

**ELIZA AUGUSTA ROLIM BIASUTTI**

**BLENDAS POLIMÉRICAS E NANOCOMPÓSITOS À BASE DE  
AMIDO:  
propriedades mecânicas, estruturais e de barreira e  
compostagem em solo simulado**

CAMPINAS

2011





**UNICAMP**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

**ELIZA AUGUSTA ROLIM BIASUTTI**

**BLENDAS POLIMÉRICAS E NANOCOMPÓSITOS À BASE DE AMIDO:  
propriedades mecânicas, estruturais e de barreira e compostagem  
em solo simulado**

**TESE DE DOUTORADO APRESENTADA À FACULDADE DE  
ENGENHARIA DE ALIMENTOS UNICAMP PARA OBTENÇÃO DO  
TÍTULO DE DOUTOR EM TECNOLOGIA DE ALIMENTOS.**

**YOON KIL CHANG  
ORIENTADOR**

Este exemplar corresponde à versão final da tese *Blendas poliméricas e nanocompósitos à base de amido: propriedades mecânicas, estruturais e de barreira e compostagem em solo simulado*, defendida por Eliza Augusta Rolim Biasutti, aprovada pela comissão julgadora em 15 / 08 / 2011 e orientada pelo Prof. Dr. Yoon Kil Chang.

---

**Assinatura do Orientador**

**CAMPINAS, 2011**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR  
LUCIANA P. MILLA – CRB8/8129 - BIBLIOTECA DA FACULDADE DE  
ENGENHARIA DE ALIMENTOS – UNICAMP

B47b Biasutti, Eliza Augusta Rolim, 1977-  
Blendas poliméricas e nanocompósitos à base de amido:  
propriedades mecânicas, estruturais e de barreira e  
compostagem em solo simulado / Eliza Augusta Rolim Biasutti. --  
Campinas, SP: [s.n], 2011.

Orientador: Yoon Kil Chang.  
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de  
Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Amido. 2. Polímeros. 3. Extrusão. 4.  
Nanocompósitos. 5. Compostagem. I. Chang, Yoon Kil. II.  
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia  
de Alimentos. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Starch-based polymeric blends and nanocomposites:  
mechanical, structural and barrier properties and composting in simulated soil

Palavras-chave em inglês (Keywords):

Starch

Polimers

Extrusion

Nanocomposites

Composting

Área de concentração: Tecnologia de Alimentos

Titulação: Doutor em Tecnologia de Alimentos

Banca examinadora:

Yoon Kil Chang [Orientador]

Maria Victoria Eiras Grossmann

Maria Teresa Pedrosa Silva

Célia Maria Landi Franco

Luciana Cristina Brigatto Fontes

Data da defesa: 15/08/2011

Programa de Pós Graduação: Tecnologia de Alimentos



**Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por Eliza Augusta Rolim Biasutti, aprovado pela Comissão Julgadora em 15/ 08 / 2011.**

---

Prof. Dr. Yoon Kil Chang  
(Orientador)

---

Prof<sup>ª</sup>. Dra. Maria Victoria Eiras Grossmann  
(Membro Titular)

---

Prof<sup>ª</sup>. Dra. Maria Teresa Pedrosa Silva  
(Membro Titular)

---

Prof<sup>ª</sup>. Dra. Célia Maria Landi Franco  
(Membro Titular)

---

Dra. Luciana C. Brigatto Fontes  
(Membro Titular)

---

Prof<sup>ª</sup>. Dra. Lucia Helena Innocentini Mei  
(Membro Suplente)

---

Prof. Dr. José de Assis Fonseca Faria  
(Membro Suplente)

---

Prof<sup>ª</sup>. Dra. Florência Cecília Menegali  
(Membro Suplente)



## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho especialmente aos meus pais, Rubens e Mazza, aos meus irmãos, Angélica e Eugênio, e à minha tia Margot.



## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, pela vida e por mais esta conquista.

Ao meu querido orientador, Prof. Dr. Yoon Kil Chang, pela orientação, amizade, apoio nos momentos difíceis e por toda a dedicação dada a mim durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus orientadores durante o estágio na Universidade Politécnica de Madrid, Carmen Fonseca, Vicente Lorenzo, Teresa Aguinaco e Almudena Ochoa, por me receberem com tanto entusiasmo.

À Profa. Dra. Maria Victória Grossmann, da UEL, e à pesquisadora Claire Sarantópoulos, do ITAL, pela colaboração na parte experimental deste trabalho. Muito obrigada!

Aos membros da banca examinadora, pelas sugestões e correções que contribuíram para a finalização desta tese.

Aos meus queridos pais, irmãos e tia, pelo amor incondicional, incentivo e apoio em todos os aspectos. Amo vocês!

Aos colegas do Laboratório de Cereais, Patrícia, Simone, André, Eveline e Noelia pela agradável convivência.

À Gaby, Leandra e Marcio pela amizade, cumplicidade e companheirismo.

Ao Fernando, por todas as risadas e momentos felizes.

À Alessandra, técnica do Laboratório de Cereais, pela atenção, ajuda nos momentos de dúvida e pela amizade.

Ao Sr. Nelson, técnico do Laboratório de Extrusão do Centro de Ciências Agrárias da UEL, e ao Renan, técnico do Laboratório de Polímeros do Instituto de Química da Unicamp, pela ajuda, boa vontade e persistência.

Aos Funcionários da Padaria e do Departamento de Tecnologia de Alimentos, sempre prestativos e dispostos a ajudar.

Aos colegas de pós-graduação do DTA e DCA.

Aos fornecedores das matérias-primas utilizadas: Corn Prods pelo fornecimento do amido de milho nativo AX3001 (AN) e amido de milho modificado (AM) RD355 e BASF pelo fornecimento do Ecoflex®.

Ao CNPq pela bolsa de estudos concedida.

Ao Santander pela bolsa de mobilidade internacional que me propiciou a experiência de desenvolver parte de minha tese na Espanha.

À FEA, DTA e UNICAMP pelo suporte institucional.

E a todos que de formas diversas me apoiaram e contribuíram para a conclusão deste trabalho.

## EPÍGRAFE

“Acredite firmemente,  
no seu gênio criador,  
na força ativa da mente,  
nas maravilhas do amor.  
Quem recebe de nascença,  
uma cabeça que pensa,  
um coração para amar,  
é feliz por toda vida,  
tem riqueza garantida,  
tem tudo o que desejar.”  
(autor desconhecido)

“A mente que se abre a uma nova idéia  
jamais voltará ao seu tamanho original”.

*Albert Einstein*

(1879-1955)



## SUMÁRIO

<b>SUMÁRIO</b> .....	<b>xiv</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>xvi</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>xviii</b>
<b>INTRODUÇÃO GERAL</b> .....	<b>1</b>
<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>5</b>
1. Polímeros biodegradáveis.....	7
2. Amido .....	11
3. Gelatina.....	16
4. Poli (adipato de butileno-co-tereftalato)- PBAT .....	17
5. Características de filmes a base de amido e PBAT .....	19
6. Nanocompósitos.....	22
7. Agentes plastificantes .....	24
8. Processos tecnológicos.....	25
9. Referências .....	31
<b>ARTIGO I - Starch-gelatin-based nanocomposites: mechanical and structural properties</b> .....	<b>39</b>
1. Introduction.....	41
2. Experimental .....	43
3. Results and Discussion.....	45
4. Conclusions .....	52
5. References .....	52
<b>ARTIGO II - Filmes de blendas de amidos de milho nativo e reticulado e PBAT obtidos por extrusão: propriedades mecânicas</b> .....	<b>57</b>
1. Introdução .....	60
2. Experimental .....	63
3. Resultados e discussões .....	66
4. Conclusões .....	75
5. Agradecimentos.....	76
6. Referências .....	76

<b>ARTIGO III - Propriedades de barreira, estruturais e degradação em solo simulado de filmes de blendas de amidos de milho nativo e reticulado e PBAT obtidos por extrusão.....</b>	<b>79</b>
1. Introdução .....	82
2. Material e Métodos.....	84
3. Resultados e Discussão.....	87
4. Conclusões .....	98
6. Agradecimentos.....	98
7. Referências .....	98
<b>ARTIGO IV – Variação das propriedades mecânicas de blendas de amido de milho e PBAT durante a compostagem em solo simulado .....</b>	<b>101</b>
1. Introdução .....	104
2. Experimental .....	105
3. Resultados e discussões .....	107
4. Conclusões .....	112
5. Agradecimentos.....	112
6. Referências .....	113
<b>CONCLUSÕES GERAIS .....</b>	<b>115</b>
<b>ANEXO A .....</b>	<b>116</b>

## RESUMO

Os plásticos de amido apresentam aplicações limitadas devido às pobres propriedades mecânicas e processabilidade, além de serem hidrofílicos. Para superar estas deficiências, a associação do amido com outros polímeros biodegradáveis ou a adição de nanoargilas são formas de se obter materiais de baixo custo, com melhores propriedades e compostáveis. O objetivo geral deste trabalho foi o desenvolvimento e avaliação de blendas poliméricas e nanocompósitos, obtidos por extrusão, extrusão de filme tubular e injeção, cujo principal componente da matriz polimérica foi o amido. No artigo I, para estudar o efeito da nanoargila sobre as propriedades mecânicas e estruturais de blendas poliméricas extrusadas de amido e gelatina, quatro misturas foram obtidas, sendo que as proporções de amido, gelatina, glicerol e água (100:20:40:40) foram mantidas constantes, enquanto o teor de nanoargila das blendas variou de 0 a 2,5%. Os resultados de difração de raios-X dos nanocompósitos revelaram a expansão dos espaços interlamelares consistentes com um processo de intercalação e, conseqüentemente, foi observado o aumento da resistência à tração (RT). No artigo II, para obtenção dos filmes de blendas poliméricas de amido de milho nativo (AN) e amido reticulado (AM) e poli (adipato de butileno-co-tereftalato) (PBAT) o processo de extrusão de filme tubular foi empregado. Para definição das misturas para produção dos filmes foi usada a metodologia de planejamento de misturas. As propriedades de tração dos filmes foram determinadas nas direções de fabricação (DF) e transversal (DT). Verificou-se que tanto para RT na DF quanto para o alongamento na ruptura (AR) na DF, os maiores valores de resposta, 5,48 MPa e 41,79%, respectivamente, foram encontrados para as composições localizadas próximo ao vértice do triângulo, correspondente às menores concentrações de AM e maiores concentrações de AN. Através da análise do perfil de desejabilidade, obteve-se a mistura ótima, correspondente à

formulação com 60% de AN, 10% de AM e 30% de PBAT, que foi avaliada quanto às propriedades de barreira e estruturais (Artigo III). O filme de AN/AM/PBAT 60:10:30 apresentou coeficientes de permeabilidade ao vapor de água e ao oxigênio de  $7,56 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{dia}^{-1}$  e de  $4997 \text{ cm}^3 \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ , respectivamente. A análise das micrografias de microscopia eletrônica de varredura dos filmes mostrou uma estrutura heterogênea e a presença de grânulos de amido intactos, também visualizados nas micrografias de luz polarizada. Os espectrogramas de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier e módulo de refletância total atenuada, revelaram que não houve uma boa compatibilização entre os amidos e o PBAT. O ensaio de degradação em solo simulado revelou que após 27 dias, o filme de AN/AM/PBAT 60:10:30 não apresentava fragmentos visíveis, enquanto o filme de PBAT puro havia perdido somente 1,5 % de sua massa inicial. No artigo IV, blendas de AN e PBAT foram obtidas por injeção para avaliar a variação das propriedades mecânicas, em função do tempo de permanência no solo. Verificou-se que, de uma forma geral, a blenda de AN/PBAT 50:50 apresentou uma redução na RT em função do tempo de enterramento no solo (cerca de 50% após 30 dias em solo), enquanto que a blenda de AN/PBAT 60:40 apresentou um comportamento completamente distinto, exibindo um aumento da RT em função do tempo de permanência no solo. Concluiu-se, portanto, que a obtenção de blendas poliméricas e nanocompósitos, à base de amido, empregando-se os processos de extrusão, extrusão de filme tubular e injeção, é uma alternativa tecnologicamente viável para o estudo e desenvolvimento de produtos plásticos biodegradáveis/compostáveis.

**Palavras-chave:** amido, gelatina, PBAT, extrusão de filme tubular, injeção, compostagem, blendas, nanocompósitos.

## ABSTRACT

Starch plastics have limited applications due to poor mechanical properties and processability, in addition to being hydrophilic. To overcome these shortcomings, the combination of starch with other biodegradable polymers or the addition of nanoclays are ways to obtain low-cost compostable materials with improved properties. The aim of this work was the development and evaluation of polymeric blends and nanocomposites, obtained by extrusion, blown film extrusion and injection, whose main component of the polymeric matrix was starch. In article I, to study the effect of nanoclays on the mechanical and structural properties of extruded starch-gelatin blends, four mixtures were obtained with proportions of starch, gelatin, glycerol and water (100:20:40:40) that were kept constant while the nanoclay content ranged from 0 to 2.5%. The X-ray diffraction results revealed an expansion of the interlayer spaces consistent with an intercalation process, and, consequently, tensile strength (RT) increases were observed. In article II, to obtain films of polymeric blends of native cornstarch (AN), cross-linked starch (AM) and polybutylene adipate co-terephthalate (PBAT), the process of blown film extrusion was employed. To set the raw material mixtures for film production the methodology of mixture design was used. The tensile properties of the films were determined in the manufacture (DF) and transverse (DT) directions. It was found that both RT and elongation at break, both in the DF, the highest responses, 5.48 MPa and 41.79% respectively, were found for the compositions located near the apex of the triangle, corresponding to lower concentrations of AM and higher concentrations of AN. By analyzing the profile of desirability, the optimum mix ratio was obtained, corresponding to the formulation with 60% native cornstarch, 10% cross-linked starch and 30% PBAT, which was evaluated for barrier and structural properties (article III). The film of AN/ AM/ PBAT 60:10:30 showed coefficients of permeability to water vapor and oxygen of  $7.56 \times 10^{-6} \text{ g. m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{day}^{-1}$  and  $4997 \text{ cm}^3 \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ ,

respectively. The film MEV analysis showed a heterogeneous structure and the presence of intact starch granules, also visualized through polarized light microscopy. FTIR-ATR analysis revealed that there not was a good match between the starches and PBAT. The degradation test in simulated soil showed that the film, after 27 days, did not present visible fragments in soil, while the PBAT lost just 1.5% of its initial mass. In article IV, AN and PBAT blends were obtained by injection to evaluate the changes on mechanical properties as a function of length of stay in simulated soil. It was found that, in general, the blend of AN/ PBAT 50:50 showed a reduction in the RT as a function of time in the soil (about 50% after 30 days), while the blend of AN/ PBAT 60:40 presented a completely different behavior, showing an increase of RT as a function of time in soil. Therefore, obtaining starch-based polymeric blends and nanocomposites, using the processes of extrusion, blown film extrusion and injection, is a technologically feasible alternative for the study and development of biodegradable/ compostable plastic products.

**Keywords:** starch, gelatin, PBAT, blown film extrusion, injection, composting, blends, nanocomposites.

## INTRODUÇÃO GERAL

Os plásticos já se tornaram parte da vida diária, suas infinitas utilizações e os produtos desenvolvidos mudaram nossas vidas, mas criaram um problema muito maior: o descarte. O crescimento da consciência ambiental e as novas leis e regulamentos estão forçando as indústrias a procurar materiais ecologicamente corretos para seus produtos (OKSMAN; SKRIFVARS; SELIN, 2003).

Um futuro mais sustentável pode ser conseguido produzindo-se produtos que tenham o menor impacto no meio ambiente durante seu ciclo de vida. O ciclo de vida, resumidamente, inclui as etapas de extração da matéria-prima, produção, uso e descarte (compostagem). Neste sentido, o desenvolvimento de plásticos biodegradáveis e compostáveis, especialmente aqueles baseados em matérias-primas de fontes renováveis, representam uma importante contribuição para o balanceamento do ciclo de carbono e da sustentabilidade do ecossistema (LÖRCKS, 1998).

Os primeiros estudos sobre o uso do amido em embalagens biodegradáveis iniciaram-se na década de 70 e foram baseados na substituição parcial da matriz polimérica sintética pelo amido. O amido é uma opção por ser uma matéria-prima de baixo custo, abundante e renovável, porém a baixa resistência à água e as variações das propriedades mecânicas sob umidade dos materiais à base de amido prejudicam sua utilização. Assim, um dos principais entraves à ampla utilização dos plásticos biodegradáveis de amido advém de sua característica hidrofílica e sua fragilidade (VILPOUX; AVÉROUS, 2003). Outro polímero que apresenta propriedades adequadas para a formação de filmes é a gelatina. Os filmes de gelatina apresentam boas propriedades de barreira ao oxigênio e gás carbônico, entretanto são permeáveis ao vapor de água dificultando seu uso em embalagens (CARVALHO; GROSSO, 2006).

Várias técnicas têm sido estudadas a fim de reduzir a hidrofiliabilidade e melhorar as propriedades mecânicas dos plásticos à base de amido. Dentre elas, pode ser citada a obtenção de blendas de amido com polímeros biodegradáveis, para melhorar a resistência à

água e propriedades mecânicas (AVÉROUS et al.,2000; KE; SUN, 2001; PAN; SUN, 2003). Outro método seria a adição de nanoargilas em matrizes poliméricas de amido, com o intuito de melhorar as propriedades mecânicas, promover resistência à umidade e redução do nível de plastificante utilizado (ZHANG et al., 2006). Também, a influência da adição de fibras nas propriedades mecânicas dos plásticos à base de amido tem sido testada (WOLLERDORFER; BARDER, 1998; AVÉROUS et al.,2001; SCHMIDT; LAURINDO, 2007).

Nos últimos anos, a nanotecnologia vem chamando a atenção em diversas áreas, uma vez que a adição de compostos com dimensões nanométricas provoca mudanças significativas nas propriedades e fenômenos físicos, químicos e /ou biológicos dos materiais. A obtenção de nanocompósitos de argila, por exemplo, tem sido amplamente pesquisada, principalmente devido às melhorias nas propriedades mecânicas dos materiais obtidos, e a sua associação com o amido, que é pobre justamente nessas propriedades, tem demonstrado resultados promissores (MEDEIROS; PATERNO; MATTOSO, 2006).

O objetivo geral deste trabalho foi o desenvolvimento e a avaliação de blendas e nanocompósitos, obtidos por extrusão, extrusão de filme tubular e injeção, cujo principal componente da matriz polimérica foi o amido. Os resultados foram redigidos sob a forma de artigos científicos, sendo que cada artigo apresentou diferentes objetivos específicos, que serão brevemente descritos a seguir:

O artigo I intitulado: **“Starch-gelatin-based nanocomposites: mechanical and structural properties”**, objetivou a avaliação do efeito da adição de nanoargila nas propriedades mecânicas e estruturais de blendas à base de amido e gelatina obtidas por extrusão.

O artigo II intitulado: **“Filmes de blendas de amidos de milho nativo e reticulado e PBAT obtidos por extrusão: propriedades mecânicas”** apresenta o estudo das propriedades mecânicas de filmes biodegradáveis/compostáveis de blendas de amidos de milho nativo e reticulado associados ao PBAT, obtidos por extrusão de filme tubular.

No artigo III intitulado: **“Propriedades de barreira, estruturais e degradação em solo simulado de filmes de blendas de amidos de milho nativo e reticulado e PBAT obtidos por extrusão:”**, foram estudadas as propriedades de barreira, estruturais e degradação em solo simulado do filme caracterizado como ótimo no Artigo II.

O artigo IV intitulado: **“Variação das propriedades mecânicas de blendas de amido de milho e PBAT durante a compostagem em solo simulado”**, avaliou a variação das propriedades mecânicas de blendas de amido de milho e PBAT, obtidas por injeção, em função do tempo de permanência em solo simulado.



## **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**





## REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 1. Polímeros biodegradáveis

#### 1.1 Conceitos e Definições

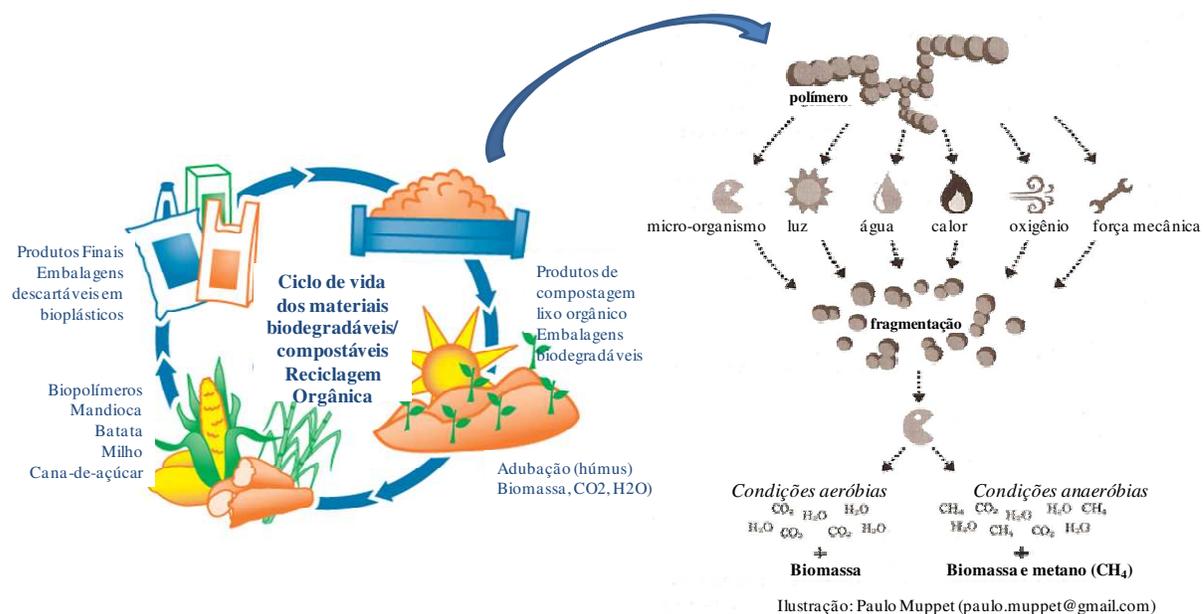
Nos últimos anos, verifica-se que o desenvolvimento e a pesquisa sobre os polímeros de fácil degradação ambiental têm sido alvo de vários estudos em todo o mundo, visando a redução da poluição provocada pelos materiais plásticos.

De forma geral, segundo Innocentini-Mei e Mariani (2005), um material para ser biodegradável/compostável deve passar por duas etapas principais:

1 - Fragmentação pela ação de fatores abióticos (sol, calor, umidade etc.) gerando produtos com peso molecular de aproximadamente 1000 Daltons (por exemplo, cadeia com 6 unidades de glicose).

2 - Mineralização, ou seja, conversão desses compostos em gases, elementos inorgânicos e biomassa pela ação de micro-organismos e redistribuição através de ciclos elementares como os do carbono, do nitrogênio e do enxofre (Figura 2).

O desempenho ambiental de um produto é determinado como a soma de todos os impactos ao longo do seu ciclo de vida. Ou seja, todas as etapas, desde o sistema de produção até o descarte devem ser levadas em conta para conseguir o melhor desempenho ambiental do novo material (NIELSEN; WENZEL, 2002).



