



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE LONDRINA
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS
Programa de Mestrado e Doutorado em Ciência de Alimentos

LYSSA SETSUKO SAKANAKA

ENGENHEIRA DE ALIMENTOS

**Confecção de filmes biodegradáveis por extrusão de
blendas de amido termoplástico e polibutileno
succinato co-adipato (PBSA)**

Tese apresentada ao Curso de Doutorado em
Ciência de Alimentos, do Departamento de
Ciência e Tecnologia de Alimentos da
Universidade Estadual de Londrina, como
requisito para obtenção de título de Doutor.

Orientador: Prof. Dr. Fábio Yamashita
Co-orientadora: Profa. Dra. Maria Victoria Eiras Grossmann

LONDRINA - PARANÁ
2007

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Carlos Raimundo Grosso
Universidade Estadual de Campinas
(membro)

Prof. Théo Guenter Kieckbusch
Universidade Estadual de Campinas
(membro)

Prof. Dr. Dionísio Borsato
Universidade Estadual de Londrina
(membro)

Dra. Suzana Mali de Oliveira
Universidade Estadual de Londrina
(membro)

Londrina, 23 de março de 2007.

Dedicatória

Dedico esta tese aos meus pais, **Paulo** e **Muriel**, os grandes amores, mestres e incentivadores da minha vida, e às minhas insubstituíveis irmãs, **Sandra** e **Tânia**!

Dedico esta tese aos meus orientadores, **Prof. Dr. Fábio Yamashita** e **Profa. Dra. Maria Victoria Eiras Grossmann**, exemplos de mestres, amigos e de ser humano!

Dedico esta tese a duas amigas muito especiais, **Ana Lúcia Gabas** e **Patrícia Cecília Araujo-Farro**, cujo apoio foi fundamental para a realização deste trabalho!

Dedico esta tese ao **Cláudio Takeo Ueno**, meu amor, amigo e grande companheiro!

Agradecimentos

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Fábio Yamashita e Profa. Dra. Maria Victória Eiras Grossmann, pelo carinho, apoio, incentivo e confiança.

Ao meu orientador no exterior, Assoc. Prof. Dr. Peter J. Halley, do *Centre of High Performance Polymers (CHPP)*, da *University of Queensland*, pela oportunidade de trabalharmos juntos, ensinamentos, apoio e confiança.

Aos membros da banca, Prof. Dr. Carlos Raimundo Grosso, Prof. Dr. Dionísio Borsato, Profa. Dra. Suzana Mali de Oliveria e Prof. Dr. Theo Guenther Kieckbusch, pelas sugestões.

Ao meu pai, Prof. Dr. Paulo H. Sakanaka, pelo auxílio na análise dos resultados de cristalinidade.

Ao técnico Nelson Heitor Fuzinato, e ao grupo de biopolímeros da UEL, em especial à profa.Dra. Suzana Mali de Oliveira e à Patrícia Sanchez.

Ao Dr. Peter Torley, Dr. Peter Sopade, Anna-Lisa Sargent, Yoosup Park, Céline Chaleat, Indah Epriliati, aos técnicos Luke Matthew e Graham Ruhle, e à equipe do CHPP, pelo auxílio com os equipamentos, confiança, amizade, carinho e bons momentos!

À UEL (Universidade Estadual de Londrina) pelo envio das amostras para a Austrália, aos professores do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, e à coordenação de pós-graduação em Ciência de Alimentos, pelo apoio e ensinamentos.

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela bolsa concedida durante o estágio no exterior, e ao CNPq (Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento) pela bolsa de doutorado.

À Profa. Célia e ao técnico Oswaldo do Laboratório de Microscopia da UEL pelo auxílio na realização de análises de microscopia eletrônica de varredura dos filmes.

À Ana Mônica Habitante, Patrícia Cecília Araújo-Farro e ao Prof. Dr. Paulo José do Amaral Sobral da USP Pirassununga, pela realização e auxílio na interpretação dos resultados de análises dos filmes.

Aos meus amigos por todo apoio, carinho e conselhos; e à turma de pós-graduação 2002-2006 pelos momentos de descontração!

SUMÁRIO

RESUMO	<i>i</i>
ABSTRACT	<i>ii</i>
Lista de Figuras	<i>iii</i>
Lista de Tabelas	<i>v</i>
Lista de Siglas	<i>vi</i>
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 - Produção de filmes flexíveis biodegradáveis	4
2.2 - Matérias-primas para elaboração de materiais biodegradáveis	5
2.2.1 – Agropolímeros	5
2.2.1.1.- Amido	6
2.2.1.1.1 – Amido mandioca	11
2.2.1.1.2 - Amidos modificados	14
2.2.1.2 – Gelatina	16
2.2.2 - Poliésteres biodegradáveis	16
2.3. – Obtenção e processamento de filmes biodegradáveis	20
2.3.1 - A Extrusora	22
2.4. – Propriedades funcionais dos filmes biodegradáveis	25
2.4.1 - Propriedades ópticas dos filmes	26
2.4.2. - Propriedades térmicas de filmes biodegradáveis	26
2.4.3-Propriedades mecânicas de filmes poliméricos	28
2.4.4-Propriedades de barreira de filmes poliméricos	31
CAPÍTULO 3 - MATERIAL E MÉTODOS	32
3.1 – Material	32
3.2 - Elaboração dos <i>pellets</i> de amido termoplástico (ATP) com PBSA	32
3.2.1 - Mistura dos componentes	32
3.2.2 - Obtenção dos <i>pellets</i> de ATP	33
3.2.3 - Extrusão da mistura dos <i>pellets</i> de ATP e de PBSA	34
3.3 - Planejamento das Formulações dos ATPs	35

3.4 - Formulação dos <i>pellets</i> de ATP:PBSA	36
3.5 - Elaboração dos filmes	36
3.6 - Caracterização dos filmes	37
CAPÍTULO 4 - PROPRIEDADES MECÂNICAS E MICROESTRUTURA DE FILMES DE AMIDOS TERMOPLÁSTICOS (ATPS) E POLIBUTILENO SUCCINATO CO-ADIPATO (PBSA)	38
4.1 – INTRODUÇÃO	38
4.2 - MATERIAL E MÉTODOS	40
4.2.1 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos filmes	40
4.2.2 - Propriedades Mecânicas dos filmes	40
4.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.4 – CONCLUSÃO	51
CAPÍTULO 5- PROPRIEDADES DE SORÇÃO DE ÁGUA DE FILMES DE AMIDOS TERMOPLÁSTICOS (ATPS) E POLIBUTILENO SUCCINATO CO-ADIPATO (PBSA)	52
5.1 - INTRODUÇÃO	52
5.2 - MATERIAL E MÉTODOS	54
5.2.1 – Material	54
5.2.2 - Isotermas de sorção de água	54
5.2.3 - Permeabilidade ao vapor de água	55
5.2.4 - Hidrofilicidade da superfície dos filmes de ATP:PBSA	55
5.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
5.4 - CONCLUSÃO	62
CAPÍTULO 6 - PROPRIEDADES TÉRMICAS E CRISTALINIDADE DE FILMES DE AMIDOS TERMOPLÁSTICOS (ATPS) E POLIBUTILENO SUCCINATO CO-ADIPATO (PBSA)	63
6.1 - INTRODUÇÃO	63
6.2 - MATERIAL E MÉTODOS	66
6.2.1 - Análise térmica dos filmes	66
6.2.2 - Difração de raios X dos filmes	67

6.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
6.4 - CONCLUSÃO	78
CAPÍTULO 7 – ANÁLISE ESPECTROSCÓPICA E ÓPTICA DE FILMES DE AMIDO TERMOPLÁSTICO (ATPS) E POLIBUTILENO SUCCINATO CO-ADIPATO (PBSA)	79
7.1 - INTRODUÇÃO	79
7.2 - MATERIAL E MÉTODOS	83
7.2.1 - Análise de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	83
7.2.2 - Propriedades ópticas dos filmes	83
7.2.2.1 - Cor	83
7.2.2.2 - Opacidade	83
7.2.2.3 - Transmissão de luz especular	84
7.2.2.4 – Brilho especular.....	84
7.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	85
7.4 - CONCLUSÃO	93
CAPÍTULO 8 – CONCLUSÕES GERAIS	94
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95
ANEXO A – Tabela de Planejamento Experimental dos ATPs.....	107
ANEXO B – Propriedades mecânicas de filmes de ATP:PBSA	108

RESUMO

Uma das alternativas para elaboração de filmes biodegradáveis é a blenda de poliésteres alifáticos sintéticos biodegradáveis, que ainda tem um custo elevado, com agropolímeros, como o amido, de mais baixo custo. O objetivo do trabalho foi a elaboração e caracterização de filmes flexíveis a base de amido termoplástico (ATP) e polibutileno succinato co-adipato (PBSA) por meio do processo de extrusão sopro de filme tubular. O ATP usado consistiu de três formulações: amido de mandioca/glicerol, amido de mandioca/amido de milho com alto teor de amilose/amido de milho hidroxipropilado/glicerol/gelatina e amido de mandioca/amido de milho com alto teor de amilose/glicerol, que foram misturadas com o PBSA nas proporções: ATP:PBSA (0:100), (30:70) e (70:30). Os filmes foram caracterizados quanto às propriedades mecânicas, térmicas, de barreira, ópticas e microestruturais, cristalinidade, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e goniometria. Os filmes de ATP:PBSA apresentaram-se opacos e com coloração creme, enquanto que os filmes de PBSA puro eram transparentes. Filmes com altas concentrações de ATP (70%) apresentaram menor cristalinidade e propriedades mecânicas inferiores em relação às do filme de PBSA puro. Filmes com 30% de ATP contendo amido com alto teor de amilose apresentaram-se com boas propriedades mecânicas (até 330% de alongação) e de barreira ($< 3,40 \times 10^{-6} \text{ g.m}^{-1}.\text{dia}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$). As análises de FTIR e de calorimetria diferencial de varredura permitiram observar que não houve alterações importantes nas ligações químicas e nas transições térmicas dos filmes, indicando que o ATP e o PBSA usados neste trabalho são pouco miscíveis. Entretanto, mesmo com esta baixa miscibilidade e altas concentrações de ATP (70%), a blenda ATP:PBSA permitiu a formação de filmes tubulares por extrusão, o que não é possível apenas com ATP, em função das altas exigências específicas deste processo em relação a maquinabilidade do material.

Palavras-chaves : amido, poliéster alifático, blenda, extrusão termoplástica, embalagem, biofilme

ABSTRACT

Blending high cost biodegradable synthetic aliphatic polyesters with low cost agropolymers, such as starch, is one of the alternatives for the production of biodegradable films. The objective of this work was to develop and characterize a biodegradable film based on thermoplastic starch (TPS) and polybutylene succinate co-adipate (PBSA), by film blow extrusion. TPS consisted on three different formulations: manioc starch/glycerol, manioc starch/high amylose corn starch/glycerol and manioc starch/high amylose corn starch/hydroxypropylated corn starch/glycerol, which were blended with PBSA in the following proportions: TPS:PBSA (0:100), (30:70) and (70:30). The films were characterized by mechanical, barrier, thermal, optical and microstructural properties, crystallinity, FTIR spectroscopy and goniometry. TPS:PBSA films were opaque showing a cream coloration, whereas pure PBSA films were translucent. Films with 70% TPS showed low crystallinity and poor mechanical properties compared to pure PBSA films. Films containing 30% TPS with high amylose starch showed good mechanical (up to 330% elongation) and barrier ($< 3,40 \times 10^{-6} \text{ g.m}^{-1}.\text{day}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$) properties. Thermal transitions and chemical bonds of TPS:PBSA films showed no considerable changes as indicated by FTIR and DSC analyses, due to low miscibility of the TPS and PBSA polymers. Nevertheless, even with low miscibility and high TPS concentrations (70%), it was possible to film blow TPS:PBSA blends, whereas this is not possible with plain TPS polymers, due to the high and specific processability characteristics necessary for using this technique.

Key-words : starch, aliphatic polyester, blend, thermoplastic extrusion, packaging, biofilm.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Estrutura da amilose (a) e da amilopectina e o modelo “cluster” (b)	7
Figura 2.2	Esquema das regiões amorfas e cristalinas de um grânulo de amido	9
Figura 2.3	Difratogramas típicos dos vários tipos de amidos comumente encontrados	10
Figura 2.4	Unidades estruturais do poliéster alifático “BIONOLLE”	19
Figura 2.5	Esquema de um extrusor monorosca	22
Figura 2.6	Esquema detalhado de extrusão de filme tubular	24
Figura 3.1	Extrusora Eurolab Prism KX16	33
Figura 3.2	<i>Pellets</i> de ATP:PBSA	36
Figura 3.3	Granulador e extrusora monorosca Axon BX-25 acoplado a uma torre extrusora de filme tubular	37
Figura 4.1	Propriedades mecânicas de filmes biodegradáveis de amido de PBSA: (A) PBSA puro mandioca e (B) F1:PBSA (30:70), (C) F1:PBSA (70:30), (D) F2:PBSA (30:70), (E) F2:PBSA (70:30), (F) F3:PBSA (30:70). (a) Força máxima (N), (b) Tensão na Ruptura(MPa), (c) Elongação (%), (d) Módulo de Young (MPa). Direção Transversal (▨), Direção Longitudinal (□)	42
Figura 4.2	Micrografias da superfície dos filmes por MEV: (a) PBSA puro, (b) F1:PBSA (30:70), (c) F1:PBSA (70:30), (d) F2:PBSA (30:70), (e) F2:PBSA (70:30), (f) F3:PBSA (30:70)	48
Figura 4.3	Micrografias da fratura dos filmes por MEV: (a) PBSA puro, (b) F1:PBSA (30:70), (c) F1:PBSA (70:30), (d) F2:PBSA (30:70), (e) F2:PBSA (70:30), (f) F3:PBSA (30:70)	49
Figura 5.1	(a) Goniômetro Ramé-Hart usado. (b) ângulo de contato (θ) entre uma gota líquida e a superfície plana e horizontal do filme	56
Figura 5.2	Isotermas de filmes biodegradáveis. (■) PBSA puro, (●) F1:PBSA (30:70), (▲) F1:PBSA (70:30), (▼) F2:PBSA (30:70), (◆) F2:PBSA (70:30); (◀) F3:PBSA (30:70).....	57
Figura 5.3	Imagem das gotas sobre a superfície dos filmes de ATP:PBSA em diferentes tempos de exposição	61
Figura 6.1	Difratograma dos filmes recém elaborados: PBSA puro (a), F1:PBSA (30:70) (b), F1:PBSA (70:30) (c), F2:PBSA (30:70) (d), F2:PBSA (70:30) (e)	69

Figura 6.2	Primeira e segunda varredura dos filmes ATP:PBSA. Filmes condicionados por 7 dias a temperatura ambiente e 54%UR. Linha contínua: 1 ^a varredura, linha pontilhada:2 ^a varredura	72
Figura 6.3	Primeira e segunda varredura dos filmes ATP:PBSA. Filmes condicionados por 6 meses a temperatura ambiente e 54%UR Linha contínua: 1 ^a varredura, linha pontilhada:2 ^a varredura	73
Figura 7.1	Comparação dos espectras FTIR dos filmes de PBSA (preto), F1:PBSA(30:70) (azul), F1:PBSA(70:30) (vermelho), F2:PBSA(30:70) (verde), F2:PBSA(70:30) (marrom) e F3:PBSA(30:70) (amarelo) após 1 mês condicionados	85
Figura 7.2	Comparação do (a) opacidade (Y, %); (b) croma b e (c) Luminosidade (L) dos filmes: (A) PBSA puro, (B) F1:PBSA (30:70), (C) F1:PBSA (70:30), (D) F2:PBSA (30:70), (E) F2:PBSA (70:30), (F) F3:PBSA (30:70)	91
Figura 7.3	Aspecto visual dos filmes ATP:PBSA	92
Figura 7.4	Brilho espectral dos filmes ATP:PBSA	93
Figura A.1	Esquema de teste de tração com <i>pellet</i> de ATP resultante da primeira extrusão	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Classificação dos principais poliésteres biodegradáveis comercialmente disponíveis	17
Tabela 2.2	Propriedades físicas e mecânicas de filmes poliméricos.....	30
Tabela 3.1	Formulações dos pellets de amidos termoplásticos utilizados nas blendas com PBSA	35
Tabela 3.2	Formulações das misturas ATP:PBSA usadas para elaboração dos filmes...	36
Tabela 5.1	Atividade de água das soluções salinas saturadas a 22°C	54
Tabela 5.2	Permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes de ATP:PBSA sob diferentes gradientes de umidade relativa	58
Tabela 5.3	Ângulo de contato dos filmes extrusados de PBSA puro e ATP:PBSA.....	60
Tabela 6.1.	Parâmetros cristalográficos dos filmes recém elaborados a base de ATP:PBSA	70
Tabela 6.2	Cristalinidade relativa (X_c) dos filmes de ATP:PBSA calculada pela análise dos difratogramas (a) e calores de fusão obtidas por DSC (b).....	71
Tabela 6.3	Temperatura de cristalização (T_C), entalpias de cristalização e de fusão (ΔH_C , ΔH_F) e temperaturas de fusão (T_{F1} e T_{F2}) dos <i>pellets</i> e filmes de PBSA e de ATP:PBSA após condicionamento dos filmes por 7 dias a temperatura ambiente e 54%UR.....	74
Tabela 6.4	Temperatura de transição vítrea (T_g) e de fusão (T_F), entalpia de fusão (ΔH_F) dos <i>pellets</i> e filmes de PBSA e de ATP:PBSA após condicionamento dos filmes por 6 meses a temperatura ambiente e 54%UR.....	75
Tabela 7.1	Regiões das bandas nas quais apresentaram-se picos de intensidade de absorção mostrados nos espectros obtidos pela análise de FTIR dos filmes de amido de mandioca e PBSA	87
Tabela 7.2	Valores de Transmitância de luz especular (%) dos filmes de ATP:PBSA em comprimentos de onda definidos	89
Tabela A.1	Valores dos testes mecânicos feitos nos pellets de ATP, de acordo com Planejamento experimental 2 ³ . X_1 : % Gelatina (g/100g de amido de mandioca), X_2 : % amido hidroxipropilado (g/100g de amido de mandioca), X_3 : [amido mandioca:amido milho modificado:glicerol], Y_1 : Tensão na ruptura (MPa), Y_2 : Elongação na ruptura (%), Y_3 : Módulo de elasticidade (MPa)	107
Tabela B1	Propriedades mecânicas, Força máxima (N), Tensão na Ruptura (MPa), Elongação (%) e Módulo de Young (MPa), de filmes biodegradáveis de ATPs e PBSA. DL - Direção Longitudinal	108
Tabela B2	Propriedades mecânicas, Força máxima (N), Tensão na Ruptura (MPa), Elongação (%) e Módulo de Young (MPa), de filmes biodegradáveis de ATPs e PBSA. DT - Direção Transversal	109

LISTA DE SIGLAS

A - área [mm²].

ASTM – American Society for Testing and Materials.

ATP ou TPS – amido termoplástico

aw - atividade de água.

b - croma HunterLab do azul ao amarelo.

BET - Equação de Brunauer, Emmett and Teller

B.O.D. – Biological Oxygen Demand ou Demanda Biológica ótima de Oxigênio

CHPP – Centre of High Performance Polymers da UQ-Australia

DL- direção longitudinal do filme

DMTA – Dynamical Mechanical Thermal Analysis.

DSC – Differential Scanning Calorimeter ou Calorimetria Diferencial de Varredura

DT- direção transversal do filme

ΔE^* - diferença de cor HunterLab.

ΔH_C – entalpia de cristalização [Jg⁻¹].

ΔH_F – entalpia de fusão [Jg⁻¹].

$\Delta l/l_0$ – deformação na ruptura [%].

ΔP – diferença de pressão de vapor [Pa].

E –elongação [%]

et al. – termo latim “ e colaboradores”.

EVOH – etileno álcool de vinila

F – força na ruptura (N).

FTIR- Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

GAB – Equação de Guggenheim, Anderson and de Boer

g – ganho de peso [g].

GU- unidades Gloss

°C – graus Celcius [S. I.].

K – graus Kelvin [S.I.].

L* - croma HunterLab do brilho.

Lo* - índice de luminosidade do padrão.

L ,Lo – comprimento final e inicial do filme [mm].

MEV – microscopia eletrônica de varredura

MM – massa molecular

PBA – polibutileno adipato

PBS –polibutileno succinato

PBSA –polibutileno succinato co-adipato
PBAT - polibutileno tereftalato co-adipato
PCL – poli(ϵ -caprolactona)
PEA - poliéster amida
PEBD- polietileno de baixa densidade
PET – polietileno tereftalato
PHA – polihidroxicanoato
PHB, PHBV – poli (β -hidroxibutirato), polihidroxibutirato-co-hidroxivalerato
PHBHx, PHBO, PHBOd -polihidroxibutirato-co-hidroxihexanoato, polihidroxibutirato-co-hidroxiocanoato, polihidroxibutirato-co-hidroxiocadecanoato
PLA – ácido polilático
PP- polipropileno
PVA – permeabilidade ao vapor de água [$\text{g.m.dia}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{Pa}^{-1}$].
PVC – polivinil clorila
T- transmitância [%]
T_c- temperatura de cristalização [°C]
T_F – temperatura de fusão [°C]
T_G – temperatura de transição vítrea [°C].
 θ -ângulo de difração de raios X [°]
TPVA – taxa de permeabilidade ao vapor de água [$\text{g.m}^{-2}.\text{dia}^{-1}$].
UEL – Universidade Estadual de Londrina
UR ou URE – umidade relativa de equilíbrio [%]
x – espessura [mm].
X_c – cristalinidade relativa [%]
Y – opacidade HunterLab.
Y – módulo de Young [MPa]
Y_b – opacidade HunterLab da amostra colocada sobre padrão branco.
Y_p – opacidade HunterLab da amostra colocada sobre o padrão preto.

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

Estima-se que existam hoje 121 produtores de polietileno no mundo com uma capacidade instalada de 70 milhões de toneladas/ano; em 2010 esta capacidade deverá chegar a 88 milhões de toneladas. O crescimento médio anual desta produção, no período de 1990 a 2005, foi de 3,5% nos países desenvolvidos e 9% nos países em desenvolvimento. Hoje, o mercado europeu de embalagens flexíveis está avaliado em 7,5 bilhões de Euros dos quais 80% são utilizados pelo setor alimentício. Este mesmo mercado movimenta cerca de 2,7 milhões de toneladas de matéria-prima, das quais 57% são polietileno e polipropileno orientado (ABRE, 2006; ABIEF, 2006).

No Brasil, do total de plásticos rígidos e filmes flexíveis produzidos, 16,5% são reciclados, o que equivale a 200 mil toneladas por ano. A maior limitação para a reciclagem de plásticos é a diversidade das resinas com que são produzidos, criando problemas na hora do reaproveitamento industrial. Como a identificação de algumas dessas resinas é difícil a olho nu, a maioria dos métodos de seleção utiliza a observação do material durante a queima (ABRE, 2006; ABIEF, 2006).

Embalagens biodegradáveis são uma alternativa aos materiais tradicionais quando a reciclagem é inviável ou difícil, ou mesmo quando o impacto ambiental deva ser minimizado.

Nas décadas de 70 e 80, estudaram-se os efeitos da incorporação de amidos nas propriedades funcionais de materiais sintéticos, em especial, de embalagens, de modo a torná-las mais degradáveis. Entretanto, apesar de declarados “biodegradáveis”, o teor de amido nesses materiais era pequeno, sendo o único componente assimilável pelos microrganismos. Na realidade, o que se produziram foram materiais desintegráveis, sem efetivamente resolver o problema, uma vez que os fragmentos continuavam a se acumular no ambiente. Os materiais biodegradáveis devem manter-se estáveis durante seu processamento, armazenagem e uso; e devem ser degradados no meio ambiente quando seu uso já não for mais necessário. Atualmente existem muitas pesquisas voltadas à elaboração de bandejas, pratos, potes para flores, instrumentos cirúrgicos, embalagens, entre outros, com polímeros basicamente naturais de modo a produzir materiais 100% biodegradáveis e, assim, diminuir o impacto ambiental causado pelos produtos sintéticos convencionais.

Os polímeros biodegradáveis podem ser derivados de petróleo ou de origem biológica. Dentre os primeiros, os poliésteres alifáticos têm ganhado destaque e, apesar de

serem também sintetizados a partir de óleo mineral, devido à sua estrutura química, são digeridos pelas enzimas dos microrganismos, garantindo sua biodegradabilidade. Os polímeros de origem biológica, ou biopolímeros, são obtidos, seja por fermentação (p.ex. polihidroxialcanoato (PHA), polihidroxibutirato (PHB)), seja extraídos de plantas (p.ex. polissacarídeos, proteínas) ou de animais (p.ex. proteínas).

Dentre os polissacarídeos estudados, o amido é uma das fontes que mais tem sido explorado como biopolímero devido à abundância, baixo custo, ser totalmente biodegradável e permitir o desenvolvimento de produtos para necessidades específicas do mercado. Comercialmente, ele é obtido de plantas, principalmente do milho, arroz, batata, trigo e mandioca. A produção de mandioca (*Manihot esculenta*) no Brasil tem evoluído positivamente nos últimos anos, com aumento de 8,7% no período de 1997 a 2005 e, segundo dados do IBGE, a safra 2007 deverá apresentar uma área plantada em torno de 1,92 milhão de hectares, apresentando um crescimento de 2,6% em relação à safra anterior, que totalizou 1,87 milhão de hectares. Hoje, o custo da tonelada de mandioca está em R\$ 130,00. Apesar deste volume de produção, a mandioca continua sendo consumida quase que exclusivamente na forma *in natura*, sem passar pelo processo de industrialização. O estado do Paraná, terceiro produtor nacional de mandioca, destaca-se pelo maior e mais moderno parque industrial de produção de amido (fécula) (ABAM, 2007).

No Brasil, as pesquisas na área de biomateriais estão concentradas majoritariamente na produção de termoformados, para confecção de bandejas, pastas, potes, pratos, entre outros materiais descartáveis. Para tanto, utilizam-se prensas hidráulicas, injetoras e extrusoras acopladas a matrizes com dimensões específicas. No entanto, não foram encontrados estudos envolvendo a produção, por extrusão sopro, de filme tubular de polímeros naturais. A maioria das pesquisas brasileiras tem relatado a elaboração de biofilmes pelo método denominado de *casting*, que consiste em desestruturar primeiramente o biopolímero (proteína, polissacarídeo ou lipídeo) e o plastificante em um solvente, que será depois removido, utilizando-se, normalmente, estufas aquecidas. Industrialmente, esse método também é viável, no entanto, ele envolve várias etapas (mistura, fusão, secagem), encarecendo a produção desses biofilmes, quando comparado com o processo de extrusão, que exige somente uma etapa.

A extrusão sopro de filme tubular é o método usualmente empregado para a elaboração de embalagens a base de polímeros sintéticos, mas o amido sozinho é incapaz de formar um filme flexível com propriedades funcionais semelhantes às dos polímeros

convencionais, em função do caráter altamente hidrofílico e também das interações fracas de suas moléculas. Por isso, buscam-se modificações nos amidos, sejam químicas ou genéticas, de modo a melhorar suas propriedades funcionais. Outra alternativa é misturá-los com outros polímeros naturais, por ex., os poliésteres alifáticos. Assim, é possível associar as propriedades de ambos para desenvolvimento de um material mais rapidamente biodegradável, pois o amido é mais biodegradável que os poliésteres, mais barato e é uma alternativa de utilização de fontes renováveis.

O objetivo do trabalho foi produzir e caracterizar filmes flexíveis de amidos de mandioca e modificado de milho, gelatina, glicerol e polibutileno succinato co-adipato (PBSA) por meio do processo de extrusão sopro de filme tubular. A produção envolveu 3 processos de extrusão: (1) formação dos *pellets* de amido termoplástico, (2) formação dos *pellets* de amido termoplástico com o PBSA e (3) formação dos filmes em torre de filme tubular. A produção foi feita no *Centre of High Performance Polymers* (CHPP), da Universidade de *Queensland*, Austrália. Os filmes foram caracterizados quanto às propriedades mecânicas, térmicas, de barreira, ópticas, cristalinidade, espectroscopia de infravermelho com transformada de *Fourier* e goniometria. A caracterização dos filmes recém elaborados foi feita na Universidade de *Queensland*; e a dos filmes armazenados foi feita na Universidade Estadual de Londrina e na Universidade de São Paulo.

A redação do presente trabalho foi dividida em capítulos, sendo que no capítulo 2 – Revisão Bibliográfica- é apresentado o estado da arte dos componentes formadores de filmes biodegradáveis, métodos de obtenção dos filmes e suas propriedades funcionais.

No capítulo 3 – Material e Métodos- é feita uma descrição do material e dos três processos de extrusão envolvidos na elaboração dos filmes.

Os resultados das caracterizações dos filmes e os respectivos métodos empregados estão apresentados, separadamente, nos capítulos 4 a 7. Cada capítulo apresenta uma breve introdução sobre a relação entre componentes e propriedades funcionais analisadas, método de caracterização, resultados e conclusões referentes às análises abordadas. O capítulo 4 refere-se às microestruturas e propriedades mecânicas; no capítulo 5 discute-se as propriedades de sorção de água; o capítulo 6 trata da cristalinidade e das propriedades térmicas e no capítulo 7, aborda-se as propriedades visuais e espectrométricas.

O capítulo 8 apresenta a conclusão geral do trabalho, sendo uma síntese das conclusões parciais dos capítulos 4 a 7.

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo faz um apanhado geral dos termos comumente usados nos diversos capítulos do trabalho e características principais relacionadas à produção de filmes biodegradáveis. É importante lembrar que pela legislação brasileira (BRASIL, 1978), os polissacarídeos de reserva são designados como amido ou fécula se provenientes de partes aéreas ou subterrâneas das plantas, respectivamente. Em termos de composição química, não há diferença e, na maioria dos países existe apenas a palavra amido, como designação geral, seguida de especificação da fonte botânica. Assim sendo, neste trabalho será utilizado o termo amido.

2.1 PRODUÇÃO DE FILMES FLEXÍVEIS BIODEGRADÁVEIS

A biodegradação ou degradação biológica consiste no processo de ataque de determinados compostos ou materiais por organismos vivos, tais como bactérias, fungos, insetos e roedores. No entanto, o termo biodegradação é mais comumente associado à degradação causada por microrganismos.

A questão do acúmulo de lixo não degradável no meio ambiente já era alvo de preocupações na década de 70, quando surgiram as primeiras pesquisas misturando-se amido com polímeros sintéticos para a elaboração de embalagens, com o objetivo de torná-las degradáveis. Apesar deles terem sido declarados “biodegradáveis”, o teor de amido nas embalagens era pequeno, sendo o único componente assimilável pelos microrganismos. Na realidade, esses materiais eram desintegráveis e não resolviam o problema, uma vez que os fragmentos continuavam a se acumular no ambiente (DAVIS e SONG, 2006; HERALD *et al.*, 2002; PETERSEN, NIELSEN, OLSEN, 2001; VAN SOEST e VLIEGENTHART, 1997).

A produção de filmes de amido puro não é viável, pois as propriedades mecânicas (p.ex., extensibilidade e resistência à tração) por eles apresentados estão muito aquém dos filmes sintéticos convencionais. Além disso, devido ao caráter hidrofílico de suas moléculas, estes filmes sofrem grandes alterações nas suas propriedades funcionais em função da temperatura e umidade relativa do ambiente em que se encontra armazenado.

A saída então era buscar outras fontes naturais de polímeros que fossem 100% assimiláveis por microrganismos, para serem considerados efetivamente biodegradáveis, de acordo com as legislações dos países do chamado Primeiro Mundo.

Somente a partir do final da década de oitenta é que conseguiram efetivamente desenvolver polímeros sintéticos biodegradáveis, com a introdução do *Bionolle*[®] pela empresa japonesa *Showa Highpolymer Co. Ltda.* Atualmente comercializam-se polímeros biodegradáveis: *MaterBi*[™], *Enpol*[®], *Ecoflex*[™], *Bionolle*[®], *Bioplast*[™], entre outros. Alguns desses polímeros já contém amido na sua composição, outros são polímeros sintéticos, mas já existem pesquisas incorporando amido de modo a (1) baratear o custo de produção e (2) torná-los mais rapidamente biodegradáveis, uma vez que a massa molecular do amido é menor do que a desses polímeros sintético.

Um outro exemplo de material é o *Greencell*[®], produzido pela companhia americana *KTM Industries*. Trata-se de um substituto do poliestireno expandido empregado como enchimento (*loose-fill*) em embalagens.. É obtido por extrusão, onde a descompressão do vapor d'água contido no amido gera uma estrutura alveolar característica, com muitas bolhas de ar. O produto pode substituir o poliestireno, plásticos, espumas injetadas e papéis, usados para proteger cargas embaladas ou para preencher espaços vazios em embalagens. (KTM, 2007).

2.2 MATÉRIAS-PRIMAS PARA ELABORAÇÃO DE MATERIAIS BIODEGRADÁVEIS

Existe, hoje em dia, uma vasta variedade de biopolímeros de origem biológica, p.ex. polissacarídeos, ligninas e proteínas; e polímeros biodegradáveis sintetizados a partir do petróleo por fermentação microbiana e/ou reação química.

2.2.1 AGROPOLÍMEROS

Os agropolímeros constituem aqueles polímeros oriundos de plantas e compreendem a família dos polissacarídeos (ex. amido e celulose), ligninas e proteínas.

2.2.1.1. AMIDO

O amido é um carboidrato originado nas células de plantas como tubérculos, folhas, grãos, troncos, sementes, frutas e pólen; e também são sintetizados por diversos microrganismos. É um polissacarídeo formado apenas por unidades glicosídicas, chamada de homoglucanas e constitui a principal fonte de energia armazenada pelas espécies botânicas. Junto com a celulose, o amido é um dos carboidratos mais abundantes encontrados nos alimentos. As principais fontes comerciais de amido são milho, batata, trigo, mandioca e milho ceroso; mas também é industrialmente isolado de batata doce, aveia, centeio, ervilha, feijão, arroz, sorgo e sago (VAN SOEST, 1996; ZOBEL, 1988). Atualmente existem estudos para viabilização comercial de amidos de outras fontes menos conhecidas como o cará (*Dioscorea alata*) (KARAN, 2003; MALI, 2002), quinoa (*Chenopodium quinoa Willd*) (ARAUJO-FARRO *et al.*, 2004) e o amaranto (*Amaranthus cruentus*) (GAMEL *et al.*, 2006).

Quimicamente, o termo amido se aplica à mistura de duas moléculas distintas, a amilose e a amilopectina, ambas contendo apenas unidades de glicose. A amilose é um polímero, basicamente linear, cuja massa molecular varia de 10^5 a 10^6 g/mol unidas por ligações α (1 \rightarrow 4) (Figura 2.1a), que proporcionam às cadeias uma rotação natural das moléculas em formato de espiral ou dupla hélice. O interior da hélice é basicamente formado por átomos de hidrogênio unidos aos átomos de carbono, resultando em uma superfície hidrofóbica, permitindo a complexação com outras moléculas, dependendo da temperatura e da umidade (VAN SOEST, 1996; ZOBEL, 1988). Por outro lado, a amilopectina é um polímero altamente ramificado, com massa molecular variando entre 10^7 a 10^9 g/mol. A amilopectina (Figura 2.1b) também contém unidades glicosídicas unidas por ligações α (1 \rightarrow 4), além das ligações β (1 \rightarrow 6) entre os pontos de ramificação, localizadas a cada 25 a 30 unidades de glicose (VAN SOEST, 1996).

