

FILMES MISTOS DE AMIDO TERMOPLÁSTICO, POLI(ÁLCOOL VINÍLICO) E ARGILAS ORGANOFÍLICAS

Izabel Cristina da Silva Grem

Dissertação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, submetida ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências MSc, em Ciência e Tecnologia de Polímeros, sob orientação da Professora Cristina Tristão de Andrade.

Rio de Janeiro

2010

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Dissertação de Mestrado:

Filmes mistos de amido termoplástico, poli(álcool vinílico) e argilas organofílicas.

Autor: Izabel Cristina da Silva Grem

Orientador: Cristina Tristão de Andrade

Data da defesa: 12 de fevereiro de 2010

Aprovada por:

Professora Cristina Tristão de Andrade, DSc
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ
Orientadora/Presidente da Banca Examinadora

Gisela Kloc Lopes, DSc
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ
Co-orientadora

Professora, Maria de Fátima Vieira Marques, DSc
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ

Professor Ricardo Cunha Michel, DSc
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ

Professora Maria Celiana Pinheiro Lima, DSc
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro- IFRJ

FICHA CATALOGRÁFICA

Grem, Izabel Cristina da Silva.

Filmes mistos de amido termoplástico, poli(álcool vinílico) e argilas organofílicas / Izabel Cristina da Silva Grem – Rio de Janeiro, 2010.
xii, 100f.: il. 30 cm

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA, 2009.

Orientadora: Cristina Tristão de Andrade

1. Amido termoplástico. 2. Poli(álcool vinílico). 3. Argila organofílica.. 4. Mistura polimérica. I. Andrade, Cristina Tristão de (Orient.). II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano. III. Título.

Esta dissertação de Mestrado foi desenvolvida nos Laboratórios do Instituto de Macromoléculas Professara Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Dedicada aos meus pais, Rita e Geraldo,
por me amarem, me compreenderem e
serem imprescindíveis em toda minha
trajetória.

AGRADECIMENTOS

- Primeiramente a Deus por estar sempre presente em minha vida.
- À minha família: meus pais, Rita e Geraldo; minha irmã, Fernanda; meu sobrinho, Lucas, que estiveram ao meu lado em todos os momentos, sempre me dando forças. Sei que posso sempre contar com vocês. Obrigada!
- À professora Dra. Cristina Tristão de Andrade pela orientação, paciência, dedicação e disposição em ajudar neste trabalho.
- À minha co-orientadora e amiga Gisela Kloc Lopes que sempre teve tanta paciência e disposição em me ajudar.
- Aos meus amigos do laboratório de Polímeros Hidrossolúveis (J-123), em especial Bianca Barreto, Regina Felipe, Felipe Lima, Ivan Ribeiro, Ana Carolina e Ana Paula. Adorei passar esses anos ao lado de pessoas tão especiais como vocês. Sei que a amizade aqui conquistada vai além do ambiente de trabalho.
- Aos meus amigos que sempre estiveram do meu lado e que souberam entender a minha ausência em algumas ocasiões.
- A alguns amigos em especial como Michelli Siqueira, Renato Mello, Renato Jonas, Flávio James, Beatriz Vieira, que estiveram sempre presentes na minha caminhada.
- Aos professores do IMA, que muito contribuíram para meu desenvolvimento acadêmico;
- Aos funcionários da Biblioteca pelo auxílio e apoio, também a Lea Lopes pelas análises de TGA, Beatriz Chagas, Valquíria e Glória, e todos aqueles sempre se mostraram prestativos;
- A todos aqueles que direta ou indiretamente me ajudaram.

“Jamais considere seus estudos como uma obrigação, mas como uma oportunidade invejável para aprender a conhecer a influência libertadora da beleza do reino do espírito, para seu próprio prazer pessoal e para proveito da comunidade à qual seu futuro trabalho pertencer”.

Albert Einstein

Resumo da Dissertação apresentada ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (MSc), em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

FILMES MISTOS DE AMIDO TERMOPLÁSTICO, POLI(ÁLCOOL VINÍLICO) E ARGILAS ORGANOFÍLICAS

Izabel Cristina da Silva Grem

Orientadora: Cristina Tristão de Andrade

No presente trabalho, biofilmes de amido termoplástico, poli(álcool vinílico) e argilas organofílicas, em presença de glicerol como plastificante, foram preparados pela técnica de vazamento (“casting”). As argilas usadas foram a Cloisite®15A e a Cloisite®30B, ambas nas concentrações 1, 3 e 5% m/m, em relação à massa de amido. A argila foi adicionada ao amido que, após gelatinizado, foi misturado à solução de poli(álcool vinílico) nas relações volumétricas de 30:70, 50:50 e 70:30. As soluções filmogênicas foram caracterizadas quanto às suas propriedades reológicas e por microscopia óptica. Após a secagem, os filmes foram caracterizados por difração de raios X (XRD), análise termogravimétrica (TGA), microscopia eletrônica de varredura (MEV), e quanto à hidrofiliabilidade e biodegradabilidade. Foi observado que a adição de argila aos filmes contribuiu para a compatibilização entre os componentes, o decréscimo da hidrofiliabilidade, e para favorecer a biodegradação.

Rio de Janeiro

2010

Abstract of the Thesis presented to Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano of Universidade Federal do Rio de Janeiro, as partial fulfillment of the requirement for the degree of Master in Science (MSc), Science and Technology of Polymers.

MIXED FILMS OF THERMOPLASTIC STARCH, POLY(VINYL ALCOHOL) AND ORGANOPHILIC CLAYS

Izabel Cristina da Silva Grem

Thesis Supervisor: Cristina Tristão de Andrade

In this present work, biofilms of thermoplastic starch, polyvinyl alcohol and organoclays, in the presence of glycerol as plasticizer, were prepared by the casting technique. The clays used were Cloisite®15A and Cloisite®30B, at 1%, 3% and 5% w/w concentrations. The clay was added to starch and, after starch gelatinization, their dispersion was mixed with the poly(vinyl alcohol) solution at 30:70, 50:50 and 70:30 volume ratios. The filmogenic solutions were characterized by rheological measurements, and optical microscopy. After drying, the films were characterized by X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM). The films were also characterized by contact angle measurements, and were submitted to biodegradation tests in soil. It was observed that the addition of clay contributed to increase the compatibility between the components, to decrease hydrophilicity, as well as to promote biodegradation.

Rio de Janeiro

2010

Parte desta Dissertação de Mestrado foi apresentada nos seguintes congressos:

- “Investigação da morfologia de filmes finos de misturas TPS/PVOH” - Izabel Cristina da Silva Grem, Gisela Klok Lopes e Cristina Tristão de Andrade, 10ºCBPol, 2009, Foz do Iguaçu – PR, Brasil.
- “Uso de glicerol como plastificante em filmes finos de misturas TPS/PVOH” – Izabel Cristina da Silva Grem, Gisela Kloc Lopes e Cristina Tristão de Andrade, III Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2009, Brasília – DF, Brasil.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
3.1. Biofilmes	3
3.2. Amido	6
3.3. Poli(álcool vinílico) (PVOH)	11
3.4. Misturas amido/PVOH	14
3.5. Híbridos polímeros/argilominerais	17
4. MATERIAIS E MÉTODOS	21
4.1. MATERIAIS	21
4.1.1. Reagentes	21
4.1.2. Equipamentos	22
4.2. MÉTODOS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	22
4.2.1. Preparação das soluções filmogênicas	22
4.2.1.1. Para obtenção de filmes de amido	22
4.2.1.2. Para obtenção de filmes de mistura amido/PVOH	23
4.2.1.3. Para obtenção de filmes de mistura amido/argila/PVOH	23
4.2.1.4. Para obtenção de filmes de PVOH	23
4.2.2. Preparação dos filmes	24
4.2.3. Propriedades reológicas das soluções filmogênicas	24
4.2.4. Difração de raios-X (XRD)	27
4.2.5. Medidas de ângulo de contato	27
4.2.6. Microscopia óptica	29
4.2.7. Termogravimetria (TGA)	29
4.2.8. Teste de biodegradabilidade	29
4.2.9. Microscopia eletrônica de varredura	30
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	30

5.1. Propriedades reológicas das soluções filmogênicas	31
5.2. Difração de raios-X (XRD)	42
5.3. Medidas de ângulo de contato	49
5.4. Microscopia óptica	55
5.5. Termogravimetria (TGA)	65
5.6. Teste de biodegradabilidade	70
5.7. Microscopia eletrônica de varredura	74
6. CONCLUSÕES	80
7. SUGESTÕES	81
8. BIBLIOGRAFIA	82
9. ANEXOS	94

1 – INTRODUÇÃO

Os plásticos são muito utilizados em quase todas as áreas da vida cotidiana e são produzidos por grandes indústrias em todo o mundo. São materiais escolhidos para muitas aplicações devido a seu peso leve, baixo custo, durabilidade e facilidade de processamento nas formas desejadas. Porém, os plásticos têm sido amplamente usados na produção de artefatos descartáveis. Milhões de toneladas de materiais plásticos são produzidos todos os anos. Após um curto período de uso, os plásticos são descartados em lixeiras, criando milhares de substâncias nocivas às espécies vivas e ao meio ambiente (RAHMAT *et al*, 2008, RINDLAV *et al*, 1997). Além da forte poluição que acompanha o seu descarte, eles levam centenas de anos para serem degradados, o que torna a quantidade de lixo plástico um sério problema. Plásticos sintéticos, como poliestireno, polipropileno e polietileno, são amplamente utilizados em nossa vida diária, na indústria de alimentos, nos campos biomédicos e na agricultura (GUOHUA *et al*, 2006).

Nas últimas duas décadas, materiais biodegradáveis têm chamado a atenção como alternativa para os plásticos derivados de petróleo, devido ao seu potencial benéfico ao meio ambiente. A biodegradação envolve a degradação enzimática e química por microorganismos vivos (TUDORACHI *et al*, 2000).

Alguns polímeros biodegradáveis foram obtidos. Em geral, o custo de produção é elevado, o que os torna de aplicação inviável (CHIELLINI *et al*, 2001). Esses polímeros devem ser usados em outras aplicações, como a produção de artefatos de alto valor agregado na área de biomedicina (AVELLA *et al*, 2005). Culturas renováveis, resíduos agrícolas, e/ou polímeros naturais são boas fontes de materiais poliméricos de baixo custo (CHIELLINI *et al*, 2001).

A maioria dos polímeros sintéticos não pode ser degradada por microorganismos. Para aumentar a sua biodegradabilidade, polímeros não biodegradáveis são associados com polímeros totalmente biodegradáveis como poliésteres alifáticos, ou polímeros naturais. Os produtos de fontes agrícolas constituem uma boa alternativa no desenvolvimento de materiais degradáveis (JAYASEKARA *et al*, 2004). O amido é um polímero renovável e completamente

biodegradável, prontamente disponível em alta pureza e baixo custo, e por isso seu uso é crescente em muitas aplicações (JAYASEKARA *et al*, 2004; JANSSON, THUVANDER, 2004; TUDORACHI *et al*, 2000). No entanto, o amido não apresenta boas propriedades físico-mecânicas, assim como o seu processamento é bem mais difícil. Assim, a substituição total dos materiais sintéticos pelo amido termoplástico requer certas modificações. Uma delas consiste no desenvolvimento de compósitos. Uma das alternativas sugeridas seria incorporar o amido em uma matriz forte (TUDORACHI *et al*, 2000). O poli(álcool vinílico) tem sido estudado como um polímero biodegradável de potencial, devido ao seu alto grau de biodegradabilidade, o qual fornece um suporte estável para filmes de amido (XIONG *et al*, 2008; JAYASEKARA *et al*, 2004). Os produtos de amido são hidrofílicos e quebradiços. Algumas propriedades do amido podem ser melhoradas a partir de misturas com polímeros sintéticos (TUDORACHI *et al*, 2000).

As propriedades mecânicas e de biodegradabilidade dos filmes de misturas de amido/PVOH têm sido pesquisadas; entretanto, sua vasta aplicabilidade é limitada pela falta de resistência à água e às propriedades mecânicas empobrecidas dos filmes de misturas de amido/PVOH (XIONG *et al*, 2008, GUOHUA *et al*, 2006).

Muitas tentativas têm sido feitas para superar esses problemas. Entretanto, a biodegradabilidade dos filmes de amido diminui com a adição de polímeros sintéticos não-degradáveis. Logo, muito interesse reside em misturas de amido com polímeros sintéticos biodegradáveis (GUOHUA *et al*, 2006). Mesmo assim, as diferentes características do amido e dos polímeros sintéticos dificultam a obtenção de mistura com as propriedades desejáveis. Portanto, a seleção de métodos adequados e melhorados para aumentar a compatibilidade do amido e do polímero sintético desempenha papel muito importante. Pesquisadores têm trabalhado para melhorar a compatibilidade do amido com polímeros sintéticos por meio da modificação química de um dos componentes da mistura. A adição de agentes compatibilizantes, a reticulação química e física tendem a melhoram as propriedades estruturais das misturas poliméricas (RAHMAT *et al*, 2009).

Esses novos materiais bioplásticos substituem os plásticos sintéticos em todas as aplicações, mas eles podem encontrar aplicações específicas,

principalmente nos casos em que a recuperação dos plásticos não é economicamente viável, tais como artigos descartáveis (CHIELLINI *et al*, 2001).

2. OBJETIVOS

Os objetivos dessa dissertação de mestrado foram:

- Obter filmes formados pela mistura de dispersões de amido de milho e soluções de poli(álcool vinílico), com a adição de argilas organofílicas.
- Caracterizar as propriedades reológicas das soluções e dispersões filmogênicas.
- Caracterizar os filmes obtidos quanto às suas propriedades térmicas e morfológicas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Biofilmes

Biofilme é um filme fino preparado a partir de materiais biológicos, que deve ter como função a proteção do produto a ser embalado a danos físicos e biológicos e, assim, aumentar a sua vida útil (BERTUZZI *et al*, 2007).

Recentemente, tem havido um grande interesse pelo desenvolvimento de biofilmes comestíveis ou degradáveis biologicamente, principalmente devido à demanda por alimentos de alta qualidade, às preocupações ambientais sobre o descarte dos materiais não renováveis das embalagens para alimentos e às oportunidades para criar novos mercados para as matérias-primas formadoras de filme, derivadas de produtos agrícolas (HENRIQUE *et al*, 2008). Esses filmes têm sido estudados como substitutos para embalagens convencionais em algumas aplicações (BERTUZZI *et al*, 2007).

Os biofilmes são geralmente produzidos com materiais biológicos, como polissacarídeos, proteínas, lipídeos, derivados ou a combinação deles (HENRIQUE *et al*, 2008; FAKHOURI *et al*, 2007). Polissacarídeos, como o amido e os derivados de celulose têm sido usados como filmes comestíveis em embalagens para alimentos. Eles são conhecidos por terem uma barreira eficiente ao transporte de gases (O₂, CO₂). Entretanto, eles apresentam alta permeabilidade ao vapor d'água (BERTUZZI *et al*, 2007).

A obtenção desses filmes, assim como a de coberturas biodegradáveis, está baseada na dispersão ou solubilização dos biopolímeros em um solvente (água, etanol ou ácidos orgânicos) e o acréscimo de aditivos (plastificantes ou agentes de liga) para obter uma solução ou dispersão filmogênica. Após a preparação, estas coberturas devem passar por uma operação de secagem para a formação dos filmes ou coberturas tipo “*casting*”.

A espessura dos filmes formados é um parâmetro que influencia as suas propriedades. O controle da espessura dos filmes é importante para se avaliar a uniformidade desses materiais, a repetibilidade da medida de suas propriedades e a validade das comparações entre os filmes. O controle da espessura dos filmes é difícil, sobretudo nos processos de produção do tipo “*casting*”.

A espessura dos filmes é definida como a distância perpendicular entre as duas superfícies principais do material. A partir da espessura, é possível obter informações sobre a resistência mecânica e as propriedades de barreira aos gases e ao vapor d'água do material.

Os filmes biodegradáveis foram preparados segundo a técnica de *casting*, que consiste na desidratação de uma solução filmogênica aplicada sobre placas de Petri (HENRIQUE *et al*, 2008).

Em relação à nomenclatura, a maioria dos pesquisadores usa os termos “filme” e “cobertura” indiscriminadamente. No entanto, a cobertura é uma fina camada de material aplicado e formado diretamente na superfície do produto, enquanto que o filme é pré-formado separadamente e aplicado posteriormente sobre

o produto. Eles podem ser classificados como comestíveis e/ou biodegradáveis, o que depende dos constituintes utilizados para sua produção e da quantidade das substâncias empregadas.

Os filmes e coberturas possuem a função de inibir ou reduzir a migração de umidade, oxigênio, dióxido de carbono, lipídios, aromas, dentre outros, pois promovem barreiras semipermeáveis. Além disso, podem transportar ingredientes alimentícios como; antioxidantes, antimicrobianos e flavorizantes, e/ou melhorar a integridade mecânica ou as características de manuseio do alimento. Por estarem em contato com os alimentos, é desejável que os filmes e coberturas comestíveis apresentem propriedades sensoriais neutras (devem ser transparentes, inodoros e insípidos), de modo a não alterar a qualidade dos alimentos. A utilização de filmes e coberturas comestíveis está relacionada com sua capacidade de agir como um adjunto para promover maior qualidade, estender a vida de prateleira e possibilitar a economia com os materiais da embalagem final.

Vários fatores podem influenciar a opacidade dos filmes. No caso de filmes à base de amido, a opacidade pode variar em função do teor de amilose dos amidos, pois as suas moléculas em solução, devido à linearidade, orientam-se paralelamente, o suficiente para que ligações de hidrogênio sejam formadas entre grupos hidroxilas de cadeias adjacentes. Como resultado, a afinidade do polímero pela água é reduzida, o que favorece a formação de pastas opacas e filmes resistentes. Além do teor de amilose, outros fatores também podem influenciar o grau de opacidade dos biofilmes, tais como a concentração de lipídios e o teor de cinzas do amido (FAKHOURI *et al*, 2007).

Geralmente, as propriedades funcionais principais desses materiais hidrofílicos dependem fortemente do seu teor de água e, então, da umidade (BERTUZZI *et al*, 2007).

As embalagens produzidas com polímeros sintéticos convencionais são consideradas inertes ao ataque imediato de microrganismos. Essa propriedade faz com que esses materiais apresentem um longo tempo de vida útil e,

consequentemente, provoquem sérios problemas ambientais, visto que, após o seu descarte, demoram em média 100 anos para se decompor totalmente.

Polímeros de origem agrícola, como as proteínas e os amidos, podem ser usados para formular embalagens biodegradáveis, mas os filmes apresentam propriedades mecânicas e de barreira a gases inferiores às convencionais. Entretanto, no caso de embalagens de frutas e hortaliças *in natura*, essas características não são limitantes para sua aplicação, pois, em muitos casos, deseja-se que o filme tenha uma permeabilidade superior à dos filmes convencionais para que não haja formação de uma atmosfera deletéria para o produto, como o excesso de gás carbônico ou a falta de oxigênio (YAMASHITA *et al*, 2005).

Muitos estudos têm analisado as propriedades de filmes de amido. Eles têm potencial para substituir as embalagens convencionais em algumas aplicações. O uso de um biopolímero como o amido pode constituir-se em solução interessante porque esse material tem custo baixo, é biodegradável e comestível (MALI *et al*, 2004).

3.2. Amido

O amido é o polissacarídeo de reserva mais abundante no reino vegetal, onde pode ser encontrado sob a forma de grânulos, com dimensões que variam de 0,1 a 180 μm , sob mais diversas formas. Esses grânulos estão depositados em sementes, tubérculos, rizomas e bulbos (VAN SOEST *et al* 1996; WURZBUR *et al*, 1986) e são constituídos por dois tipos de polímeros, ambos formados de unidades repetitivas de α -D-(1,4)-glicose. Um deles, a amilopectina, possui inúmeras ramificações do tipo α -D-(1,6)-glicose, cada qual com 20 a 30 unidades de D-glicose. O outro polímero constituinte do amido é a amilose, a qual, ao contrário da amilopectina, é essencialmente linear (Figura 1). Sua estrutura química favorece a orientação e a associação de suas cadeias, por meio de ligações de hidrogênio. Como resultado, a afinidade do polímero pela água é reduzida. A forma, o tamanho dos grânulos e a sua composição variam com a origem e fonte do amido (Tabela 1). Embora seja encontrado em muitas plantas, apenas um número limitado é utilizado para a sua

produção comercial. Nas Américas, o milho pode ser considerado como a principal fonte de amido. Os amidos têm aplicação nas indústrias alimentícia, têxtil, farmacêutica, de papel e de adesivos. O seu uso é baseado não somente na disponibilidade e baixo custo, mas também nas suas propriedades espessantes, gelificantes, adesivas e de formação de filmes.

Os amidos *in natura* diferem entre si pela composição relativa amilose/amilopectina. A maioria dos amidos, tal como os de trigo, milho e batata, possuem 20-30% de amilose (JAROWENKO, 1971). Teores de amilose de 50-80% são encontrados em amido de milho mutante (“*amilomaize*”). Amidos cerosos (“*waxy*”) são constituídos basicamente de amilopectina (CHEN *et al*, 1997).

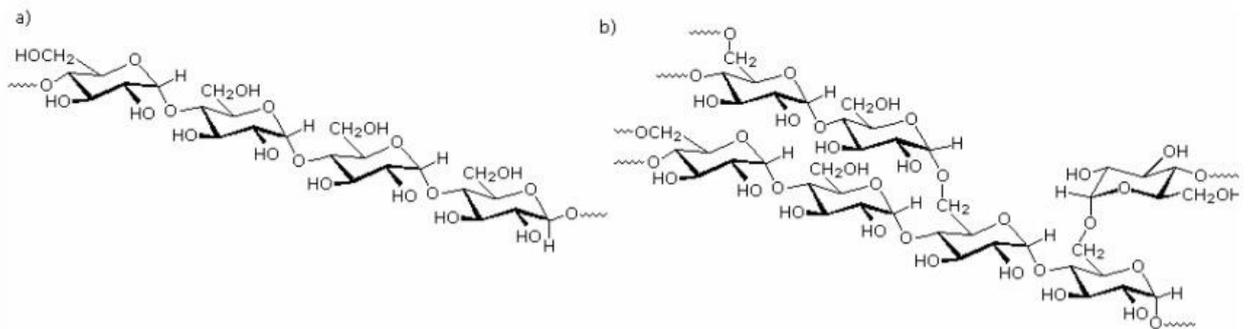
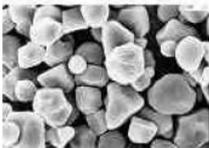
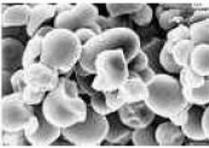
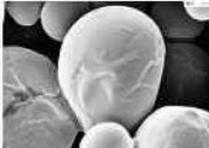


Figura 1: Estrutura química da amilose (a) e amilopectina (b) (NUNES *et al*, 2006)

Tabela 1: Características de alguns amidos usados comercialmente, sua fonte, tamanho e composição (CORRADINI *et al*, 2007)

Fonte	Forma do granulo	Diametro (μm)	Amilose (%)	Amilopectina (%)
Milho		5-26	28	72
Arroz		3-8	30	70
Mandioca		5-30	14-18	86-82
Batata		15-100	18-20	82-80

Quando grãos de amido são observados por microscopia óptica com luz polarizada, cruzes birrefringentes, conhecidas como cruzes de Malta, podem ser visualizadas. Essas formações demonstram o alto grau de organização supramolecular dentro do grânulo, que em amidos nativos varia na faixa 20-45%. As regiões cristalinas são constituídas principalmente de hélices duplas formadas por porções lineares de moléculas de amilopectina (KEETELS *et al*, 1996). Cristalinidade adicional pode ocorrer devido à co-cristalização com a amilose ou pela cristalização de hélices simples de amilose, que formam complexos com ácidos graxos livres ou com lipídeos (GUDMUNDSSON, ELIASSON, 1990). Três tipos de formações cristalinas foram observadas nos amidos *in natura* - tipos A, B e C. A diferença principal entre a cristalinidade dos tipos A e B reside na densidade de empacotamento das hélices. O teor de umidade incorporado na rede cristalina é estimado em 0,5 e 0,25 g por grama de amido seco, para as formas A e B, respectivamente (IMBERT, PEREZ, 1988; IMBERTY *et al*, 1988). A cristalinidade do tipo A é geralmente encontrada em amidos de grãos, enquanto que a do tipo B é

mais comum em tubérculos. A estrutura do tipo C é mais rara e parece constituir-se em forma intermediária, encontrada em sementes tais como a ervilha.

A gelatinização e a fusão são duas das propriedades mais importantes dos amidos, e merecem atenção especial. A gelatinização pode ser definida como a ruptura irreversível da ordenação molecular do grânulo, que ocorre concomitantemente com o seu inchamento, perda da birrefringência e aumento da viscosidade. A gelatinização e a fusão são dependentes da composição da dispersão aquosa. A gelatinização ocorre em excesso de água, enquanto a fusão das regiões cristalinas é detectada quando a composição em água é pequena (VAN SOEST *et al*, 1995). Dois outros processos naturais são observados para amidos, conhecidos como gelificação e retrogradação. A gelificação ocorre quando, em amidos gelatinizados (não-cristalinos), em concentrações suficientemente elevadas, suas moléculas formam uma rede entrelaçada (gel fraco). A amilose é o constituinte responsável pela formação do gel. A amilopectina gelatinizada age como reforço e mantém-se nos interstícios da rede (MUA, JACKSON, 1997; YURYEV *et al*, 1995). A retrogradação é o processo de recristalização que ocorre durante o armazenamento de amidos gelatinizados. A velocidade de recristalização da amilose é elevada, enquanto que a amilopectina retrograda lentamente.

Variações significativas na textura de amidos gelatinizados, caracterizadas pelo aumento na rigidez, são observadas após longos tempos de armazenamento, o que indica o efeito da retrogradação da amilopectina (LU *et al*, 1997; KEETELS *et al*, 1996; GUDMUNDSSON *et al*, 1990). A Figura 2 mostra um modelo esquemático do processo de gelatinização e retrogradação que ocorre durante o aquecimento em presença de água a uma dispersão de amido.

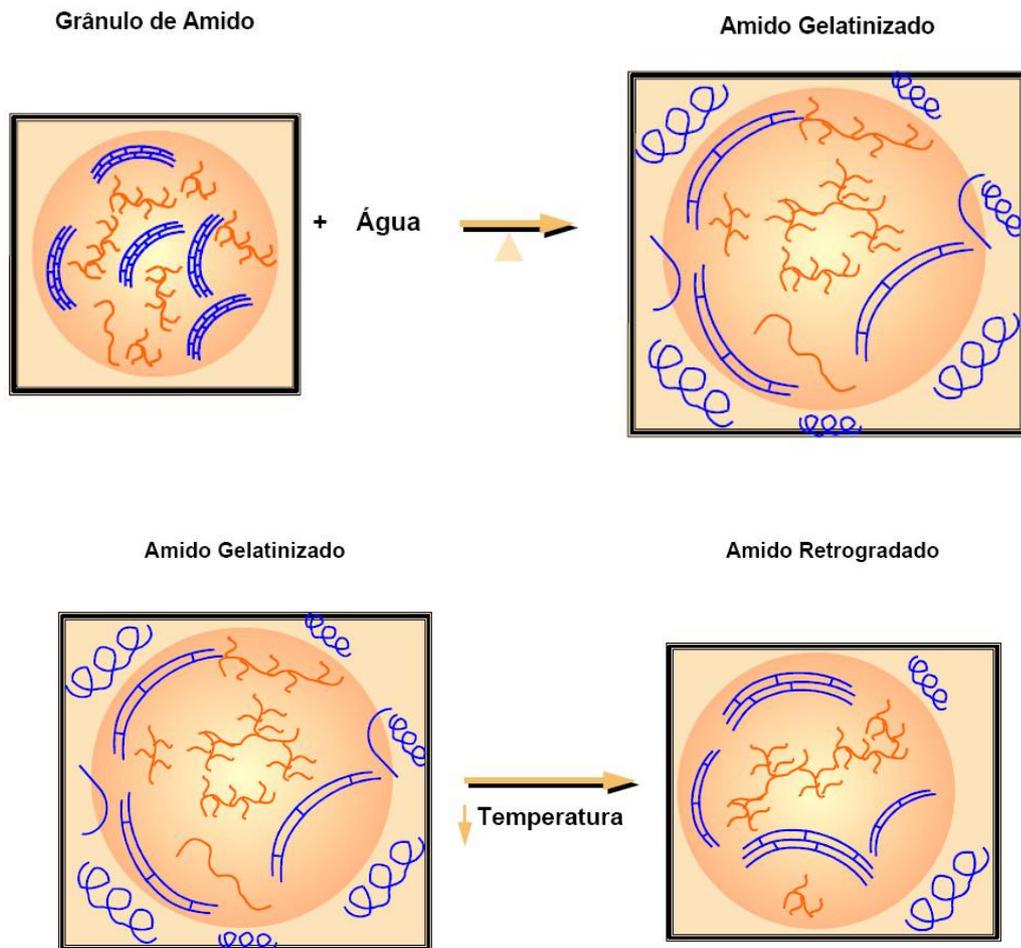


Figura 2: Esquema do processo de gelatinização e retrogradação que ocorre durante o aquecimento em presença de água a uma dispersão de amido (PALMA *et al*, 2004)

Para ser usado como um componente termoplástico, a forma granular do amido necessita ser desestruturada e transformada em matriz polimérica homogênea, essencialmente amorfa. Para que isto ocorra, faz-se necessária a aplicação de processos termomecânicos e a adição de um ou mais plastificantes, em geral substâncias poli-hidroxiladas (Figura 3). Tanto os plastificantes, como a própria matriz amorfa de amido são hidrofílicos, e absorvem água durante o armazenamento e uso.

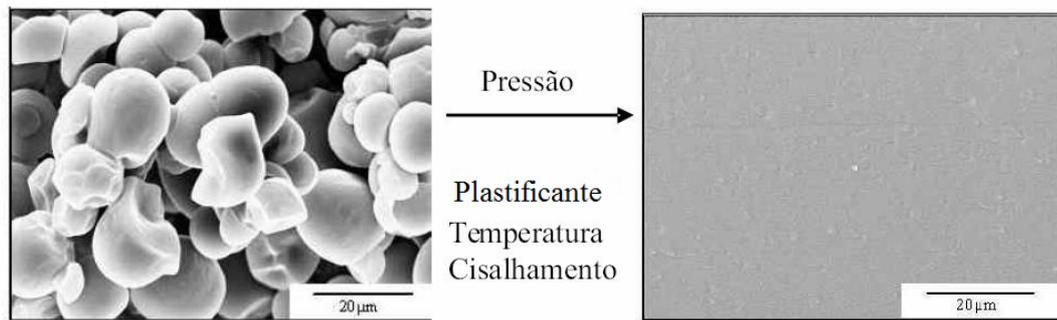


Figura 3: Micrografia de grânulos de amido após o processo de gelatinização sob pressão e cisalhamento em presença de plastificante (CORRADINI *et al*, 2007)

Como a água é um plastificante para o amido, a sua absorção causa decréscimo na temperatura de transição vítrea (T_g), as moléculas constituintes do amido adquirem maior mobilidade e passam a apresentar tendência à retrogradação (HULLEMAN *et al*, 1999; VAN SOEST *et al*, 1996). Esse processo não é desejável, pois leva a variações nas propriedades mecânicas. A modificação química e o desenvolvimento de misturas e compósitos constituem-se em soluções para o problema (PETERSSON, OKSMAN, 2006; GUAN *et al*, 2005; WILLETT, FELKER, 2005; YEW *et al*, 2005; ROSA, ANDRADE, 2004; JOHNSON *et al*, 2003; MATZINOS *et al*, 2002; SOZA, ANDRADE, 2001; AVEROUS *et al*, 2000). Em particular, a mistura de polímeros é considerada como um dos métodos mais adequados para o desenvolvimento de novos materiais com propriedades intermediárias entre aquelas de seus componentes. Muitas vezes, tais sistemas multicomponentes apresentam propriedades inovadoras, as quais possibilitam o seu uso em novas aplicações.