**Figura 2** – Ciclo de vida e formas de degradação de um material plástico biodegradável/compostável. (Fonte: Innocentini-Mei; Mariani, 2005; Biomater, 2010)

Um plástico ambientalmente correto, ou um plástico verde, além de ser biodegradável, precisa ser compostável. Plástico compostável é um plástico que sofre degradação por processos biológicos durante a compostagem para produção de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), água, compostos inorgânicos e biomassa, a uma taxa consistente com aquelas de outros materiais compostáveis conhecidos sem deixar resíduos visíveis distinguíveis ou tóxicos (ASTM D883-08).

A fim de ser identificado como compostável e receber o selo de compostabilidade da US Composting Council (Figura 3A) o plástico deve atender a todos os requisitos descritos na norma ASTM D6400-04 intitulada “Standard Specification for Compostable Plastics”. Segundo a norma para ser compostável um produto precisa apresentar:

### 1) Desintegração durante a compostagem

Um plástico demonstra desintegração satisfatória se após 12 semanas em um teste de compostagem controlada, não mais que 10% de sua massa original permanece após peneiramento em uma peneira de 2,0 mm.

### 2) Biodegradação inerente

Um nível de biodegradabilidade inerente deve ser estabelecido por meio de ensaios sob condições controladas, que são comparáveis às dos materiais compostáveis conhecidos. Para produtos constituídos de um único polímero, 60% do carbono orgânico deve ser convertido em CO<sub>2</sub> até o final do período de teste, quando comparado ao controle positivo. No caso de mais de um polímero, cada polímero individual presente em uma concentração maior que 1% deve atender à especificação de conversão de no mínimo 60% do carbono, em CO<sub>2</sub>. A norma ASTM 5338-03 apresenta todas as especificações para realização desses ensaios.

### 3) Segurança aquática e terrestre - níveis de metais pesados e toxicidade.

O plástico deve ter concentrações de metais pesados regulamentados inferiores a 50% daquelas prescritas para lamas ou compostos, no país em que o produto é vendido. A taxa de germinação de plantas, semeadas no solo onde o material foi compostado, não deve ser inferior a 90% quando comparada com um controle.

Além da norma norte-americana, ASTM D6400-04, outra norma que regula sobre a compostagem e biodegradação de materiais plásticos é a norma europeia EN 13432-00. Esta norma apresenta requisitos de compostabilidade similares aos da ASTM 6400-04, entretanto apresenta parâmetros mais restritos exigindo 90% de biodegradação em 180 dias de compostagem ao invés de 60% como requerido na ASTM D6400-04. O selo de

compostabilidade da União Européia é apresentado na Figura 3B. Para receber o selo, o produto deve atender às especificações da EN13432-00.



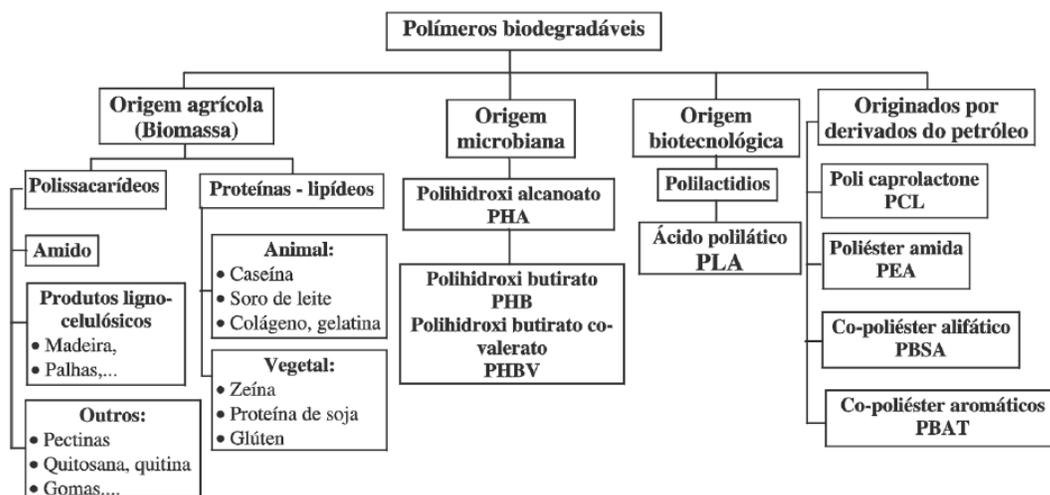
**Figura 3-** Selos de compostabilidade (A) americano – ASTM D6400-04 e (B) europeu - EN13432. (Fonte BPI, 2010)

## 2.2 Classificação:

Segundo Avérous e Boquillon (2004) os polímeros biodegradáveis podem ser divididos em 4 diferentes categorias (Figura 4):

- a) polímeros provenientes da biomassa, como amido e celulose.
- b) polímeros obtidos por produção microbiana, por exemplo os polihidroxicanoatos (PHA, PHB, PHBV)
- c) polímeros convencionalmente e quimicamente sintetizados nos quais os monômeros são obtidos de agrofuentes, como o ácido polilático (PLA)
- d) polímeros nos quais os monômeros e polímeros são obtidos convencionalmente por síntese química (PCL, PBSA, PBAT).

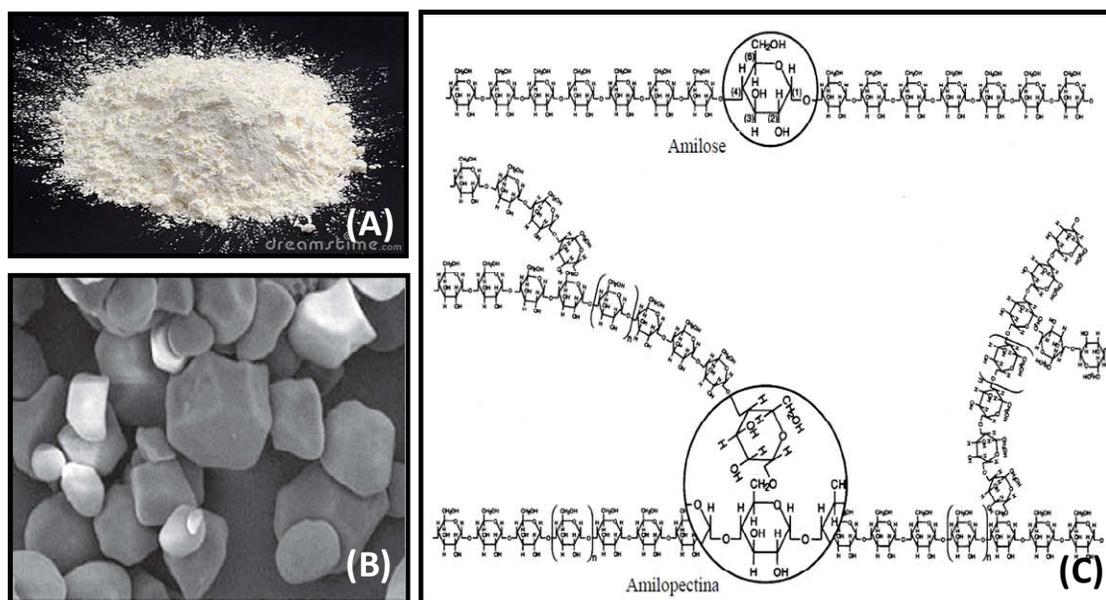
Esses diferentes polímeros biodegradáveis também podem ser classificados em duas famílias principais: os agro-polímeros (categoria a) e os poliésteres biodegradáveis (categorias b-d).



**Figura 4** – Classificação de polímeros biodegradáveis. (Fonte: Avérous; Boquillon, 2004)

## 2. Amido

O amido está contido em uma ampla variedade de plantas, tais como cereais (50-80%), leguminosas (25-50%) e tubérculos (60-95%) e apresenta-se na forma de grânulos semicristalinos. Os grânulos de amido são constituídos de duas macromoléculas principais: a amilose e a amilopectina (Figura 5), em proporções que variam entre os amidos procedentes de diferentes espécies vegetais. Para amidos provenientes de mesma espécie o conteúdo de amilose e de amilopectina varia de acordo com o grau de maturação das plantas. A proporção destes dois polímeros influencia a viscosidade e o poder de geleificação do amido. (BOBBIO; BOBBIO, 1992).



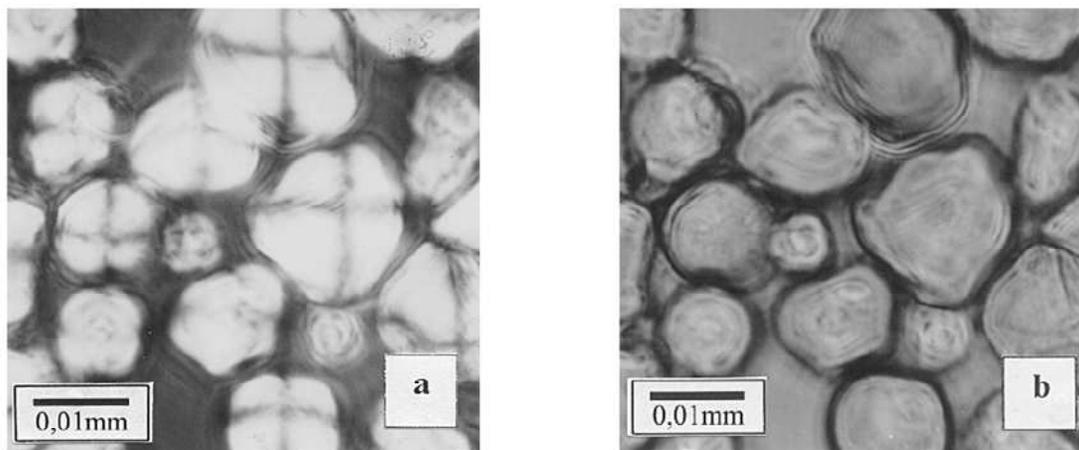
**Figura 5** – Aspecto do amido em pó (A); Micrografia de microscopia eletrônica de varredura do grânulo de amido de milho (aumento de 500x) (B); Esquema das estruturas da amilose e amilopectina (C). (Fontes: Bona, 2007; Weber et al., 2009)

A estrutura da molécula da amilose é relativamente longa, linear, contendo aproximadamente 99% de ligações  $\alpha$  (1  $\rightarrow$  4), formada por unidades de anidroglicose e com massa molar de aproximadamente  $1 \times 10^5$ - $1 \times 10^6$  g/mol, enquanto que amilopectina é uma molécula maior, ramificada, constituída de 95% de ligações  $\alpha$  (1  $\rightarrow$  4) e 5% de ligações  $\alpha$  (1  $\rightarrow$  6), também formada por unidades de anidroglicose e massa molar próxima de  $1 \times 10^7$ -  $1 \times 10^9$  g/mol (TESTER; KARKALAS, QI, 2004).

A cristalinidade dos grânulos de amido é atribuída principalmente à amilopectina e não a amilose, que embora seja linear, apresenta uma conformação que dificulta sua associação regular com outras cadeias (CORRADINI et al., 2005).

Em solução aquosa, o grânulo de amido é birrefringente quando visto microscopicamente sob luz polarizada. A birrefringência ocorre devido à orientação perpendicular das moléculas em relação à superfície dos grânulos resultando na formação de “Cruz de Malta”, conforme pode ser observado nas micrografias sob luz polarizada de

dispersões de amido de milho, realizadas por Souza e Andrade, 2000 (Figura 6). O centro ou “hilum”, geralmente encontrado no centro da cruz, é considerado o ponto original de crescimento do grânulo (CIACCO; CRUZ, 1982)



**Figura 6.** Micrografia sob luz polarizada – cruz de malta (a) e luz natural (b) de dispersões de amido a 5g/L e 25°C (aumento de 100 vezes). (Fonte: Souza; Andrade, 2000)

Entretanto, o amido puro não é uma boa opção para substituir os plásticos petroquímicos, não constituindo um verdadeiro termoplástico. Para se obter o amido termoplástico é necessário destruir a estrutura semicristalina original dos grânulos através da introdução de energia mecânica e térmica. Para isso, o amido nativo deve ser aquecido na presença de um plastificante, como água ou glicerol, em temperaturas de 90 a 180°C. Sob efeito de forças de cisalhamento, funde-se obtendo um material amorfo, o qual é denominado amido termoplástico (ATp) ou amido desestruturado (VILPOUX; AVÉROUS, 2003; YU; DEAN; LI, 2006). O processo de desestruturação ou plastificação pode ser realizado em equipamentos convencionais de processamento de polímeros, como extrusoras, injetoras, cilindros e misturadores intensivos.

A tendência do amido termoplástico à cristalização também afeta diretamente suas propriedades. Algumas pesquisas têm demonstrado uma relação entre a estrutura e as propriedades do amido termoplástico. Durante o resfriamento, após o processamento ou quando o amido termoplástico é armazenado, ocorre a formação de estruturas cristalinas

devido a cristalização da amilose, apesar dela não apresentar cristalinidade em seu estado nativo. Corradini et al., 2005, ao testar dois tipos de amido derivados do milho com diferentes proporções amilose/ amilopectina (amido regular com aproximadamente 72% de amilopectina e amido ceroso com aproximadamente 100% de amilopectina), utilizando glicerol como plastificante, verificaram que houve diferença na estrutura cristalina após duas e seis semanas de armazenamento.

## **2.1 Amidos Modificados**

O emprego de amido modificado vem continuamente ganhando importância na indústria alimentícia uma vez que o amido pode ser modificado para atender a requerimentos específicos. As modificações podem ser físicas, através da aplicação de calor, químicas pelo tratamento com ácidos, fosfatação e reações de intercruzamento e enzimáticas pela ação hidrolítica de enzimas, obtendo-se diferentes tipos de amido de acordo com o alimento/processo ao qual será submetido (CEREDA; VILPOUX; DEMIATE, 2003).

As razões que levam à modificação do amido são: modificar as características de cozimento (gelatinização); diminuir a retrogradação e a tendência das pastas em formarem géis; aumentar a estabilidade das pastas ao resfriamento e descongelamento, a transparência das pastas ou géis e a adesividade; melhorar a textura das pastas ou géis e a formação de filmes; e adicionar grupamentos hidrofóbicos e introduzir poder emulsificante (BEMILLER, 1997). A Tabela 1 apresenta as principais características e aplicações de amidos modificados física, química e enzimaticamente.

Nos últimos anos diversos trabalhos têm sido realizados no sentido de estudar o uso de amidos modificados como componentes de misturas com outros polímeros, sintéticos ou naturais, de modo a obter blends total ou parcialmente biodegradáveis (NARAYAN; PISKIN; YAVAZ, 2002; FREITAS JUNIOR, 2004; GUERRA, 2010).

**Tabela 1** – Tratamento (processo), principais características e aplicações de amidos modificados física, química e enzimaticamente.

MODIFICAÇÃO	TRATAMENTO/PROCESSO	CARACTERÍSTICAS	APLICAÇÕES
<p>1. FÍSICA</p> <p>a. pré-gelatinização<sup>1</sup></p> <p>b. dextrinização<sup>2</sup></p> <p>c. “annealing”<sup>4</sup></p>	<p>a. aquecimento em meio aquoso sob agitação</p> <p>b. torrefação em meio ácido</p> <p>c. o amido é exposto à temperaturas superiores à de transição vítrea e inferiores à de gelatinização</p>	<p>a. solubilidade em água fria</p> <p>b. baixa viscosidade e géis mais firmes</p> <p>c. maiores temperaturas de gelatinização e entalpia e maior suscetibilidade ao ataque por <math>\alpha</math>-amilases</p>	<p>a. Produtos de panificação e confeitaria, sopas, cremes e sobremesas instantâneas, indústria têxtil, de papel, fundição etc...</p> <p>b. colas e adesivos</p> <p>c. produção de xaropes</p>
<p>2. QUÍMICA</p> <p>a. oxidação<sup>2;3</sup></p> <p>b. acetilação<sup>3</sup></p> <p>c. Fosfatação<sup>1;3</sup></p> <p>d. Intercruzamento<sup>1;3</sup></p>	<p>a. aquecimento de uma suspensão aquosa de amido com agente oxidante</p> <p>b. esterificação na presença de catalisador alcalino</p> <p>c. tratamento com ácido fosfórico em meio alcalino</p> <p>d. reação das hidroxilas com agentes bi ou poli-funcionais</p>	<p>a. pasta clara, fluida e adesiva, não forma gel rígido ao esfriar</p> <p>b. retrogradação retardada e aumento da estabilidade da viscosidade</p> <p>c. redução da tendência à retrogradação</p> <p>d. resistência à agitação mecânica e ao calor</p>	<p>a. indústrias papelreira e alimentícia (doces de goma)</p> <p>b. agentes espessantes nas indústrias papelreiras e alimentícias</p> <p>c. gelatinas, gomas coloidais e produtos congelados, indústrias papelreira, têxtil, metalúrgica e siderúrgica</p> <p>d. indústrias papelreira e têxtil, pasta para perfuração de poços, tintas par pintura e impressão, cerâmica. Em alimentos ácidos como espessante (molhos, mostarda etc.).</p>
<p>3. ENZIMÁTICA<sup>2</sup></p>	<p>a. hidrólise enzimática via seca ou úmida</p>	<p>a. xaropes com diferentes graus de doçura e aderência</p>	<p>a. dextrinas – colas; maltose e glicose – alimentos e bebidas fermentadas ou não</p>

Fontes: 1 Ciacco;Cruz, 1982; 2 Fleche, 1985; 3 Wurzburg, 1986; 4 Serrano; Franco, 2005.

### 3. Gelatina

A gelatina é uma proteína de origem animal, solúvel em água, em temperaturas acima de 50°C, resultante da hidrólise ácida ou básica do colágeno proveniente dos ossos, de peles bovinas e suínas e de tecidos conectivos, sendo um hidrocolóide extremamente versátil, produzido em abundância e de baixo custo. A conversão do colágeno em gelatina é feita geralmente em cinco estágios básicos: lavagem, extração, purificação, concentração e secagem (VEIS, 1964).

As gelatinas comerciais podem ser divididas em dois grupos: gelatina do tipo A, obtida por pré-tratamento ácido, possuindo ponto isoelétrico entre 7,0 e 9,0, e gelatina do tipo B, obtida por pré-tratamento básico, com ponto isoelétrico situado entre 4,6 e 5,2 (GENNADIOS et al., 1994).

A gelatina se diferencia das outras proteínas, devido à ausência apreciável de ordem interna, pois em soluções aquosas a altas temperaturas, as cadeias polipeptídicas apresentam configurações aleatórias. A gelatina, sendo proveniente da degradação não completamente homogênea de estruturas longas, apresenta-se como uma variedade de espécies de cadeias peptídicas. Portanto, a grande maioria das gelatinas produzidas não possui homogeneidade no que diz respeito à massa molecular, sendo essa característica comum em alguns polímeros sintéticos (VEIS, 1964).

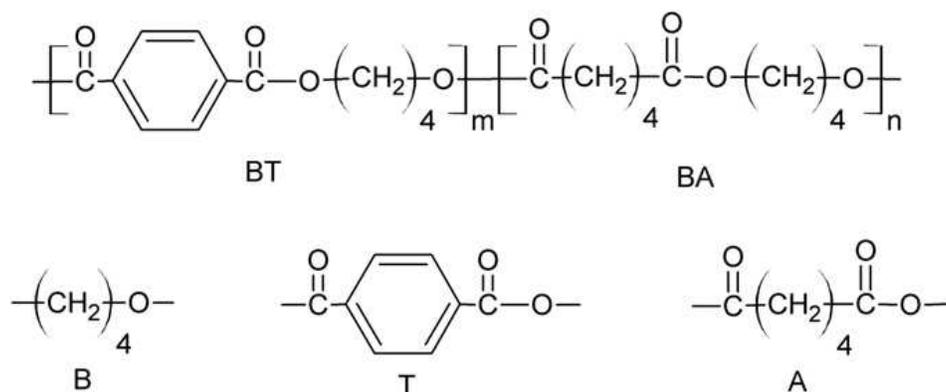
A gelatina também pode ser classificada de acordo com sua força de geleificação, o “Bloom”. O valor de bloom das gelatinas comestíveis e comercialmente disponíveis está entre 80 e 280 bloom. O “Bloom” e a viscosidade são as principais características reológicas da gelatina e, geralmente, são resultantes do tipo do processo de fabricação (JOHNSTON-BANKS, 1990).

Devido às suas propriedades funcionais, a gelatina tem sido explorada em estudos envolvendo a formação de filmes comestíveis e/ou biodegradáveis (FAKHOURI et al., 2007; MENDIETA-TABOADA; CARVALHO; SOBRAL, 2008) e em sistemas de liberação de fármacos (OLIVEIRA; LIMA, 2006). Os filmes à base de proteínas

apresentam efetiva barreira a gases (CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>), porém, em função do seu caráter hidrofílico, possui alta permeabilidade ao vapor de água (CARVALHO; GROSSO, 2006).

#### 4. Poli (adipato de butileno-co-tereftalato)- PBAT

O poli (adipato de butileno-co-tereftalato) (PBAT) é um copoliéster alifático-aromático biodegradável, baseado em 1-4-butanodiol, ácido adípico e monômeros de ácido tereftálico, sua estrutura química este representada na Figura 7.



**Figura 7.** Estrutura química do poli (adipato de butileno-co-tereftalato) (PBAT) e seus monômeros 1,4 butanodiol (B), ácido tereftálico (T) e ácido adípico (A). (Fonte: Kijchavengkul et al., 2010)

Os copoliésteres alifáticos-aromáticos surgiram com o objetivo de aliar a biodegradabilidade dos poliésteres alifáticos às boas propriedades de uso dos poliésteres aromáticos (MULLER et al., 1998)

O PBAT apresenta elevada massa molecular e uma estrutura molecular formada por longas cadeias ramificadas que lhe conferem propriedades semelhantes às do PEBD (polietileno de baixa densidade). Essa é uma das principais vantagens para a indústria

transformadora, pois os filmes de PBAT podem ser fabricados e impressos em equipamentos tradicionais para polietileno (PE) não exigindo investimentos em novas máquinas. A Tabela 2 fornece uma comparação entre algumas propriedades do PBAT e PEBD.

**Tabela 2.** Propriedades de filmes de PBAT (poli [adipato de butileno-co-tereftalato]) e PEBD (polietileno de baixa densidade) com 50µm de espessura.

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

*Fonte: adaptado de BASF, 2004*

Apesar de seu elevado potencial para substituição dos polímeros convencionais, o alto custo de produção do PBAT, quase o dobro do PET, ainda dificulta sua ampla utilização na indústria de plásticos (PRADELLA, 2006; SHEN; HAUFÉ; PATEL, 2009).

Segundo Khemani et al. (2003) o PBAT apresenta na parte alifática da molécula maior tendência para a ação microbiológica que a porção aromática do polímero (ácido tereftalato). Os resíduos da compostagem do PBAT foram analisados por meio de testes toxicológicos com *Daphnia magna* e *Photobacterium phosphoreum* e nenhum efeito toxicológico significativo foi observado, nem para os intermediários monoméricos nem para os intermediários oligoméricos (WITT et al., 2001).