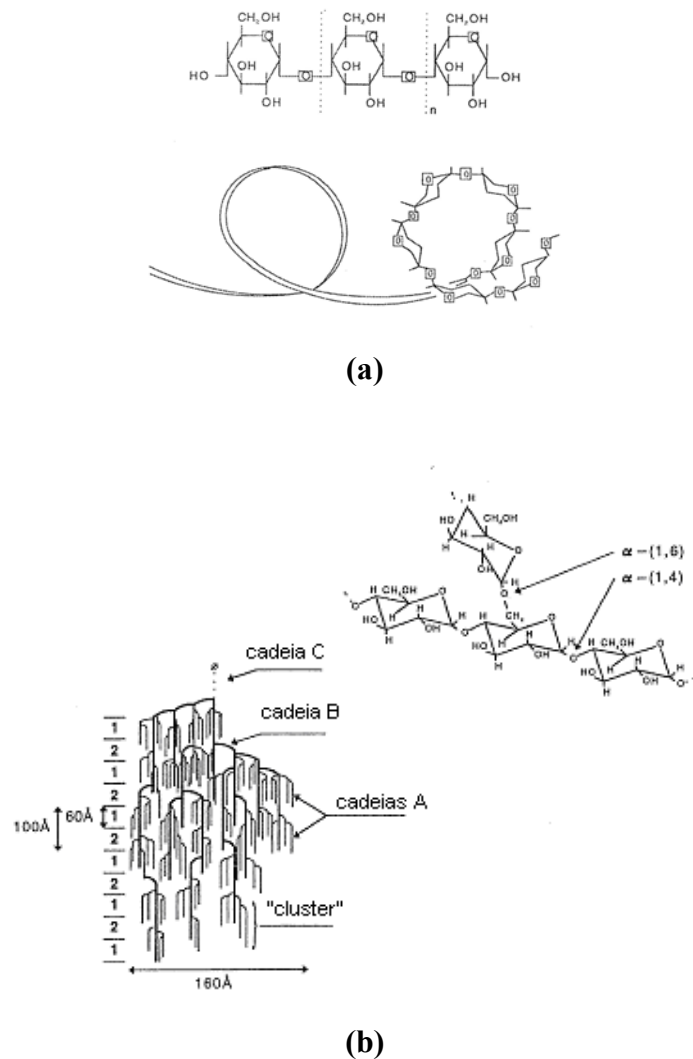


Figura 2.1 Estrutura da amilose (a) e da amilopectina e o modelo “cluster” (b).

Fonte: Van Soest, 1996.

Hizukuri (1985) propôs um modelo *cluster* no qual 80 a 90% das cadeias curtas, com um número médio de grau de polimerização (GP) igual a 17, estão arranjadas em *clusters* unidos às cadeias longas (GP \approx 60) interconectando dois *clusters* sucessivos (Figura 2.1b). A amilopectina contém uma cadeia contendo o grupo de carbono redutor (cadeia C), por onde saem ramificações de ligações simples (1,6), chamadas de cadeias B, que, por sua vez, contém cadeias A ligadas a elas. As ramificações das moléculas de amilopectina ocorrem em dupla hélice, formadas por ligações fortes de hidrogênio com os grupos hidroxila (BEMILLER e WHISTLER, 1993, ZOBEL, 1988)

Os amidos nativos diferem entre si pelo conteúdo de água e pela proporção amilose:amilopectina. O conteúdo de amilose para a maioria dos amidos, tais como trigo,

milho, mandioca, cará e batata, varia de 15 a 30% (ALVES, 2003; KARAN, 2003; MALI, 2002; VICENTINI, 2003). Dependendo da fonte botânica, é possível encontrar, além da amilose e da amilopectina, outros componentes não carboxílicos como lipídeos, proteínas e minerais. As diferenças encontradas entre as variedades de amido influenciam as suas propriedades funcionais e de processamento (VAN SOEST, 1996).

Os grãos de amido são insolúveis em água fria e na maioria dos solventes orgânicos. Quando inspecionados em microscópio de luz polarizada, os grãos de amidos nativos apresentam uma cruz de birrefringência característica, chamada de “Cruz de Malta”, que reflete um alto grau supramolecular de organização radial dentro dos grânulos (Figura 2.2), que não pode ser confundida com a cristalinidade, pois a estrutura pode estar muito ordenada e não ser cristalina (HOSENEY, 1991).

Análises de difração de raios X demonstraram que o amido apresenta-se parcialmente cristalino, sendo que os amidos nativos demonstraram uma cristalinidade entre 15 a 45% (ZOBEL, 1988). A amilose e as regiões ramificadas da amilopectina formam a região amorfa dos grânulos de amido, responsável por absorver água mais prontamente em temperaturas inferiores à temperatura de gelatinização; enquanto que a amilopectina é a responsável pela região cristalina do grânulo; região esta que controla o comportamento do grânulo de amido na água e o torna resistente ao ataque enzimático e químico. As regiões cristalinas são constituídas pelas estruturas em dupla hélice formadas pelas cadeias lineares mais externas das moléculas de amilopectina, e apresentam domínios compostos por lamelas cristalinas e amorfas alternadas, de aproximadamente 9 a 10nm de espessura (Figura 2.2). Acredita-se que essas lamelas representam as regiões cristalinas (cadeias laterais dos *clusters*) e regiões amorfas (regiões ramificadas) das moléculas de amilopectina. Estima-se que de 80 a 90% do total de cadeias na molécula de amilopectina estão envolvidas na formação das cadeias laterais dos *clusters*, enquanto que os restantes 10 a 20% das cadeias formam as interconexões *inter-clusters* (GALLANT, BOUCHET e BALDWIN, 1997). Parte da cristalinidade também se deve à co-cristalização com a amilose e pela cristalização da amilose em estruturas de hélice simples com os ácidos graxos livres ou lipídeos presentes (VAN SOEST, 1996).

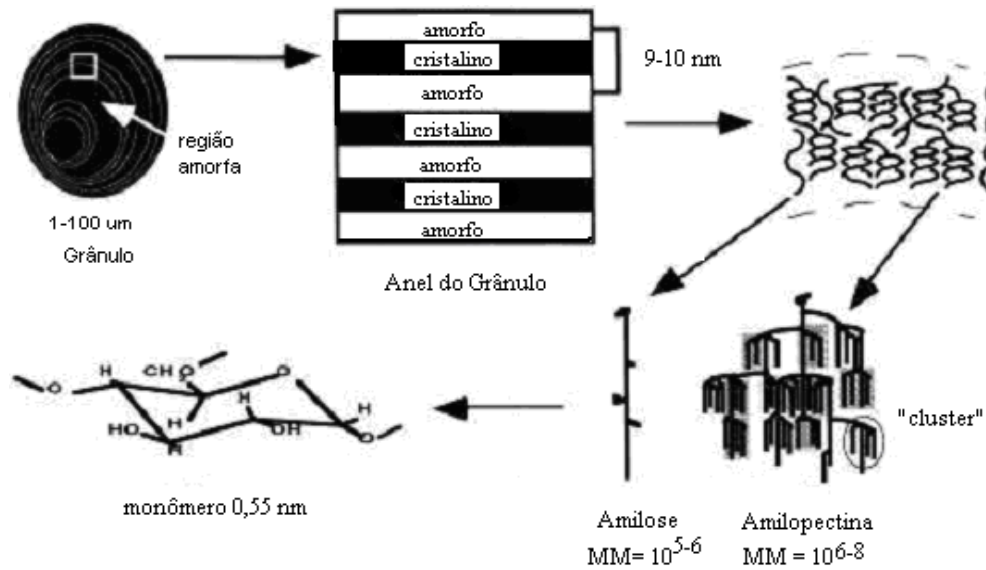


Figura 2.2 Esquema das regiões amorfas e cristalinas de um grânulo de amido.

Fonte: Buleon, 1998.

O grau de cristalinidade dos grânulos é inversamente proporcional ao conteúdo de amilose, confirmando que a cristalinidade é um aspecto mais próprio da amilopectina do que da amilose (CHEETHAM e TAO, 1998).

A cristalinidade da amilopectina pode ser caracterizada como sendo do tipo A, B ou C, dependendo da proporção de amilose:amilopectina, da distribuição de massa molecular, do grau de ramificação, do comprimento das cadeias externas da amilopectina, bem como da origem botânica. A principal diferença entre a cristalinidade do tipo A (*monoclinic lattice*) e do tipo B (*hexagonal lattice*) está na densidade de empacotamento das duplas hélices na unidade celular (Tipo A possui cristalitos mais densamente empacotados) (GALLANT, BOUCHET e BALDWIN, 1997). A água é uma parte integrante do polimorfismo do amido e estima-se que 0,1 e 0,25g de água por g de amido dos tipos A e B, respectivamente, sejam incorporadas nas camadas cristalinas. Assim sendo, amidos que apresentam cristalinidade do tipo B contêm mais água que amidos do tipo A (IMBERTY e PEREZ, 1988; GALLANT, BOUCHET e BALDWIN, 1997). Adicionalmente, com respeito à relação entre a distribuição do comprimento da cadeia da amilopectina e a estrutura cristalina dos grânulos de amido, Hizukuri (1985) demonstrou que amilopectinas que formam estruturas do tipo A possuem baixa proporção de cadeias longas e uma alta proporção de cadeias curtas, em comparação com as amilopectinas de amidos do tipo B.

Segundo Buleón *et al.* (1997), o amido tipo A pode ser reconhecido por difração de raio X através de um duplete em 2θ igual a 18° , um único pico em torno de 2θ igual a 23° e um aumento na intensidade relativa da banda em 2θ igual a 15° . O amido tipo B pode ser reconhecido pela intensidade de banda correspondente com um duplete em 2θ igual a 5° e 6° , dois singletos em 15° e 17° , e um duplete em 2θ igual a 22° e 24° e o amido tipo C apresenta uma combinação entre os dois tipos, A e B.

Os grãos de cereais basicamente apresentam amido do tipo A, enquanto que amido do tipo B é aquele proveniente de tubérculos, assim como amidos ricos em amilose (*amylomaize*, cevada e ervilha torta). A estrutura do tipo C é mais rara e é considerada uma forma intermediária encontrada em algumas plantas, como em leguminosas (GALLANT, BOUCHET e BALDWIN, 1997). Alguns amidos nativos apresentam cristalinidade do tipo V, que tem origem na palavra “Verkleisterung”, que quer dizer gelatinização, pelo fato desse tipo de cristal ser encontrado em amido gelatinizado. Nesse tipo de amido, acredita-se que a lamela cristalina se encontra em um determinado arranjo super-helicoidal especial. A Figura 2.3 apresenta o perfil dos difratogramas típicos de cada um dos tipos de amido.

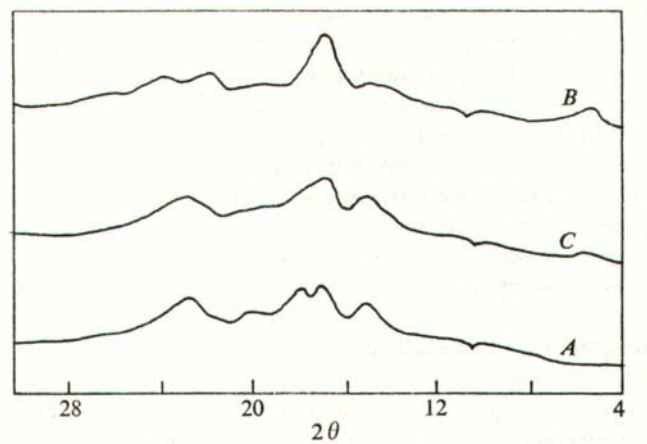


Figura 2.3 Difratogramas típicos dos vários tipos de amidos comumente encontrados.

Fonte: Greenwood e Banks, 1975.

Provavelmente as propriedades mais investigadas quando se trabalha com amidos são as suas temperaturas de gelatinização e de fusão, devido à influência destas nas propriedades dos produtos elaborados a partir do amido. A gelatinização é um processo definido como o colapso da ordem molecular dentro do grânulo de amido, juntamente com mudanças irreversíveis nas seguintes propriedades: capacidade de inchamento, fusão dos

cristais, perda da birrefringência, desenvolvimento da viscosidade e solubilização em meio aquoso. O ponto inicial da gelatinização se caracteriza pela temperatura de gelatinização e varia de acordo com a fonte botânica do amido. Em muitos amidos, o resfriamento da solução de amido gelatinizado converte-a em um gel viscoelástico, resultante da formação de zonas de junção com base nas duplas hélices da amilose (BILIADERIS, 1992; MORRIS, 1991).

A abundância de hidroxilas da amilose concede propriedades hidrofílicas ao polímero. Entretanto, devido a sua linearidade, mobilidade e grupos hidroxila, as moléculas de amilose têm uma tendência a orientar-se por si mesmas na forma paralela e permitir ligações de hidrogênio intramoleculares. Como resultado, a afinidade do polímero pela água é reduzida e a solução torna-se opaca (CIACCO, 1992). Em contrapartida, o tamanho e a natureza ramificada da amilopectina reduz a mobilidade do polímero e interfere em qualquer tendência para formar pontes de hidrogênio, uma vez que a extensão do comprimento das ligações cristalinas em uma molécula de amilopectina está limitada à dimensão da ramificação, quer dizer, entre 20-25 unidades de glicose (LAMPITT *et al.*, 1948 *apud* KARAN, 2003). Como resultado, soluções aquosas de amilopectina são caracterizadas pela transparência, estabilidade e menor retrogradação que as soluções de amilose. Soluções de amilopectina não formam filmes fortes e flexíveis como as de amilose (BANKS, GREENWOOD, MUIR, 1973 *apud* KARAN, 2003).

2.2.1.1.1 AMIDO DE MANDIOCA

A produção de mandioca (*Manihot esculenta*) no Brasil tem evoluído, segundo informações do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) e da Companhia Brasileira de Abastecimento (CONAB) relativas ao período de 1997 a 2005. No período considerado, a produção de mandioca evoluiu positivamente em 8,7%, ao de milho, apresentou elevação de 12%; e a de soja, apresentou decréscimo de 4%. Segundo dados do IBGE, a safra 2007 deverá apresentar uma área plantada em torno de 1,92 milhão de hectares, apresentando um crescimento de 2,6% em relação à safra anterior, que totalizou 1,87 milhão de hectares. Hoje, o custo da tonelada de mandioca está em R\$ 130,00. Apesar deste volume de produção, a mandioca continua sendo consumida quase que exclusivamente na forma *in natura*, sem passar pelo processo de industrialização (ABAM, 2007).

O Paraná, terceiro produtor nacional de mandioca, perdendo apenas para os estados do Pará e da Bahia, destaca-se pelo maior e mais moderno parque industrial de produção de amido, que alcançou cerca de 75% do volume brasileiro registrado no ano de 2001. A produção de amido, no Paraná, sofreu forte incremento nos últimos 15 anos e passou de 180 mil toneladas para 430mil toneladas/ano. Além de representar uma grande fatia da produção brasileira de mandioca, o Paraná está se destacando também na produção de produtos modificados, elevando seu valor agregado (CONAB, 2007).

O amido de mandioca mede de 5 a 36 μ m, tem forma irregular (formato elíptico com um dos extremos truncado), o teor de amilose é de 16 a 20% e o de amilopectina entre 80-84% (CIACCO e CRUZ, 1982; KARAN, 2003). Em análise realizada por Karan (2003) sobre o perfil molecular da amilose e amilopectina de mandioca, milho e cará, verificou-se que o amido de mandioca contém frações de amilose com maior massa molar que a do amido de milho e cará, e massa molar de frações de amilopectina intermediária entre cará e milho. Adicionalmente, a amilopectina de amido de milho apresenta uma grande proporção de cadeias curtas.

Os grânulos de amido, por serem parcialmente cristalinos, proporcionam padrões específicos de difração de raios X. Os padrões de cristalinidade são definidos com base nos espaços interplanares e na intensidade relativa das linhas de difração dos raios X (ZOBEL, 1964). O difratograma de raios X de grânulos de fécula de mandioca (*Manihot esculenta* C.) apresentou seis picos principais em torno dos ângulos de difração de 11, 15, 17, 18, 20 e 23°, característicos dos grânulos de estrutura tipo A (VICENTINI, 2003). A presença de um pico fraco ao redor do ângulo de difração 5,5°, junto a um pico mais intenso em 17°, permite a classificação dessa fécula dentro do tipo A_b, denominados por Kawabata (1984, *apud* VICENTINI, 2003), como C_a (C com proximidade ao A). Karan (2003), em estudo também feito com amido de mandioca (*Manihot esculenta*), concluiu que este amido apresenta conformação tipo A.

Para Van Soest (1996), a técnica de difração de raios X é a melhor para se estudar os efeitos do processo de extrusão nas estruturas cristalinas do amido. Ainda de acordo com o autor, a extrusão rompe a estrutura cristalina organizada, completamente ou não, dependendo da proporção de amilose e de amilopectina e das variáveis operacionais. Para os amidos de tubérculos e raízes como a batata e a mandioca que têm baixo teor de lipídeos, e para o amido de milho ceroso, a perda da cristalinidade foi observada em temperaturas de processo menores que 70°C. Em altas temperaturas, há destruição

completa da estrutura cristalina, configurando um estado amorfo num diagrama característico de raios-X.

Uma outra observação é que o amido de mandioca deve possuir ligações moleculares mais fracas comparadas com as do amido de milho, devido à perda de viscosidade durante o ciclo de aquecimento no processo de gelatinização da suspensão de amido de mandioca, diferentemente do observado com o amido de milho, que se manteve constante (KARAN, 2003).

A gelatinização ocorre com o aquecimento de suspensões de amido em excesso de água (>60% base úmida), causando uma transição de primeira ordem, irreversível, caracterizada pelo rompimento, expansão e hidratação da estrutura granular e ainda solubilização das moléculas de amido. Esta transição pode ser caracterizada por uma endoterma obtida através de calorimetria diferencial de varredura (DSC) (VICENTINI, 2003).

O amido de mandioca nativo hidratado (acima de 60% de umidade) tem uma faixa de temperatura de gelatinização entre 58 e 70°C (CIACCO e CRUZ, 1982; KARAN, 2003). Vicentini (2003) verificou a gelatinização total do amido de mandioca por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), submetendo o amido hidratado (cerca de 57% de umidade) a diversas temperaturas de aquecimento (60, 65, 70, 75 e 80°C) e repouso por 1min , e observou que amostras aquecidas a 80°C não apresentaram picos endotérmicos, significando que nessa temperatura o amido foi totalmente gelatinizado. A 70°C, a cristalinidade residual calculada foi em torno de 28%. Resultados semelhantes foram obtidos por Karan (2003), que obteve uma faixa de temperatura de gelatinização para o amido de mandioca entre 62,7 e 78,9°C (amido mandioca:água (1:9)).

Pela análise de DSC ainda é possível determinar a temperatura de transição vítrea (Tg) do material, sendo que a Tg dos polímeros diminui com o aumento do conteúdo de plastificante. De acordo com Vicentini (2003), não foi observada uma diminuição no valor da Tg do amido de mandioca com o incremento do teor de água (de 6,73 a 25,61 % em base seca), que variou entre 133 e 166°C. A autora sugere que a presença de cristalinidade do amido seja o responsável por esse comportamento, uma vez que, de acordo com Kalichevsky (1992, *apud* VICENTINI, 2003), em baixa umidade (até 25%), a cristalinidade do amido torna o sistema progressivamente heterogêneo e, como consequência, a determinação da Tg se torna problemática.

2.2.1.1.2 AMIDOS MODIFICADOS

As modificações nos amidos podem ser genéticas (ex. amido de milho de alto teor de amilose) ou físico-químicas (ex. amido hidroxipropilado); de modo a proporcionar amidos com propriedades funcionais distintas, para melhor atender as características requeridas nas diversas aplicações em que é usado.

A produção de amidos modificados tem se tornado cada vez mais importante ao desenvolvimento de vários setores industriais, incluindo o setor têxtil, de papel e celulose e a indústria alimentícia. A necessidade de materiais biodegradáveis tem influenciado a pesquisa de amidos com novas propriedades funcionais com vistas à substituição de derivados de petróleo em muitas aplicações, tais como em plásticos (DEMIATE, 1999).

Dentre as propriedades afetadas pela composição química, Ferrero *et al* (1994) observaram a existência de uma dependência da temperatura de gelatinização com a proporção relativa de amilose e amilopectina: quanto maior o conteúdo de amilose, mais alta será a temperatura de gelatinização. Isto se explicaria pelas ligações fortes que apresentam entre si as moléculas lineares de amilose, quando comparadas às da amilopectina. Amidos com padrão de cristalinidade tipo B apresentam altas temperaturas de gelatinização (entre 70 e 85°C), a exemplo do amido nativo de cará (*Discorea alata*); devido a sua grande proporção de amilopectina com longas ramificações na cadeia nesses amidos (KARAN, 2003).

Noda *et al.* (1996) demonstraram em seus estudos que os parâmetros de temperatura e entalpia de gelatinização são influenciados pela conformação da região cristalina, que corresponde à distribuição de cadeias curtas da amilopectina, e não pela proporção da região cristalina, que corresponde à razão entre amilose e amilopectina. Assim sendo, o amido que apresenta baixa temperatura de gelatinização e baixa entalpia de transição reflete a presença abundante de cadeias curtas nas ramificações da amilopectina, como é o caso dos amidos com padrão de cristalinidade tipo A (milho e mandioca) (NODA *et al.*, 1996; KARAN, 2003).

O trabalho de Shi *et al.* (1998) demonstrou que a amilopectina em amidos de milho possui uma grande proporção de cadeias curtas e estes amidos apresentam-se como padrão de difração de raios X do tipo A, enquanto amidos com alto teor de amilose possuem uma grande proporção de cadeias longas em suas frações ramificadas e apresentam padrão do tipo B. Os diferentes padrões de difração de raios X indicam que amidos de milho normal e

com alto teor de amilose possuem diferentes arranjos moleculares de dupla hélice no interior dos cristais, afetando, conseqüentemente, as propriedades funcionais desses amidos.

Amidos com alto teor de amilose são objeto de interesse na produção de filmes biodegradáveis, pela propriedade das moléculas de amilose formarem filmes mais resistentes que as moléculas de amilopectina.

Uma das modificações químicas realizadas nos amidos é a hidroxipropilação. Os grupamentos hidroxipropil são hidrofílicos e influenciam a interação dos polissacarídeos de amido no grânulo, sua capacidade de hidratação e dissolução, bem como o seu estado coloidal. Os amidos hidroxipropilados são preparados reagindo-se o amido com óxido propileno com baixos níveis de eterificação, com substituição molar média de 0,1. A elevada reatividade do anel de epóxi o torna uma molécula extremamente instável. A eficiência da reação depende da difusão e penetração do catalisador alcalino e do agente eterificante no grânulo de amido e de reação entre o núcleo alcoolato do amido e a molécula de óxido de propileno. A reação ocorre sob elevadas temperaturas, o que ajuda na difusão do catalisador alcalino e da penetração do agente eterificante ao ponto reativo dentro do grânulo de amido e assim, há economia de reagente. A vantagem é que a reação mantém a integridade dos grânulos, assim, os produtos indesejáveis da reação são facilmente removidos por filtração (VORWERG *et al.*, 2004; TUSCHOFF, 1987).

Os amidos hidroxipropilados são aplicados a uma variedade de produtos alimentícios, relacionados a eles ou setores industriais. As pastas de amido hidroxipropilados têm sua claridade de pasta aumentada e melhor estabilidade durante congelamento e armazenamento sob condições de refrigeração. Seu uso se estende como espessante de alimentos, agentes de ligação de materiais de construção ou de perfumes e líquidos orgânicos, e formadores de coberturas e filmes a partir da secagem de soluções aquosas concentradas (VORWERG *et al.*, 2004).

Filmes de amidos hidroxipropilados apresentam valores de tensão na ruptura entre 42 e 52MPa; no entanto, sua alongação na ruptura é baixa (entre 3 e 5%), abaixo daqueles observados para filmes com amido de alto teor de amilose. Vorwerk *et al.* (2004) recomendam, desse modo, o uso de amidos hidroxipropilados com alto teor de amilose para produção de filmes transparentes com valores relativamente altos de tensão e flexibilidade na ruptura.

2.2.1.2 GELATINA

A gelatina é uma proteína de cadeia simples resultante da desnaturação térmica, ou degradação física e química das fibras protéicas insolúveis do colágeno, envolvendo a quebra das estruturas de tripla hélice (BIGI, 1998; VEIS, 1964). As fontes típicas são de origem bovina (ossos, peles, tecidos conectivos) ou suína (ossos, pele). Hoje em dia já é possível encontrar gelatina de outras fontes, como de pescados.

Basicamente, existem dois tipos de gelatinas, A e B, sendo que as do tipo A recebem pré-tratamento ácido antes da desnaturação térmica, obtendo um ponto isoelétrico (PI) entre 7 e 9; enquanto que a do tipo B recebe pré-tratamento alcalino, com PI entre 4,6 e 5,2 (KUIPERS *et al.*, 1999; VEIS, 1964). O pré-tratamento é responsável pelas diferenças no teor de resíduos de ácidos carboxílicos e amidas em cada tipo de gelatina, afetando a formação de ligações de hidrogênio e, assim, a formação de triplas-hélices e, conseqüentemente, as propriedades funcionais da gelatina (KUIPERS *et al.*, 1999). Gelatina extraída a baixas temperaturas apresenta géis mais rígidos e valores mais altos de *Bloom*, que é uma medida da rigidez do gel (BIGI, PANZAVOLTA e RUBINI, 2004).

Sendo uma proteína, a gelatina é composta por uma seqüência única de aminoácidos, tendo como característica peculiar, o alto conteúdo dos aminoácidos glicina, prolina e hidroxiprolina (LEINER DAVIS, 2007). A composição de aminoácidos tem importância fundamental no que diz respeito à solubilidade da molécula e na sua capacidade de formação de filmes.

O interesse nas proteínas de alto peso molecular, como no caso das gelatinas de alto peso molecular, está relacionado à sua menor solubilidade em água comparada com outros materiais agropecuários, característica importante para a formação de filmes resistentes à água. Os filmes de gelatina são reportados como sendo transparentes, flexíveis, resistentes e impermeáveis ao oxigênio, quando formados por soluções aquosas, contendo glicerol ou sorbitol como plastificante (THOMAZINE *et al.*, 2005; SAKANAKA, 2002; CARVALHO, 1997; GENNADIOS *et al.*, 1994).

2.2.2 POLIÉSTERES BIODEGRADÁVEIS

De uma maneira geral, os poliésteres biodegradáveis podem ser classificados em duas grandes famílias: os agropolímeros (obtidos naturalmente, quimicamente ou por

fermentação de fontes renováveis) e os poliésteres oriundos de reações químicas de monômeros de origem petrolífera (Tabela 2.1) (AVÉROUS, 2004).

Tabela 2.1 Classificação dos principais poliésteres biodegradáveis disponíveis comercialmente.

MATÉRIA-PRIMA	POLIÉSTER	NOME COMERCIAL	EMPRESA
AGRÍCOLA	PLA	Natureworks	<i>Cargill-Dow LLC (EUA)</i>
		Lacty	<i>Shimadzu (Japão)</i>
		Lacea	<i>Mitsui Chemicals (Japão)</i>
		Hepylon	<i>Chronopol (EUA)</i>
		CPLA	<i>Dainippon Ink Chem. (Japão)</i>
		PLA	<i>Galactic (Bélgica)</i>
	PHA	-	-
	PHB, PHBV	Biopol	<i>Monsanto-Metabolix (EUA)¹</i>
		Biocycle	Copersucar (Brasil)
	PHBHx, PHBO, PHBod	Nodax	<i>Procter & Gamble (EUA)</i>
PETRÓLEO	PCL	CAPA	<i>Solvay (Bélgica)</i>
		Tone	<i>Union Carbide (EUA)</i>
		Celgreen	<i>Daicel (Japão)</i>
	PEA	BAK	<i>Bayer (Alemanha)¹</i>
	Poliésteres Alifáticos (ex. PBSA)	Bionolles	<i>Showa Highpolymer (Japão)</i>
		Enpol	<i>Ire Chemical Ltd (Korea)</i>
		Skygreen	<i>SK Chemicals (Korea)</i>
		Lunare SE	<i>Nippon Shokubai (Japão)</i>
	Poliésteres Aromáticos (ex. PBAT)	Eastar Bio	<i>Eastman Chemical (EUA)</i>
		Ecoflex	<i>BASF (Alemanha)</i>
Biomax		<i>Dupont (EUA)</i>	
PHEE		<i>Dow Chemicals (EUA)¹</i>	

¹ A produção destes poliésteres foi interrompida.

PLA: ácido polilático, PHA: polihidroxialcanoato, PHB: poli(β -hidroxibutirato), PHBV: polihidroxibutirato-co-hidroxivalerato, PHBHx: polihidroxibutirato-co-hidroxihexanoato, PHBO: polihidroxibutirato-co-hidroxioctanoato, PHBod: polihidroxibutirato-co-hidroxioctadecanoato, PCL: poli(ϵ -caprolactona), PEA: poliéster amida, PBSA: polibutileno succinato co-adipato, PBAT: polibutileno tereftalato co-adipato.

Fonte: AVÉROUS, 2004.

São classificados como agropolímeros os polímeros do grupo dos polihidroxicanoatos (PHA): constituído principalmente pelo homopolímero poli(β -hidroxibutirato) (PHB), e diferentes copoliésteres, polihidroxibutirato-co-hidroxicanoato, tais como o polihidroxibutirato-co-hidroxicaproato (PHBV) ou polihidroxibutirato-co-hidroxihexanoato (PHBHx), polihidroxibutirato-co-hidroxiocetanoato (PHBO), e polihidroxibutirato-co-hidroxiocetadecanoato (PHBOd) (Tabela 2.1). O PHB é um polímero natural armazenado intracelularmente por bactérias ou algas e extraído por uso de solventes. O PHBV, PHBHx, PHBO e PHBOd são produzidos por fermentação bacteriana. O ácido polilático (PLA) também faz parte dos agropolímeros e são comercialmente produzidos por fermentação de carboidratos por *lactobacillus*, os monômeros são policondensados via seus dímeros cíclicos por quebra e polimerização dos anéis (ZHAO *et al.*, 2005; AVEROUS, 2004).

Dentro da família dos poliésteres sintéticos e biodegradáveis, incluem-se as poli(ϵ -caprolactonas) (PCL), poliésteres amida (PEA) e os copoliésteres alifáticos e aromáticos.

Dentre os polímeros biodegradáveis produzidos atualmente, os poliésteres alifáticos têm se apresentado como um material altamente promissor pelas propriedades funcionais apresentadas e pela sua susceptibilidade ao ataque microbiológico (NIKOLIC e DJONLAGIC, 2001). As pesquisas envolvendo poliésteres alifáticos iniciaram em 1931, cujo objetivo era obter um produto com maior massa molecular e melhores características de processamento, mas somente em 1990 os pesquisadores obtiveram sucesso na elaboração de poliésteres alifáticos biodegradáveis com variadas massas moleculares, entre 40.000 e 1.000.000, pelo uso de novos catalisadores (FUJIMAKI, 1998).

Os copoliésteres alifáticos são obtidos por combinação de dióis, tais como o 1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol ou 1,4-butanodiol e ácidos dicarboxílicos alifáticos: ácidos adípico, sebácico ou succínico. A empresa japonesa *Showa HighPolymer* desenvolveu uma série de polibutilenos succinatos (PBS) e polibutilenos succinato co-adipatos (PBSA) ou co-butileno adipatos (PBAS) sintetizados a partir da reação de glicóis como etileno glicol e 1,4-butanodiol com ácidos succínico e adípico (Figura 2.4). Os PBS e PBSA, comercializados desde 1991, receberam o nome comercial de *Bionolle*. A empresa sul-coreana *IRE Chemical* comercializa o mesmo tipo de copoliéster sob o nome comercial de *Enpol*. As propriedades mecânicas dos produtos são semelhantes às das poliolefinas, apresentam excelente processabilidade, podem ser moldados utilizando os mesmos equipamentos de processamento de poliolefinas em temperaturas entre 100 e 230°C, para

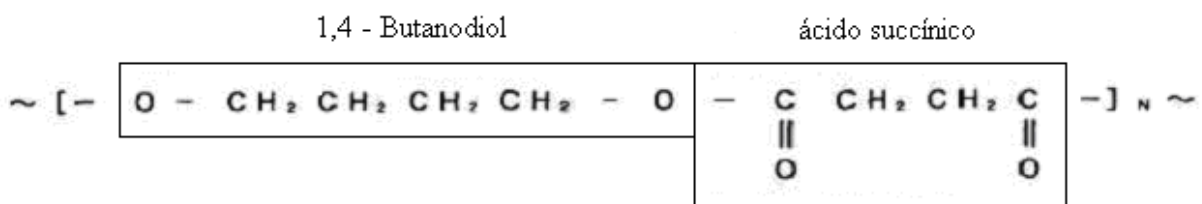
obtenção de uma variedade de produtos por injeção, extrusão ou sopro (ZHAO *et al.*, 2005; AVEROUS, 2004; FUJIMAKI, 1998).

Estudos têm demonstrado a aplicação dos polímeros bacterianos e sintéticos biodegradáveis como implantes e curativos bioadsorvedores cirúrgicos, sistemas de liberação gradual de medicamentos no organismo, utensílios, como copos, embalagens, como bandejas e sacos descartáveis, entre outros (ZHAO *et al.*, 2005, NIKOLIC e DJONLAGIC, 2001).

Os poliésteres bacterianos são geralmente mais biodegradáveis do que os copoliésteres sintéticos. A biodegradação dos poliésteres alifáticos é influenciada não somente pela estrutura química e balanço entre unidades hidrofílicas e hidrofóbicas, mas também pela elevada ordenação estrutural que afeta a cristalinidade, orientação e outras propriedades morfológicas. Adicionalmente, polímeros com menores temperaturas de fusão são geralmente mais susceptíveis à biodegradação pelo fato de apresentarem mais cadeias flexíveis que podem ser encaixadas nos sítios ativos das enzimas. O PBA (polibutileno adipato) tem uma menor temperatura de fusão que o PBS e é mais biodegradável que este. Da mesma forma, o PBSA, por se menos cristalino que o PBS, também é mais biodegradável (ZHAO *et al.*, 2005; NIKOLIC e DJONLAGIC, 2001).

Polibutileno succinato (PBSU)

(#1000) $T_{\text{fusão}} = 116^{\circ}\text{C}$



Polibutileno succinato adipato (PBSU-AD)

Copolímeros randômicos

ácido adípico

(#2000) $T_{\text{fusão}} = 104^{\circ}\text{C}$

(#3000) $T_{\text{fusão}} = 96^{\circ}\text{C}$

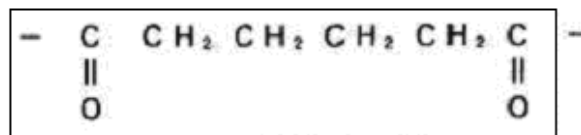


Figura 2.4 Unidades estruturais do poliéster alifático “BIONOLLE”.

Fonte: FUJIMAKI, 1998.

2.3. OBTENÇÃO E PROCESSAMENTO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS

Dentre os procedimentos empregados para a formação e aplicação dos filmes, a técnica denominada *casting* é bastante difundida, e consiste na desidratação de um dado volume de solução filmogênica aplicada convenientemente sobre um suporte de área conhecida, o que permite o controle da espessura dos filmes (DONHOWE e FENNEMA, 1994).

A formação do filme por *casting* depende da coesão entre as moléculas formadoras e o grau de coesão, por sua vez, depende da estrutura química do biopolímero, dos procedimentos e parâmetros de fabricação (temperatura e tempo de secagem, técnica de evaporação do solvente, umidade relativa), da presença de plastificantes e agentes reticulantes, bem como da espessura do filme. A coesão do filme é favorecida pela alta ordenação das cadeias poliméricas. A evaporação excessiva do solvente ou resfriamento pode causar filmes não coesos, pela imobilização prematura da molécula de polímero (GONTARD e GUILBERT, 1996).

O tempo de secagem dos filmes é um parâmetro de grande influência nas propriedades dos filmes, quanto mais demorado, maior a cristalinidade dos filmes. O grau de cristalização de um polímero depende da habilidade de suas cadeias em formar cristais, bem como da mobilidade das cadeias durante o processo de recristalização; em baixa taxa de secagem as cadeias poliméricas têm tempo de se arranjar em uma conformação mais favorável, ocorrendo a formação de cristais (VICENTINI, 2003, RINDLAV *et al.*, 1997; RINDLAV-WESTLING *et al.*, 1998).

Alternativamente ao método de *casting*, o processo de extrusão também pode ser utilizado para a formação de filmes biodegradáveis. A maior parte da produção de filmes sintéticos é feita por extrusão por sopro tubular, como é o caso do polietileno de baixa densidade, polipropileno e policloreto de vinila. Na maioria das pesquisas têm-se relatado a elaboração de biofilmes pelo método de *casting*, no entanto, esse método envolve várias etapas, encarecendo a produção desses biofilmes, quando comparado com o processo de extrusão, que exige apenas uma etapa só e com alta velocidade de processamento (HERALD *et al.*, 2002).