3.3. Poli(álcool vinílico)- PVOH

O PVOH é um polímero sintético, hidrofílico, biodegradável, composto principalmente por ligações C-C. A sua solubilidade em água está relacionada com seu grau de hidrólise, peso molecular e modificação. Quando misturado com outros aditivos, pode alcançar um valor máximo de grau de hidrólise de 88% (GUOHUA *et al*, 2006). Ele é reconhecido como um dos poucos polímeros vinílicos solúveis em água também passível de biodegradação na presença de microorganismos

devidamente aclimatados (CHIELLINI *et al*, 2003). Por ser altamente polar, podendo ser manipulado em soluções aquosas, além de biodegradável, o PVOH é bem adequado para a preparação de blendas com materiais poliméricos naturais. Filmes e itens moldados de PVOH têm boas propriedades mecânicas como resistência à tração e alongamento na ruptura (CHIELLINI *et al*, 2001).

O PVOH é um produto da hidrólise do poli(acetato de vinila) (CHIELLINI *et al*, 2001). Não é produzido pela polimerização direta do monômero correspondente, uma vez que o álcool vinílico tende a converter-se espontaneamente na forma enol do acetaldeído, impulsionado por razões termodinâmicas e com controle cinético extremamente limitado. A polimerização do acetato de vinila ocorre pelo mecanismo via radical livre, geralmente em solução alcoólica (metanol, etanol) embora em algumas aplicações específicas a técnica de polimerização em suspensão possa ser usada. Em escala industrial, ele é produzido por hidrólise (metanólise) do PVAc (poli(acetato de vinila)). A Figura 4 mostra as reações envolvidas nesse processo.

Diferentes graus de PVOH são obtidos, em função do grau de hidrólise (HD). Reações de polimerização podem ser realizadas em batelada ou em processo contínuo, sendo o último preferido em produções de larga escala. No processo industrial contínuo, a polimerização via radical livre do acetato de vinila é seguida pela alcoólise alcalina do PVAc.

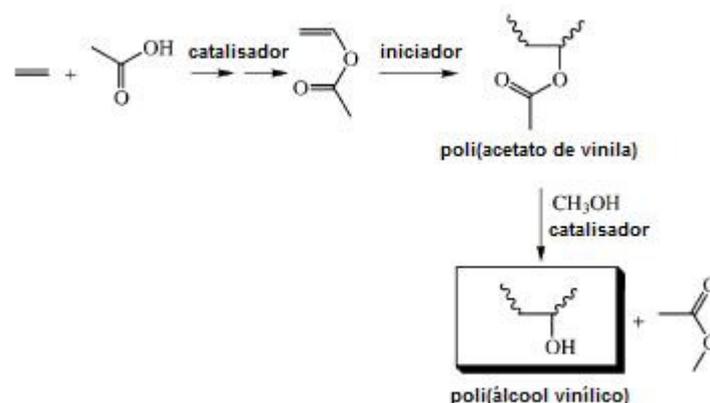


Figura 4 - Representação esquemática da seqüência de reações utilizadas na produção industrial do PVOH (CHIELLINI *et al*, 2003)

Diferentes tipos de PVOH estão disponíveis comercialmente. Eles diferem pela taxa de HD, que se encontra entre 70 – 99%, pela temperatura de fusão e a taxa de dissolução em água (CHIELLINI *et al*, 2003).

Muita atenção é dada à preparação de materiais ambientalmente compatíveis à base de PVOH para uma ampla gama de aplicações (CHIELLINI *et al*, 2001). O PVOH apresenta excelentes propriedades formadoras de filme, emulsificantes e adesivas. Dentre algumas de suas aplicações, eles podem ser utilizados como produtos químicos de tratamento de águas, corantes, detergentes, produtos químicos agrícolas, desinfetantes, produtos químicos de limpeza industrial e outras áreas beneficiárias de ready-to-use, dosagens pré-medidos ou resíduos de embalagens reduzidas. Também é usado em revestimentos removíveis, tecidos, produtos químicos e agrícolas.

O grau de hidrólise afeta a sensibilidade à água tanto da resina como do filme. A resistência à água aumenta com o aumento do grau de hidrólise. Os graus “super-hidrolisados” devem ser usados quando o máximo de resistência à água e à umidade for desejado (ROSA, MOARA, 2003).

O PVOH, além de outras numerosas aplicações, pode ser usado como um excelente material de barreira ao oxigênio e ao dióxido de carbono. A desvantagem desse material é a dificuldade no processo de fusão devido à decomposição térmica. Propriedades de barreira baixa são obtidas com o aumento do nível de umidade. Esses problemas podem, em princípio, ser atenuados quando o PVOH está devidamente misturado com polímeros resistentes à umidade, como por exemplo, as poliolefinas, desde que a mistura atinja uma morfologia laminar durante o seu processamento, de modo que o PVOH possa manter a sua eficácia como alto componente de barreira. No contexto de permeabilidade, os parâmetros que determinam uma mistura útil são reológicos, para obter estratificação do componente durante processamento, e físico-químico, como as interações interfaciais, para assegurar um nível satisfatório de compatibilidade mecânica. Este último deve ser moderado o suficiente para garantir propriedades mecânicas úteis de estado sólido da mistura, sem levar a um sistema miscível, de modo a não prejudicar a morfologia,

e, portanto as propriedades de permeabilidade do PVOH (PAPADOPOULOU, KALFOGLOU, 1997).

O PVOH é um material sintético biodegradável que tem a vantagem de ser bom formador de filme, apresentar forte conglutinação, e alta estabilidade térmica. O PVOH tem sido aplicado cada vez mais na indústria de materiais. Entretanto, as propriedades mecânicas e a resistência à água dos filmes de amido nativo/PVOH ainda são mais baixas que as dos polímeros sintéticos (TANG *et al*, 2008).

O PVOH é suscetível à degradação biológica, contudo o processo é demorado, especialmente sob condições anaeróbicas (RUSSO *et al*, 2009).

3.4. Misturas amido/PVOH

O termo blenda é utilizado para definir a mistura física de pelo menos dois polímeros, com o objetivo de obter materiais com propriedades específicas para um determinado uso tecnológico. As blendas podem também contribuir para a melhoria das propriedades dos materiais poliméricos.

A mistura física de dois ou mais polímeros também possibilita a formulação de polímeros biodegradáveis. Blendas podem ser elaboradas a partir da mistura de polímeros degradáveis em maior velocidade com outros de degradação mais lenta. Esse processo resulta em produto com propriedades industriais desejáveis e, ao mesmo tempo, degradáveis em tempo considerado satisfatório (ROSA, FILHO, 2003).

Misturas de amido com polímeros sintéticos são preparadas para alcançar o desempenho desejado para diferentes aplicações. Em tais misturas, as partículas de amido agem como promotoras de biodegradação da matriz plástica, em aplicações como sistemas de administração de medicamentos, hidrogéis, cimento ósseo e substituição óssea/dispositivos de fixação. Todas essas aplicações requerem um controle preciso do desempenho mecânico dos materiais, da sensibilidade à água do polímero e da taxa de degradação (SPIRIDON *et al*, 2008).

A adição de amido à polímeros sintéticos polares, como o PVOH, melhora as propriedades físico-mecânicas dos produtos. A formação de ligações de hidrogênio dos grupos funcionais hidroxila (-OH) entre o amido e o PVOH tende a promover estabilidade localizada e, subseqüentemente a melhorar a miscibilidade entre os dois componentes.

Alguns autores usaram o PVOH como um agente de reforço ao amido termoplástico para superar o problema de fragilidade, aumentar a resistência à tração e a porcentagem de alongamento. No entanto, as misturas de PVOH e amido termoplástico não se mostraram resistentes ao contato com a água porque tanto o amido como o PVOH são materiais hidrofílicos. Além disso, o efeito de inchamento poderia ocorrer com a migração da água para o interior das cadeias poliméricas.

A interação entre o amido e o PVOH é favorável. A modificação química adicional do amido nativo, por meio de misturas com polímeros sintéticos ou naturais e por ligação cruzada pode melhorar ainda mais a interação do PVOH na mistura, melhorar as propriedades mecânicas, além de reduzir o custo do produto acabado em comparação com os produtos sintéticos, bem como proporcionar características biodegradáveis (WILHELM *et al*, 2003). A hexametoximetilmelamina (HMMM) foi usada como agente reticulador para melhorar as propriedades físicas da mistura amido/PVOH. A metilação é outra boa forma de melhorar as propriedades mecânicas de filmes de amido/PVOH (RAHMAT *et al*, 2009).

Misturas e compósitos à base de amido são conhecidos como materiais capazes de sustentar a sua integridade e desempenho mecânico em meio aquoso na primeira fase de implantação ao meio (SPIRIDON *et al*, 2008).

O amido termoplástico e o PVOH podem ser misturados em concentrações variadas, para adequar as propriedades mecânicas do material para uma variedade de aplicações. O efeito da composição da mistura na degradabilidade também deve ser considerado. A taxa e extensão da biodegradação da mistura podem ser estimadas a partir do comportamento de biodegradação dos componentes individualmente. No entanto, as interações são susceptíveis, especialmente porque as fases menos degradáveis podem inibir o acesso à fase mais degradável.

Portanto, a taxa e a extensão da degradação da mistura não podem ser diretamente previsíveis a partir da extensão e taxa de degradação dos componentes. Dessa forma, a taxa e a extensão da degradação da mistura devem ser determinadas experimentalmente (RUSSO *et al*, 2009).

Em trabalho recente, o PVOH foi adicionado a nanocompósitos de amido/montmorilonita sódica. A adição de pequenas quantidades de PVOH ao nanocompósito de amido produz uma estrutura intercalada muito ordenada. As concentrações relativas de PVOH e montmorilonita sódica (MMT-Na) podem ser diretamente relacionadas às mudanças nos espaçamentos das galerias da argila. Contudo, a boa dispersão das lamelas de argila foi importante na melhoria das propriedades mecânicas nesses nanocompósitos. As melhorias nas propriedades podem ser atribuídas tanto às interações interfaciais, como à inibição da retrogradação (processo de recristalização) (DEAN *et al*, 2008).

Misturas poliméricas de amido/poli(álcool vinílico) (PVOH) vêm sendo amplamente utilizadas em aplicações de embalagens e agrícolas [Tang e colaboradores, 2008]. As Figuras 5 e 6 ilustram as interações formadas entre o amido e o PVOH por meio de ligações de hidrogênio.

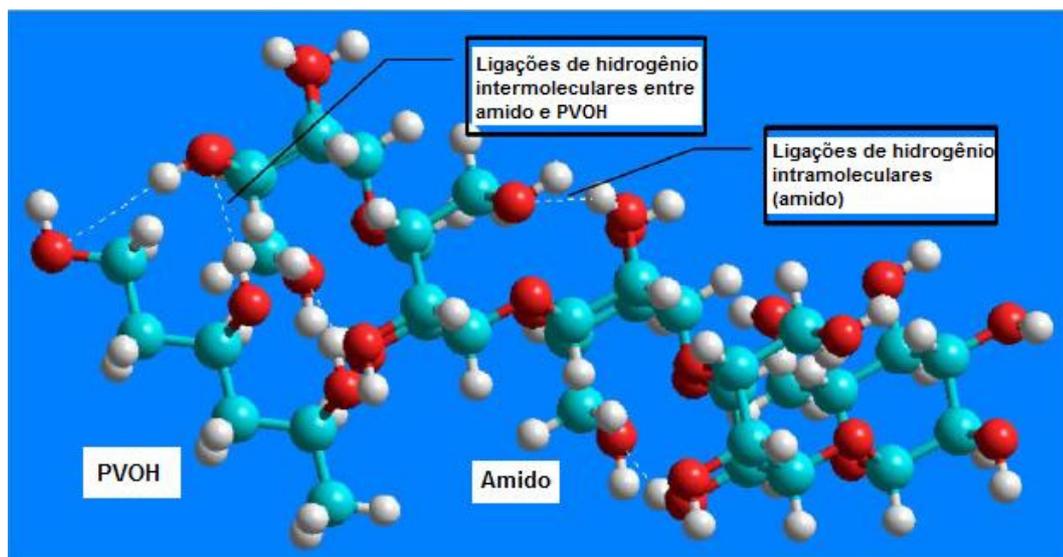


Figura 5- Ligações de hidrogênio formadas entre os grupamentos hidroxila do PVOH e do amido (RAHMAT *et al*, 2009)

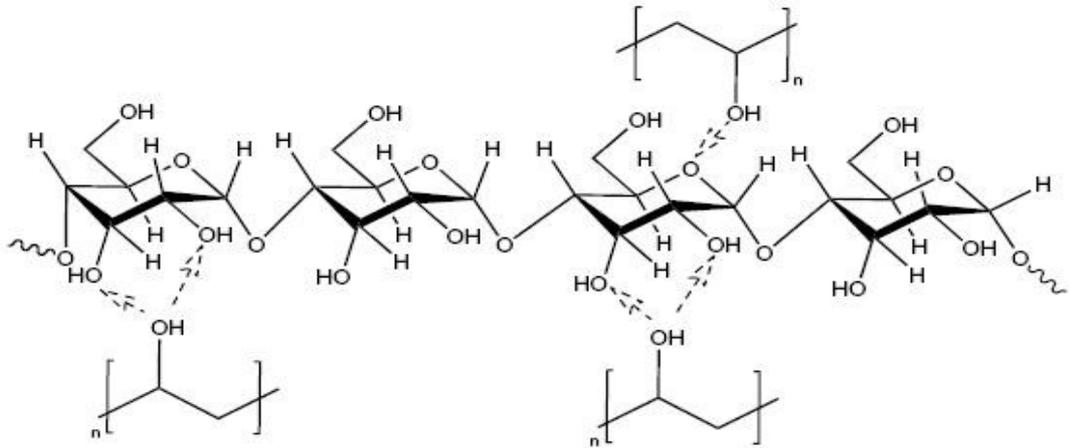


Figura 6- Figura simplificada da interação entre amido e PVOH por meio de possíveis ligações de hidrogênio (DEAN *et al*, 2008)

3.5. Híbridos polímeros/argilominerais

Os nanocompósitos poliméricos compreendem uma nova classe de materiais, nos quais substâncias inorgânicas de dimensões nanométricas, tais como argilas ou outros minerais, são finamente dispersas em uma matriz polimérica (RAY, BOUSMINA, 2005; RAY, OKAMOTO, 2003).

As argilas organofílicas são amplamente usadas por suas propriedades reológicas em aplicações industriais, como cosméticos e tintas (BURGENTZLÉ *et al*, 2004). Embora diversas nanopartículas tenham sido reconhecidas como possíveis aditivos para melhorar o desempenho dos polímeros, a indústria de embalagens tem centrado a sua atenção principalmente em camadas de sólidos inorgânicos como as argilas e silicatos (AZEREDO, 2009) devido ao pequeno tamanho das partículas e às propriedades de intercalação (WILHELM *et al*, 2003).

O conceito de nanocompósito polímero-argila (PCN) foi desenvolvido no final dos anos 80 (AZEREDO, 2009). Desde então, muitos estudos têm sido realizados na introdução de nanoargilas a polímeros na preparação de nanocompósitos (BURGENTZLÉ *et al*, 2004).

As argilas organofílicas são constituídas basicamente por esmectitas, modificadas com substâncias orgânicas que apresentam afinidade química com sua estrutura cristalina e as torna hidrofóbicas (WILHELM *et al*, 2003).

Nanocompósitos poliméricos com camadas de silicato possuem muitas vantagens, dentre elas a menor densidade. No entanto, essa vantagem é observada apenas quando um melhor desempenho é obtido com teores de argila baixos (entre 2 e 5%), devido ao custo baixo (MAGALHÃES, ANDRADE, 2009; BURGENTZLÉ *et al*, 2004). As camadas de argila devem estar uniformemente dispersas na matriz polimérica (intercalada ou exfoliada) (TANG *et al*, 2008; WILHELM *et al*, 2003). Também, o interesse nesses materiais está no comportamento mecânico melhorado (mais rigidez e resistência), propriedades de barreira a gases melhoradas (devido à distribuição aleatória das nanopartículas), propriedades térmicas e de retardantes de chama melhoradas (BURGENTZLÉ *et al*, 2004). Além disso, as argilas usadas em tais nanocompósitos são ambientalmente amigáveis, naturalmente abundantes e econômicas. Como pequenas desvantagens das nanoargilas em polímeros, destaca-se a redução na transparência (AZEREDO, 2009).

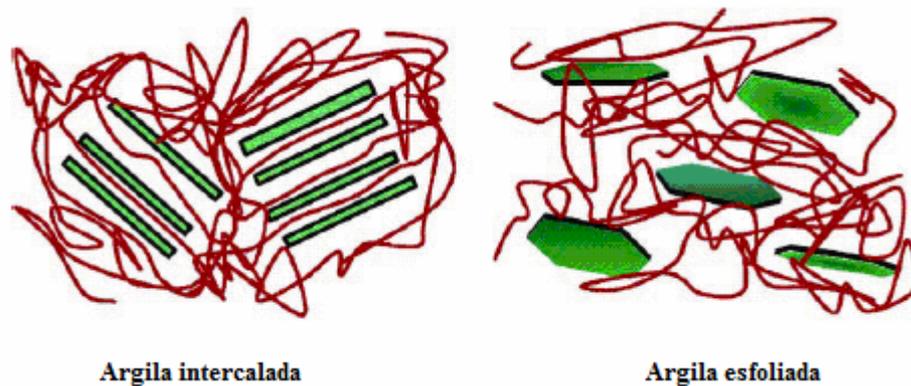


Figura 7- Representação esquemática da argila intercalada e esfoliada (RAY *et al*, 1999)

Na estrutura intercalada, o polímero é introduzido entre as camadas da argila, de forma que as intercamadas da argila ficam afastadas, mas as camadas carregam ainda uma estrutura espacial ordenada. Na estrutura esfoliada, as camadas da argila

ficam separadas completamente, de forma desordenada, e as camadas individuais são distribuídas por toda a matriz polimérica (RAY, OKAMOTO, 2003; LE BARON et al, 1999).

CHEN e colaboradores avaliaram o amido termoplástico para embalagens e puderam observar que o amido termoplástico (TPS) sozinho muitas vezes não pode satisfazer todas as exigências de um material de embalagem, e então um “enchimento” aceitável ambientalmente é necessário para melhorar suas propriedades. A argila é um desses enchimentos em potencial, é um mineral naturalmente abundante que é livre de toxinas e pode ser usada como um dos componentes para recipientes de alimentos, médicos, cosméticos e saúde. O amido é hidrofílico e forma nanocompósitos com argilas esmectitas, e compósitos convencionais com caolinita (CHEN, EVANS, 2005).

Os argilominerais são caracterizados pela presença de imperfeições no cristal, e substituições iônicas como Al por Si, ou Mg por Al, o que resulta em um déficit global de carga positiva. Esse déficit de carga é compensado pela adsorção de íons nas faces do cristal (CHANG *et al*, 1992).

Os silicatos em camada comumente usados em nanocompósitos consistem de camadas bidimensionais, de 1 nm de espessura e vários microns de comprimento dependendo do silicato em particular. Sua presença em formulações poliméricas aumenta a tortuosidade do caminho de difusão de uma molécula penetrante (Figura 8) provendo excelentes propriedades de barreira (AZEREDO *et al*, 2009).

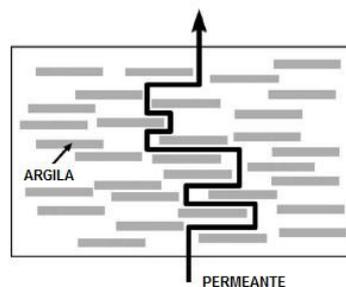


Figura 8- Caminho tortuoso de um permeante em um nanocompósito argila (AZEREDO et al, 2009)

Em contraste com a estrutura tactóide predominante em microcompósitos (compósitos convencionais), no qual o polímero e os tactóides de argila permanecem imiscíveis, resultando em aglomeração da argila na matriz, e baixas propriedades macroscópicas do material, a interação entre silicatos lamelares e as cadeias poliméricas podem produzir dois tipos de compósitos ideais em nanoescala (Figura 9).

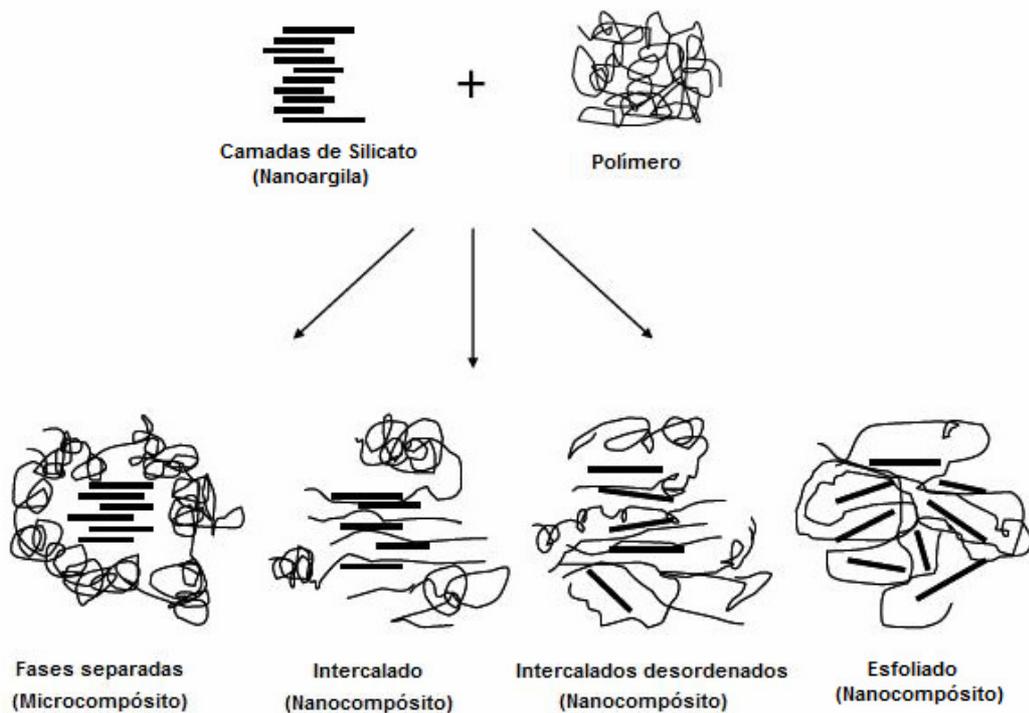


Figura 9- Representação esquemática de nanocompósitos intercalados e esfoliados a partir de camadas de silicato de argila e polímero (TANG *et al*, 2008)

As técnicas de preparação de nanocompósitos polímero/argila podem ser divididas em três grupos (BURGENTZLÉ *et al*, 2004), a técnica escolhida irá depender dos materiais de partida e da processabilidade destes materiais. Na técnica da intercalação em solução, é necessário que o polímero seja solúvel e que a argila inche no solvente do sistema. Desta maneira, primeiramente, a argila é inchada no solvente, tal como a água, clorofórmio ou tolueno. Quando as soluções do polímero e de argila são misturadas, as cadeias do polímero intercalam-se na argila e o solvente também se desloca para as intercamadas da argila. Quando o solvente é evaporado, a estrutura restante é um nanocompósito polímero/argila. Na polimerização *in situ*, o monômero incha a argila e a solução de monômero migra

para as camadas da argila. A polimerização pode ser induzida por calor, radiação, pela difusão de um iniciador apropriado, ou um iniciador orgânico ou catalisador, que é fixado nos cátions da argila antes de se iniciar a etapa de polimerização. No processo por fusão, o polímero é introduzido na argila por meio de extrusão. A eficiência da mistura vai depender do cisalhamento durante este processo. Dessa forma, pode-se obter nanocompósitos com estruturas variadas, desde intercaladas a esfoliadas. O produto resultante irá depender do grau de penetração das cadeias poliméricas nas camadas da argila (RAY, BOUSMINA, 2005).

A argila é um tipo de recurso natural abundante, que é um componente não-tóxico e aplicável aos gêneros alimentícios, médicos, cosméticos e de saúde. Em contrapartida devido às propriedades ecologicamente corretas de ambas as matérias-primas e produtos, os nanocompósitos biodegradáveis de polímero-argila são considerados como materiais verdes e amplamente investigados (SHI, GAN, 2007).

As estruturas das argilas modificadas Cloisite®30B e Cloisite®15A, argilas organofílicas, são mostradas na Figura 10 (a) e (b)

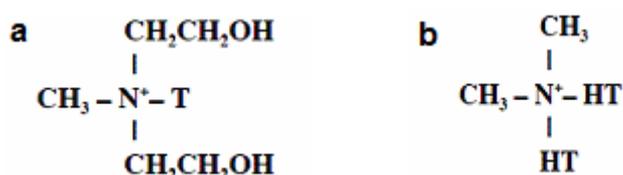


Figura 10- Estrutura química das argilas Cloisite®30B (a) e Cloisite®15A (b)

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. MATERIAIS

4.1.1. Reagentes

Amido de milho (Corn Products Brasil, Mogi Guaçu, SP, Brasil), glicerol (Vetec Química Fina Ltda., Rio de Janeiro, RJ, Brasil), poli(álcool vinílico) (Vetec Química Fina Ltda., Rio de Janeiro, RJ, Brasil), argilas organofílicas Cloisite® 30R e Cloisite®

15A (Southern Clay Products, Gonzales, TX, USA). A fim de facilitar o trabalho, quando a argila Cloisite®30B for mencionada, a abreviação C30B será usada. O mesmo será feito para a argila Cloisite®15A, que terá como abreviação C15A.

4.1.2. Equipamentos

Difratômetro de Raios X Rigaku, modelo Miniflex (Osaka, Japão)

Microscópio eletrônico de varredura (SEM) JEOL JSM, modelo 5610LV (Akishima-shi, Japão)

Agitador mecânico IKA, modelo RW 20.N, IKA Works do Brasil

Paquímetro

Analisador termogravimétrico (TGA), modelo Q500 (T.A. Instruments, USA)

Reômetro AR-G2 (T.A. Instruments, USA)

Microscópio óptico marca Olympus modelo BX50

Tensiômetro Sigma 700 & 701 da KSV Instruments

pH metro Quimis modelo Q 400

4.2. MÉTODOS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

4.2.1. Preparação das soluções filmogênicas

As soluções filmogênicas foram preparadas de acordo com a composição desejada para o filme.

4.2.1.1. Para obtenção de filmes de amido

Inicialmente, foi feita a dispersão do amido de milho granular em água Milli Q, na concentração de 2% (m/v), em água destilada e deionizada. Após a dispersão do amido, o glicerol foi adicionado na concentração de 25% (m/m) em relação à massa

de amido. Depois de adicionado o glicerol, a gelatinização foi realizada sob agitação magnética, a 90°C durante 50 minutos.

4.2.1.2. Para a obtenção de filmes de misturas amido/PVOH

Inicialmente, foi feita a dispersão do amido de milho granular, na concentração de 2% (m/v), em água destilada e deionizada. Após a dispersão do amido, o glicerol foi adicionado na concentração de 25% (m/m) em relação à massa de amido. Depois de adicionado o glicerol, a gelatinização foi realizada sob agitação magnética, a 90°C durante 50 minutos. Paralelamente, uma solução de PVOH a 10% m/v foi preparada em água Milli-Q.

Após terem sido preparadas as soluções, foram feitas então misturas em diferentes proporções. As proporções amido/PVOH para estudo foram de 30:70, 50:50 e 70:30.

4.2.1.3. Para a obtenção de filmes de misturas amido/argila/PVOH

Inicialmente, foi feita a dispersão do amido de milho granular, na concentração de 2% (m/v), em água destilada e deionizada. Após a dispersão do amido, o glicerol foi adicionado na concentração de 25% (m/m) em relação à massa de amido. Sob agitação, a argila foi adicionada nas concentrações de 1%, 3% e 5% (m/m) em relação à massa de amido. Em seguida, o amido foi gelatinizado sob agitação e aquecimento a 90°C durante 50 minutos.

Após a preparação da solução de PVOH a 10% m/v em água MilliQ, as duas soluções foram misturadas nas proporções volumétricas de 30:70, 50:50 e 70:30.

4.2.1.4. Para a obtenção de filmes de PVOH

Para a obtenção desses filmes, uma solução filmogênica foi preparada com PVOH a 10% m/v em água MilliQ.

4.2.2. Preparação dos filmes

A técnica de vazamento (*casting*) foi usada para a preparação dos filmes, a partir das soluções filmogênicas. Para tal, um volume de 10 mL de cada solução foi vertido em placas de petri de poliestireno de 6,5 cm de diâmetro. Os filmes foram secos em estufa a 50°C por 24 horas. Após esse período de tempo, os filmes foram retirados e deixados em dessecador para análises posteriores.

4.2.3. Propriedades reológicas das soluções filmogênicas

Reologia é a ciência que estuda o fluxo e a deformação da matéria por meio da análise, entre outras, das respostas (na forma de deformações ou tensões) de um material à aplicação de uma tensão ou de uma deformação [Bretas, D'ávila, 2005].

Para a medida das propriedades reológicas, alíquotas eram retiradas das soluções filmogênicas para ser submetidas à análise no Reômetro AR-G2.

O objetivo dessa análise foi obter espectros mecânicos das diferentes soluções, de forma a avaliar a variação de parâmetros como G' e G'' em função da frequência.

A geometria utilizada no ensaio reológico foi a "cone e placa". O diâmetro do cone utilizado foi de 60 mm, exceto nos experimentos realizados para a solução de PVOH sozinho, para os quais o diâmetro do cone usado foi de 40 mm.

O ensaio consistiu de duas etapas; varredura de frequência (*frequency sweep*) e varredura de deformação (*strain sweep*). Na primeira etapa, foi possível avaliar como o módulo de armazenamento (G') e o módulo de perda (G'') variaram com a frequência. Já no *strain sweep*, foi possível avaliar a resistência das soluções com o aumento da deformação.

A faixa de frequência utilizada foi de 6,283 rad/s a 62,83 rad/s. Já a taxa de deformação variou de 0,1 a 10%.

Normalmente, deve-se planejar a realização da varredura de deformação para verificar-se a faixa de deformação linear. Com a faixa de deformação linear definida, faz-se então a varredura de frequência.

O módulo de armazenamento em cisalhamento, ou G' , está associado à componente em fase com a deformação, ou seja, está associado à contribuição elástica ou ao armazenamento de energia em cada ciclo; O módulo de perda em cisalhamento, ou G'' está associado à componente fora de fase com a deformação, ou seja, está associado à contribuição viscosa ou dissipação de energia em cada ciclo.