Segundo a BASF (2004), o PBAT, comercialmente conhecido como Ecoflex®, possui o selo de compostabilidade que é conferido aos produtos que atendem aos requisitos da norma norte-americana ASTM D6400-04 e do BPI (Instituto de Produtos Biodegradáveis dos Estados Unidos) e é certificado como produto totalmente compostável pelo GreenPla (do Japão) e European BioPlastics.

Embora o PBAT seja de origem petroquímica, alguns estudos já sugerem a possibilidade da obtenção dos monômeros, como o ácido adípico, obtido por fermentação (HERMANN; BLOK; PATEL, 2007) e o 1-4 butanodiol, via microorganismos (BURK, 2010).

## **5. Características de filmes a base de amido e PBAT**

Os plásticos de amido apresentam limitada estabilidade a longo prazo, causada pela absorção de água, envelhecimento causado pela retrogradação, pobres propriedades mecânicas e processabilidade. Para superar estas deficiências, a associação de amido plastificado com outros polímeros biodegradáveis é uma forma de se obter materiais de baixo custo e compostáveis (VILPOUX; AVÉROUS, 2003).

As propriedades mecânicas e de barreira de um filme obtido pela associação de polímeros irão depender de vários fatores como:

### **5.1. Processamento**

Branderelo (2010) estudou a influência do método de produção das blendas sobre as propriedades dos filmes de amido e PBAT por dois diferentes métodos. No método 1 (M1), primeiramente o amido granular foi misturado com o glicerol e essa mistura foi extrusada para obtenção dos pellets de amido termoplástico (ATp) de mandioca. Posteriormente, os pellets de ATp de mandioca foram misturados aos pellets de PBAT e extrusados para obtenção da blenda. No método 2 (M2) o amido granular, o glicerol e os pellets PBAT foram misturados e extrusados para obtenção da blenda em uma única etapa. As blendas obtidas pelos processos M1 e M2 foram então processadas em uma extrusora de filme tubular para obtenção dos filmes. Foi verificado que o método de obtenção das blendas influenciou as características dos filmes, dependendo da concentração do amido. Filmes com maior quantidade de amido apresentaram características semelhantes aos filmes de menor concentração quando as blendas foram elaboradas pelo método M2. Provavelmente a necessidade de maior energia para fusão do amido regular que do ATp no processo de

formação de blenda por extrusão e maior área de contato do amido regular comparado aos pellets de ATP propiciaram maior interação entre os polímeros. Os coeficientes de difusão foram menores quando as blendas foram obtidas a partir do ATP, porém, não houve alteração da permeabilidade ao vapor de água com o processo de obtenção de blendas.

Costa (2008) estudou filmes obtidos por blendas de amido e PBAT, elaborados por extrusão, e verificou que as propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água dos filmes de PBAT com alto teor de amido variaram de acordo com a umidade do filme, a concentração de amido e o sentido de processamento (transversal e longitudinal).

## 5.2. Tipo e quantidade de plastificante

A adição de plastificantes afeta positivamente as propriedades mecânicas de filmes de amido uma vez que provoca a redução das forças intermoleculares levando a um aumento da mobilidade entre as cadeias dos filmes de amido e, conseqüentemente, a uma maior flexibilidade da estrutura polimérica (BERTUZZI et al., 2007).

Entretanto, devido ao caráter hidrofílico dos plastificantes a PVA tende a aumentar com o aumento da adição desses componentes nos filmes. Com o aumento do teor de glicerol, a quantidade de hidroxilas (sítios de ligação para água) aumenta, elevando a higroscopicidade e ocasionando alterações nas propriedades de barreira dos filmes (CHANG; KARIN; SEOW, 2006; MALI et al., 2005, BRANDERELO, 2010).

## 5.3. Umidade relativa (UR) do ambiente

Sakanaka (2007), Muller; Yamashita e Laurindo (2008) e Branderelo (2010) verificaram que houve um aumento da permeabilidade ao vapor de água (PVA) com o aumento da UR empregada. Os autores estabeleceram que a PVA dos filmes de amido é controlada pela solubilidade do vapor d'água na matriz do filme, sendo esta influenciada pela umidade do ambiente. Segundo Bertuzzi et al. (2007), o aumento da solubilidade ao vapor d'água na matriz do filme favorece a permeação do vapor d'água devido à saturação dos sítios de ligação com a água, diminuindo a energia necessária para sorção.

#### 5.4. Interação e compatibilidade entre os componentes

O PBAT apresenta compatibilidade com o amido, entretanto a proporção ótima para que a compatibilização ocorra de forma a originar uma matriz coesa e homogênea, não foi divulgada (BASF, 2004).

Branderelo (2010) observou que a concentração de amido influencia nas propriedades mecânicas de filmes à base de amido e PBAT sendo que à medida que há um aumento da concentração do biopolímero os filmes tornam-se mais higroscópicos. A autora verificou que filmes com resistência apropriada ao uso em embalagens foram obtidos com até 65% de amido, embora considerados de baixo desempenho quanto à tração em condições de alta umidade relativa.

Maliger et al. (2006), Sakanaka (2007), Costa (2008) e Guerra (2010) verificaram a presença de aglomerados e separação de fases apontando para uma baixa compatibilidade entre o amido e o PBAT em filmes obtidos por extrusão, e conseqüentemente, baixos valores de propriedades mecânicas. Segundo Marinch (2005), quando dois polímeros são misturados, por extrusão, deve ocorrer a dispersão e a distribuição das partículas, formando apenas uma fase polimérica. A má dispersão pode resultar em aglomerados provenientes do emaranhamento das cadeias poliméricas o que diminui a transmissão da tensão.

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

Ren et al. (2009), ao trabalhar com misturas binárias e ternárias de ATp, PLA (ácido poliláctico) e PBAT observaram que, com a adição de agentes compatibilizantes, os grânulos de amido foram em sua maioria fundidos e uma fase contínua entre o ATp e a matriz polimérica sintética foi obtida. Os grupos anidrido do compatibilizante adicionado reagiram com as hidroxilas do amido, formando ligações ésteres produzindo, assim, uma morfologia mais fina e uniforme resultando em uma melhoria nas propriedades mecânicas.

## 6. Nanocompósitos

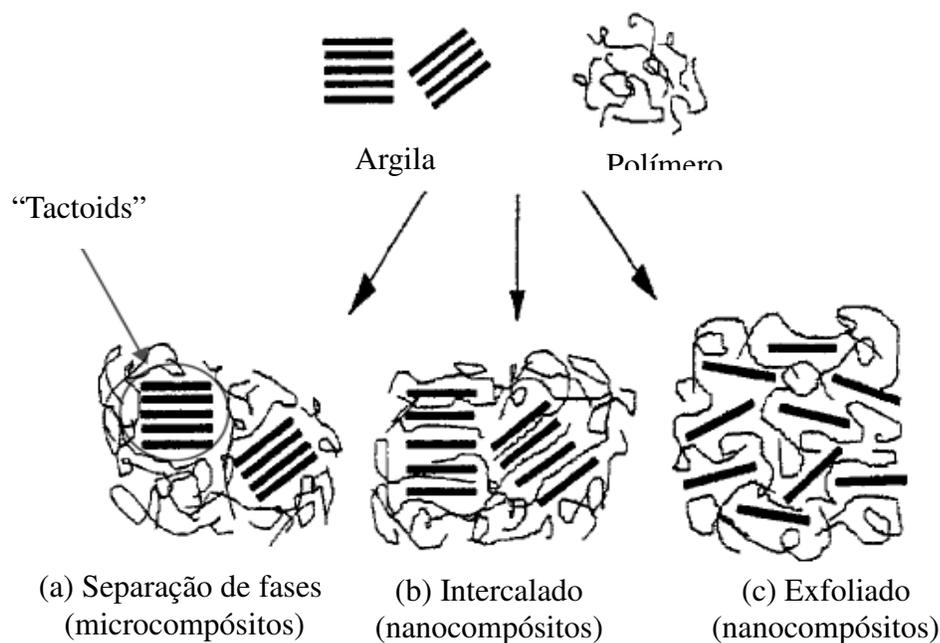
A nanotecnologia diz respeito a materiais e sistemas cujas estruturas e componentes exibem propriedades e fenômenos físicos, químicos e /ou biológicos significativamente novos e modificados, devido a sua escala nanométrica (0,1 a 100nm). As nanopartículas, quando incorporadas em polímeros, resultam em materiais conhecidos como nanocompósitos, que representam uma classe de compósitos em que as cargas presentes na matriz polimérica encontram-se dispersas em dimensões nanométricas no material (MEDEIROS; PATERNO; MATTOSO, 2006).

Os nanocompósitos de polímeros e silicatos lamelares vêm se destacando nos últimos anos devido à sua facilidade de obtenção, bem como às suas propriedades químicas e físicas (BONZANINI; GONÇALVES, 2006). A incorporação de camadas de silicato ou argilas lamelares em biopolímeros tem um grande efeito positivo na sensibilidade a água e problemas relacionados à estabilidade de produtos bioplásticos. As partículas de argila agem como barreiras de silicato altamente cristalino que são essencialmente não permeáveis, até mesmo para pequenas moléculas como oxigênio e água. Materiais nanocompósitos com elementos de barreira nano-escalares bem dispersos não irão somente provocar um aumento nas propriedades mecânicas como também um aumento a estabilidade em longo prazo desses produtos e uma relativa redução nos efeitos de envelhecimento (VIEGLER, 2003).

As melhorias e/ou modificação nas propriedades finais dos polímeros com a introdução de silicatos lamelares são altamente dependentes do grau de dispersão dos mesmos na matriz polimérica. O tipo de nanocompósito produzido – intercalado ou esfoliado – dependerá da quantidade e tipo de argila adicionada e da forma de incorporação da mesma. Quando a argila é misturada em polímeros e as camadas não se separam, são chamados de “Tactods” (Figura 8) (BONZANINI; GONÇALVES, 2006).

A intercalação ocorre quando uma pequena quantidade de polímero vai para o espaço entre as lamínas de argila, resultando em pequenos aumentos nos espaçamentos basais. A esfoliação ocorre quando camadas de silicato são substancialmente expandidas e

não mais se encontram paralelas (embora recentemente este estado tenha sido redefinido como "esfoliado desordenado", daí permitindo ocorrer o estado "esfoliado ordenado" no qual as camadas estão expandidas mas ainda, na sua maioria, paralelas). Idealmente, um nanocompósito bem disperso consiste de camadas esfoliadas distribuídas homogêneas em todo o polímero. Acredita-se que o efeito benéfico máximo é atingido quando as camadas são uniformemente dispersas, devido ao potencial da esfoliação total da área superficial (MACGLASHAN & HALLEY, 2003).



**Figura 8:** Possíveis estruturas de compósitos

A interação entre a argila com a matriz também é importante sendo, às vezes, necessária a sua modificação para promover a compatibilização dos materiais. A adição de argilas tem sido eficaz na redução da sensibilidade à água e também na melhoria das propriedades mecânicas e de barreira em polímeros biodegradáveis a base de amido. Macglashan e Halley (2003) verificaram que blendas biodegradáveis de amido e poliéster

ganharam um aumento significativo das propriedades de tensão quando compostas com pequenas quantidades de argila orgânica (1,5%).

Wilhelm et al. (2003) ao estudarem os efeitos da adição de argila mineral em filmes de amido/glicerol obtidos por “Casting” verificaram que houve um aumento significativo das propriedades mecânicas – Estabilidade dimensional e módulo Young - e do tempo de estocagem em temperaturas maiores que 25°C dos filmes. Dean, Yu e Wu (2007) prepararam nanocompósitos utilizando dois tipos de argilas e água como plastificante via extrusão e, observaram, que existe um nível ótimo de plastificante para cada argila para produzir filmes de amidos gelatinizados com altos níveis de esfoliação, resultando em propriedades mecânicas superiores. Zhang et al. (2007) obtiveram filmes homogêneos e transparentes ao testarem diferentes tipos de argilas – modificada e não modificada - na produção de compósitos biodegradáveis de amido empregando-se o processo de extrusão e, também, verificaram uma relação entre a natureza da argila e a forma de intercalação dos componentes do nanocompósito.

## **7. Agentes plastificantes**

Os plastificantes são aditivos freqüentemente empregados em alguns tipos de materiais poliméricos, com o objetivo de melhorar a processabilidade e aumentar a flexibilidade e extensibilidade, provocando assim mudanças nas propriedades físico-químicas e mecânicas. São compostos de baixa volatilidade que podem ser sólidos ou na maioria dos casos, líquidos de alta massa molecular. Alguns exemplos de plastificantes mais comuns em filmes e coberturas comestíveis são: monossacarídeos (frutose) e dissacarídeos, polióis (sorbitol, manitol, glicerol e derivados, propilenoglicol, polietilenoglicol, etc.) e lipídeos e derivados (ácidos graxos, monoglicerídeos, derivados de éster, etc.) (KESTER; FENNEMA, 1986).

A plastificação é adotada normalmente para polímeros que apresentam fortes ligações polares, que tendem a torná-los quebradiços e, portanto, dificilmente moldáveis.

Segundo a ciência clássica dos polímeros, o mecanismo de ação dos plastificantes é atribuído à redução ou enfraquecimento das forças intermoleculares entre cadeias poliméricas adjacentes, isto é, o plastificante age como um agente de lubrificação, permitindo que as macromoléculas deslizem umas sobre as outras livremente. Os plastificantes conduzem a um decréscimo na força de coesão, força de tensão, temperatura de transição vítrea e de fusão, mas não alteram a natureza química das macromoléculas (GUILBERT, 1986).

## **8. Processos tecnológicos**

Filmes de amido podem ser moldados a partir de soluções ou suspensões aquosas de amido, entretanto, significantes quantidades de água devem ser evaporadas a fim de obter o filme, consumindo muita energia e encarecendo o processo. Quando o amido é convertido para o estado fundido, produtos com diferentes formas podem, a princípio, ser obtidos, incluindo filmes (THUNWALL et al., 2007).

### **8.1 Extrusão termoplástica**

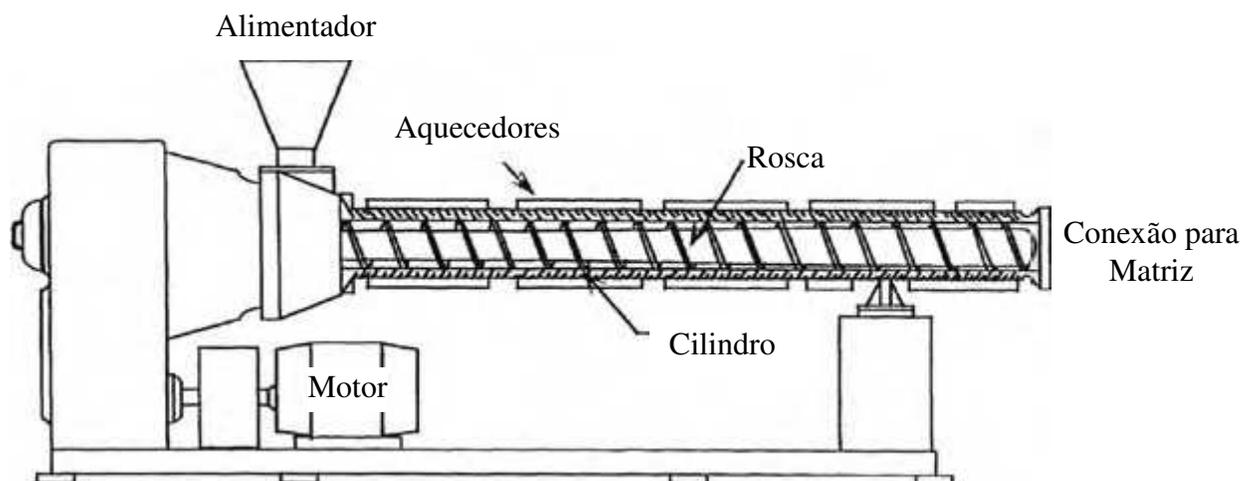
Devido à alta taxa de transferência de material (kg/ h), a extrusão é um dos métodos de conversão mais rentável disponível para a produção em larga escala (KOOPMANS; DOELDER; MOLENAAR, 2001).

O significado da palavra “extrusar” é “empurrar para fora” o que literalmente descreve o processo de extrusão, no qual o material é forçado através de um orifício para criar um extrusado de tamanho constante. A extrusão é um processo contínuo de um reator que trabalha a altas temperaturas e curto espaço de tempo (H.T.S.T. - High Temperature Short Time), em combinação com a força de cisalhamento e percentuais de umidade relativamente baixos, adequados para transformar as matérias-primas em produtos intermediários ou finais, totalmente modificados. Além dos polímeros, muitos materiais diferentes são formados via extrusão incluindo metais, cerâmicas e produtos alimentícios

como massas, salsichas, confeitos e cereais matinais (CHEN et al., 1991; WILKINSON; RYAN, 1998).

O equipamento consiste basicamente de um alimentador, um pré-condicionador, um cilindro encamisado (barril) com zonas de aquecimento, no qual são precisamente encaixados um ou dois parafusos (roscas sem fim) denominando-se, então, como extrusores mono e dupla-roscas respectivamente, e uma matriz de saída (Figura 9). O polímero é propelido continuamente ao longo de uma rosca, passando por regiões de alta temperatura e pressão, onde é fundido, compactado e, finalmente, forçado através de uma matriz, para dar o formato final do objeto (BILLMEYER, 1984).

Dentre todos os componentes de uma extrusora, a rosca é um dos mais importantes pelo fato de transportar, fundir, homogeneizar e plastificar o polímero. É devido ao movimento, e conseqüente cisalhamento sobre o material, que a rosca única gera cerca de 80% da energia térmica e mecânica necessária para transformar os polímeros. Outra parte da energia é obtida por aquecedores externos. Sistemas de dupla rosca geralmente geram menor cisalhamento (MANRICH, 2005).



**Figura 9:** Esquema dos principais componentes de uma extrusora  
(Fonte: Koopmans; Doelder; Molenaar, 2001)

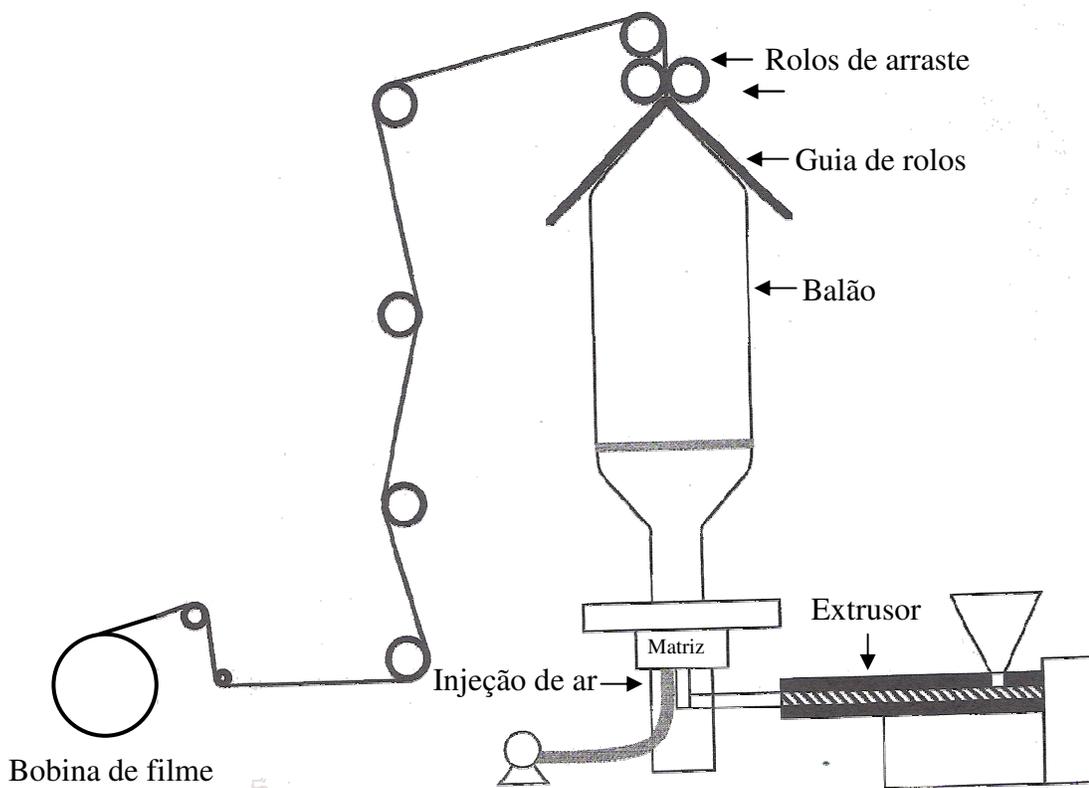
## 8.2 Extrusão de filmes

No processo de extrusão de filme tubular, um filme fino é produzido por meio da extrusão do polímero fundido através de uma matriz anelar. O tubo de polímero fundido, saindo da matriz, e puxado para cima por dispositivos que prendem o filme. Na base da matriz, o ar é introduzido, inflando o tubo ainda fundido em duas direções para formar um balão. Esse processo de orientação ocorre efetivamente em duas etapas. Primeiro o tubo é inflado circunferencialmente na direção transversal (DT) pelo ar soprado através da matriz. O ar não pode escapar uma vez que os rolos de arraste fornecem uma vedação no tubo, gerando uma pressão ligeiramente maior que a atmosférica, e mantendo o balão inflado. Esses rolos de arraste correm mais rápido que a extrusão linear, fornecendo uma tensão axial e causando um alongamento longitudinal da direção da máquina (DM). Depois dos rolos de arraste o filme é enrolado (WILKINSON; RYAN, 1998; HAN, 2007).

Existem duas relações (taxas) que são importantes na extrusão de filme tubular e que definem a orientação biaxial dos filmes. A razão de sopro (blown-up-ratio – BUR) que é a relação entre o diâmetro do filme pelo diâmetro da matriz e a razão de estiramento (drawdown ratio - DR) que é a velocidade dos rolos de arraste dividida pela velocidade média do fundido na saída da matriz (velocidade da extrusão). A relação entre a razão de estiramento dividida pela razão de sopro fornece uma medida do grau de orientação entre as direções da máquina e transversal. As propriedades mecânicas e óticas dos filmes são fortemente dependentes do tipo de polímero e das condições de processamento. Existem correlações bem estabelecidas entre DR e resistência à tração e DR/BUR e resistência ao impacto. Entretanto, essas relações são únicas para cada combinação polímero-processo e previsões dessas propriedades não são confiáveis (WILKINSON; RYAN, 1998).

A espessura do filme é influenciada pela quantidade de ar inflado e pela velocidade com que a bolha é puxada pelos rolos e dependendo da aplicação, pode variar de alguns microns até vários milímetros. A qualidade do filme produzido é definida pela homogeneidade de espessura ao longo da circunferência da bolha que, por sua vez, define o desempenho óptico e mecânico do mesmo. A maioria das aplicações requer filmes (5-200

µm de espessura) de transparência uniforme (sem regiões opacas) e com excelentes propriedades mecânicas. Uma massa fundida emergindo uniformemente da matriz assegura uma distribuição da espessura no filme. Para isso, o núcleo (ou mandril) da matriz frequentemente tem um padrão de ranhuras em espiral (KOOPMANS; DOELDER; MOLENAAR, 2001).