O amido é uma matéria-prima importante, tanto para a indústria alimentícia quanto como fonte renovável de material biodegradável para desenvolvimento de embalagens. Para ambas as aplicações, o amido nativo deve ser primeiramente gelatinizado com o

emprego de calor, que pode ser obtido pelo processo de extrusão, na presença de pequenas quantidades de água e de glicerol. O material assim obtido é comumente chamado de amido termoplástico (ATP). A extrusão de amido e água resulta em formação de materiais rígidos, devido à estrutura semi-cristalina formada pelos cristais de amilose de hélice simples. ATPs menos rígidos podem ser obtidos pela introdução de outros plastificantes, como os polióis (p.ex. glicerol), desde que a concentração de plastificante seja alta o suficiente para manter a temperatura de transição vítrea, T_g , abaixo da temperatura ambiente (DELLA-VALLE *et al.*, 1998).

De acordo com Riaz, Herald *et al.* (2002), a extrusão é o processo que envolve forçar um material através de uma matriz sob condições controladas. A tecnologia de extrusão oferece vantagens sobre os processos industriais tradicionais. Operações cruciais como desidratação, expansão, homogeneização, pasteurização e cozimento térmico podem ser realizados em uma etapa usando extrusoras. A extrusora usa menos espaço por unidade de operação que os processos tradicionais de várias etapas. Adicionalmente, a extrusão é um processo contínuo e pode ser usado para produzir uma imensa quantidade de produtos.

Por outro lado, entre as variáveis moleculares que interferem no comportamento reológico do polímero durante o processamento, além de interferir nas propriedades finais dos filmes estão: a massa molar, a distribuição de massa molar, o tipo e a quantidade de ramificações e distribuição destas ramificações. Ainda de acordo com Rosato e Rosato (1988), uma alta massa molar induz a uma maior orientação, melhorando as propriedades finais dos filmes, como resistência à tensão, resistência ao escoamento, resistência ao impacto, resistência térmica e resistência por degradação quando em contato com solventes.

Os processos de orientação de filmes são bastante empregados pois além da melhoria nas propriedades, alteram a espessura e a flexibilidade dos mesmos. No geral, qualquer polímero termoplástico pode ser orientado e este processo de orientação ocorre geralmente um pouco acima da temperatura de transição vítrea (SANTANA e MANRICH, 2005).

Existem três componentes reológicos distintos que atuam sobre o polímero no processo de orientação: E1, deformação elástica instantânea causada pela deformação das ligações químicas primárias, que é completamente recuperada quando a tensão é retirada; E2, deformação molecular ou alinhamento das moléculas e E3, fluxo viscoso irreversível, causado pelas moléculas que “escorregam” umas sobre as outras (BENNING, 1983).

O valor relativo de cada componente depende principalmente da temperatura, tempo, e do nível de tensão aplicado no processo. Portanto, quanto maior a tensão de estiramento aplicada, maior será o valor do componente reológico E2, sendo que no tempo inicial os valores de E2 são altos e de E3 são baixos. Se o material for resfriado rapidamente, a estrutura molecular alinhada será congelada e o polímero estará orientado. Após todo desdobramento das moléculas, o componente E3 pode atuar, sendo controlado não só pela temperatura e nível de tensão aplicada, mas também pelo tempo. Porém a temperatura influencia na recuperação de E2, portanto os dois processos são competitivos (estiramento e recuperação) (BENNING, 1983).

2.3.1 EXTRUSORA

A extrusora é um equipamento constituído basicamente de um alimentador, um pré-condicionador, uma rosca sem-fim, um cilindro encamisado, uma matriz de saída de material e um sistema de corte (Figura 2.5). O alimentador deve ser equipado com agitador ou rosca, a fim de manter um fluxo contínuo de alimentação e permitir um bom funcionamento da extrusora, evitando flutuações no cozimento e nas características do produto extrusado. A rosca é a parte central e principal do equipamento e sua geometria influencia grandemente o processo. Está dividido em três zonas (de alimentação, de transição e de alta pressão) (MOURA, 2000).

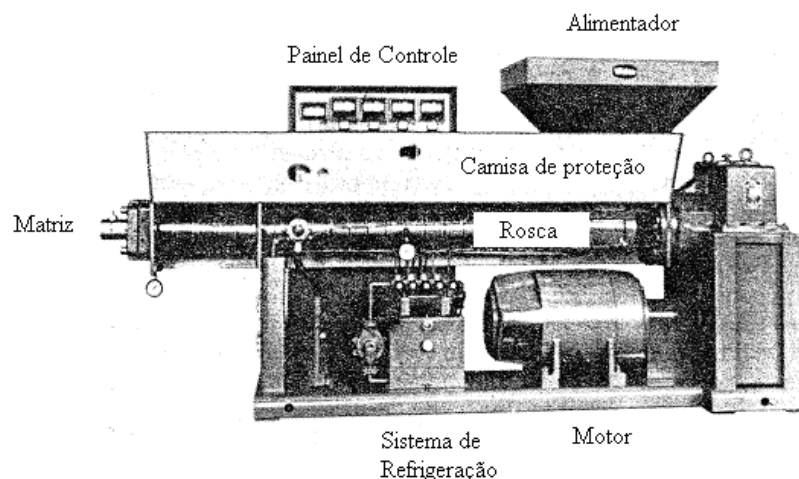


Figura 2.5 Esquema de uma extrusora monorosca.

Fonte: Sidney Levy, P.E. (1981).

As extrusoras podem ser classificadas com relação ao desenho da rosca, que pode ser única ou dupla. As extrusoras de dupla rosca estão sendo cada vez mais utilizadas para produção de polímeros, adesivos, borrachas termoplásticas, plásticos biodegradáveis, recicláveis, fármacos, seladores, produtos agrícolas e rações animais devido ao maior cisalhamento que provoca no material, resultando em melhor homogeneização dos componentes (SOARES Jr, 2000).

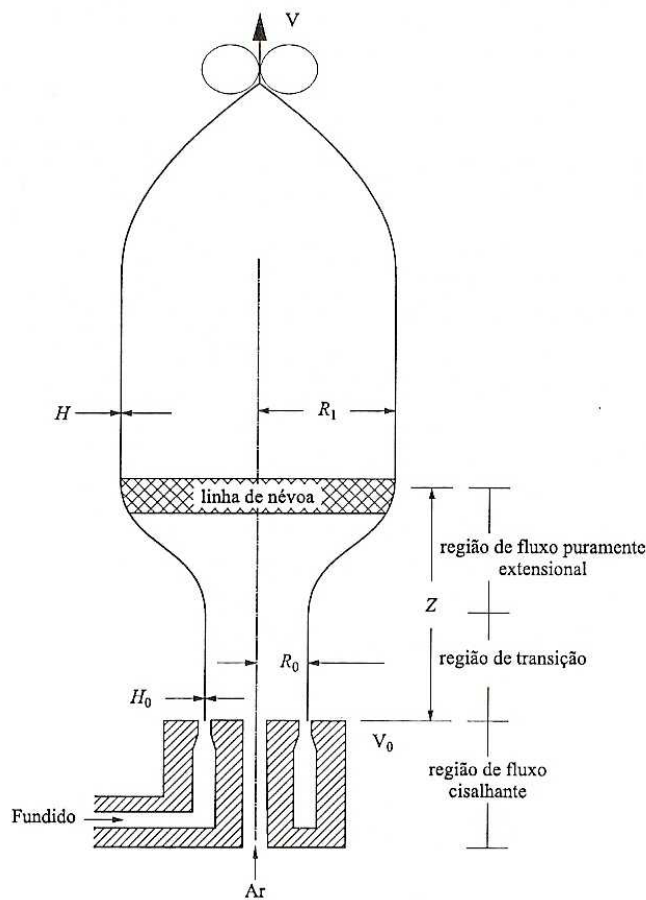
No caso de alimentos, o cilindro nas extrusoras de cozimento é ranhurado na sua parte interna, evitando o deslizamento da massa, aumentando assim, a taxa de cisalhamento. Para propiciar uma maior flexibilidade e controle de processo, o cilindro é encamisado, normalmente, permitindo a circulação de vapor ou água fria (MOURA, 2000). A seção de alimentação em geral, funciona com água fria enquanto que nas seções finais onde deve ocorrer o cozimento, normalmente circula o vapor (SEBIO, 1996).

A matriz da extrusora pode ter várias configurações, influenciando a forma e a textura do produto extrusado (HARPER, 1989). Assim, se, por exemplo, a matriz apresenta alta taxa de cisalhamento, a mesma terá um efeito potencialmente maior na textura do produto. Altas taxas de compressão na matriz levam à redução do tamanho das partículas, dando origem a produtos com poros menores, tornando-os mais macios, mais solúveis e menos resistentes à ação mecânica (MOURA, 2000).

De acordo com Clark (apud MOURA, 2000), a extrusora se comporta como um trocador de calor devido às trocas envolvendo as paredes do cilindro, a rosca e o material. Desempenha também a função de reator químico de processamento de biopolímero e de misturas de alimentos, pois é capaz de cozinhar, gelatinizar, desnaturar e esterilizar, usando altas temperaturas (até 250°C) num tempo de residência relativamente curto (de 1 a 2 minutos) e altas pressões (que podem atingir até 25 MPa). Nestas condições, segundo Olkku e Linko (apud MOURA, 2000), durante o processo, há a abertura das estruturas terciárias e quaternárias dos biopolímeros, resultando na quebra e rearranjo das pontes de hidrogênio, permitindo a plastificação e a formação de texturas desejáveis.

O controle do processo de extrusão é bastante complexo devido a um grande número de variáveis que o afetam. Estas se relacionam com a engenharia do equipamento (desenho da rosca e da matriz), com a matéria-prima (umidade e composição química) e com as condições operacionais (temperatura, velocidade da rosca e fluxo de alimentação) (MOURA, 2000).

O processamento do filme tubular apresenta características singulares se comparado à maioria das linhas de extrusão, devido à formação de uma bolha de filme. A geometria da bolha é controlada pela velocidade da máquina e pelo volume interno de ar, de forma a produzir os filmes. Quando a extrusora se encontra operando em equilíbrio, há quatro parâmetros para controle do processo que determinam a geometria da bolha, são elas (CANTOR, 2001): (1) velocidades dos rolos de arraste (V_p), (2) velocidade da rosca (V_r), (3) volume de ar de resfriamento (V_{ar}) e (4) pressão de ar de sopro (P). As combinações destas variáveis definem a geometria particular da bolha, tais como: (1) altura da linha da névoa, (2) espessura do filme e (3) diâmetro da bolha (Figura 2.6).



Z = altura da linha de névoa; V =velocidade do filme após saída dos rolos; V_0 = velocidade do filme na saída da matriz; R_f =raio final da bolha de filme soprado; R_0 =raio da bolha de filme na saída da matriz; H =espessura final do filme; H_0 =espessura do filme na saída da matriz.

Figura 2.6 Esquema detalhado de extrusão de filme tubular

Fonte: Middleman (1977).

Segundo Cantor (2001), os parâmetros de processamento exercem forte influência sobre as propriedades do filme. A razão de extração, definida como a velocidade dos rolos

de arraste dividida pela velocidade de fluxo da resina fundida, fornece uma indicação sobre o grau de estiramento na direção de máquina e, portanto, a orientação do filme nessa direção. A taxa de sopro, definida como sendo o diâmetro da bolha dividido pelo diâmetro da matriz, fornece uma indicação sobre o grau de estiramento na direção transversal, ou seja, orientação. A taxa de conformação, que é a razão de extração dividida pela razão de sopro, representa uma medida do grau de proporção de orientação entre as direções da máquina e transversal.

Em relação ao processo em si, sabe-se ainda que a estabilidade da bolha durante o sopro pode ser correlacionada ao módulo de armazenamento G' do polímero fundido pois quanto maior G' , maior elasticidade e, maior será a estabilidade da bolha (GUERRINI, 2004).

Após a linha de névoa, a solitação elongacional comandará a deformação no polímero. Assim, a propriedade reológica mais importante nesta etapa é a viscosidade aparente em função da taxa de elongação.

2.4. PROPRIEDADES FUNCIONAIS DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS

As propriedades funcionais dos filmes plásticos mais importantes são as propriedades ópticas, mecânicas e de barreira. As propriedades ópticas dos filmes influenciam principalmente a apresentação do produto embalado e estão relacionados à cor, brilho e transparência dos filmes. Na área de alimentos, muitas vezes é desejável uma embalagem transparente que permita a visualização da qualidade do produto embalado. Em relação à qualidade do material polimérico, filmes devem ser resistentes à ruptura e abrasão (para suportar o alimento a ser embalado, para protegê-lo, e facilitar manuseio) e flexíveis (suportar deformações sem quebra) (GONTARD e GUILBERT, 1996). Adicionalmente, o filme deve ser seletivamente permeável aos gases (vapor de H_2O , CO_2 e O_2), de modo que mantenha as propriedades sensoriais do produto embalado inalteradas pelo maior tempo possível, ou durante seu transporte e armazenamento.

Essas propriedades funcionais macroscópicas estão diretamente relacionadas às ligações entre moléculas e à ordenação cristalina de sua estrutura, que podem ser detectadas mediante análises de calorimetria diferencial de varredura, microscopia eletrônica de varredura, e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier.

2.4.1 PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS FILMES

As propriedades ópticas dos filmes são parâmetros importantes especialmente em relação ao acondicionamento de produtos. Uma embalagem plástica com elevado brilho e transparência constitui-se numa ferramenta valiosa para o setor de *marketing*, que busca sempre uma boa apresentação visual do produto. Por outro lado, muitas vezes a proteção contra a incidência de luz se faz necessária (transparência baixa ou nula), por se tratar de acondicionamento de produtos sensíveis a reações de deterioração catalisadas pela luz (BROWN, 1992).

O parâmetro opacidade pode ser dividido em opacidade interna e externa. A interna é consequência do espalhamento de luz em regiões de diferentes índices de refração devido a diferentes arranjos morfológicos e graus de cristalinidade. Já a opacidade externa ocorre devido a irregularidades da superfície. Essa rugosidade é afetada pelas propriedades reológicas do polímero, tipo de cristalização e superfície com a qual o fundido irá se solidificar. Sabe-se ainda que a opacidade externa é a que mais contribui para a opacidade total (PEACOOK, 2000).

Filmes a base de amido geralmente apresentam certa opacidade ou barreira à transmissão de luz. De acordo com Wang *et al.* (1993), amidos que contém alto teor de amilose apresentam menores valores de transmitância devido a forte tendência de associação de suas cadeias lineares através da formação de pontes de hidrogênio pelas forças eletrostáticas. Adicionalmente, por serem misturados com proteínas e plastificantes, como os polióis, os filmes a base de amido sofrem algumas reações que podem resultar em mudanças de cor, que, por sua vez, também vão afetar a sua aplicabilidade.

2.4.2. PROPRIEDADES TÉRMICAS DE FILMES BIODEGRADÁVEIS

Quando uma substância sofre uma mudança física ou química, observa-se uma variação correspondente na entalpia. Se o processo for promovido por uma variação controlada de temperatura, isto constitui a base de técnicas como a calorimetria diferencial de varredura (DSC); sendo detectada a variação de entalpia entre o material de estudo e uma amostra inerte como referência. As curvas obtidas por meio desta técnica representam a quantidade de energia fornecida para o sistema, e as áreas sob os picos são proporcionais às variações de entalpia que ocorrem em cada transformação (LUCAS, SOARES e

MONTEIRO, 2001). Nesta técnica, tanto a amostra quanto a referência são mantidas à mesma temperatura; assim sendo, dependendo do processo envolvido ser endotérmico ou exotérmico, existe um aumento ou diminuição imediata da energia fornecida para a amostra ou para a referência, de modo a mantê-los à mesma temperatura.

Pelas curvas de DSC pode-se observar: transformações endotérmicas, transformações exotérmicas e transições de segunda ordem, p.ex., a temperatura de transição vítrea, na qual a entalpia não sofre variação, mas o calor específico sofre uma mudança repentina.

O DSC é largamente usado para verificar as propriedades térmicas das regiões cristalinas e amorfas dos grânulos de amido (MALI, 2002; TEIXEIRA, 2002; KARAN, 2003; TAN, 2004).

De acordo com Sievert *et al.* (1991, *apud* TEIXEIRA, 2002), as mudanças de entalpia observadas através do DSC geralmente são relacionadas a transições do tipo ordem/desordem dos cristais, presentes em extensos arranjos ordenados internos e em regiões de menor ordem cristalina do grânulo. Cristais de amilose e amilopectina possuem temperaturas de fusão distintas, sendo menor que 100°C para amilopectina e por volta de 150°C para a amilose (BILIADERIS, 1991).

O tipo de transformações físicas e químicas que ocorre quando os amidos são aquecidos ou processados é dependente da quantidade de água presente, da temperatura e do tempo de aquecimento. Em temperaturas baixas, no estado vítreo, a movimentação das moléculas do amido é restrita. Quando energia térmica é aplicada, a mobilidade molecular aumenta; e nesse ponto, o polímero torna-se viscoso, flexível (ZELEZNAK e HOSENEY, 1987). Segundo Eerlingen *et al.* (1997), a cristalização das regiões amorfas do amido só pode ocorrer entre a T_g e a temperatura de fusão (T_F) dos cristais. Além disso, a presença na molécula de grupos volumosos, ligações cruzadas entre as cadeias ou cristais, diminuem a mobilidade das cadeias, aumentando a T_g. Por outro lado, a presença de grupos laterais flexíveis diminui a T_g (ZELEZNAK e HOSENEY, 1987).

Para armazenamento a temperaturas acima da temperatura de transição vítrea há mobilidade suficiente para a devitrificação e subsequente formação de regiões cristalinas, resultando em um sistema polimérico semicristalino, tal como o gel de amido retrogradado. Uma T_g alta traduz um menor ΔT acima da T_g, diminuindo a taxa de propagação da retrogradação do amido durante armazenamento. O efeito antiplastificante do glicerol relativo à água pode ser explicado pelo conceito de volume livre de *Williams-Landel-*

Ferry, muito usado para produtos alimentícios com conteúdo de água intermediário. Em função da maior massa molecular do glicerol, menor é o volume livre disponível para o polímero de amido, resultando em uma Tg mais alta. O efeito antiplastificante é provavelmente influenciado pelas ligações de hidrogênio que ocorrem entre as moléculas de água, amido e glicerol. No entanto, acredita-se que, para os polímeros capazes de formar ligações de hidrogênio, a contribuição do volume livre ao mecanismo de cristalização e a extensão das ligações de hidrogênio entre o polímero e o soluto pode ser cooperativo (VAN SOEST, 1996).

2.4.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS DE FILMES POLIMÉRICAS

Dentre as propriedades mecânicas de materiais poliméricos, as mais avaliadas em ensaios técnicos são as propriedades de tração, que são úteis para identificação e caracterização com aplicação no desenvolvimento, na especificação e na avaliação da qualidade desses materiais (SEBIO, 2003).

As propriedades mecânicas de embalagens biodegradáveis dependem da composição química de polímeros biodegradáveis, compatibilidade entre os polímeros e aditivos e parâmetros de processamento do material (GONTARD e GUILBERT, 1996). O glicerol é um plastificante muito empregado na elaboração de filmes biodegradáveis pela sua capacidade de formar ligações de hidrogênio com amido e proteína. Sabe-se que o glicerol inibe a retrogradação de géis de amido pela estabilização da matriz amorfa do gel. As moléculas de água são estabilizadas na estrutura e a mobilidade desta é controlada pelos sacarídeos, resultando em uma redução na flexibilidade das cadeias de amido no sistema água-amido-açúcar; e as ligações de hidrogênio têm um papel importante nesta estabilização (VAN SOEST, 1996).

A variação do conteúdo de água de filmes de amido em função de mudanças na umidade relativa causa variações na Tg e/ou na cristalinidade da amilose e amilopectina, alterando as propriedades mecânicas dos filmes. O envelhecimento dos filmes está relacionado à relaxação no volume livre e na cristalização da amilose e da amilopectina em cristais do tipo B, levando a mudanças nas propriedades mecânicas de filmes de amido (VAN SOEST e VLIEGENTHART, 1997; VAN SOEST, HULLEMAN, DE WIT, VLIEGENTHART, 1996b). De maneira similar aos polímeros sintéticos, um aumento na cristalinidade tipo B resulta em um aumento no módulo de Young e uma diminuição na

elongação do material, caracterizando a importância em se conhecer a quantidade de cristais do tipo B presentes nos filmes de amido, uma vez que os mesmos podem ser formados durante o processamento e armazenamento dos filmes, resultando em mudanças em suas propriedades mecânicas.

As propriedades mecânicas de materiais amorfos são seriamente modificadas quando as temperaturas desses componentes estão acima da temperatura de transição vítrea. O fenômeno da transição vítrea separa o material em dois domínios, em função de sua estrutura e diferenças nas propriedades, ditando suas possíveis aplicações. Abaixo da T_g , o material é rígido, e acima da T_g , o material se torna viscoelástico, ou mesmo líquido. Na verdade, abaixo desse limite crítico, apenas vibrações fracas e não cooperativas, bem como movimentos rotacionais são possíveis. A relaxação dos filmes em função da temperatura segue Arrhenius. Acima da T_g , movimentos cooperativos fortes de todas as moléculas e segmentos poliméricos podem ser observados. Esses são movimentos de rearranjo estrutural cooperativo (GONTARD e GUILBERT, 1996).

Em relação às alterações nas propriedades mecânicas provocadas pelos componentes dos filmes, pesquisas relatam que a incorporação de agropolímeros em polímeros sintéticos causa uma diminuição nas propriedades de tensão na ruptura, alongação e no módulo de Young destes, sendo tanto maior, quanto maior a concentração dos agropolímeros (HERALD *et al.*, 2002, PETERSON, NIELSON e OLSEN, 2001, ARVANITTOYANNIS *et al.*, 1997).

Herald *et al.* (2002) observaram um decréscimo na tensão de ruptura dos filmes extrusados de zeína-polietileno de baixa densidade (PEBD) e de glúten de milho-PEBD ao aumentar a quantidade de zeína ou de glúten. De acordo com os autores, a zeína pode causar descontinuidade à matriz do polímero zeína-PEBD, reduzindo a tensão de ruptura. Por outro lado, a diminuição da tensão de ruptura com o aumento da concentração de zeína ou glúten de milho pode estar relacionada à imiscibilidade PEBD-biopolímero. O PEBD forma um sistema composto no qual os biopolímeros são incorporados numa fase contínua formada pelo PEBD. Aditivos como zeína e glúten tendem a reduzir a tensão de ruptura desses sistemas por mudanças na morfologia deste e na natureza da interface entre as fases (HERALD *et al.*, 2002).

Na Tabela 2.2 estão listados algumas propriedades mecânicas e de barreira de filmes sintéticos e biodegradáveis.

Tabela 2.2 Propriedades mecânicas e de barreira de filmes poliméricos.

Filme biodegradável	TS (MPa)	Y (MPa)	E (%)	TPVA (g.m ⁻² .dia ⁻¹)	Referência
2% amido mandioca, 25g glicerol/100g amido, 0,5g amilose/400g de solução (e=0,1mm)	5,6±0,8a	0,12±0,02a	108±59,3a	65.570,2	Alves (2004)
Amido cará:glicerol (4:1,3)		89b	47b	288,5	Mali (2002)
Zeína (e=0,15-0,25mm)	3,2±0,3c	93,3±16,3c	91,1±19,6c		Wang e Pádua (2003)
Gelatina tipo A de pele suína 270Bloom (e=0,12mm)	5,1±0,8d	12±3,0d	400±20d		Bigi, Panzavolta, Rubini (2004)
Filme de amido hidroxipropilado, gelatina, glicerol e água (40:40:15:5) (e=0,06-0,8 mm)	61,2±5,1	420±21	30,8±2,6	117,3	Arvanitoyannis, Nakayama e Aiba (1998)
Filme de amido hidroxipropilado (e~1mm)	42-52e		3-5e		Vorwerg <i>et al.</i> (2004)
Copolímero de etileno e álcool vinílico (EVOH) (e=0,02-0,14mm)	~40 (DL)d	~500d	~330d		Stenhouse, Ratto, Schneider (1997)
EVOH:amido milho (33:67) (e=0,02-0,14mm)	~ 18(DL)d	~450d	~75d		Stenhouse, Ratto, Schneider (1997)
Polibutileno succinato co-adipato (PBSA) da Showa (Bionolle 3000)	19	249	>500	330	Avérous (2004)
Polibutileno tereftalato co-adipato (PBAT) da Eastman (Eastar Bio 14766)	9	52	>500	550	Avérous (2004)
Polihidroxibutirato-co-hidroxivalerato (PHBV) da Monsanto (Biopol D400G) HV – 7mol%	14	900	15	21	Avérous (2004)
Poli ε-capolactona (PCL) da Solway (CAPA 680)		190	>500	177	Avérous (2004)
Polietileno de alta densidade (PEAD)	17,3-34,6		300		Briston (1988) apud Krochta <i>et al.</i> (1994)
Polietileno de baixa densidade (PEBD)	8,6-17,3		500		Briston (1988) apud Krochta <i>et al.</i> (1994)

Legenda: UR: umidade relativa (%); temp.amb.: temperatura ambiente; TS: tensão na ruptura (MPa); DL: direção longitudinal; Y: módulo de elasticidade (MPa); E: elongação (%); TPVA: taxa de permeabilidade ao vapor de água (g.m⁻².dia⁻¹) sob condição 0-75% UR, 25°C. Letras correspondem às condições de teste mecânico – a: 58%UR, 25°C; b: 65% UR, 25°C; c: 50% UR, temp amb; d: 75% UR, temp amb; e: 50%UR, 23°C.

2.4.4 PROPRIEDADES DE BARREIRA DE FILMES POLIMÉRICOS

A não linearidade das isotermas de sorção apresentadas pela maioria dos biopolímeros, devido a sua hidrofilicidade, faz com que a permeabilidade ao vapor de água dos filmes produzidos com estes materiais seja mais complexa do que a que ocorre com os polímeros sintéticos convencionais que, de forma geral, são hidrofóbicos e apresentam umidades próximas de zero sob qualquer condição de umidade relativa. Na Tabela 2.2 estão apresentadas as taxas de permeabilidade ao vapor de água (TPVA) de alguns filmes biodegradáveis.

Pollio *et al.* (1997) elaboraram filmes compostos de etileno álcool de vinila (EVOH) e amido de milho por processo de prensagem hidráulica com placas aquecidas a 180°C, utilizando glicerol como plastificante. De acordo com os autores, a adição de até 45% de amido resultou em filmes com adequada barreira ao vapor de água em diferentes umidades relativas (0,018 a 0,240 g.mm/m³.dia.mm Hg), apesar de apresentar uma grande variação nos valores de PVA em função da umidade relativa, é uma boa alternativa para a elaboração de filmes destinados ao acondicionamento de alimentos. Ainda segundo os autores, a desvantagem desses filmes é que se apresentam opacos; entretanto, a adição de até 10% de amido não altera significativamente a opacidade dos filmes compostos. Por outro lado, nada se pode afirmar quanto às propriedades mecânicas dos mesmos, uma vez que esses testes não foram efetuados.

Filmes a base de amido de milho, polilactato e polihidroxibutirato apresentaram propriedades semelhantes aos filmes de polietileno de baixa e de alta densidade, sendo que a principal diferença entre eles se observou em relação à permeabilidade ao vapor de água, que foi maior para o primeiro. Os filmes a base de amido, polilactato e polihidroxibutirato, em combinação com outras técnicas, tal como a aplicação de coberturas comestíveis ou a utilização de multicamadas, podem melhorar a propriedade de barreira das embalagens, de modo a torná-los aplicáveis como embalagens biodegradáveis para alimentos (PETERSEN, NIELSEN e OLSEN, 2001).

CAPÍTULO 3 - MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Material

Foram utilizados amido de mandioca (19% amilose) (Indemil, Brasil), amido de milho modificado Hylon V (50% amilose) (National Starch, EUA), amido de milho hidroxipropilado (80% de amilose) (Penford, Austrália), gelatina de couro bovino de 250 Bloom (Gelita, Austrália) e glicerol (Synth P.A.) como plastificante.

O copoliéster alifático usado foi o EnPol™ G4460 (polibutileno succinato co-adipato - PBSA) da *Ire Chemical Ltd.* (Coréia do Sul).

3.2 Elaboração dos *pellets* de amido termoplástico (ATP) com PBSA

A elaboração dos *pellets*, isto é, mistura do amido gelatinizado com polímero biodegradável comercial (PBSA) foi efetuada em duas etapas, antes do preparo dos filmes propriamente ditos. A primeira etapa consistiu na obtenção de *pellets* de amido termoplástico (ATP) por extrusão do amido juntamente com o glicerol. Em uma das formulações também foi adicionada gelatina. Na segunda etapa, extrusaram-se os *pellets* de ATP produzidos com os *pellets* do PBSA puro. Os experimentos foram conduzidos no laboratório do *Centre of High Performance Polymers* (CHPP) da Universidade de Queensland, Austrália.

3.2.1 Mistura dos componentes

O glicerol foi incorporado à mistura de amidos de maneira gradual, utilizando um misturador sob baixa rotação a temperatura ambiente, para evitar a formação de grumos. Quando procedente, foi adicionada gelatina à mistura de amidos. Em seguida, a mistura com aproximadamente 13% de umidade foi armazenada em potes plásticos herméticos até sua utilização.

3.2.2 Obtenção dos *pellets* de ATP

As misturas de amido(s)/glicerol e amidos/glicerol/gelatina foram processadas em extrusora de dupla rosca 16mm, co-rotativas (Eurolab Prism KX16, Inglaterra.). As características da extrusora (Figura 3.1) são as seguintes:

- Cilindro de aquecimento com L/D (comprimento/diâmetro) 40:1;
- Flexibilidade para troca da configuração da rosca;
- Painel de controle digital e programa de compilação dos dados, permitindo monitoramento contínuo da taxa de alimentação, torque, pressão da matriz e perfil de temperatura;
- 9 zonas de aquecimento, permitindo flexibilidade para escolha do perfil de temperatura. Sistema de aquecimento por resistências elétricas com leitura das temperaturas por termopares;
- Medidor de pressão na matriz de saída com limite de 100 Bar;
- Torque máximo de 24 N.m, em potência máxima de 1,25 kW;
- Rotação máxima das roscas de 500 rpm;
- Alimentador monorosca para controle da taxa de alimentação da extrusora.



Figura 3.1 Extrusora Eurolab Prism KX16

A extrusão foi realizada com o perfil de temperatura, desde a primeira zona de aquecimento até a matriz da extrusora, na seguinte ordem: 50-60-85-135-145-145-

135-115-80°C. A rotação das roscas foi mantida em ~180rpm. Água destilada foi adicionado à mistura de amido (s)/glicerol e amidos/glicerol/gelatina durante processamento. Os parâmetros de processo foram definidos por testes preliminares, levando-se em consideração a adoção de fatores que permitiram a gelatinização dos amidos. Os *pellets* assim elaborados apresentaram em torno de 30% de umidade, e foram mantidos em sacos plásticos herméticos armazenados em geladeira, para evitar crescimento de microrganismos.

3.2.3 Extrusão da mistura dos pellets de ATP e de PBSA

Os *pellets* de ATP e EnpolTM (PBSA) foram misturados em extrusora de dupla rosca 27mm, co-rotativas (Entek E 27, EUA). As características da extrusora são as seguintes:

- Cilindro de aquecimento com L/D (comprimento/diâmetro) 52:1;
- Painel de controle digital e programa de compilação dos dados, permitindo monitoramento contínuo da taxa de alimentação, torque, pressão da matriz e perfil de temperatura;
- 10 zonas de aquecimento, permitindo flexibilidade para escolha do perfil de temperatura. Sistema de aquecimento por resistências elétricas com leitura das temperaturas por termopares;
- Potência máxima de 30 kW;
- Rotação máxima de rosca de 1200 rpm;
- Alimentador monorosca para controle da taxa de alimentação.

O perfil de temperatura utilizado no experimento foi mantido constante, desde a primeira zona até a matriz de saída, na seguinte ordem: 65-80-100-100-100-100-100-100-85-85-90°C. A rotação das roscas variou de 85 a 90rpm, de acordo com material processado. Os *pellets* de ATP:PBSA foram cortados em um granulador e armazenados em sacos plásticos herméticos a temperatura ambiente.

3.3 Planejamento das Formulações dos ATPs

Três formulações de ATP foram misturadas com *pellets* de PBSA (Tabela 3.1) para elaboração dos filmes. A concentração de glicerol foi definida em 25% em relação à quantidade de amido, baseado em estudo realizado por Mali *et al.* (2005). A escolha da Formulação 3 (F3) baseou-se nos resultados dos testes mecânicos definidos por planejamento experimental preliminar 2³ (Tabela A.1, Anexo A) e realizados com os *pellets* formados pela primeira extrusão. Os *pellets*, na forma de “espaguetes”, foram condicionados a temperatura ambiente e 55-60% UR por 7-10 dias antes da realização dos testes de tração (Figura A.1). Os testes foram conduzidos em uma máquina universal de ensaio Instron 5500 (EUA) do Departamento de Mineração e Engenharia de Minerais e Materiais da Universidade de Queensland, Australia. O parâmetro que definiu a escolha da Formulação 3 (F3) baseou-se no resultado de maior valor de alongação, e os resultados estão no Anexo A.

A realização dos testes mecânicos nos *pellets* cilíndricos de ATP foi o método utilizado para verificar a viabilidade de processamento destas formulações por extrusão sopro de filme tubular. O teste mais recomendado para essa constatação é o *Melt Flow Index*, usualmente utilizado com polímeros sintéticos convencionais, no entanto, o teste não foi adequado para polímeros de ATP. Como as temperaturas de teste são acima de 100°C, há uma desidratação do ATP, impossibilitando a determinação das propriedades reológicas do polímero e que dariam um indicativo de processabilidade do produto.

Tabela 3.1 Formulações dos *pellets* de amidos termoplásticos utilizados nas blendas com PBSA.

Formulação	Amido mandioca (g/100g)	Amido milho modificado (g/100g)	Amido milho hidroxipropilado (g/100g)	Glicerol (g/100g de amido)	Gelatina (g/100g)
F1	75	-	-	25	-
F2	38,4	25	10	25	1,6
F3	50	25	-	25	-

3.4 Formulação dos *pellets* de ATP:PBSA

Para a elaboração dos filmes, os *pellets* das formulações F1, F2 e F3 foram misturados com diferentes proporções dos *pellets* de PBSA (Tabela 3.2, Figura 3.2).

Tabela 3.2 Formulações das misturas ATP:PBSA usadas para elaboração dos filmes.

Filme	Código	Proporção (%)
PBSA puro	A	100
F1:PBSA	B	30:70
F1:PBSA	C	70:30
F2:PBSA	D	30:70
F2:PBSA	E	70:30
F3:PBSA	F	30:70



F1:PBSA (30:70) F1:PBSA (70:30) F2:PBSA (30:70) F2:PBSA (70:30) F3:PBSA (30:70)

Figura 3.2 *Pellets* de ATP:PBSA.

3.5 Elaboração dos filmes

Os *pellets* de ATP-PBSA foram alimentados em extrusora de laboratório, com monorosca de 25mm de diâmetro, modelo AXON BX-25 (Axon, Austrália), acoplada a uma torre de balão para elaboração dos filmes tubulares. A extrusora tem dimensões de 25:1 (L/D), máxima rotação de rosca de 250 rpm, e potência máxima de 2,2 kW (Figura 3.3). Apresenta 3 zonas de aquecimento, mais a zona da matriz e de alimentador. O

controle de temperatura é feito em um painel de controle. Neste trabalho, o perfil de temperatura de processo e a velocidade da rosca foram mantidos constantes durante a extrusão de todas as formulações, sendo variadas a velocidade dos rolos de arraste (*nip rolls* e *winder*) e a pressão de ar de sopro utilizada para obtenção de uma bolha contínua de filme uniforme.

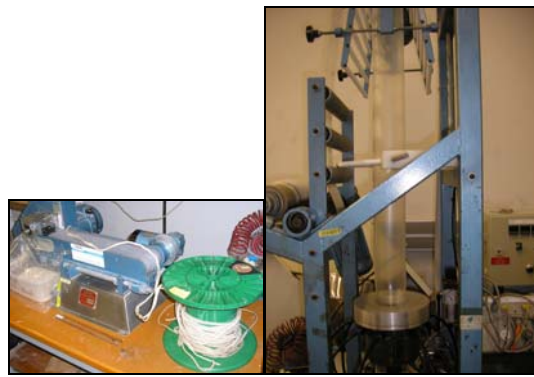


Figura 3.3 Granulador e extrusora monorosca Axon BX-25 acoplado a uma torre extrusora de filme tubular.