A relação entre G'' e G' é chamada de tangente do ângulo de fase δ ou

$$\frac{G''}{G'} = \tan \delta$$

O módulo complexo de cisalhamento, G^* , é obtido pela relação entre a tensão de cisalhamento $\tau_{yx}(t)$ e a deformação $\gamma_{yx}(t)$, logo,

$$G^* = \frac{\tau(t)}{\gamma(t)} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} e^{i\delta} = \left[\frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos \delta \right] + i \left[\frac{\tau_0}{\gamma_0} \text{sen} \delta \right]$$

onde

$$G' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos \delta \quad G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \text{sen} \delta$$

logo

$$G^* = G' - iG''$$

A magnitude do módulo complexo G^* é expressa por:

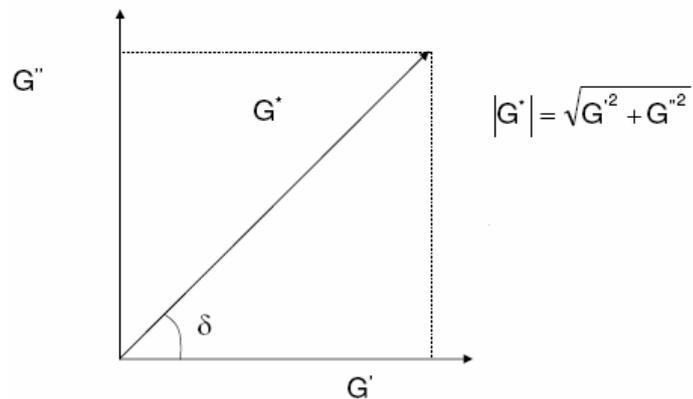
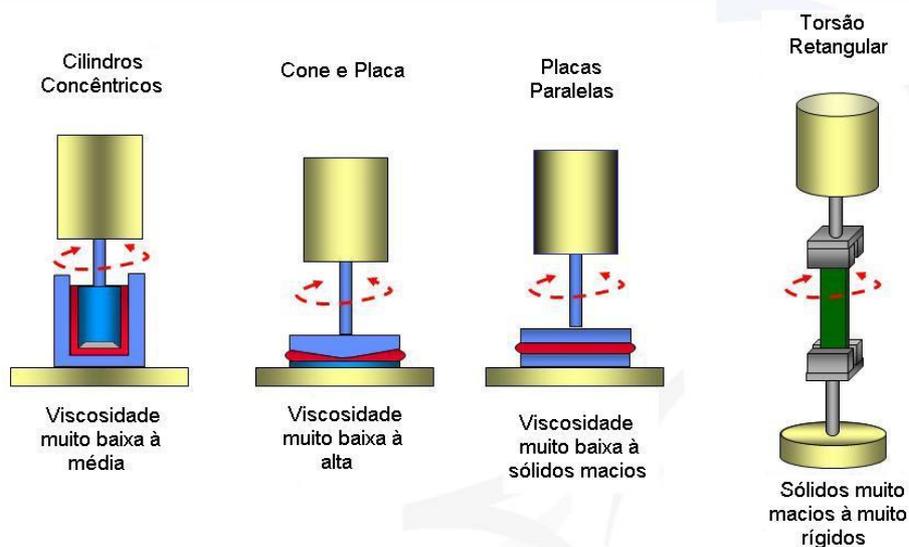


Figura 11- Esquema gráfico para cálculo de G^* (BRETAS, D'AVILA, 2005)

GEOMETRIAS



A Higher Level



Figura 12- Representação dos tipos de geometrias que podem ser utilizadas no reômetro (MANUAL TA INSTRUMENTS)

4.2.4. Difração de raios X (XRD)

As análises de difração de raios X foram realizadas a fim de investigar-se a cristalinidade dos filmes de amido.

Os filmes compósitos, assim como grânulos de amido de milho *in natura*, as argilas e o PVOH foram analisadas em um difratômetro de raios X Miniflex, equipado com uma fonte de radiação gerada a 30 kV e 15 mA, o qual opera no comprimento de onda de 1.542 Å, correspondente à banda $\text{CuK}\alpha$. Os difratogramas foram obtidos sob velocidade de $1^\circ (2\theta)/\text{min}$ com um passo de 0,05.

A radiação foi detectada por meio de um detector proporcional. Os difratogramas foram obtidos no modo de reflexão na faixa angular de 2 a $35^\circ (2\theta)$.

4.2.5. Medidas de ângulo de contato

As medidas de ângulo de contato dos filmes foram realizadas em tensiômetro Sigma 700 & 701 da KSV Instruments.

Para a realização de medidas de ângulo de contato no tensiômetro, deve-se conhecer primeiramente a tensão superficial do líquido que será utilizado. Também, deve-se preparar um corpo-de-prova com o material a ser analisado (*probe*). A amostra assim preparada é adaptada à balança do tensiômetro.

A amostra sólida pode ser de qualquer forma, por exemplo, retangular, quadrada, ou circular, desde que seja regular. As dimensões da amostra devem ser conhecidas. A amostra sólida deve ter as mesmas propriedades em todo seu comprimento, ou seja, a amostra deve ser simétrica e quimicamente isotrópica.

A medida do ângulo de contato é feita com uma amostra previamente adaptada à balança do tensiômetro, por meio de medidas de força, com a sua imersão até uma determinada profundidade, em um recipiente contendo um líquido.

O recipiente no qual o líquido foi colocado deve ter sido limpo cuidadosamente, para que não haja nenhuma interferência nos resultados.

Os valores de ângulo de contato são determinados pelo software durante o experimento.

Para que o ensaio seja realizado, antes de adaptar-se a amostra à balança, as dimensões (largura e espessura) do corpo-de-prova devem ser determinadas. A Figura 12 mostra uma representação esquemática de um filme sendo mergulhado em um líquido.

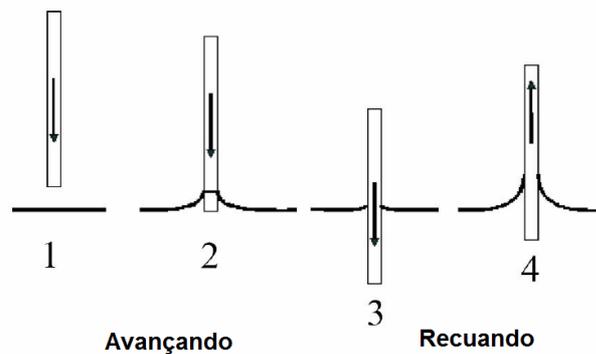


Figura 13 - Esquema representativo da imersão do filme em meio líquido (Manual de análise Sigma 700&701)

Leituras de força são tomadas ao longo do ciclo.

$$F_{\text{TOTAL}} = \text{Força de molhabilidade} + \text{Peso da amostra sólida} - \text{Flutuabilidade}$$

Força de molhabilidade (F_m , *wetting force*) é definida como:

$$F_m = \gamma_{LV} P \cos \theta$$

onde P é o perímetro da amostra sólida

Deste modo, o ângulo de contato pode ser calculado a partir da leitura das forças em qualquer profundidade de imersão, dado que as dimensões da amostra sólida e da tensão superficial sejam conhecidas.

4.2.6. Microscopia Óptica

Para a análise de microscopia ótica, foram colocadas algumas gotas das soluções filmogênicas em lâminas de vidro, que foram cobertas por lamínulas. As lâminas foram levadas para um microscópio ótico marca Olympus modelo BX50 e fotos foram tiradas das amostras em objetiva de 10 x, com e sem luz polarizada.

4.2.7. Termogravimetria (TGA)

A determinação da estabilidade térmica dos compósitos de amido/argila e amido/argila/PVOH, do amido termoplástico puro e do PVOH foi realizada por termogravimetria. Cerca de 10 mg de cada amostra foram cortadas e analisadas. As corridas foram obtidas por aquecimento das amostras de 20 a 700°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min sob atmosfera de nitrogênio.

4.2.8. Teste de biodegradabilidade em terra

Foram realizados testes simples de biodegradação com filmes de compósitos de amido/argila/PVOH, com o objetivo de conhecer-se a taxa de biodegradação. Os filmes feitos por vazamento foram cortados em formato uniforme nas dimensões de 25 x 25 mm e foram identificados e pesados individualmente em balança analítica.

A intervalos regulares de tempo de aproximadamente 10 dias, as amostras foram retiradas do meio. Elas foram limpas com uma escova e esponja macia para a retirada de resíduos de terra, e foram pesadas. Para a avaliação da taxa de biodegradação, o resultado obtido da massa da amostra deveria ter sido comparado

com a massa da amostra original. No item 5.6 os problemas enfrentados foram discutidos.

A biodegradação das amostras também foi documentada através de fotos. Além da determinação da perda de massa, também foram determinados o pH e umidade da terra.

4.2.9. Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

Filmes feitos por vazamento de soluções de amido/argila e amido/argila/PVOH foram fraturados em meio de nitrogênio líquido. As superfícies fraturadas foram recobertas com ouro e observadas por microscopia eletrônica de varredura em microscópio JEOL, JSM-5610LV. As micrografias das superfícies recobertas com ouro foram feitas usando feixes de elétrons secundários de 5 kV, com aumentos de 500 e 1000 vezes.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

De todos os filmes preparados, os filmes de amido puro foram os mais frágeis e quebradiços, de forma que análises em que eram necessários pedaços um pouco maiores do filme não puderam ser realizadas.

Os filmes obtidos tiveram sua espessura medida em paquímetro e apresentaram valores que variaram entre 0,02 – 0,04 mm.

Os filmes compósitos de amido/argila/PVOH apresentaram uma boa resistência ao rasgamento e eram bem rígidos, não sendo possível alongá-los manualmente. Além disso, eles apresentaram boa transparência.

Os filmes de PVOH sozinho foram os aparentemente mais resistentes e mais transparentes.

5.1. Propriedades reológicas das soluções filmogênicas

Nos últimos anos, as medidas reológicas vêm sendo cada vez mais usadas para a caracterização dos produtos industrializados (FERNÁNDES *et al*, 2008). O termo reologia vem da palavra grega *rheos*, que significa fluxo (RAVANAGH *et al*, 1998). Em 1930, Bingham foi o primeiro a definir reologia; atualmente, pode-se dizer que a reologia é a ciência que estuda a deformação e o fluxo da matéria. Logo, a reologia pode ser definida como o estudo do modo pelo qual os materiais respondem à tensão ou deformação (WANG *et al*, 2008).

Géis são como um estado intermediário entre o estado líquido e o sólido. Os géis são definidos como líquidos simplesmente porque possuem alto teor (80%) de algum componente de baixo peso molecular. Mais corretamente, os géis são classificados como sólidos por terem comportamento elástico (GAO *et al*, 2008). A água é um solvente particularmente eficaz para biopolímeros, devido à sua capacidade de formar ligações de hidrogênio com grupos hidroxila e outros substituintes polares das cadeias poliméricas (EVAGELIOU *et al*, 2000).

Medidas reológicas são, portanto, amplamente utilizadas como caracterização do estado da suspensão. Os métodos reológicos têm a vantagem de oferecer resultados rápidos mas têm a desvantagem de ceder apenas a observação indireta do estado do meio de suspensão (CHANG *et al*, 1992).

Experimentos dinâmicos podem ser usados para avaliar as propriedades viscoelásticas de polímeros e para caracterizar a conformação macromolecular e as interações intermoleculares em solução. Algumas das propriedades reológicas que podem ser determinadas no estudo do comportamento viscoelástico de polímeros são o módulo de armazenamento (G'), que representa o caráter elástico do sistema (parte sólida) e o módulo de perda (G''), que representa o caráter viscoso (parte líquida). A descrição de G' e G'' , em função de uma larga faixa de frequências, permite definir o tipo de sistema macromolecular de acordo com a estrutura das moléculas em solução (ONG *et al*, 1998).

A dependência de G' e G'' com a frequência pode fornecer informações sobre a estrutura da rede tridimensional, que sustenta o gel. Quando para um determinado material os valores de G' e de G'' são independentes da frequência, ao longo de uma vasta escala de tempo ou frequência, o material apresenta comportamento de sólido, é um gel verdadeiro. Em contraste, quando para um material os valores dos módulos variam com a frequência, a estrutura do material é formada por entrelaçamentos moleculares, fazendo com que se comporte como um sólido em frequências mais altas e como um líquido a baixas frequências (SINGH *et al*, 2007).

Testes dinâmicos de varredura de frequência (espectros mecânicos) foram realizados dentro da região viscoelástica linear, para determinar a dependência dos módulos elástico e viscoso com a frequência. Dependendo do resultado desses espectros mecânicos, os sistemas podem ser classificados como géis fortes ou géis fracos. Géis fortes têm características de géis verdadeiros. Sob deformação pequena, apresentam comportamento típico de sólidos viscoelásticos e, acima de um valor de deformação crítico, quando o experimento é realizado em faixa larga de frequência, eles se desfazem, em vez de fluir. Por outro lado, géis fracos possuem propriedades reológicas intermediárias entre solução e gel forte. Sob deformações pequenas, os géis fracos assemelham-se a géis fortes em seu comportamento mecânico mas, com o aumento da deformação, as redes tridimensionais sofrem um colapso progressivo em pequenos aglomerados (ROSALINA, BHATTACHARYA, 2002).

De forma a avaliar o comportamento viscoelástico das dispersões filmogênicas, ensaios reológicos foram realizados. Os sistemas estudados foram amido/Closite, sem adição de PVOH e amido/Closite com adição de PVOH. No sistema amido/Closite:PVOH as proporções de amido/PVOH usadas foram de 30:70, 50:50 e 70:30. Para os dois sistemas amido/Closite e amido/Closite:PVOH, a concentração de argila foi variada. As concentrações de argila C30B e C15A adicionadas aos sistemas foram de 1%, 3%, 5% m/m.

A Figura 14 mostra o ensaio reológico para a solução de PVOH a 10%.

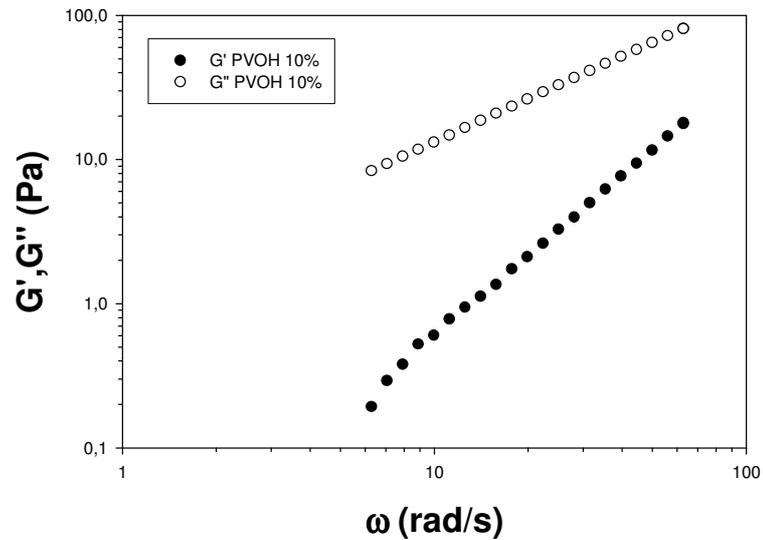


Figura 14- Ensaio reológico da solução de PVOH a 10%

Em soluções aquosas de PVOH, existem fortes interações que são caracterizadas pelas ligações de hidrogênio intra- e intermoleculares, além das ligações de hidrogênio entre o PVOH e a água. Dessa forma, as propriedades reológicas da solução são determinadas principalmente pela força e pelo número de ligações de hidrogênio (GAO *et al*, 2010).

A Figura 14 mostra as mudanças nos módulos G' e G'' da solução de PVOH a 10% com a frequência. Como pode ser observado, ao longo de toda a faixa de frequência estudada, G'' apresentou valores superiores aos de G' . Esse resultado pode ser explicado em função da baixa viscosidade da solução. Portanto, a solução de PVOH a 10% em água, nas condições do estudo, apresentaram comportamento de um líquido viscoso.

A Figura 15 mostra resultados dos ensaios reológicos a 25°C, para as soluções filmogênicas de amido/C30B 1, 3 e 5%, com a concentração de amido a 2%.

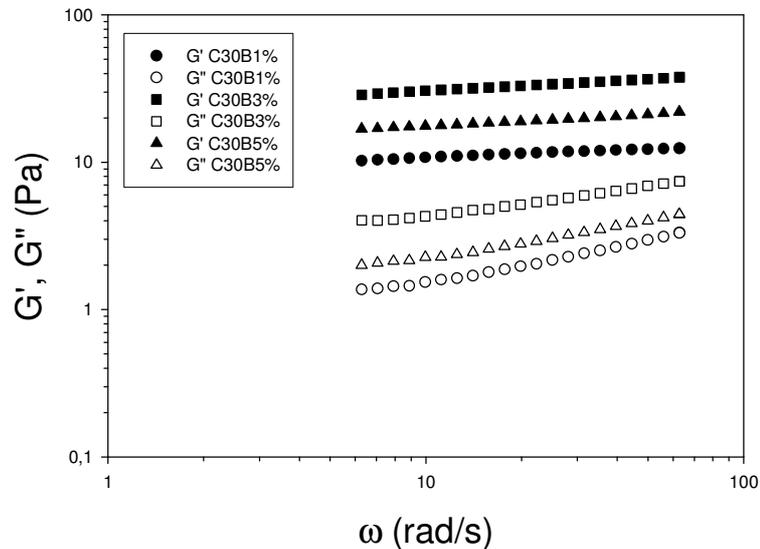


Figura 15 – Ensaio reológico das soluções filmogênicas a 25°C de amido/C30B1% sendo (●) para G' e (○) para G"; solução filmogênica de amido/C30B3% sendo (■) para G' e (□) para G"; solução filmogênica de amido/C30B5% sendo (▲) para G' e (Δ) para G"

O módulo de armazenamento em cisalhamento, ou G', está associado à componente em fase com a deformação, ou seja, está associado à contribuição elástica ou ao armazenamento de energia em cada ciclo. O módulo de perda em cisalhamento, ou G'' está associado à componente fora de fase com a deformação, ou seja, está associado à contribuição viscosa ou dissipação de energia em cada ciclo (BRETAS, D'ÁVILA, 2005).

A Figura 15 mostra a variação dos módulos em função da varredura de frequência, para a solução filmogênica sem a adição de PVOH. A Figura mostra $G' > G''$ em toda a faixa de frequência estudada. Esse comportamento indica o domínio das propriedades elásticas nessa composição. Logo, em todos os casos, as dispersões formadas são géis razoavelmente fortes.

A Figura 16 mostra os ensaios reológicos para as amostras de amido/C30B:PVOH (70:30), a 25 °C.

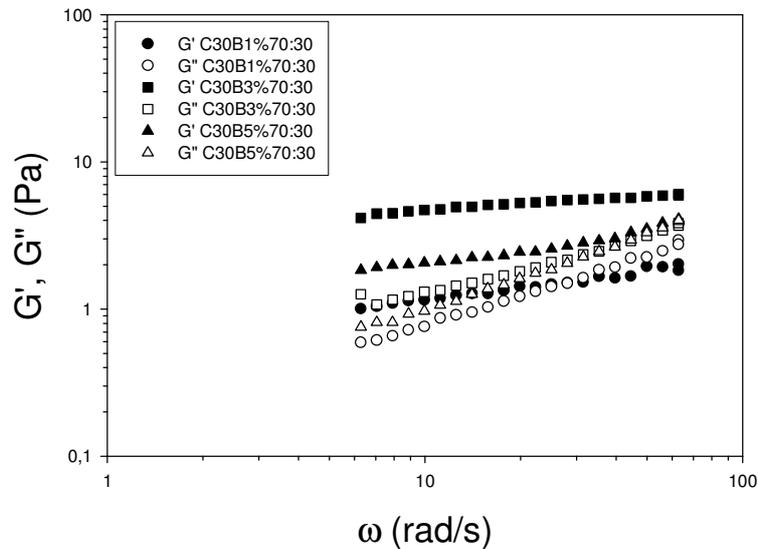


Figura 16 – Ensaio reológico das soluções filmogênicas a 25°C, de amido/C30B1%: PVOH (70:30), sendo (●) para G' e (○) para G'' , solução filmogênica de amido C30B3%:PVOH (70:30), sendo (■) para G' e (□) para G'' , solução filmogênica de amido/C30B5%:PVOH (70:30) sendo (▲) para G' e (△) para G''

O comportamento elástico observado para sistemas amido/C30B sofreu uma variação significativa com a adição de PVOH. Os valores de G' e G'' decresceram em todos os casos, principalmente para o sistema ao qual 1% da argila C30B foi adicionada. Para o sistema com 3% de C30B, o qual havia apresentado os maiores valores de G' e G'' , o efeito da adição de PVOH não foi suficiente para mudar o caráter de sólido, em toda a faixa de frequência. Por outro lado, com 1% de C30B, a amostra mantém-se como um sólido a baixas frequências (tempos elevados), pois o cisalhamento não consegue destruir a rede tridimensional formada e enrijecida pela argila. Em frequências mais elevadas, após o cruzamento de G' e G'' , o cisalhamento oscilatório é realizado em tempos mais curtos, e conseguem destruir a rede do gel.

A Figura 17 mostra os ensaios reológicos para as amostras de amido/C30B:PVOH (50:50), a 25°C.

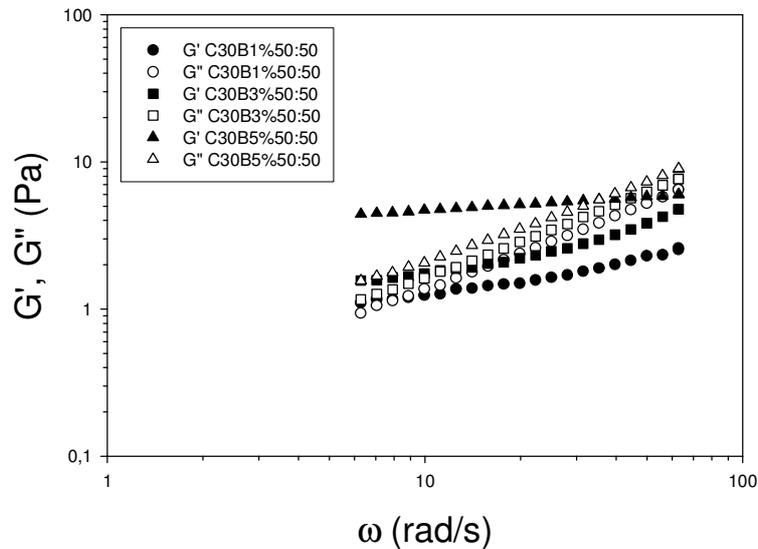


Figura 17 – Ensaio reológico das soluções filmogênicas a 25°C de amido/C30B1%: PVOH (50:50), sendo (●) para G' e (○) para G'' , solução filmogênica de amido C30B3%:PVOH (50:50), sendo (■) para G' e (□) para G'' , solução filmogênica de amido/C30B5%:PVOH (50:50) sendo (▲) para G' e (△) para G''

Na Figura 17, o mesmo fenômeno anteriormente descrito pode ser observado; porém, o cruzamento de G' e G'' se dá a frequências ainda menores, o que indica que o aumento da quantidade de PVOH presente na solução contribui para um comportamento de líquido ainda mais viscoso.

A Figura 18 mostra os ensaios reológicos para as amostras de amido/C30B:PVOH (30:70), a 25°C.

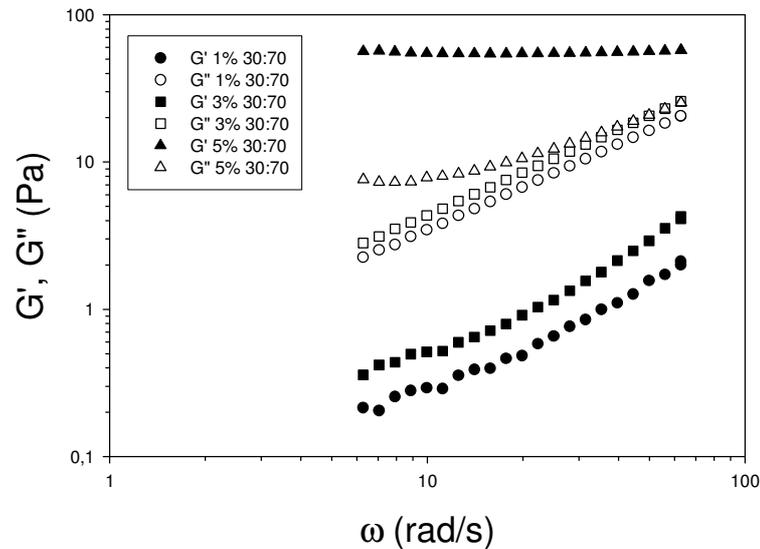


Figura 18 – Ensaio reológico das soluções filmogênicas a 25°C de amido/C30B1%:PVOH (30:70), sendo (●) para G' e (○) para G'' , solução filmogênica de amido C30B3%:PVOH (30:70), sendo (■) para G' e (□) para G'' , solução filmogênica de amido/C30B5%:PVOH (30:70) sendo (▲) para G' e (Δ) para G''

A solução de PVOH consegue, por si só, interpenetrar-se na rede do gel para 1 e 5% de C30B e, com isso, o comportamento de tais amostras é de uma solução.

Com 3% C30B, a composição que deve ser a mais favorável quanto ao número e grau de esfoliação da argila, as nanopartículas conseguem manter a rede tridimensional do amido porque estão melhor distribuídas no sistema. Provavelmente, sob essas condições, as nanopartículas não interferem na estrutura de hélice dupla das moléculas de amilose, as quais são responsáveis pela sustentação do gel.

A Figura 19 mostra os ensaios reológicos para as soluções filmogênicas de amido/C15A 1, 3 e 5%, a 25°C.

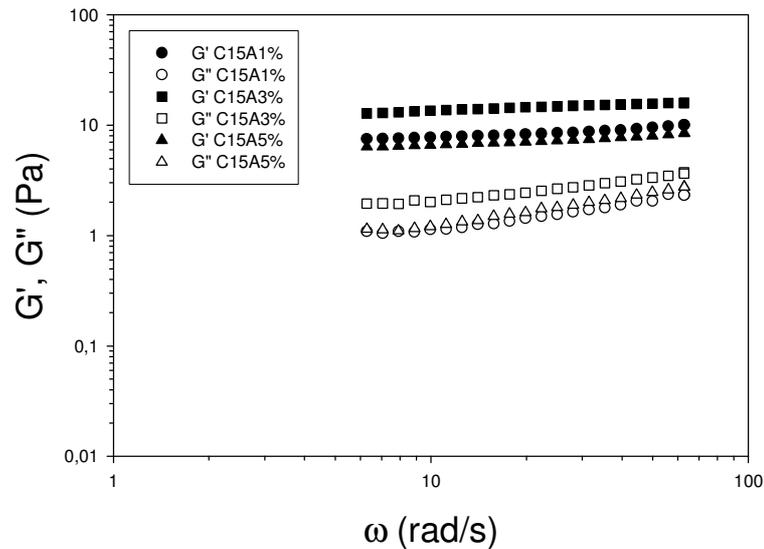


Figura 19 – Ensaio reológico das soluções filmogênicas a 25°C, de amido/C15A1% sendo (●) para G' e (○) para G'' , solução filmogênica de amido/C15A3% sendo (■) para G' e (□) para G'' , solução filmogênica de amido/C15A5% sendo (▲) para G' e (△) para G''

Pela Figura 19, pode ser verificado que para a C15A, assim como para a C30B ilustrado na Figura 15, $G' > G''$ em toda a faixa de frequência estudada, indicando o domínio das propriedades elásticas nessa composição. Logo, independentemente da concentração de argila, as dispersões formadas são géis razoavelmente fortes.

A Figura 20 mostra os ensaios reológicos para as amostras de amido/C15A:PVOH (70:30), a 25°C.

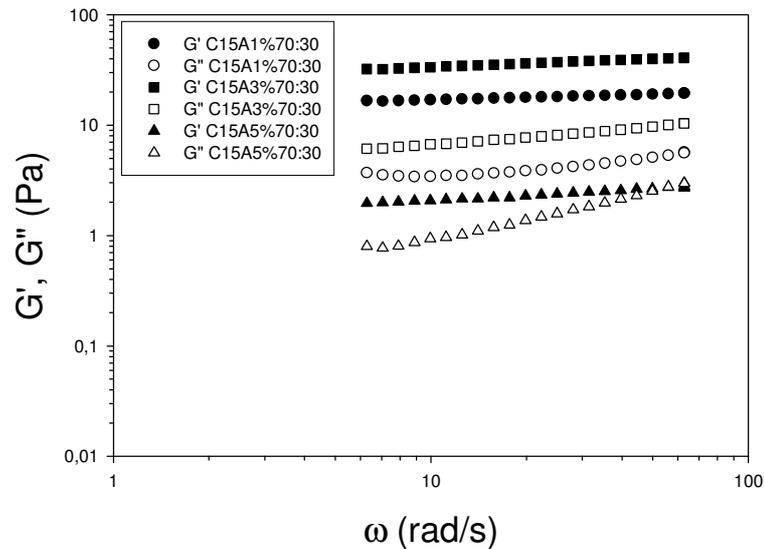


Figura 20 – Ensaio reológico das soluções filmogênicas a 25°C, de amido/C15A1%:PVOH (70:30), sendo (●) para G' e (○) para G'', solução filmogênica de amido C15A3%:PVOH (70:30), sendo (■) para G' e (□) para G'', solução filmogênica de amido/C15A5%:PVOH (70:30) sendo (▲) para G' e (Δ) para G''

Pela Figura 20, pode-se perceber a influência da adição de PVOH principalmente quando o teor de argila adicionado é de de 5%. Nessa composição, em frequências mais altas, pode-se observar o cruzamento de G' e G'', o que indica que o gel, antes forte, foi desfeito. Porém, para as outras concentrações, observa-se que a adição de PVOH não foi capaz de interferir na força do gel.

A Figura 21 mostra os ensaios reológicos para as amostras de amido/C15A:PVOH (50:50), a 25°C.

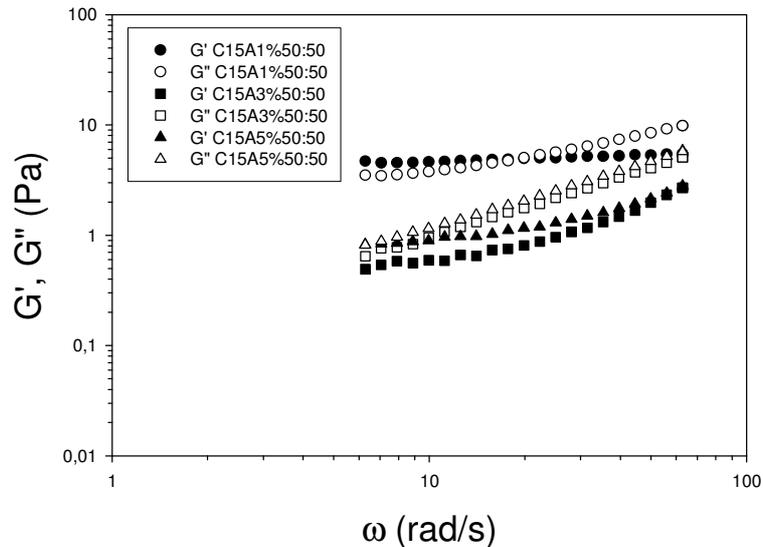


Figura 21 – Ensaio reológico das soluções filmogênicas a 25°C, de amido/C15A1%:PVOH (50:50), sendo (●) para G' e (○) para G'', solução filmogênica de amido C15A3%:PVOH (50:50), sendo (■) para G' e (□) para G'', solução filmogênica de amido/C15A5%:PVOH (50:50) sendo (▲) para G' e (Δ) para G''

De acordo com a Figura 21 pode-se perceber que com o aumento de PVOH na composição, o caráter de gel forte diminui. Para a concentração de 5%, pode ser observado que menores frequências já foram suficientes para destruir a rede de gel, sendo que a frequências maiores, com o teor de a C15A a 1%, a rede do gel foi destruída. Para a concentração de 3%, a adição de PVOH parece não ter tido tanta influência no caráter sólido do gel.

A Figura 22 mostra os ensaios reológicos para as amostras de amido/C15A:PVOH (30:70), a 25°C.