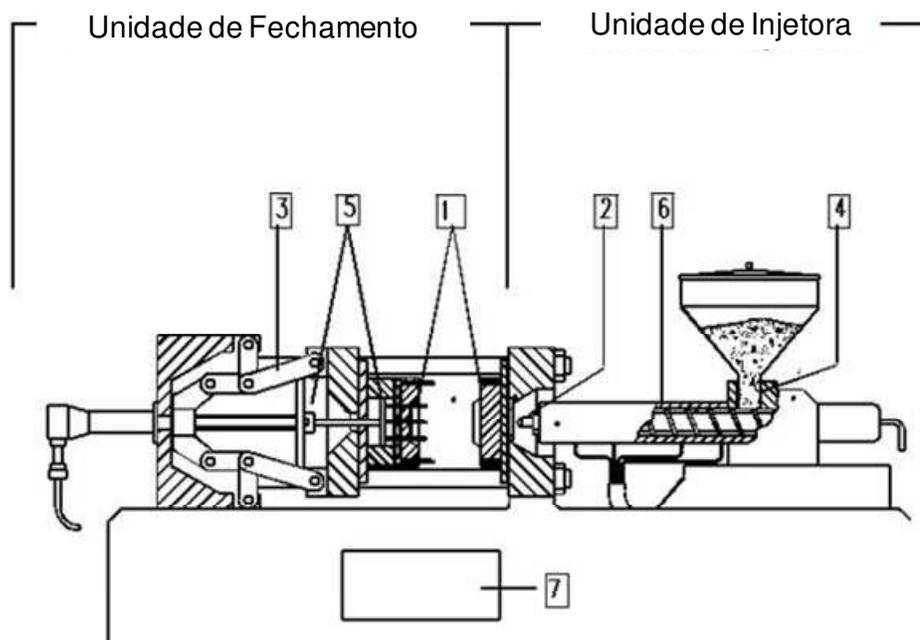


**Figura 10:** Vista esquemática da produção de um filme por extrusão tubular.

### 8.3 Injeção

A moldagem por injeção representa o mais importante processo de manufatura de peças plásticas. É adequado para artigos de produção em massa, uma vez que a matéria-prima pode ser convertida em peças moldadas por um único processo. Além disso, na maioria dos casos as peças não necessitam de operações de finalização (PÖSTSCH; MICHAELI, 1995).

Os principais elementos componentes das máquinas injetoras são apresentados na Figura 11.



- 1- Área do molde
- 2- Bico de injeção
- 3- Mecanismo de fechamento
- 4- Alimentação e dosagem do material
- 5- Extrator do da peça moldada
- 6- Cilindro de extrusão
- 7- Área de descarga das peças

**Figura 11** – Vista esquemática de uma injetora. (Fonte: adaptado de Sindiquímicos, 2005)

A unidade injetora compreende o dispositivo de alimentação e dosagem, plastificação e injeção e a unidade de fechamento é incumbida de abrir e fechar o molde. Toda a unidade de plastificação/injeção é montada em um carro de injeção móvel. Como na extrusão, o polímero sólido entra na unidade via alimentador e cai sobre a rosca de Arquimedes (rosca sem fim) que fica dentro do barril. Entretanto, a rosca é capaz não somente de rotacionar, a fim de plastificar o alimentado, como na extrusão, mas também de um movimento axial, com intuito de injetar o fundido no interior do molde, sendo por isso chamada de rosca recíproca. A unidade de fechamento deve ser suficientemente potente para manter o molde completamente fechado enquanto é preenchido sob alta pressão e durante a fase de resfriamento (WILKINSON; RYAN, 1998).

A injeção não é um processo contínuo, mas sim intermitente, seguindo um ciclo conhecido como ciclo de injeção. Um ciclo de injeção completo realiza-se em várias etapas (MANRICH, 2005):

- 1- Alimentação através de um funil - A rosca carrega o polímero do funil para a parte frontal e se locomove para trás criando espaço no qual vai sendo depositado o polímero homogeneizado e fundido.
- 2- Injeção do material - A rosca atua como um pistão fazendo movimento para frente e injetando o material fundido para dentro do molde fechado.
- 3- Resfriamento da massa fundida – assim que o polímero entra através dos canais do molde (pontos de injeção) inicia-se o processo de resfriamento.
- 4- Ejeção do molde – assim que o moldado estiver na temperatura desejada, o molde abre-se ejetando a peça.

As propriedades do produto final são alteradas devido à interferência dos seguintes parâmetros de injeção: contrapressão da rosca durante a plastificação da massa polimérica, dosagem do material, temperatura do polímero fundido e sua homogeneidade, velocidade de injeção ou gradiente de velocidades, pressão de pressurização, pressão e tempo de recalque, temperatura do molde e homogeneidade da temperatura do fluido refrigerante,

tempo de resfriamento do molde, tratamento do produto fora do molde (tempo para chegar a atingir a temperatura ambiente, contato com umidade, entre outros (MANRICH, 2005) .

## 9. Referências

ASTM (American Society for Testing Materials) designation: D883 – Standard terminology relating to plastics, 2008.

ASTM (American Society for Testing Materials) designation D5338 - Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation of Plastic Materials Under Controlled Composting Conditions, 2003.

ASTM (American Society for Testing Materials) designation: D6400 - Standard Specification for Compostable Plastics, 2004.

AVÉROUS, L.; MORO, L.; DOLE, P.; FRINGANT C. Properties of thermoplastic blends: starch–polycaprolactone, *Polymer*, v. 41, p. 4157–4167, 2000.

AVÉROUS, L., FRINGANT, C., MORO, L. Plasticized starch-cellulose interactions in polysaccharides composites. *Polymer*, v. 42, p. 6565-6572, 2001.

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

BASF – The Chemical Company. Ecoflex® - Biodegradable polyester for compostable film. Versão 1, 26/05/2004. Disponível em <http://www.basf.com.br/default.asp?id=1216>. Acesso em 20 jan 2010.

BEMILLER, J.N. Starch modification: challenges and prospects. *Starch/Stärke*, v. 49, n. 4, p. 31-127, 1997.

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

BILLMEYER JR, F.W. **Textbook of polymer Science**. Singapore: John Wiley, 1984.

BIOMATER® Materiais e embalagens biodegradáveis e agroecológicas. Disponível em: <<http://www.biomater.com.br/index.php>>. Acesso em: 11 de junho de 2011.

BOBBIO, P.A.; BOBBIO, F.O. **Química do Processamento de Alimentos**. 2ed. São Paulo: Varela, 1992.

BONA, Jaqueline Ceolin de. **Preparação e caracterização de filmes biodegradáveis a partir de blendas de amido com polietileno**. 2007. 115f. Dissertação de Mestrado (Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2007.

BONZANINI R.; GONÇALVES M. C. Propriedades térmicas e morfológicas de compósitos de acetato de celulose/montmorilonita na presença de compatibilizante. 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 15 a 19 de novembro de 2006, Foz do Iguaçu, pr, Brasil.

BRANDERELO, Renata Paula Herrera. **Filmes biodegradáveis de amido e poli (butileno adipato cotereftalato) (PBAT) adicionados de surfactante e óleo de soja**. 2010. 157f. Tese de doutorado (Doutorado em Ciência de alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2010.

BURK, M.J. Sustainable production of industrial chemicals from sugars. **International Sugar Journal**, v. 112, n. 1333, 2010.

CARVALHO, R. A.; GROSSO, C. R. F. Efeito do tratamento térmico e enzimático nas propriedades de filmes de gelatina. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, n. 3, p. 495-501, 2006.

CEREDA, M.P.; VILPOUX, O.F.; DEMIATE, I.M. Amidos Modificados. In: CEREDA, M.P.; VILPOUX, O.F. (Ed.). **Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas: Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas Latino Americanas**. v.3. São Paulo: Fundação Cargill, 2003. Cap. 12, p. 246-332.

CHANG, Y.P.; KARIN, A.A.; SEOW, C.C. Interactive plasticizing-antiplasticizing effects of water and glycerol and the tensile properties of tapioca starch films. **Food Hydrocolloids**, v. 20, p. 1-8, 2006.

CHEN, J. et al. Effects of extrusion conditions on sensory properties of corn meal extrudates. **Journal of Food Science**, v. 56, n. 1, p. 84-89, 1991.

CIACCO, C.F.; CRUZ, R. **Fabricação de Amido e sua Utilização**. São Paulo: Secretaria de Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia. 1982. 152p.

CORRADINI, E., LOTTI, C., MEDEIROS, E. S., CARVALHO, A. J. F., CURVELO, A. A. S., MATTOSO, L. H. C. Estudo Comparativo de Amidos Termoplásticos Derivados do Milho com Diferentes Teores de Amilose. **Polímeros**, v. 15, n. 4, p. 268-273, 2005.

COSTA, Daryne Lu Maldonado Gomes da. **Produção por extrusão de filmes de alto teor de amido termoplástico com poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT)**. 2008. 75f. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Ciência de Alimentos). Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2008.

DEAN K., YU L., WU D.Y. Preparation and characterization of melt-extruded thermoplastic starch/clay nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 67, p. 413–421, 2007.

DENARDIN, C.C.; SILVA, L.P. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural**, v.39, n.3, 945-954, 2009.

EN (European Norm) designation 13432 - Requirements for packaging recoverable through composting and biodegradation: Test scheme and evaluation criteria for the final acceptance of packaging, 2000.

FALCONE D.M.B., AGNELLI J.A.M., DE FARIA, L.I.L. Panorama Setorial e Perspectivas na Área de Polímeros Biodegradáveis. **Polímeros**, v. 17, n. 1, p. 5-9, 2007.

FAKHOURI, F. M; FONTES, L. C. B.; GONÇALVES, P. V.; MILANEZ, C. R.; STEEL, C. J, COLLARES-QUEIROZ, F. P. 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**, v. 27, n. 2, p. 369-375, 2007

FLECHE, G. Chemical Modification and Degradation of Starch. In: VAN BEYNUM, G.M.A.; ROELS, J.A. (Ed.). **Starch Conversion Technology**, New York:Marcel Dekker, INC., 1985. Cap. 4, p.73-99.

FREITAS JUNIOR, Newton da Fonseca. **Estudo das propriedades termomecânicas e morfológicas de blendas biodegradáveis de poli ( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) com amido de milho natural e modificado**. 2004. 89p. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004

GENNADIOS A., McHUGH T. H., WELLER, C. L., KROCHTA, J. M. Edible coatings and films based on proteins. In: KROCHTA, J. M., BALDWIN, E. A., NISPEROS-CARRIEDO, M. (eds). **Edible coatings and films to improve food quality**. Technomic Publishing Co, Inc. Lancaster USA, 1994.

GUERRA. **Modificação Química do Amido de Mandioca e Blendagem com Poliéster biodegradável**. 2010. 86f. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

GUILBERT, S. Technology and Application of Edible Protective Films, In: **Food Packaging and Preservation**. Ed. Mathlouthi, M. Elsevier Applied Science Publishers, New York, Ch. 19, p.371-394, 1986.

HAN, C.D. **Rheology and Processing of Polymeric Materials**, New York: Oxford University Press, 2007. 579p.

HERMANN, B.G.; BLOK, K.; PATEL, M.K. Producing Bio-Based Bulk Chemicals Using Industrial Biotechnology Saves Energy and Combats Climate Change Environ. **Science & Technology**, v. 41, n. 22, p. 7915–7921, 2007

INNOCENTINI-MEI, L.H. & MARIANI, P.D.S.C. Visão geral sobre polímeros ou plástico ambientalmente biodegradáveis, Disponível em: [http://hp.feq.unicamp.br/index.php?option=com\\_content&task=view&id=108&Itemid=126](http://hp.feq.unicamp.br/index.php?option=com_content&task=view&id=108&Itemid=126) Acesso em: 06/04/2008.

JOHNSTON-BANKS, F. A. Gelatin . In: Harris, P (Ed.) **Food Gels**, Londres: Elsevier Applied Science Publisher, 1990. Cap. 7, p. 223-289.

KAPLAN, D. L. **Biopolymers from Renewable Resources**. NewYork: Editora Springer, 1998.

KE, T.; SUN, X. Thermal and mechanical properties of poly(lactic acid) and starch blends with various plasticizers. **American Society of Agricultural Engineers**, v. 44, n. 4, p. 945-953, 2001.

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

KHEMANI, K.; ANDERSEN, P. J.; HODSON, S. K.; SCHMIDT, H. Biodegradable polymer films and sheets suitable for use as laminate coatings as well as wraps and other packaging materials. 3 jun. 2003. Patent n. US6573340B1.

KOOPMANS, R.; DOELDER, J.D.; MOLENAAR, J. Polymers Processing. In: **Polymer Melt Fracture**. CRC Press, 2011. Cap. 4, p. 87-108.

KIJCHAVENGKUL, T.; AURAS, R.; RUBINO, M.; ALVARADO, E.; MONTERO, J.R.C.O.; ROSALES, J.M. Atmospheric and soil degradation of aliphatic-aromatic polyester films. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, p. 99-107, 2010.

LÖRCKS J. Properties and applications of compostable starch-based plastic material. **Polymer Degradation and Stability**, v.59, p. 245-249, 1998.

MACGLASHAN, A.S.; HALLEY, P.J. Preparation and characterization of biodegradable starch-based nanocomposite materials. **Polymer International**, v. 52, p. 1767-1773, 2003.

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

MALIGER, R.B.; MCGLASHAN, S.A.; HALLEY, P.J.; MATTHEW, L.G. Compatibilization of starch-polyester blends using reactive extrusion. **Polymer Engineering and Science**, v. 46, n. 3, p.248-263, 2006

MANRICH, S. **Processamento de termoplásticos: Rosca Única, Extrusão & Matrizes, Injeção e Moldes**. São Paulo:Artliber, 2005.

MEDEIROS, E. S., PATERNO, L. G., MATTOSO, L. H. M. Nanotecnologia. In: DURÁN, N.; MATTOSO, L.H.C.; MORAIS, P.C. (Ed.) **Nanotecnologia: introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação**. São Paulo: ArtLiber, 2006, Cap. 1, p. 13-30.

MENDIETA-TABOADA, O.; CARVALHO R. A.; SOBRAL P. J. A. Análise dinâmico-mecânica: aplicações em filmes comestíveis. **Química Nova**, v. 31, n. 2, p. 384-393, 2008.

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

NARAYAN, R.; PISKIN, E.; YAVAZ, H. Starch based polymeric materials. **Turkish Plastics Foundation Journal**, p. 136-139, 2002.

NIELSEN, P.H.; WENZEL, H. Integration of environmental aspects in product development: a stepwise procedure based on quantitative life cycle assessment. **Journal of Cleaner Production**, v. 10, p. 247–257, 2002.

OKSMAN, K., SKRIFVAR, J., SELIN, J-F. Natural fibers as reinforcement in polylactic acid(PLA) composites. **Composites Science and Technology**, v. 63, p.1317-24, 2003.

OLIVEIRA R. B.; LIMA E. M. Polímeros na obtenção de sistemas de liberação de fármacos. **Revista Eletrônica de Farmácia**, v. 3, n. 1, p. 29-35, 2006.

PAN, H.; SUN, S. Effects of moisture content and extrusion parameters on tensile strength of starch and poly(lactic acid) blends. **Applied Engineering in Agriculture**, v. 19, n. 5, p. 573-579, 2003.

PÖSTSCH, G.; MICHAELI, W. **Injection Molding: an introduction**. Munich: Hanser/Gardner, 1995.195p.

PRADELLA, J. G.C. Biopolímeros e Intermediários Químicos, Relatório Técnico nº 84 396-205, Centro de Tecnologia de Processos e Produtos, 2006. Disponível em: < [http://www.anbio.org.br/pdf/2/tr06\\_biopolimeros.pdf](http://www.anbio.org.br/pdf/2/tr06_biopolimeros.pdf)>. Acesso em: 25 janeiro 2011.

SHEN, L.; HAUFE, J.; PATEL, M.K.; Product overview and market projection of emerging bio-based plastics. Final report, PRO-BIP, 2009.

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

TESTER, F. R.; KARKALAS, J.; QI, X. Starch – composition, fine structure and architecture. **Journal of Cereal Science**, v. 39, p. 151-165, 2004.

VIEGLER, J.J. Novel Food Packaging Techniques In: **Green plastics for food packaging**. Cambridge : Woodhead publishing and CRC press LLC, 2003

VILPOUX, O.; AVÉROUS, L. Plásticos a base de amido. In: **Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas Latino Americanas. Série Culturas de Tuberosas Latinoamericanas**. Vol.3. São Paulo: Fundação Cargill, 2003, p.499-529.

SAKANAKA, Lyssa Setsuko. **Confecção de filmes biodegradáveis por extrusão de blendas de amido termoplástico e polibutileno succinato co-adipato (PBSA)**. 2007. 138f. Tese de doutorado (Doutorado em Ciência de alimentos) – Universidade Estadual de Londrina. Londrina, 2007.

SCHMIDT, V.C.; LAURINDO, J.B. Caracterização de bandejas obtidas a partir de amido de mandioca, fibras celulósicas e calcário. Inovações Tecnológicas. Disponível em:[http://www.cori.unicamp.br/jornadas/completos/UFSC/ND8006%20-%20Trabaho\\_Vivian\\_UNICAMP%5B2%5D.doc](http://www.cori.unicamp.br/jornadas/completos/UFSC/ND8006%20-%20Trabaho_Vivian_UNICAMP%5B2%5D.doc). Acesso em: 06 de abril de 2008.

SERRANO, P.O.; FRANCO, C.M.L. Modificação Hidrotérmica (“Annealing”) e Hidrólise Enzimática do Amido de Mandioca. **Brazilian Journal of Food Technology**, v.8, n.3, p. 220-232, 2005.

SILVA, P.E.; ALEX, C. Processamento de Polímeros: Introdução. Disponível em: <<http://www.demet.ufmg.br/docentes/rodrigo/processamento.htm>>. Acesso em 7 de abril de 2011.

SINDIQUÍMICOS, 2005. Convenção coletiva sobre prevenção de acidentes em máquinas injetoras de plástico. Disponível em: <[http://www.sindiquimicos.org.br/realtime/injetoras2004\\_2006.shtml](http://www.sindiquimicos.org.br/realtime/injetoras2004_2006.shtml)> Acesso em 12 de abril de 2011

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

THUNWALL, M., KUTHANOVÁ, V., BOLDIZAR, A., RIGDAHL, M. Film blowing of thermoplastic starch. **Carbohydrate Polymer**, v. 71, p. 583-590, 2007.

VEIS, A. **The macromolecular chemistry of gelatin**. New York-London, N Y. Academic Press, 1964. 433p.

VILPOUX, O.; AVÉROUS, L. Plásticos a base de amido. In: **Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas Latino Americanas. Série Culturas de Tuberosas Latinoamericanas**. Vol.3. São Paulo: Fundação Cargill, 2003, p.499-529.

WEBER, F.H.; COLLARES-QUEIROZ, F.P.; CHANG, Y.K. Caracterização físico-química, reológica, morfológica e térmica dos amidos de milho normal, ceroso e com alto teor de amilose. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n. 4, p. 748-753, 2009.

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

WILKINSON, A.N.; RYAN, A.J. **Polymer Processing and Structure Development**, Norwell: Kluwer Academic Publishers, 1998. 577p.

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

WOLLERDORFER, M; BADER, H. Influence of natural fibers on mechanical properties of biodegradable polymers. **Industrial Crops and Products**, v. 8, p. 105-112, 1998.

WURZBURG, O.B. **Modified Starches: Properties and Uses**. Boca Raton: CRC-Press, Inc., 1986. 277p

YU, L., DEAN, K., LI, L. Polymer blends and composites from renewable resources. **Progress Polymer Science**, v. 31, p. 576-602, 2006.

ZHANG, Q-X.; YU, Z-Z.; XIE, X-L.; NAITO, K.; KAGAWA, Y. Preparation and crystalline morphology of biodegradable starch/clay nanocomposites. **Polymer**, v. 8,p. 7193-7200, 2007.



**ARTIGO I - Starch-gelatin-based nanocomposites: mechanical and structural properties**

---

Será submetido para Revista Materials Science and Engineering: C

ISSN: 0928-4931



## **Starch-gelatin-based nanocomposites: mechanical and structural properties**

Eliza Biasutti<sup>a</sup>; Vicente Lorenzo<sup>b</sup>; Carmen Fonseca<sup>b</sup>; Teresa Aguinaco<sup>b</sup>; Almudena Ochoa<sup>b</sup>;  
E. Pérez<sup>c</sup>; Yoon Kil Chang<sup>a</sup>

a Department of Food Technology, Faculty of Food Engineering, Campinas State  
University (UNICAMP), São Paulo, Brazil.

b GI POLCA (Polymer, Characterization and application), Universidad Politécnica de  
Madrid, Madrid, Spain

c Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, CSIC, Madrid, Spain

### **Abstract**

The effect of nanoclays on the mechanical and structural properties of extruded starch-gelatin polymers was studied in this work. Four blends were obtained with proportions of starch, gelatin, glycerol and water (100:20:40:40) that were kept constant while the clay content ranged from 0 to 2.5%. X-ray diffraction results reveal the expansion of the interlayer spaces consistent with an intercalation process, consequently, the tensile strength increases were observed. The micrographs of scanning electron microscopy reveal a homogeneous material with the presence of ghosts (remnant structures from starch granules). Additionally, the water solubility of the blends decreases with the addition of clay due to starch-gelatin clay interactions.

**Keywords:** starch, gelatin, montmorillonite, nanocomposites

### **1. Introduction**

The development of environmentally friendly materials products has been of great interest in recent years. The objectives of developing biodegradable packaging are two-fold: (1) to utilize renewable and potentially more sustainable sources of raw materials (crops instead of crude oil) and (2) to facilitate integrated waste management approaches to reduce landfill use (Davis & Song, 2006). Starch is an excellent choice because it is a low-cost, abundant and renewable raw material. However, its low resistance to water and changes in its mechanical properties due to moisture limit the use of starch-based materials. The main hindrances to the broader use of biodegradable plastics made from starch are its hydrophilicity and weak mechanical strength properties.

Gelatin is a natural, biodegradable, collagen-derived polymer that has been explored for the formation of edible and/or biodegradable films due to its functional properties. Protein-based films are effective gas barriers (e.g., CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>) but present a high permeability to water vapor because of their hydrophilic character. This fact limits the packaging applications of these materials (Arvanitoyannisa et al., 1998; Sobral & Menegalli et al., 2001; Carvalho & Grosso, 2006).

Polymer–clay nanocomposites have generated enormous interest since Toyota researchers in 1986 demonstrated that as little as 5 wt% of nano-sized clays added to nylons doubled their moduli and increased their heat distortion temperature by 80°C (Kojima et al., 1993). Clay, as a potential filler, has been chosen for improving the properties of thermoplastic starch (TPS) in such applications (McGlashan & Halley, 2003; Wilhelm et al., 2003; Dean et al., 2007, Zhang et al., 2007)

Three typical nanoclay morphologies can be found in polymeric matrix nanocomposites. 1) Intercalation occurs when a small amount of polymer moves into the gallery spacing between the clay platelets, resulting in basal spacings of between 2 and 4 nm. 2) Exfoliation occurs when the silicate layers are substantially expanded and no longer parallel (although recently this state has been redefined as ‘disordered exfoliated’, hence allowing an ‘ordered exfoliated’ state to occur if the layers are expanded but still mostly parallel). 3) Tactoids

occur when the clay layers do not separate and instead form small blocks. Ideally, a well-dispersed nanocomposite consists of exfoliated platelets distributed homogeneously throughout the polymer (McGlashan & Halley, 2003).