O perfil de temperatura usado para processar PBSA puro foi: 135-150-150-140-120-80°C (matriz), e para o processamento de ATP:PBSA foi: 130/125-125/120-130/125-120-120-90°C (matriz). Velocidade de rosca foi mantida em 40rpm.

Os filmes foram cortados e condicionados a 23°C e 54% UR antes de sua caracterização.

3.6 Caracterização dos filmes

Os filmes foram avaliados subjetivamente, verificando-se a homogeneidade (presença de microbolhas e/ou partículas visíveis a olho nu, cor e/ou zonas de opacidade distintas), manuseabilidade (possibilidade de ser manuseado sem riscos de ruptura), e continuidade (ausência de rasgos durante a extrusão).

A espessura dos filmes foi determinada utilizando-se um micrômetro digital (resolução 0,01 mm, Mitutoyo, Japão) sendo a média aritmética de 10 medidas aleatórias sobre a área do filme.

A caracterização das propriedades mecânicas, de barreira, térmicas, cristalinidade e físico-química dos filmes de ATP:PBSA foram descritas nos capítulos seguintes.

CAPITULO 4 - PROPRIEDADES MECÂNICAS E MICROESTRUTURA DE FILMES DE AMIDOS TERMOPLÁSTICOS (ATPS) E POLIBUTILENO SUCCINATO CO-ADIPATO (PBSA)

4.1 Introdução

Hoje em dia, já se comercializam poliésteres biodegradáveis sintetizados quimicamente, por ex., o PBSA (polibutileno succinato co-adipato, comercializado sob o nome de *Enpol*[®] ou *Bionelle*[®]), e o PBAT (poliéster aromático comercializado como *Ecoflex*[®]) ou biologicamente, por ex., o PLA (ácido polilático, comercializado sob o nome de *NatureWorks*[®]), o PHB (poli-hidroxibutirato, comercialmente vendido como *Biopol*[®]), e o PHA (poli-hidroxialcanoato). Estes poliésteres são uma alternativa interessante para reduzir o impacto ambiental causado pelo acúmulo de materiais oriundos de polímeros sintéticos. No entanto, são ainda caros em comparação com o custo dos polímeros sintéticos convencionais, como polietileno de baixa densidade (PEBD), polipropileno (PP) entre outros. Nesse sentido, adição de amidos em polímeros sintéticos biodegradáveis tem sido estudada com o intuito de baratear o custo de produção dos filmes e adequá-los às novas legislações dos países do chamado Primeiro Mundo, principalmente países da União Européia e Japão, que diferenciam os filmes biodegradáveis provenientes de fonte renovável daqueles produzidos a partir do petróleo, sem prejudicar as propriedades funcionais dos polímeros (DAVIS e SONG, 2006; CORRELO *et al.*, 2005; ROSA, LOPES e CALIL, 2005; AVEROUS, 2004; STENHOUSE, RATTO e SCHNEIDER, 1997).

O polibutileno succinato co-adipato (PBSA) é um poliéster biodegradável originado do copolímero butileno succinato adipato e sintetizado por policondensação do 1,4-butanodiol com ácidos succínico e adípico. É um poliéster termoplástico com propriedades interessantes: biodegradável, boa resistência física e fácil processamento, apresentando-se como uma fonte para a produção de sacos plásticos descartáveis, filmes para área agrônômica, fraldas descartáveis, bandejas, copos descartáveis, entre outros (RAY e BOUSMINA, 2005; BASU, DATTA e BANERJEE, 2002; RATTO *et al.*, 1999; FUJIMAKI, 1998). Apesar de ser considerado um material promissor, sua comercialização ainda é pequena pelo custo elevado. Em 2005, o kg do PBSA era vendido por 11 dólares (IRE CHEMICAL Ltd.).

O amido gelatinizado também é um polímero termoplástico biodegradável, no entanto, os seus filmes apresentam propriedades mecânicas muito aquém daquelas obtidas pelos polímeros sintéticos, em função das ligações fracas de hidrogênio entre as cadeias de amilose, amilopectina e água. A vantagem do amido é que é uma fonte barata, sua disponibilidade é grande, além de se comportar como um aditivo capaz de auxiliar na biodegradação dos polímeros de cadeias mais longas, como os poliésteres (BASU, DATTA e BANERJEE, 2002). A massa molecular do PBSA pode variar entre 10.000 e 100.000 g/mol (ZHAO *et al.*, 2005); sendo reportados PBSA com massa molecular média de 293.000 g/mol (RATTO *et al.*, 1999) até 1.000.000 g/mol (FUJIMAKI, 1998).

Durante o estudo da biodegradação de filmes contendo 10/90 de amido/PBSA, Ratto *et al.* (1999) observaram a presença de grânulos de amido imiscíveis na matriz dos filmes recém elaborados. Após 28 dias de exposição ao solo, os filmes já se encontravam praticamente degradados e sem a presença dos grânulos de amido, ao passo que a mesma rapidez de biodegradação não foi observada para os filmes de PBSA puro. Os autores relacionaram o desaparecimento dos grânulos com a formação concomitante de vários microporos de tamanho correspondente aos dos grânulos de amido (20 a 50 μm), aumentando a área superficial e a taxa de degradação. Quanto maior a quantidade de amido incorporado, maior a quantidade e mais rapidamente os microporos eram formados, dando um indicativo de degradação preferencial pelo amido. Após 110 dias expostos ao solo, os filmes apresentaram numerosos microporos interconectados entre si e fraturas por toda a superfície, sendo que estas fraturas apresentaram-se originadas radialmente a partir dos poros que inicialmente eram ocupados pelos grânulos de amido. Este resultado vai ao encontro à teoria de que a incorporação de amido nos filmes de poliésteres aumenta a taxa de degradação dos mesmos. Adicionalmente, a presença do amido na blenda resultou em um modo diferente de ataque do componente PBSA do filme. Sendo o PBSA um poliéster, é possível dizer que a incorporação de amido resultou em quebra de algumas ligações éster. Houve também a redução da massa molecular do sistema polimérico, possivelmente devido ao cisalhamento durante o processamento, especialmente em função de uma força mecânica maior com o aumento da concentração de amido (RATTO *et al.*, 1999).

Antes que o amido possa ser utilizado como um polímero termoplástico, deve-se gelatinizá-lo, pela adição de água e calor, permitindo, assim, a quebra da organização granular do amido nativo. A desestruturação do amido também é possível ao misturá-lo

com plastificantes, como o glicerol e outros polióis, pois se reduz tanto a temperatura de fusão quanto a temperatura de transição vítrea do material, permitindo, assim, o seu processamento a temperaturas mais amenas. Adicionalmente, diminui-se também a viscosidade do material amorfo, o que também auxilia no seu processamento (AVEROUS, 2004; GRAAF, KARMAN e JANSSEN, 2003).

O objetivo deste trabalho foi estudar as propriedades mecânicas de filmes tubulares obtidos por extrusão a base de PBSA com misturas de amidos (de mandioca e modificado de milho) e gelatina, plastificados com glicerol. Adicionalmente, micrografias dos filmes também foram realizadas para visualizar o efeito do processamento sobre a estrutura dos filmes e correlacioná-las com as propriedades mecânicas.

4.2 Material e Métodos

O material utilizado e a metodologia de produção dos filmes estão descritos no Capítulo 3.

4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos filmes

A microestrutura dos filmes foi analisada por um microscópio eletrônico de varredura JEOL LSMP 100 (Japão) do Laboratório de Microscopia da UEL. As amostras de filmes foram primeiramente desidratadas em solução 4% de glutaraldeído em etanol 70% P.A. por 12h a -5°C. Em seguida, as amostras foram lavadas em etanol 70% P.A. por 2 vezes antes de serem fraturadas em nitrogênio líquido. As amostras foram então secas em equipamento de ponto crítico, cobertas por película de ouro e submetidas ao microscópio, utilizando-se um acelerador de voltagem de 5kV.

4.2.2 Propriedades Mecânicas dos filmes

A tensão e deformação na ruptura e o módulo de elasticidade foram determinados de acordo com o método padrão D 882-95a da *American Society for Testing and Materials* (ASTM, 1995a) no equipamento universal para teste de material Instron® 5500 do Departamento de Mineração e Engenharia de Minerais e Materiais da Universidade de Queensland, Austrália. Os filmes foram cortados em formato retangular de acordo com a

norma. A distância inicial (L_0) entre as garras do aparelho foi de 50mm e a velocidade de tração de 50mm/min. A tensão na ruptura, em MPa, foi calculada através da relação entre a força e a área da seção transversal inicial do filme, e a deformação na ruptura, expressa em porcentagem e considerada como deformação linear $[(L-L_0)/(L_0)]$, foi determinada diretamente da curva de tensão versus deformação. O módulo de elasticidade, expresso em MPa, foi calculado como sendo a inclinação da região linear da curva de tensão em função da deformação. A medida foi feita com 10 replicatas. Antes do teste os filmes foram condicionados a temperatura ambiente e 54% de UR por 7 dias.

4.3 Resultados e Discussão

O grau de estiramento na direção longitudinal ou da máquina é um parâmetro de processo que relaciona a velocidade dos rolos de arraste com a velocidade da rosca da extrusora. Assim, a velocidade de tracionamento dos rolos de arraste é o parâmetro que confere um maior grau de orientação na direção longitudinal (DL) do que na direção transversal (DT). Quanto maior a velocidade de rosca, o grau de estiramento na direção da máquina tende a apresentar valores menores, devido à maior vazão mássica, o que dificultaria a orientação do filme, pois há um menor “desemaranhamento” das moléculas poliméricas em função do menor tempo de residência da massa fundida na rosca. Já a orientação periférica (ou transversal) é mais influenciada pelo ajuste da pressão de ar de sopro, e relaciona o diâmetro da bolha com o diâmetro da matriz da extrusora (SANTANA e MANRICH, 2005).

Neste trabalho, para se obter um filme coeso e contínuo, essas duas variáveis (velocidade de tracionamento dos rolos de arraste e pressão do ar de sopro) foram ajustadas de acordo com a formulação, sendo mantidas constantes a velocidade de rosca e o perfil de temperatura da extrusora (Capítulo 3). Assim sendo, procurou-se minimizar os efeitos dos parâmetros de processo nos filmes.

As curvas de tensão versus alongação dos filmes de PBSA puro, F1:PBSA (30:70), F2:PBSA (30:70) e F3:PBSA (30:70) foram semelhantes às de filmes flexíveis convencionais como o polipropileno. Estes filmes apresentam uma tensão máxima (*yield point*) a uma dada alongação, acima da qual o incremento no valor de tensão é bem menor que o incremento na alongação, etapa conhecida por *necking*. No presente trabalho, o *necking* foi mais pronunciado na DL do que na DT (observada somente para os filmes

F2:PBSA (30:70) e F3:PBSA (30:70)), sendo que durante os testes de tração, se observou um esbranquecimento das amostras na seção tracionada, claramente visível no filme de PBSA puro, provavelmente devido a cristalização induzida pela tração.

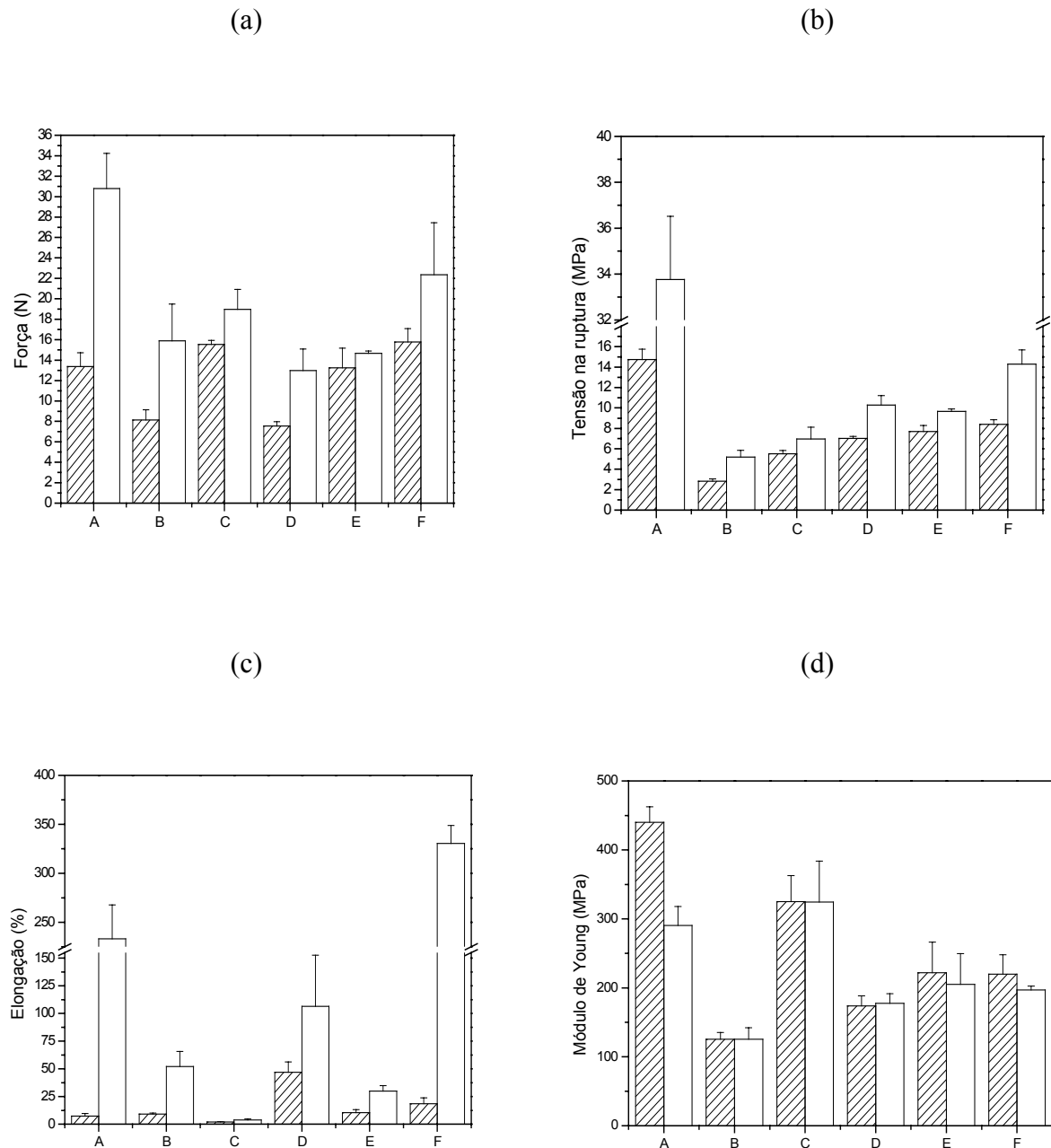


Figura 4.1. Propriedades mecânicas de filmes biodegradáveis de amido de mandioca e PBSA: (A) PBSA puro, (B) F1:PBSA (30:70), (C) F1:PBSA (70:30), (D) F2:PBSA (30:70), (E) F2:PBSA (70:30), (F) F3:PBSA (30:70). (a) Força máxima (N), (b) Tensão na Ruptura (MPa), (c) Elongação (%), (d) Módulo de Young (MPa). Direção Transversal (▨), Direção Longitudinal (□).

Na Figura 4.1 são apresentados os resultados do teste de resistência à tração dos filmes nas direções longitudinal e transversal da máquina. É possível observar que a resistência máxima à ruptura (Figura 1b) é maior na direção longitudinal do que na direção transversal, isso porque as tensões nas direções longitudinal e transversal da máquina são afetadas pela orientação das moléculas na fase amorfa durante o processo de extrusão (SANTANA e MANRICH, 2005). Nas Tabelas B1 e B2, do anexo B, se encontram os valores reais médios das propriedades mecânicas nas duas direções.

O filme de PBSA puro (filme A) mostrou-se o mais resistente de todos, apresentando valores de tensão na ruptura de 34MPa e 15MPa, nas direções longitudinal (DL) e transversal (DT), respectivamente, valores estes 42% superiores àqueles apresentados pelos filmes contendo as formulações de ATPs. Dentre estes, o filme de F3:PBSA (30:70) (amostra F) apresentou-se mais resistente, com valores de tensão na ruptura de 14 e 8,40 MPa, nas DL e DT, respectivamente.

Ratto *et al.* (1999) estudaram a incorporação de amido, sem plastificante, (até 30% em relação ao poliéster) em filmes de PBSA obtidos da empresa *Showa Highpolymer Co. Ltd.* Como os resultados das propriedades mecânicas apresentaram a mesma tendência, tanto na DL quanto na DT, os autores relataram os resultados apenas na DL. O aumento da concentração de amido de milho de 0 a 30% causou redução na tensão na ruptura (de ~33 a 20MPa) e na elongação dos filmes (de ~800 a 500%), e um incremento no módulo elástico (de ~200 a 400MPa). Os autores justificaram esse comportamento em função da pouca interação entre os dois polímeros da mistura. Para eles, as propriedades mecânicas do PBSA com amido estão consistentes com os modelos teóricos para sistemas com aditivos (no caso, amido) que não são bem miscíveis na matriz.

Os filmes de F1:PBSA (amostras B e C) foram os que apresentaram menores resistências, com tensões que variaram de 5 a 7 MPa e de 3 a 5,5 MPa, para a DL e DT, respectivamente (Fig. 4.1b), independentemente da concentração de F1, provavelmente devido a imiscibilidade entre a mistura de amido de mandioca:glicerol com o PBSA durante processamento (Figuras 4.2 e 4.3), tornando esses filmes mais frágeis em relação aos demais. Adicionalmente, os filmes com F1 apresentam, em sua composição, maior quantidade de amilopectina em relação à amilose. Estudos também têm apontado que filmes de amilose são mais resistentes que filmes de amilopectina, uma vez que a

amilopectina é mais sensível à plastificação pelo glicerol do que a amilose (RINDLAV-WESTLING *et al.*, 1998).

Adicionalmente, é possível observar que, se por um lado a adição dos ATPs no poliéster puro diminui a resistência à ruptura, ao se aumentar a concentração do ATP de 30 para 70% (F1:PBSA e F2:PBSA), a resistência também tende a aumentar; no entanto, os valores são menores daqueles obtidos com o filme de poliéster puro (Fig 4.1b).

Em estudo realizado com filmes a base de polietileno co-vinil álcool (EVOH) e amido de milho, Stenhouse, Ratto e Schneider (1997) também observaram que o aumento da concentração da mistura de amido:EVOH de (1:1) para (2:1) resultou em aumento na resistência dos filmes. Do mesmo modo, a adição de amido de milho também piorou as propriedades mecânicas, em relação às dos filmes puros de EVOH.

Diferentemente do comportamento da tensão na ruptura, os valores de módulo de elasticidade dos filmes (Y) (Fig 4.1d) foram semelhantes ou ligeiramente maiores na DT comparados aos valores obtidos na DL. O módulo sob tração depende da organização da fase cristalina, e ela é tanto maior na direção transversal, quanto maior a razão de tracionamento da máquina (LEGROS *et al.*, 1998).

Os filmes de PBSA puro e F1:PBSA (70:30) apresentaram maior rigidez, com valores de Y de 440 e 325 MPa na DT, e 290 e 325 MPa, na DL, respectivamente. Os filmes de F2:PBSA (30:70 e 70:30) e F3:PBSA (30:70) apresentaram valores de Y semelhantes (~ 200 MPa) nas duas direções (DL e DT). O filme de F1:PBSA (30:70) foi o menos rígido (~ 125 MPa, independente da direção).

Resultados encontrados por Ratto *et al.* (1999) indicaram que o aumento da quantidade de amido nas blendas de poliésteres causou incremento no módulo de elasticidade, sendo ela tanto maior, quanto maior a concentração de amido (de 0 a 30%). No presente trabalho, ao adicionar-se 30% da formulação de ATP (F1, F2 ou F3) ao PBSA puro, houve diminuição dos valores de Y das amostras e, o aumento da concentração de 30 para 70% causou incremento nos valores de Y (filme B em relação ao C, e de D em relação ao E). Essa diferença de comportamento entre os dois trabalhos pode ser devido ao fato de Ratto *et al.* (1999) terem utilizado amido sem plastificante misturado ao PBSA, ao tipo de amido e de PBSA, e/ou ao tipo de processamento para elaboração dos filmes.

O filme de PBSA puro também apresentou o maior valor para força máxima (31N, DL), enquanto os outros filmes apresentaram valores 10N menores, em média, na DL (Fig 4.1a). Como exemplo, pode-se citar o filme de F3:PBSA (30:70) (amostra F) que apresentou 22N de força máxima, na DL. Por outro lado, na direção transversal, o mesmo filme mostrou-se mais resistente (16N) que os filmes de PBSA puro (amostra A), F1:PBSA(70:30) (amostra C) e F2:PBSA(70:30) (amostra E), que demonstraram força semelhante (~14N). Os filmes contendo 30% das formulações F1 e F2 (amostras B a E) apresentaram força 50%, em média, menor que o valor obtido pelo filme F3:PBSA (30:70) (amostra F) nessa direção, com mesma proporção de mistura de amido (~8N, DT).

Em termos de flexibilidade (Fig 1c), o filme mais flexível foi o de F3:PBSA (30:70), com 330%, DL, e 18%, DT. O filme de PBSA puro (A) apresentou uma ótima alongação (233%, DL), mas na direção transversal, sua flexibilidade foi baixa (7,24%). Durante o processamento dos filmes, no caso do PBSA puro, observou-se a formação de linhas mais finas na direção longitudinal, em função de problemas na formação da bolha durante o processamento, o que prejudicou a extensibilidade desses filmes na DT. Comparativamente, a alongação do filme F (F3:PBSA) foi bem maior que a apresentada pelos filmes B (F1:PBSA) e D (F2:PBSA) com a mesma proporção nas misturas (30:70); sendo que estes últimos não apresentaram diferenças nos valores de alongação (52 e 106%, na DL, respectivamente). O filme D (F2:PBSA (30:70)) foi o que mostrou boa alongação em ambas as direções, DL e DT (106 e 47%, respectivamente). Os filmes F1:PBSA (70:30) (C) e F2:PBSA (70:30) (E) foram os mais rígidos (menos de 30% de alongação). O filme D (F2:PBSA (30:70)) contém além do amido, gelatina, que possivelmente é responsável por ligações cruzadas entre as cadeias moleculares, resultando em filmes com melhor resistência e alongação na direção transversal.

De acordo com Graaf, Karman e Janssen (2003), um conteúdo relativamente alto de moléculas de amilose torna as ligações entre cadeias menos fortes, de modo a permitir sua movimentação umas sobre as outras sob a ação de baixas tensões cisalhantes, resultando em alta alongação. Para os filmes F2:PBSA (amostras D e E), ao se aumentar a concentração de ATP de 30 (D) para 70% (E), houve uma pronunciada diminuição na alongação em ambas as direções: de 106 para 30%, DL, e de 47 para 10%, DT. Comportamento semelhante, mas menos pronunciado, foi observado para o filme F1:PBSA (amostras B e C), em que houve uma tendência de queda na alongação com aumento da

concentração de ATP, de 52 para 4%, DL, e de 9 para 2%, DT. Esta diferença de comportamento pode ser devido aos diferentes teores de amilose nas blendas. De acordo com Graaf, Karman e Janssen (2003), a presença de moléculas de amilose torna as ligações entre as cadeias de PBSA menos fortes, de modo a permitir sua movimentação umas sobre as outras sob a ação de baixas tensões cisalhantes, como é o caso dos testes de tração, resultando em alta alongação.

No entanto, excesso de amilose (amido?) em relação ao polímero de PBSA pode enfraquecer as ligações com o PBSA devido à quebra das ligações entre as unidades butanodiol-succinato-adipato que compõem o PBSA puro, para formação de ligações entre PBSA-amido-glicerol ou PBSA-amido-gelatina-glicerol, que são mais fracas que aquelas formadas entre as unidades do PBSA puro. Com isso as propriedades mecânicas dos filmes são afetadas, como é o caso da alongação. Essas ligações fracas foram comprovadas pelas micrografias (Figuras 4.2 e 4.3), análises de DSC (Capítulo 6) e FTIR (Capítulo 7), que indicaram imiscibilidade entre o PBSA e a mistura de amido/glicerol e gelatina.

O filme F3:PBSA (30:70) apresentou o maior valor de alongação (Fig 4.1c), superando inclusive o do filme de PBSA puro. Uma hipótese seria que a força de extensão aplicada às moléculas poliméricas, ao saírem da matriz da extrusora, orientaria as mesmas ao longo dessa direção. A relaxação da conformação estendida das cadeias competirá simultaneamente com sua orientação antes do processo de cristalização (LEGROS *et al.*, 1998). A formulação F3 contém cadeias lineares de amilose, que são facilmente orientadas durante o processamento de extrusão por sopro de filme tubular; conseqüentemente, conforme dito anteriormente, durante os testes mecânicos, as cadeias de amilose orientadas, tornam o filme mais flexível na direção longitudinal; por outro lado, na direção transversal, é possível supor que, como as cadeias de amilose orientadas apresentam menores pontos de interações por ligações secundárias e por emaranhamentos, as propriedades mecânicas nesta direção ficam comprometidas, conforme mostrado nas micrografias de MEV dos filmes (Figuras 4.2 e 4.3).

A incorporação de amidos resultou em detrimento das propriedades mecânicas dos filmes de PBSA puro, sendo este efeito maior no caso do uso de amido de mandioca/glicerol (amostras B e C). A incorporação de amido modificado de milho nas blendas também resultou numa diminuição das propriedades, mas os filmes ainda mantiveram boas propriedades funcionais (amostras D e F).

No caso do processamento de filmes tubulares a base de amido por extrusão de sopro, deve-se buscar a formulação que resulte em alta elongação, permitindo que o filme suporte a pressão de ar interna necessária para formar o filme, bem como as tensões sofridas durante o bobinamento. Nesse aspecto, as formulações contendo a mistura de amidos com alto teor de amilose, F2:PBSA (30:70) e F3:PBSA (30:70), foram as que apresentaram melhores propriedades de elongação e menos problemas durante seu processamento.

Comparando-se as propriedades dos filmes do presente trabalho com as apresentadas pelos filmes de polietileno de baixa densidade (PEBD) usados na agricultura: 24 e 17 MPa de tensão na ruptura e 300 e 800% de elongação, na DL e DT, respectivamente (HALLEY *et al.*, 2001), o filme formado pela blenda F3:PBSA (30:70) poderia ser um possível substituto para essa aplicação, bem como para produção de sacos plásticos descartáveis.

As micrografias superficiais e de fratura dos filmes estão apresentadas nas Figuras 4.2 e 4.3, respectivamente.

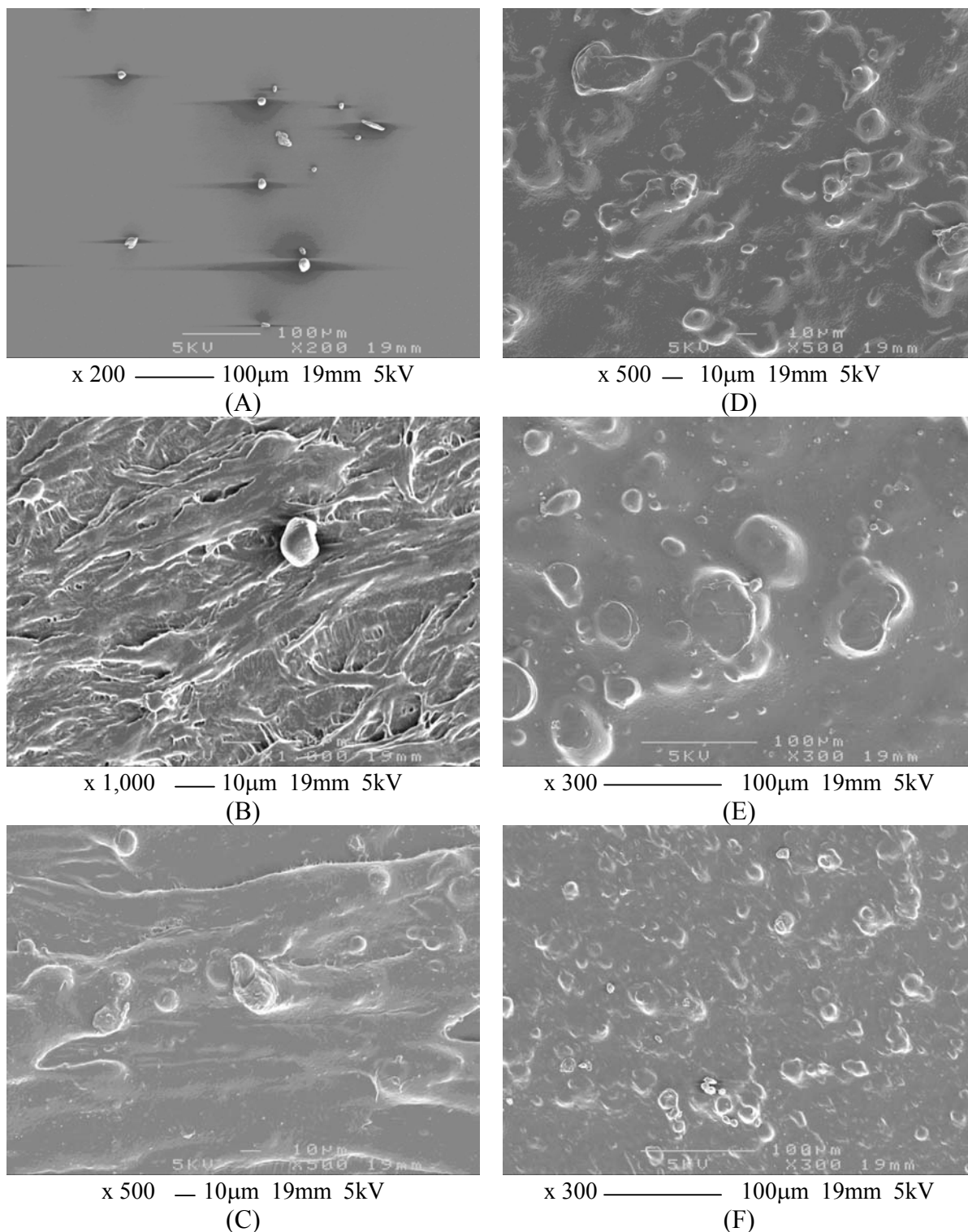
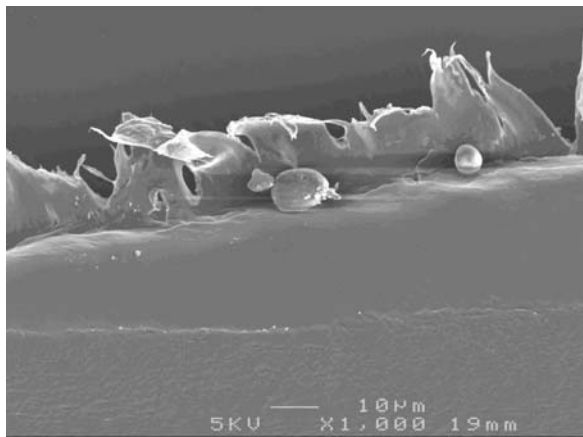
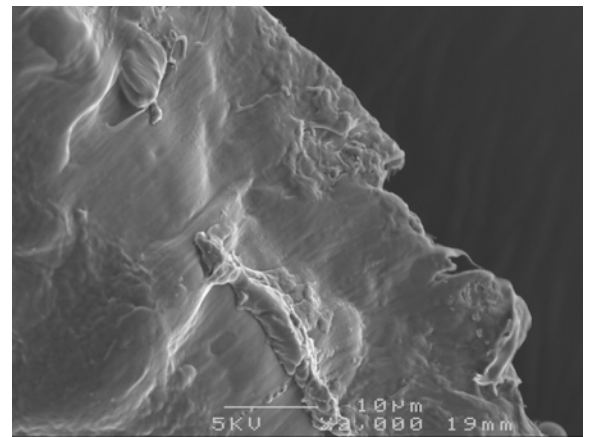


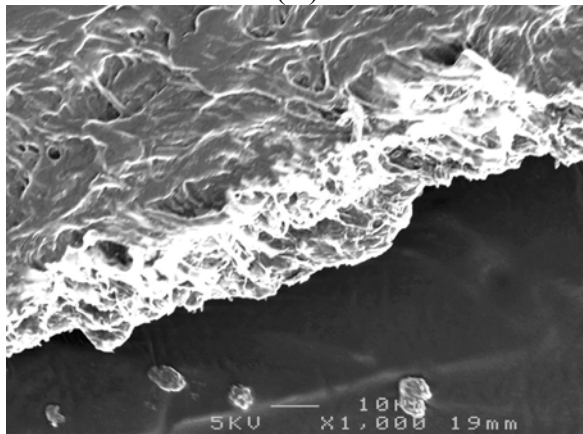
Figura 4.2. Micrografias da superfície dos filmes por MEV: (A) PBSA puro, (B) F1:PBSA (30:70), (C) F1:PBSA (70:30), (D) F2:PBSA (30:70), (E) F2:PBSA (70:30), (F) F3:PBSA (30:70).



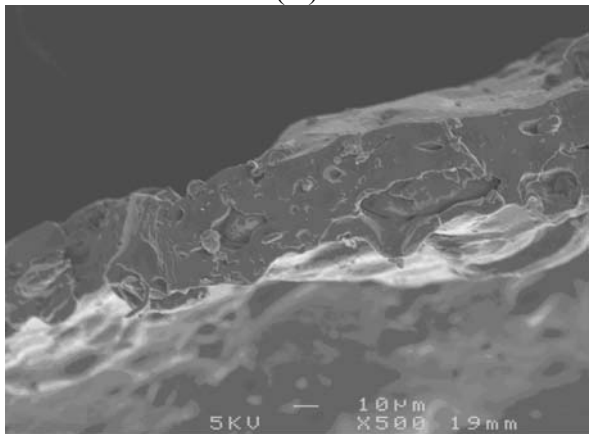
x 1,000 — 10µm 19mm 5kV
(A)



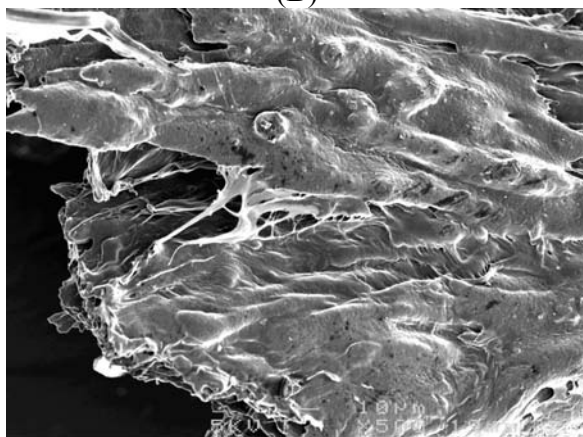
x 2,000 — 10µm 19mm 5kV
(D)



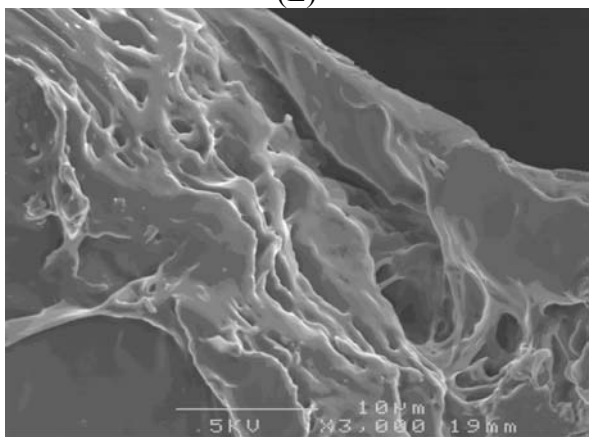
x 1,000 — 10µm 19mm 5kV
(B)



x 500 — 10µm 19mm 5kV
(E)



x 500 — 10µm 19mm 5kV
(C)



x 3,000 — 10µm 19mm 5kV
(F)

Figura 4.3. Micrografias da fratura dos filmes por MEV: (A) PBSA puro, (B) F1:PBSA (30:70), (C) F1:PBSA (70:30), (D) F2:PBSA (30:70), (E) F2:PBSA (70:30), (F) F3:PBSA (30:70).

