandioca extrusados condicionados a 53% de URE apresentaram menor tensão na ruptura e maior alongação, que podem ser consequência do maior teor de glicerol e maior URE de condicionamento dos filmes produzidos por *casting*.

Enquanto os filmes de amido modificado de batata feitos por extrusão apresentaram menor valor de tensão e maior alongação no sentido transversal, os filmes de amido de mandioca extrusados apresentaram maior tensão e maior elasticidade no sentido longitudinal, o que pode ser um indicativo de que a orientação das cadeias no processamento, tal como ocorre com polímeros sintéticos, não influencia significativamente as propriedades mecânicas de filmes de amido. A diferença de URE de condicionamento (40% para amido de batata e 53% para amido de mandioca) não afetou a tensão e a porcentagem de alongamento como nos filmes de amido de mandioca condicionados a 64% de URE, o que pode ser resultado do uso de amido de batata hidroxipropilado e oxidado. O módulo de Young, no entanto, foi 73% menor nos filmes de amido de mandioca condicionados a 53% de URE do que nos filmes de amido de batata modificado condicionados a 40% de URE.

As propriedades mecânicas de filmes de amido de mandioca contendo 20g de glicerol/100g de amido e condicionados a 64% de URE foram modificadas pelo uso do processo de extrusão. Filmes extrusados apresentaram, em média, tensão 48% menor, alongação 50% maior e módulo de Young 89% menor que filmes produzidos por *casting* (Mali et al., 2005). Essas mudanças podem ser consequência das altas taxas de cisalhamento, temperaturas e pressões aplicadas durante a extrusão, que possibilitam modificar termomecanicamente o amido (Chang e El-Dash, 2003).

Quadro 4.3 Comparação entre valores de propriedades mecânicas de filmes de blendas de amido termoplástico (ATp) e polímeros sintéticos biodegradáveis.

Formulação	Tensão (MPa)	Elongação (%)	Módulo de Young (MPa)	UR de condicionamento	Sentido dos testes de tração***	Fonte
Filme extrusado de ATp de mandioca:PBAT* (70:30)	7,15	8,69	249,70	53%	L	Presente trabalho
Filme extrusado de ATp de mandioca:PBAT* (70:30)	6,68	8,27	240,25	53%	T	Presente trabalho
Filme extrusado de ATp de mandioca:PBSA** (70:30)	6,96	3,90	324,50	54%	L	Sakanaka, 2007.
Filme extrusado de ATp de mandioca:PBSA** (70:30)	5,52	1,97	324,95	54%	T	Sakanaka, 2007.

* Poli(butileno adipato co-tereftalato); ** Poli(butileno succinato co-adipato); *** L=longitudinal e T=transveral.

Os dados de propriedades mecânicas do presente trabalho, em blendas com 70% de ATp e 30% de PBAT, foram comparados com os obtidos por Sakanaka (2007) para blendas com 70% de ATp e 30% de PBAT para que fosse verificada a influência do alto teor de ATp no comportamento mecânico de diferentes polímeros

sintéticos nas blendas. Tanto o PBAT quanto o PBSA são copoliésteres, porém o PBSA tem estrutura alifática, enquanto o PBAT possui cadeia alifática-aromática devido à presença do co-tereftalato.

No trabalho de Sakanaka (2007) os valores de tensão, alongação e módulo de Young para filmes de PBSA puro foram, respectivamente, 33,76 MPa, 233,1% e 290,7 MPa no sentido longitudinal e 14,74 MPa, 7,24% e 439,95 MPa no sentido transversal. Para filmes de PBAT, os valores de tensão e alongação foram, respectivamente, 21,7 MPa e 700% (Alves, 2007) e o módulo de Young foi igual a 50 MPa (Avérous e Fringant, 2001), sem sentido de processamento especificado.