In general, complete exfoliation of the clay platelets is the desired goal, but the type of nanoclay morphology obtained (intercalation, exfoliation or tactoids) depends on the type, quantity and modification of the added nanoclay and on the way the nanocomposite is obtained (Paul & Robeson, 2008).

The aim of this work was to study the effect of the nanoclay on the mechanical and structural properties of starch-gelatin-based polymers obtained by extrusion.

## **2. Experimental**

### *2.1 Nanocomposite Preparation*

The matrix of the nanocomposites was prepared using starch derived from Cerestar 3406 corn from Cargill Spain, 200/220 Bloom gelatin powder (natural protein soluble) from Manuel Riesgo S.A. and bidistilled glycerol 30 from Laborat S.L. Distilled water was also added to the matrix. The selected filler was PROENOL ER 3070 from Flow Chemical & Aliança Latina, a montmorillonite-type (MMT) clay.

Four different nanocomposites were obtained. The ratio of starch, gelatin, glycerol and water (100:20:40:40) were kept constant while the clay content ranged from 0 to 2.5%. The samples were denoted as A0, A0.5, A1.5 and A2.5 according to the clay content. All raw materials were pre-mixed in a planetary mixer and then fed into an Imvolca S.L. TPM/COEX 20.25-model single-screw extruder. The axial barrel temperature profile was 80 °C/100 °C/100 °C, and the die temperature was 85°C. The extruder was driven at 80 rpm. Extruded filaments were cut into pellets that were molded in a Pasadena Hydraulics Inc. model 0-330C hydraulic press forming plates of 4 or 1 mm in thickness. The temperature of the press-plates was 80°C. The material was preheated for 5 minutes between the plates of the press, pressed for 5 minutes with a load of 10 t and finally cooled to room temperature with an approximate cooling rate of 15°C/min at constant pressure.

## 2.2 X-Ray Diffraction (XRD)

XRD patterns were recorded at room temperature using a Bruker D8 Advance diffractometer with Cu K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.1542$  nm) operated at 40 kV and 4 mA. The diffraction scans were collected within a range of  $2\theta = 2\text{--}40$  with a  $2\theta$  step of  $0.024^\circ$  and 0.2 s per step.

## 2.3 Scanning Electron Microscopy (SEM)

The morphologies of the fractured samples were studied using a field emission scanning electron microscope (FE-SEM), Zeiss SUPRA 55 VP (Carl Zeiss NTS GmbH, Oberkochen, Germany), at 0.8 kV of accelerating voltage. The fractured samples were broken in liquid nitrogen and coated with gold prior to SEM observation.

## 2.4 Mechanical Properties

The nanocomposite plates were conditioned at laboratory temperature ( $25 \pm 3$  °C) and relative humidity (35%) for different periods of time to evaluate the influence of aging time on the mechanical properties. A JJ type T5001 tensile testing machine was used to obtain the stress-strain curves of the nanocomposites. A cross-speed of 5 mm/min was selected for tensile tests and the measurements were carried out following ISO 527-2:1993. Each mechanical parameter was determined from five replicates.

## 2.5 Water solubility

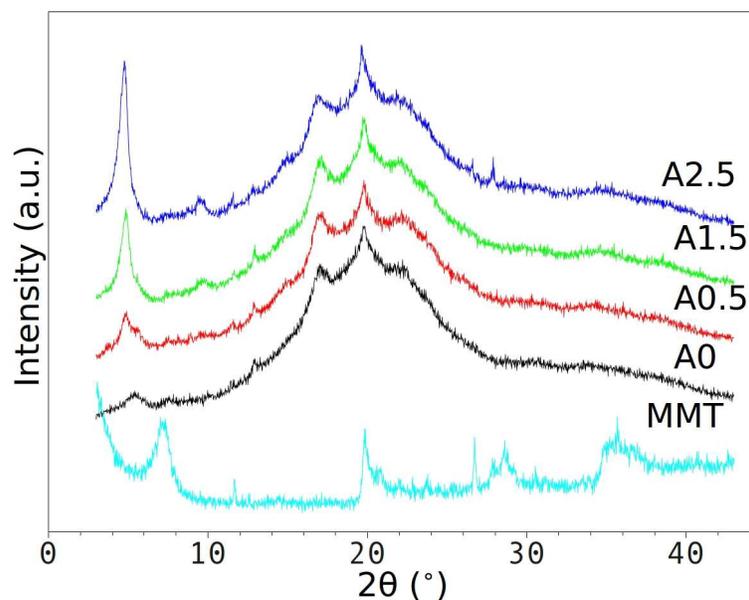
In this work, solubility in water is defined as the percentage of total soluble matter after 24 h of immersion in distilled water. The blends were cut into 200-mm x 130-mm (2.4-mm thickness) pieces. The initial mass of the dry matter was determined by drying the specimens in a vacuum oven at 80°C for 24 h and weighing after cooling for an hour in a desiccator. Afterward, the specimens were immersed in 50 mL of distilled water with periodic stirring for 24 h at 25°C. The insoluble materials were removed from the water and dried at 80°C for 24 h in a vacuum oven to determine the final weight of the dry matter (Bertuzzi et al., 2007; Flores, et al., 2010). The percentage of total water soluble matter

(TSM) of the specimens was calculated using the following equation:  $\%TSM = [(initial\ dry\ weight - final\ dry\ weight) / initial\ dry\ weight] \times 100$ . Each sample was determined from three replicates. The Tukey test ( $p \geq 0.05$ ) was used for compare the medias.

### 3. Results and Discussion

#### 3.1 X-Ray Diffraction

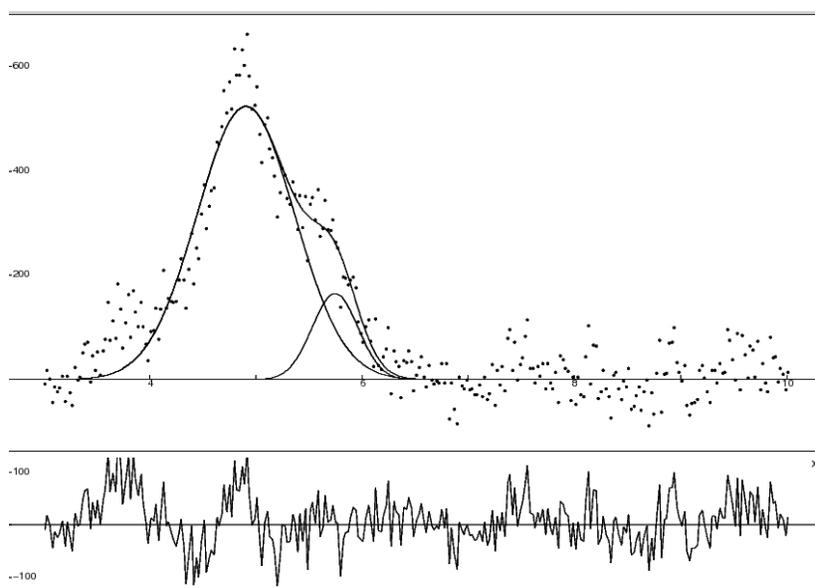
The XRD patterns corresponding to the neat MMT, to the starch based matrix, A0, and to the nanocomposites A0.5, A1.5 and A2.5 are shown in Fig. 1. The diffractogram of MMT shows the characteristic (001) peak at  $2\theta = 7.20^\circ$ , which corresponds to a basal interplanar spacing of  $d_{001} = 1.23\text{ nm}$ , which is in good agreement with the values that are reported in the literature for relative humidities ranging from 20 to 40% (Push & Yong, 2005, Cyras et al., 2008). The diffractogram of the matrix displays a maximum at  $2\theta = 5.50^\circ$ .



**Fig. 1:** X-Ray diffractograms of the nanofiller, MMT, of the starch based matrix, A0, and of the nanocomposites with 0.5, 1.5 and 2.5 mass percent of MMT.

The diffractograms of the nanocomposites shows a very intense peak below  $2\theta = 5^\circ$ . It can be observed that a shoulder appears on the right side of these sharp peaks. The presence of

the shoulder suggests that a deeper understanding of the structure of these nanocomposites can be obtained if the peaks are deconvoluted. This task was accomplished by using the version 0.9.8 of Fityk (Wojdyr, 2010), a software for peak fitting by means of bell-shaped functions. The deconvolution of the first maximum of the diffractogram of the A0.5 sample as the sum of two gaussian functions is illustrated by Fig. 2. The same conclusion is reached after deconvolution of the A1.5 and A2.5 nanocomposites and the parameters resulting from fitting are collected in Table 1.



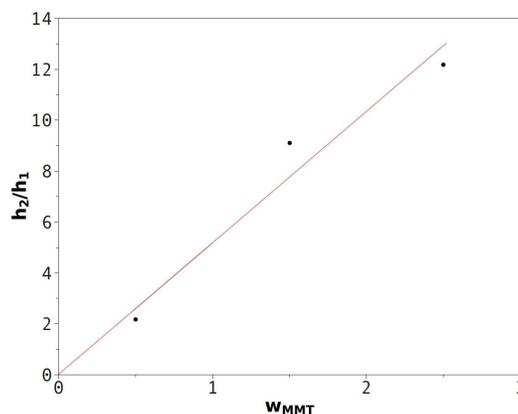
**Fig. 2:** Deconvolution of the A0.5 nanocomposite diffractogram ( $3^\circ < 2\theta < 10^\circ$ )

The analysis of the parameters of this Table shows that the first peak of the XR diffractogram of the nanocomposites can be explained as the addition of two gaussian contributions that are centered around  $2\theta = 5.7^\circ$  and  $2\theta = 4.8^\circ$ . The heights of the  $5.7^\circ$  peaks are almost constant whereas the heights of  $4.8^\circ$  peaks increases as the amount of MMT rise. In fact, the ratio of the heights of the  $4.8^\circ$  peak,  $h_2$ , to the height of the  $5.7^\circ$  peak,  $h_1$ , can be described by means of the linear function  $h_2/h_1 = (5.2 \pm 0.4) w_{\text{MMT}}$ , where  $w_{\text{MMT}}$  reads for the MMT mass percent (see Fig. 3). According to these results, the more intense of these two diffractions can be ascribed to the MMT and the less intense one is characteristic of the starch-gelatin based matrix.

**Table 1:** Deconvolution parameters of the 3° to 7° peak of the nanocomposites diffractograms

Sample	First gaussian			Second gaussian			
	h1	xc1	hwhm1	h2	xc2	hwhm2	h2/h1
A0.5	140	5,75	0,234	520	4,91	0,58	2,18
A1.5	182	5,79	0,302	1276	4,81	0,438	9,11
A2.5	149	5,59	0,194	2217	4,71	0,388	12,18

Even more, the results in Table 1 also show that compounding of the clay causes a shift of the (001) diffraction peak of the MMT toward  $2\theta$  values that ranges from 4.7° to 4.9°, thus revealing the expansion of the interlayer space. The  $d_{001}$  peak values calculated for the nanocomposites range from 1.82 to 1.86 nm. This kind of behavior has been previously reported for other starch-MMT nanocomposites that were obtained by extrusion (Chiou et al., 2005; Tang et al., 2008). This increment of the basal interplanar spacing can be explained in terms of the penetration of the polymeric chain into the nanoclay gallery and, consequently, it can be stated that intercalation has occurred.

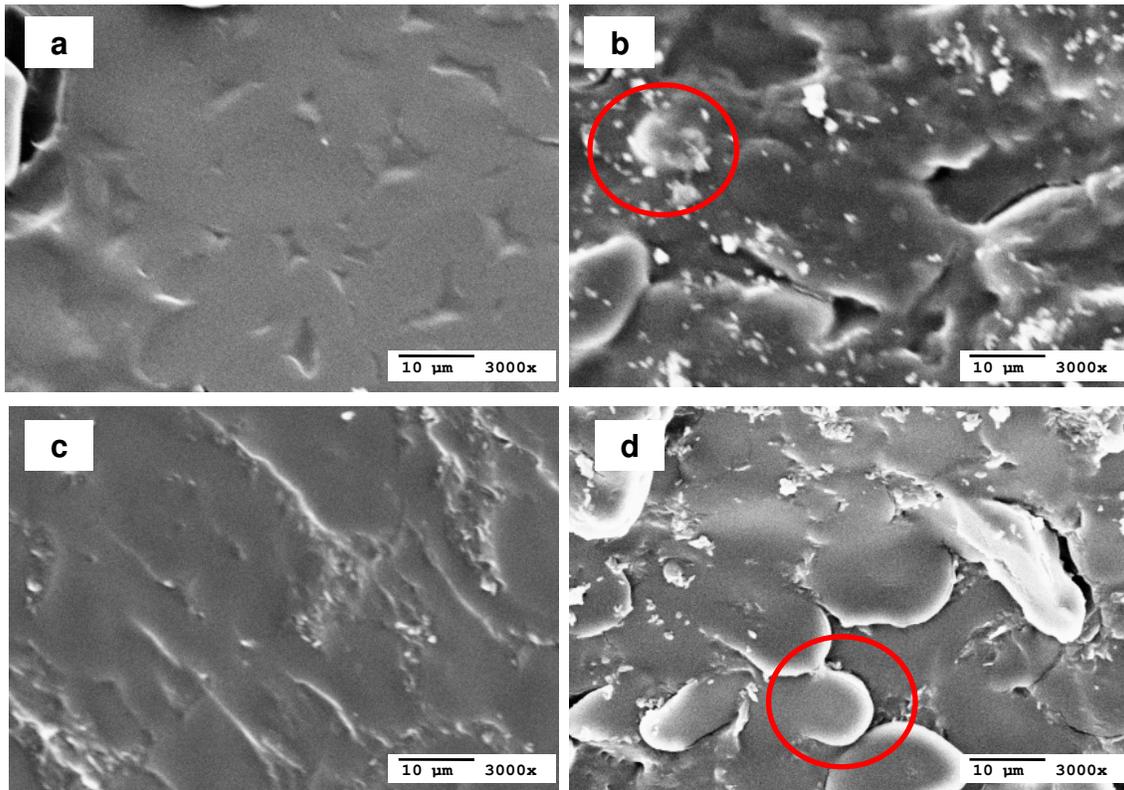


**Fig. 3:** Linear relationship between the heights ratio,  $h_2/h_1$ , and MMT mass percent,  $w_{MMT}$ . ( $h_2 = 4.8^\circ$  height peak and  $h_1 = 5.7^\circ$  height peak).

### 3.2 Scanning Electron Microscopy (SEM)

Corn starch consists of granules that are generally spheroids/hexagonal and have an average diameter about 10  $\mu\text{m}$ . The surface of the granule that remains as a remnant after heating under light or moderate shear is called a *ghost* (Fannon & BeMiller, 1992). Fig. 4 shows SEM micrographs of the starch-based materials. The blend without MMT and the nanocomposite with 1.5 wt% MMT seems to present a more homogeneous matrix. It is also possible to visualize (red circles) some semi-spherical structures consistent with ghosts in the samples with 0.5 and 2.5 wt% MMT.

Magalhães & Andrade (2009), who studied the morphology of thermoplastic starch (TPS) and TPS/clay hybrids processed by extrusion with 25 wt% glycerol, report similar micrographs of the fractured surface of a TPS sample with the presence of ghost structures. Thiré et al., (2003), who studied the morphology of maize starch films obtained by casting, reported Atomic Force Microscopy (AFM) micrographs of granular envelopes, ghosts, ghost remnants and non-crystalline substructures that suggested phase-separated domains in the continuous amylose matrix. The forces that contribute to the stability of these remnant structures are still unclear. Derek et al. (1992) and Obanni & BeMiller (1996) found that the starch ghosts were composed mainly of amylopectin. Han & Hamaker (2002), who studied starch ghosts and remnants from different starch sources, report strong evidence of the possible role of the proteins in maintaining the granular structure of starch ghosts.



**Fig. 4.** – SEM micrographs of cross-section view of starch/gelatin blends: (a) Sample A0 (without clay); (b) Sample A0.5 (0.5wt% MMT); (c) Sample A1.5 (1.5wt% MMT); (d) Sample A2.5 (2.5wt% MMT).

### 3.3 Mechanical Properties

The values of the tensile strength and the yield stress for the fresh and conditioned samples (A0, A0.5, A1.5 and A2.5) that were obtained in stress-strain experiments are shown in Tab. 3 and 3.

**Tab. 2.** Tensile strength for fresh and conditioned samples.

<b>Tensile Strength (MPa)</b>				
	<b>A0</b>	<b>A0.5</b>	<b>A1.5</b>	<b>A2.5</b>
Fresh	0.40±0.06 <sup>aA</sup>	0.36±0.03 <sup>aA</sup>	0.39±0.01 <sup>aA</sup>	0.27±0.03 <sup>bA</sup>
Conditioned	1.88±0.17 <sup>cB</sup>	2.57±0.21 <sup>bB</sup>	2.88±0.12 <sup>abB</sup>	3.19±0.17 <sup>aB</sup>

Means with different lowercase letters in the same row show statistically significant differences between samples with different clay contents, by Tukey test ( $p < 0.05$ ).

Means with different capital letters in the same column show statistically significant differences between fresh and conditioned samples, the Tukey test ( $p < 0.05$ ).

**Tab. 3.** Yield stress for fresh and conditioned samples.

<b>Yield Stress (MPa)</b>				
	<b>A0</b>	<b>A0.5</b>	<b>A1.5</b>	<b>A2.5</b>
Fresh	0.15±0.02 <sup>aA</sup>	0.14±0.03 <sup>aA</sup>	0.14±0.01 <sup>aA</sup>	0.16±0.05 <sup>aA</sup>
Conditioned	1.24±0.19 <sup>aB</sup>	1.62±0.40 <sup>aB</sup>	2.29±0.76 <sup>aB</sup>	2.09±0.93 <sup>aB</sup>

Means with different lowercase letters in the same row show statistically significant differences between samples with different clay contents, by Tukey test ( $p < 0.05$ ).

Means with different capital letters in the same column show statistically significant differences between fresh and conditioned samples, the Tukey test ( $p < 0.05$ ).

The tensile strength and the yield stress of the fresh molded samples didn't change with presence of the clay, whereas both these properties increased in the conditioned samples. These results can be explained in terms of a competition between the softening effect of the water, which acts as a plasticizer, and the strengthening effect of the clay. The plasticization effect of water is dominant in fresh samples, but after the loss of water due to conditioning, the hardening due to the filler is the predominant effect. The samples without clay, after the conditioning, presented an increase of 78% on the tensile strength while the samples with clay presented increases upper than 85%. These greater increments on the samples with clay can be explained if a nanocomposite has be formed, a fact that was suggested by the interpretation of the results of the XRD experiments. Cyras et al. (2008), who studied

thermoplastic starch/MMT nanocomposite films obtained by casting, concluded that the main reason for this improvement in the properties on polymer clay nanocomposites is the strong interfacial interaction between the matrix and clay, which has a high modulus and changes the morphology of the starch matrix. Several other authors found similar improvements of the mechanical properties, such as tensile strength and Young's modulus, with the addition clay to starch-based polymers obtained by extrusion or casting (Wilhelm et al., 2003; Huang et al., 2004; Chen & Evans, 2005; Dean et al., 2007; Chung et al., 2010).

### 3.4 Water Solubility

Solubility in water is of major importance because potential applications of starch-based materials might require water insolubility to enhance product integrity and water resistance. The water solubility of the starch-gelatin-based nanocomposites as a function of clay content is shown in Tab. 4. The decrease in the mass loss can be explained by clay intercalation that probably hinders the entrance of water into the polymeric matrix.

**Tab. 4.** Solubility of starch-gelatin based nanocomposites as a function of clay content.

<b>Samples</b>	<b>Total soluble matter (%)</b>
<b>A0</b>	42.60±0.01 <sup>a</sup>
<b>A0.5</b>	30.82±0.02 <sup>c</sup>
<b>A1.5</b>	35.19±0.02 <sup>b</sup>
<b>A2.5</b>	29.36±0.05 <sup>d</sup>

Means with different lowercase letters in the same column show significant differences between samples with different clay contents, by Tukey test ( $p < 0.05$ ).

The results showed that in all concentrations, the addition of clay decreases the solubility of the blends in water. In relation to the A0 sample, the A0.5, A1.5 and A2.5 samples present 27.68%, 17.44% and 31.20% less weight loss, respectively. This reduction in weight loss probably occurs because the greater the MMT content in the composites was, the stronger were the hydrogen bonds that formed between the MMT and starch molecules and the harder it would be for free water molecules to destroy these hydrogen bonds (Huang et al., 2004).

#### **4. Conclusions**

The compounding of starch-gelatin blends with MMT particles of nanometric size by extrusion has been demonstrated. The XRD experiments show that the macromolecular chains intercalate into the galleries of the clay, and consequently, a notable increment in some of the mechanical properties of the polymer has been observed. SEM micrographs reveal a homogeneous material with the presence of ghosts (remnant structures from starch granules). The addition of clay decreases the water solubility of the blends, which is likely due to the formation of hydrogen bonds between the clay and starch molecules.

#### **5. References**

- Arvanitoyannis, I., Psomiadou, E., Nakayama, A., Aiba, S., & Yamamoto, N. (1997). Edible films made from gelatin, soluble starch and polyols, Part 3. *Food Chemistry*, 60, 593-604.
- Avérous, L. (2004). Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: A review. *Journal of Macromolecular Science - Polymer reviews*. 44(3), 231-274.
- Bertuzzi, M.A., Armada, M., & Gottifredi, J.C. (2007). Physicochemical characterization of starch based films. *Journal of Food Engineering*, 82, 17-25.
- Carvalho, R.A.P. & Grosso, C.R.F. (2006). Properties of Chemically Modified Films. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 23(1), 45-53.

- Chen, B. & Evans, J.R.G. (2005). Thermoplastic starch–clay nanocomposites and their characteristics. *Carbohydrate Polymers*, 61, 455–463.
- Chiou, B.-S., Yee, E., Glenn, G.M., & Orts, W.J. (2005). Rheology of starch–clay nanocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 59, 467–475.
- Chung, Y.-L., Ansari, S., Estevez, L., Hayrapetyan, S., Giannelis, E.P., & Lai, H.-M. (2010). Preparation and properties of biodegradable starch–clay nanocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 79, 391–396.
- Cyras V.P., Manfredi L.B., Ton-That M.-T., & Vázquez A. (2008). Physical and mechanical properties of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposite films. *Carbohydrate Polymers*, 73, 55–63,
- Davis, G & Song, J.H. (2006). Biodegradable packaging based on raw materials from crops and their impact on waste management. *Industrial Crops and Products*, 23, 147–161.
- Dean, K., Yu, L., & Wu, D.Y. (2007). Preparation and characterization of melt-extruded thermoplastic starch/clay nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 67, 413–421.
- Derek, R., Prentice, R., Stark, J. R., & Gidley, M.J. (1992). Granule residues and ghosts remaining after heating A-type barley-starch granules in water. *Carbohydrate Research*, 227, 121–130.
- DIN (Deutsches Institut für Normung) 53505 - Testing of rubber - Shore A and Shore D hardness test, 2000.
- Fannon, J.E. & BeMiller, J.N. (1992). Structure of corn starch paste and granule remnants revealed by low-temperature scanning electron microscopy after cryopreparation. *Cereal Chemistry*, 69, 456–460.
- Flores S.K., Costa, D., Yamashita, F., Gerschenson, L.N., & Grossmann, M.V. (2010). Mixture design for evaluation of potassium sorbate and xanthan gum effect on properties of tapioca starch films obtained by extrusion. *Materials Science and Engineering C*, 30, 196–202.
- Han, X.-Z. & Hamaker B.R. (2002). Association of starch granule proteins with starch ghosts and remnants revealed by confocal laser scanning microscopy. *Cereal Chemistry*, 79(6), 892–896.