Os filmes de PBSA puro apresentam alguns grânulos na sua superfície (Figura 4.2A.), indicando possível contaminação por partículas de amido presentes dentro da extrusora. À parte deste fato, os filmes de PBSA puro apresentaram-se contínuos, homogêneos, sem presença de rugosidades ou imperfeições

Os filmes contendo amido apresentaram uma superfície irregular e rugosa, além de se observar a presença de vários grânulos. No caso dos filmes F2:PBSA e F3:PBSA, as micrografias revelaram uma fase contínua, provavelmente formada pelo PBSA, e vários grânulos de amido dispersos nessa fase contínua (Fig 4.2D, E,F).

Santayanan & Wootthikanokkhan (2003) observaram comportamento semelhante nos filmes obtidos com misturas de amido de mandioca e poliuretano termoplástico (TPU). Mesmo com altas concentrações de amido (60%), a fase característica do amido se manteve, sem formar uma fase contínua com o TPU. Esses autores justificaram a presença dessas partículas como sendo de amido não gelatinizado, devido à alta temperatura de fusão do amido seco (275°C), durante o processamento desses materiais (que ficou em torno de 170-180 °C), inibindo sua fusão e conseqüente homogeneização com o TPU.

Por outro lado, as micrografias dos filmes a base de amido de mandioca/glicerol e PBSA apresentaram-se distintas (Figura 4.2B,C). A superfície parece ser formada por filamentos irregulares de material, com presença de alguns grânulos parcialmente destruídos e ligados entre si. A superfície apresenta-se irregular, dando a impressão de ligações fracas entre si, com indicação da direção em que o filme foi processado (Fig 4.2B,C e Fig 4.3C) . As propriedades mecânicas inferiores apresentadas por estes materiais, principalmente na direção transversal ao processamento, se justificam, assim, pela inexistência de uma fase contínua e homogênea entre o PBSA e a formulação F1. Os filmes contendo amidos de milho modificados (F2 e F3) apresentaram-se menos irregulares, com presença de grânulos por toda a superfície do filme (Fig 4.2.D,E,F). Apesar da grande quantidade desses grânulos, não há presença de filamentos rugosos, o que pode ser um indicativo de melhor interação entre os polímeros, influenciando positivamente para o bom desempenho das propriedades mecânicas dos filmes de F2:PBSA (30:70) e F3:PBSA (30:70) (tamanho médio de grânulos entre 10 a 40µm) .

Acredita-se que a presença desses grânulos se deve a uma série de condições do processamento dos filmes: curto tempo de residência, temperatura amena e baixo cisalhamento provocado pela extrusora monorosca.

Ratto *et al.* (1999) também relataram a presença de grânulos de amido não gelatinizado (tamanho variando de 20 a 50 μ m) em filmes de PBSA e amido de milho. De acordo com esses autores, o uso de amido gelatinizado nas blendas pode minimizar a presença desses grânulos, fato que não ocorreu nos filmes desse trabalho. Os grânulos dos filmes do presente trabalho apresentaram uma grande gama de tamanho (<10 a 100 μ m), sugerindo a presença de amido não gelatinizado, no entanto, é mais provável que sejam formados pela mistura peletizada de amido e PBSA que não se fundiu durante o processo de extrusão para formação do filme.

4.4 Conclusão

A incorporação de amido mostrou-se uma alternativa viável para a produção de filmes biodegradáveis a base de PBSA. Concentrações de até 70% da mistura de amido/plastificante ou amido/plastificante/gelatina, em relação ao poliéster biodegradável, permitiram a produção de filmes tubulares por extrusão balão, apresentando propriedades mecânicas compatíveis com as de filmes convencionais. Os filmes F2:PBSA (30:70) e F3:PBSA (30:70) que, além do amido de mandioca e plastificante continham amido de milho com alto teor de amilose, apresentaram propriedades mecânicas adequadas para serem utilizados como sacos plásticos descartáveis, mas os filmes com 70% da mistura de amidos teriam uma aplicação mais restrita, por apresentarem baixa elongação e tensão. Por outro lado, seriam mais prontamente biodegradáveis. É possível que a presença de gelatina e do amido hidroxipropilado nos filmes a base de F2 tenha contribuído para melhorar as propriedades mecânicas dos filmes na direção transversal. O resultado refletido nas propriedades mecânicas está de acordo com as micrografias dos filmes, em que se observa uma imiscibilidade entre o amido e o poliéster. Maiores estudos são necessários no que diz respeito aos parâmetros de processo de extrusão por sopro de filme tubular de PBSA/amido, de modo a incrementar a interação entre os dois polímeros, para torná-los mais homogêneos e resistentes.

CAPITULO 5 - PROPRIEDADES DE SORÇÃO DE ÁGUA DE FILMES DE AMIDOS TERMOPLÁSTICOS (ATPS) E POLIBUTILENO SUCCINATO CO-ADIPATO (PBSA)

5.1 Introdução

Muitos estudos têm focado no preparo de amido gelatinizado por extrusão na presença de glicerol, denominado de amido termoplástico (ATP). Esses agropolímeros estão cada vez mais sendo misturados com biopolímeros sintéticos biodegradáveis para elaboração de diversos utensílios como embalagens, filmes, potes para plantas, talheres, fraldas, entre outros (ex. MaterBiTM, BiopolTM). Dependendo do conteúdo de glicerol e da origem botânica do amido, materiais com diferentes propriedades mecânicas e de barreira podem ser produzidos (THIRÉ *et al.*, 2004; MYLLARINEN *et al.*, 2002).

As propriedades de barreira ao vapor de água dos filmes biodegradáveis depende dos mecanismos de transferência de massa, que por sua vez, são influenciados pela solubilidade e difusividade dos gases nos filmes. A solubilidade da água nos biofilmes é complexa, devido a plastificação e/ou formação de “clusters” da água adsorvida. A natureza hidrofílica dos biopolímeros os torna sensíveis à umidade do ambiente em que se encontram e a presença de glicerol só intensifica este comportamento (MCHUGH e KROCHTA, 1994). É importante o conhecimento das propriedades de sorção dos filmes biodegradáveis para compreender melhor as propriedades de barreira destes em situações controladas de umidade e temperatura.

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) é a medida da facilidade com que as moléculas de água difundem através do material. As principais variáveis da embalagem relacionadas à taxa de permeabilidade são a área e a espessura do material e algumas características moleculares do polímero. O processo de permeação de gases e vapores através dos espaços intermoleculares pode ser dividido em 3 etapas: (1) sorção e solubilização do permeante na superfície do material; (2) difusão do permeante através dos espaços vazios que se formam no polímero, devido à ação de um gradiente de pressão, ou concentração, descrita pela primeira e segunda leis de Fick; e (3) dessorção e evaporação do permeante na outra face do material (SARANTÓPOULOS *et al.*, 2002).

A isoterma de sorção é uma relação de equilíbrio que vincula o conteúdo de água de um material com a umidade relativa do ambiente (UR_{amb}) em que se encontra, para uma dada temperatura e pressão, e possui inúmeras aplicações no estudo de alimentos *in natura* ou processados e filmes a base de biopolímeros. A importância da construção dessas isotermas está na predição de alterações que o material possa sofrer se condicionado em determinada UR_{amb} . Dentre as aplicações mais conhecidas, tem-se o projeto de secadores, a predição das condições finais de misturas de diversos ingredientes em alimentos formulados, o projeto de embalagens e simulação de alterações de umidade que ocorrem durante a estocagem, além da predição da estabilidade e vida de prateleira do produto (GABAS, 2002). Além disso, as isotermas podem ser usadas para determinar a solubilidade da água nos filmes de origem biológica (MCHUGH e KROCHTA, 1994).

O conteúdo de água presente em biofilmes de amido sofre grande influência da umidade relativa do ambiente em que se encontra (MALI *et al.*, 2004), em função do caráter hidrofílico do amido e do glicerol. Conseqüentemente, essa alteração acaba afetando as propriedades funcionais desses biofilmes, uma vez que maior conteúdo de água possibilita maior movimentação molecular e, portanto, diminuição da temperatura de transição vítrea, o que afeta a rigidez da estrutura dos filmes.

Para Myllarinen *et al.* (2002), a presença de glicerol não se resume a uma simples superposição, como demonstrado nas curvas de sorção que realizaram com diferentes concentrações de glicerol misturado com amilose ou amilopectina pura. Ainda de acordo com os autores, a amilopectina tem capacidade de sorção menor que a amilose e estes resultados estão de acordo com estudo de BIZOT *et al.* (1997).

Para o estudo da interação entre uma superfície e um determinado líquido pode ser empregada a goniometria, termo formado pelas palavras gregas *gonia*, que significa ângulo, e *metron*, que significa medida; i.e., estudo do ângulo de contato. Este é definido como o ângulo entre um plano tangente a uma gota do líquido e um plano contendo a superfície onde o líquido se encontra depositado (UNESP, 2007) de modo que se permita estudar a hidrofiliabilidade superficial dos filmes.

Conhecendo-se a dependência dos agropolímeros e do glicerol frente às condições ambientais, o objetivo deste trabalho foi estudar a dependência da PVA de filmes de ATP:PBSA com relação às condições iniciais de UR dos ambientes separados pelo filme, mantendo-se constante o gradiente de UR. Adicionalmente, também foi feito o teste de

PVA de acordo com as normas estabelecidas pela ASTM E96-95 (1995b), análise das isotermas e da goniometria dos filmes.

5.2 Material e Métodos

5.2.1 Material

No capítulo 3 estão descritos o tipo de material utilizado e a metodologia de elaboração dos filmes de ATP:PBSA.

5.2.2 Isotermas de sorção de água

Amostras de filmes de 20x20 mm² foram desidratados por 4 semanas em dessecador contendo CaCl₂, que mantém 0% de umidade relativa de equilíbrio (URE). Após esse período, as amostras foram colocadas em potes herméticos contendo diferentes soluções saturadas de sais específicos (Tabela 5.1) de modo a abranger ambientes com umidades relativas de equilíbrio de 11,3 a 90,2%. Os potes contendo os filmes foram armazenados em estufa incubadora para B.O.D. por 3 semanas a 22°C. A umidade absoluta das amostras (% base seca) após atingir o equilíbrio foi determinada através do método de secagem em estufa (105°C, por 24h), em triplicata (AOAC, 1996).

Tabela 5.1 Umidade relativa de equilíbrio (URE) das soluções salinas saturadas a 22°C.

Sal	URE (%)
Cloreto de Lítio (LiCl)	11,3
Cloreto de Magnésio (MgCl ₂)	32,8
Carbonato de Potássio (K ₂ CO ₃)	43,2
Nitrato de Magnésio (Mg(NO ₃) ₂)	52,9
Nitrato de Sódio (NaNO ₂)	64,5
Cloreto de Sódio (NaCl)	75,3
Cloreto de Bário (BaCl ₂)	90,2

5.2.3 Permeabilidade ao vapor de água

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) foi determinada gravimetricamente, em duplicata, segundo método *da American Society for Testing and Material* (ASTM E96-95, 1995b), com algumas modificações. O filme foi fixado na abertura circular ($28,26 \times 10^{-4} \text{m}^2$ de área) da cápsula de permeabilidade, de modo a garantir que a migração de umidade ocorra exclusivamente através do filme. O interior da cápsula foi parcialmente preenchido com CaCl_2 (0% URE), solução saturada de MgCl_2 (32,8% URE) ou solução saturada de NaNO_2 (64,5% URE), e o sistema foi colocado em dessecadores contendo soluções saturadas que propiciam umidades relativas distintas: 32,8% (MgCl_2), 64,5% (NaNO_2), 75% (NaCl) e 100%, obtida com água destilada pura. Foram feitas pesagens sucessivas, em intervalos de tempo regulares, até a obtenção de uma taxa constante de ganho de peso. O ganho de peso (g) foi graficado em função do tempo (s) e, da reta obtida por regressão linear no regime constante, foi determinado o coeficiente angular (g/t), e calculada a taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA): A determinação da permeabilidade ao vapor de água (PVA) foi feita de acordo com a Equação 5.1:

$$PVA = \frac{g}{t} \cdot \frac{e}{A \cdot \Delta P} \quad (5.1)$$

onde, g/t é o coeficiente angular (g/dia), A é a área de permeação (m^2), e é a espessura média dos filmes (m), ΔP é a diferença de pressão de vapor de água (kPa) entre as superfícies do corpo de prova.

5.2.4 Hidrofilicidade da superfície dos filmes de ATP:PBSA

As medidas de ângulo de contato foram obtidas empregando-se o goniômetro Ramé-Hart, modelo NRL (Figura 5.1a), operado em ar e à temperatura ambiente. Os ângulos de contato do lado direito e esquerdo da gota foram calculados automaticamente por meio do programa RHI 2001 *Imaging Software* instalado em um computador acoplado ao equipamento (Figura 5.1b). Amostras de 120 mm de comprimento e 20 mm de largura foram colocadas sobre a base do aparelho. Uma gota de água de $4 \mu\text{L}$ foi colocada sobre a superfície da amostra, com auxílio de uma seringa, e a imagem da gota foi captada por uma câmera digital em intervalos de 0,5 s. O ângulo de contato foi calculado pela média dos

ângulos direito e esquerdo da gota com a superfície do filme após 30s de contato. Foram feitas 5 repetições para cada filme.

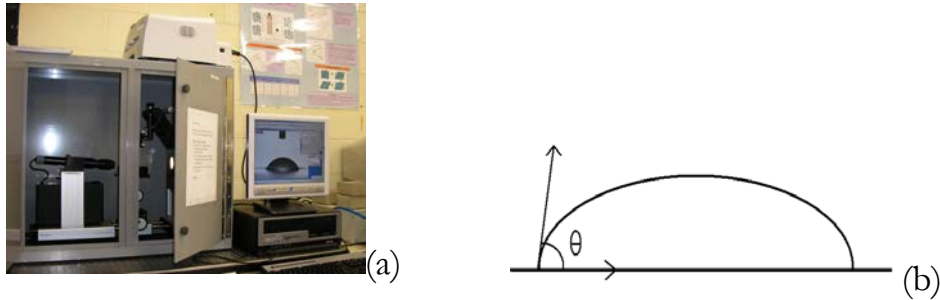


Figura 5.1 (a) Goniômetro Ramé-Hart usado. (b) ângulo de contato (θ) entre uma gota líquida e a superfície plana e horizontal do filme

5.3 Resultados e Discussão

Ao se construírem as isotermas dos filmes de PBSA puro e ATP:PBSA, observou-se que, apesar das mesmas se comportarem como as de um material biológico de umidade intermediária (Figura 5.2), os valores de umidade absoluta dos filmes permaneceram baixos, mesmo quando mantidas sob condições de alta umidade relativa de equilíbrio. Mesmo os filmes contendo 70% de ATP (Figuras 2.1 D e F), independente do tipo de ATP, apresentaram umidades baixas, em torno de 0,030 g de água/100g de matéria seca, quando mantidos em ambientes com altas URE. Por esta razão, não foi possível ajustar as curvas de isotermas dos filmes com algum modelo conhecido (BET, GAB, etc.)

A umidade do filme de PBSA puro manteve-se praticamente constante durante todo intervalo de URE (~0,002 g de água/100g de matéria seca).

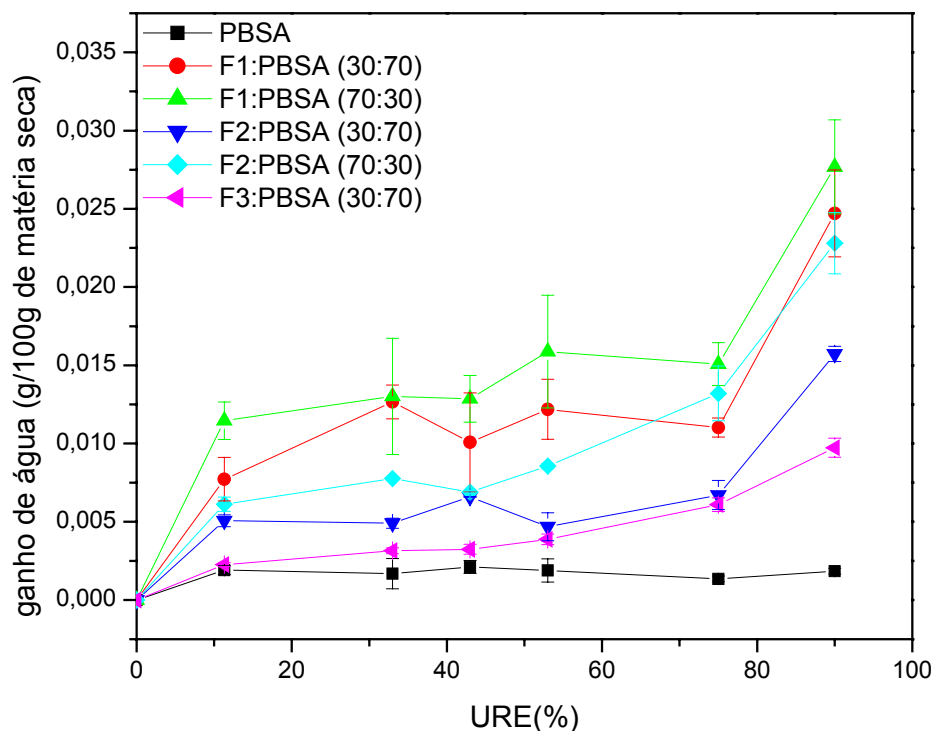


Figura 5.2 Isotermas de filmes biodegradáveis. (■) PBSA puro, (●) F1:PBSA (30:70), (▲) F1:PBSA (70:30), (▼) F2:PBSA (30:70), (◆) F2:PBSA (70:30); (▼) F3:PBSA (30:70).

Em relação aos testes de PVA, na condição 0-33% URE, alguns filmes racharam após 24-48h de teste, devido ao enrijecimento dos filmes causado pela baixa umidade relativa, inclusive os de PBSA puro.

Os resultados de PVA dos filmes estão apresentados na Tabela 5.2. O filme de PBSA apresenta taxa de permeabilidade ao vapor de água na ordem de $330 \text{ g.m}^{-2}.\text{dia}^{-1}$ (IRE CHEMICAL, 2006; AVÉROUS, 2004), próximo ao valor obtido neste trabalho ($\sim 270 \text{ g.m}^{-2}.\text{dia}^{-1}$) em teste de PVA 0-75%UR, 22°C . A diferença entre os dois valores pode ser devida a variações na metodologia de análise, espessura do filme e tipo de PBSA, uma vez que este material apresenta várias classes, dependendo da aplicação a que se destina e tipo de processamento a que será submetido.

As TPVA dos filmes de PBSA e ATP são maiores do que as dos filmes de polilactato (PLA, $12,6 \text{ g.m}^{-2}.\text{dia}^{-1}$), PEBD ($3,1 \text{ g.m}^{-2}.\text{dia}^{-1}$) e PEAD ($3,0 \text{ g.m}^{-2}.\text{dia}^{-1}$)

(PETERSEN, NIELSEN e OLSEN, 2001), mas muito inferiores às encontradas para filmes de amido puro: amido de mandioca ($34,73 \times 10^{-6} \text{ g.m}^{-1}.\text{dia}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$), milho ($46,40 \times 10^{-6} \text{ g.m}^{-1}.\text{dia}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$), cará ($38,53 \times 10^{-6} \text{ g.m}^{-1}.\text{dia}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$) (MALI *et al.*, 2005) e mandioca enriquecida com amilose ($3309,12 \times 10^{-6} \text{ g.m}^{-1}.\text{dia}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$) (ALVES, 2004).

Tabela 5.2 Permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes de ATP:PBSA sob diferentes gradientes de umidade relativa.

PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA ($\text{g.m}^{-1}.\text{dia}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$) $\times 10^6$					
FILME		Gradiente de umidade relativa de equilíbrio (%)			
		0-75	0-33	33-64	64-100
A	PBSA puro	2,71 ($\pm 0,20$) ^{a, b}	3,21 ($\pm 0,02$) ^a	2,32 ($\pm 0,02$) ^b	3,52 ($\pm 0,19$) ^c
B	F1:PBSA (30:70)	5,18 ($\pm 0,01$) ^a		3,82 ($\pm 0,05$) ^{a, b}	9,50 ($\pm 1,29$) ^b
C	F1:PBSA (70:30)	5,31 ($\pm 0,46$) ^a	1,37 ($\pm 0,02$) ^{c, d}	6,42 ($\pm 2,11$) ^a	23,86 ($\pm 0,99$) ^a
D	F2:PBSA (30:70)	2,65 ($\pm 0,14$) ^b	1,60 ($\pm 0,07$) ^c	3,62 ($\pm 0,24$) ^{a, b}	7,80 ($\pm 0,11$) ^b
E	F2:PBSA (70:30)	5,12 ($\pm 0,57$) ^a	1,29 ($\pm 0,09$) ^d	5,01 ($\pm 0,17$) ^{a, b}	24,82 ($\pm 1,18$) ^a
F	F3:PBSA (30:70)	3,40 ($\pm 0,08$) ^b	2,48 ($\pm 0,09$) ^b	3,94 ($\pm 0,05$) ^{a, b}	7,33 ($\pm 0,31$) ^b

^{a, b} letras iguais, na mesma coluna, indicam que não há diferença significativa (teste de Tukey, $p \geq 0,05$)

* desvio padrão

Os valores de PVA dos filmes de PBSA puro apresentaram pequena variação em função do gradiente de URE, tendo variado de 2,32 a $3,52 \cdot 10^{-6} \text{ g.m}^{-1}.\text{dia}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$, comportamento característico dos polímeros usualmente utilizados para produção de filmes.

Para a condição 0-75% URE, os filmes F2:PBSA (30:70) e F3:PBSA (30:70) apresentaram valores de PVA semelhantes ao de PBSA puro e menores do que a dos filmes ATP:PBSA (70:30) e (F1:PBSA) (30:70) (Tabela 5.2). O mesmo comportamento foi verificado para todas as condições de testes de PVA: os valores obtidos para o filme F1:PBSA foram superiores aos valores encontrados para as formulações com alto teor de

amilose. Cadeias poliméricas lineares, tais como as de amilose, formam estruturas mais compactas, diminuindo a PVA dos filmes. Logo, quanto maior a concentração de amilose, menor a tendência de permeação através dos filmes (MCHUGH e KROCHTA, 1994).

Nos testes de PVA em que se manteve constante o gradiente de URE ($\Delta = \pm 33\%$) e variou-se as condições de teste, i.e., teste feitos em ambientes 0-33%, 33-64% e 64-100% de UR, observam-se duas situações. A primeira se refere aos filmes contendo mesma concentração de ATP:PBSA. Esses filmes mostraram PVA semelhantes para cada uma das condições de teste, independente do tipo de agropolímero. Adicionalmente, ao aumentar-se a concentração de ATP, de 30 para 70%, a PVA dos filmes também aumentou. O aumento na PVA devido ao aumento da concentração de ATP e, conseqüentemente, da concentração de glicerol, ocorreu porque ambos têm caráter hidrofílico. Em estudo de difração dos raios X (capítulo 6), verificou-se que os filmes com 70% da mistura de ATP são menos cristalinos que os filmes com 30% de ATP, o que também pode influenciar a PVA dos filmes. Filmes mais amorfos apresentam maior mobilidade molecular, especialmente em condições de alta umidade, facilitando a difusão do vapor de água através do filme. Comportamento inverso foi observado para o filme de F2:PBSA durante o teste 0-33%UR. Nestas condições o filme pode ter se tornado mais rígido, facilitando a ocorrência de microfissuras, aumentando a PVA. Pelo fato de conter 70% da mistura de amido, o filme F2:PBSA (70:30), naturalmente mais amorfo, tem, proporcionalmente, também maior quantidade de glicerol, o que pode ter evitado a formação de poros.

A segunda situação se refere às variações da PVA dos filmes de ATP:PBSA em relação à variação das condições iniciais de teste. Ao aumentar-se a URE das condições iniciais de ambos os ambientes de teste, também se observou um aumento nos valores de PVA, independente da formulação. Desse modo, a $PVA_{(0-33\% \text{ URE})} < PVA_{(33-64\% \text{ URE})} < PVA_{(64-100\% \text{ URE})}$. O incremento maior nos valores de PVA dos filmes ocorreu entre os gradientes de (33-64%UR) e (64-100%UR) e com filmes contendo 70% de ATP, independente da composição do ATP. Provavelmente, a mais alta permeação verificada nas condições de alta URE se deve a um coeficiente de solubilidade elevado nesses polímeros e à ruptura de interações intermoleculares causados pela absorção de água, com aumento da difusividade através das cadeias poliméricas (MCHUGH e KROCHTA, 1994). Ainda de acordo com esses autores, quanto maior a presença de grupamentos hidroxila em polímeros altamente polares, maior a formação de ligações de hidrogênio com a água,

aumentando, conseqüentemente, a PVA. Adicionalmente, a incorporação de plastificantes como o glicerol na formulação tende a aumentar a PVA pelo fato dos polióis romperem as ligações de hidrogênio das cadeias poliméricas. Auxilia o fato, também, dos filmes (70:30) ATP:PBSA serem mais amorfos que os filmes (30:70) ATP:PBSA.

Estes resultados estão de acordo com os resultados observados nas isotermas dos filmes, onde é possível observar que em condições de 0-75% de URE, a umidade dos filmes apresenta valores extremamente baixos e praticamente constantes, independente da composição do filme (Figura 5.1). A partir de URE > 75%, pode ser observado um incremento de umidade dos filmes, tanto maior, quanto maior a quantidade de ATP presente na sua composição.

O ângulo de contato apresentado pela deposição de água sobre a superfície dos filmes permite uma estimativa da polaridade, rugosidade e homogeneidade química das suas camadas atômicas externas. Quanto mais hidrofóbica for a superfície, maior o valor do ângulo medido (JAYASEKARA *et al.*, 2004). Na Figura 5.3 estão mostradas as imagens, obtidas pelo goniômetro, das gotas sobre a superfície dos filmes.

Tabela 5.3 Ângulo de contato dos filmes extrusados de PBSA puro e ATP:PBSA.

Filme	Ângulo de contato (°)
PBSA puro	74 (± 2) ^{a,*}
F1:PBSA (30:70)	69 (± 9) ^{a,b}
F1:PBSA (70:30)	70 (± 2) ^{a,b}
F2:PBSA (30:70)	64 (± 12) ^b
F2:PBSA (70:30)	69 (± 5) ^{a,b}
F3:PBSA (30:70)	71 (± 4) ^{a,b}

^{a,b} letras iguais indicam que não há diferença significativa (teste de Tukey, $p \geq 0,05$)

* desvio padrão

De um modo geral, não houve diferença entre os valores dos ângulos de contato das amostras (Tabela 5.3). Apenas a amostra F2:PBSA (30:70) mostrou-se mais hidrofílica que a do filme de PBSA puro, que por sua vez apresentou o maior valor absoluto de ângulo de contato, indicando de que a incorporação de amido tende a tornar o filme mais hidrofílico.

Em estudo com filmes a base de álcool polivinílico (PVOH), amido de trigo e glicerol, Jayasekara *et al.* (2004) observaram que os filmes de amido apresentaram superfícies com valores de ângulos de contato superiores aos apresentados pelo filmes de PVOH ($100^\circ \pm 3$ contra $44^\circ \pm 6$, respectivamente). Eles atribuíram esse resultado à orientação dos grupos polares do amido, que não devem estar orientados para a superfície, apresentando fortes ligações de hidrogênio intramoleculares no interior do filme. Adicionalmente, a retrogradação da amilose também deve ter afetado os resultados. Vale salientar que os autores produziram os filmes pelo método de *casting*.

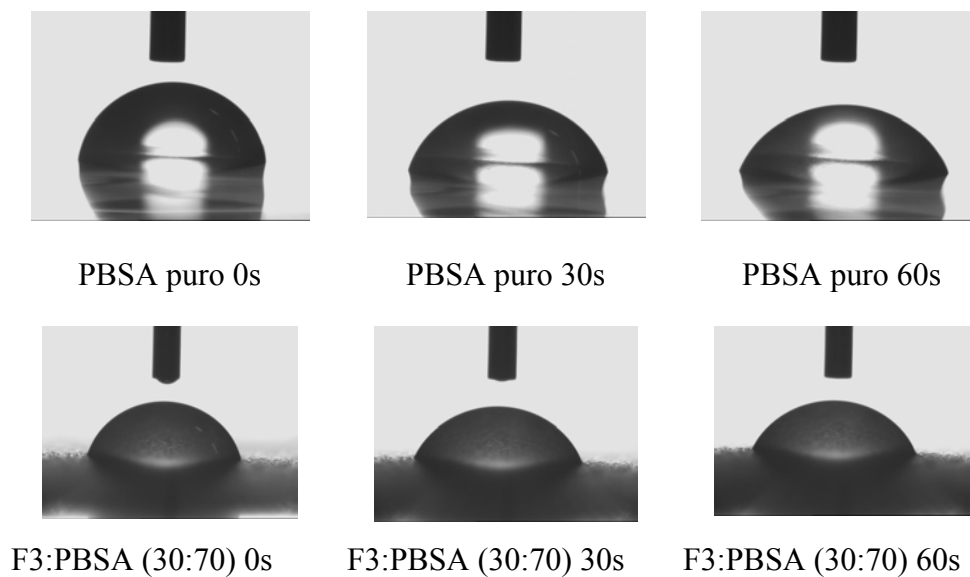


Figura 5.3 Imagem das gotas sobre a superfície dos filmes de ATP:PBSA em diferentes tempos de exposição.

Em relação a certos polímeros sintéticos, os filmes de PBSA apresentaram-se mais hidrofílicos que o PET (ângulo de contato entre $90-92^\circ$) e o PVC (86°) (TORRES e SINÉZIO, 2005).

Para Thiré *et al.* (2004), uma alternativa viável para contornar o problema da sensibilidade dos filmes de amido frente à água, é o recobrimento dos filmes com uma fina camada protetora polimérica gerada por intermédio da tecnologia de plasma frio, a fim de evitar o contato entre a umidade do ar e o material. A tecnologia de recobrimento por plasma é um campo importante da ciência moderna, na medida em que pode levar a um produto final com propriedades de superfície otimizadas sem alterar as propriedades de volume do material. Assim sendo, os autores obtiveram um plástico de amido de milho

com sensibilidade reduzida à água por intermédio da tecnologia de recobrimento por plasma de 1-buteno e 1,3-butadieno. Nesse estudo, verificaram que, após o recobrimento, ocorreu um aumento no valor dos ângulos de contato iniciais de $(35 \pm 4)^\circ$ para $(84 \pm 2)^\circ$, no caso do plasma de 1-buteno, e para $(87 \pm 2)^\circ$, quando o plasma de 1,3-butadieno foi utilizado. Adicionalmente, os resultados indicam que, no filme recoberto com 1-buteno, a gota de água ficou em equilíbrio com a superfície do recobrimento por aproximadamente 3 minutos e, só em seguida, a gota começou a ser absorvida pelo filme. O tempo de equilíbrio da gota no recobrimento obtido a partir de 1,3-butadieno foi maior (aproximadamente, 5 min). Por outro lado, para o filme de amido sem o recobrimento, a absorção da gota foi imediata. Os ângulos de contato obtidos para os filmes de ATP:PBSA do presente estudo, (acima de 64°) indicam que esses filmes apresentam hidrofobicidade intermediária em relação aos filmes produzidos por Thire *et al.* (2004). A presença de PBSA reduz a hidrofobicidade dos filmes, no entanto, tal como no estudo citado anteriormente, os filmes ATP:PBSA absorvem a gota de água num tempo relativamente curto. O fato do conteúdo de água dos filmes de ATP:PBSA serem baixos, mesmo a altas URE, é devido a esse caráter mais hidrofóbico do polímero de PBSA.

5.4 Conclusão

A incorporação de ATP ao PBSA aumentou a sorção de água pelos filmes. No entanto, estes filmes apresentam valores de PVA inferiores aos de filmes contendo apenas agropolímeros. A PVA dos filmes de PBSA puro não sofre influência nem do gradiente e nem dos valores absolutos de umidade relativa, comportando-se como um filme sintético convencional, diferentemente do que ocorre com a PVA dos filmes de ATP:PBSA, em que há dependência desta em relação às condições do teste, sendo tanto maior, quanto maior for a umidade relativa de equilíbrio dos dois ambientes separados pelo filme. Desse modo, a aplicabilidade dos filmes dependerá da atividade de água do produto embalado, bem como das condições de umidade relativa em que este será armazenado. As isotermas dos filmes de ATP:PBSA não se comportam de maneira semelhante às dos filmes a base de amido, indicando que aqueles são mais hidrofóbicos que estes últimos, devido à presença de PBSA.

CAPITULO 6 - PROPRIEDADES TÉRMICAS E CRISTALINIDADE DE FILMES DE AMIDOS TERMOPLÁSTICOS (ATPS) E POLIBUTILENO SUCCINATO CO-ADIPATO (PBSA)

6.1 Introdução

Amidos nativos são polímeros semicristalinos e os diferentes tipos de cristais presentes nos amidos são identificados como cristais tipo A, B, C ou V, dependendo da densidade de empacotamento das estruturas de simples ou dupla hélice e do conteúdo de água. Estruturas nativas tipo A e B consistem de estruturas dupla hélice emaranhadas. A estrutura tipo B apresenta-se menos compactada, com as moléculas de água localizadas no centro do arranjo hexagonal; no tipo A a coluna de moléculas de água é substituída por uma dupla hélice (VAN SOEST e VLIEGENTHART, 1997; VAN SOEST *et al.*, 1996b; IMBERTY *et al.*, 1991).

Segundo Buleón *et al.* (1997), o amido tipo A pode ser reconhecido por difração de raios X através de um duplete em $2\theta = 18^\circ$, um único pico em torno de $2\theta = 23^\circ$ e um aumento na intensidade relativa da banda em $2\theta = 15^\circ$. O amido tipo B pode ser reconhecido pela intensidade da banda correspondente a um duplete em $2\theta = 5$ e 6° , dois singletos em 15 e 17° , e um duplete em $2\theta = 22$ e 24° e o amido tipo C apresenta uma combinação entre os dois tipos, A e B.

Da mesma forma que para os polímeros sintéticos, as propriedades mecânicas dos amidos termoplásticos vão depender da cristalinidade dos seus grânulos, que, por sua vez, dependerá da origem do amido. Para obter um material de amido termoplástico (ATP), o amido deve sofrer um termoprocessamento, seja por extrusão, mistura, prensagem ou injeção em molde, com a adição de plastificantes tais como água, glicerol ou monoglicerídeos. Durante o processamento dos amidos nativos, a estrutura semicristalina presente no grânulo se funde, e a estrutura granular supramolecular é parcialmente ou completamente destruída. Dependendo das condições de processamento e de estocagem, tais como temperatura e umidade relativa, a amilose e a amilopectina do amido amorfo recristalizam, formando estruturas cristalinas diversas (VAN SOEST *et al.*, 1996b).

A amilose é conhecida pela sua capacidade de formar filmes relativamente resistentes e flexíveis quando plastificados, enquanto que os filmes de amilopectina são

quebradiços (ZOBEL, 1988). Van Soest *et al.* (1996a) observaram aumento na tensão de ruptura e diminuição na elongação de materiais elaborados com amido de batata, água e glicerol; e estas mudanças nas propriedades foram correlacionadas com mudanças na cristalinidade.

As moléculas de amilose são mais propensas à cristalização que as de amilopectina; geralmente são necessárias altas concentrações de amilopectina (acima de 30%) para se observar sua cristalização (que pode ser caracterizada pela técnica de difração de raios X). Na cristalização que ocorre nos géis é obtida por ligações de hidrogênio e não por ligações cruzadas. Em análise de cristalinidade de géis de amilose, foi observado que estes são mais rígidos devido ao envolvimento da molécula linear de amilose em mais de um cristalito; em comparação com o gel de amilopectina, que é menos rígido devido às menores interações intermoleculares, em função do formato *cluster*. Uma vez formado, o gel de amilose se torna reversível quando empregadas temperaturas elevadas (110-160°C). No caso do gel de amilopectina, os pontos de ramificação das moléculas de cadeia interferem na associação entre as moléculas. Conseqüentemente, a solubilização dos géis pode ser conseguida em temperaturas variando entre temperatura ambiente e 95°C, dependendo da associação molecular ou cristalização desenvolvida (VAN SOEST *et al.*, 1996a).