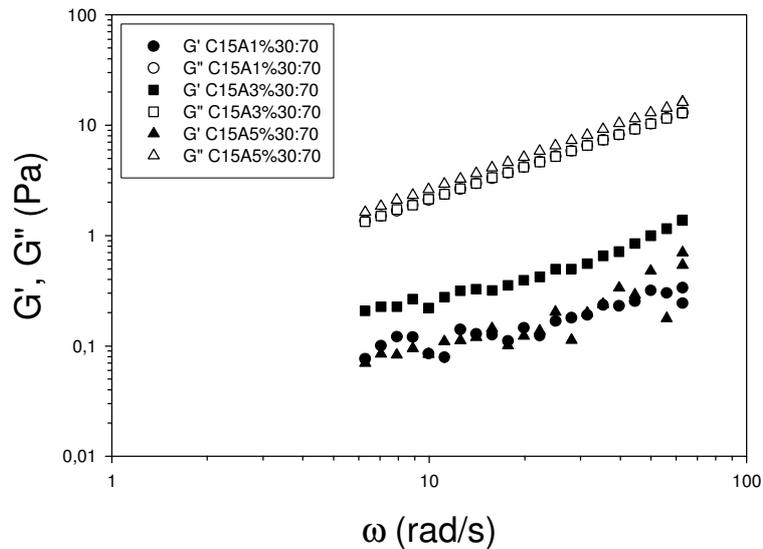


Figura 22 – Ensaio reológico das soluções filmogênicas a 25°C, de amido/C15A1%:PVOH (30:70), sendo (●) para G' e (○) para G''; solução filmogênica de amido C15A3%:PVOH (30:70), sendo (■) para G' e (□) para G'' ; solução filmogênica de amido/C15A5%:PVOH (30:70) sendo (▲) para G' e (Δ) para G''

Na composição 30:70, como é ilustrado na Figura 22, o comportamento viscoso torna-se predominante. Como esperado, o gel de amido é destruído a partir da adição da solução de PVOH.

Exceto no caso onde a relação entre amido/argila:PVOH foi de 70:30, quando foi observado que para a C15A a adição de PVOH não teve tanta influência no caráter do gel, percebe-se que o comportamento reológico das soluções filmogênicas, independentemente do tipo de argila que foi usada, foi semelhante. Com a adição de PVOH, que tem um caráter de líquido viscoso, a tendência foi a redução no caráter forte do gel.

5.2. Difração de Raios X (XRD)

Os raios X são ondas eletromagnéticas. Se um feixe de raios X incide sobre um cristal, ocorre o fenômeno da difração devido a um grande número de planos paralelos e eqüidistantes. Os raios X, com comprimento de onda λ , serão difratados somente se o feixe refletido formar com os planos um ângulo θ , de forma a satisfazer à equação de Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$$

onde n é a ordem da difração; d é o espaçamento interplanar e θ é o ângulo de difração (Tager, 1972).

A difração de raios X aplicada ao estudo de amidos granulares, provenientes de diferentes fontes, mostrou por difração de raios X que os grânulos apresentam um grau de cristalinidade entre 15 a 45%. A cristalinidade do amido de milho ceroso determinada também por difração de raios X encontra-se na faixa de 38-48% (GUOHUA *et al*, 2006; CHIELLINI *et al*, 2003).

A difração de raios X pode ser usada para avaliar o tipo de cristalinidade dos grânulos de amido, que pode ser do tipo A, do tipo B ou do tipo C (VAN SOEST *et al*, 1996). A diferença principal entre a cristalinidade dos tipos A e B reside na densidade de empacotamento das hélices [Imberty, A., Perez, S., 1988, Imberty e colaboradores, 1988]. Apesar de os grânulos de amido *in natura* apresentarem cristalinidade do tipo A, quando eles são processados outro tipo de cristalinidade pode aparecer (HULLEMAN *et al*, 1999).

A cristalinidade do grânulo de amido é atribuída basicamente à molécula de amilopectina. A amilose, embora linear, não é responsável pela cristalinidade do amido, provavelmente devido a adotar a conformação em hélice, o que dificulta a sua associação regular com outras cadeias (CORRADINI *et al*, 2007).

O amido granular não apresenta característica termoplástica; porém, quando é submetido à pressão, cisalhamento e temperaturas na faixa de 90-180°C, e na presença de um plastificante, pode ser gelatinizado e, sob o efeito de cisalhamento pode transformar-se em um material fundido (CORRADINI *et al*, 2007; GIESSE,

2003). Nesse caso, as cadeias de amilopectina e amilose estão intercaladas e a estrutura semicristalina original do grânulo é destruída (CORRADINI *et al*, 2007). O plastificante pode formar ligações de hidrogênio com o amido, substituindo as fortes interações entre os grupos hidroxila das moléculas de amido, e dando origem ao chamado amido termoplástico (TANG *et al*, 2008).

Outro tipo de cristalinidade, a cristalinidade do tipo V, pode ser observada após a gelatinização do grânulo de amido. Este tipo de cristalinidade é raramente detectado em grânulos nativos. A cristalinidade do tipo V pode variar de acordo com o grau de umidade e a presença de lipídeos (BULÉON *et al.*, 1998). A cristalinidade do tipo VH é atribuída à agregação de hélices simples de amilose (MAGALHÃES, 2009; VAN SOEST *et al*, 1996).

Os difratogramas de raios-X mostram a cristalinidade do amido de milho granular, das argilas organofílicas, do PVOH em pó e dos filmes de misturas amido/argila/PVOH, na faixa de $2\theta = 2^\circ$ e $2\theta = 35^\circ$. Todos os filmes preparados se apresentaram homogêneos e transparentes, sugerindo um baixo grau de cristalinidade e de partículas bem dispersas dentro da matriz de amido.

O decréscimo na cristalinidade das soluções dos filmes vazados é provavelmente devido ao decréscimo nas ligações de hidrogênio intramoleculares, e aumento das ligações de hidrogênio intermoleculares com a água (JAYASEKARA *et al*, 2004).

As Figuras 23, 24 e 25 mostram os difratogramas de raios-X para os filmes de misturas amido/C30B : PVOH nas relações 30:70, 50:50 e 70:30. A Figura 22 refere-se a C30B1%, a Figura 23 é referente a C30B3%, e a Figura 24 a C30B5%.

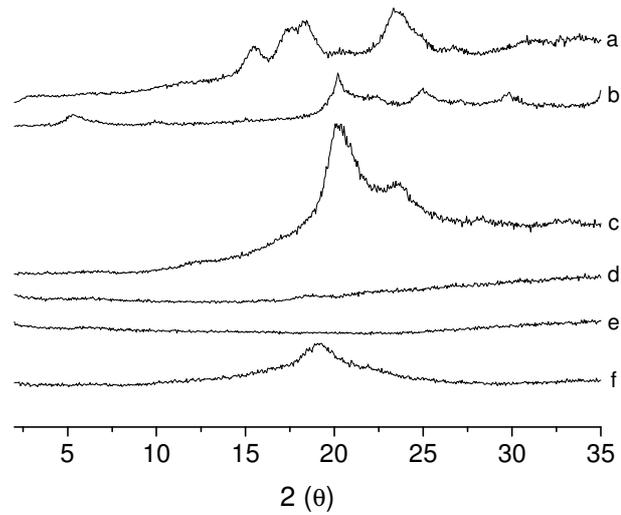


Figura 23 - Difratomogramas de raios X obtidos para as amostras de amido de milho granular (a), argila C30B (b), PVOH (c), e para os filmes compósitos com 1% de C30B e TPS/PVOH nas composições 30/70 (d), 50/50 (e) e 70/30 (f)

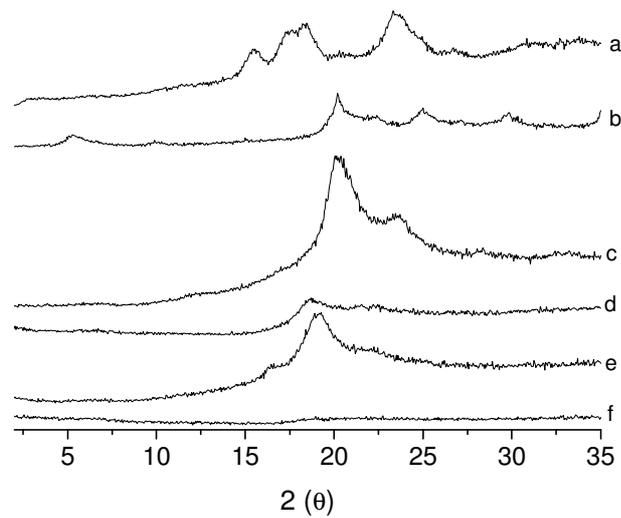


Figura 24 - Difratomogramas de raios X obtidos para as amostras de amido de milho granular (a), argila C30B (b), PVOH (c), e para os filmes compósitos com 3% de C30B e TPS/PVOH nas composições 30/70 (d), 50/50 (e) e 70/30 (f)

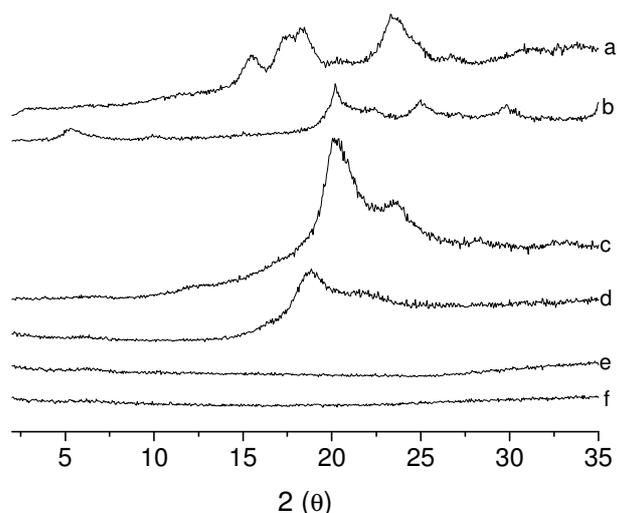


Figura 25- Difratoogramas de raios X obtidos para as amostras de amido de milho granular (a), argila C30B (b), PVOH (c), e para os filmes compósitos com 5% de C30B e TPS/PVOH nas composições 30/70 (d), 50/50 (e) e 70/30 (f)

O amido granular tem um número de picos bem resolvidos. De acordo com os difratogramas das Figuras 23, 24 e 25, pode-se verificar que o difratograma do amido de milho, antes do processo de gelatinização, mostra um pico a $2\theta = 15,6^\circ$, dois picos a $2\theta = 17,5^\circ$ e $18,5^\circ$, e um pico a $2\theta = 23,5^\circ$, característicos da cristalinidade do tipo A presente no amido de milho (CHEN *et al*, 2005, SINGH *et al*, 2005). Durante o processo de gelatinização, mudanças físicas irreversíveis ocorreram, com a perda da cristalinidade granular (JAYASEKARA *et al*, 2004). A perda da sua birrefringência e da cristalinidade são características deste processo (SVENSSON *et al*, 1995). Para o PVOH, o principal pico cristalino foi observado próximo a $2\theta = 20^\circ$.

Na maioria dos difratogramas obtidos para as misturas, nenhum pico cristalino foi observado. Os filmes apresentaram-se praticamente amorfos. Uma possível explicação para essas diferenças pode ser baseada na temperatura de secagem dos filmes, a qual pode ter influenciado a sua cristalinidade. Menores taxas de secagem dão às cadeias mais tempo para se rearranjarem em conformações mais estáveis. O grau de cristalinidade depende da temperatura, da umidade do ar e do tempo decorrido durante a secagem do gel para formar o filme (RINDLAV *et al*, 1997). Além

disso, Como os picos cristalinos característicos do amido granular não foram observados para os filmes, pode ser concluído que as condições usadas para a gelatinização do amido foram satisfatórias para a ruptura dos grânulos, e a consequente exposição das macromoléculas (CHIELLINI *et al*, 2003).

Em alguns filmes, pode ser visto uma pequena cristalinidade, que pode ser devida ao condicionamento da amostra. O amido termoplástico tende a desenvolver uma certa cristalinidade mesmo que seja mantido por pouco tempo sob condições de umidade. E quanto maior for esse tempo de armazenamento, maior a cristalinidade que esse material pode adquirir.

As Figuras 26, 27 e 28 mostram os difratogramas de raios-X para os filmes de misturas amido/C15A:PVOH nas relações 30:70, 50:50 e 70:30. A Figura 26 se refere a C15A1%, a Figura 27 é referente a C15A3%, e a Figura 28 a C15A5%.

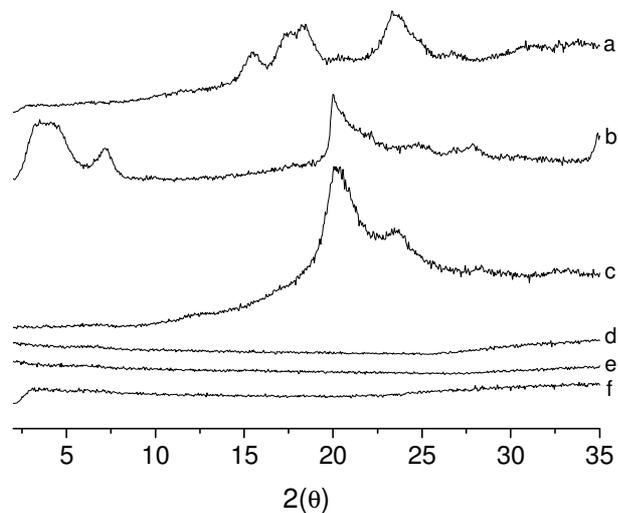


Figura 26- Difratogramas de raios X obtidos para as amostras de amido de milho granular (a), argila C15A (b), PVOH (c), e para os filmes compósitos com 1% de C15A e TPS/PVOH nas composições 30/70 (d), 50/50 (e) e 70/30 (f)

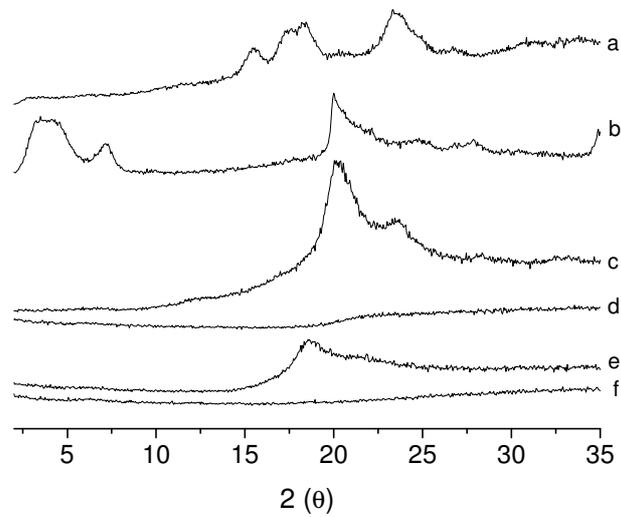


Figura 27- Difratoogramas de raios X obtidos para as amostras de amido de milho granular (a), argila C15A (b), PVOH (c), e para os filmes compósitos com 3% de C15A e TPS/PVOH nas composições 30/70 (d), 50/50 (e) e 70/30 (f)

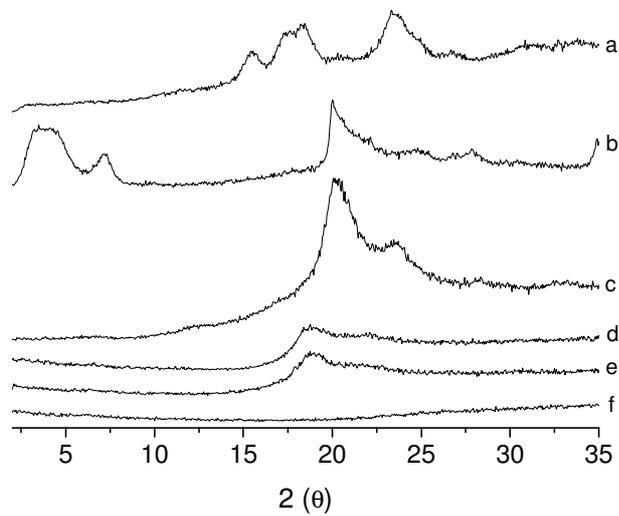


Figura 28- Difratoogramas de raios X obtidos para as amostras de amido de milho granular (a), argila C15A (b), PVOH (c), e para os filmes compósitos com 5% de C15A e TPS/PVOH nas composições 30/70 (d), 50/50 (e) e 70/30 (f)

Para a maioria dos filmes híbridos TPS/argila/PVOH, não foram observados picos cristalinos na região $2 - 35^\circ$ (2θ). Esse resultado indica que, ao menos, um alto grau de esfoliação foi obtido. O uso de recursos mais sofisticados, como a técnica de WAXS, poderia caracterizar melhor a região a baixos ângulos.

Esse comportamento foi observado independentemente do tipo de argila utilizada na composição. Para a C30B, um pico cristalino de alta intensidade foi observado em 5° (2θ), que corresponde a um espaçamento (d_{001}) de 1,8 nm. Nenhum pico de difração nesse intervalo foi observado para os filmes das misturas. A ausência dos picos de difração característicos sugere uma estrutura altamente esfoliada com camadas de silicato dispersas, independentemente da quantidade de argila (MAGALHÃES, 2009). A presença de argila reduz a mobilidade das cadeias, impedindo a associação na forma de hélices duplas, dificultando a formação de zonas cristalinas na matriz.

Quanto à C15A, o pico característico ocorre a ângulos ainda mais baixos, e nem sempre detectado pelo equipamento disponível durante a realização dos experimentos. O pico a ângulo mais baixo é decorrente da presença de surfactante sal de amônio quaternário mais hidrofóbico e volumoso, com dois grupos metila e dois grupamentos hidrocarboneto de cadeias longas (C18, C16 e C14) ligados ao átomo de nitrogênio.

O amido termoplástico tende a desenvolver novamente uma cristalinidade, pois apresenta mobilidade suficiente para recristalizar-se, retrogradar-se. Porém, não foi observada cristalinidade residual nas amostras em estudo, indicando que as condições utilizadas na preparação dos filmes foram suficientes para romper a estrutura granular do amido, e que as duas argilas utilizadas no estudo contribuíram para retardar a retrogradação da matriz do amido.

Além disso, pode ser observado que a concentração de argila utilizada no estudo também não teve muita influência sobre a cristalinidade do material formado. Uma possível razão para isso é a concentração de glicerol utilizada na preparação dos filmes, que foi de 25% para todas as composições. Altas concentrações de plastificante podem formar estruturas mais esfoliadas (DEAN *et al*, 2008).

5.3- Medidas de ângulo de contato

O ângulo de contato, θ , é uma medida quantitativa da molhabilidade de um sólido por um líquido. Ele é definido geometricamente como o ângulo formado por um líquido na fronteira trifásica, onde o líquido, o gás e o sólido se interceptam. O ângulo de contato é determinado como o ângulo entre a superfície do sólido e a tangente ao perfil da gota no ponto de interseção.

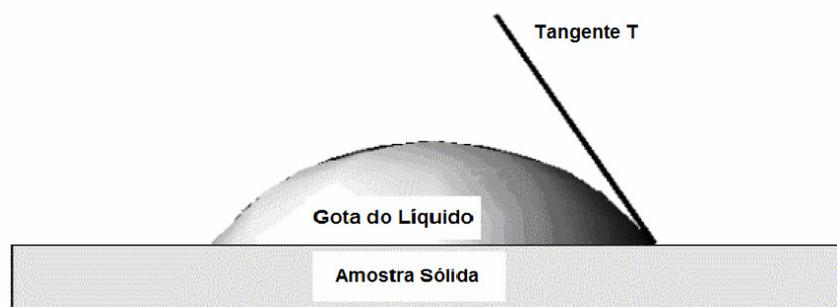


Figura 29 – Representação esquemática do ângulo de contato formado entre a amostra sólida e a gota do líquido (Manual KSV Sigma 700_701)

O ângulo de contato aumenta com o decréscimo da hidrofiliçidade da superfície. Os filmes de amido e de PVOH são hidrofílicos.

O amido e o PVOH possuem grupos funcionais hidroxílicos. Logo, espera-se que apresentem superfícies hidrofílicas. Possíveis razões para que os filmes de amido tenham propriedades relativamente hidrofóbicas residem nas impurezas hidrofóbicas que ficam concentradas na superfície granular ou na estrutura em hélice tridimensional. Nesse último caso, os grupos polares do amido podem não ser capazes de se orientar na superfície e devem exibir fortes ligações de hidrogênio intramoleculares sob a superfície do filme. Ao contrário, o PVOH é uma molécula linear e tem estrutura bidimensional.

O efeito de retrogradação da amilose também pode ter um efeito sobre a hidrofiliçidade (JAYASEKARA *et al*, 2004).

Com o objetivo de avaliar o efeito da adição das argilas sobre a hidrofiliçidade da matriz de amido, os filmes híbridos foram caracterizados por meio de medidas de

ângulo de contato. A Figura 30 mostra a variação do ângulo de contato com a concentração de argila para amostras de filmes de amido/C30B:PVOH (70:30)

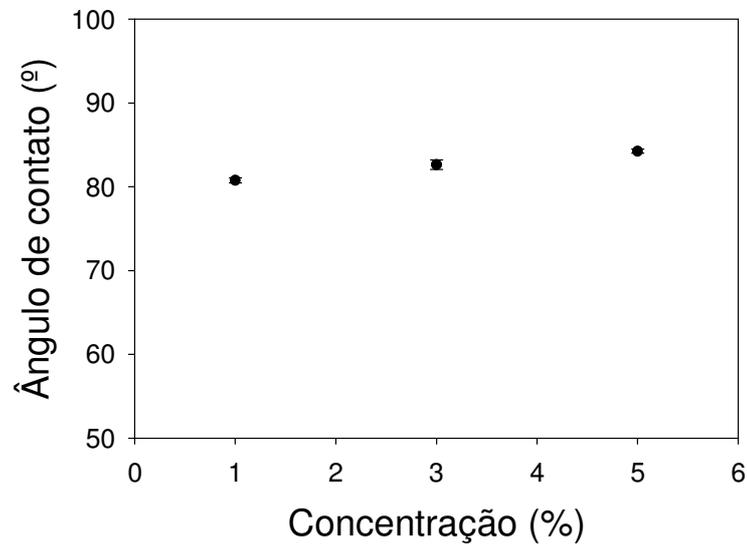


Figura 30- Variação do ângulo de contato para filmes de amido/C30B:PVOH (70:30) em função do teor da argila C30B

A Figura 31 mostra a variação do ângulo de contato com a concentração de argila para as amostras de filmes de amido/C30B:PVOH na composição 50:50.

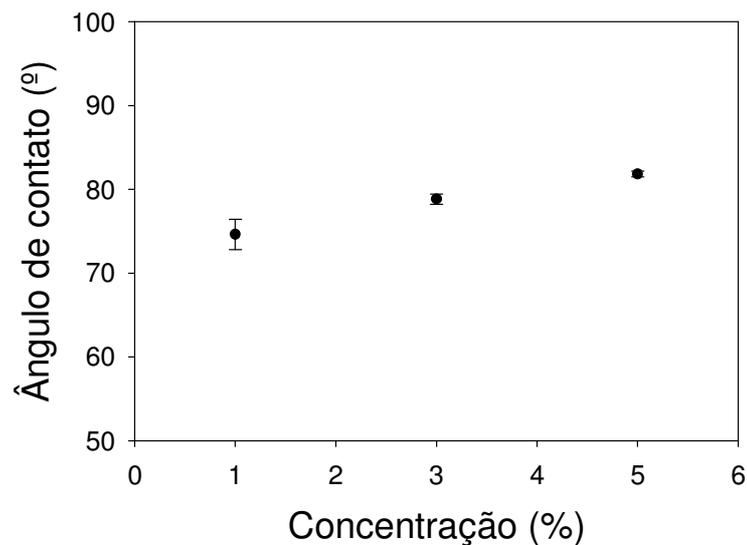


Figura 31- Variação do ângulo de contato para filmes de amido/C30B:PVOH (50:50) em função do teor da argila C30B

A Figura 32 mostra a variação do ângulo de contato com a concentração de argila para amostras de filmes de amido/C30B:PVOH (30:70)

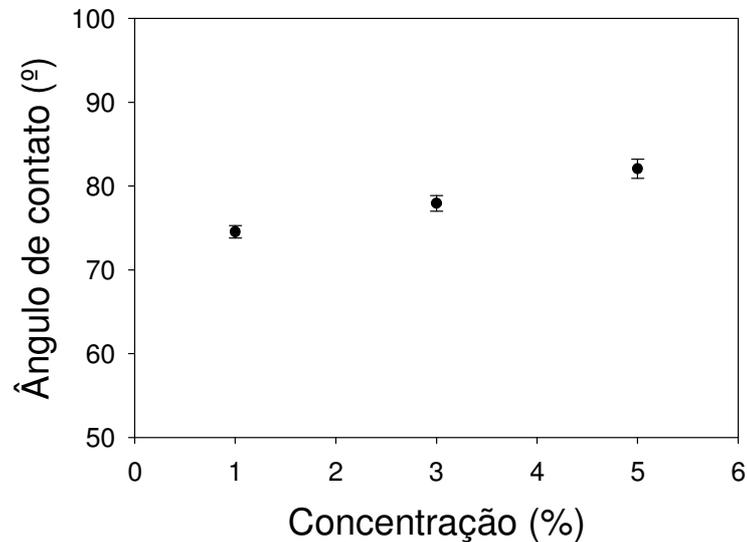


Figura 32- Variação do ângulo de contato para filmes de amido/C30B:PVOH (30:70) em função do teor da argila C30B

Um dos principais inconvenientes no uso de materiais à base de amido é sua tendência à absorção de água. Logo, qualquer melhoria na resistência à água é, portanto, altamente importante. Alguns pesquisadores observaram que a absorção de água decresce com o aumento da quantidade de argila adicionada à mistura amido/ argila (TANG *et al*, 2008). Nesses casos, pôde ser observada a variação do ângulo de contato para valores mais elevados, em função do aumento do teor de argila na mistura. Essa redução na hidrofiliabilidade faz com que compósitos de amido/argila sejam mais resistentes à água (Magalhães, 2008).

Para avaliar o efeito da adição das argilas C30B e C15A, utilizadas nesse estudo, sobre a variação do ângulo de contato, os filmes de misturas com a argila C15A também foram analisados. A Figura 33 mostra a variação do ângulo de contato com a concentração de argila para amostras de filmes de amido/C15A:PVOH (70:30)

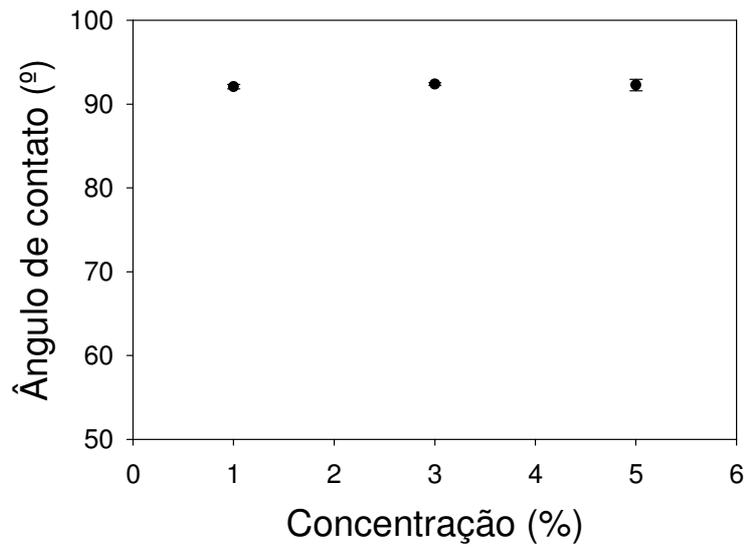


Figura 33- Variação do ângulo de contato para filmes de amido/C15A:PVOH (70:30) em função do teor de argila C14A

A Figura 34 mostra a variação do ângulo de contato com a concentração de argila para amostras de filmes de amido/C15A:PVOH (50:50)

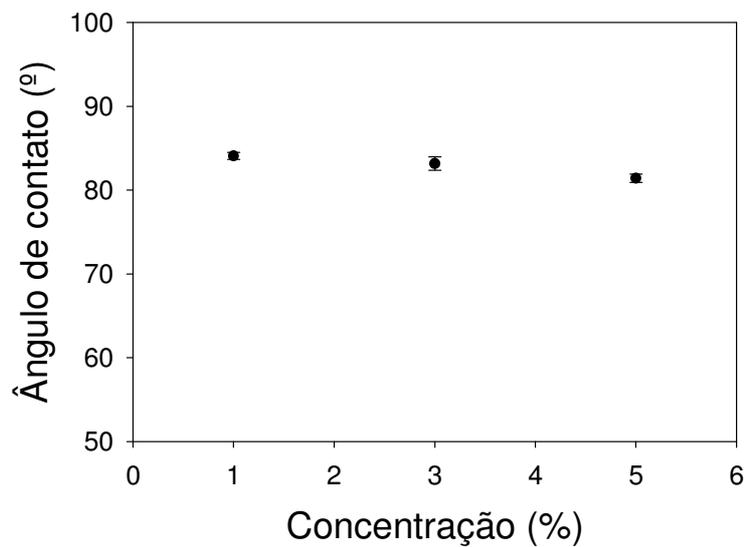


Figura 34- Variação do ângulo de contato para filmes de amido/C15A:PVOH (50:50) em função do teor de argila C15A

A Figura 35 mostra a variação do ângulo de contato com a concentração de argila para amostras de filmes de amido/C15A:PVOH (30:70)

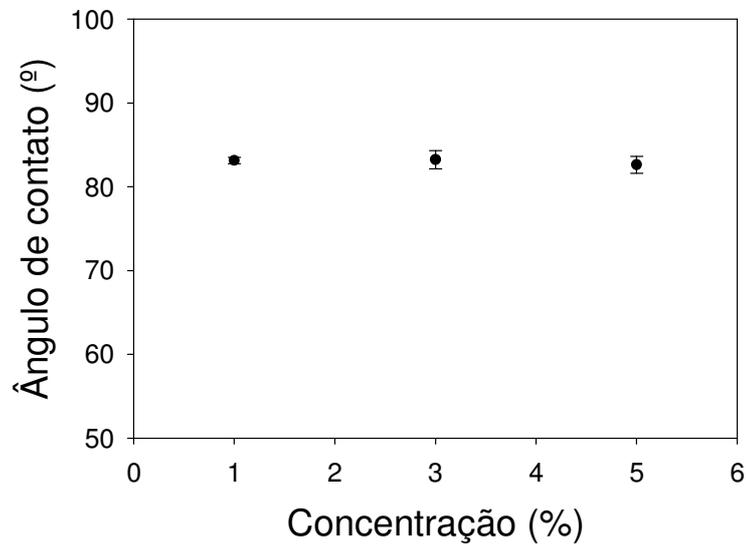


Figura 35- Variação do ângulo de contato para filmes de amido/C15A:PVOH (30:70), em função do teor de argila C15A

Diferentemente do que foi anteriormente observado para os filmes compósitos obtidos com a argila C30B, a adição da argila C15A não levou ao aumento do valor do ângulo de contato, com o aumento de seu teor.

Para facilitar a discussão, as Tabelas 2 e 3 mostram os valores de ângulos de contato obtidos para todas as amostras.