- Huang, M.-F., Yu, J.-G., & Ma, X.-F. (2004). Studies on the properties of Montmorillonite-reinforced thermoplastic starch composites. *Polymer*, *45*, 7017–7023.
- ISO (International Organization for Standardization) 527- Determination of tensile properties. Part 2: Test conditions for moulding and extrusion plastics
- Kojima, Y., Usuki, A., Kawasumi, M., Okada, A., Fukushima, Y., Kurauchi, T., & Kamigaito, O. (1993). Mechanical properties of nylon 6–clay hybrid. *Journal of Material Research*, *8*, 1185–1189.
- Macglashan, A.S. & Halley, P.J. (2003) Preparation and characterization of biodegradable starch-based nanocomposite materials. *Polymer International*, *52*, 1767-1773
- Magalhães, N.F. & Andrade, C.T. (2009). Thermoplastic corn starch/clay hybrids: Effect of clay type and content on physical properties. *Carbohydrate Polymers*, *75*, 712–718.
- Obanni, M., & BeMiller, J. N. (1996). Ghost microstructures of starch from different botanical sources. *Cereal Chemistry*, *73*, 333–337.
- Paul, D.R. & Robeson, L.M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. (2008). *Polymer*, *49*, 3187–3204.
- Pusch, R. & Yong, R.N. (2005). *Microstructure of smectite clays and engineering performance*, Routledge, UK, 352 p.
- Ray, S.S. & Bousmina, M. (2005). Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world. *Progress in Materials Science*, *50*, 962–1079.
- Sobral, P.J.A., Menegalli, F.C., Hubinger, M.D., & Roques, M.A. (2001). Mechanical, water vapour barrier and thermal properties of gelatine based edible films. *Food Hydrocolloids*, *15*, 423-432.
- Tang, X., Alavi, S., & Herald, T.J. (2008). *Cereal Chemistry*, *85*(3), 433-439.
- Thiré, R.M.S.M., Simão, R. A., & Andrade, C. T. (2003). High resolution imaging of the microstructure of maize starch films. *Carbohydrate Polymers*, *54*, 149–158.
- Van Soest, J.J.G. & Borger, B.D. (1997). Structure and properties of compression-molded thermoplastic starch materials from normal and high-amylose maize starches. *Journal Applied Polymer Science*, *64*, 631–644.

- Wilhelm, H.-M., Sierakowski, M.-R., Souza, G.P., & Wypych, F. (2003). Starch films reinforced with mineral clay. *Carbohydrate. Polymers*, 52, 101 – 110.
- Wojdyr, M. (2010). Fityk: a general-purpose peak fitting program. *Journal of Applied Crystallography*, 43, 1126-1128.
- Zhang, Q-X, Yu, Z-Z, Xie, X-L, Naito, K., & Kagawa, Y. (2007). Preparation and crystalline morphology of biodegradable starch/clay nanocomposites. *Polymer*, 48, 7193-7200.



**ARTIGO II - Filmes de blendas de amidos de milho nativo e reticulado e PBAT  
obtidos por extrusão: propriedades mecânicas**

---

Será submetido para revista Polímeros

ISSN 1678-5169



## **Filmes de blendas de amidos de milho nativo e reticulado e PBAT obtidos por extrusão: propriedades mecânicas**

Eliza Biasutti<sup>1</sup>, Maria Victoria Eiras Grossmann<sup>2</sup>, Claire I.G.L. Sarantópoulos<sup>3</sup>, Yoon Kil Chang<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Departamento de Tecnologia de Alimentos - Unicamp, Campinas, SP;*

<sup>2</sup> *Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos - UEL, Londrina, PR;*

<sup>3</sup> *Centro de Tecnologia de Embalagem - ITAL, Campinas, SP*

**Resumo:** O objetivo deste trabalho foi estudar as propriedades mecânicas de filmes biodegradáveis/compostáveis de blendas de amidos de milho nativo e reticulado e PBAT, obtidos por extrusão de filme tubular. As propriedades de tração dos filmes foram determinadas nas direções de fabricação (DF) e transversal (DT). A metodologia de planejamento de misturas foi empregada para definir as misturas de matérias-primas a serem investigadas. A concentração de glicerol foi fixada em 20% em relação ao amido total da formulação. As respostas de resistência à tração (RT) e alongamento na ruptura (AR) na direção de fabricação ajustaram-se a modelos estatisticamente significativos. O perfil de variação das propriedades foi avaliado por meio da análise das superfícies de respostas geradas para cada modelo. Os maiores valores de RT-DF e AR-DF foram encontrados para as formulações correspondentes às menores concentrações de amido reticulado e maiores concentrações de amido nativo. Por meio da análise de desejabilidade, obteve-se a proporção da mistura ótima, correspondente à formulação com 60% de amido de milho nativo, 10% de amido de milho reticulado e 30% de PBAT. Os modelos foram validados, por meio da repetição em triplicata dos ensaios do ponto ótimo e, portanto, podem ser empregados para estimar as propriedades mecânicas de RT-DF e AR-DF de filmes de blendas de amido de milho nativo, amido reticulado e PBAT.

**Palavras-chave:** *delineamento de misturas, amido, PBAT, extrusão de filme tubular, propriedades mecânicas.*

## **Extruded films of native and cross-linked corn starch and PBAT blends: mechanical properties.**

**Abstract:** The aim of this work was to study the mechanical properties of biodegradable/compostable films of blends of native and cross-linked cornstarch and PBAT obtained by blown film extrusion. The tensile properties of the films were determined in manufacture (DF) and transverse (DT) directions. The methodology of mixture design was used to define mixtures of raw materials to be investigated. The glycerol concentration was fixed at 20% of total starch in the formulation. The responses of tensile strength (RT) and elongation at break (AR) toward mathematical models were statistically significant. The variation profile of the properties was assessed by surface response generated for each model. The highest tensile strength and elongation at break at manufacture direction were found for the blend formulations corresponding to lower concentrations of modified starch and higher concentrations of native starch. Through analysis of desirability, it was obtained the optimum mixture ratio, corresponding to the formulation with 60% corn starch, 10% cross-linked corn starch and 30% PBAT. The mathematical models were validated, by repeating the tests of the optimum mixture in triplicate, and can be applied for estimate the RT and AR properties, both in DF direction, of native cornstarch, cross-linked starch and PBAT films.

**Keywords:** *mixture design, starch, PBAT, blown film extrusion, mechanical properties.*

### **1. Introdução**

Um futuro mais sustentável pode ser conseguido produzindo produtos que tenham o menor impacto possível ao meio ambiente durante o ciclo de vida. O ciclo de vida, resumidamente, inclui as etapas de extração da matéria-prima, produção, uso e disposição final. Neste sentido, o desenvolvimento de plásticos biodegradáveis e compostáveis, especialmente aqueles baseados em matérias-primas de fontes renováveis, representa uma

importante contribuição para o balanceamento do ciclo de carbono e da sustentabilidade do ecossistema<sup>[1-2]</sup>.

Diversas alternativas têm sido buscadas para minimizar o impacto ambiental causado pelos polímeros convencionais. Uma das primeiras iniciativas para reduzir a poluição gerada pelo descarte de embalagens no meio ambiente foi a reciclagem, no entanto, para uma demanda eficiente da indústria de reciclagem, ainda faltam ações integradas do governo, sociedade, empresas e, além disso, novas pesquisas na área<sup>[3]</sup>.

Outra alternativa importante é o uso de polímeros biodegradáveis/compostáveis, especialmente aqueles baseados em recursos renováveis da indústria agrícola, nos quais a degradação resulta da ação de microrganismos de ocorrência natural, como bactérias, fungos e algas<sup>[4]</sup>.

Dentre os polímeros naturais, o amido apresenta algumas características que o torna um dos substratos mais promissores para os materiais futuros, por causa de sua atraente combinação de custo, abundância e comportamento termoplástico, além de biodegradabilidade<sup>[5]</sup>.

No entanto, os materiais à base de amido têm algumas desvantagens, por exemplo, apresentam baixa resistência à umidade e são relativamente pobres em propriedades mecânicas. Por conseguinte, o amido é geralmente misturado com polímeros biodegradáveis hidrofóbicos a fim de melhorar sua resistência à umidade e as propriedades mecânicas do produto final<sup>[6]</sup>.

A produção de amidos modificados é uma alternativa que vem sendo desenvolvida há algum tempo com o objetivo de superar uma ou mais limitações dos amidos nativos, e assim, aumentar a utilidade deste polímero nas aplicações industriais. A reticulação é uma das suas mais importantes modificações químicas. No processo de elaboração de amidos de ligações cruzadas, o polímero é fortalecido através de reações das hidroxilas do amido com um agente polifuncional, como os sais de ácido fosfórico, epícloridina e dialdeídos<sup>[7]</sup>. Essas ligações reforçam as ligações de hidrogênio naturais retardando a velocidade de absorção de água e conferindo uma elevada resistência ao grânulo de amido à ruptura mecânica durante a gelatinização<sup>[8]</sup>.

O poli (adipato de butileno-co-tereftalato) (PBAT) é um copoliéster alifático-aromático biodegradável, baseado em 1-4-butanodiol, ácido adípico e monômeros de ácido tereftálico. O PBAT apresenta elevada massa molecular e uma estrutura molecular formada por longas cadeias ramificadas que lhe conferem propriedades semelhantes às do PEBD (polietileno de baixa densidade), como as mecânicas (resistência à tração e alongamento na ruptura), ponto de fusão, transparência, etc <sup>[9]</sup>.

Nos últimos anos, passos importantes foram dados com o objetivo de desenvolver a “Biotecnologia Branca” para a produção de produtos químicos<sup>[10]</sup>. Assim, embora o PBAT se trate de matéria-prima de origem petroquímica, alguns estudos já sugerem a possibilidade da obtenção dos monômeros, como o ácido adípico, obtido por fermentação<sup>[11]</sup> e o 1-4 butanodiol, via microorganismos<sup>[12]</sup>.

A extrusão de filmes tubulares é o processo pelo qual a maioria dos filmes plásticos convencionais ou especializados é feita na indústria de embalagens. O processo de sopro de filme consiste basicamente em extrusar o material termoplástico fundido através de uma matriz anelar, inflando-o com ar comprimido continuamente, até várias vezes o diâmetro inicial, para formar um produto tubular fino que pode ser usado diretamente, ou cortado para formar uma película plana.

O experimento com mistura é um experimento cuja variável de resposta é função somente das proporções relativas dos ingredientes presentes na mistura e não da quantidade total da mistura. As proporções dos diversos componentes de uma mistura não são independentes e se forem expressas como frações da mistura, a soma das proporções deve ser igual a 1. Além das restrições naturais, citadas anteriormente, pode-se também ter restrições superiores e inferiores dos teores dos componentes na mistura por motivos tecnológicos ou econômicos<sup>[13]</sup>.

O objetivo deste trabalho foi estudar as propriedades mecânicas de filmes biodegradáveis/compostáveis de blendas de amido de milho nativo e reticulado e PBAT, obtidos por extrusão de filme tubular, empregando-se a metodologia do planejamento de misturas.

## 2. Experimental

### *Material*

Amido de milho nativo AX3001, AN, e amido de milho modificado RD355, AM, da Corn Products (São Paulo). Glicerol P.A da Labsynth Ltda (São Paulo). PBAT - poli (adipato de butileno-co-tereftalato) (Ecoflex®) da BASF (São Paulo).

O amido modificado RD355 é um amido reticulado (diamido fosfato) produzido a partir do amido de milho ceroso (variedade de milho constituída apenas de amilopectina).

### *Planejamento experimental*

Para definir as misturas de matérias-primas a serem utilizadas na produção de filmes, foi empregada a metodologia de planejamento de misturas com as variáveis AN, AM e PBAT. Um arranjo simplex-centróide, com três repetições do ponto central foi utilizado, obtendo-se um total de 11 misturas, apresentadas na Tabela 1. A concentração de glicerol foi mantida fixa em 20%, em relação à quantidade total de amido. Limites superiores e inferiores dos componentes foram estabelecidos de forma que a maioria das formulações contivesse maior porcentagem de amido em relação ao PBAT. Os limites, em termos de pseudo-componentes foram,  $0,4 \leq AN \leq 0,6$ ,  $0,1 \leq AM \leq 0,2$  e  $0,3 \leq PBAT \leq 0,5$ .

Foi realizada uma otimização multi-resposta (Desejabilidade) através da otimização simultânea de diferentes variáveis-respostas para obtenção de uma formulação ótima. Para validação dos modelos matemáticos, a formulação escolhida como ótima foi preparada em triplicata seguindo as mesmas condições e parâmetros (temperatura e rotação da rosca) empregados para a produção dos filmes do planejamento experimental. Para obter as proporções de misturas, para a análise dos resultados experimentais, definição da formulação ótima e para a construção das superfícies de resposta foi utilizado o programa STATISTICA software, versão 7.0.

**Tabela 1** – Composição das misturas obtidas através do planejamento de misturas - simplex-centróide.

Ensaio	Proporção em massa (g)			Pseudocomponentes		
	AN	AM	PBAT	A (AN)	B(AM)	C (PBAT)
1	40	10	50	0,40	0,10	0,50
2	60	10	30	0,60	0,10	0,30
3	40	20	40	0,40	0,20	0,40
4	50	20	30	0,50	0,20	0,30
5	40	15	45	0,40	0,15	0,45
6	50	10	40	0,50	0,10	0,40
7	45	20	35	0,45	0,20	0,35
8	55	15	30	0,55	0,15	0,30
9	47,5	15	37,5	0,475	0,15	0,375
10	47,5	15	37,5	0,475	0,15	0,375
11	47,5	15	37,5	0,475	0,15	0,375

AN - amido de milho nativo; AM – amido reticulado; PBAT - poli (adipato de butileno-co-tereftalato)

### *Obtenção dos Filmes*

Para obtenção dos filmes foi utilizada uma extrusora de filme tubular BGM, mono rosca, Modelo EL 25 com uma torre de balão removível. O diâmetro da rosca foi de 25 mm, o L / D25 e o diâmetro do anel da matriz de 50 mm. O processo de obtenção dos filmes foi realizado em duas etapas: 1) extrusão das matérias-primas e granulação para obtenção dos pellets e 2) Extrusão dos pellets para obtenção de filme tubular. As matérias-primas foram pesadas e homogeneizadas um dia antes da extrusão. Os "pellets" foram obtidos usando um perfil de temperatura durante a extrusão de 100/120/120 °C nas zonas

do canhão e 120 °C na matriz. A velocidade de rotação da rosca foi de 40 rpm. O perfil de temperatura durante a extrusão dos filmes foi de 120 °C nas zonas e 130 °C na matriz e 40 rpm de velocidade de rotação.

#### *Propriedades de Tração*

As propriedades de tração dos filmes foram determinadas de acordo com a norma ASTM D 882-09<sup>[14]</sup>. Corpos-de-prova com 25,4 mm de largura foram tracionados em uma máquina universal de ensaios marca Instron, modelo 5500R, operando com célula de carga de 100 N.

A resistência à tração (RT) e a porcentagem de alongamento na ruptura (AR) foram determinadas na direção de fabricação (DF) e na direção transversal (DT). A velocidade utilizada e a distância inicial entre as garras de fixação variaram conforme estabelecido na ASTM D 882-09<sup>[14]</sup>, de acordo com o alongamento na ruptura das amostras. O ensaio foi conduzido em ambiente controlado, a 23 °C ± 2 °C e (50 ± 3)% de umidade relativa, após condicionamento das amostras nesse mesmo ambiente por, no mínimo, 48 horas. Foram ensaiados dez espécimes.

#### *Resistência à Perfuração*

A resistência à perfuração da amostra foi determinada com base na norma ASTM F 1306-08<sup>[15]</sup>, em máquina universal de ensaios Instron, modelo 5500R, utilizando célula de carga de 100 N. A velocidade de perfuração, realizada com uma ponteira metálica de ponta esférica, com diâmetro de cerca de 3,2 mm, foi de 25 mm/min. A perfuração foi realizada da face interna para a face externa. O ensaio foi conduzido em ambiente controlado, a 23 °C ± 2 °C e (50 ± 3)% de umidade relativa, após condicionamento das amostras nesse mesmo ambiente por, no mínimo, 48 horas. Foram testados cinco espécimes.

#### *Resistência à propagação do Rasgo*

A resistência à propagação do rasgo das amostras foi determinada de acordo com a norma ASTM D 1938-08<sup>[16]</sup>, em uma máquina universal de ensaios marca Instron, modelo 5500R, operando com célula de carga de 50 N. Neste ensaio, corpos-de-prova com 25 mm

de largura e 75 mm de comprimento, nos quais foi realizado um corte inicial, foram tracionados a uma velocidade constante de 250 mm/min, de forma a promover a propagação do rasgo inicial. O ensaio foi conduzido em ambiente a  $23\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $(50 \pm 3)\%$  de umidade relativa, após condicionamento dos corpos-de-prova neste mesmo ambiente por no mínimo 48 h. Dez espécimes foram testados.

### 3. Resultados e discussões

Neste trabalho, todos os filmes obtidos para as blendas de amido nativo e amido reticulado e PBAT formaram balões, foram bobináveis e não apresentaram aderência entre as paredes do balão. Devido às diferentes proporções dos componentes em cada formulação do planejamento que alteram as propriedades reológicas, como a fluidez, tanto a velocidade de arraste quanto a pressão de ar de sopro tiveram de ser ajustadas na fabricação, para cada formulação. Isso explica, em parte, a variação de espessura encontrada para entre os diferentes filmes (90 a 114  $\mu\text{m}$ ).

Um balão estável foi obtido empregando-se uma razão de sopro (*blow-up ratio-BUR*) média de 4. A razão de sopro é definida como o diâmetro do balão dividido pelo diâmetro da matriz, sendo influenciada pelo ajuste do ar de sopro, e fornece uma indicação sobre o grau de estiramento na direção transversal. Esta razão pode ser ajustada de poucos por cento a 200% em relação ao diâmetro da matriz. Os baixos valores de BUR empregados neste trabalho apontam para uma maior orientação das moléculas na direção de fabricação dos filmes. O grau de estiramento na direção longitudinal (de fabricação ou da máquina) é um parâmetro que relaciona a velocidade dos rolos de arraste com a velocidade da extrusora. Assim, a velocidade de arraste é o parâmetro que confere um maior grau de orientação na direção de fabricação do que na direção transversal<sup>[17-18]</sup>.

A Tabela 2 apresenta os valores médios de RT e AR na DF e DT para as diferentes composições de blendas obtidas pelo planejamento *simplex-centróide* com restrições. A partir destes resultados foram gerados os modelos matemáticos, tendo sido escolhidos os que satisfizeram um nível de significância de 5% e apresentaram um coeficiente de determinação mínimo de 0,8.

**Tabela 2** – Valores médios para resistência à tração (RT) e alongamento na ruptura (AR) nas direções de fabricação (DF) e transversal (DT) para as diferentes composições de blendas.

Ensaio	Proporção em massa (g)			Propriedades Mecânicas			
	AN	AM	PBAT	RT (MPa)		AR (%)	
				DF	DT	DF	DT
1	40	10	50	3,44±0,34	2,89±0,34	14,01±5,24	35,82±10,63
2	60	10	30	5,48±0,57	4,5±1,27	41,79±5,79	13,68±11,90
3	40	20	40	3,6±0,27	3,15±0,34	14,42±5,18	8,63±2,51
4	50	20	30	5,24±0,82	4,35±1,23	7,84±2,48	9,14±10,52
5	40	15	45	5,01±1,08	4,03±0,43	15,06±4,70	7,46±3,47
6	50	10	40	5,11±0,49	4,39±0,42	23,02±13,10	20,03±10,21
7	45	20	35	4,34±0,71	4,93±0,63	22,1±15,32	35,45±22,91
8	55	15	30	5,51±0,51	3,02±1,60	26,02±14,07	13,18±10,72
9	47,5	15	37,5	5,28±0,34	4,4±0,34	20,87±11,42	7,50±4,43
10	47,5	15	37,5	5,94±1,00	4,8±0,83	21,37±11,77	7,71±5,47
11	47,5	15	37,5	5,71±0,55	3,95±0,58	21,6±10,57	5,55±4,40

AN - amido de milho nativo; AM – amido reticulado; PBAT - poli (adipato de butileno-co-tereftalato); RT – resistência à tração; AR – alongamento na ruptura; DF direção de fabricação; DT – direção transversal.

A Tabela 3 apresenta os parâmetros estatísticos principais (Teste F, Valor  $p$ , coeficiente de correlação -  $R^2$ ) dos modelos ajustados para os resultados de RT e AR na DF. Não foi possível ajustar modelos às respostas de RT e AR na DT.

**Tabela 3** – Parâmetros estatísticos relevantes para análise de variância.

Propriedades	Modelo	F <sub>calculado</sub>	F <sub>tabelado</sub>	Valor p	R <sup>2</sup>
RT (DF)	Quadrático	6,4447	5,05	0,0308	0,8657
AR (DF)	Quadrático	6,2634	5,05	0,0032	0,8623

RT – resistência à tração; AR – alongamento na ruptura; DF direção de fabricação; R<sup>2</sup> – Coeficiente de determinação;

Analisando-se os parâmetros estatísticos, verificou-se que o modelo quadrático foi estatisticamente significativo no nível de significância estipulado (valor  $p \leq 0,05$ ), para ambas as respostas. O F<sub>calculado</sub> foi maior que o F<sub>tabelado</sub>, a 5% de significância, e os valores de R<sup>2</sup> indicam que os modelos ajustados explicam cerca de 86% da variabilidade das respostas encontradas.