A cristalização processo-induzida é causada pela rápida recristalização das estruturas helicoidais simples da amilose durante resfriamento após processamento dos ATPs, e são identificados como cristais do tipo V_H -, V_A - ou E_H . A formação dessas estruturas é determinada pelos parâmetros de processo, conteúdo de amilose e de aditivos. A quantidade e alterações dessas estruturas helicoidais simples variam com a temperatura e umidade. A presença de glicerol nos plásticos de amido resulta na recristalização da amilose e da amilopectina em cristais do tipo B, comprometendo as propriedades mecânicas dos materiais a base de ATPs. Cristais tipo B também são formados durante armazenamento de ATPs em umidades relativas elevadas (>60% UR) (VAN SOEST e VLIEGENHART, 1997).

Para Van Soest e Essers (1997) a cristalinidade do tipo B apresenta um pico máximo em $2\theta = 16,8^\circ$, e esta configuração se deve à cristalização das cadeias curtas de amilopectina em ATPs contendo glicerol. Ainda de acordo com os autores, os materiais de ATPs que elaboraram apresentaram estruturas cristalinas do tipo B, tipo V_A (com picos máximos em $2\theta = 13,2$ e $20,6^\circ$) e tipo V_H (com picos máximos em $2\theta = 12,6$ e $19,4^\circ$).

Mesmo em condições controladas de temperatura e umidade relativa, a maioria dos filmes de carboidratos não está em equilíbrio termodinâmico e exibe mudanças macroscópicas na sua estrutura e em algumas propriedades, tais como nas propriedades mecânicas (MALI, 2002; VAN SOEST e KNOOREN, 1997; VAN SOEST e VLIEGENTHART, 1997). Estas alterações ocorrem com maior ou menor intensidade dependendo de quão abaixo, ou acima, a temperatura de armazenamento deste material estiver em relação à sua temperatura de transição vítrea (T_g). A T_g de materiais amorfos exerce uma forte influência sobre as possíveis configurações das moléculas. Abaixo da T_g , os movimentos são limitados e os polímeros de carboidratos exibem envelhecimento físico e fenômeno de relaxação entálpica (SHROGEN, 1992). Acima da T_g , a velocidade de rearranjo espacial das moléculas é muito maior e a estrutura do sistema se move em direção ao equilíbrio (FORSSELL *et al.*, 1999).

A T_g é o parâmetro de maior importância na determinação das propriedades mecânicas de polímeros amorfos, entre eles, o amido termoplástico, e no controle da cinética de cristalização de materiais amorfos. Para a amilose e amilopectina desidratada a T_g é estimada em 227°C , diminuindo para 56°C na presença de 13% de água (ORFORD *et al.*, 1989, SHOGREN *et al.*, 1992, FORSSELL *et al.*, 1999). A amilopectina, por ser ramificada, tem uma T_g menor que o polímero de amilose. A natureza hidrofílica do amido e plastificantes normalmente empregados na elaboração de ATP resulta em materiais cujas propriedades mecânicas são sensíveis às variações climáticas, mesmo que controladas.

As temperaturas de transição, como a T_g , de fusão (T_F) e de cristalização (T_c), além de outros parâmetros como o calor específico (C_p), de fusão (ΔH_F) e de cristalização (ΔH_c), são determinadas por análises térmicas denominadas de análise térmica diferencial modulada (DMTA) ou calorimetria diferencial de varredura (DSC). Pela análise de DSC também é possível estudar a biodegradação de filmes. Em estudo realizado por Ratto *et al.* (1999) com filmes de polibutileno succinato co-adipato (PBSA) adicionado de amido de milho sem plastificante, os autores relatam a biodegradação inicial e preferencial nos grânulos de amido presentes no filme processado. O amido dos filmes desaparece após o décimo quarto dia mantido no solo, e se verifica que o calor de fusão dos filmes aumenta à medida que aumenta a proporção de resíduos de PBSA cristalino. Com a exposição prolongada no solo, o PBSA inicia sua biodegradação, e o valor da entalpia diminui. Esses resultados, segundo os autores, confirmam que há uma degradação inicial e preferencial do

amido, seguida pela da região amorfa do PBSA, para finalmente ocorrer nas regiões cristalinas do PBSA.

Para minimizar o efeito da umidade relativa sobre as propriedades mecânicas de filmes de amido e glicerol, estes são mesclados com poliésteres biodegradáveis, tais como o PBSA, que, por sua vez, são mais estáveis às variações climáticas. Adicionalmente, essa blenda objetiva também diminuir os custos de produção de filmes biodegradáveis a base de poliésteres alifáticos que ainda são caros, mas mantendo-se a qualidade das propriedades mecânicas e processabilidade do material (ROSA, LOPES e CALIL, 2005; RATTO *et al.*, 1999).

O objetivo deste trabalho foi analisar a influência da formulação de diferentes amidos termoplásticos sobre a cristalinidade e propriedades térmicas de filmes elaborados por extrusão balão de filme tubular a base de polibutileno succinato co-adipato (PBSA) e misturas de amido de mandioca, amido modificado de milho, gelatina e glicerol. Foi estudada, também, a influência do tempo de armazenagem sob condições controladas sobre as propriedades térmicas dos filmes.

6.2 Material e Métodos

O material utilizado e a metodologia para produção dos filmes estão descritos no capítulo 3.

6.2.1 Análise térmica dos filmes

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi empregada para identificar a temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização (T_c), temperatura de fusão (T_F) e calcular os calores de fusão (ΔH_F) e de cristalização (ΔH_c) dos filmes de ATP:PBSA. A análise foi feita no laboratório de caracterização de polímeros do CHPP, num calorímetro diferencial de varredura com temperatura modulada DSC 2920 da *TA Instrument* (Inglaterra) com os filmes recém elaborados. As varreduras foram realizadas de -40 a 120°C a uma taxa de 5°C/min. Para os filmes condicionados em 54%UR por 6 meses, as análises foram realizadas utilizando-se um DSC TA 2010, controlado por um módulo TA5000, e provido de um acessório de refrigeração crioscópica (*Quench cooling accessory*) do laboratório de biopolímeros da Faculdade de Engenharia de Alimentos e

Zootecnia da USP-Pirassununga. As varreduras foram realizadas de -80 a 120°C a uma taxa de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Para o cálculo do calor de fusão foram consideradas as áreas sob os dois picos de fusão dos termogramas durante a segunda varredura. A T_c e o ΔH_c foram obtidos durante o processo de resfriamento, após a primeira varredura. Todas as propriedades foram calculadas com ajuda do programa *Universal Analysis VI.7F (TA Instruments)*.

6.2.2 Difração de raios X dos filmes

Utilizou-se um difratômetro Philips PC – APD, modelo PW 1130, do Departamento de Mineração e Engenharia de Minerais e Materiais da Universidade de Queensland, Austrália. Os difratogramas foram analisados no intervalo angular $5-65^{\circ}(2\theta)$ com intensidade medida em intervalos de $0,05^{\circ}$ a uma taxa de $1,5^{\circ}/\text{min}$. A radiação CuK foi monocromada usando-se um monocromador grafite.

Para o cálculo da cristalinidade relativa (X_c) dos filmes dividiu-se a área dos picos mais intensos detectadas nos difratogramas dos filmes pela área total (área total sob a curva menos a área do fundo) da região na qual os picos aparecem, de acordo com Hulleman *et al.* (1999) e Van Soest (1996). Para esse cálculo utilizou-se o programa Mathematica 5.2. A X_c também foi obtida dividindo-se o calor de fusão da amostra, obtido pela primeira varredura de DSC dos filmes, por $116,9$ J/g, correspondente ao calor de fusão do PBSA-75 100% cristalino (NIKOLIC e DJONLAGIC, 2001), e que melhor se assemelha, em termos de propriedades térmicas, ao PBSA usado neste trabalho.

6.3 Resultados e Discussão

Comparando-se os difratogramas dos filmes de PBSA puro e ATP:PBSA (Figura 6.1), observa-se que todos apresentam picos bem definidos nas regiões $2\theta \cong 19,8$; $22,6$ e $29,5^{\circ}$ (Tabela 6.1). Por outro lado, os picos $2\theta \cong 26,4$; 34 e $36,4^{\circ}$ encontrados no difratograma do filme de PBSA puro não aparecem nos dos filmes de ATP:PBSA. O mesmo acontece para os picos $2\theta \cong 39,6$ e $43,3^{\circ}$ presentes apenas nos difratogramas do filme de PBSA puro e F1:PBSA (30:70) (Tabela 6.1).

A ausência dos picos de cristalinidade tipo A ou B, característicos do amido de mandioca, indicam que o processamento foi suficiente para gelatinizar completamente esse

amido. Como as análises de difração de raios X foram realizadas nos filmes recém produzidos, sem condicionamento, também não apareceram picos de cristalinidade B correspondentes à recristalização da amilopectina ou amilose. Assim sendo, os picos apresentados pelos difratogramas seriam característicos do PBSA. Adicionalmente, até o nível de 30% das misturas de amido/glicerol e amido/glicerol/gelatina, a cristalinidade do PBSA foi pouco afetada pela presença desses componentes.

Nos filmes com 30% de ATP, independente da formulação, os picos $2\theta \cong 47,7$ e $48,7^\circ$, presentes no difratograma do filme de PBSA puro, também aparecem, mas não nos filmes com 70% de ATP (Tabela 6.1 e Figura 6.1).

Em contrapartida, os filmes com 70% de ATP apresentaram um pico bem definido na região de $2\theta \cong 13,2^\circ$; caracterizando a presença de cristais do tipo V_H devido à cristalização da amilose, presente em maior quantidade nesses filmes. Cristais tipo V_H também apresentam pico em $2\theta = 20,6^\circ$, mas não foram detectados no presente trabalho. O filme F2:PBSA (70:30) apresentou pico em $2\theta = 21,9^\circ$, esse deslocamento de ângulo pode ser um indicativo de interação do ATP com o PBSA. Meadows (1998), ao trabalhar com filmes a base de amido de milho com alto teor de amilose e hidroxipropilado, não observou pico definido nos difratogramas, relatando apenas a presença de picos fracos alargados, entre as regiões $2\theta \cong 13$ e 28° .

De acordo com Van Soest *et al.* (1996b), o cisalhamento sofrido pelo ATP durante o processamento libera a amilose pela ruptura da estrutura granular, resultando em um material polimérico amorfo fundido com moléculas de amilose altamente tensionadas, cuja orientação pode ser induzida para a formação de cristais durante o resfriamento. Adicionalmente, o aumento da rotação das roscas das extrusoras aumenta a formação de cristais de amilose, pela formação de estruturas de hélices simples. O processamento abaixo de 180°C , como no caso deste trabalho, também favorece a formação de estruturas tipo V_H .

Adicionalmente, o filme F2:PBSA (70:30) apresenta um segundo pico bem próximo ao $2\theta \cong 22,6^\circ$ ($2\theta \cong 21,94^\circ$). Esse filme também apresenta pico fracamente definido em $2\theta \cong 16,8^\circ$, o que caracteriza a presença de cristal tipo B.

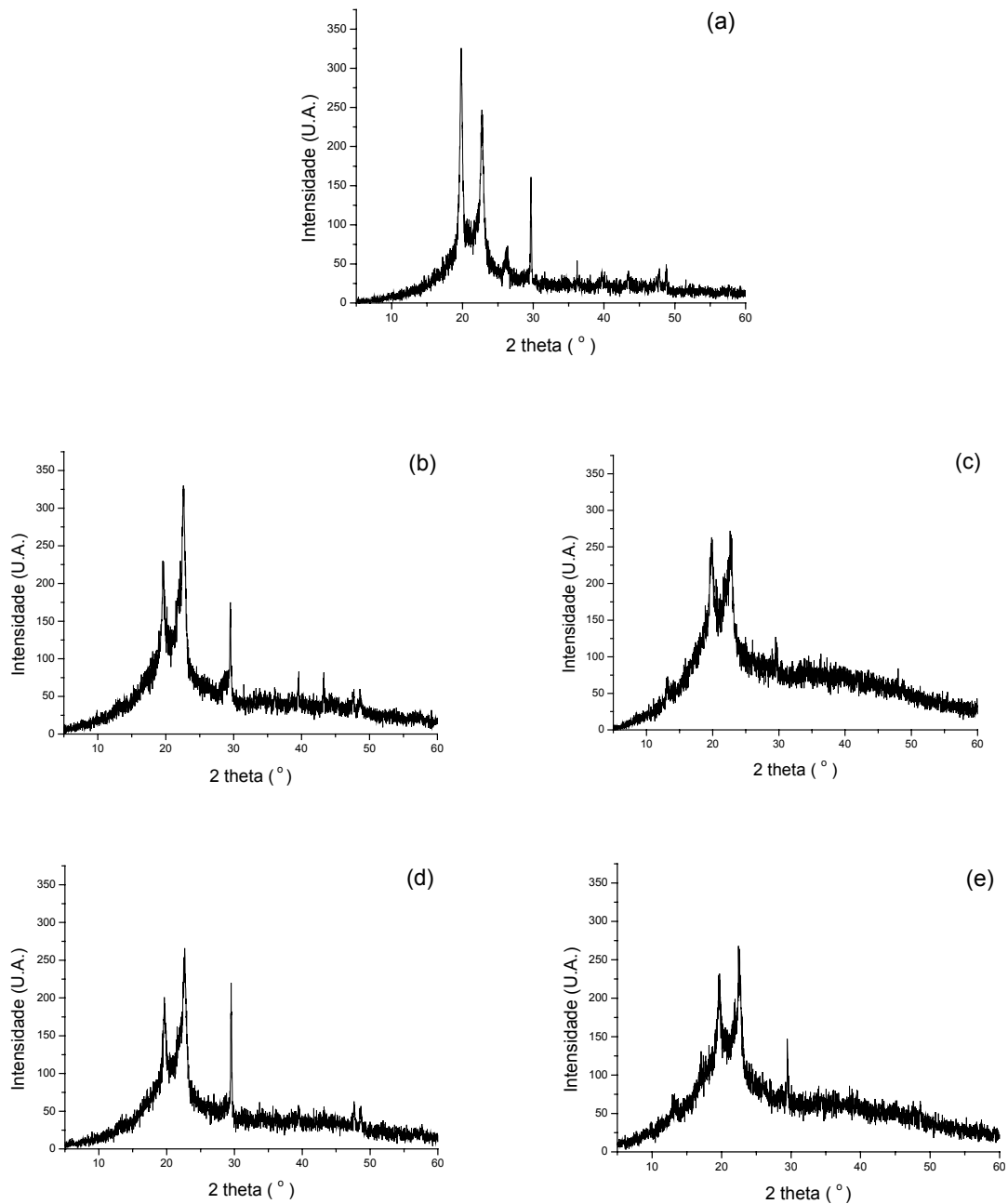


Figura 6.1 Difratoograma dos filmes recém elaborados: PBSA puro (a), F1:PBSA (30:70) (b), F1:PBSA (70:30) (c), F2:PBSA (30:70) (d), F2:PBSA (70:30) (e).

Uma outra observação é com relação à intensidade relativa dos dois picos mais proeminentes presentes em todos os filmes: $2\theta \cong 19,8$ e $22,6^\circ$ (Figura 6.1). Para o filme de PBSA puro, o pico $2\theta \cong 22,6^\circ$ apresentou maior valor de intensidade que o primeiro pico. Laminados de PBSA obtidos por prensagem hidráulica (RAY e BOUSMINA, 2005)

apresentaram picos nestes mesmos ângulos e também com o segundo pico mais intenso que o primeiro pico.

Nos filmes ATP:PBSA a intensidade do primeiro pico foi maior que a do segundo pico, sendo essa diferença maior para os filmes contendo 30% de ATP que para os que continham 70%.

Pelos cálculos de cristalinidade relativa a partir dos difratogramas dos filmes (Figura 6.1 e Tabela 6.2), observou-se uma diminuição da cristalinidade relativa dos filmes de PBSA puro com a adição dos ATPs, sendo que os filmes com 70% de ATP apresentaram a menor cristalinidade relativa (redução de 56% em relação à cristalinidade do PBSA puro), independente da composição do ATP. Assim sendo, estes últimos filmes são mais amorfos que os filmes com 30% de amido (redução de 30% em relação ao PBSA puro) que, por sua vez, são menos rígidos que os filmes de PBSA puro.

Tabela 6.1 Parâmetros cristalográficos dos filmes recém elaborados a base de ATP:PBSA.

PBSA puro		F1:PBSA(30:70)		F1:PBSA(70:30)		F2:PBSA(30:70)		F2:PBSA(70:30)	
Ângulo (°, 2θ)	Intensidade (U.A.)	Ângulo (°, 2θ)	Intensidade (U.A.)	Ângulo (°, 2θ)	Intensidade (U.A.)	Ângulo (°, 2θ)	Intensidade (U.A.)	Ângulo (°, 2θ)	Intensidade (U.A.)
-	-	-	-	13,2	73	-	-	10,0	38
-	-	-	-	13,2	73	-	-	13,2	76
-	-	-	-	-	-	-	-	16,8	114
19,9	322	19,6	229	19,9	260	19,6	201	19,7	232
-	-	-	-	-	-	-	-	21,9	199
22,8	247	22,6	330	22,7	271	22,7	266	22,6	264
26,4	73	-	-	-	-	-	-	-	-
29,7	161	29,5	175	29,5	127	29,5	220	29,5	147
34,0	36	-	-	-	-	-	-	-	-
36,2	54	-	-	-	-	-	-	-	-
39,7	40	39,6	83	-	-	-	-	-	-
43,5	41	43,3	82	-	-	-	-	-	-
47,8	44	47,7	60	-	-	47,6	63	-	-
48,8	49	48,6	60	-	-	48,6	57	-	-

Tabela 6.2 Cristalinidade relativa (X_c) dos filmes de ATP:PBSA calculada pela análise dos difratogramas (a) e calores de fusão obtidas por DSC (b).

Filme	X_c^a (%)	X_c^b (%)
PBSA puro	34,46	44,89
F1:PBSA (30:70)	24,92	32,28
F1:PBSA (70:30)	15,35	13,07
F2:PBSA (30:70)	22,96	36,47
F2:PBSA (70:30)	14,91	13,83
F3:PBSA (30:70)	-	32,57

Esses resultados vão ao encontro daqueles obtidos nos testes mecânicos (Capítulo 4), nos quais os filmes de PBSA puro (mais alto valor de cristalinidade) apresentaram os maiores valores de tensão na ruptura. Por outro lado, o aumento de 30 para 70% na concentração de ATP teve pouca influência sobre as tensões na ruptura dos filmes; apesar dos filmes com 70% das misturas apresentaram valores de cristalinidade relativa ~37% menores que as dos filmes com 30%. Diferentemente, a diferença na cristalinidade parece ter influenciado grandemente a elongação dos filmes. De acordo com Van Soest e Essers (1997), propriedades macroscópicas, tais como a tensão na ruptura, são relativamente insensíveis às pequenas mudanças de cristalinidade das misturas. Desse modo, as propriedades mecânicas dos filmes a base de PBSA deste estudo provavelmente foram mais influenciadas pela cristalinidade do PBSA do que pela dos amidos presentes.

Pesquisas também têm relatado o cálculo da cristalinidade relativa de biomateriais pela análise dos seus calores de fusão obtidos pela técnica de DSC ou DMA (ROSA, LOPES e CALIL, 2005; MARTIN e AVEROUS, 2001; NIKOLIC e DJONLAGIC, 2001). Variação no calor de fusão (ΔH) é um indicativo de variação na cristalinidade (Tabelas 6.2 e 6.3). A cristalinidade dos polímeros tem sido calculada dividindo-se o calor de fusão observado experimentalmente pelo teórico, correspondente ao polímero 100% cristalino (MARTIN e AVEROUS, 2001; NIKOLIC e DJONLAGIC, 2001). Neste trabalho, uma vez que não se obteve o valor teórico real do PBSA utilizado, para os cálculos de cristalinidade relativa dos filmes por DSC, foi utilizado como valor

teórico, 116,9 J/g, correspondente ao PBSA com 75% de unidades succínicas obtido por Nikolic e Djonlagic (2001), em função da maior proximidade das características térmicas desse poliéster com o utilizado no presente trabalho. Assim sendo, de modo semelhante ao observado para a análise de difração de raios X, quanto maior a concentração da mistura de amidos, menor é a quantidade de calor necessária para fundir os cristalitos, uma vez que se tem menos PBSA cristalino na blenda e, portanto, menor é a cristalinidade relativa do material. Por esta análise, a cristalinidade relativa dos filmes de ATP:PBSA cai até 70% em relação à cristalinidade do PBSA puro (Tabela 6.2).

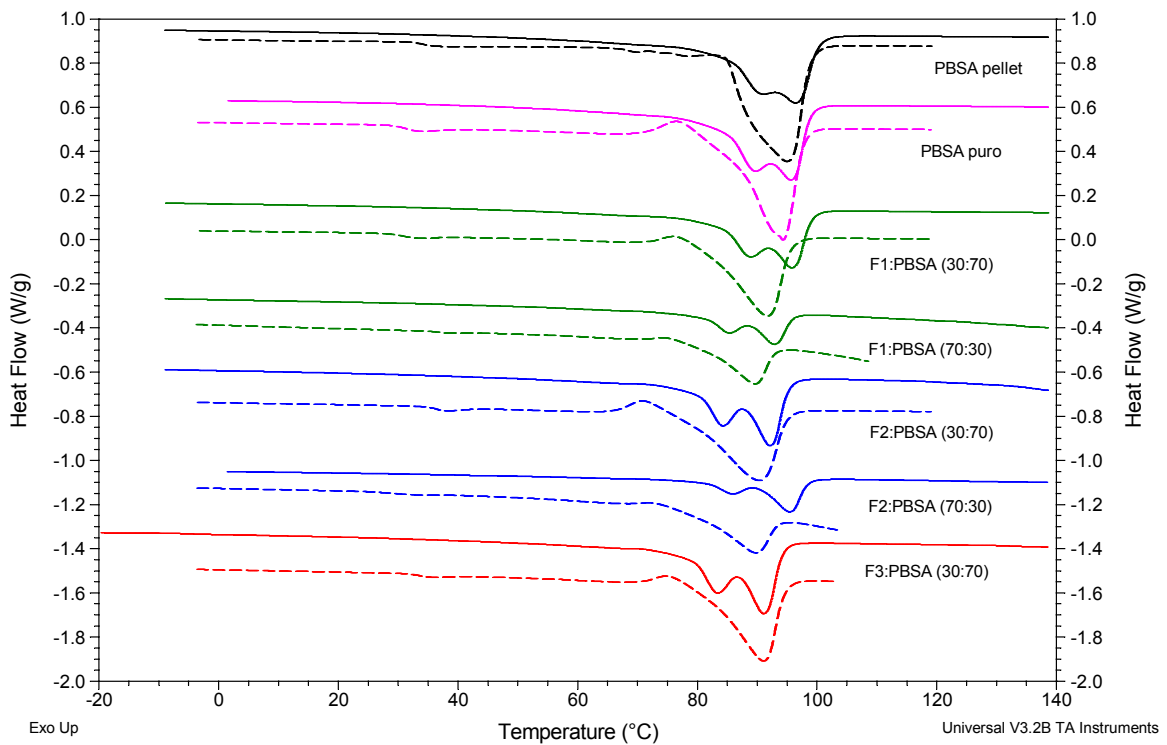


Figura 6.2 Primeira e segunda varredura dos filmes ATP:PBSA. Filmes condicionados por 7 dias a temperatura ambiente e 54%UR. Linha contínua: 1^a varredura, linha pontilhada: 2^a varredura.

Nas Figuras 6.2 e 6.3 estão representadas, respectivamente, a primeira e segunda varredura dos termogramas dos filmes de PBSA puro e blends de ATP:PBSA condicionados por 7 dias e por 6 meses a temperatura ambiente e 50-54%UR. A primeira

varredura tem como objetivo “limpar” a história térmica das amostras, desse modo, garante-se que a T_g e T_F observada nos termogramas da segunda varredura correspondam efetivamente aos polímeros da amostra. A T_c e ΔH_c foram obtidos da curva de resfriamento lento após fusão da amostra durante a primeira varredura.

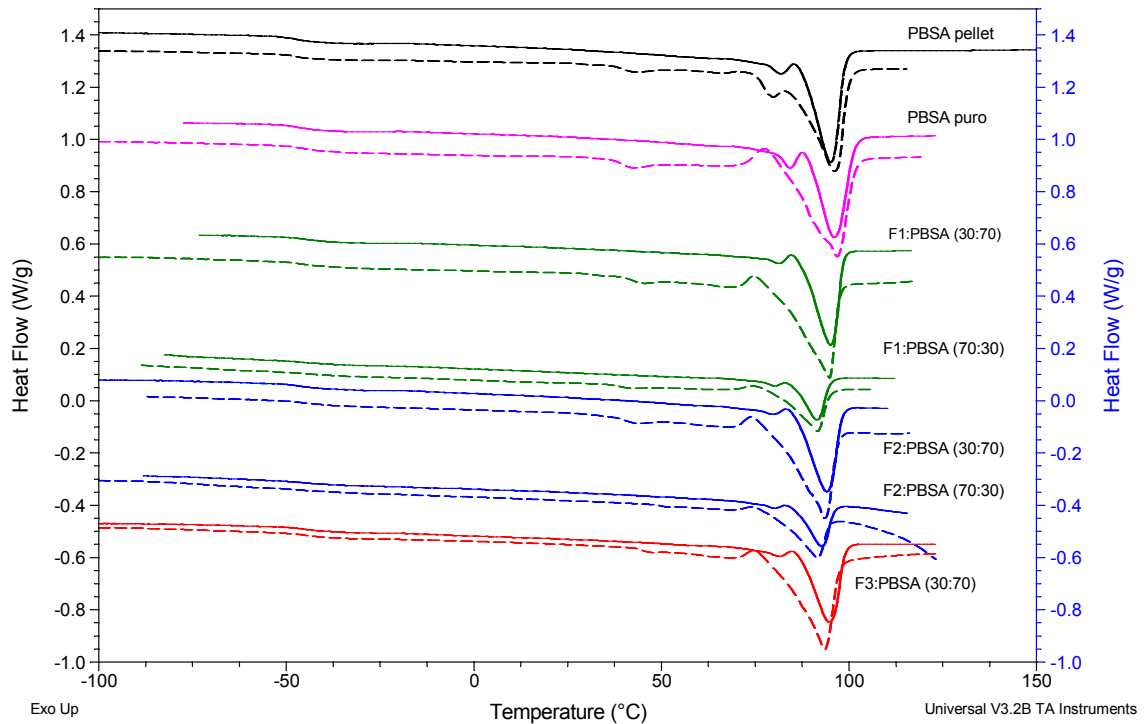


Figura 6.3 Primeira e segunda varredura dos filmes ATP:PBSA. Filmes condicionados por 6 meses a temperatura ambiente e 54%UR. Linha contínua: 1^a varredura, linha pontilhada: 2^a varredura.

Observa-se que durante a primeira varredura, há formação de apenas um pico alargado (como se apresentasse um “ombro” à esquerda do pico de fusão de polímeros) ao passo que, na segunda varredura, há o aparecimento de 2 picos de fusão nas amostras de filmes de PBSA e misturas de amidos. Esse comportamento também é relatado por outros pesquisadores (RAY e BOUSMINA, 2005; ZHAO *et al.*, 2005; MARTIN e AVEROUS, 2001; NIKOLIC e DJONLAGIC, 2001; RATTO *et al.*, 1999), e é uma característica do PBSA. Uma vez que este poliéster é formado por policondensação de 1,4-butanodiol, ácidos succínico e adípico, é relatado que o poliéster é formado por três unidades ligadas

entre si: unidade butanediol, succínica e adípica. Sabe-se que o PBA é formado por unidades adípicas e apresenta temperatura de fusão (T_F) $\sim 60^\circ\text{C}$, e o PBS é formado por unidades succínicas ($T_F \sim 114^\circ\text{C}$). Assim sendo, a presença dos dois picos de fusão ($T_{F\text{ baixo}}$ e $T_{F\text{ alto}}$) correspondem, respectivamente, à fração adípica e succínica do PBSA. Martin e Averous (2001) relatam que a presença de dois picos de fusão também pode ser resultado de rearranjo das lamelas cristalinas durante recristalização.

Tabela 6.3 Temperatura de cristalização (T_C), entalpias de cristalização e de fusão (ΔH_C , ΔH_F) e temperaturas de fusão (T_{F1} e T_{F2}) dos *pellets* e filmes de PBSA e de ATP:PBSA após condicionamento dos filmes por 7 dias a temperatura ambiente e 54%UR.

Amostra	Resfriamento		2ª varredura		
	T_C ($^\circ\text{C}$)	ΔH_C (J/g)	T_{F1} ($^\circ\text{C}$)	T_{F2} ($^\circ\text{C}$)	ΔH_F (J/g)
Pellet PBSA puro	67,1 (0,7)*	43,9 (2,3)	88,8 (1,8)	95,4 (1,4)	55,4 (1,4)
Filme PBSA puro	68,5 (0,2) ^a	43,5 (3,3) ^a	89,4 (0,2) ^a	95,6 (0,1) ^a	57,6 (0,5) ^a
F1:PBSA (30:70)	66,0 (2,2) ^b	34,9 (1,4) ^b	86,6 (2,7) ^{a,b}	94,0 (2,5) ^{a,b}	33,3 (1,4) ^b
F1:PBSA (70:30)	65,2 (0,5) ^b	14,1 (0,5) ^c	85,6 (0,5) ^b	93,2 (0,5) ^{a,b}	13,8 (0,4) ^c
F2:PBSA (30:70)	63,6 (0,6) ^b	35,4 (1,4) ^b	83,9 (0,4) ^b	91,9 (0,4) ^b	33,4 (1,6) ^b
F2:PBSA (70:30)	64,4 (0,8) ^b	14,4 (0,1) ^c	85,8 (0,1) ^{a,b}	94,8 (1,0) ^{a,b}	14,8 (0,1) ^c
F3:PBSA (30:70)	63,9 (0,7) ^b	36,4 (0,5) ^b	83,6 (0,5) ^b	91,5 (0,6) ^b	34,4 (0,3) ^b

* desvio padrão

^{a,b,c} letras iguais na mesma coluna indicam que não houve diferença significativa ao nível de 0,05 pelo teste de Tukey.

Os filmes recém elaborados não apresentaram T_g na segunda varredura. As $T_g \sim -45^\circ\text{C}$ e -80°C , típicas do PBSA e do glicerol, respectivamente, não foram detectadas, pois os testes se iniciaram na temperatura de -30°C . Já as correspondentes ao amido e à gelatina, que se esperaria que estivessem localizadas dentro da faixa de varredura, também não foram detectadas. Vários trabalhos relatam a dificuldade de detecção de T_g de amido/poliéster por DSC, e maior facilidade de observação por DMA (MARTIN e AVEROUS, 2001; RATTO *et al.*, 1999). Pesquisas têm relatado que a T_g do amido pode variar significativamente com o conteúdo de água presente no sistema. Assim, pelo fato dessas blendas conterem baixo conteúdo de água, é possível dizer que as T_g s dos amidos

tenham se deslocado para temperaturas acima da temperatura de fusão dos poliésteres, o que também pode ter ocorrido neste trabalho. A T_g do PBSA foi observada nas análises dos filmes armazenados durante 6 meses (Tabela 6.3). Nesse caso, observou-se uma redução de até 2°C nas T_g s com a incorporação de amidos/glicerol ou amidos/gelatina/glicerol nos filmes de PBSA, independente da composição e concentração. Os filmes de PBSA puro também apresentaram outra T_g ($\sim 52^\circ\text{C}$), não visualizada nos termogramas dos filmes de PBSA e misturas de amidos/glicerol. Ratto *et al.* (1999) também relatam a presença de uma segunda T_g em torno de 45°C , tanto para os filmes de PBSA puro como para os mesclados com amido de milho sem plastificante, independente da concentração desta última. Os autores justificam a presença dessa transição como sendo um reflexo da estrutura do PBSA.

Tabela 6.4 Temperatura de transição vítrea (T_g) e de fusão (T_F), entalpia de fusão (ΔH_F) dos *pellets* e filmes de PBSA e de ATP:PBSA após condicionamento dos filmes por 6 meses a temperatura ambiente e 54%UR.

Amostra	2a. varredura				
	$T_{g1onset}$ ($^\circ\text{C}$)	$T_{g2onset}$ ($^\circ\text{C}$)	T_{F1} ($^\circ\text{C}$)	T_{F2} ($^\circ\text{C}$)	ΔH_F (J/g)
Pellet PBSA puro	-47,4	51,0	81,9	95,0	55,6
Filme PBSA puro	-47,3	52,7	84,2	96,1	62,5
F1:PBSA (30:70)	-45,7	-	81,2	95,1	38,7
F1:PBSA (70:30)	-47,1	-	80,2	91,4	15,5
F2:PBSA (30:70)	-47,3	-	79,3	94,1	31,4
F2:PBSA (70:30)	-46,2	-	79,9	92,6	14,1
F3:PBSA (30:70)	-46,0	-	81,4	94,6	34,6

Observa-se que todas as amostras apresentaram duas temperaturas de fusão, T_{F1} (em torno de $83\text{-}89^\circ\text{C}$) e T_{F2} (variando de 91 a 95°C). A presença de 2 ou mais picos de fusão é característico de blendas de polímeros. Realizando-se a análise a uma velocidade de aquecimento suficientemente baixa (no nosso caso, $5^\circ\text{C}/\text{min}$), ao atingir-se a temperatura de fusão da região cristalina com ponto de fusão mais baixo, os cristais vão começar a fundir e a grande maioria dos cristais já terá fundido antes que a temperatura de análise seja suficiente para iniciar a fusão dos cristais mais organizados da blenda de polímeros (LUCAS, SOARES e MONTEIRO, 2001). As duas temperaturas encontradas

nos termogramas são características do PBSA e indicam a fusão de cristais de dois diferentes tipos de lamela cristalina, sendo que a lamela dos cristais que fundem em T_{F2} é mais organizada que a dos cristais que fundem em T_{F1} (RAY e BOUSMINA, 2005). Esses autores também obtiveram picos de fusão em temperaturas bem próximas às obtidas neste trabalho (89 e 97°C, respectivamente).

Nikolic e Djonlagic (2001), ao sintetizarem polibutileno succinato (PBS) com polibutileno adipato (PBA) em diferentes proporções, também obtiveram poliésteres com múltiplas temperaturas de fusão. No referido trabalho, ao variar-se a fração de ácido succínico no poliéster, houve variação da T_F . Isolados, os poliésteres puros de PBS e PBA apresentam T_{FS} distintas, sendo que a T_F do PBS é mais alta (~110°C) que a do PBA, que apresenta 3 T_{FS} (entre 45 e 60°C). De acordo com os autores, a presença dessas múltiplas T_{FS} é atribuída à reorganização dos cristalitos durante aquecimento, sendo que os cristalitos com T_F mais baixa recristalizam para cristalitos com T_F maior, num processo que emprega baixa taxa de aquecimento.

A temperatura de fusão, além da composição, distribuição seqüencial das cadeias, cristalinidade e estrutura dos cristalitos, é um dos fatores que afetam a biodegradação dos polímeros. Desta forma, entre os poliésteres alifáticos, o polímero que apresenta menor T_F geralmente é mais susceptível à biodegradação que àquele com maior T_F em função da maior flexibilidade das cadeias que podem ser inseridas mais facilmente nos sítios ativos das enzimas. O PBS é um dos poliésteres alifáticos com uma das maiores T_{FS} , enquanto que o PBA tem uma baixa T_F e é mais rapidamente biodegradado que o PBS (NIKOLIC e DJONLAGIC, 2001). Por outro lado, em termos de processabilidade e aplicabilidade, polímeros com baixa T_F são indesejáveis, sendo comum em blendas de polímeros com T_{FS} distintas, assim como o PBS e PBA, de modo a obter poliésteres biodegradáveis e de fácil processamento.

Com relação à variação das T_{FS} do filme de PBSA com a adição de misturas de amido/glicerol, verificou-se uma discreta diminuição nos valores, mais perceptível com a adição de 30% da F3 ao PBSA. A formulação F3 contém maior teor de amilose comparada com a F1 (amido mandioca e glicerol). A F2, apesar de conter maior teor de amilose comparada com a F3, contém gelatina em sua composição. Comparando-se os polímeros naturais, a amilose é a que apresenta menor tamanho de cadeia comparado a amilopectina e gelatina, portanto, sua estrutura cristalina pode ser mais facilmente rompida com

aquecimento, facilitando a fusão dos filmes F3:PBSA (30:70) em comparação com a dos outros filmes.