Tabela 2 - Valores médios de ângulo de contato obtidos para os filmes de misturas amido/PVOH/argila C30B

Concentração argila C30B (%)	70:30	50:50	30:70
1	80,76	74,63	74,54
3	82,64	78,83	77,93
5	84,24	81,82	82,07

Tabela 3- Valores de ângulo de contato obtidos para os filmes de misturas amido/PVOH/argila C15A

Concentração argila C15A (%)	70:30	50:50	30:70
1	92,08	84,07	83,13
3	92,39	83,15	83,23
5	92,28	81,42	82,63

Medidas de ângulo de contato também foram feitas para o filme de PVOH sozinho e a média dos valores obtidos foi de 77,20°. De acordo com esses resultados, pode ser concluído que a adição de argila mostrou-se efetiva para o decréscimo da hidrofiliçidade dos materiais, principalmente quando se leva em conta que filmes extrusados de amido, obtidos por outros autores apresentaram valores de ângulo de contato em torno de 60° (KORNMANN *et al*, 2001).

Comparando os resultados das argilas C30B e C15A, pode ser observado que valores maiores de ângulo de contato foram obtidos com C15A, independentemente da concentração de argila e da relação das misturas de estudo. Porém, com a C15A, foi observado um desvio-padrão maior. Os resultados não seguiram uma tendência como no caso da C30B mas, considerando-se o erro do equipamento, pode-se dizer que tanto a argila C30B como a C15A levaram ao decréscimo da hidrofiliçidade dos filmes (KORNMANN *et al*, 2001).

Foi reportado por alguns autores que a adição de argila em concentrações superiores a 3% podem induzir a redução do ângulo de contato. De acordo com a literatura, os melhores resultados alcançados em relação a diversas propriedades são oriundos de baixos teores de argila, devido a sua elevada razão de aspecto (KORNMANN *et al*, 2001).

De acordo com a literatura, desvios-padrão elevados refletem a dispersão nas medidas de ângulo de contato, decorrentes da rugosidade da superfície do filme. A heterogeneidade da superfície (variação na composição química superficial ou

rugosidade) acarreta distorção da linha de contato entre as interfaces sólido-líquido e sólido-vapor (THIRÉ *et al*, 2003). O decréscimo da hidrofiliabilidade dos compósitos fornece informações sobre a compatibilidade ou adesão do material de reforço à matriz (CHEN *et al*, 2006).

5.4. Microscopia Óptica

Alguns pesquisadores utilizaram a microscopia óptica como ferramenta para investigar a microestrutura de biofilmes. Em muitos casos, o fenômeno da birrefringência, relacionado à anisotropia cristalina, pode ser detectado quando a luz visível é polarizada no plano. Se o material não apresenta um teor de cristalinidade suficientemente elevado, um fundo escuro impede a observação da imagem predominante (VEIGA-SANTOS *et al*, 2008).

Embora na maioria das vezes não seja utilizada para analisar estruturas em processos de biodegradação, quando é de interesse a observação de microorganismos, a microscopia óptica demonstrou ser uma ferramenta muito importante na análise e caracterização de fases em sistemas multicomponentes (VEIGA-SANTOS *et al*, 2005).

A aplicação da técnica de microscopia óptica para a investigação de filmes de misturas amido/ PVOH seria aconselhável. No entanto, para que se possa usar essa técnica, a espessura dos filmes deve ser muito pequena. Embora os filmes obtidos estejam dentro das especificações da Norma D883 da ASTM, ainda assim ficaram espessos para uma boa análise. Desse modo, a solução encontrada foi a de investigar as imagens de misturas de soluções/dispersões dos componentes, que vêm a constituir as soluções filmogênicas.

As Figuras 36a e 36b mostram as microscopias ópticas da solução filmogênica de PVOH a 10% em água, sem e com luz polarizada.

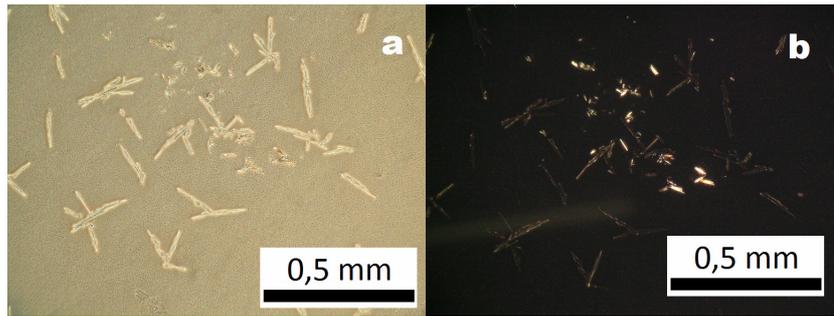


Figura 36 – Micrografias ópticas da solução filmogênica de PVOH a 10% com (a) e sem (b) polarização da luz no plano

Com base nas figuras, pode-se observar que a amostra em estudo de PVOH recristaliza-se com facilidade, embora a solução permaneça transparente, mesmo após tempos mais longos do que as 12 h esperadas para a obtenção das micrografias da Figura 36.

A solução de amido de milho a 2% em água, em presença de 25% de glicerol (em relação à massa de amido) foi analisada por microscopia óptica após o aquecimento a 90°C durante 50 min. As Figuras 37a e 37b mostram essas micrografias obtidas para as soluções filmogênicas de amido. Como pode ser observado na Figura 37b, sob luz polarizada no plano, cristalitos não são observados; muito provavelmente, o amido foi totalmente gelatinizado. Toda a estrutura semicristalina granular foi destruída, e os cristalitos, normalmente observados para os grânulos, não mais podem ser não visualizados. Por outro lado, as moléculas de amido não foram totalmente dissolvidas, como revela a Figura 37a. A observação atenta dessa figura mostra domínios alongados, os quais são denominados “fantasmas” (DEBET, GIDLEY, 2007). É sabido que, durante a gelatinização, a água e moléculas de baixa massa molar penetram no grânulo através do hilum ou de canais, dissolvem a amilose (parte amorfa), e a carregam, solubilizada, para a fase aquosa. O que se vê na Figura 37a são resíduos inchados dos grânulos (os “fantasmas”), imersos na solução aquosa de amilose.

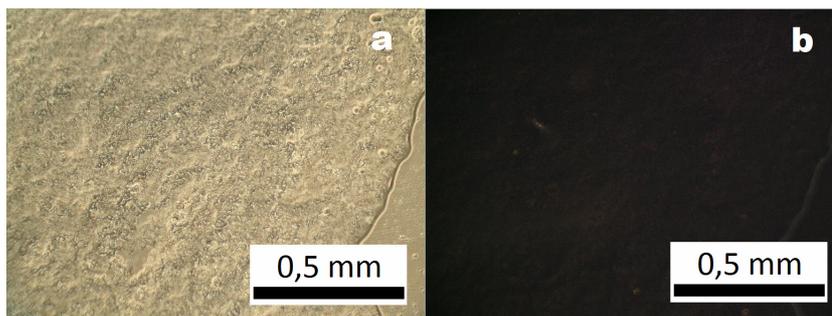


Figura 37 – Micrografias ópticas da solução filmogênica de amido termoplástico 2% com (a) e sem (b) polarização da luz no plano

As micrografias da Figura 38, obtidas com luz polarizada, mostram a presença de pequenos pontos brancos, bem dispersos na mistura amido/ água. Esses pontos parecem estar relacionados com a presença de argila na composição. Desse modo, poderiam ser chamados de tactóides. Eles se diferenciam dos agregados de PVOH quanto ao tamanho e forma. Com o aumento da concentração de argila, é verificado que a quantidade desses tactóides também aumenta. Por outro lado, com 1% de argila C30B, agregados de PVOH podem ser facilmente reconhecidos. Com quantidades maiores de argila, os tactóides parecem não permitir que esses agregados sejam observados. É relevante que seja esclarecido que a separação de fases líquido-líquido foi observada durante os experimentos. Isso significa que apenas uma fase era observada de cada vez. Assim, não se pode assegurar que a argila, em concentrações mais elevadas do que 1%, tenha contribuído para evitar a formação de agregados do PVOH.

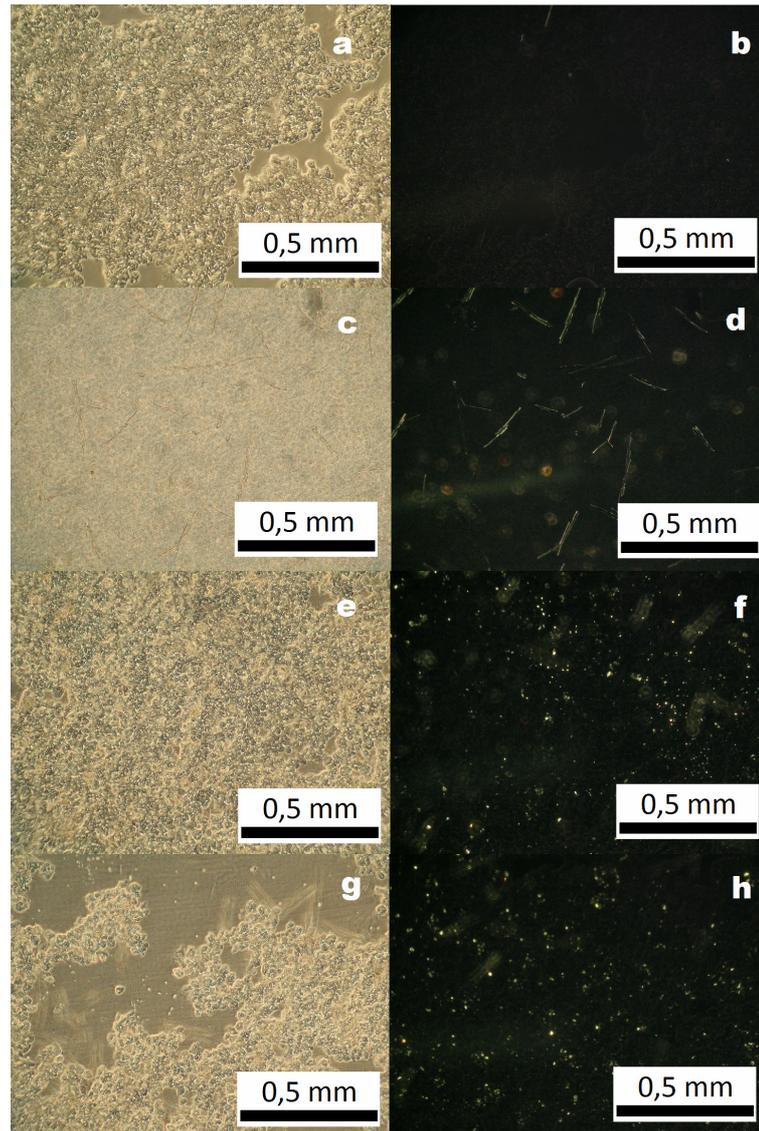


Figura 38 – Micrografias ópticas das soluções filmogênicas de amido/C30B:PVOH na relação 70:30 com e sem luz polarizada, sendo sem a adição de C30B (a e b), com adições de C30B 1% (c e d), 3% (e e f) e 5% (g e h) respectivamente

A Figura 39 apresenta as micrografias das soluções filmogênicas de amido/C30B:PVOH na relação 50:50, com e sem luz polarizada, nas quais a mistura foi resultante da adição da solução de PVOH à dispersão de amido sem a adição de C30B (a, b), com a adição de 1% de C30B (c,d), com a adição de 3% de C30B (e,f) e com a adição de 5% de C30B (g, h).

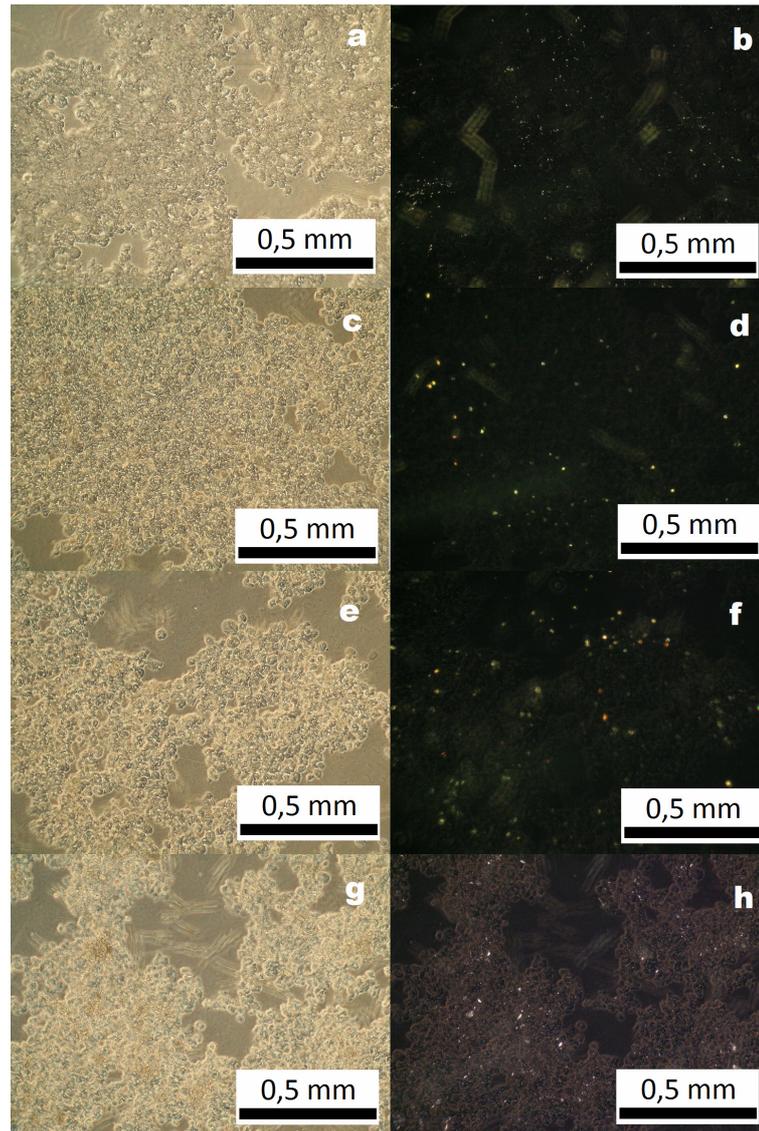


Figura 39 – Micrografias ópticas das soluções filmogênicas de amido/C30B:PVOH na relação 50:50 com e sem luz polarizada, sendo sem a adição de C30B (a e b), com adições de C30B 1% (c e d), 3% (e e f) e 5% (g e h) respectivamente

Em trabalho recente, foi mostrada a interação da argila C30B com o amido (MAGALHÃES, ANDRADE, 2009). Nos experimentos ora realizados, a argila C30B não parece ter contribuído para evitar a formação de agregados de PVOH. Por outro lado, as figuras revelam que a argila permanece na fase de amido. Quando a composição em PVOH aumenta na mistura, como na Figura 39, a mesma morfologia pode ser observada. A argila parece ter contribuído para a destruição dos

“fantasmas”, mas não parece ter contribuído para a melhoria da interação entre o amido e o PVOH.

A Figura 40 apresenta as micrografias das soluções filmogênicas de amido/C30B:PVOH na relação 30:70, com e sem luz polarizada, nas quais a mistura foi resultante da adição da solução de PVOH à dispersão de amido sem a adição de C30B (a, b), com a adição de 1% de C30B (c,d), com a adição de 3% de C30B (e,f) e com a adição de 5% de C30B (g, h).

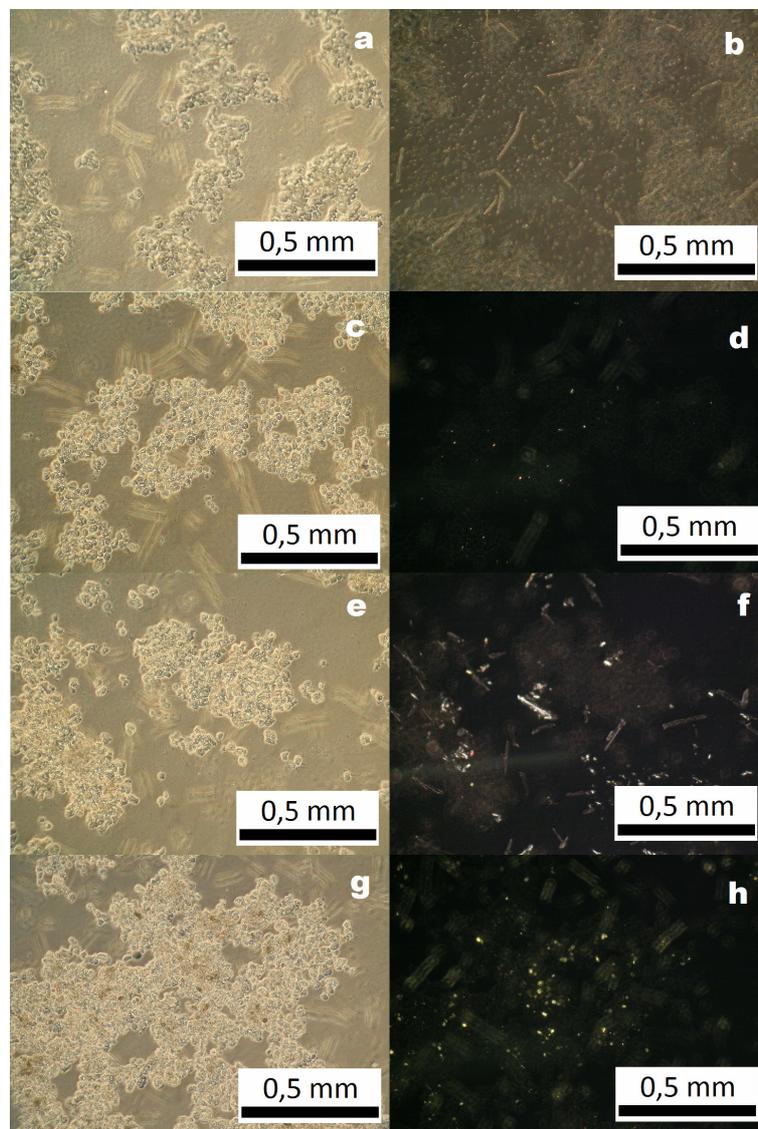


Figura 40 – Micrografias ópticas das soluções filmogênicas de amido/C30B:PVOH na relação 30:70 com e sem luz polarizada, sendo sem a adição de C30B (a e b), com adições de C30B 1% (c e d), 3% (e e f) e 5% (g e h) respectivamente

Por outro lado, faz-se importante observar as diferenças entre as Figuras 39 e 40. Nas imagens das Figuras 39a até a Figura 39f, quando o foco estava na fase amido, sob luz polarizada, apenas os tactóides são observados (fase amido). Com a concentração de argila a 5% (Figuras 39g e 39h), o número de tactóides diminui e, embora o foco estivesse na fase amido, agregados de PVOH também podem ser observados, mesmo sob luz polarizada. Essa interpenetração de domínios pode ser melhor visualizada nas Figuras 40e e 40f, para a mistura amido/C30B:PVOH na composição 30:70, com 3% de argila. Nessas figuras, com o foco na fase amido, sob luz polarizada, podem ser observados claramente os tactóides e os agregados de PVOH. Esse resultado parece indicar que, sob essas condições, foi conseguida uma melhor compatibilização entre os componentes.

A Figura 41 mostra as micrografias das soluções filmogênicas de amido/C15A, onde as concentrações de argila são (a) 1%, (b) 3% e (c) 5%

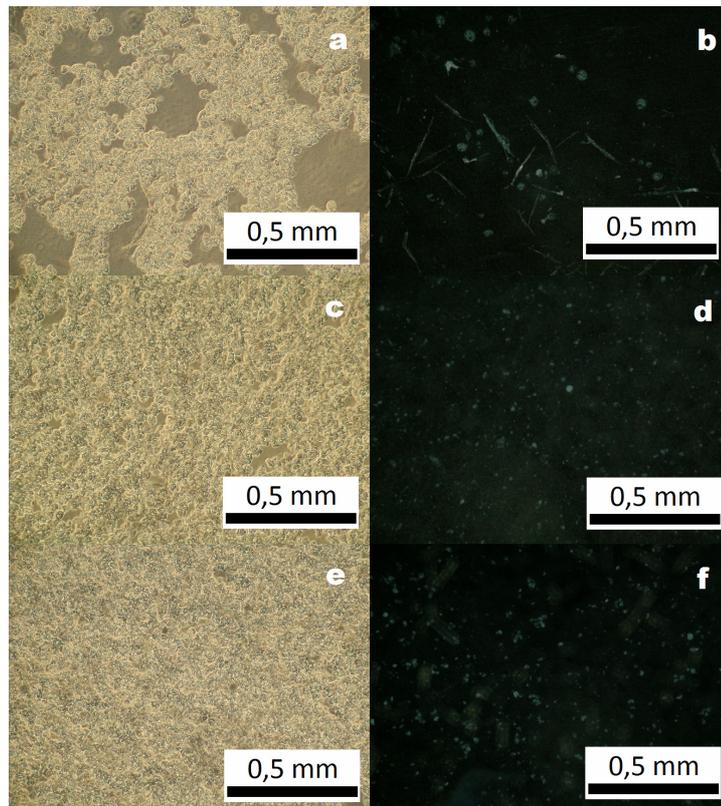


Figura 41 – Micrografias ópticas das soluções filmogênicas de amido/C15A com e sem luz polarizada, com a adição de C15A 1% (a e b), C15A 3% (c e d) e C15A 5% (g e h) respectivamente

Nas Figuras 41a a 41e, sem a adição de PVOH, pode ser observado que a argila exerce um papel significativo na desagregação da fase amido. Com o foco nessa fase, é possível a observação na Figura 41a de domínios ricos no solvente. Nesse caso, apenas 1% de argila C15A foi adicionado. Com o aumento da concentração de argila, a fase rica no solvente não mais é observada, muito provavelmente devido à desagregação promovida pela argila. Sob luz polarizada, tactóides e “fantasmas” podem ser observados.

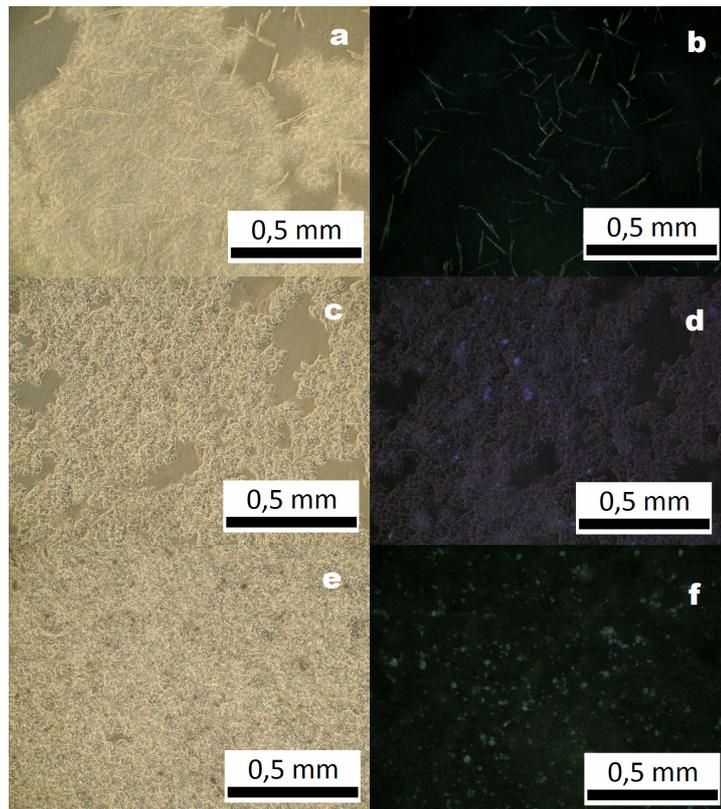


Figura 42 – Micrografias ópticas das soluções filmogênicas de amido/C15A:PVOH na relação 70:30 com e sem luz polarizada, com adição de C15A 1% (a e b), C15A 3% (c e d), e C15A 5% (g e h)

A Figura 42 mostra as micrografias obtidas para misturas amido/C15A : PVOH na composição 70:30, com a adição de argila nas concentrações 1% (a,b), 3% (c,d) e 5% (e,f). Com o foco na fase PVOH (Figuras 42a e 42b), as micrografias revelam a formação de agregados cristalinos de PVOH. Com o aumento na concentração de argila, assim como para as dispersões de amido, pode ser

observada uma melhor dispersão das moléculas de amido. No entanto, a micrografia da Figura 40f revela que a esfoliação da argila não foi total, pois tactóides podem ser observados.

As Figuras 43a a 43f mostram as micrografias ópticas, obtidas para as misturas de dispersão de amido a 2%/ argila C15A e solução de PVOH a 10%. Diferentemente do que foi observado para as misturas com a argila C30B, o número de tactóides parece ter sofrido uma redução com o aumento na composição de PVOH. Esse resultado talvez seja uma indicação da melhor interação do PVOH com a argila C15A. Embora essa conclusão seja consistente com a redução do número de tactóides, ela não explica a existência de grande número de agregados de PVOH, os quais podem ser claramente observados sob luz polarizada.

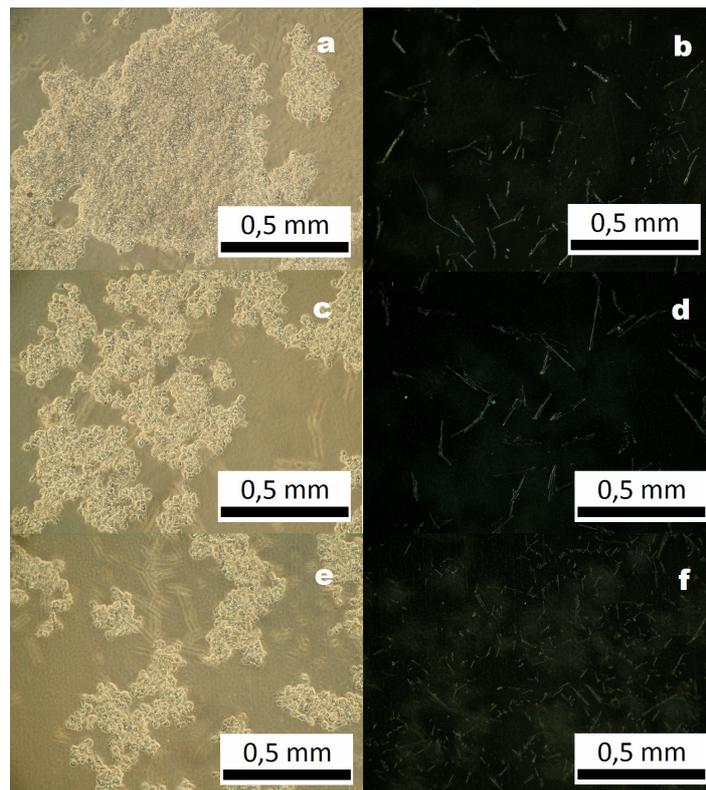


Figura 43 – Micrografias ópticas das soluções filmogênicas de amido/C15A:PVOH na relação 50:50 com e sem luz polarizada, com adição de C15A 1% (a e b), C15A 3% (c e d), e C15A 5% (g e h)

Figura 44 mostra as micrografias obtidas para misturas amido/C15A:PVOH na composição 30:70, nas quais a concentração em argila foi aumentada de 1% (Figuras 44a,b) a 3% (Figuras 44c,d), até 5% (Figuras 44e,f), sem e com luz polarizada no plano. Com o foco na fase amido, a Figura 43a revela agregados densos, o que corrobora a melhor interação da argila C15A com a solução de PVOH. No entanto, a argila C15A parece contribuir para a compatibilização entre as fases. Essa conclusão é sustentada pela presença de agregados de PVOH (Figura 44b), mesmo com o foco na fase amido. Com o aumento da concentração de argila (Figura 44c,d), uma melhor dispersão do amido (Figura 44c) e a observação, na mesma micrografia sob luz polarizada (Figura 44d), tanto de tactóides, como de agregados cristalinos de PVOH. É também interessante analisar as micrografias mostradas nas Figuras 44e e 44f, obtidas com a argila a 5%. Nessas figuras, com o foco na fase PVOH, pode ser verificado que o tamanho dos agregados de PVOH é reduzido, assim como o número de tactóides observado.

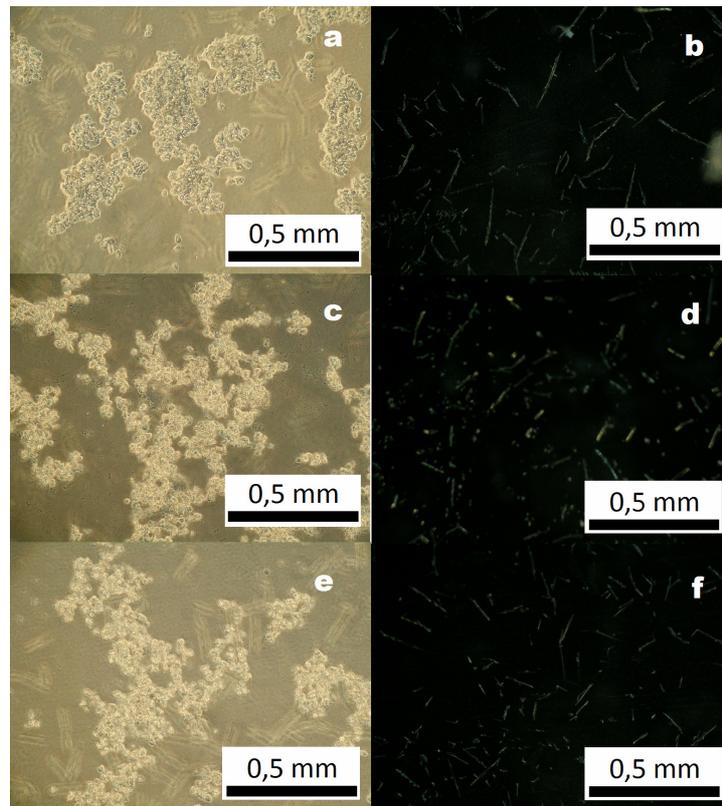


Figura 44 – Micrografias ópticas das soluções filmogênicas de amido/C15A:PVOH na relação 30:70 com e sem luz polarizada, com adição de C15A 1% (a e b), C15A 3% (c e d), e C15A 5% (g e h)

5.5- Termogravimetria (TGA)

A técnica de TGA foi usada para analisar a temperatura de degradação das amostras, as diferenças nas estabilidades térmicas e o efeito da carga sobre a temperatura de degradação.

A termogravimetria é uma técnica na qual a variação da massa da amostra (perda ou ganho) é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura (CANEVALORO, 2003). Essa técnica é muitas vezes usada para que se conheça o limite máximo de temperatura que um material suporta (WU, WU, 2006). Vários agentes como radiações eletromagnéticas e o cisalhamento podem atuar sobre os polímeros, causando instabilidade térmica. No entanto, o efeito do calor é o de maior interesse, pois, quando os polímeros são submetidos a tratamentos térmicos, podem vir a apresentar mudanças estruturais por rupturas de ligações químicas, tanto na cadeia principal como nas cadeias laterais (LUCAS *et al*, 2001)

A Tabela 4 mostra as temperaturas de degradação obtidas para os filmes de PVOH, de amido termoplástico e para os filmes compósitos de amido/argila C30B/PVOH e os valores de perda de massa total (%) de cada material. Os resultados mostram que os filmes das misturas amido/argila:PVOH apresentam temperaturas de início de degradação menores do que os filmes de amido plastificado e de PVOH sozinhos. A contribuição da argila para o aumento da temperatura de início de degradação de filmes de amido é relativamente pequena, e esse aumento não supera a perda de estabilidade térmica devida à adição de PVOH.

Os filmes compósitos de amido/argila em geral apresentaram perda de massa inferior ao filme de amido plastificado.

A perda de massa está relacionada com a natureza do amido, com as impurezas e com a presença de componentes inorgânicos (MARQUES *et al*, 2005).