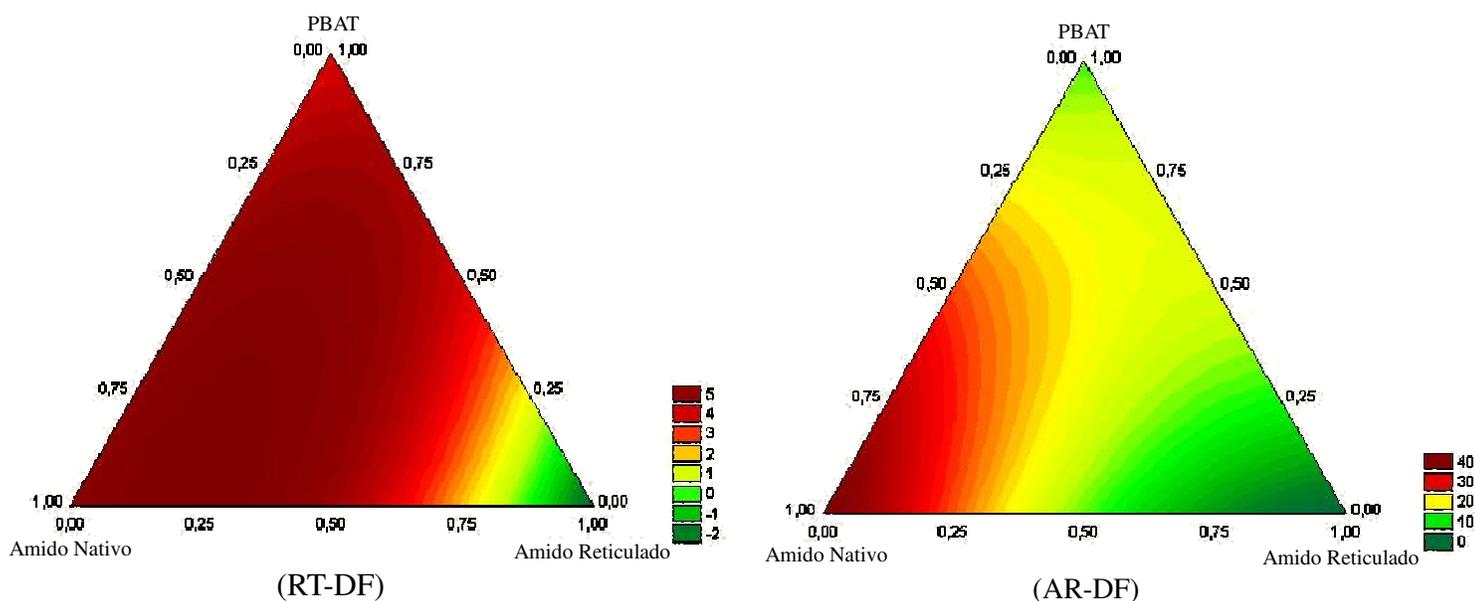
As equações 1 e 2 apresentam os modelos matemáticos (estatisticamente significativos) para estimar as propriedades mecânicas RT (DF) e AR (DF) de blendas em que A, B e C correspondem às massas de amido de milho nativo, amido reticulado e PBAT, respectivamente, em termos de pseudocomponentes.

$$RT (DF) = 5,33A + 3,61C + 14,24AB + 13,73BC \quad (\text{Eq. 1})$$

$$AR (DF) = 41,05A + 12,06C \quad (\text{Eq. 2})$$

Analisando os termos dos modelos ajustados, observou-se que na equação ajustada para resistência à tração na direção de fabricação, RT (DF), os termos lineares do amido nativo (A) e do PBAT (C) apresentam influência significativa na propriedade, entretanto, a interação entre esses dois componentes (AC) não é significativa. Apesar do termo linear do amido reticulado não apresentar influência significativa isoladamente, sua ação sinérgica com o amido nativo (AB) e com o PBAT (BC) contribuiu para aumentar a RT (DF). Na equação ajustada para alongamento na ruptura na direção de fabricação, AR (DF), verificou-se que apenas os termos lineares para o amido nativo (A) e do PBAT (C) influenciam significativamente a resposta, contribuindo para um aumento do AR (DF).

O perfil de variação das propriedades RT (DF) e AR (DF) pôde ser avaliado por meio da análise das superfícies de respostas geradas para cada modelo (Figura 1).



**Figura 1** – Superfícies de respostas para resistência à tração (RT) e alongamento na ruptura (AR), ambas na direção de fabricação (DF), das misturas ternárias de amido nativo, amido reticulado e PBAT.

Foi verificado que, tanto para RT (DF) como para AR (DF), os maiores valores foram encontrados para as formulações localizadas próximas ao vértice do triângulo, correspondentes às menores concentrações de amido reticulado e PBAT e maiores concentrações de amido nativo.

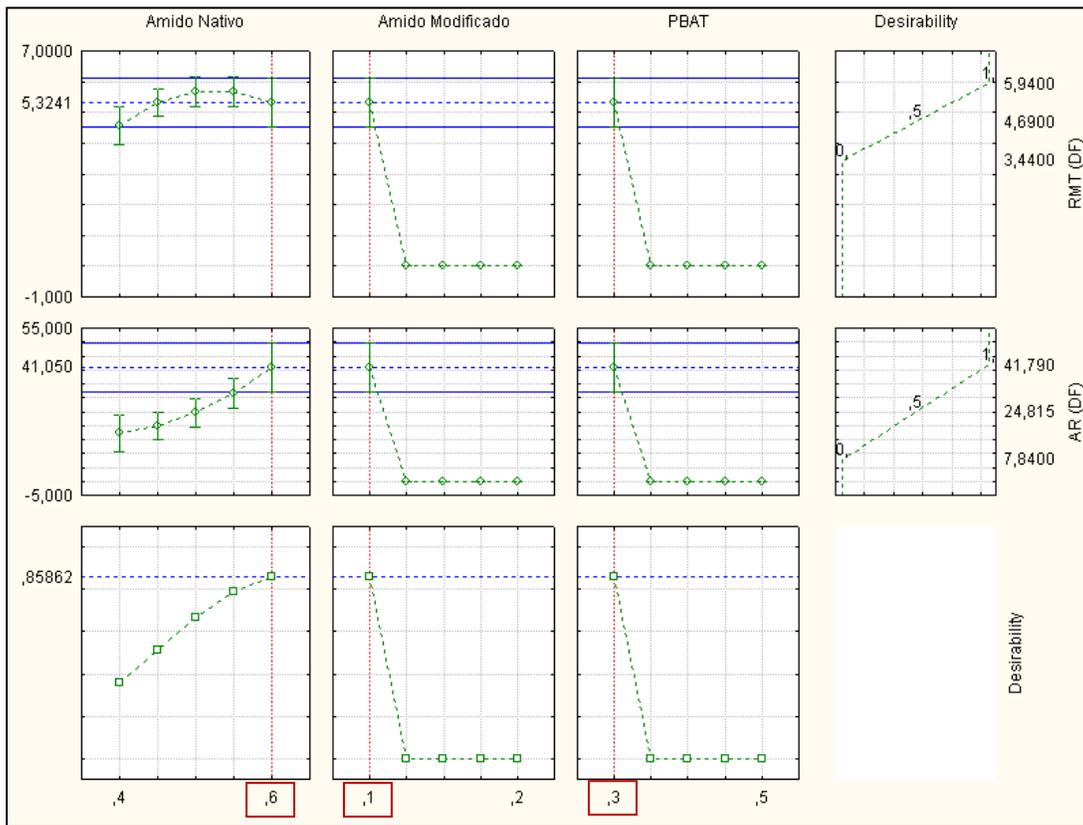
Este resultado diferiu do esperado, pois a expectativa era de que as misturas com maior teor de PBAT apresentassem melhores propriedades mecânicas. Entretanto, outros autores como Branderelo<sup>[19]</sup> e Costa<sup>[20]</sup> encontraram resultados similares, ou seja, verificaram um aumento nos valores de RT (MPa) e AR (%), na direção longitudinal (DF), com o aumento do teor de amido em filmes de amido de mandioca e PBAT.

A redução das propriedades mecânicas com o aumento da proporção de AM nas misturas pode ser explicada pela resistência do amido reticulado à ruptura durante o processo de extrusão. As ligações cruzadas, ao reforçar as ligações químicas naturalmente presentes, principalmente entre as amilopectinas, conferem ao grânulo de amido uma elevada resistência ao cisalhamento, mantendo sua estrutura granular após a extrusão<sup>[8]</sup>. Portanto, provavelmente, o aumento da concentração de AM, e conseqüentemente, de grânulos de AM intactos, pode ter interferido na obtenção de uma matriz polimérica homogênea, provocando uma diminuição na resistência à tração e no alongamento na ruptura.

#### *Determinação do ponto ótimo e validação dos modelos matemáticos*

Um filme usado para embalagem deve ser resistente à ruptura sem, no entanto, perder sua flexibilidade, a fim de se ajustar às possíveis agressões que o produto armazenado possa sofrer durante o período de transporte e/ou estocagem. Utilizando-se a função de desejabilidade foi possível determinar uma formulação ótima, combinando-se resistência e flexibilidade. A otimização simultânea de diferentes variáveis-respostas baseia-se na definição das funções de desejabilidade, baixa, média ou alta, de forma que para cada resposta deve existir uma função de desejabilidade definida. A desejabilidade global é normalmente obtida pela média geométrica das desejabilidade individuais especificadas para todas as variáveis-resposta<sup>[21]</sup>.

No gráfico da função Desejabilidade (Figura 2) a última coluna apresenta as combinações de fatores empregados para obtenção do perfil de desejabilidade para cada resposta. Neste trabalho, para ambas as repostas (RT e AR) foi escolhido o fator alto, que determina a combinação entre os maiores valores de repostas das propriedades. As proporções da mistura ótima obtida são apresentadas pela linha pontilhada vermelha (vertical) e a desejabilidade global é observada na última linha de gráfico, pela linha pontilhada azul (horizontal).



**Figura 2** – Perfis para valores preditos e desejabilidade para as variáveis otimizadas (resistência à tração (RT) e alongamento na ruptura (AR), na direção de fabricação (DF) e desejabilidade global).

Portanto, analisando a Figura 2 temos os valores dos pontos ótimos das variáveis resposta, sendo 5,32 MPa para RT (DF) e 41,05% para AR (DF) (destacados em verde, à esquerda), e a mistura ótima que leva a obtenção dessas respostas, que é a formulação com 60% de amido nativo, 10% de amido reticulado e 30% de PBAT (destacados em vermelho).

Comparando-se os valores experimentais (resultados de testes confirmativos) com os valores preditos pelas equações (1) e (2) (Tabela 4), verificou-se que estes são próximos, o que valida os modelos matemáticos obtidos neste estudo.

**Tabela 4.** Valores experimentais e preditos de resistência à tração e alongamento na ruptura na direção de fabricação (DF).

<b>Resposta</b>	<b>Valor Experimental</b>	<b>Valor Predito*</b>
<b>Resistência à tração (MPa)</b>	5,92 ±0,45	5,32
<b>Alongamento na ruptura (%)</b>	42,47 ±9,47	41,05

*\*Valor predito utilizando-se os modelos matemáticos codificados obtidos para cada resposta*

Com o intuito de comparar os resultados e verificar a influência da adição de amido no comportamento mecânico de diferentes polímeros sintéticos biodegradáveis, a Tabela 5 apresenta, além dos dados obtidos no presente trabalho para o filme AN/AM/PBAT 60:10:30, os resultados obtidos por Costa<sup>[20]</sup> para filmes ATp (mandioca)/PBAT 70:30 e ATp de mandioca sem poliéster e por Sakanaka<sup>[22]</sup> para filmes de ATp (mandioca)/PBSA (polibutileno succinato co-adipato) 70:30. Tanto o PBAT quanto o PBSA são copoliésteres, porém o PBSA tem estrutura alifática, enquanto o PBAT possui cadeia alifática-aromática, devido à presença do co-tereftalato. Também são apresentados valores de alguns polímeros notoriamente conhecidos, como o polietileno tereftalato (PET) e o polietileno de baixa densidade (PEBD), e ainda, os de PBAT e PBSA.

**Tabela 5** – Quadro comparativo: propriedades mecânicas de filmes e blendas poliméricas na direção de fabricação (DF).

<b>FILMES</b>	<b>RT (MPa)</b>	<b>AR (%)</b>	<b>UR*</b>	<b>Fonte</b>
AN/AM/ PBAT 60:10:30 (20% glicerol base amido)	5,92	42,47	50 ± 3	Presente trabalho
ATp de mandioca/PBAT 70:30 (20% glicerol base amido)	7,15	9,69	53	Costa <sup>[20]</sup>
ATp de mandioca/PBSA 70:30 (25% glicerol base amido)	6,96	3,90	54	Sakanaka <sup>[22]</sup>
ATp de mandioca (20% glicerol base amido)	12,6	13,2	53	Costa <sup>[20]</sup>
PBAT	19,5	862	50 ± 3	Presente trabalho
PBAT	21,7	700	50 ± 3	Alves <sup>[23]</sup>
PBSA	34	233	54	Sakanaka <sup>[22]</sup>
PET	170	120	50 ± 10	ASTM D5047 -09 <sup>[24]</sup>
PEBD	11,7	225	50 ± 10	ASTM D4635 -08 <sup>[25]</sup>

*AN - amido de milho nativo; AM – amido de milho reticulado; PBAT - poli (adipato de butileno-co-tereftalato); ATp – amido termoplástico; PET - politereftalato de etileno; PEBD Polietileno de baixa densidade; PBSA – polibutileno succinato adipato; RT – resistência à tração; AR – alongamento na ruptura; UR\* - umidade relativa de condicionamento.*

Verificou-se que os valores de RT não variaram muito entre as três blendas que continham poliéster e, o AR, foi maior nas misturas com PBAT, em especial naquela do presente estudo (AN/AM/ PBAT 60:10:30). Este fato pode ser explicado devido às diferenças na forma de obtenção das blendas para produção dos filmes, conforme observado por Branderele<sup>[19]</sup>. A autora, com intuito de estudar a influência do método de produção das blendas sobre as propriedades dos filmes de amido e PBAT produziu blendas por dois diferentes métodos. No método 1 (M1), primeiramente o amido granular foi misturado com o glicerol e essa mistura foi extrusada para obtenção dos pellets de amido termoplástico (ATp) de mandioca. Posteriormente, os pellets de ATp de mandioca foram misturados aos pellets de PBAT e extrusados para obtenção da blenda. No método 2 (M2) o amido granular, o glicerol e os pellets PBAT foram misturados e extrusados para obtenção da blenda em uma única etapa. As blendas obtidas pelos processos M1 e M2 foram então processadas em uma extrusora de filme tubular para obtenção dos filmes. Ao analisar os resultados das propriedades mecânicas dos filmes de Amido/PBAT 80:20 e 65:35 (ambos com 30% de glicerol base amido) foi observado que os valores da RT e do AR foram maiores nos filmes obtidos pelo processo M2, que foi o processo empregado no presente trabalho.

Além disso, as diferenças das propriedades mecânicas entre as misturas são menores que as diferenças entre os filmes dos polímeros puros (PBAT e PBSA), indicando uma prevalência das características advindas do amido termoplástico. Na literatura há registros de que a adição de apenas 30% de PBAT<sup>[20]</sup> ou PBSA<sup>[22]</sup> na formulação não foi suficiente para melhorar significativamente as propriedades mecânicas dos filmes em relação ao filme com 100% de amido de mandioca<sup>[20]</sup>.

O filme de AN/AM/PBAT 60:10:30, assim como o PEBD, apresenta baixa RT, entretanto, o PEBD apresenta elevados valores de alongamento, o que permite sua ampla utilização em embalagens industriais e agrícolas, filmes destinados a embalagens de alimentos líquidos e sólidos, filmes laminados e plastificados para alimentos, embalagens para produtos farmacêuticos e hospitalares e brinquedos<sup>[26]</sup>.

O filme baseado na formulação ótima (ponto ótimo) também foi caracterizado quanto à resistência à propagação do rasgo e à resistência à perfuração. A resistência ao rasgamento é um parâmetro de resistência mecânica útil para especificação e avaliação da qualidade de um material flexível. Valores elevados de resistência ao rasgamento são em geral necessários para uma boa maquinabilidade do material e um bom desempenho mecânico da embalagem final. Por outro lado, embalagens do tipo fácil abertura em geral requerem baixa resistência ao rasgamento<sup>[27]</sup>. Verificou-se que o filme apresentou maior resistência média ao rasgo na direção de fabricação do que na direção transversal, 39,49 gf e 24,40 gf respectivamente. A resistência à perfuração é um parâmetro de qualidade para materiais utilizados no acondicionamento de produtos com pontas, cantos vivos e outros tipos de protuberâncias que possam danificar a embalagem durante o acondicionamento e a distribuição<sup>[27]</sup>. O filme de AN/AM/PBAT 60:10:30 apresentou força máxima na ruptura de 6,4 N, deformação na ruptura de 4,77 N e energia na ruptura de 11mJ.

No geral, os filmes obtidos nesse estudo apresentaram-se rígidos e com baixa resistência à tração. Maiores estudos são necessários a fim de melhorar essas propriedades, como, por exemplo, a adição de agentes compatibilizantes. *Ren et al.* <sup>[28]</sup>, ao trabalhar com misturas binárias de ATp/PBAT 50:50, observaram que a adição do agente compatibilizante aumentou em 100% a resistência à tração. Os grupos anidrido do compatibilizante adicionado reagiram com as hidroxilas do amido, formando ligações ésteres produzindo, assim, uma morfologia mais fina e uniforme que em uma melhoria nas propriedades mecânicas.

#### **4. Conclusões**

A metodologia do planejamento de misturas, empregada neste estudo, mostrou-se uma excelente ferramenta para avaliação do efeito simultâneo do amido de milho nativo, amido de milho reticulado e PBAT nas propriedades mecânicas de filmes extrusados. O processo de extrusão de filme tubular foi tecnologicamente viável para produção de filmes cujo principal componente da matriz polimérica foi o amido.

Os filmes obtidos apresentaram baixa resistência à tração e rigidez. Para aplicação em embalagens, maiores estudos são necessários a fim de melhorar a interação entre o amido e o PBAT, seja com relação aos parâmetros da extrusão ou pela adição de agentes compatibilizantes.

## 5. Agradecimentos

À Corn Prods pelo fornecimento do amido de milho nativo AX3001 (AN) e amido de milho modificado (AM) RD355. À BASF pelo fornecimento do Ecoflex®. Ao CNPq pela bolsa de estudos de EB.

## 6. Referências

1. Lörcks J. – Polym. Degrad. Stabil., **59**, p.245 (1998).
2. Nielsen, P.H. & Wenzel, H. – J. Clean. Prod., **10**, p.247 (2002).
3. Forlin, F.J.; Faria, J.A.F. - Polímeros, **12**, p.1 (2002).
4. ASTM (American Society for Testing Materials) designation: D883 – Standard terminology relating to plastics (2008).
5. Galdeano, M.C.; Grossmann, M.V.E.; Mali, S.; Bello-Perez, L.A.; Garcia, M.A. & Zamudio-Flores, P.B. - Mater. Sci. Eng. C, **29**, p.492 (2009).
6. Chiou, B.-S.; Yee, E.; Glenn, G.M. & Orts, W.J. Carbohydrate Polymers, **59**, p.467 (2005).
7. Cereda, M.P., Vilpoux, O.F. & Demiate, I.M. – “*Amidos Modificados*”, in: Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas: Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas Latino Americanas, Fundação Cargill, São Paulo, 2003.
8. Wurzburg, O. B. – “Modified Starches: Properties and Uses”, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida (1986).
9. BASF – The Chemical Company. Ecoflex® - Biodegradable polyester for compostable film. Versão 1, 26/05/2004. Disponível em <http://www.basf.com.br/default.asp?id=1216>. Acesso em 20 jan 2010.
10. Patel, M.; Hermann, B. & Dornburg, V. – “The Brew Project - Medium and long-term opportunities and risks of the biotechnological production of bulk chemicals from

renewable resources” (2006) disponível em <http://www.chem.uu.nl/brew/> acesso em 20 jan 2010.

11. Hermann, B.G.; Blok, K. & Patel, M.K. – Sci. Technol., **41**, p.7915 (2007).
12. Burk, M.J. – Int. Sugar J., **112**, p.1333 (2010).
13. Zauberas, R.T.; Gomes, P.L.S.; Diniz, C.A.R. & Boschi, A.O. - Cerâmica, **50**, p.33 (2004).
14. ASTM (American Society for Testing Materials) designation: D882 – Standart Test Methods for Tensile Properties of thin-plastic sheeting (2009).
15. ASTM (American Society for Testing Materials) designation: F1306 - Standard Test Method for Slow Rate Penetration Resistance of Flexible Barrier Films and Laminates (2008).
16. ASTM (American Society for Testing Materials) designation: D1938- Standard Test Method for Tear-Propagation Resistance (Trouser Tear) of Plastic Film and Thin Sheeting by a Single-Tear Method (2008).
17. Giles, H.F.Jr. ; Wagner, J.R.; Mount, E.M.III. – “Extrusion: the definitive processing guide and handbook”, William Andrew Publishing, New York (2005).
18. Santana, R.M.C. & Manrich, S. – Polímeros, **15**, p.163 (2005).
19. Branderelo, R.P.H. - “*Filmes biodegradáveis de amido e poli(butileno adipato cotereftalato) (PBAT) adicionados de surfactante e óleo de soja*”, Tese de doutorado, Universidade Estadual de Londrina, Brasil (2010).
20. Costa, D.L.M.G. – “*Produção por extrusão de filmes de alto teor de amido termoplástico com poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT)*” Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Londrina, Brasil (2008).
21. Calado, V. & Montgomery, D. – “Planejamento de experimentos usando o Statistica”, E-Papers, Rio de Janeiro (2003).
22. Sakanaka, L.S. – “*Confecção de filmes biodegradáveis por extrusão de blendas de amido termoplástico e polibutileno succinato co-adipato (PBSA)*”, Tese de doutorado, Universidade Estadual de Londrina. Brasil (2007).
23. Alves, V. – “*Produção e Caracterização de biomateriais a partir de fibras naturais ou amidos com poli(butileno adipato co-tereftalato) – PBAT*”, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Londrina, Brasil (2007).

24. ASTM (American Society for Testing Materials) designation: D5047 - Standard Specification for Polyethylene Terephthalate Film and Sheeting (2009).
25. ASTM (American Society for Testing Materials) designation: D4635- Standard Specification for Polyethylene Films Made from Low-Density Polyethylene for General Use and Packaging Applications (2008).
26. Coutinho, F.M.B.; Mello, I.L. & Santa Maria L.C. *Polímeros*, **13**, p.1 (2003).
27. Sarantópoulos, C.I.G.L.; Oliveira, M.L.; Coltro, L.; Vercelino, A.R.M. & Corrêa, G. E.E. – “Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades”, CETEA/ITAL, Campinas (2002).
28. Ren J, Fu H, Ren T, Yuan W. Preparation, characterization and properties of binary and ternary blends with thermoplastic starch, poly(lactic acid) and poly(butylene adipate-co-terephthalate). *Carbohydr. Polym.*, **77**, 576 (2009).