Um raciocínio semelhante pode ser feito para diminuição dos calores de fusão com aumento da concentração de ATPs nos filmes (Tabela 6.3). Uma vez que há uma diminuição na fração mais cristalina das blendas, composta pelo poliéster, há uma conseqüente diminuição no calor de fusão das amostras, também mostrado na análise de difração de raios X, o que também explicaria a diminuição nos valores de temperatura de cristalização, e calor de fusão dos cristais, com a adição das misturas de amidos/glicerol (Tabela 6.3).

Martin e Averous (2001) também observaram uma pequena diminuição nas T_{FS} dos filmes de policaprolactona (PCL) e amido. De acordo com esses autores, geralmente é possível observar uma diminuição pronunciada na T_F de um polímero semicristalino (PBSA ou PCL) quando este é misturado com um polímero amorfo (ATP). Essa depressão moderada nos valores pode ser indicativa de baixa miscibilidade entre os polímeros. Nesse aspecto, como a maior depressão ocorreu com a T_F dos filmes produzidos com a formulação F3, comparando-se esse resultado com o das propriedades mecânicas (Capítulo 4), é possível supor que as boas propriedades mecânicas encontradas para estes filmes, comparadas com as dos filmes obtidos com formulações F1 e F2, foram devido à melhor miscibilidade entre aquela formulação e o PBSA.

Em relação à influência do tempo de armazenamento nas temperaturas de fusão dos cristalitos, o valor da primeira temperatura de fusão (T_{F1}) sofreu diminuição de 4 a 6°C após 6 meses de armazenamento e ela foi maior para os filmes contendo 70% de ATP. Esse fato pode ser devido à mobilidade dos polímeros menores em relação ao do poliéster durante condicionamento; e quanto maior a concentração dos primeiros, maior a taxa de degradação ou instabilidade termodinâmica da blenda. Rosa *et al.* (2005) justificam a diminuição da T_F e da cristalinidade como reflexo da miscibilidade entre os polímeros (no caso deles, PCL e amido). Desta forma, a diminuição desses valores é devido a imiscibilidade dos polímeros. Entre os filmes com as misturas de amidos, as diferenças entre as T_{F1} e T_{F2} não foram representativas.

Os valores da entalpia de fusão variaram com o tempo de armazenagem. De um modo geral, observou-se um aumento nos valores, com exceção do que ocorreu com os filmes da formulação F2, que apresentaram uma diminuição nesses valores, o que pode ser

conseqüência da presença de gelatina e amido hidroxipropilado. Esse aumento nos calores de fusão com adição das formulações F1 e F3 ao PBSA pode estar relacionado com a recristalização da amilopectina e da amilose, e conseqüente aumento na cristalinidade dos filmes, com o tempo de armazenamento. Pode-se supor, também, que durante o armazenamento, as unidades moleculares que compõem o PBSA se mobilizaram, pelo fato da temperatura de armazenamento ser muito superior ao da T_g , levando a formação de zonas cristalinas.

6.4 Conclusão

O processo de extrusão foi suficiente para gelatinizar parcialmente o amido presente nas misturas dos filmes. A cristalinidade dos filmes é devida, em sua maior parte, à cristalinidade do PBSA e quanto maior o teor de amido, menos cristalino é o filme. Os filmes com 70% de ATP tendem a apresentar cristais do tipo V_H e B.

A temperatura de transição vítrea dos filmes de PBSA não sofre grande influência com a incorporação de ATP até o nível de 70%. Os filmes a base de PBSA apresentam 2 picos de temperaturas de fusão, que são afetadas pela incorporação de ATP.

Não houve alterações nas propriedades térmicas dos filmes de ATP:PBSA e de PBSA puro com armazenamento a temperatura ambiente em 54% de UR, em função da estabilidade do PBSA.

CAPÍTULO 7 – ANÁLISE ESPECTROSCÓPICA E ÓPTICA DE FILMES DE AMIDOS TERMOPLÁSTICOS (ATPS) E POLIBUTILENO SUCCINATO CO-ADIPATO (PBSA).

7.1 Introdução

O polibutileno succinato co-adipato (PBSA) faz parte da classe de polímeros sintéticos derivados de petróleo que, diferentemente dos plásticos convencionais, como os polietilenos e polipropilenos, são biodegradáveis e sua origem segue a tendência mundial de produção e obtenção de polímeros biodegradáveis. Apesar das ótimas propriedades funcionais apresentadas por esta classe de polímeros, o seu custo ainda é elevado, o que incentiva a sua mescla com outros polímeros biodegradáveis proveniente de fonte renovável e de custo mais baixo. Nesse aspecto, os amidos apresentam-se como uma alternativa promissora.

O amido nativo apresenta de 15 a 45% de cristalinidade (ZOBEL, 1988) e antes de ser transformado em amido termoplástico (ATP), sua estrutura cristalina deve ser rompida, permitindo a formação de um fluido viscoelástico. Para tanto, submete-se o amido a um tratamento térmico com plastificante visando a formação de ligações de hidrogênio das moléculas de amido com o plastificante, em detrimento das ligações hidroxil existentes entre as moléculas de amido nativo (HULLEMAN, JANSSEN e FEIL, 1998), de modo a obter uma solução viscosa que pode ser transformada em filmes flexíveis após secagem.

As propriedades mecânicas e de barreira dos filmes plásticos dependem do tipo de processamento e da sua composição, principalmente no que se refere à interação e compatibilidade entre seus componentes. Desse modo, são importantes a análise da estrutura física, cristalinidade e ligações químicas existentes nos filmes.

A espectroscopia no infravermelho é uma ferramenta bastante conhecida de caracterização de estruturas de polímeros. Com a introdução comercial de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) otimizaram-se as análises da frequência infravermelha, com a obtenção de um espectro de excelente resolução, permitindo identificação completa de multicomponentes de uma estrutura macromolecular polimérica. Isto é possível pelo registro de absorções características de vibrações moleculares através de um espectro com alto sinal de ruídos obtido por varredura múltipla e o cálculo da média do sinal, o que permite obter pela análise matemática

computadorizada da transformada de Fourier a subtração espectral característica do biopolímero (VICENTINI, 2003).

A chamada radiação infravermelha corresponde à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das microondas. A porção de maior utilidade está situada entre números de onda de 4.000 a 666 cm^{-1} , que corresponde a comprimentos de onda de $2,5$ a $15,0\text{ }\mu\text{m}$. As regiões do infravermelho próximo, $14.290 - 4.000\text{ cm}^{-1}$, e do infravermelho distante, $700 - 200\text{ cm}^{-1}$, também são usadas para identificação de materiais plásticos (SARANTÓPOULOS, 2002; VANSOEST *et al.*, 1994; SILVERSTEIN, BASSLER, MORRILL, 1987).

As mudanças nos espectros podem ser de dois tipos: estreitamento de bandas e alterações nos valores de intensidade de absorbância de bandas específicas. O primeiro é causado pela ordenação dos polímeros e redução no número de conformações, resultando em uma menor distribuição das energias de ligação, que é medida pela intensidade e definição dos picos. Mudanças nas intensidades dos picos se devem a mudanças específicas na conformação dos amidos como ordenação das cadeias longas e cristalinidade (VAN SOEST *et al.*, 1994).

As intensidades das bandas são expressas como transmitância (T) ou absorbância (A) em porcentagem, versus comprimento de onda (λ) ou número de onda. A transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante que nela incide. Existem dois tipos de vibrações moleculares: as deformações axiais e as deformações angulares. Uma vibração de deformação axial é um movimento rítmico ao longo do eixo da ligação, de forma que a distância interatômica aumente e diminua alternadamente. As vibrações de deformação angular correspondem a variações dos ângulos de ligação, seja internamente em um grupo de átomos seja deste grupo de átomos em relação à molécula como um todo. Assim, por exemplo, a deformação angular assimétrica no plano, a deformação angular assimétrica fora do plano e as vibrações torcionais pertencem a esta última categoria e envolvem uma mudança nos ângulos de ligação com referência a um conjunto de coordenadas colocadas de modo arbitrário na molécula (SILVERSTEIN, BASSLER, MORRILL, 1987).

Somente as vibrações que resultam em uma alteração rítmica do momento dipolar da molécula são observadas no infravermelho convencional. O campo elétrico alternado, produzido pela mudança de distribuição de carga que acompanha a vibração, acopla a vibração molecular com o campo elétrico oscilante da radiação eletromagnética e o

resultado do processo é absorção de energia radiante. A radiação infravermelha de frequência na faixa $10.000 - 100 \text{ cm}^{-1}$, quando absorvida converte-se em energia de vibração molecular. O processo é também quantizado, porém o espectro vibracional costuma aparecer como uma série de bandas ao invés de linhas porque a cada mudança de energia vibracional corresponde uma série de mudanças de energia rotacional. As linhas se sobrepõem dando lugar às bandas observadas. A frequência ou o comprimento de onda de uma absorção depende das massas relativas dos átomos, das constantes de força das ligações e da geometria dos átomos (SILVERSTEIN, BASSLER, MORRILL, 1987).

Dentre as diversas aplicações, a espectroscopia de infravermelho é útil na medida do grau de substituição (esterificação) de amidos modificados (TEIXEIRA, 2002). Os espectros de amidos, amilose e amilopectina apresentam uma banda característica em 1.023 cm^{-1} , devido, provavelmente, ao estiramento das ligações C-OH, que não têm sua intensidade afetada pela esterificação. De acordo com Silverstein *et al.* (1987), os ésteres possuem duas bandas características de absorção na região do infravermelho, bastante intensas, provenientes das deformações axiais C=O e C-O. A vibração de deformação axial das ligações C=O ocorre na região entre 1.735 cm^{-1} e 1.750 cm^{-1} , gerando uma banda intensa para ésteres alifáticos.

Embora o espectro no infravermelho seja característico da molécula como um todo, certos grupos de átomos dão origem a bandas que ocorrem mais ou menos na mesma frequência, independente da estrutura da molécula. É justamente a presença destas bandas características de grupos que permite a obtenção, através de simples exame do espectro e consulta a tabelas, de informações estruturais úteis (SILVERSTEIN, BASSLER, MORRILL, 1987).

A desvantagem da aplicação do ATP em plásticos biodegradáveis é a perda de propriedades mecânicas (aumento da rigidez) com o tempo, devido à retrogradação do amido, causada por mudanças no conteúdo de água, nas estruturas de cadeia curta e pela cristalização (VANSOEST e KNOOREN, 1996; VAN SOEST *et al.*, 1994). As propriedades dos ATPs, basicamente, estão relacionadas com a habilidade de formação de ligações de hidrogênio entre os plastificantes e a matriz de amido (MA e YU, 2004). Pela análise de FTIR, mudanças conformacionais devido à retrogradação durante armazenamento podem ser monitoradas por análises das alterações no estreitamento e intensidade das bandas características da região do espectro de 1.300 a 800 cm^{-1} (VAN SOEST, 1996).

Van Soest (1996) utilizou a FTIR para verificar a influência do glicerol na retrogradação de gel de amido de milho ceroso. De acordo com o autor, esta técnica é capaz de monitorar o grau de ordenação das cadeias ramificadas curtas num sistema de gel de amido, que está diretamente relacionado com as mudanças conformacionais a nível molecular. O processo de retrogradação de géis de amido de milho ceroso, com diferentes concentrações de glicerol, ocorre através de um processo cinético dividido em 4 estágios e, quanto maior a concentração de glicerol, menor é a taxa de retrogradação do amido. O primeiro estágio da retrogradação se caracteriza como uma ordenação conformacional pura, possivelmente envolvendo a formação de duplas hélices nas ramificações das amilopectinas no interior de uma molécula polimérica. O estágio 2 é descrito como a fase de iniciação da agregação helicoidal e crescimento dos cristais. O estágio 3 envolve a agregação primária e etapa de cristalização; este confirmado pela análise dos difratogramas dos mesmos géis, com e sem 20% de glicerol, e após 3 semanas de armazenamento. A estrutura do cristal, para ambos os géis, apresentou-se do tipo B. Desse modo, concluiu que a adição de glicerol não influencia o tipo de estrutura do cristal. Por último, o estágio 4 se caracteriza pela separação de fase da água (sinérese).

Durante o processo de retrogradação de gel de amido de batata, primeiramente o que ocorre é uma ordenação conformacional, possivelmente envolvendo a formação de duplas hélices de amilose ou ramificações da amilopectina dentro da uma única molécula do polímero. Agregação e cristalização da amilose também ocorrem durante essa primeira etapa. O resultado é um estreitamento e uma diminuição na intensidade da banda 1.053cm^{-1} no espectro e um aumento na intensidade da banda 1.153cm^{-1} . Esta última banda está relacionada com a agregação coloidal da amilopectina e crescimentos dos cristais durante armazenamento dos géis (VAN SOEST *et al.*, 1994).

O objetivo deste trabalho foi analisar o espectro de infravermelho com transformada de Fourier dos filmes de PBSA e ATP, de modo a verificar se há formação de novas ligações químicas, indicativas de interação entre os dois polímeros. Essas novas ligações podem ser relacionadas com as propriedades mecânicas e a cristalinidade dos mesmos. Também foram realizadas análises de propriedades ópticas dos filmes.

7.2 Material e Métodos

A descrição do material utilizado e a metodologia de produção e análise dos filmes estão no capítulo 3.

7.2.1 Análise de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR foram obtidos utilizando-se um Espectrofotômetro FT-IR Spectrum One provido de um acessório de Refletância Total Atenuada Universal (UATR) equipada com cristal de diamante. As amostras foram comprimidas a uma pressão elevada e controlada, aumentando o contato com o cristal e conseqüentemente melhorando a qualidade do espectro. As análises foram realizadas na região do infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR) abrangendo número de onda de 4000 a 650 cm^{-1} com resolução espectral de 4 cm^{-1} . Foram tomadas 16 varreduras de cada amostra após um mês condicionada em 54% de UR, temperatura ambiente, em triplicata.

7.2.2 Propriedades ópticas dos filmes

7.2.2.1 Cor

A cor filmes foi medida utilizando-se um colorímetro Miniscan XE (HunterLab) trabalhando com D_{65} (luz do dia) e ângulo visual de 10°, em triplicata. O filme foi colocado sobre uma placa branca padrão, e os padrões HunterLab de luminosidade (L) e croma b foram medidos. O parâmetro L varia de 0 (preto) a 100 (branco) e o croma b, do azul (-) ao amarelo (+). As medidas foram conduzidas nas amostras armazenadas a temperatura ambiente e 50-54% de UR durante 6 meses. A medição foi feita no Laboratório da Faculdade de Engenharia de Alimentos e Zootecnia da USP, Pirassununga, SP.

7.2.2.2 Opacidade

Foi determinada no mesmo equipamento de medição de cor, em triplicata. A opacidade (Y) da amostra foi calculada como a relação entre a opacidade da amostra

colocada sobre o padrão preto (Y_p) e a opacidade da amostra colocada sobre o padrão branco (Y_b), conforme a Equação 7.1. A medição foi feita no Laboratório da Faculdade de Engenharia de Alimentos e Zootecnia da USP, Pirassununga, SP com amostras condicionadas em 50-54% de UR por 6 meses.

$$Y = \frac{Y_p}{Y_b} \cdot 100 \quad (7.1)$$

O cálculo da opacidade foi realizado automaticamente pelo equipamento, pelo programa Universal Software 3.2 (Hunter Associates Laboratory, 1997). A opacidade assim medida (entre 0 e 100%), apresenta escala arbitrária. As medidas foram conduzidas em amostras armazenadas a temperatura ambiente e 50-54% de UR durante 6 meses.

7.2.2.3 Transmissão de luz especular

A transmissão de luz especular foi realizada usando-se um espectrofotômetro UV-visível (Cintra 20, Austrália) de duplo feixe nas condições: módulo de transmitância e velocidade de varredura de 120nm/min. O espectrofotômetro foi calibrado com cubeta de quartzo sem amostra como 100% de transmitância. Corpos de prova de 40 x 10mm previamente condicionados por 6 meses a temperatura ambiente e 54% de UR, foram colocados dentro da cubeta, de modo a permanecer posicionado perpendicularmente à direção do feixe de luz. Determinou-se a transmissão de luz especular (%T) do material ao longo de comprimentos de onda definidos: 250, 350, 450, 550, 650 e 750 nm de acordo com Sarantópoulos *et al.* (2002). As medidas foram feitas em triplicata no Laboratório de Físico-Química do Departamento de Ciências Agrárias da UEL, Londrina, PR.

7.2.2.4 Brilho especular

A análise de brilho especular foi realizada utilizando-se o medidor de brilho Rhopoint Novo GlossLite TM Statistical, modelo NGL – 20°/60°, série número NL050101280B. Os valores das placas padrão são: 88,4 (20°) e 94,1 unidades *gloss* (GU) (60°). Os filmes foram colocados sobre a placa e as medidas foram feitas para os dois ângulos, em triplicata. As medidas foram conduzidas em amostras armazenadas durante 6

meses a temperatura ambiente e 50-54% de UR. A medição foi feita no Laboratório da Faculdade de Engenharia de Alimentos e Zootecnia da USP, Pirassununga, SP.

3. Resultados e Discussão

A região do espectro entre 1.200 e 700cm^{-1} é definida como a região da impressão digital, onde pequenas diferenças na estrutura e na constituição de uma molécula resultam em mudanças significativas na distribuição dos picos de absorção. Todos os filmes apresentaram picos bem definidos nesta região, nas bandas 1.207 , 1.153 , 955 , 920 , 805 e 747cm^{-1} (Figura 7.1, Tabela 7.1). Esses picos podem estar relacionados com estiramento C-O do éster butirato (1.200 - 1.125cm^{-1}) e com estiramento C-O e C-C do éter alifático (1.153 e 1.046cm^{-1}) e do ácido carboxílico (955 e 920cm^{-1}), este último presente nas extremidades das cadeias poliméricas. Os picos nas bandas 805 e 747cm^{-1} se devem a balanços C-H dos grupos alcanos.

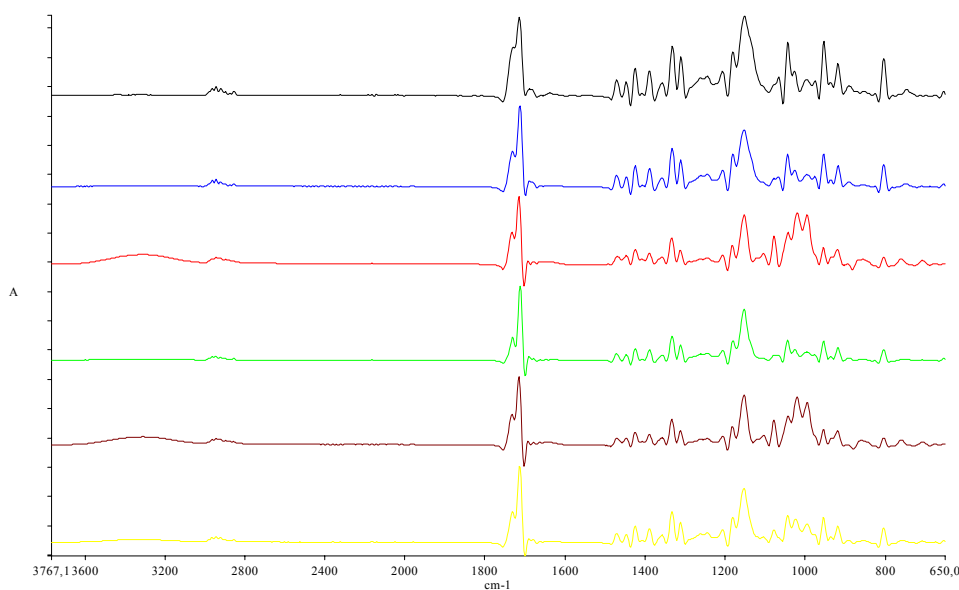


Figura 7.1 Comparação dos espectros FTIR dos filmes de PBSA (preto), F1:PBSA (30:70) (azul), F1:PBSA (70:30) (vermelho), F2:PBSA (30:70) (verde), F2:PBSA (70:30) (marrom) e F3:PBSA (30:70) (amarelo) após 1 mês de armazenamento.

Picos na região de 1.200 cm^{-1} a 900 cm^{-1} estão associados aos estiramentos das bandas C-O, C-C e C-O-H, as quais também podem ser usadas para monitoramento da concentração de amido na blenda (MARQUES *et al.*, 2006; RAGHAVAN e EMEKALAM, 2001).

Filmes com 70% de ATP, além dos picos anteriores, também apresentaram picos nas bandas 1.104 , 1.077 , 1.020 , 860 e em 759 cm^{-1} , no lugar do pico 747 cm^{-1} presente nos outros filmes. Esses picos representam estiramentos C-C e C-O do éter alifático (1.104 cm^{-1}) e aldeído alifático (1.077 e 1.020 cm^{-1}). Os outros dois picos (860 e 759 cm^{-1}) representam, provavelmente, balanço CH dos grupos alcanos do polímero. A presença do grupo aldeído nos filmes com 70% de amido se deve a provável caramelização do amido durante o processo de extrusão. Como a quantidade de amido presente nesses filmes é maior, é possível sua detecção nas análises de FTIR. Esse resultado está de acordo com a coloração creme apresentado por estes filmes e o aroma característico de caramelização detectado durante o processo de extrusão desses filmes.

O fato de todos os filmes apresentarem pico na região de 1.740 - 1.650 cm^{-1} também é um indicativo de estiramento do tipo C=O de aldeído (1.721 cm^{-1}), presentes nessa região. Além desse pico, os filmes com 70% de ATP apresentaram pico em 1.713 cm^{-1} , como nos outros filmes, resultante do provável estiramento C=O do grupo éster, presente nessa região do espectro (UMARE *et al.*, 2006).

Deslocamentos nos picos das bandas dos filmes ATP:PBSA frente aos filmes de PBSA puro podem ter sido causados pela retrogradação da amilopectina, associada ao PBSA por ligações de H e mesmo pela presença de glicerol.

Os filmes com 70% de ATP também apresentaram pico fraco alargado na região de 3.310 cm^{-1} , provavelmente devido ao estiramento -OH ocasionado por conterem maior quantidade de ATP, apresentando, conseqüentemente, maior quantidade de grupos hidrofílicos e, portanto, maior quantidade de água, o que pode ter resultado no aparecimento do pico fraco nessa região. Pico em 3.530 cm^{-1} está relacionado com a presença de grupos hidroxila livres no amido, e picos na região de 3.300 cm^{-1} a 3.200 cm^{-1} indicam a presença de ligações de hidrogênio intramolecular (MARQUES *et al.*, 2006). Deslocamento de pico para a região de 3.300 cm^{-1} , observado para filmes de ATP:PBSA, pode estar relacionado com o fortalecimento das ligações de hidrogênio por ligações cruzadas (ligações do tipo éter), ou do estiramento OH das ligações de hidrogênio com grupo carboxila (UMARE *et al.*, 2006).

Tabela 7.1 Regiões das bandas nas quais apresentaram-se picos de intensidade de absorção mostrados nos espectros obtidos pela análise de FTIR dos filmes de amido de mandioca e PBSA. *: valores em parêntesis indicam desvio padrão.

PBSA pellet	PBSA puro	F1:PBSA (30:70)	F1:PBSA (70:30)	F2:PBSA (30:70)	F2:PBSA (70:30)	F3:PBSA (30:70)
7704,9(15,8)*						
6608,8(4,3)						
3394,9(0,0)						
				3361,0(59,2)		
3303,4(0,6)			3310,7(4,5)		3308,5(1,8)	3316,3(12,7)
	2946,7(0,2)	2946,6(0,1)	2945,6(0,1)	2946,9(0,1)	2945,6(0,2)	2946,8(0,1)
2920,5(0,1)						
2850(0,1)						
			1721,8(0,0)		1721,8(0,2)	
1712,9(0,7)	1713,6(0,8)	1713,1(0,1)	1714,5(0,2)	1713,1(0,4)	1714,6(0,2)	1713,4(0,2)
1645,1(0,3)						
1471,4(0,3)	1472,2(0,1)	1472,2(0,1)		1472,3(0,1)		1472,1(0,1)
1447,8(0,0)	1447,8(0,1)	1447,8(0,0)	1447,8(0,0)	1447,8(0,0)	1447,8(0,0)	1447,9(0,0)
1425,5(0,1)	1425,8(0,2)	1425,8(0,0)	1425,6(0,0)	1425,6(0,0)	1425,6(0,0)	1425,7(0,0)
1388,2(0,1)	1388,7(0,2)	1388,4(0,1)	1389,1(0,1)	1388,6(0,0)	1388,6(0,1)	1388,7(0,0)
1331,7(1,7)	1333,1(1,2)	1333,1(0,0)	1334,8(0,2)	1333,5(0,1)	1334,8(0,3)	1333,5(0,3)
1312,7(0,5)	1312,9(0,3)	1313,0(0,0)	1313,7(0,0)	1313,3(0,0)	1313,7(0,1)	1313,3(0,1)
1247,1(0,1)	1246,7(0,2)	1246,6(0,1)	1246,4(0,1)	1246,7(0,0)	1246,5(0,2)	1246,7(0,2)
1207,1(0,2)	1207,3(0,1)	1207,4(0,0)	1207,6(0,0)	1207,4(0,0)	1207,6(0,0)	1207,5(0,0)
1179,7(0,1)						
1152,8(1,0)	1152,7(0,9)	1153,3(0,2)	1153,7(0,1)	1153,7(0,2)	1153,9(0,2)	1153,9(0,1)
			1104,3(0,1)		1104,4(0,2)	
			1077,3(0,1)		1077,6(0,1)	1077,1(0,1)
1046,4(0,4)	1046,1(0,4)	1046,0(0,1)		1046,2(0,1)		1045,8(0,1)
			1019,4(0,2)		1020,1(0,2)	1026,3(0,4)
				997,5(0,3)		
955,24(0,4)	954,9(0,4)	955,2(0,1)	956,4(0,0)	955,6(0,1)	956,5(0,1)	955,6(0,1)
918,59(0,3)	919,3(0,2)	919,0(0,1)	920,7(0,2)	919,4(0,2)	920,8(0,3)	919,6(0,1)
			860,0(0,1)		858,7(1,0)	
805,81(0,1)	805,6(0,1)	805,7(0,0)	805,4(0,1)	805,8(0,1)	805,3(0,1)	805,7(0,1)
			759,3(0,2)		759,4(0,2)	
747,21(0,3)	747,7(0,4)	748,1(0,1)		748,0(0,2)		

Picos na região de 1.472cm^{-1} - 1.246cm^{-1} estão provavelmente associados a deformações angulares do tipo CH e OH dos grupos alcanos do poliéster. O pico de $-\text{CH}_2-\text{C}$ aparece em 1.474 - 1.454cm^{-1} . Observa-se ainda que o pico em 1.472cm^{-1} desapareceu nos filmes contendo 70% de ATP, possivelmente devido à baixa concentração do poliéster nesses filmes.

Todos os filmes apresentaram pico fraco na banda 2.946cm^{-1} , que representa provável estiramento CH, de hidrocarboneto alifático, e de OH (UMARE *et al.*, 2006).

Os valores de porcentagem de transmitância de luz especular (%T) dos filmes de ATP:PBSA estão mostrados na Tabela 7.2. Os filmes de PBSA puro apresentaram valores altos e bem superiores aos valores de %T dos filmes de ATP:PBSA em qualquer comprimento de onda (λ), indicando que este filme apresenta alta transparência.

Os filmes de ATP:PBSA apresentaram baixos valores de %T e o filme F1:PBSA (70:30) apresentou uma %T ligeiramente menor que a do filme F1:PBSA (30:70) devido ao maior teor de amido na formulação. Este comportamento não foi observado na blenda F2:PBSA na faixa de λ de 450-750nm.

Comparando-se os filmes de PBSA com o de Ecoflex, este último apresenta uma transmitância de 82%, i.e, superior aos filmes de ATP:PBSA e PBSA puro (BASF, 2007).

As propriedades ópticas dos filmes são parâmetros importantes especialmente em relação ao acondicionamento de produtos. Embalagens plásticas com elevado brilho e transparência são uma ferramenta valiosa para o setor de *marketing*, que busca sempre uma boa apresentação visual do produto. Por outro lado, muitas vezes a proteção contra a incidência de luz se faz necessária (transparência baixa ou nula), por se tratar de acondicionamento de produtos sensíveis a reações de deterioração catalisadas pela luz (BROWN, 1992). Assim sendo, os filmes de PBSA puro seriam mais indicados para acondicionamento de produtos que não sofram reações de oxidação ou que precisam ser visualizados pelo consumidor, ao passo que os filmes de ATP:PBSA seriam aconselhados para produtos que requerem alguma proteção contra a luz solar, como os lípides, uma vez que estes são altamente sensíveis à luz, especialmente às radiações de comprimento de onda na região do ultravioleta (de 200-400nm). Uma outra aplicação seria com embalagem primária de produtos que receberão uma segunda embalagem.

Tabela 7.2 Valores de transmitância de luz especular (%) dos filmes de ATP:PBSA em comprimentos de onda definidos.

λ (nm)	PBSA puro	F1:PBSA (30:70)	F1:PBSA (70:30)	F2:PBSA (30:70)	F2:PBSA (70:30)	F3:PBSA (30:70)
750	79,96 (0,80) ^a	8,85 (0,80) ^b	4,80 (0,80) ^c	6,41 (0,80) ^{b,c}	5,11 (0,93) ^{b,c}	8,14 (0,80) ^{b,c}
650	77,44 (0,71) ^a	8,21 (0,71) ^b	4,59 (0,71) ^c	5,79 (0,71) ^{b,c}	4,88 (0,82) ^{b,c}	7,46 (0,71) ^{b,c}
550	74,04 (0,64) ^a	7,33 (0,64) ^b	4,27 (0,64) ^c	4,99 (0,64) ^{b,c}	4,54 (0,74) ^{b,c}	6,55 (0,64) ^{b,c}
540	73,92 (0,63) ^a	7,21 (0,63) ^b	4,22 (0,63) ^c	4,88 (0,63) ^{b,c}	4,49 (0,73) ^{b,c}	6,41 (0,63) ^{b,c}
520	73,20 (0,62) ^a	6,98 (0,62) ^b	4,13 (0,62) ^c	4,67 (0,62) ^{b,c}	4,39 (0,72) ^{b,c}	6,15 (0,62) ^{b,c}
450	68,86 (0,59) ^a	6,23 (0,59) ^b	3,84 (0,59) ^c	3,99 (0,59) ^{b,c}	4,08 (0,69) ^{b,c}	5,35 (0,59) ^{b,c}
350	61,07 (0,55) ^a	4,68 (0,55) ^b	3,06 (0,55) ^b	2,73 (0,55) ^b	3,26 (0,64) ^b	3,69 (0,55) ^b
250	31,50 (0,59) ^a	1,76 (0,59) ^b	1,07 (0,59) ^b	0,66 (0,59) ^b	1,23 (0,68) ^b	0,96 (0,59) ^b

* desvio padrão.

^{a,b,c} letras iguais na mesma linha indicam que não houve diferença significativa ao nível de 0,05 pelo teste de Tukey.

O resultado obtido em teste de opacidade está de acordo com aquele obtido no teste de transmitância: os filmes de ATP:PBSA apresentaram valores de opacidade superiores (20-26%) aos obtidos para filme de PBSA puro, que apresentou baixo valor de opacidade (4%), indicando alta transparência (Figura 7.2a).

A transmissão de luz especular de um material pode ser correlacionada com a sua capacidade em transmitir uma imagem, sendo, portanto, um indicador do grau de distorção de um objeto quando visto através do material. A propriedade chamada *Haze* também é usada como indicativo de transparência de um material, sendo que um valor alto de *Haze* compromete a visibilidade e a distinção de cores do objeto quando observado através do material, pois a dispersão da luz transmitida provoca uma perda de contraste da imagem observada (SARANTOPOULOS, 2002). Filmes de PLA da Nature Works[®] apresentam valores *Haze* de 2,1%, bem inferior aos dos filmes de polietileno Alloy da Favorite Plastics, com valores de 23% (IDES, 2007). Pode-se dizer, então, que é mais difícil visualizar um produto acondicionado por filmes a base desse último polímero do que com PLA.

A diferença de cor fornece informações apenas sobre o incremento de coloração do material, mas sem necessariamente informar a cor do mesmo, por isso é interessante

observar o comportamento dos parâmetros de cor determinados. Assim, graficou-se a variação do croma b dos filmes de PBSA puro e ATP:PBSA (Fig. 7.2b).

Os filmes de ATP:PBSA normalmente são brancos em função da opacidade que apresentam, e confirmadas em análise do parâmetro de luminosidade (L) (Figura 7.2c). Por outro lado, filmes com 70% de ATP na composição; F1:PBSA (70:30) (C) e F2:PBSA (70:30) (E); apresentaram coloração levemente amarelada, uma vez que o croma b mede a variação entre os tons azul (-b) e amarelo (+b), sendo que a amostra C foi a que apresentou maior coloração amarela ($2,18 \pm 0,06$). Os filmes com 30% de ATP mostraram-se menos amarelados que os anteriores, sendo que a amostra F3:PBSA (30:70) apresentou coloração tendendo a amarelo ($0,21 \pm 0,06$); diferentemente do filme de PBSA puro que apresentou valor de croma b negativo ($-0,87 \pm 0,06$). Isso é possível pois na metodologia de análise de cor medem-se os parâmetros de cor dos filmes colocados sobre uma placa branca padrão. Como o filme de PBSA puro é transparente, o valor de croma b indicado traduz, na realidade, a cor da placa branca padrão. Quanto mais branco a amostra, menor é o valor do croma b. Resultado semelhante foi observado para os testes de luminosidade dos filmes de PBSA puro, em que os altos valores de L foram devido ao fundo usado para as medições. Este resultado vai ao encontro daquele observado visualmente. Visualmente, os filmes com 70% de ATP apresentaram-se levemente mais amarelos que aqueles contendo 30% de ATP (Figura 7.3). Os aromas característicos sentidos ao processar os primeiros filmes pode ser um indicativo de reação de caramelização do amido (F1:PBSA e F3:PBSA) e/ou reação de Maillard (F2:PBSA), durante processamento, e justificaria o tom creme dos mesmos.

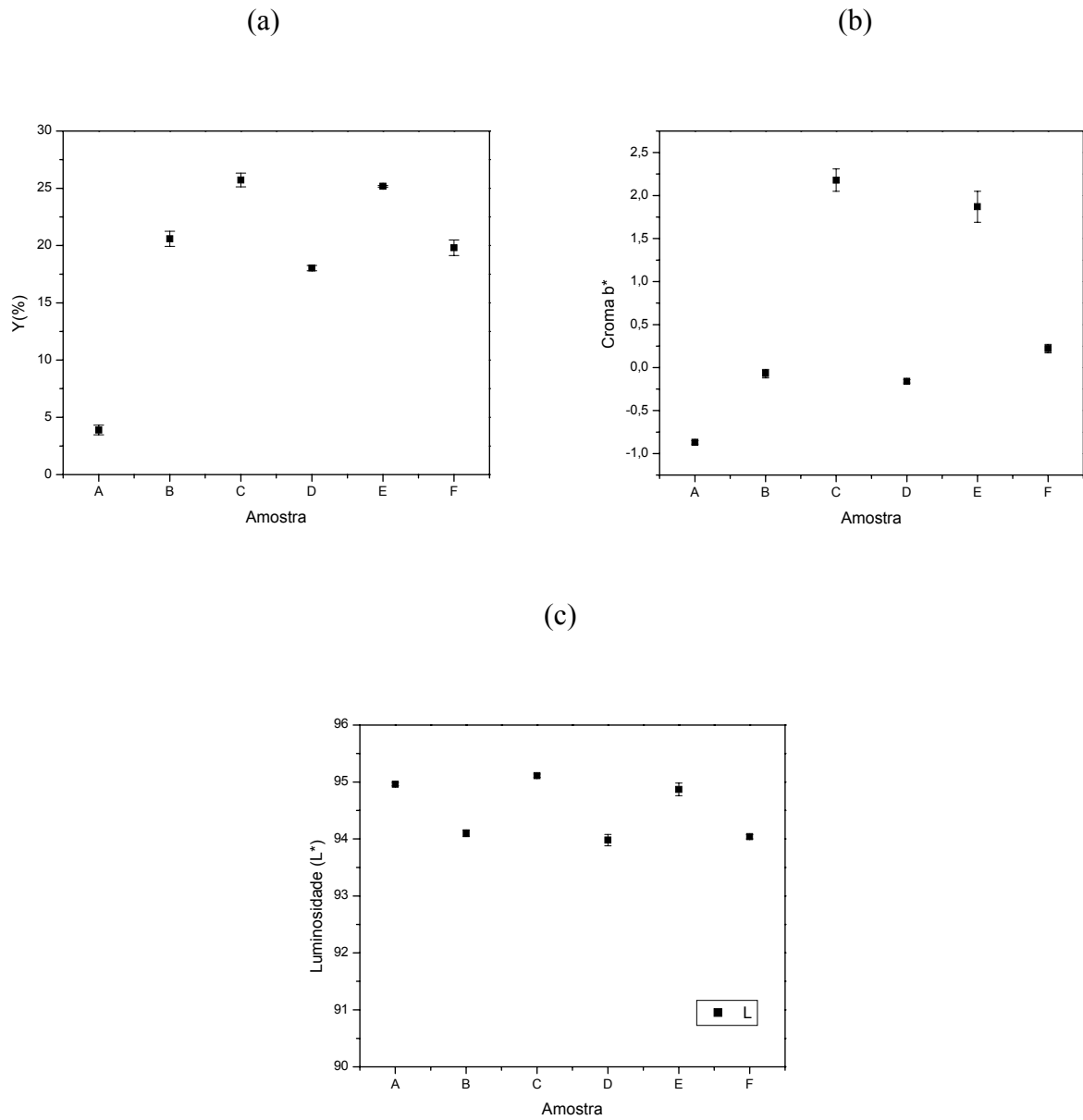


Figura 7.2 Comparação do (a) opacidade (Y, %); (b) cromas b* e (c) Luminosidade (L) dos filmes: (A) PBSA puro, (B) F1:PBSA (30:70), (C) F1:PBSA (70:30), (D) F2:PBSA (30:70), (E) F2:PBSA (70:30), (F) F3:PBSA (30:70).