Tabela 4 - Valores da temperatura de início da degradação (T_{onset}), temperatura de taxa máxima de degradação ($T_{m\acute{a}x}$) e perda de massa total (%)

Amostra	T_{onset} (°C)	$T_{m\acute{a}x}$ (°C)	Perda de massa total (%)
PVOH	290,83	333,48	93,89
TPS	292,20	316,17	97,22
C30B1%70:30	261,68	312,39	90,50
C30B3%70:30	255,06	308,80	93,13
C30B5%70:30	266,09	305,76	94,83
C30B1%30:70	278,96	324,71	93,91
C30B3%30:70	288,11	325,5	94,67
C30B5%30:70	280,62	325,39	94,18

A Figura 45 mostra a superposição dos termogramas obtidos para os filmes das misturas de amido/C30B:PVOH na composição 70:30 em diferentes concentrações de argila C30B.

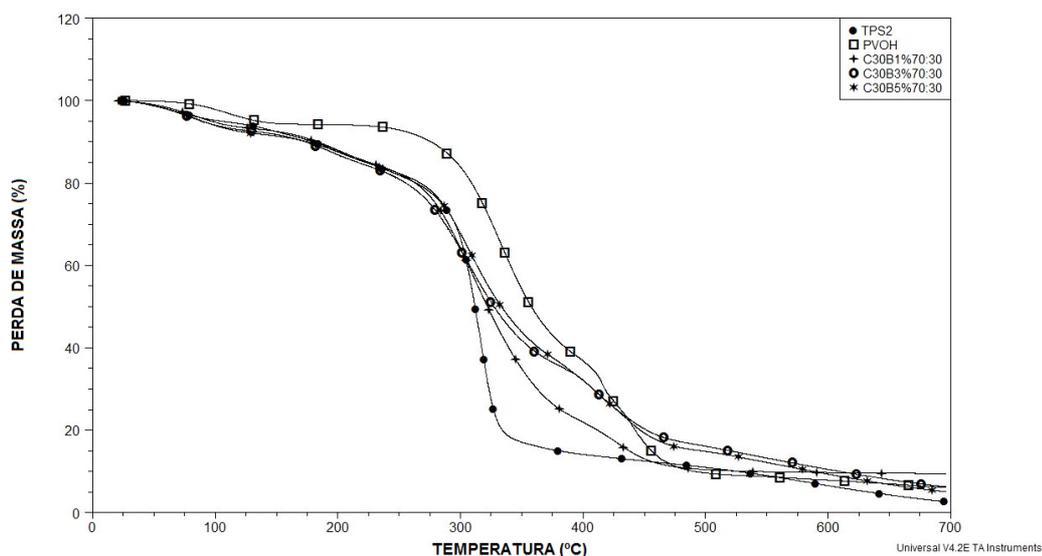


Figura 45 - Termogramas dos filmes de TPS, PVOH, mistura de amido/C30B 1% : PVOH (70:30), mistura de amido/C30B 3%:PVOH (70:30) e mistura de amido/C30B 5%:PVOH (70:30)

A Figura 46 mostra a superposição dos termogramas obtidos para os filmes das misturas de amido/C30B (30) e PVOH(70) em diferentes concentrações de argila C30B.

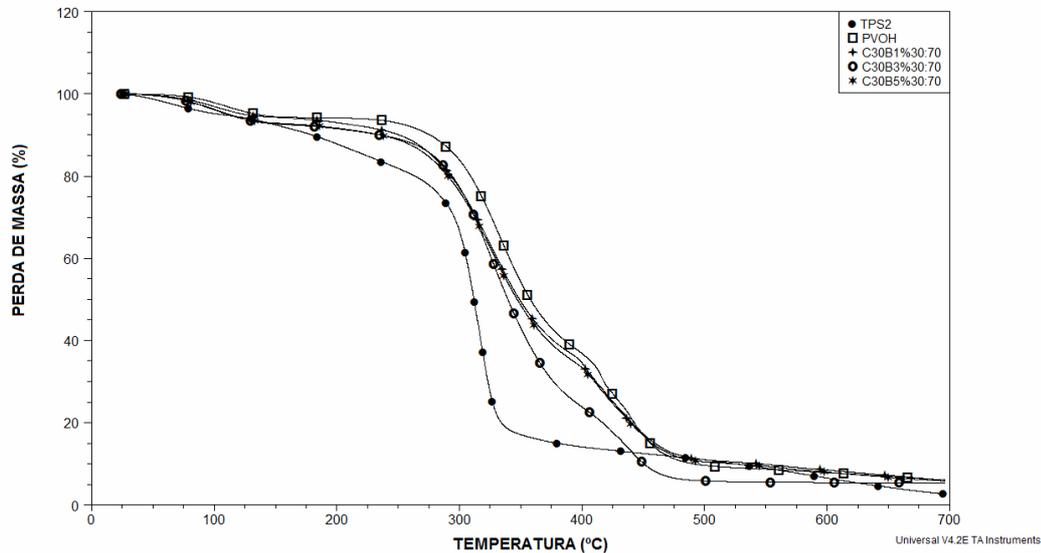


Figura 46 - Termogramas dos filmes de TPS, PVOH, mistura de amido/C30B 1%: PVOH (30:70), mistura de amido/C30B 3%:PVOH (30:70) e mistura de amido/C30B 5%:PVOH (30:70)

Os termogramas mostram que a decomposição térmica do amido plastificado com glicerol seguiu uma reação de três etapas com uma decomposição máxima e 292,2°C. A primeira etapa corresponde à perda de água, a segunda à decomposição do amido e glicerol, e a terceira à oxidação do amido parcialmente decomposto. As curvas de TGA de filmes compósitos de amido/argila contêm quatro etapas de degradação. As três primeiras correspondem ao amido e a última à argila (WILHELM, 2003).

A Tabela 5 mostra as temperaturas de degradação obtidas para os filmes de PVOH, de amido termoplástico e para os filmes compósitos de amido/argila C15A/PVOH e os valores de perda de massa total (%) de cada material.

Tabela 5 - Valores da Temperatura de início da degradação (T_{onset}), temperatura de taxa máxima de degradação ($T_{\text{máx}}$) e perda de massa total (%)

Amostra	T_{onset} (°C)	$T_{\text{máx}}$ (°C)	Perda de massa total (%)
PVOH	290,83	333,48	93,89
TPS	292,2	316,17	97,22
15A1%70/30	252,87	300,71	100,00
15A3%70/30	256,23	302,76	95,70
15A5%70/30	251,47	305,62	94,86
15A1%30/70	279,23	324,01	96,91
15A3%30/70	270,29	318,02	96,82
15A5%30/70	281,67	326,46	95,79

De acordo com a Tabela 5, pode-se observar que assim como os filmes obtidos com a argila C30B, os filmes compósitos de amido/argila C15A/PVOH também apresentaram temperaturas de início de degradação inferiores ao filme de amido plastificado sozinho. De acordo com esse resultado, pode-se perceber que pelo menos com relação às duas argilas escolhidas para o estudo, não houve muita diferença com relação à influência na estabilidade térmica dos filmes.

A dispersão de argila na matriz polimérica de amido plastificado promove a intercalação do glicerol dentro das galerias da argila, induzindo a reorganização das estruturas de argila, com maiores grupos hidroxila, expostos que são mais suscetíveis à degradação (WILHELM, 2003).

A Figura 47 mostra a superposição dos termogramas obtidos para os filmes das misturas de amido/C15A (70) e PVOH(30) em diferentes concentrações de argila C15A.

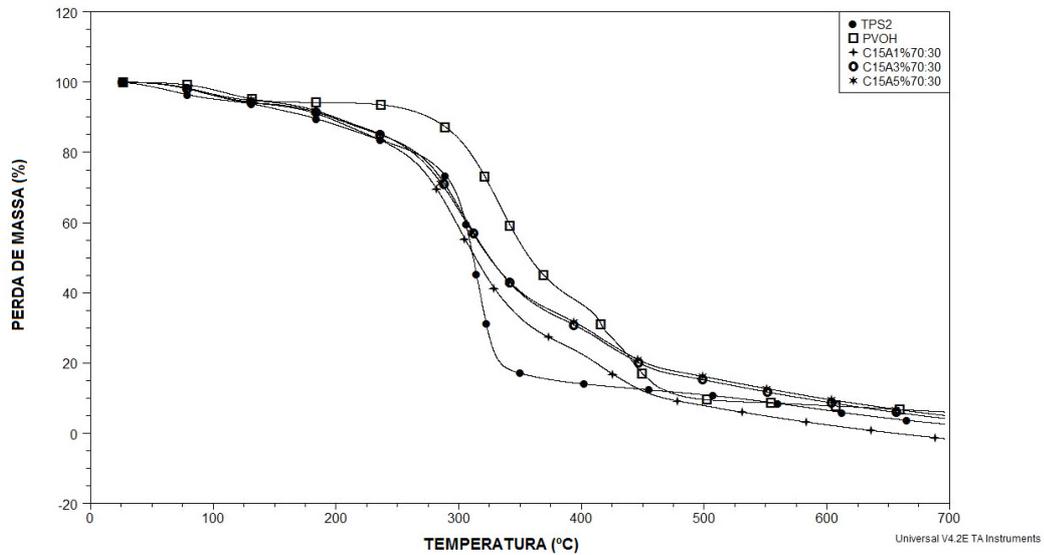


Figura 47- Termogramas dos filmes de TPS, PVOH, mistura de amido/C15A 1%: PVOH (70:30), mistura de amido/C15A 3%:PVOH (70:30) e mistura de amido/C15A 5%:PVOH (70:30)

A Figura 48 mostra a superposição dos termogramas obtidos para os filmes das misturas de amido/C15A (30) e PVOH(70) em diferentes concentrações de argila C15A.

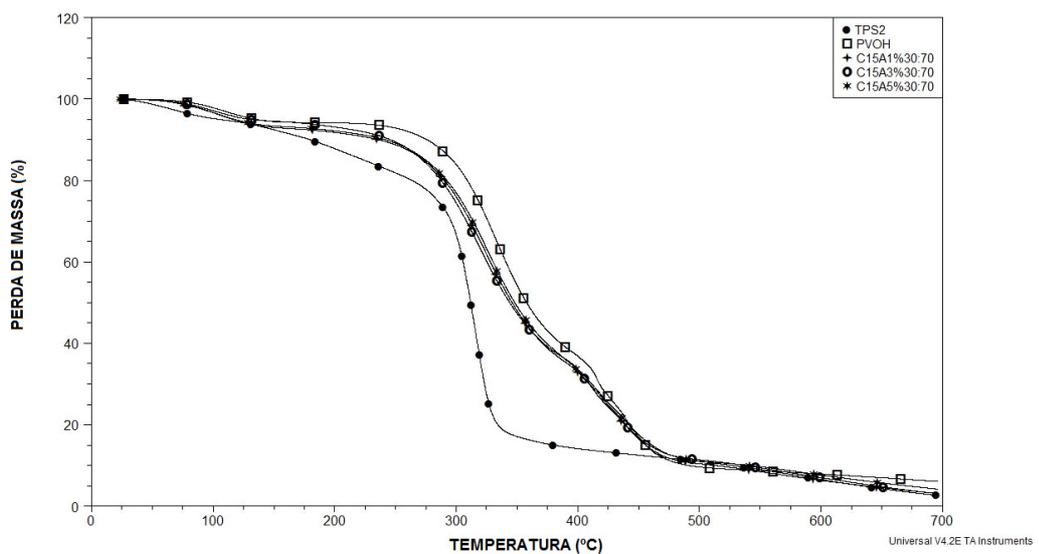


Figura 48- Termogramas dos filmes de TPS, PVOH, mistura de amido/C15A 1%: PVOH (30:70), mistura de amido/C15A 3%:PVOH (30:70) e mistura de amido/C15A 5%:PVOH (30:70)

5.6. Teste de biodegradabilidade

O interesse em polímeros biodegradáveis tem crescido muito nos últimos anos em nível mundial, uma vez que os mesmos têm sido considerados alternativas aos plásticos convencionais em certas aplicações, como por exemplo, na agricultura (ROSA, FILHO, 2003).

Polímeros biodegradáveis podem ser definidos são polímeros degradáveis nos quais a degradação resulta primariamente da ação de microorganismos tais como bactérias, fungos e algas de ocorrência natural (RAGHAVAN, 1995). A biodegradação é uma solução muito promissora, uma vez que é menos agressiva ao meio ambiente, além de completar o ciclo do carbono e do nitrogênio.

A degradação de um polímero é um processo ocasionado por diversos fatores responsáveis pela perda de algumas de suas propriedades físicas. Nesse processo, em geral, ocorre a cisão da cadeia polimérica e também a quebra da estrutura no retículo cristalino. Os fatores que podem provocar a degradação de um polímero podem ser decorrentes do processamento e dos efeitos ambientais sobre os mesmos (ROSA, FILHO, 2003).

A avaliação da biodegradabilidade das misturas foi realizada em ambiente de solo natural de acordo com a Norma ASTM D5988-03. Os corpos de prova usados nos testes tiveram dimensões de 2,5 cm x 2,5 cm. Os testes foram realizados em recipientes devidamente fechados, de modo a evitar a liberação ou absorção de CO₂ do ambiente.

O teste para o amido sozinho não foi realizado visto que não houve uma boa formação de filme. Para o amido sozinho, o filme ficou quebradiço não sendo possível cortá-lo na dimensão necessária.

Para esse teste foram escolhidas apenas algumas amostras. As escolhidas foram as de amido/PVOH 30:70 e amido/PVOH 70:30, PVOH sozinho, e as

amostras na relação 30:70 e 70:30 contendo argila C30B e C15A na concentração de 5%. Ao todo foram 7 amostras, sendo que o ensaio foi feito em quadruplicata.

Após 10 dias, os filmes foram retirados da terra, limpos e pesados. A diferença de peso fornece informações importantes, porém houve uma grande dificuldade nessa medida já que grudou bastante terra nos filmes. Os resultados de perda de massa não podem ser considerados confiáveis, pois a limpeza de cada filme não teve como ser padronizada.

Como grudou areia no filme e nem toda areia pode ser retirada, a massa final que deveria ser menor que a inicial, ou no mínimo igual, se apresentou maior. Portanto, os valores de perda de massa serão desprezados e a avaliação da biodegradabilidade dos filmes foi apenas visual, já que o ensaio também foi documentado por fotos.

O ensaio de biodegradabilidade foi realizado por um período de 1 mês apenas, com intervalos de 10 dias, porque após esse tempo a terra onde os filmes estavam enterrados apresentou fungos, e então o ensaio foi interrompido. De acordo com as figuras pode-se perceber que para o filme de PVOH sozinho, esse tempo não foi suficiente para que pudesse haver algum tipo de degradação. O filme de PVOH apresentou-se apenas mais mole, devido à absorção de umidade, fato que também contribuiu para que a terra ficasse grudada.

Os filmes antes de serem enterrados eram bem resistentes, difíceis de esticar, não tinham flexibilidade. Após os 10 dias, todos os filmes se apresentaram mais flexíveis.

A Figura 49 ilustra os filmes antes do ensaio de biodegradabilidade

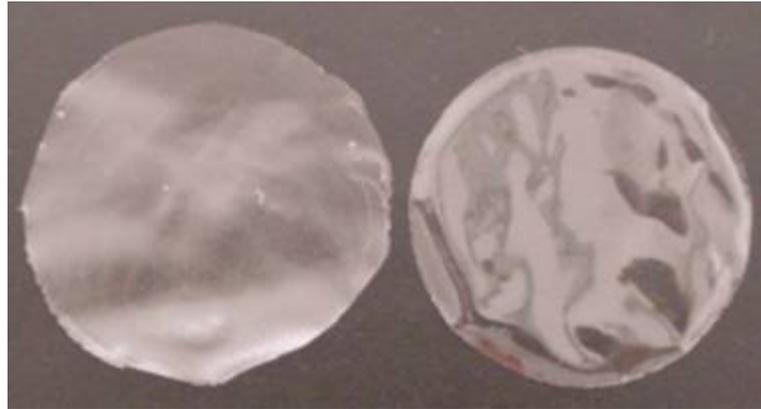


Figura 49 – Foto representativa dos filmes mistos e do filme de PVOH sozinho

As Figuras 50, 51, 52 e 53 ilustram o comportamento dos filmes após terem sido retirados da terra.



Figura 50 – Fotos retiradas 10 dias após os filmes terem sido enterrados na terra, onde (a) amido: PVOH (30:70), (b) amido: PVOH (70:30) e (c) PVOH sozinho

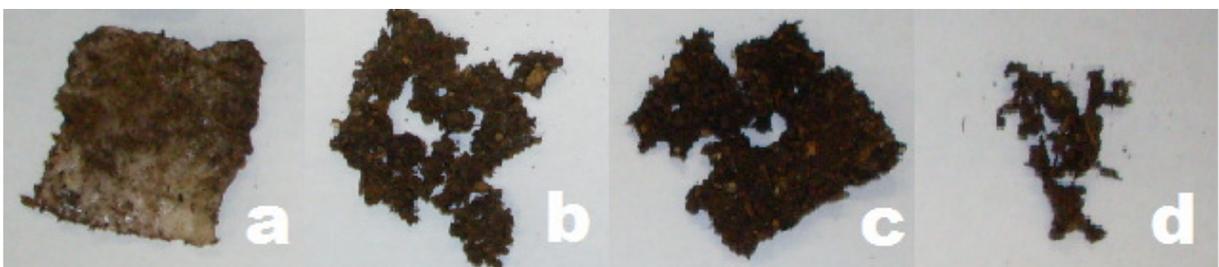


Figura 51 - Fotos retiradas 10 dias após os filmes terem sido enterrados na terra, onde (a) amido/C30B5% :PVOH (30:70), (b) amido/C30B5%: PVOH (70:30), (c) amido/C15A5%:PVOH (30:70) e (d) amido/C15A:PVOH (70:30)

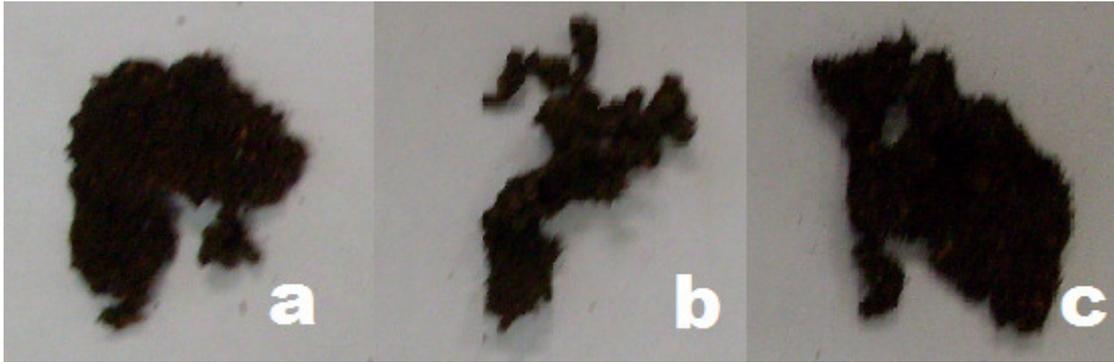


Figura 52 – Fotos retiradas 30 dias após os filmes terem sido enterrados na terra, onde (a) amido:PVOH (30:70), (b) amido:PVOH (70:30) e (c) PVOH sozinho

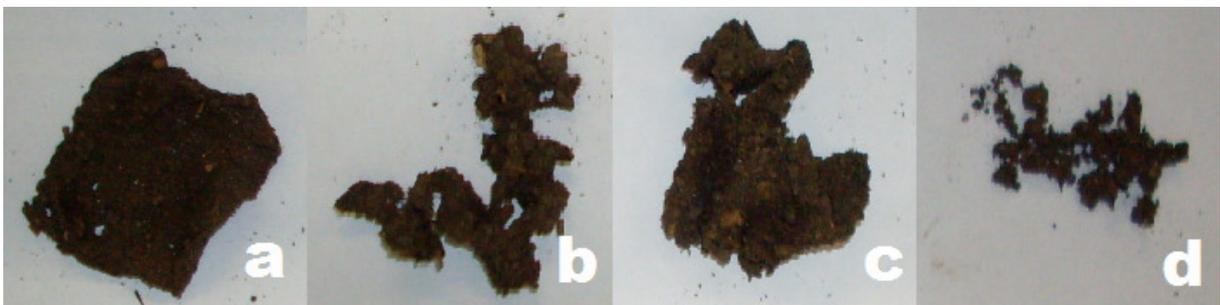


Figura 53 - Fotos retiradas 30 dias após os filmes terem sido enterrados na terra, onde (a) amido/C30B5%:PVOH (30:70), (b) amido/C30B5%:PVOH (70:30), (c) amido/C15A5%:PVOH (30:70) e (d) amido/C15A:PVOH (70:30)

De acordo com a Figura pode-se perceber que o filme de PVOH sozinho exibiu uma resistência maior à biodegradação, fato também verificado por Guohua e colaboradores (GUOHUA *et al*, 2006).

Nos filmes de composição amido:PVOH 30:70, ou seja, nos filmes onde a quantidade de PVOH na mistura foi maior, a biodegradação pareceu ser menor. Uma possível justificativa para isso é que a dispersão de algumas moléculas de amido dentro das cadeias de PVOH, possivelmente aumentaram a dificuldade das enzimas para alcançar as moléculas de amido (GUOHUA *et al*, 2006).

Ao comparar os filmes de mistura de amido e PVOH com e sem adição de argila, pode-se perceber que as taxas de biodegradação aumentaram ligeiramente

com a introdução de argila. A introdução de material inorgânico na matriz polimérica torna o filme mais poroso, e permite assim a penetração do microorganismo no interior da amostra, o que faz com que a biodegradação do material aumente (RAY et al, 2003).

Comparando-se as duas argilas pode ser verificado que a argila C15A contribuiu mais na biodegradação do filme comparada a C30B.

Além de todo cuidado com as amostras, o solo em que ela foi enterrada também deve ser avaliado quanto à umidade, pH, determinação do teor de matéria orgânica. O controle da umidade do solo é importante pois assim consegue-se manter uma atividade microbiana boa. Normalmente o valor fica em torno de 20 a 30%.

Para determinar o teor de umidade foi necessário pesar em cadinho de porcelana, cerca de 1,0g de amostra da terra e levar o material à estufa a 100-110°C por 2 horas. Depois, por diferença de peso é então calculado o teor de umidade da amostra. No caso, a média dos valores encontrados para a terra utilizada foi de 30%.

Também foi avaliado o pH da terra, que ficou em 6,55 no início do ensaio. Após os 30 dias o pH medido foi de 6,15.

5.7. Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica de caracterização microestrutural que encontra aplicações em diversos campos. A interação de um fino feixe de elétrons focalizado sobre a área ou o microvolume a ser analisado gera uma série de sinais que podem ser utilizados para caracterizar propriedades da amostra, tais como composição, superfície topográfica, cristalografia, etc (KAHN, 2008)

Com a obtenção das micrografias dos filmes é possível estudar a morfologia, a distribuição da carga à matriz polimérica do amido e a miscibilidade das fases amido/PVOH. O objetivo dessa análise foi avaliar a morfologia do PVOH sozinho, e

das misturas amido/PVOH em diferentes proporções com a adição de argila. A Figura 54 mostra as micrografias dos filmes de PVOH sozinho. Observa-se que sob ampliação de 500 e 1000 vezes, a superfície se apresentou completamente lisa e compacta.

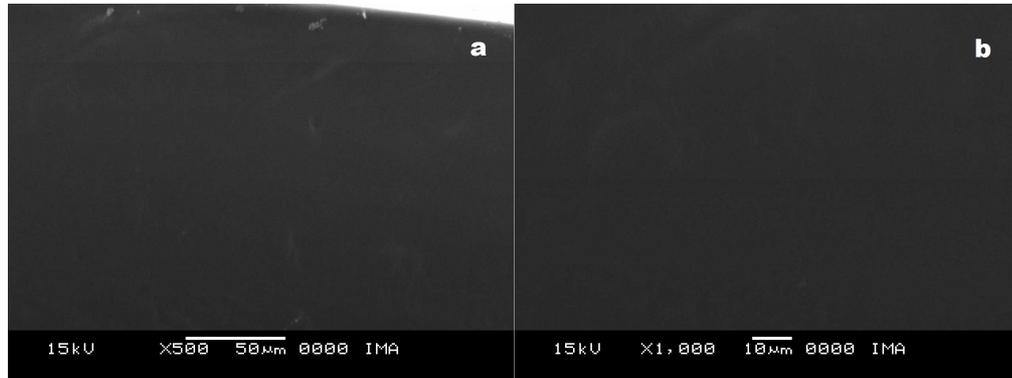


Figura 54- Imagens de SEM para filmes de PVOH sozinho

As Figuras 55, 56 e 57 mostram as micrografias obtidas para os filmes de misturas amido/argila C30B: PVOH.

Na Figura 55, são mostradas as micrografias para os filmes de mistura amido/argila C30B 1, 3 e 5 % :PVOH (30:70), com ampliações de 500 e 1000x respectivamente.

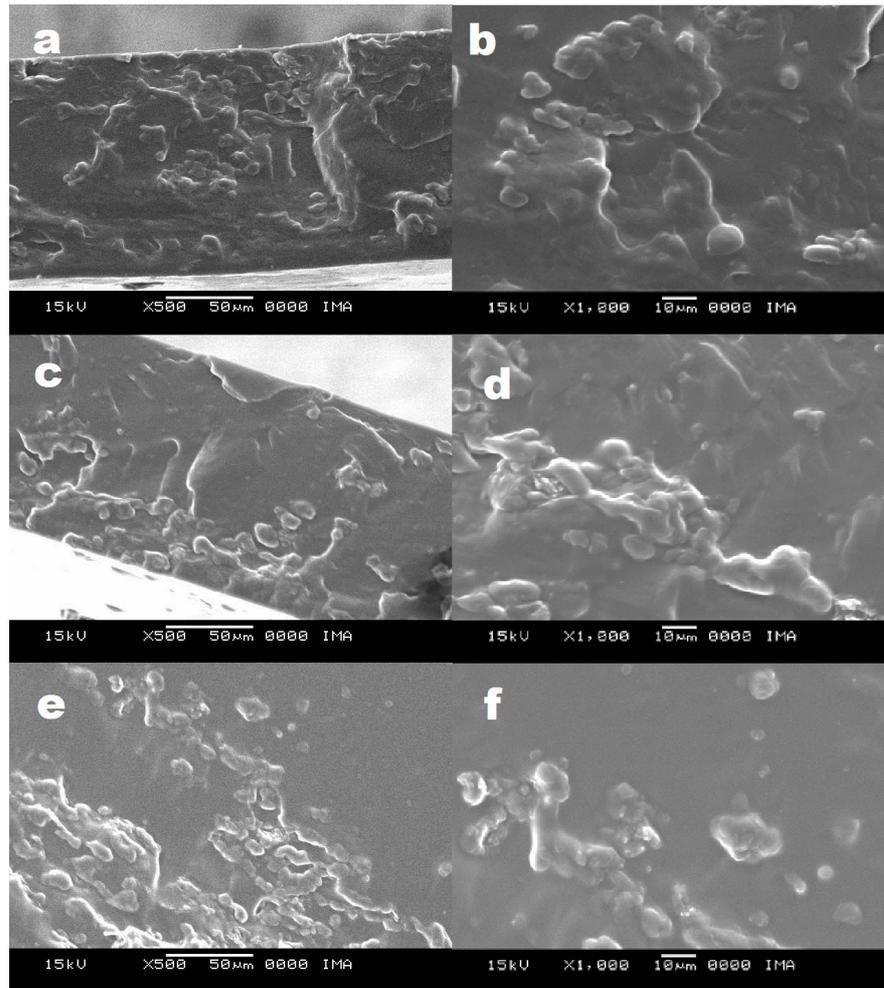


Figura 55 – Micrografias eletrônicas com ampliação de 500 e 1000 vezes para filmes de misturas amido/C30B : PVOH (30:70), onde as figuras (a) e (b) correspondem à C30B1%, (c) e (d) à C30B3% e (e) e (f) à C30B5%.

Nas micrografias da Figura 55, o PVOH constitui-se na matriz, enquanto domínios de amido constituem a fase dispersa. Independentemente do teor de argila C30B, a morfologia dos filmes constitui-se de fase dispersa irregular, com partículas de tamanhos variados, dentre as quais as menores chegam a 2 μm . O teor de argila não alterou a morfologia dos filmes. Por outro lado, tactóides não são observados.

Na Figura 56, são mostradas as micrografias para os filmes de mistura amido/argila C30B 1, 3 e 5% : PVOH (50:50), com ampliações de 500 e 1000 vezes respectivamente.

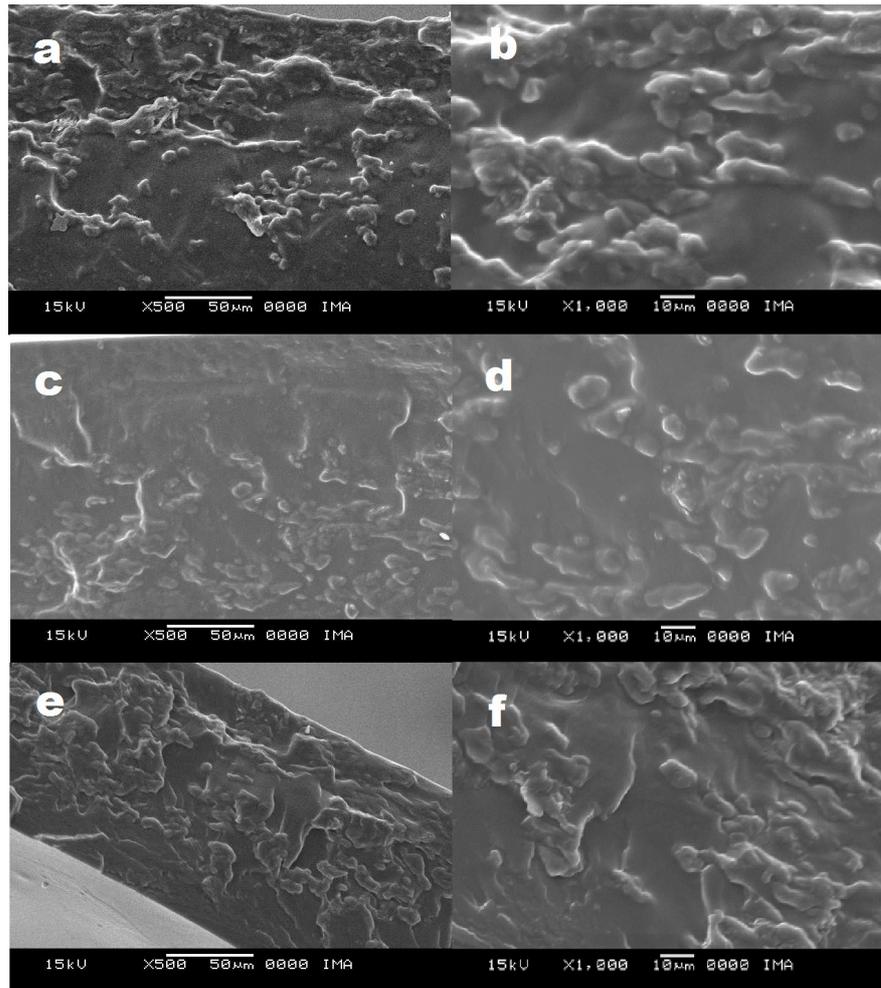


Figura 56 – Micrografias eletrônicas com ampliação de 500 e 1000 vezes para filmes de mistura amido/ C30B : PVOH (50:50), onde as figuras (a) e (b) correspondem a C30B1%, (c) e (d) a C30B3% e (e) e (f) a C30B5%

Com a diminuição da composição em PVOH, não se observa transição de fases. A morfologia dos filmes com a composição amido/ C30B : PVOH (50:50) mostra-se semelhante àquela anterior, para os filmes amido/ C30B : PVOH (30:70). No entanto, para o filme obtido com a adição de 3% de C30B, partículas menores podem ser observadas (Figura 54d).