Nota-se do Quadro 4.3 que a adição de 70% de ATp ao PBAT diminui ou extingue a anisotropia nos filmes, sendo que a grande influência do ATp sobre as propriedades mecânicas das blendas pode ser comprovada pelas comparações a seguir. Os valores de tensão não diferiram de maneira significativa nas duas blendas. A alongação, no sentido longitudinal, foi 2,3 vezes maior no filme contendo PBAT e, no sentido transversal, 4,2 vezes maior. O módulo de Young foi, em média, 24% menor nos filmes contendo 30% de PBAT, sendo que no filme de PBAT puro o módulo de Young foi, em média, 86% menor que dos filmes de PBSA puro. Esses valores demonstram que as diferenças entre as propriedades mecânicas nas blendas são menores que as diferenças entre os filmes de polímeros sintéticos puros, prevalecendo maior porcentagem de alongação e menor módulo de Young nos filmes contendo PBAT. Esse fato também foi observado por Avérous e Fringant (2001), que afirmam em seu trabalho que PBAT apresenta melhor compatibilidade interfacial com amido de trigo termoplástico do que PBSA.

CONCLUSÕES

A produção de filmes com alto teor de amido termoplástico (ATp) de mandioca em blendas com poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) é viável, originando filmes com boa processabilidade por extrusão-sopro em balão e propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água compatíveis para aplicação onde não haja necessidade de filmes de alta performance.

As propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água dos filmes de PBAT com alto teor de amido são afetadas pela umidade do filme, concentração de amido e sentido de processamento (transversal e longitudinal).

O PBAT pôde ser recuperado dos *pellets* com solvente e pelas análises de espectroscopia no infravermelho não houve formação de novas ligações químicas entre o ATp e o PBAT, dando indicio que não houve formação de complexo ATp-PBAT.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Alternativas para reduzir a hidrofobicidade de dos filmes estudados são a utilização de compatibilizantes, amidos modificados ou nanopartículas nas blendas de ATp/PBAT ou ainda, a produção de filmes multicamadas (filmes de blendas revestidos de PBAT).

REFERÊNCIAS

ABAM (Associação Brasileira dos Produtores de Amido de Mandioca). **Produção Brasileira de Amido de Mandioca – 1990/2006**. Disponível em: http://www.abam.com.br/prod_bra_9003.php. Acesso em 15 Fev 2008.

ABAM (Associação Brasileira dos Produtores de Amido de Mandioca). **Tailândia quer produzir álcool de mandioca com tecnologia brasileira**. Disponível em: <http://www.abam.com.br/not.php?id=81> Acesso em 15 Fev 2008.

AJUDABRASIL. **Reciclagem**. Disponível em: <http://www.ajudabrasil.org/6.567.html> Acesso em 15 Fev 2008.

ALAVI, S.H.; CHEN, K.; RIZVI, S.S. Rheological characteristics of intermediate moisture blends of pregelatinized and raw wheat starch. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v.50, p.6740-6745, 2002.

ALVES, V.D. **Produção e Caracterização de Biomateriais a Partir de Fibras Naturais ou Amidos com Poli(Butileno Adipato Co-Tereftalato) (PBAT)**. Londrina, 2007. Tese de doutorado (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina.

ALVES, V. D.; MALI, S.; BELÉIA, A.; GROSSMANN, M. V. E. Effect of glycerol and amylose enrichment on cassava starch film properties. **Journal of Food Engineering**, v.78, p.941-946, 2007.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test methods for water vapor transmission of material – E-96-95**, Philadelphia: ASTM, 1995.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Test methods for tensile properties of thin plastic sheeting - D-882-91. **Annual book of ASTM**. Philadelphia: ASTM, 1996.

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

AVÉROUS, L.; FRINGANT, C. Association between plasticized starch and polyesters: processing and performances of injected biodegradable systems. **Polymer Engineering and Science**, v.41, n.5, p.727-734, 2001.

BASF. **Product information Ecoflex F BX 7011**, 2001. Disponível em: www.basf.de/ecoflex. Acesso em 23 Jan 2007.