PBSA puro



F3:PBSA (30:70)



F1:PBSA (30:70)



F1:PBSA (70:30)



F2:PBSA (30:70)



F2:PBSA (70:30)

Figura 7.3 Aspecto visual dos filmes de ATP:PBSA.

Como mencionado, os filmes opacos são ideais para acondicionamento de produtos sensíveis à luz, por outro lado, a coloração das embalagens também influencia a escolha do produto, filmes biodegradáveis com cor creme poderiam ser uma alternativa dependendo da aplicação.

Um outro parâmetro visual de escolha da embalagem se refere ao brilho espectral, termo usado para indicar brilho da superfície das embalagens e que expressa sua capacidade em refletir a luz incidente (SARANTÓPOULOS, 2002). Filmes de PLA da Nature Works[®] apresentam valores de brilho de 90 (medida em ângulo de 20°), ao passo que filmes de polietileno Alloy da Favorite Plastics, mostram valores brilho de 54 (medida em ângulo de 45°) (IDES, 2007). Filmes de PBSA puro mostraram valores de brilho de 28 e 45, medidas em ângulo de 20 e 60°, respectivamente. Com a incorporação de ATP, os filmes de ATP:PBSA apresentaram uma redução pronunciada nos valores de brilho para 1,1 e de 4 a 6, ao serem medidas em ângulo de 20 e 60°, respectivamente. No caso das medidas no ângulo de 60°, quanto maior a proporção de amido, menor foi o valor de brilho obtido, independente do tipo de ATP (Figura 7.4).

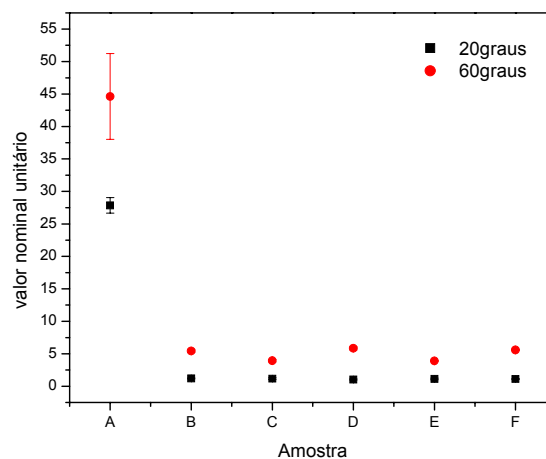


Figura 7.4 Brilho espectral dos filmes ATP:PBSA

7.4 Conclusão

A análise de FTIR não evidenciou mudanças no perfil espectrométrico dos filmes de PBSA com a incorporação de ATP, indicando pouca miscibilidade entre os polímeros, que também foi confirmada pelas análises de DSC. Filmes de PBSA puro têm suas transparência e brilho diminuídos com a incorporação de amido/glicerol e amido/glicerol/gelatina, apresentando coloração creme, que é mais evidente nos filmes (70:30) ATP:PBSA.

CAPÍTULO 8 CONCLUSÕES GERAIS

O processo de extrusão de sopro de filme tubular é um método eficiente e prático para a obtenção de filmes biodegradáveis a partir de blendas de amido termoplástico (ATP) e o polímero sintético biodegradável polibutileno succinato co-adipato (PBSA), tendo grande potencial para aplicação industrial. Os filmes formados apresentam boas propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água, que variam em função da formulação.

O ATP e o PBSA são pouco miscíveis, pois não houve alterações importantes nas ligações químicas e nas transições térmicas dos filmes. No entanto, a incorporação de ATP mantém a processabilidade de filmes de PBSA e a adição de amido de milho com alto teor de amilose, amido de milho hidroxipropilado e gelatina melhoram as propriedades mecânicas dos filmes, em relação aos que continham apenas amido de mandioca. Concentrações de 30% da mistura contendo amido de milho modificado permitem a produção de filmes tubulares por extrusão balão com propriedades mecânicas adequadas para serem usadas como sacos plásticos descartáveis.

Maiores estudos são necessários no que diz respeito aos parâmetros de processo de extrusão (extrusão reativa) de ATP/PBSA, de modo a incrementar a interação entre os dois polímeros, para formar filmes mais homogêneos, com melhores propriedades funcionais e também a utilização de outros tipos de amidos modificados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Associação Brasileira dos Produtores de Amido de Mandioca - ABAM. Disponível em: <http://www.mandioca.agr.br/portal/index.php?option=content&task=view&id=2756&Itemid=59>, acesso em 26/02/ 2007

Associação Brasileira de Embalagem - ABRE. Disponível em: http://www.abre.org.br/meio_pbr.php acesso em 14/12/2006

Associação Brasileira da Indústria de Embalagens Plásticas Flexíveis - ABIEF. Disponível em: http://www.abief.com.br/flex/flex_0018.asp acesso em 14/12/2006

Association of Official Analytical Chemists - AOAC. Official Methods of Analysis of the AOAC. 16 th ed, v 1 e 2, Gaithersburg: AOAC international, 1996, 1094p

ALVES, V.D. Biofilmes de amido de mandioca enriquecidos com amilose. 2004. 84p. Dissertação. (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2004

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting (D-882-95a). In: _____. Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia:ASTM, 1995a (CD-ROM)

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard test methods for water vapor transmission of materials (E 96-95). In: _____. Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia: ASTM, 1995b (CD-ROM)

ARAÚJO- FARRO, P. C., MENEGALLI, F.C., SOBRAL P.J.A., MENDEZ-MONTEALVO, G.; SOLORZA FERIA, J., BELLO- PEREZ, L.A.. Flow curves behaviour of film forming dispersions of quinoa starch with glycerol. Poster apresentado no V Congreso Iberoamericano de Ingeniería de Alimentos, de 4 a 7 de Setembro de 2005

ARVANITOYANNIS, I.; PSOMIADOU, E.; BILIADERIS, C. G.; OGAWA, H.; KAWASAKI, N.; NAKAYAMA, A. Biodegradable films made from low density polyethylene (LDPE), ethylene acrylic acid (EAA), polycaprolactone (PCL) and wheat starch for food packaging applications: part 3. Starch/Stärke, v. 49, n. 7-8, p. 306-322, 1997

ARVANITOYANNIS, I.; NAKAYAMA, A.; AIBA, S.-I. Edible films made from hydroxypropyl starch and gelatin and plasticized by polyols and water. Carbohydrate Polymers, v. 36, p. 105-119, 1998

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

BANKS, W., GREENWOOD, C.T., MUIR, D.D. The structure of starch. In: BIRCH, C.G., GREEN, L. (Ed). *Molecular structure and function of food carbohydrates*. London: Applied Science, p.177-194, 1973.

BASF. Disponível em : www.basf.com. Acesso em: 15/01/2007

BASU, D.; DATTA, C.; BANERJEE, A. Biodegradability, mechanical properties, melt flow index, and morphology of polypropylene/amylose/amylose-ester blends. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 85, p. 1434-1442, 2002.

BEMILLER, J N; WHISTLER, R L. Carbohydrates. In: FENNEMA, O R. *Food Chemistry*. 2^a Ed. New York: Marcel Dekker, Inc, 1993, p 157-223.

BENNING, C.J. *Plastic films for packaging, technology, applications and process economics*. Technomic Publishing Company, Inc., 1983.

BILIADERIS, C G. The structure and interactions of starch with food. *Can J of Physiol Pharmacol*, v 69, p 60-78, 1991.

BILIADERIS, C.G. Structures and phase transitions of starch in food systems. *Food Technology*, v.46, n.6, p.98-109, 1992.

BIGI, A.; BRACCI, B.; COJAZZI, G; PANZAVOLTA, S.; ROVERI, N. Drawn gelatin films with improved mechanical properties. *Biomaterials*, v.19, p.2335-2340, 1998.

BIGI, A.; PANZAVOLTA, S.; RUBINI, K. Relationship between triple-helix content and mechanical properties of gelatin films. *Biomaterials*, v. 25, p. 5675-5680, 2004.

BIZOT, H. et al. Calorimetric evaluation of the glass transition in hydrated, linear and branched polyanhydroglucose compounds. *Carb. Polymers*, 32, 33-50, 1997

BRASIL. Resolução no. 12/78 da comissão nacional de normas e padrões para alimentos. Aprova as normas técnicas especiais do estado de São Paulo, revistas pela CNNPA, relativas a alimentos (e bebidas). *Diário Oficial da República Federativa do Brasil*, Brasília, jul. 1978. Seção I, pt I

BROWN, W.E. *Plastics in food packaging- properties, design and fabrication*. New York:Marcel Dekker Inc., 1992, p 8-10. 539p.

BULEÓN, A. et al. Comparison of X-RAY diffraction patterns and sorption properties of the hydrolyzed starches of potato, wrinkled and amoth pea, broad bean and wheat. *Carbohydrate Polymers*, v7, p.461-482, 1997.

CANTOR, K. *Plástico Moderno*, 4883, 2001.

CARVALHO, R A. *Desenvolvimento e caracterização de biofilmes a base de gelatina*. 128p. Dissertação. (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

CHEETHAM, N.W.H., TAO,L. Solid state NMR studies on the structural and conformational properties of natural maize starches. *Carbohydrate Polymers*, v.36, p. 285-292, 1998.

CIACCO, C F; CRUZ, R. *Fabricação do amido e sua utilização*. Secretaria da Indústria e Comércio, Ciência e Tecnologia, São Paulo, 152p, 1982.

CIACCO, C.F. Amido e amidos modificados: características, estrutura e aplicações. Combinações de amidos com hidrocolóides. In: FERREIRA, V.L.P., SOLLER, M.P. Curso sobre propriedades de hidrocolóides e aplicações. Campinas: ITAL, 24 a 25 de novembro de 1992. 45p.

Companhia Nacional de Abastecimento - CONAB. Disponível em: <http://www.conab.gov.br> Acesso em: 1/2/2007

CORRELO, V.M., BOESEL, L.F., BHATTACHARYA, M., MANO, J.F., NEVES, N.M., REIS, R.L. Properties of melt processed chitosan and aliphatic polyester blends. *Materials Science & Engineering*, v.403, p.57-68, 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, 2006, p. 147-161

DELLA-VALLE, G. et al. Relationship between structure and viscoelastic behavior of plasticized starch. *Journal of Rheology*, v 42, 3, 507-525, 1998

DEMIATE, I. M. *Desenvolvimento de fécula de mandioca auto-expansível*. 149p. Tese (Doutorado em Agronomia – Área de concentração em Energia na Agricultura) –

Faculdade de Ciências Agrônômicas da Universidade Estadual Paulista, câmpus de Botucatu, 1999

DONHOWE, I.G.; FENNEMA, O. Edible films and coatings: characteristics, formation, definitions, and testing methods. In: KROCHTA, J.M.; BALDWIN, E.A.; NISPEROS-CARRIEDO, M.O. (Ed) Edible coatings and films to improve food quality. Lancaster: Technomic Publishing Company, Inc. 1994. p 1-24.

EERLINGEN, R.C. et al. Effects of hydrothermal treatments on the rheological properties of potato starch. *Carbohydrate Res.*, v 297, 4, 347-356, 1997

FERRERO, C., MARTINO, M.N., ZARITZKY, N.E. Corn-starch-xanthan gum interaction and its effect on the stability during storage of frozen gelatinized suspensions. *Starch/Stärke*, v.46, p. 300-305, 1994.

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

FUJIMAKI, T. Processability and properties of aliphatic polyesters, BIONOLLE, synthesized by polycondensation reaction. *Polymer degradation and stability*, v. 59, p. 209-214, 1998.

GABAS, A L. Influência das condições de secagem de ameixa (*Prunus domestica*) na qualidade do produto final. Tese de doutorado em Engenharia de Alimentos. Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, 2002.

GALLANT, D. J.; BOUCHET, B.; BALDWIN, P. M. Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization. *Carbohydrate Polymers*, v. 32, p.177-191, 1997.

GAMEL, T.H; LINSEEN, J.P.; MESALLAM, A.S; DAMER, A.A; SHEKIB, LA. Seed treatment affect functional and antinutricional properties of amaranth flours. *J. of Science of Food and Agriculture*, v 86, 7, 1095-1102, 2006

GENNADIOS,A. et al. Edible coatings and films based on proteins. In: KROCHTA, J.M.; BALDWIN, E.A.; NISPEROS-CARRIEDO, M.O. (Ed) Edible coatings and films to improve food quality. Lancaster: Technomic Publishing Company, Inc. 1994. p 210-278.

GONTARD, N; GUILBERT, S. Bio-packaging: technology and properties of edible and/or biodegradable material of agricultural origin. *Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos -SBCTA*, v 30, 1, p 3-15,1996.

GRAAF, R. A., KARMAN, A. P. JANSSEN, L. P B. M. Material properties and glass transition temperatures of different thermoplastic starches after extrusion processing. *Starch/Stärke* v. 55, 2003, p. 80-86.

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

HALLEY, P.; RUTGERS, R.; COOMBS, S.; KETTELS, J.; GRALTON, J.; CHRISTIE, G.; JENKINS, M.; BEH, H.; GRIFFIN, K.; JAYASEKARA, R.; LONERGAN, G. Developing biodegradable mulch films from starch-based polymers. *Starch/Stärke*, v. 53, p. 362-367, 2001.

HARPER, J M. Food extruders and their applications. In: MERCIER, C, LINKO, P, HARPER, J M (Ed.) *Extrusion cooking*. Minnessota: American Association of Cereal Chemists, Inc., 1989. p 1-16, 471p.

HERALD,T J; OBUZ, E; TWOMBLY, W W; RAUSCH, K D. Tensile properties of extruded corn protein low-density polyethylene films, *Cereal Chemistry*, v 79, 2, p 261-264, 2002.

HIZUKURI, S. Relationship between the distribution of the chain length of amylopectin and the crystalline structure of starch granules. *Carbohydr. Polym*, v 14, 295-306, 1985.

HOSENEY, R.C. *Principios de ciencia y tecnologia de los cereales*. Zaragoza: Acribia, 1991.321p

HULLEMAN, S. H. D., KALISVAART, M. G., JANSSEN, F. H. P., FEIL, H., VLIEGENTHART, J. F. G. Origins of B-type crystallinity in glycerol-plasticised, compression- moulded potato starches. *Carbohydr. Polym.*,v. 39 p. 351-360, 1999.

HUNTER ASSOCIATES LABORATORY, Universal Software Versions 3.2 and above. User's manual. Manual version 1.5. Hunter Associates Laboratory. Reston Virginia, 1997.

IDES. The plastic web. Disponível em: www.ides.com. Acesso em: 25/1/2007

IMBERTY, A; BULEON, A; TRAN, V; PERES, S. Recent advances in knowledge of starch structure. *Starch*, v 43, 10, p 375-384, 1991.

IMBERTY, A; PEREZ, S. A re-visit to the three-dimensional structure of B-type starch. *Biopolymers*, 27, 1205-1221, 1988

IRECHEMICAL. Disponível em: www.irechemical.com.kr. Acesso em: 15/05/2006.

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

KALICHEVSKY, M.T et al. The glass transition of amylopectin measured by DSC, DMTA and NMR. *Carbohydrate Polymers*, v.18, 77-88, 1992.

KARAN, L.B. Propriedades Funcionais de multi-misturas de amidos de milho, mandioca e cará e sua relação com as características físicas e moleculares. 133p . Tese. (Doutorado em Ciência de Alimentos), Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2003

KAWABATA, A. et al. Some physico-chemical properties of starches from cassava, arrowroot ad sago. *Journal of the Japanese Society of Starch Science*, v.81, n.4, 224-232, 1984

KROCHTA, J.M.; BALDWIN, E.A.; NISPEROS-CARRIEDO, M.O. (Ed) Edible coatings and films to improve food quality. Lancaster: Technomic Publishing Company, Inc. 1994. 379p

KTM. Greencell Biodegradable engineered foam. Disponível em: www.ktmindustries.com. Acesso em : 1/2/2007.

KUIJPERS, A.J.; ENGBERS, G.H.M.; FEIJEN, J.; DE SMEDT, S.C.; MEYVIS, T.K.L.; DEMEESTER, J.; KRIJGSVELD, J.; ZAAT, S.A.J.; DANKERT, J. Characterization of the network structure of carbodiimide cross-linked gelatin gels. **Journal of Biological Macromolecules**, v.32, n.10, p.3325-3333, 1999.

LAMPITT, L.H *et al.* The fractionation of potato starch. Part IV: The retrogradation of potato starch fractions. *Journal Soc. Chemistry Ind.* V. 67, p. 179-184, 1948

LEGROS, N. *et al.* Tensile properties and orientation evolution with processing conditions in polyethylene blown films. CD do ANTEC, 1998

LEINER DAVIS. Gelatin. Disponível em: www.gelatin.com. Acesso em: 1/3/2007

LUCAS, E. F., SOARES, B.L., MONTEIRO, E. E. Análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC) In: __. Caracterização de polímeros – Determinação de peso molecular e análise térmica Rio de Janeiro: e-papers , 2001, p.247-284

MA, X.; YU, J. The effects of plasticizers containing amide groups on the properties of thermoplastic starch. *Starch/Starke*, v 56, 545-551, 2004

MALI, S. Produção, caracterização e aplicação de filmes plásticos biodegradáveis a base de amido de cará. 150p. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Centro de Ciências Agrárias, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2002

MALI, S.; GROSSMANN, M.V.E.; GARCIA, M.A.; MARTINO, M.M.; ZARITZKY, N.E. Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. *Carbohydrate Polymers*, v50, 379-386, 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, 283-289, 2005

MARQUES, P.T; et al. Thermal properties and stability of cassava starch films cross-linked with tetraethylene glycol diacrylate. *Polymer Degradation and Stability*, 91, 726-732, 2006

MARTIN, O.; AVÉROUS, L. Poly (lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems. *Polymer*, v. 42, p. 6209-6219, 2001

MATZINOS, P; BIKIARIS, D; KOKKOU, S; PANAYIOTOU, C. Processing and characterization of LDPE/starch products. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 79, p. 2548-2557, 2001.

MCHUGH, T.A; KROCHTA, J.M. Sorbitol vs glycerol plasticized whey protein edible films: integrated oxygen permeability and tensile property evaluation. *J. Agric Food Chem*, v 42, 4, 841-846, 1994

MEADOWS,C. The effects of ageing on biodegradable starch plastic films. Trabalho de conclusão de curso para obtenção de título de Engenheiro Químico pela University of Queensland, Australia, 1998.

MIDDELMAN, S. *Fundamentals of Polymer Processing*. Nova York: McGraw Hill, 1977

MORRIS, V., J. Weak and strong polysaccharide gels. In: DICKINSON, E. Food Polymers, Gels and Colloids. Cambridge: Royal Society of Chemistry. P.310-321, 1991

MOURA, R A. Efeito das variáveis de extrusão e da incorporação de gluten, amilose e farinha de milho na qualidade tecnológica da farinha de rosca extrusada em base de trigo. 77p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000

MYLLÄRINEN, P., PARTANEN, R., SEPPÄLÄ, J., FORSSELL, P. Effect of glycerol on behaviour of amylase and amylopectin films. Carbohydrate Polymers. v. 50, p. 355-361, 2002

NIKOLIC, M. S., DJONLAGIC, J. Synthesis and characterization of biodegradable poly(butylene succinate-co-butylene adipate)s. Polymer Degradation and Stability v. 74, p. 263-270, 2001

NODA, T. *et al.* Physicochemical properties of starches from purple and orange fleshed sweet potato at two levels of fertilizer. Starch/Stärke, v.48, p.395-399, 1996

ORFORD, P.D. *et al.* Effect of water as a diluent on the glass transition behaviour of malto oligosaccharides, amylose and amylopectin. Int. J. of Biol. Macromol., v.11, p.91-96, 1989

PEACOCK, A.J. Handbook of polyethylene: structure, properties and applications, NovaYork: Marcel Deker, 2000.

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

POLLIO, M L; RESNIK, S L; GALAK, M; DOMINELLI, S; MOLLO, M. Propriedades de películas compuestas de EVOH y almidón. In: SOBRAL, P J A; CHUZEL, G. Anais do Workshop sobre Biopolímeros, Pirassununga: FZEA, 1997, p 98-101

RAGHAVAN, D; EMEKALAM, A. Characterization of starch/polyethylene & starch/polyethylene/poly(lactic acid) composites. Polymer Degradation and Stab., v.72, 3, 509-517, 2001

RATTO, J.O., STENHOUSE, P.J., AUERBACH, M., MITCHELL, J., FARRELL, R. Processing, performance and biodegradability of a thermoplastic aliphatic polyester/starch system. Polymer, v.40, p. 6777-6788, 1999

RAY, S. S., BOUSMINA, M. Poly(butylenes succinate-co-adipate)/montmorillonite nanocomposites: effect of organic modifier miscibility on structure, properties, and viscoelasticity. *Polymer*, v. 46, p. 12430-12439, 2005

RINDLAV, A; HULLEMAN, S H D; GATENHOLM, P. Formation of starch films with varying crystallinity. *Carbohydr Polym*, v 34, 1-2, p 25-30, 1997

RINDLAV-WESTLING, A; STADING, M; HERMANSSON, A M; GATENHOLM, P. Structure, mechanical and barrier properties of amylose and amylopectin films. *Carbohydrate Polymers*, v 36, p 217-224, 1998

ROSA, D. S., LOPES, D. R., CALIL, M. R., Thermal properties and enzymatic degradation of blends of poly(ϵ -caprolactone) with starches. *Polymer Test*. V. 24, p. 756-761, 2005

ROSATO, D.V.; ROSATO, D.V. Blown molding handbook, Hanser Publishers, p. 614-618, 1988

SAKANAKA, L.S. Estudo das condições de armazenamento sobre as propriedades mecânicas e de barreira de biofilmes de gelatina reticulada. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002

SANTANA, R.M., MANRICH, S. Filmes tubulares de compósitos de termoplásticos pós-consumo: análise térmica e mecânica. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol.15, no.3, p.163-170, 2005

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

SARANTÓPOULOS, C.I.G.L., OLIVEIRA, L.M., PÁDUA,M., COLTRO,L., ALVES, R.M.V., GARCIA, E.E.C. Embalagens plásticas flexíveis. Campinas:CETEA/ITAL, 2002. 267p

SEBIO, L. Efeito de alguns parâmetros operacionais de extrusão nas propriedades físico-químicas da farinha de inhame (*Dioscorea rotundata*). 1996. 106p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996

_____. Desenvolvimento de plástico biodegradável a base de amido, gelatina pelo processo de extrusão. Avaliação das propriedades mecânicas, térmicas e de barreira. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003

SHI, Y *et al.* Molecular structure of a low-amylopectin starch and other high-amylose maize starches. *Journal of Cereal Science*, v.27, n.3, p. 289-299, 1998

SHOGREN, R.L. Effect of moisture content on the melting and subsequent physical ageing of corn starch. *Carbohydr. Polym*, v 19, 83-90, 1992

SHOGREN, R.L.; SWANSON, C.L.; THOMPSON, A.R. Extrudates of corn starch with urea and glycols: structure/mechanical property relations. *Starch/Starke*, v 44, 335-338, 1992

SIDNEY, L. *Plastics extrusion technology handbook*. Industrial Press Inc. New York, 1981, 200p

SILVERSTEIN, ROBERT M.; BASSLER, G. CLAYTON; MORRILL, TERENCE C. Tradução: De Alencastro, Ricardo Bicca; Faria, Roberto de Barros. *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. Rio de Janeiro: Editora Guanabara S. A., 1987. 299p

SOARES JR., M S. Características físicas e valor biológico de rações aquáticas elaboradas em extrusor de dupla rosca com diferentes níveis de substituição do farelo de soja pela soja integral. 167 p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2000

STENHOUSE, P. J.; RATTO, J. A.; SCHNEIDER, N. S. Structure and properties of starch/poly(ethylene-co-vinyl alcohol) blown films. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 64, p. 2613-2622, 1997

TAN, I.; WEE, C. C.; SOPADE, P. A.; HALLEY, P. J. Investigation of the starch gelatinisation phenomena in water-glycerol systems: application of modulated temperature differential scanning calorimetry. *Carbohydrate Polymers*, v. 58, p. 191-204, 2004

TEIXEIRA, M. A. V. Amidos quimicamente modificados empregados na substituição de gordura em alimentos. Tese (Doutorado), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002

THIRÉ, R.M, SIMÃO, R.A, ARAÚJO, P.J, ACHETE, C.A ANDRADE, C T. Redução da Hidrofilicidade de Filmes Biodegradáveis à Base de Amido por meio de Polimerização por Plasma. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 14, nº 1, p. 57-62, 2004

THOMAZINE, M., CARVALHO, R.^a, SOBRAL P.J.A Physical Properties of gelatin films plasticized by blends of glycerol and sorbitol. *Journal of Food Science*, v.70, n.3, p.172-176, 2005

TORRES, G.B e SINÉZIO, J. C .C, Tratamento corona e medidas de ângulo de contato em embalagens poliméricas pós-consumo, VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 2005

TUSCHOFF, J.V. Hydroxypropylated starches. In: *Modified starches : properties and uses*. Ed. By: Wurzburg, O.B. Boca Raton: CRC Press, p 90-95, 1997

UMARE, SS; CHANDURE, A S; PANDEY, R A. Synthesis, characterization and biodegradable studies of 1-3 propanediol based polyesters. *Polymer Degradation and Stability*, 1-16, oct 2006.

Universidade Estadual Paulista - UNESP. Disponível em: <http://www.sorocaba.unesp.br/gpm/angulo%20cont%20energia%20superf.htm>. Acesso em: 2/3/2007

VAN SOEST, J. J. G. Starch and starch plastics In: *___ Starch plastics: structure-property relationships*. Utrecht. Tese (Doutorado), Holanda, p.9-32, 1996

VAN SOEST, J. J. G., ESSERS, P. Influence of amylose-amylopectin ratio on properties of extruded starch plastic sheets. *J.M.S. Pure Appl. Chem.*, v. A34 n. 9, p. 1665-1689, 1997

VAN SOEST, J. J. G., HULLEMAN, S. H. D., WIT, D., VLIAGENTHAR, J. F. G. Changes in the mechanical properties of thermoplastic potato starch in relation with B-type crystallinity. In: VAN SOEST, J. J. G. *Starch plastics: structure-property relationships*. Utrecht. Tese (Doutorado), Holanda, p.128-141, 1996a

VAN SOEST, J. J. G., HULLEMAN, S. H. D., WIT, D., VLIAGENTHAR, J. F. G. Crystallinity in starch plastics. In: VAN SOEST, J. J. G. *Starch plastics: structure-property relationships*. Utrecht. Tese (Doutorado), Holanda, p.92-109, 1996b

VAN SOEST, J. J. G.; KNOOREN, N. Influence of glycerol and water content on the structure and properties of extruded starch plastic sheets during aging. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 64, p. 1411-1422, 1997

VAN SOEST, J. J. G.; VLIEGENTHART, J. F. G. Crystallinity in starch plastics: consequences for material properties. *Tibtech*, v. 15, p. 208-213, 1997

VAN SOEST, J.J.G.; WIT, D., TOURNOIS, H.;VLIEGENTHAR, J. F. G. Retrogradation of potato starch as studied by fourier transform infrared spectroscopy. *Starch/Starke*, v46, n12, 453-457,1994

VEIS, A. The macromolecular chemistry of gelatin. New York, NY: Academic Press, Inc., 1964.

VICENTINI, N M. Elaboração e caracterização de filmes comestíveis a base de fécula de mandioca para uso em pós-colheita. 2003. 198p. Tese (Doutorado em Agronomia/Horticultura) – Faculdade de Ciências Agrônômicas da Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2003

VORWERG, W.; DIJKSTERHUIS, J.; BORGHUIS, J.; RADOSTA, S.; KRÖGER, A. Film properties of hydroxypropyl starch. *Starch/Stärke*, v. 56, p. 297-306, 2004

WANG, Y.; PADUA, G. W. Tensile properties of extruded zein sheets and extrusion blown films. *Macromol. Mater. Eng.*, v. 288, n. 11, p. 886-893, 2003

WANG, Y.J. WHITE, P.; POLLAK, L. Physicomechanical properties of starches from mutant genotypes of the Oh43 inbred line. *Cereal Chemistry*, v 70, n2, 199-203, 1993

ZELEZNAK, K.J.; HOSENEY, R.C. The role of water in the retrogradation of wheat starch gels and bread crumb. *Cereal Chemistry*, v 63, 407-413, 1987.

ZHAO, J. H., WANG, X. Q., ZENG, J., YANG, G., SHI, F. H., YAN, Q., Biodegradation of poly(butylenes succinate-co-butylene adipate) by *Aspergillus versicolor*. *Polymer Degradation and Stability*,v. 90, 2005, p. 173-179

ZOBEL, H. F. Molecules to granules: a comprehensive starch review. *Starch/Stärke*, v. 40, n. 2, p. 44-50, 1988

ZOBEL, H F. X-ray analysis of starch granules. In: WHISTLER , R L. *Methods in carbohydrate chemistry*. New York: Academic Press, 1964, v 4, p.109-113

ANEXO A

Tabela A.1 Valores dos testes mecânicos feitos nos *pellets* de ATP, de acordo com Planejamento experimental 2^3 . X_1 : Concentração de gelatina (g/100g de amido de mandioca), X_2 : Concentração de amido hidroxipropilado (g/100g de amido de mandioca), X_3 : Relação amido mandioca:amido milho modificado Hylon V:glicerol, Y_1 : Tensão na ruptura (MPa), Y_2 : Elongação na ruptura (%), Y_3 : Módulo de elasticidade (MPa).

Tratamento	Variáveis Independentes						Respostas		
	Codificadas			Reais			Y_1	Y_2	Y_3
	X_1	X_2	X_3	X_1	X_2	X_3			
1	1	1	1	4	20	[2:2:1]	5,6 (0,3)	59,1 (9,6)	165,3 (18,5)
2	1	1	-1	4	20	[4:0:1]	15,6 (1,12)	5,7 (1,5)	678,2 (93,7)
3	1	-1	1	4	2	[2:2:1]	6,6 (0,4)	40,4 (10,5)	280,6 (35,3)
4	1	-1	-1	4	2	[4:0:1]	13 (1,8)	7,8 (2,1)	550 (126,7)
5	-1	1	1	1	20	[2:2:1]	7,1 (0,7)	44,9 (6,4)	265,1 (24,2)
6	-1	1	-1	1	20	[4:0:1]	15,7 (1,1)	5,9 (0,9)	686,2 (6,0)
7	-1	-1	1	1	2	[2:2:1]	7,5 (0,6)	43,6 (11,5)	299 (33,6)
8	-1	-1	-1	1	2	[4:0:1]	9 (0,4)	14,2 (5,6)	350,4 (75,9)
9 (c)	0	0	0	2,5	11	[3:1:1]	14,0 (0,7)	8,1 (1,0)	350,4 (46,8)
10 (c)	0	0	0	2,5	11	[3:1:1]	14,0 (0,7)	8,1 (1,0)	350,4 (46,8)



Figura A.1 Esquema de teste de tração com *pellet* de ATP resultante da primeira extrusão.

ANEXO B

Tabela B.1 - Propriedades mecânicas, Força máxima (N), Tensão na Ruptura (MPa), Elongação (%) e Módulo de Young (MPa), de filmes biodegradáveis de ATP:PBSA. DL - Direção Longitudinal.

Amostra	Força Máxima (N)	Tensão na ruptura (MPa)	Elongação (%)	Módulo de Young (MPa)
PBSA puro (A)	30,78 (\pm 3,44) ^a	33,76 (\pm 2,76) ^a	233,1 (\pm 34,7) ^b	290,7 (\pm 27,4) ^a
F1:PBSA (30:70) (B)	15,90 (\pm 3,59) ^{b,c}	5,20 (\pm 0,65) ^e	52 (\pm 13,8) ^{c,d}	125,3 (\pm 16,9) ^c
F1:PBSA (70:30) (C)	18,96 (\pm 1,97) ^{b,c}	6,96 (\pm 1,16) ^{d,e}	3,9 (\pm 1,0) ^d	324,5 (\pm 59,2) ^a
F2:PBSA (30:70) (D)	12,97 (\pm 2,10) ^c	10,29 (\pm 0,92) ^c	106,5 (\pm 46,2) ^c	177,5 (\pm 4,0) ^{b,c}
F2:PBSA (70:30) (E)	14,66 (\pm 0,24) ^c	9,66 (\pm 0,24) ^{c,d}	29,9 (\pm 4,9) ^d	205 (\pm 44,8) ^b
F3:PBSA (30:70) (F)	22,36 (\pm 5,08) ^b	14,30 (\pm 1,39) ^b	330,4 (\pm 18,5) ^a	196,9 (\pm 5,7) ^b

a,b,c,d letras iguais na mesma coluna indicam que não houve diferença significativa ao nível de 0,05 pelo teste de Tukey.

Tabela B.2 - Propriedades mecânicas, Força máxima (N), Tensão na Ruptura (MPa), Elongação (%) e Módulo de Young (MPa), de filmes biodegradáveis de ATP:PBSA. DT - Direção Transversal.

Amostra	Força Máxima (N)	Tensão na ruptura (MPa)	Elongação (%)	Módulo de Young (MPa)
PBSA puro (A)	13,36 (\pm 1,36) ^b	14,74 (\pm 1,02) ^a	7,24 (\pm 2,42) ^c	439,95 (\pm 22,76) ^a
F1:PBSA (30:70) (B)	8,14 (\pm 0,99) ^c	2,82 (\pm 0,23) ^e	9,21 (\pm 0,84) ^c	125,43 (\pm 9,78) ^d
F1:PBSA (70:30) (C)	15,53 (\pm 0,40) ^{a,b}	5,52 (\pm 0,31) ^d	1,97 (\pm 0,21) ^c	324,95 (\pm 37,73) ^b
F2:PBSA (30:70) (D)	7,55 (\pm 0,41) ^c	7,01 (\pm 0,19) ^c	46,92 (\pm 9,37) ^a	173,84 (\pm 4,40) ^{c,d}
F2:PBSA (70:30) (E)	13,25 (\pm 1,92) ^b	7,70 (\pm 0,60) ^{b,c}	10,38 (\pm 2,81) ^{b,c}	221,87 (\pm 44,44) ^c
F3:PBSA (30:70) (F)	15,77 (\pm 1,32) ^a	8,40 (\pm 0,44) ^b	18,39 (\pm 5,30) ^b	219,96 (\pm 27,96) ^c

a,b,c,d letras iguais na mesma coluna indicam que não houve diferença significativa ao nível de 0,05 pelo teste de Tukey.