Na Figura 57, são mostradas as micrografias para os filmes de mistura amido/argila C30B 1, 3 e 5% : PVOH (70:30), com ampliações de 500 e 1000 vezes, respectivamente.

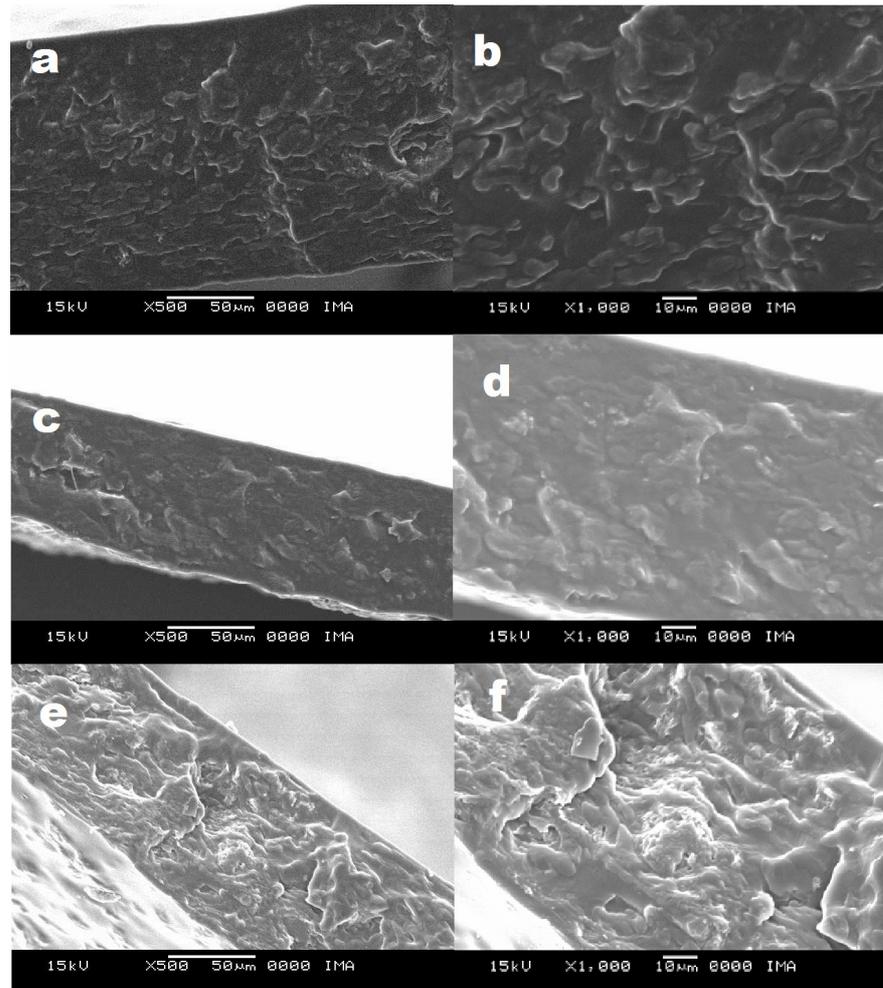


Figura 57 - Micrografias eletrônicas com ampliação de 500 e 1000 vezes para filmes de mistura amido/ C30B : PVOH (70:30), onde as figuras (a) e (b) correspondem a C30B1%, (c) e (d) a C30B3% e (e) e (f) a C30B5%.

Para os filmes nos quais a composição em amido foi ainda mais aumentada, contrariamente ao que se esperava, a matriz continua sendo de PVOH. É interessante notar que a micrografia da Figura 57a assemelha-se àquelas contínuas, reportadas para diversos sistemas de polímeros compatibilizados (CASTRO *et al*, 2005).

Em trabalho sobre filmes de misturas amido/ PVOH, obtidos por vazamento (“*casting*”) e por extrusão, DEAN e colaboradores (2008) obtiveram um alto grau de esfoliação e uma boa compatibilização entre os dois componentes, em presença de montmorilonita sódica. No entanto, nesse trabalho, a concentração máxima da

solução de PVOH foi de 7%, o que talvez justifique os melhores resultados encontrados pelos autores.

6- CONCLUSÕES

Os resultados obtidos a partir da obtenção de filmes mistos de amido termoplástico, poli(álcool vinílico) e argilas organofílicas levaram às seguintes conclusões:

- Os resultados de reologia mostraram que dispersões de amido a 2% na presença de argila a temperatura ambiente formam géis. A adição das argilas Cloisite®15A e Cloisite®30B, nas composições 1% e 3%, contribuiu para aumentar o caráter sólido desses géis. A adição da solução de PVOH às dispersões de amido/argila fez com que esse caráter diminuísse, já que essa solução se comporta como um líquido viscoso.
- Os difratogramas das misturas mostraram que, independentemente da composição e da relação amido/argila:PVOH utilizada, obteve-se um material amorfo, salvo em alguns casos, nos quais picos de pequenas intensidades puderam ser observados, na faixa de 2θ característica do PVOH.
- Os resultados de medidas de ângulo de contato realizadas indicaram que a adição das argilas Cloisite®15A e Cloisite®30B, levou à redução da hidrofobicidade dos filmes de misturas, sendo essa contribuição maior com a Cloisite®15A.
- Filmes de PVOH não sofreram muita biodegradação em terra adubada com cerca de 30% de umidade, durante 30 dias. A adição de argilas Cloisite®15A e Cloisite®30B contribuiu para a biodegradação dos filmes.
- Pelos resultados obtidos pela análise termogravimétrica, pôde-se observar que a T_{onset} , ou seja, a temperatura de início de degradação, diminuiu para as misturas, ou seja, os filmes das misturas se degradam com mais facilidade do que os filmes dos componentes sozinhos.

7- SUGESTÕES

- Submeter os filmes a experimentos de WAXS para melhor verificar a existência de picos na região 0,5 a 2° (2θ) e, assim, concluir com maior rigor sobre a intercalação e exfoliação das argilas.
- Submeter os filmes a ensaios de permeabilidade a O₂ e CO₂ para avaliar as suas propriedades de barreira.
- Estudar composições de filmes com outros tipos de argilas, como as montmorilonitas sódica e cálcica, e estudar a sua influência sobre as propriedades dos filmes.
- Estudar uma nova forma de preparação desses filmes para tentar obter filmes com maiores dimensões, e mais regulares, de forma a poder analisar as suas propriedades mecânicas.

8- BIBLIOGRAFIA

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS: **Norma D 883**. West Conshohocken (Philadelphia): ASTM International, 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS: **Norma D5988-03**. West Conshohocken (Philadelphia): ASTM International, 2007.

AVELLA, M., De VLIEGER, J.J., ERRICO, M.E., FISCHER, S., VACCA, P., VOLPE, M.G. Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications. **Food Chemistry**. 93, p. 467-474, 2005.

AVEROUS, L.; MORO, L.; DOLE, P.; FRINGANT, C. Properties of thermoplastic blends: starch-polycaprolatone. **Polymer**. 41, p. 4157-4167, 2000.

AZEREDO, H.M.C. Nanocomposites for food packaging applications. **Food Research International**. 42, p. 1240-1253, 2009.

BEAR, R.S., SAMSA, E.G. Gelatinization mechanism of starch granules. **Industrial and Engineering Chemistry**. v.35, n.6, p. 721-726, 1943.

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

BRETAS, R.E.S, D'ÁVILA, M.A. **Reologia de polímeros fundidos**. 2. ed. São Carlos, SP: Edufscar, 2005.

BURGENTZLÉ, D., DUCHET, J., GERARD, J.F., JUPIN, A., FILLON, B. Solvent-based nanocomposite coatings I. Dispersion of organophilic montmorillonite in organic solvents. **Journal of Colloid and Interface Science**. 278, p. 26-39, 2004.

CANEVAROLO, S.V. Jr, **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. 2.ed. São Paulo : Artliber, 2003. p. 341-357.

CASTRO, M., PROCHAZKA, F., CARROT, C. Cocontinuity in immiscible polymer blends: A gel approach. **Journal of Rheology**. 49, 149-160, 2005.

CHANG, S.H., GUPTA, R.K., RYAN, M.E. Effect of the adsorption of polyvinil alcohol on the rheology and stability of clay suspensions. **Journal of rheology**. 36(2), p. 273-287, 1992.

CHEN, B., EVANS, J.R.G. Thermoplastic starch-clay nanocomposites and their characteristics. **Carbohydrate Polymers**. 61, p. 455-463, 2005.

CHEN, L., NI, y., BIAN, X., ZHUANG, X., CHEN, X., JING, X. A novel approach to grafting polymerization onto starch granules. **Carbohydrate Polymers**. 60, p. 103-109, 2005.

CHEN, L., QIU, X., XIE, Z., HONG, Z., SUN, J., CHEN, X., JING, X. "Poly(Llactide)/starch blends compatibilized with poly(L-lactide)-g-starch copolymer". **Carbohydrate Polymers**. Available online at www.sciencedirect.com, 2006.

CHEN, Y.; FRINGANT, C.; RINAUDO, M. Molecular characterization of starch by SEC: dependence of the performances on the amylopectin content. **Carbohydrate Polymers**. 33, p. 73-78, 1997.

CHIELLINI, E., CINELLI, P., IMAM, S.H., MAO, L. Composite films base don biorelated agro-industrial waste and poly(vinyl alcohol). Preparation and machanical properties characterization. **Biomacromolecules**. 2, p.1029-1037, 2001.

CHIELLINI, E., CORTI, A., D'ANTONE, S., SOLARO, R. Biodegradation of poly(vinyl alcohol) based materials, **Progress in Polymer Science**. 28, p. 963-1014, 2003.

COPELAND, L., BLAZEK, J., SALMAN, H., TANG, M.C. Form and functionality of starch. **Food Hidrocolloids**. xxx, p. 1-8, 2008.

CORRADINI, E., TEIXEIRA, E.M., AGNELLI, J.A.M., MATTOSO, L.H.C. **Amido termoplástico**. Documentos nº30, Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2007.

DEAN, K.M., DO, M.D., PETINAKIS, E., YU, L. Key interactions in biodegradable thermoplastic starch/poly(vinyl alcohol)/montmorillonite micro-and nanocomposites. **Composites Science and Technology**. 68, p. 1453-1462, 2008.

DEBET, M.R., GIDLEY, M.J. Why do gelatinized starch granules not dissolve completely? Roles for amylose, protein, and lipid in granule "ghost" integrity. **Journal of Agricultural and food chemistry**. 55, p.4752-4760, 2007

DENARDIN, C.C., SILVA, L.P. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural**. 2008.

EVAGELIOU, V., RICHARDSON, R.K., MORRIS, E.R. Effect of sucrose, glucose and fructose on gelation of oxidised starch. **Carbohydrate Polymers**. 42, p. 261-272, 2000.

FAKHOURI, F.M., FONTES, L.C.B., GONÇALVES, P.V.M., MILANEZ, C.R., STEEL, C.J, QUERIROZ, F.P.C. Filmes e coberturas comestíveis compostas à base de amidos nativos e gelatina na conservação e aceitação sensorial de uvas Crimson. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. 27(2), p. 369-375, 2007.

FERNÁNDES, C., ALVAREZ, M.D., CANET, W. Steady shear and yield stress data of fresh and frozen/thawed mashed potatoes: Effect of biopolymers addition. **Food Hydrocolloids**. 22, p. 1381-1395, 2008.

GAO, S., GUO, J., WU, L., WANG, S. Gelation of konjac glucomannan crosslinked by organic borate. **Carbohydrate Polymers**. 73, p. 498-505, 2008.

GIESSE, R. O futuro dos plásticos: Biodegradáveis e Fotodegradáveis. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v.13, n.4, 2003.

GUAN, J.; ESKRIDGE, K.M.; HANNA, M.A. Acetylated starch-poly(lactic acid) loose-fill packaging materials. **Industrial Crops and Products**. 22, p. 109-123, 2005.

GUDMUNDSSON, M.; ELIASSON, A.-C. Retrogradation of amylopectin and the effects of amylose and added surfactants/emulsifiers. **Carbohydrate Polymers**. 13, p. 295-315, 1990.

GUOHUA, Z., YA, L., CUILAN, F., MIN, Z., CAIQIONG, Z., ZONGDAO, C. Water resistance, mechanical properties and biodegradability of methylated-cornstarch/poly(vinyl alcohol) blend film. **Polymer Degradation and Stability**. 91, p. 703-711, 2006.

HENRIQUE, C.M., CEREDA, M.P., SARMENTO, S.B.S. Características físicas de filmes biodegradáveis produzidos a partir de amidos modificados de mandioca. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. 28(1), p. 231-240, 2008.

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

IMBERTY, A.; CHANZY, H.; PEREZ, S.; BULÉON, A.; TRAN, V. The double-helical nature of the crystalline part of A-starch. **Journal of Molecular Biology**. 201, p. 365-378, 1988.

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

JANSSON, A., THUVANDER, F. Influence of thickness on the mechanical properties for starch films. **Carbohydrate Polymers**. 56, p. 499-503, 2004.

JAROWENKO, W. Starch. In: **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**. Mark, H.F.; Gaylord, N.G., ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, v. 12, p. 787-856, 1971.

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

JOHNSON,R.M.; TUCKER,N.; BARNES,S. Impact performance of Miscanthus /Novamont Mater-Bi[®] biocomposites. **Polymer Testing**. 22, p. 209-215, 2003.

KAHN, H. PMI-2201. Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise química. Disponível em: <http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_x_F8FF_4_MEV_PMI2201.pdf>. Acesso em: 03 jan. 2010.

KEETELS, C.J.A.M.; Oostergetel, G.T.; van Vliet, T. Recrystallization of amylopectin in concentrated starch gels. **Carbohydrate Polymers**. 30, p. 61-64, 1996.

KORNMANN, X. Synthesis and Characterisation of Thermoset-Clay Nanocomposites, 2000. Disponível em <<http://atmsp.whut.edu.cn/resource/pdf/3802.pdf>>. Acesso em: 28 jan. 2010.

Le BARON, P.C., WANG, Z., PINNAVAIA,T., Polymer-layered silicate nanocomposite: an overview. **Applied Clay Science**. 15, p. 11-29, 1999.

LOURDIN, D., VALLE, G.D., COLLONA, P. Influence of amylose content on starch films and foams. **Carbohydrate Polymers**. 27, p. 261-270, 1995.

LU, T.; JANE, J.; KEELING, P.L. Temperature effect on retrogradation rate and crystalline structure of amylose. **Carbohydrate Polymers**. 33, p. 19-26, 1997.

LUCAS, E.F., SOARES, B.G., MONTEIRO, E.E.C. **Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica**. RJ: E-papers, 366, p. 217-222, 2001.

MAGALHÃES, N.F. Bioplásticos nanoestruturados de amido e argilas, 2009, 212 p. **Dissertação de mestrado** - Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro 2009. Orientadora: Cristina Tristão de Andrade

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

MALI, S., KARAM, L.B., RAMOS, L.P., GROSSMANN, M.V.E. Relationships among the composition and physicochemical properties of starches with the characteristics of their films. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. 52, p. 7720-7725, 2004.

MARQUES, P.T., LIMA, A. MP, BIANCO, G., LAURINDO, J.B. Thermal properties and stability of cassava starch films cross linked with tetraethylene glycol diacrylate. **Polymer Degradation and Stability**. 10, p. 397-402, 2005.

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

MORRIS, V.J. Starch gelation and retrogradation. **Trends in Food Science & Technology**, 1990.

MUA, J.P.; JACKSON, D.S. Relationships between functional attributes and molecular structures of amylose and amylopectin fractions from corn starch. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. 45, p. 3848-3854, 1997.

NUNES, A.G., FARIA, A.S., STEINMACHER, F.R., VIEIRA, J.T.C. **Processos enzimáticos e biológicos na panificação**. [S.l. : s.n], 2006.

OLIVEIRA FILHO, J.H.O, MANCINI, A.C. Aditivos e ingredientes e seus reflexos sobre as propriedades viscoamilógrafas de amido de milho. **Brazilian Journal of Food Technology**. VIII BMCFB, p. 78-84, 2009.

ONG, M.H. WHITEHOUSE, A.S. ABEYSEKERA, R., AL-RUGAIE, I.M., KASAPIS, S. Glass transition-related of crystalline forms in the structural properties of gelation/oxidised starch/glucose syrup mixtures. **Food Hydrocolloids**. 12, p.273-281, 1998.

PALMA, CICHELO, PAVANELLI. **Emulsificantes em Panificação**. Artigo Técnico-Oxiten S/A Indústria e Comércio, ART AL001 – 06/04

PAPADOPOULOU, C.P., KALFOGLOU, N.K. Compatibility study of binary and ternary PVOH /polyolefin blends. **Polymer**. 38, n.16, p. 4207-4213, 1997.

PETERSSON, L.; OKSMAN, K. Biopolymer based nanocomposites: comparing layered silicates and microcrystalline cellulose as nanoreinforcement. **Composites Science and Technology**. 66, p. 2187-21, 2006.

PHAN, T.D., DEBEAUFORT, F., LUU, D., VOILLEY, A. Functional properties of edible agar-based and starch-based films for food quality preservation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. 53, p. 973-981, 2005.

Polyvinyl Alcohol (PVOH) Chapter 49 – Plastics Designs Library

PVOH/polyolefin blends. **Polymer**. 38, n.16, p. 4207-4213, 1997.

RAGHAVAN, D. Characterization of biodegradable plastics. **Polymer Plast. Technol. Eng.**, 34, p.41-63, 1995

RAHMAT, A.R., RAHMAN, W.A., SIN, L.T., YUSSUF, A.A. Approaches to improve compatibility of starch filled polymer system: A review. **Materials Science and Engineering C**. Article in Press, 2009.

RAVANAGH, G.M., SIMON, B., ROSS-MURPHY. Rheological Characterisation of Polymer Gels. **Progress in Polymer Science**. 23, p. 533-562, 1998.

RAY, S.S., BOUSMINA, M., Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: in greening the 21st century materials world. **Progress in Materials Science**. 50, p. 972-1079, 2005.

RAY, S. S., YAMADA, K., OKAMOTO, M., FUJIMOTO, Y., UEDA, K. New polylactide-layered silicate nanocomposites. 2. Concurrent improvements of material properties, biodegradability and melt rheology. **Polymer**. v.44, p.857- 866, 2003a.

RAY, S.S., OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**. 28, p. 1539-1641, 2003.

RINDLAV, A., HULLEMAN, S.H.D., GATENHOLM, P. Formation of starch films with varying crystallinity. **Carbohydrate Polymers**. 34, p. 25-30, 1997.

ROSA, D.S.; FILHO, R.P. Biodegradação - um ensaio com polímeros. Moara Editora, Itatiba, 2003.

ROSA, R.C.R.; ANDRADE, C.T. Effect of chitin addition on injection molded thermoplastic corn starch. **Journal of Applied Polymer Science**. 92, p. 2706-2713, 2004.

ROSALINA, I., BHATTACHARYA, M. Dynamic rheological measurements and analysis of starch gels. **Carbohydrate Polymers**. 48, p. 191-202, 2002.

RUSSO, M.A.L., O'SULLIVAN, C., ROUSEFELL, B., HALLEY, P.J., TRUSS, R., CLARKE, W.P. The anaerobic degradability of thermoplastic starch: Polyvinyl alcohol blends: Potential biodegradable food packaging materials. **Bioresource Technology**. 100, p. 1705-1710, 2009.

RUSSO, M.A.L., TRUSS, R., HALLEY, P.J. The enzymatic hydrolysis of starch-based PVOH and polyol plasticised blends. **Carbohydrate Polymers**. 77, p. 442-448, 2009.

SHI,X., GAN,Z. Preparation and characterization of poly(propylene carbonate)/montmorillonite nanocomposites by solution intercalation. **European Polymer Journal**. 43, p. 4852–4858, 2007.

SILVA, A.R.V., FERREIRA, H.C. Esmeclitas organofílicas: conceitos, estruturas, propriedades, sínteses, usos industriais e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**. v.3.3, p. 1-11, 2008.

SINGH, N., INOUCHI, I., NISHINARI, K. Structural, thermal and viscoelastic characteristics of starches separated from normal, sugary and waxy maize. **Food Hydrocolloids**. on-line, p. 1-13, 2005.

SINGH, J., MC CARTHY, O.J., SINGH, H., MOUGHAN, P.J., KAUR, L. Morphological, thermal and rheological characterization of starch isolated from New Zealand Kamo Kamo (*Cucurbita pepo*) fruit – A novel source. **Carbohydrate Polymers**. 67, p. 233–244, 2007.

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

SOUZA, R.C.R.; ANDRADE, C.T. Processing and properties of thermoplastic starch and its blends with sodium alginate. **Journal of Applied Polymer Science**. 81, p. 412-420, 2001.

SPIRIDON, I., POPESCU, M.C., BODÂRLAU, R., VASILE, C. Enzymatic degradation of some nanocomposites of poly(vinyl alcohol) with starch. **Polymer Degradation and Stability**. 93, p. 1884-1890, 2008.

SVAGAN, A.J., AZIZI SAMIR, M.A.S., BERGLUND, L.A. Biomimetic polysaccharide nanocomposites of high cellulose content and high toughness. **Biomacromolecules**. 8, p. 2556-2563, 2007.

SVENSSON E., ELIASSON, A.C. **Carbohydrate Polymers**. 26, 171-176, 1995.

TAGER, A. Methods of studying polymer structure, In: **Physical chemistry of polymers**. Mir Publishers, Moscow, cap.5, p. 100-126, 1972.

TANG, S., ZOU, P., XIONG, H., TANG, H. Effect of nano-SiO₂ on the performance of starch/polyvinyl alcohol blend films. **Carbohydrate Polymers**. 72, p. 521-526, 2008.

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

THIRÉ, R.M.S.M., SIMÃO, R.A., ANDRADE, C.T. High resolution imaging of the microstructure of maize starch films. **Carbohydrate Polymers**. 54, 149-158, 2003.

TUDORACHI, N., CASCAVAL, C.N., RUSU, M., PRUTEANU, M. Testing of polyvinyl alcohol and starch mixtures as biodegradable polymeric materials. **Polymer Testing**, 19, p.785-799, 2000.

VAN SOEST, J. J. G., HULLEMAN, S. H. D., de WITT, D., VLIEGENTHART, J. F. G. Crystallinity in starch plastics. **Industrial Crops and Products**. 5, 11-22, 1996.

VAN SOEST, J., BENES, K., de WITT, D. The influence of starch molecular mass on the properties of extruded thermoplastic starch. **Polymer**. 37, 3543, 1996.

VAN SOEST, J.J.G. **Starch plastics: structure-property relationship**. PhD Thesis, Universiteit Utrecht, 1996.

VAN SOEST, J.J.G.; HULLEMAN, S.H.D.; de WITT, D.; VLIEGENTHART, J.F.G. Crystallinity in starch bioplastics. **Industrial Crops and Products**. 5, p. 11-22, 1996.

VAN SOEST, J.J.G.; TOURNOIS, H.; de WIT, D.; VLIEGENTHART, J.F.G. Short-range structure in (partially) crystalline potato starch determined with attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy. **Carbohydrate Research**. 279, 201, 1995.

VEIGA-SANTOS P., SUZUKIB, C.K., NERYA, K.F., CEREDAC, M.P., SCAMPARINIA, A.R.P. Evaluation of optical microscopy efficacy in evaluating cassava starch biofilms microstructure. **LWT**. 41, p. 1506-1513, 2008.

VEIGA-SANTOS, P., SUZUKI, C.K., CERADA, M.P., SCAMPARINI, A.R.P. Microstructure and color of starch–gum films: Effect of gum deacetylation and additives. Part 2. **Food Hydrocolloids**. 19, p.1064–1073, 2005.

WANG, B., LI-JUN WANG, LI, D., BHANDARI, B., WEN-FU WU, SHI, J., CHEN, X.D., ZHI-HUAI MAO. Effects of potato starch addition and cooling rate on rheological characteristics of flaxseed protein concentrate. **Journal of Food Engineering**. accepted manuscript, 2008.

WILHELM, H.M., SIERAKOWSKI, M.R., SOUZA, G.P., WYPYCH, F. Starch films reinforced with mineral clay. **Carbohydrate Polymers**. 52, p. 101-110, 2003.

WILLETT, J.L.; FELKER, F.C. Tensile yield properties of starch-filled poly(ester amide) materials”; **Polymer**. 46, p. 3035-3042, 2005.

WU, T.M., WU, C.Y. Biodegradable poly(lactic acid)/chitosan-modified montmorillonite nanocomposites: Preparation and characterization. **Polymer Degradation and Stability**. 91, p. 2198-2204, 2006.

WURZBURG, D.B. “Introduction” In: Modified Starches: Properties and Uses, Wurzburg, D.B., ed., CRC Press, Inc., Boca Raton, Fl, capítulo 1, p.3-16, 1986.

XIONG, H.G., TANG. S.W., TANG, H.L., ZOU, P. The structure and properties of a starch-based biodegradable film. **Carbohydrate Polymers**. 71, p. 263-268, 2008.

YAMASHITA, F., NAKAGAWA, A., VEIGA, G.F., MALI, S., GROSSMANN, M.V.E. Filmes biodegradáveis para aplicação em frutas e hortaliças minimamente processadas. **Brazilian Journal of food Technology**. v.8, n.4, p. 335-343, 2005.

YEW, G.H.; YUSOF, A.M.M.; ISHAK, Z.A.M.; ISHIAKU, U.S. Water absorption and enzymatic degradation of poly(lactic acid)/rice starch composites. **Polymer Degradation and Stability**. 90, p.488-500, 2005.

YILMAZ, G., JONGBOOM, R.O.J., FEIL, H., DIJK, C.V., HENNINK, W.E. Permeation of volatile compounds through starch films. **Biomacromolecules**. 5, p. 650-656, 2004.

YURYEV, V.P.; NEMIROVSKAYA, I.E.; MASLOVA, T.D. Phase state of starch gels at different water contents. **Carbohydrate Polymers**. 26, p. 43-46, 1995.

ZHOU, J., MA, Y., REN, L., TONG, J., LIU, Z., XIE, L. Preparation and characterization of surface crosslinked TPS/PVA blend films. **Carbohydrate Polymers**. 76, p. 632-638, 2009.

9- ANEXOS

Gráfico de TGA da amostra de amido plastificado 2%

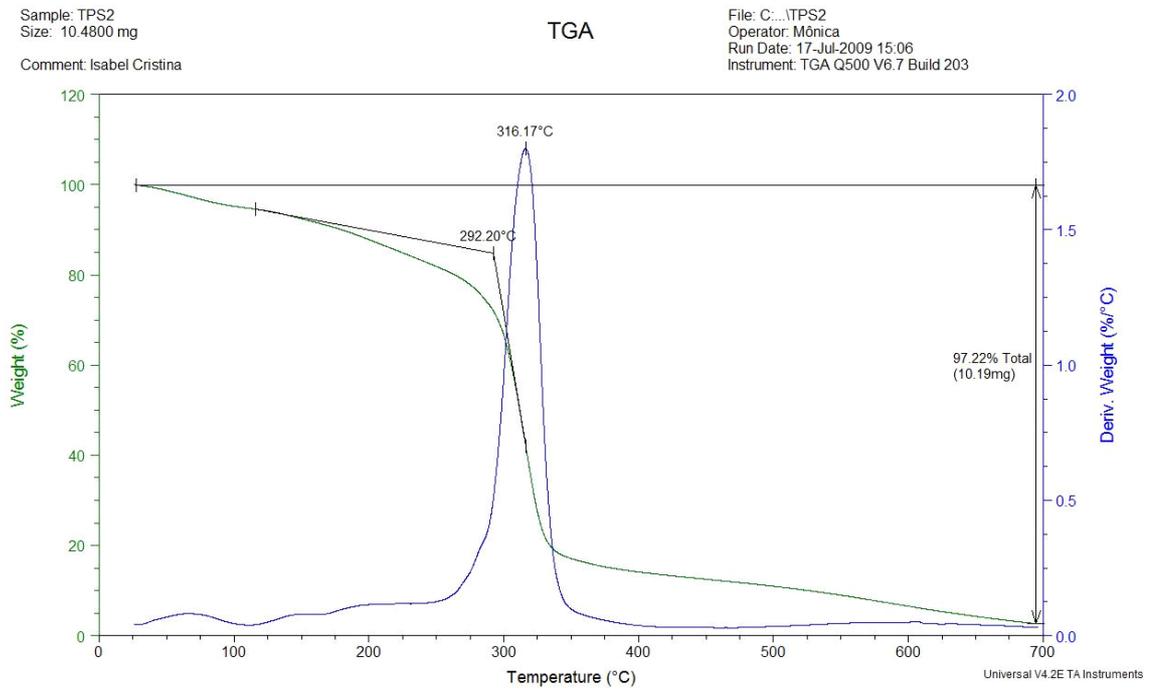


Gráfico de TGA para amostra de PVOH sozinho

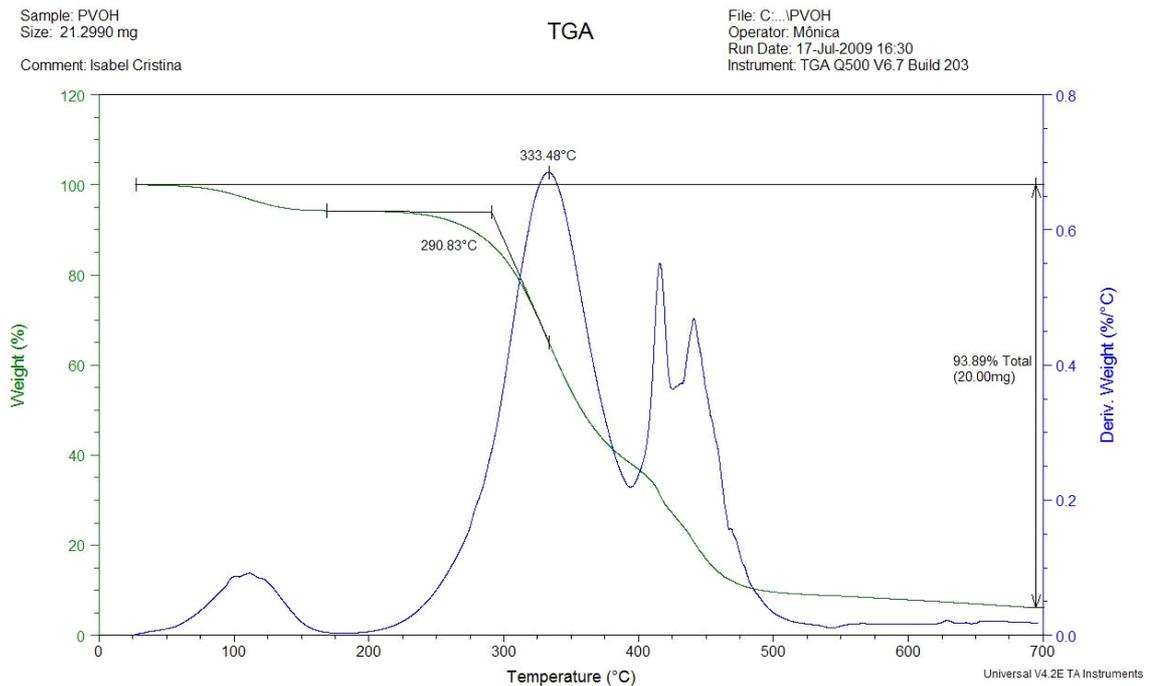


Gráfico de TGA para amostra mistura amido/C30B1%:PVOH (70:30)