BASTIOLI, C. Global status of the production of biobased packaging materials. **Starch/Stärke**, v.53, p.351-355, 2001.

BERTUZZI, M.A.; CASTRO VIDAURRE, E.F.; ARMADA, M.; GOTTIFREDI, J.C. Water vapor permeability of edible starch based films. **Journal of Food Engineering**, v.80, p.972-978, 2007.

BRIASSOULIS, D. Mechanical behaviour of biodegradable agricultural films under real field conditions. **Polymer Degradation and Stability**, v.91, p.1256-1272, 2006.

BRÜMMER, T.; MEUSER, F.; LENGERICH, B.; NIEMANN, C. Expansion and functional properties of corn starch extrudates related to their molecular degradation, product temperature and water content. **Starch/Stärke**, v.54, p.9-15, 2002.

CANEVAROLO Jr., S.V. **Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2ª edição. São Paulo: Artliber Editora, 2006.

CANTO, L.B.; PESSAN, L.A. Resistência à tração, flexão e compressão. In:

CANEVAROLO Jr., S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2007.

CHANG, Y.K.; EL-DASH, A.A. Effects of acid concentration and extrusion variables on some physical characteristics and energy requirements os cassava starch. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v.20, n.2, 2003.

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

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

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

DUFRESNE, A.; VIGNON, M.R. Improvement of starch film performances using cellulose microfibrils. **Macromolecules**, v.31, p.1693-2696, 1998.

FAMÁ, L.; FLORES, S.K.; GERSCHENSON, L.; GOYANES, S. Physical characterization of cassava starch biofilms with special reference to dynamic mechanical properties at low temperatures. **Carbohydrate Polymers**, v.66, p.8-15, 2006.

Film Blowing, 2001. Disponível em:

<http://www.polymerprocessing.com/operations/fblow/index.html> Acesso em 15 Fev 2008.

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

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

IEA - INSTITUTO DE ECONOMIA AGRÍCOLA. **O agronegócio da mandioca na região paulista do médio Paranapanema**. Disponível em: <http://www.iea.sp.gov.br/out/verTexto.php?codTexto=5280>. Acesso em 15 Fev 2008.

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

JENSEN, S. **Emulsificantes com diferentes EHL (equilíbrio hidrofílico-lipofílico) em filmes de amido de mandioca**. Londrina, 2007. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina.

KIM, M.; LEE, A.; YOON, J.; CHIN, I. Biodegradation of poly(3-hydroxybutyrate), Sky-Green[®] and Mater-Bi[®] by fungi isolated from soils. **European Polymer Journal**, v.36, p.1677-1685, 2000.

LAROTONDA, F.D.S.; MATSUI, K.N.; SOBRAL, P.J.A.; LAURINDO, J.B. Hygroscopicity and water vapor permeability of Kraft paper impregnated with starch acetate. **Journal of Food Engineering**, v.71, n.4, p.394-402, 2005.

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

MALI, S.; GROSSMANN, M.V.E.; GARCÍA,M.A.; MARTINO, M.N.; ZARITZKY, N.E. Microstrutural characterization of yam starch films. **Carbohydrate Polymers**, v.50, p.379-386, 2002.

MALI, S.; GROSSMANN, M.V.E.; GARCÍA,M.A.; MARTINO, M.N.; ZARITZKY, N.E. Barrier, mechanical an optical properties of plasticized yam starch films. **Carbohydrate Polymers**, v.56, p.129-135, 2004.

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

MALI, S.; GROSSMANN, M.V.E.; GARCIA, M.A.; MARTINO, M.N.; ZARTIZKY, N.E. Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources. **Journal of Food Engineering**, v.75, p.453-460, 2006.

MALIGER, R.B.; MCGLASHAN, S.A.; HALLEY, P.J.; MATTHEW, L.G. Compatibilization of starch-polyester blends using reactive extrusion. **Polymer Engineering and Science**, doi:10.1002/pen, 2006.