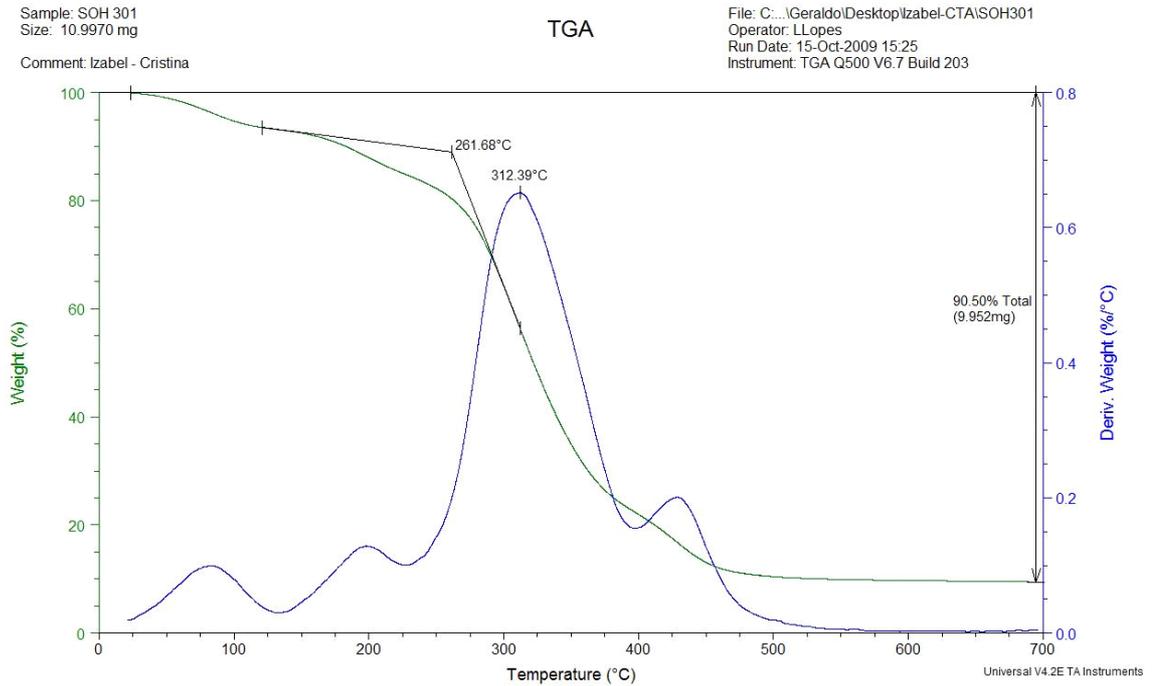


Gráfico de TGA para amostra mistura amido/C30B3%:PVOH (70:30)

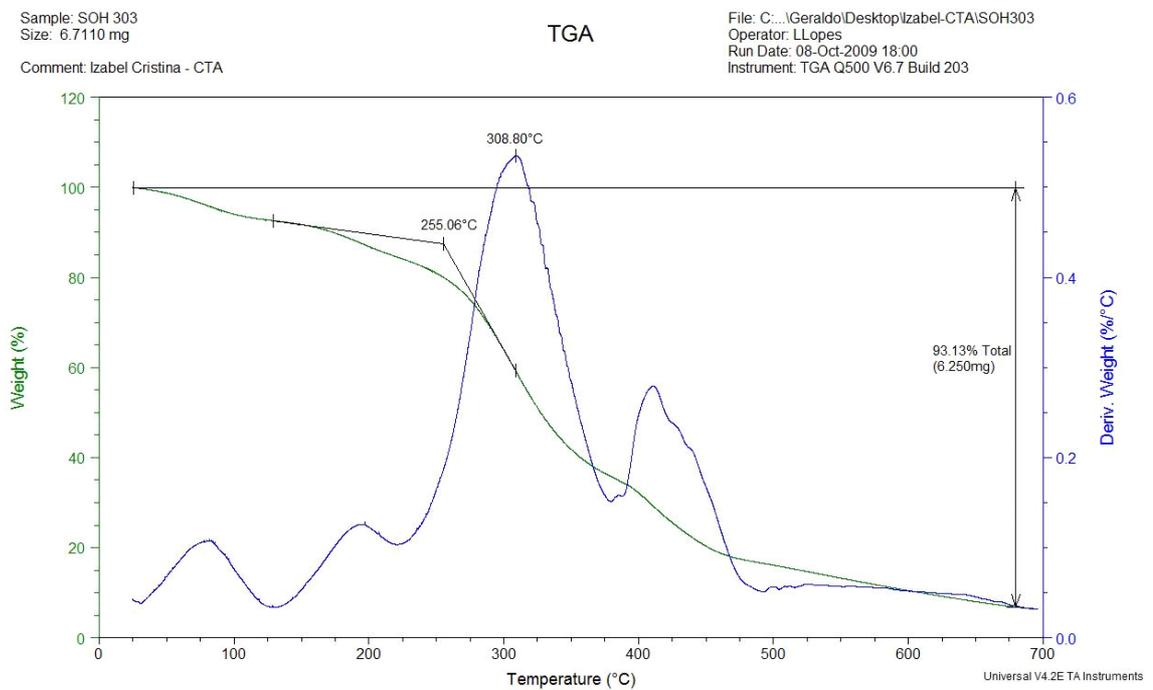


Gráfico de TGA para amostra mistura amido/C30B5%:PVOH (70:30)

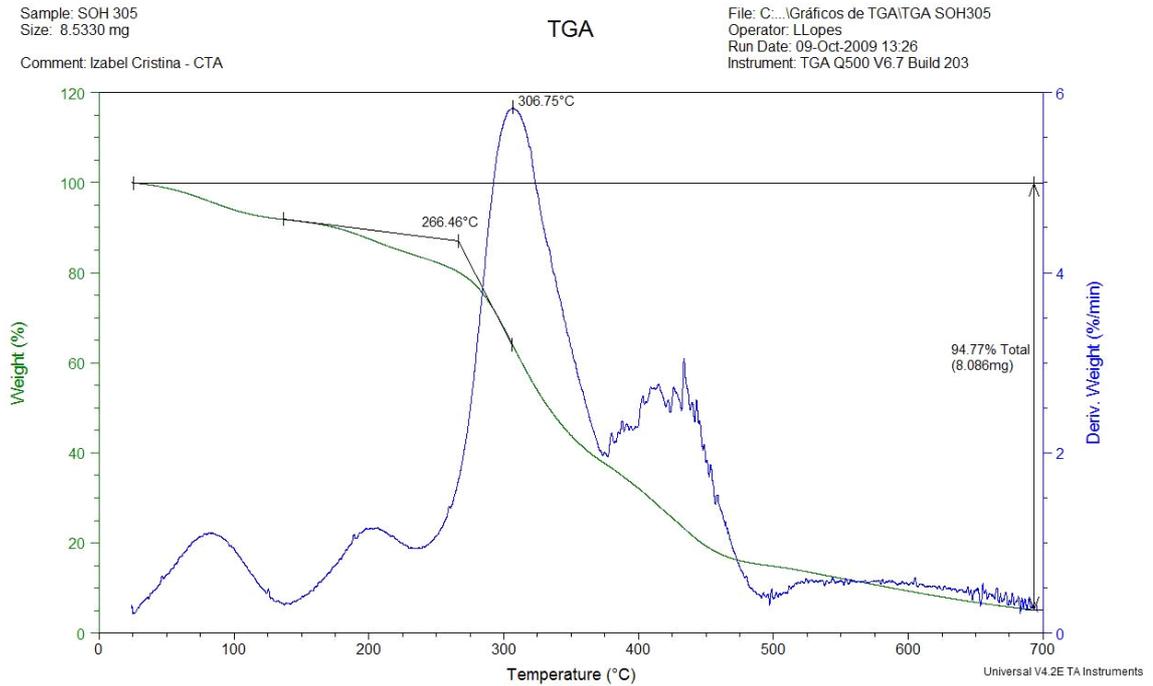


Gráfico de TGA para amostra mistura amido/C30B1%:PVOH (30:70)

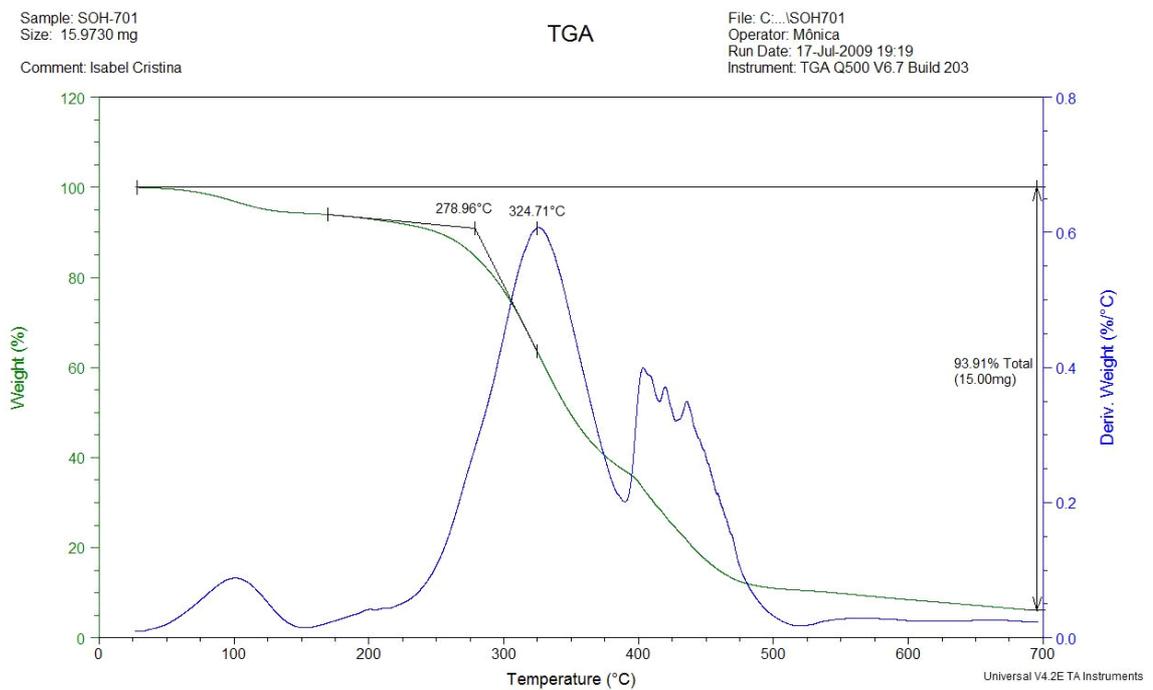


Gráfico de TGA para amostra mistura amido/C30B3%:PVOH (30:70)

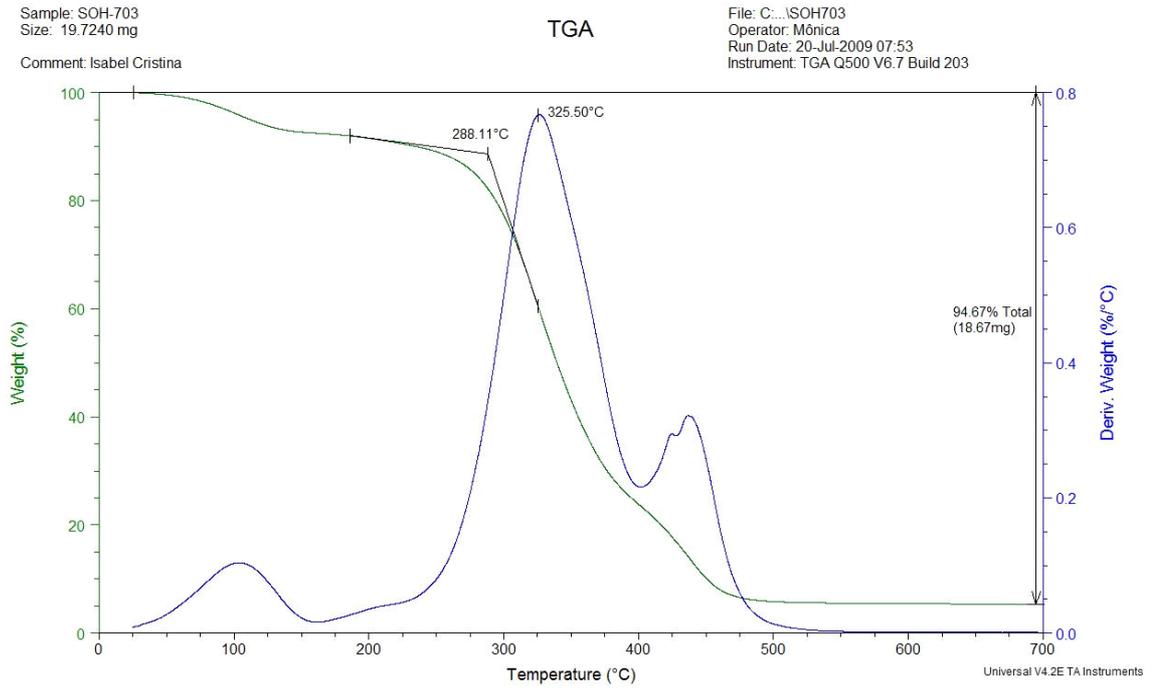


Gráfico de TGA para amostra mistura amido/C30B5%:PVOH (30:70)

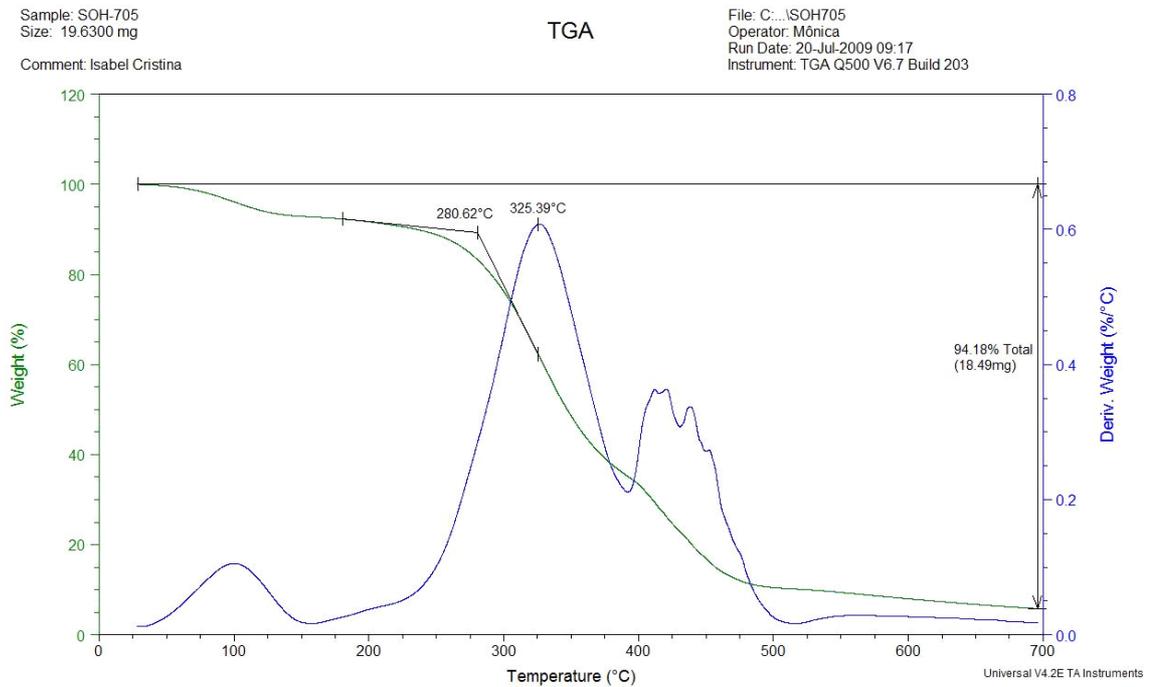


Gráfico de TGA para amostra mistura amido/C15A1%:PVOH (70:30)

Sample: 15A1%70:30
 Size: 9.4350 mg
 Method: Ramp
 Comment: Izabel - CTA

TGA

File: C:\...Desktop\Izabel2-CTA\15A1%70-30
 Operator: LLopes
 Run Date: 11-Nov-2009 12:53
 Instrument: TGA Q500 V6.7 Build 203

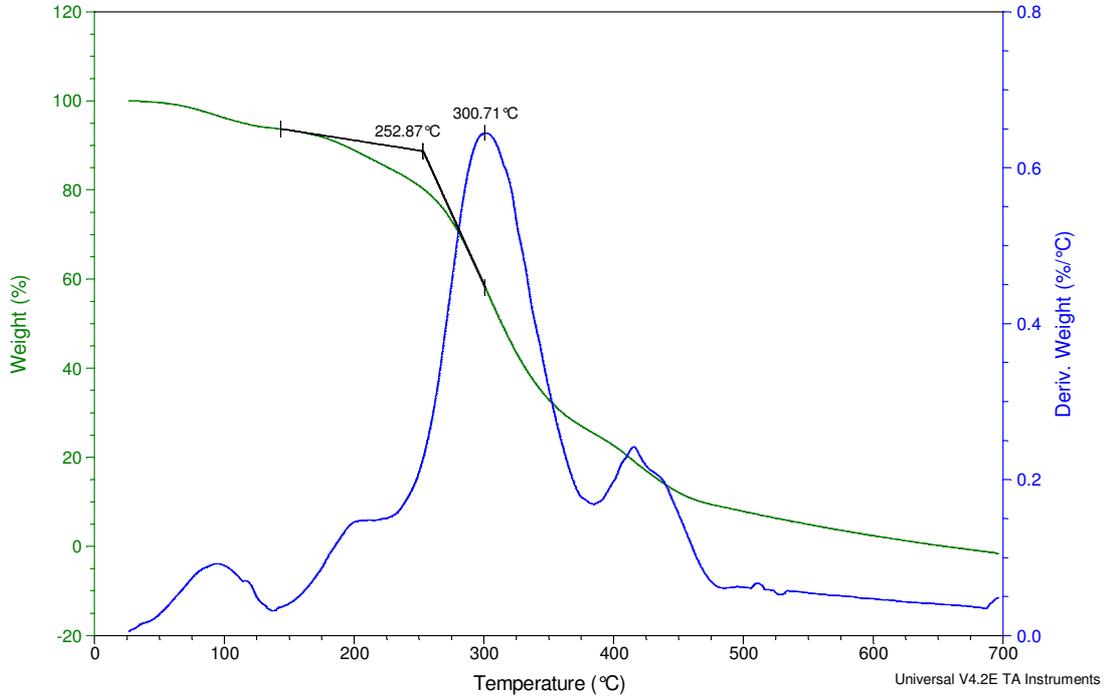


Gráfico de TGA para amostra mistura amido/C15A3%:PVOH (70:30)

Sample: 15A3%70:30
 Size: 6.8390 mg
 Method: Ramp
 Comment: Izabel - CTA

TGA

File: C:\...Gráficos de TGA\15A3%70-30
 Operator: LLopes
 Run Date: 11-Nov-2009 11:28
 Instrument: TGA Q500 V6.7 Build 203

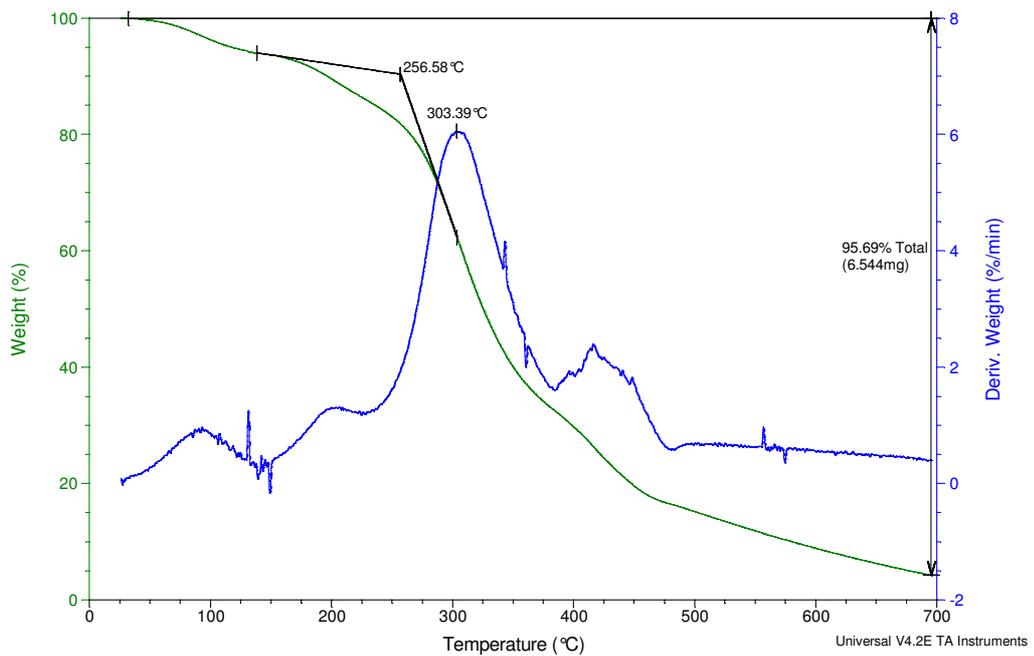


Gráfico de TGA para amostra mistura amido/C15A5%:PVOH (70:30)

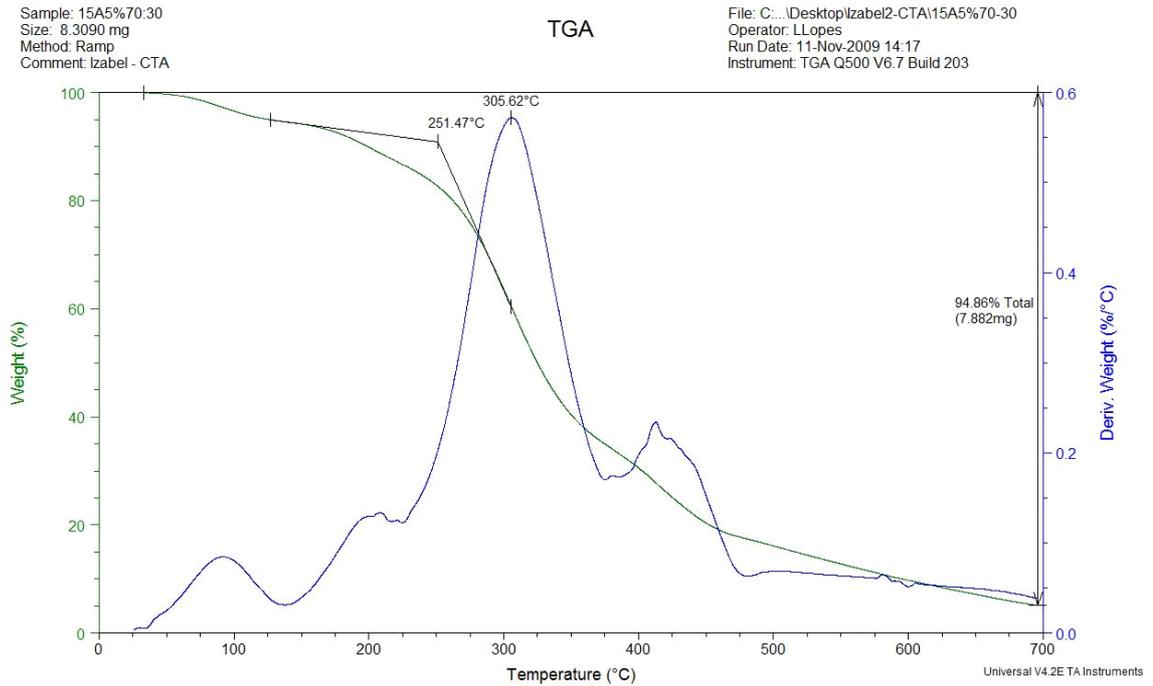


Gráfico de TGA para amostra mistura amido/C15A1%:PVOH (30:70)

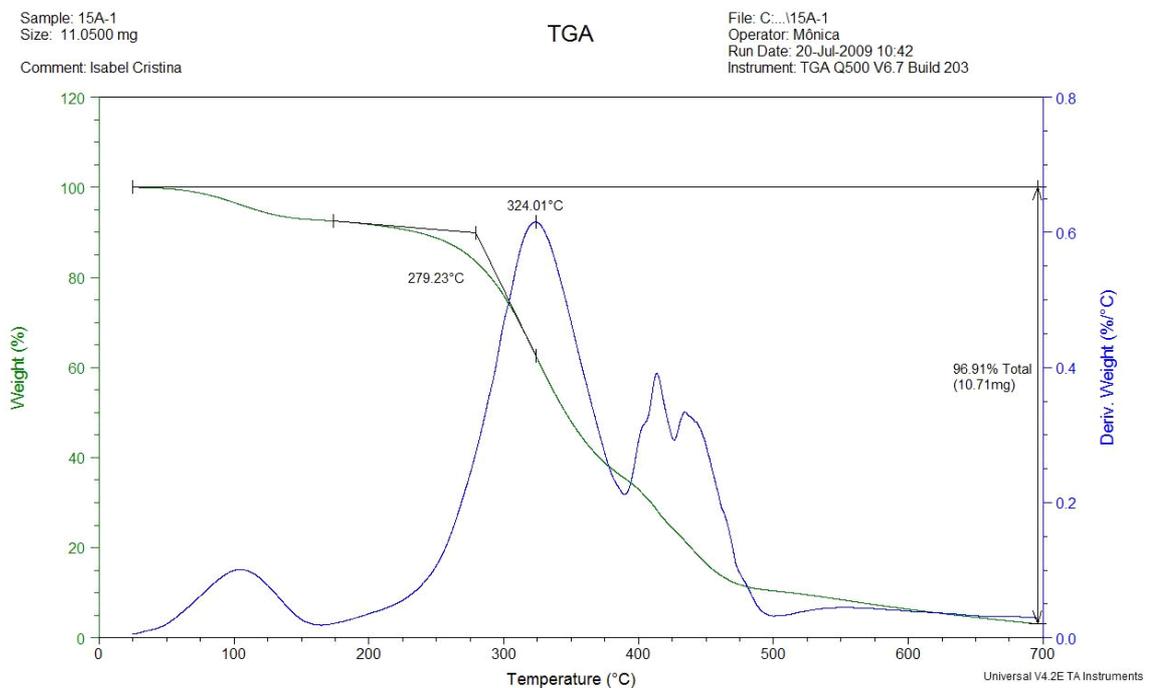


Gráfico de TGA para amostra mistura amido/C15A3%:PVOH (30:70)

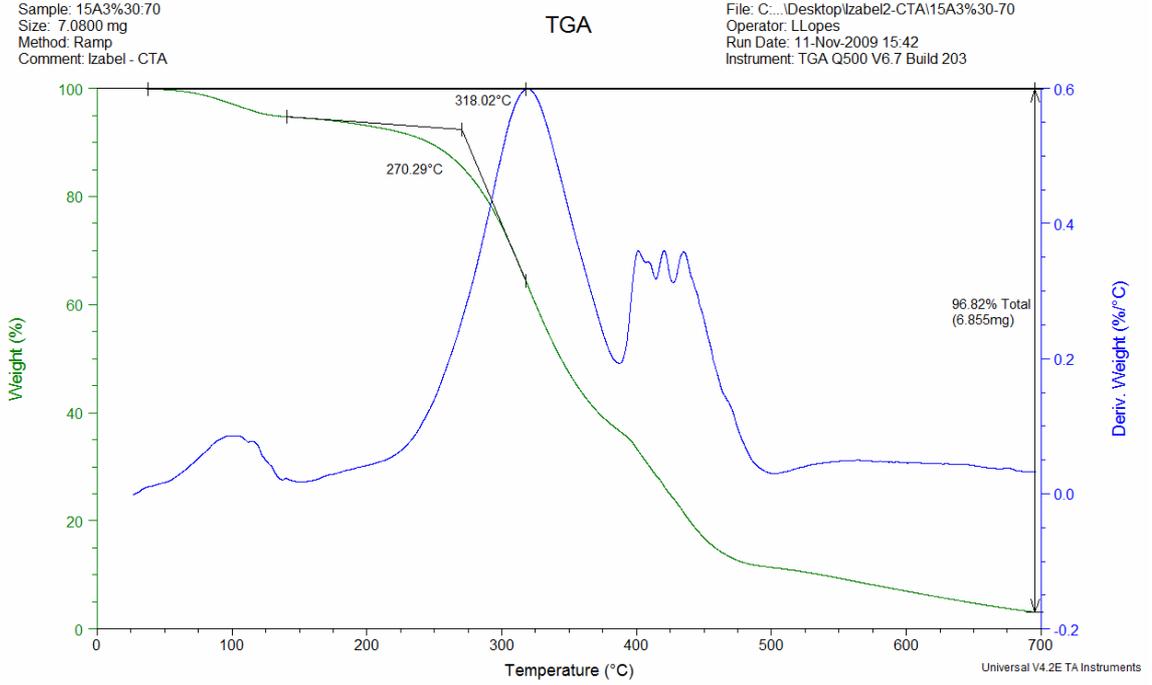
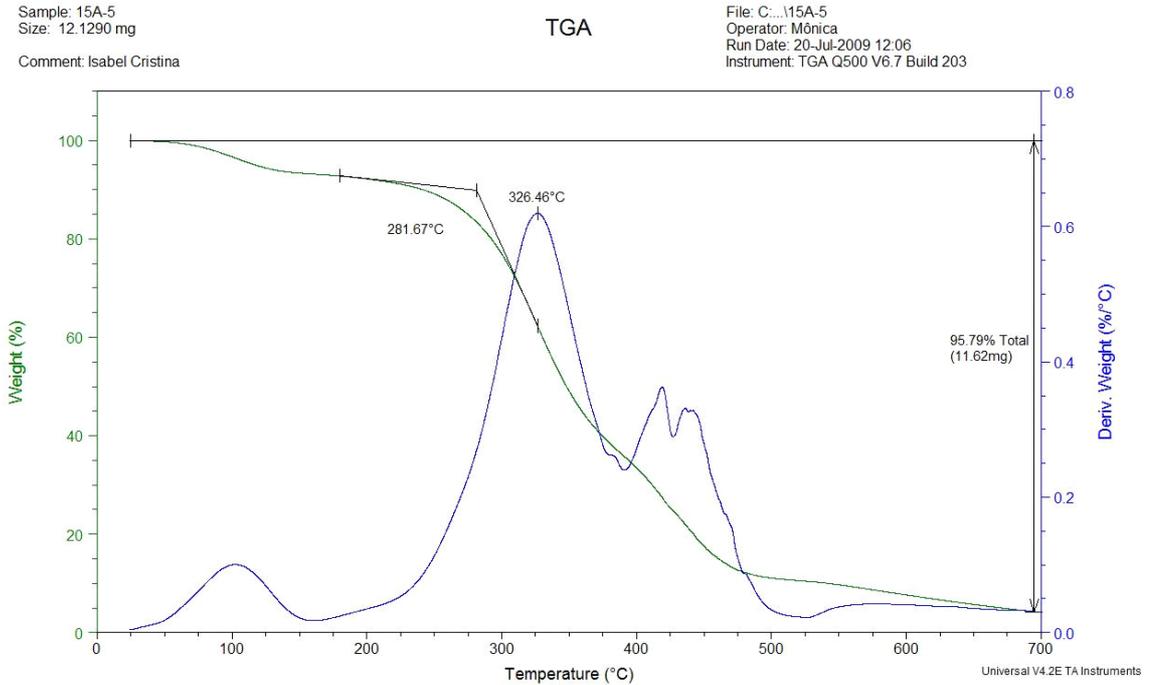


Gráfico de TGA para amostra mistura amido/C15A5%:PVOH (30:70)



Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)