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

MAO, L.; IMAM, S.; GORDON, S.; CINELLI, P.; CHIELLINI, E. Extruded cornstarch-glycerol-polyvinyl alcohol blends: mechanical properties, morphology, and biodegradability. **Journal of Polymers and the Environment**, v.8, n.4, p.205-211, 2002.

MARSH, K.; BUGUSU, B. Food packaging: roles, materials, and environmental issues. **Journal of Food Science**, v.72, n.3, p.R39-R55, 2007.

MATZINOS, P.; TSERKI, V.; KONTOYIANNIS, A.; PANAYIOTOU, C. Processing and characterization of starch / polycaprolactone products. **Polymer Degradation and Stability**, v.77, p.17-24, 2002.

MÜLLER, C. M. O. **Estudo dos Processos de Transferência de Massa e Propriedades Mecânicas de Biofilmes de Amido de Mandioca Reforçados com Fibras de Celulose**. Londrina, 2007. Tese de Doutorado (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina.

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

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

NING, W.; JIUGAO, Y.; XIAOFEI, M.; YING, W. The influence of Citric Acid on the Properties of Thermoplastic Starch/Linear Low-Density Polyethylene Blends. **Carbohydrates Polymers**, v.67, p.446-453, 2007.

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

PETERSEN, K.; NIELSEN, P.V.; OLSEN, M.B. Physical and mechanical properties of biobased materials: starch, polylactate and polyhydroxybutyrate. **Starch/Stärke**, v.53, p.356-361, 2001.

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

SANTANA, R.M.; MANRICH, S. Filmes tubulares de compósitos de termoplásticos pós-consumo: análise térmica e mecânica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.15, n.3, p.163-170, 2005.

SANTAYANON, R.; WOOTHKANOKKHAN, J. Modification of cassava starch by using propionic anhydride and properties of the starch-blended polyester polyurethane. **Carbohydrate Polymers**, v.51, p.17-24, 2003.

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

SINGH, B.P.N.; KULSHRESTHA, S.P. Kinetics of water sorption by soybean and pigeonpea grains. **Journal of Food Science**, v.52, p.1538-1541, 1987.

SMITH, B.C. **Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy**. Boca Raton: CRC Press, 1996.

SOBRAL, P.J.A.; MENEGALLI, F.C.; HUBINGER, M.D.; ROQUES, M.A. Mechanical, water vapor barrier and thermal properties of gelatin based edible films. **Food Hydrocolloids**, v.15, p.423-432, 2001.

SOLOMONS, G.; FRYHLE, C. **Química Orgânica, volume 1**. 7ª edição. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2001.

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

SUVOROVA, A.I.; TJUKOVA, I.S.; TRUFANOVA, E.I. Thermodynamic and diffusion properties of biodegradable systems based on starch and cellulose derivatives. **Journal of Environmental Polymer Degradation**, v.7, p.35-40, 1999.

TAPIA-BLÁCIDO, D.; SOBRAL, P.J.; MENEGALLI, F.C. Development and characterization of biofilms based on Amaranth flour (*Amaranthus caudatus*). **Journal of Food Engineering**, v.67, p.215-223, 2005.

THARANATHAN, R.N. Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. **Trends in Food Science and Technology**, v.14, p.71-78, 2003.

THUWALL, M.; KUTHANOVÁ, V.; BOLDIZAR, A.; RIGDAHL, M. Film blowing of thermoplastic starch. **Carbohydrate Polymers**, v.71, p.583-590, 2008.

VILPOUX, O.F.; AVEROUS, L. Plásticos a base de amido. In: CEREDA, M.P.;

VILPOUX, O.F. (Ed.) **Série Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas. Volume 3: Tecnologia, Usos e Potencialidades de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas.** São Paulo: Fundação Cargill, 2003, capítulo 18, p.499-529.

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

YAVUZ, H.; BABAÇ, C. Preparation and biodegradation of starch/polycaprolactone films. **Journal of Polymers and the Environment**, v.11, n.3, p.107-113, 2003.