**ARTIGO III - Propriedades de barreira, estruturais e degradação em solo simulado  
de filmes de blendas de amidos de milho nativo e reticulado e PBAT obtidos por  
extrusão**

---

Será submetido para Revista Iberoamericana de Polímeros

ISSN 1988-4206



# **Propriedades de barreira, estruturais e degradação em solo simulado de filmes de blendas de amidos de milho nativo e reticulado e PBAT obtidos por extrusão**

Eliza Biasutti<sup>1</sup>, Maria Victoria Eiras Grossmann<sup>2</sup>, Claire I.G.L. Sarantópoulos<sup>3</sup>, Yoon Kil Chang<sup>1</sup>

*<sup>1</sup> Departamento de Tecnologia de Alimentos - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP; <sup>2</sup> Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, PR; <sup>3</sup> Centro de Tecnologia de Embalagem - Instituto de Tecnologia de Alimentos, Campinas, SP*

## **RESUMO**

Foram avaliadas as propriedades de barreira e estruturais do filme composto por uma mistura ternária de 60% de amido de milho nativo (AN), 10% de amido de milho reticulado (AM) e 30% de poli (adipato de butileno-co-tereftalato) (PBAT), além de seu comportamento durante a compostagem em solo simulado. O filme de AN/AM/PBAT 60:10:30 apresentou coeficientes de permeabilidade ao vapor de água e ao oxigênio, a 23°C, de  $7,56 \times 10^{-6} \text{ g. m}^{-1}.\text{Pa}^{-1}.\text{dia}^{-1}$  e de  $4997 \text{ cm}^3.\mu\text{m}.\text{m}^{-2}.\text{dia}^{-1}.\text{atm}^{-1}$ , respectivamente. A análise das micrografias de microscopia eletrônica de varredura dos filmes mostrou uma estrutura heterogênea, e a presença de grânulos de amido intactos, também visualizados nas micrografias de luz polarizada. Os espectrogramas de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier e módulo de refletância total atenuada, revelaram que não houve uma boa compatibilização entre os amidos e o PBAT. O ensaio de degradação em solo simulado demonstrou que o filme desintegrou-se após apenas 27 dias de permanência no solo, sendo que a presença do amido na matriz polimérica acelerou a degradação do PBAT. Devido aos elevados valores de coeficientes de permeabilidade ao vapor de água e ao oxigênio o filme apresenta aplicações restritas para embalagens.

**Palavras-chave:** filmes compostáveis, amido, PBAT, propriedades de barreira, estrutura morfológica.

## Structural and Barrier properties and simulated soil compost of native and cross-linked cornstarch and PBAT obtained by extrusion

### ABSTRACT

The structural and barrier properties of a film composed by a ternary blend of 60% of native cornstarch (AN), 10% of crosslinked cornstarch (AM) and 30% of poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), and their behavior during composting in simulated soil were evaluated. The water vapor and oxygen permeability coefficients to AN/AM/PBAT 60:10:30 film were, at 23°C,  $7.56 \times 10^{-6} \text{ g. m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{dia}^{-1}$  and  $4997 \text{ cm}^3 \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ , respectively. The MEV analysis showed a heterogeneous film structure and the presence of intact starch granules, also visualized on polarized light microscopy. FTIR-ATR analysis revealed that there was not a good miscibility between the starches and PBAT. The degradation test in simulated soil revealed that the film disintegrated after only 27 days in soil. Due to the high values of water vapor and oxygen permeability the film has restricted applications on packaging.

**Keywords:** compostable films, starch, PBAT, barrier properties, morphological structure.

### 1. Introdução

Nos últimos anos, foi verificado que o desenvolvimento e a pesquisa sobre os polímeros de fácil degradação ambiental têm sido alvo de vários estudos em todo o mundo, visando à redução da poluição provocada pelos materiais plásticos.

Plástico compostável é um plástico que sofre degradação por processos biológicos durante a compostagem. Para ser considerado compostável, o plástico deve atender a todos os requisitos descritos na norma ASTM D 6400-04 [1], ou seja, precisa apresentar: 1) Desintegração durante a compostagem; 2) Biodegradação inerente e 3) Segurança aquática e terrestre - níveis de metais pesados e toxicidade.

Segundo *Avérous e Boquillon* [2] os polímeros biodegradáveis podem ser classificados em duas famílias principais: a dos agro-polímeros, como o amido e a celulose e a dos poliésteres biodegradáveis, que podem ser obtidos via microbiana (polihidroxialcanoatos-PHA), por métodos convencionais a partir de fontes renováveis (ácido poliláctico-PLA) ou por síntese química (poli [adipato de butileno-co-tereftalato]-PBAT).

Dentre os agro-polímeros, o amido apresenta características que o torna um dos substratos mais promissores para os materiais futuros, devido sua atraente combinação de preço, abundância e comportamento termoplástico, além de biodegradabilidade [3]. No entanto, os materiais à base de amido têm algumas desvantagens. Por exemplo, o filme de amido tem baixa resistência à água e é relativamente pobre em propriedades mecânicas. Por conseguinte, o amido é geralmente misturado com polímeros biodegradáveis hidrofóbicos a fim de melhorar estas propriedades [4].

A produção de amidos modificados é uma alternativa que vem sendo desenvolvida há algum tempo com o objetivo de superar uma ou mais limitações dos amidos nativos, e assim, aumentar a utilidade deste polímero nas aplicações industriais. O intercrossamento é uma das mais importantes modificações químicas. No processo de elaboração de amidos de ligações cruzadas, o polímero é fortalecido através de reações das hidroxilas do amido com um agente polifuncional, como os sais de ácido fosfórico, epiclordinina e dialdeídos. Essas ligações reforçam as ligações de hidrogênio naturais retardando a velocidade de absorção de água e conferindo uma elevada resistência do grânulo de amido à ruptura mecânica durante a gelatinização [5].

O poli (adipato de butileno-co-tereftalato) (PBAT) é um copoliéster alifático-aromático biodegradável que apresenta elevado peso molecular e uma estrutura molecular formada por longas cadeias ramificadas que lhe conferem propriedades semelhantes às do PEBD (polietileno de baixa densidade), como as mecânicas (resistência à tração e alongamento na ruptura), ponto de fusão, transparência, etc [6].

O estudo da estrutura morfológica de blendas poliméricas é essencial para um melhor entendimento do comportamento do polímero em muitas de suas propriedades, principalmente as mecânicas e as de barreira. Empregando-se a técnica de espectroscopia no infravermelho é possível identificar as interações químicas ocorridas entre os componentes da blenda e por meio das técnicas microscópicas é possível analisar a macro e microestrutura do material.

O objetivo deste trabalho foi o estudo das propriedades de barreira, estruturais e do comportamento durante a compostagem do filme composto por uma mistura ternária de

60% de amido de milho nativo (AN), 10% de amido de milho reticulado (AM) e 30% de poli (adipato de butileno-co-tereftalato) (PBAT).

## 2. Material e Métodos

### 2.1 Material

**2.1.1 Matérias-primas.** Amido de milho nativo AX3001, AN, e amido de milho modificado RD355, AM, da Corn Produits, São Paulo, Brasil. Glicerol P.A da Labsynth Ltda, São Paulo, Brasil. PBAT - poli (adipato de butileno-co-tereftalato) (Ecoflex®) da BASF, São Paulo, Brasil. O amido modificado RD355 é um amido reticulado (diamido fosfato) produzido a partir do amido de milho ceroso (variedade de milho constituída apenas de amilopectina).

### 2.2 Métodos

**2.2.1 Obtenção do filme.** O filme de AN/AM/PBAT 60:10:30 foi selecionado para este trabalho por ser a formulação que apresentou as melhores propriedades mecânicas (resistência à tração -RT e alongamento na ruptura -AR), em estudos anteriores [7]. A concentração de plastificante, glicerol, foi de 20%, em relação ao total de amido.

Para obtenção do filme foi utilizada uma extrusora de filme tubular BGM, mono rosca, Modelo EL 25 (São Paulo, Brasil) com uma torre de balão removível. O diâmetro da rosca foi de 25 mm, o L/D de 25 e o diâmetro do anel matriz de 50 mm. O processo de obtenção dos filmes foi realizado em duas etapas: 1) extrusão das matérias-primas e granulação para obtenção dos pellets e 2) Extrusão dos pellets para obtenção de filme tubular. As matérias-primas foram pesadas e homogeneizadas um dia antes da extrusão. Os "pellets" foram obtidos usando um perfil de temperatura durante a extrusão de 100/120/120 °C nas zonas do canhão e 120°C na matriz. A velocidade de rotação da rosca foi de 40 rpm. O perfil de temperatura durante a extrusão dos filmes foi de 120 °C nas zonas e 130 °C na matriz e 40 rpm de velocidade de rotação. Os parâmetros velocidade de arraste e pressão de ar de sopro foram mantidos constantes durante o processamento, obtendo-se um balão

estável com uma razão de sopro (diâmetro do balão dividido pelo diâmetro da matriz) de aproximadamente 4.

**2.2.2 Permeabilidade ao vapor d'água.** A taxa de permeabilidade ao vapor d'água (TPVA) foi determinada para a condição 23°C e 75% de umidade relativa (UR), por meio do método gravimétrico, baseado na metodologia ASTM E 96/E 96 M-05 [8], método do dessecante. Esse método baseia-se no aumento de peso do cloreto de cálcio anidro, colocado no interior de uma cápsula de alumínio e isolado do ambiente de condicionamento pelo material cuja taxa de permeabilidade se deseja conhecer. A área efetiva de permeação de cada corpo-de-prova foi de 50cm<sup>2</sup>. O ganho de peso foi quantificado em balança analítica Mettler, modelo AT 400 (Greifensee, Suíça), com resolução de 10<sup>-4</sup>g. O condicionamento foi feito em câmara climatizada, modelo VC 0033 da Vötsch (Baligen, Alemanha) a 23,0 ± 0,1°C e umidade relativa de 75,0 ± 1,1%. Os ensaios foram realizados em triplicata. Uma vez determinada a TPVA, calculou-se o coeficiente de permeabilidade ao vapor d'água (PVA), como segue:

$$PVA = TPVA \cdot e / (ps \cdot UR_1) \quad (1)$$

onde:

*PVA = permeabilidade ao vapor d'água (g água. μm. m<sup>-2</sup>. dia<sup>-1</sup>. kPa<sup>-1</sup>)*

*TPVA = taxa de permeabilidade ao vapor d'água (g água. m<sup>-2</sup>. dia<sup>-1</sup>)*

*e = espessura média do corpo-de-prova (μm)*

*ps = pressão de saturação de vapor à temperatura do ensaio (2,9010 kPa a 23°C)*

*UR<sub>1</sub> = umidade relativa da câmara (75% = fator 0,75), visto que a umidade relativa no interior da cápsula é considerada nula*

A espessura média (três medições) de cada corpo-de-prova foi determinada com micrômetro de ponta plana marca Starrett, modelo n<sup>o</sup>. 732 (Itu, Brasil) com resolução de 0,001mm, segundo método descrito por *Sarantópoulos et al.* [9].

**2.2.3 Permeabilidade ao oxigênio.** A taxa de permeabilidade ao oxigênio (TPO<sub>2</sub>) foi determinada por método coulométrico, segundo procedimento descrito na norma ASTM F 1927 [10], em equipamento OXTRAN, modelo 2/20, da MOCON (Minneapolis, USA) operando com oxigênio puro como gás permeante. O ensaio foi realizado a 23°C e 75%UR e o condicionamento dos corpos-de-prova foi feito durante 6 dias, a 25°C e 75%UR. A área efetiva de permeação de cada corpo-de-prova foi de 50cm<sup>2</sup>. Os resultados obtidos foram

corrigidos para 1 atm de gradiente de pressão parcial de oxigênio. Os ensaios foram realizados em triplicata. Uma vez determinada a  $TPO_2$ , calculou-se o coeficiente de permeabilidade ao oxigênio ( $PO_2$ ), como segue:

$$PO_2 = TPO_2 \cdot e / p \quad (2)$$

onde:

$PO_2$  = coeficiente de permeabilidade ao oxigênio (mL(CNTP).  $\mu\text{m}$ .  $\text{m}^{-2}$ .  $\text{dia}^{-1}$ .  $\text{atm}^{-1}$ );

$TPO_2$  = taxa de permeabilidade ao oxigênio (mL(CNTP).  $\text{m}^{-2}$ .  $\text{dia}^{-1}$ );

$e$  = espessura média do corpo-de-prova ( $\mu\text{m}$ );

$p$  = pressão parcial de oxigênio no lado do gás permeante na célula de difusão (1atm), visto que a pressão parcial de  $O_2$  no lado do gás de arraste ( $N_2 + H_2$ ) é considerada nula.

A espessura média (três repetições) de cada corpo-de-prova foi determinada com micrômetro de ponta plana marca Starrett, modelo no. 732 (Itu, Brasil), com resolução de 0,001mm, segundo método descrito por *Sarantópoulos et al.* [9].

**2.2.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier e módulo de refletância total atenuada (FTIR-ATR).** Os espectros de FTIR foram obtidos em um espectrofotômetro com transformada de Fourier Spectrum 100, Perkin Elmer (Beaconsfield, UK), provido de um acessório universal de Refletância Atenuada (ATR). Para cada amostra foram realizadas, em duplicata, 16 varreduras na faixa de comprimento de onda de 4000 a 690  $\text{cm}^{-1}$ , com uma resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

**2.2.5 Microscopia óptica – luz polarizada .** Para análise da macroestrutura do filme foi empregado um microscópio óptico Olympus, modelo BX51 (Tokio, Japão), com acessórios para luz polarizada. As amostras foram analisadas diretamente com auxílio de lâminas e lamínulas.

**2.2.6 Microscopia eletrônica de varredura.** Para análise da microestrutura do filme foi empregado um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) com Detector de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS), marca LEO, modelo Leo 440i (Cambridge, UK), sendo que a energia e a corrente do feixe foram de 10 kV e 50 mA, respectivamente. Antes da observação no MEV os corpos-de-prova foram imersos em nitrogênio líquido, fraturados e revestidos de ouro, empregando-se um Sputter Coater Polaron, modelo SC7620 (VG Microtech, Uckfield, UK). As amostras ficaram 180 segundos no metalizador obtendo-se

uma espessura final de 92A°. (Espessura =  $K.i.V.t$ , onde  $K=0,17 \text{ A}^\circ/\text{mA.Volt.s}$ ;  $i=3 \text{ mA}$ ;  $V=1 \text{ Volt}$  e  $t=180 \text{ s}$ ).

**2.2.7 Degradação em solo simulado.** Os ensaios de compostagem em solo simulado foram realizados de acordo com a norma ASTM G160 – 98 [11]. Para o preparo do solo foram misturadas partes iguais de solo fértil (com baixo teor de argila), esterco de boi e areia. A mistura foi colocada em uma caixa e envelhecida por 3 meses monitorando-se a umidade do solo (20 a 30%). Para iniciar o experimento, 500 g de solo foram colocados em caixas plásticas pretas e foi utilizado um aparato capaz de manter a umidade interna da caixa em aproximadamente 90% e, conseqüentemente, a umidade do solo entre 20 e 30%. Após enterrar as amostras, as caixas foram colocadas em estufa a 30°C.

Antes de serem enterradas as amostras foram condicionadas por 48 horas a 23°C e 50% de UR e então pesadas e fotografadas. Em cada caixa, juntamente com os filmes de AN/AM/PBAT 60:10:30, foi enterrada um amostra de filme de PBAT, como controle. Os filmes foram cortados em quadrados de 5 x 5 cm e foram enterrados em triplicata para cada tempo de avaliação.

As amostras e o controle permaneceram no aparato por 27 dias sendo removidos após 4, 7, 11, 14, 17, 21, 24 e 27 dias. Após remoção, os filmes foram cuidadosamente limpos com um pincel macio, condicionados nas mesmas condições iniciais (48 h/ 23 °C/ 50% UR) antes da pesagem e foto.

### 3. Resultados e Discussão

**3.1 Permeabilidade ao vapor de água.** O filme de AN/AM/PBAT 60:10:30, com 93  $\mu\text{m}$  de espessura, apresentou uma PVA de  $7,56 \times 10^{-6} \text{ g.m}^{-1}.\text{Pa}^{-1}.\text{dia}^{-1}$ , e o filme de PBAT, com 75  $\mu\text{m}$  de espessura,  $3095 \text{ g.m}^{-1}.\text{Pa}^{-1}.\text{dia}^{-1}$  a 23 °C/75% UR, ambos a 23 °C sob um gradiente de 75% de UR. Uma grande dificuldade ao se comparar dados de PVA é a diferença dos gradientes de UR utilizado nos ensaios. *Costa* [12], ao estudar as propriedades de barreira de filmes com alto teor de amido de mandioca termoplástico e PBAT verificou que, na temperatura de 25 °C, houve um aumento da PVA com o aumento da UR empregada. Para os filmes elaborados com 70% de ATp e 30% PBAT, com 158  $\mu\text{m}$

de espessura, a autora obteve valores de  $2,18 \times 10^{-6}$ ,  $10,08 \times 10^{-6}$  e  $22,73 \times 10^{-6} \text{ g.m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{dia}^{-1}$  para gradientes de umidade entre 0-33%, 33-64% e 64-97%, respectivamente. Nota-se que, apesar de trabalhar sob um maior gradiente de UR (75%), o filme obtido neste estudo apresentou menor PVA, indicando melhor propriedade de barreira ao vapor de água, mesmo sob alta umidade.

Outros autores como *Sakanaka* [13], *Müller et al.* [14] e *Branderele* [15] verificaram comportamento semelhante estabelecendo que a PVA dos filmes de amido de mandioca é controlada pela solubilidade do vapor de água na matriz do filme, sendo esta influenciada pela umidade ambiente. O aumento da solubilidade do vapor d'água na matriz do filme favorece a permeação [16], pois a permeabilidade é o produto da solubilidade (S) pela difusibilidade (D). Em polímeros que tem alta afinidade pela água, as condições de umidade podem afetar sua permeabilidade, devido à presença de grupos polares que formam ligações de hidrogênio com a água levando ao aumento da solubilidade e, conseqüentemente, da permeação. Além disso, a água absorvida pelo polímero age como um plastificante aumentando a mobilidade das macromoléculas do polímero, diminuindo a energia de ativação para a difusão do vapor no polímero [9]. Portanto, a umidade exerce um efeito duplo sobre a propriedade de barreira ao vapor de água do filme, uma vez que ela aumenta a solubilidade e a difusibilidade, afetando grandemente a permeabilidade ao vapor d'água.

**3.2 Permeabilidade ao Oxigênio.** O filme de AN/AM/PBAT 60:10:30 apresentou coeficiente de permeabilidade ao oxigênio de ( $P_{O_2}$ ) de  $4997 \text{ cm}^3 \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$  (93  $\mu\text{m}$  de espessura) a  $23^\circ\text{C}$  e 75% de UR. Pode-se observar (Tabela 1) que, nestas condições, o filme é consideravelmente menos permeável ao oxigênio se comparado com filmes de EVA, PEBD e PP, que não são resinas consideradas como boa barreira a gases. Contudo, a blenda estudada gerou um filme mais permeável que o PET e PA, considerados de barreira intermediária a gases.

A ficha técnica da BASF [6] traz um valor de  $P_{O_2}$  de  $70926 \text{ cm}^3 \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$  (valores convertidos considerando espessura de 50 $\mu\text{m}$ ), para filmes de PBAT (não

menciona em que UR o ensaio foi realizado). Assim, o filme de AN/AM/PBAT 60:10:30 é aproximadamente 14 vezes menos permeável ao oxigênio do que o filme de PBAT puro, o que indica o grande efeito do amido na redução da barreira ao oxigênio do PBAT.

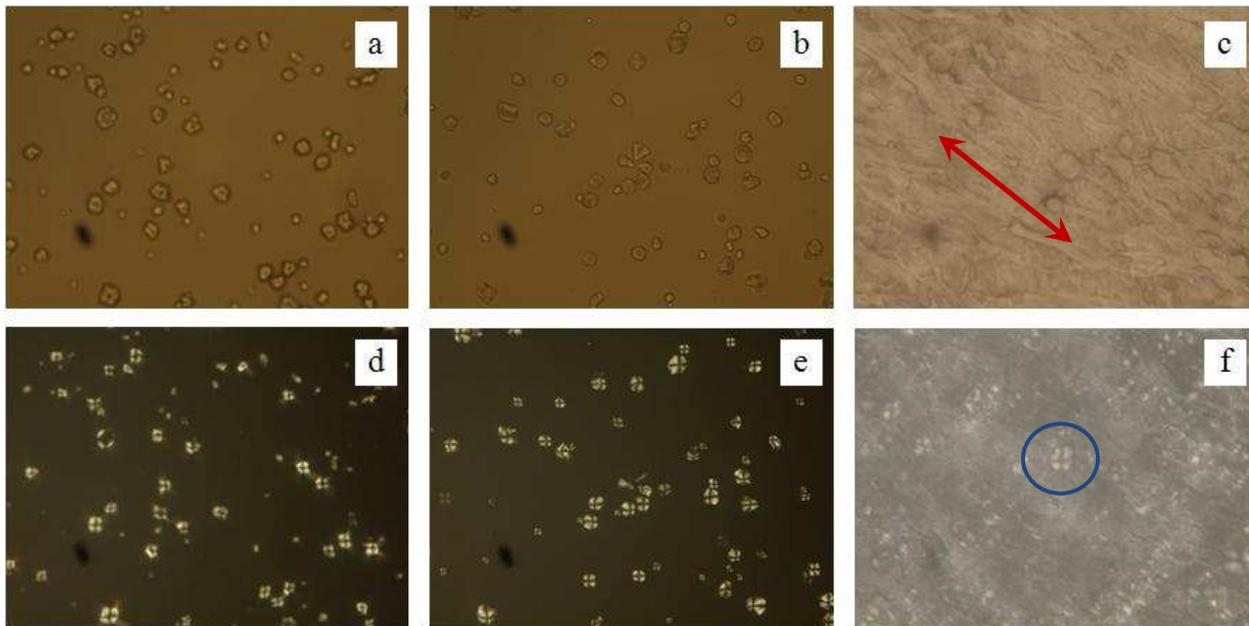
**Tabela 1** - Coeficiente de permeabilidade ao oxigênio ( $P_{O_2}$ ) de filmes poliméricos, a seco, 25°C e 1 atm.

Material	Espessura $\mu\text{m}$	$P_{O_2}$
		$\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$
EVA	25	325500 <sup>1</sup>
PEBD	25	145000 – 241250 <sup>1</sup>
PP	25	58125 – 93000 <sup>1</sup>
PET	-	1181 – 2362 <sup>1</sup>
PA	93,12	1793 <sup>2</sup>

*EVA copolímero de etileno e acetado de vinila, PEBD polietileno de baixa densidade, PET - politereftalato de etileno, PP polipropileno; PA poliamida ( 1- Martino[17]; 2- Mergen [18]).*

De forma semelhante ao PVA, o  $P_{O_2}$  de filmes hidrofílicos também é afetado pelas condições de umidade. A água absorvida pelo polímero age como um plastificante, diminuindo a energia de ativação para a difusão do oxigênio no polímero, favorecendo o aumento da taxa de permeabilidade [9].

**3.3 Microscopia Óptica – Luz polarizada.** O amido termoplástico (ATp) ou amido desestruturado ou amido plastificado é obtido quando o amido é submetido a pressão, cisalhamento e temperaturas na faixa de 90-180°C na presença de um plastificante, como água e/ou glicerol, e se transforma em um material fundido homogêneo, no qual a estrutura semicristalina original do grânulo é destruída [19]. Na Figura 1, se visualizam as microscopias ópticas em campo claro e com luz polarizada dos amidos nativo e reticulado e do filme de AN/AM/PBAT 60:10:30 com aumento de 40x.



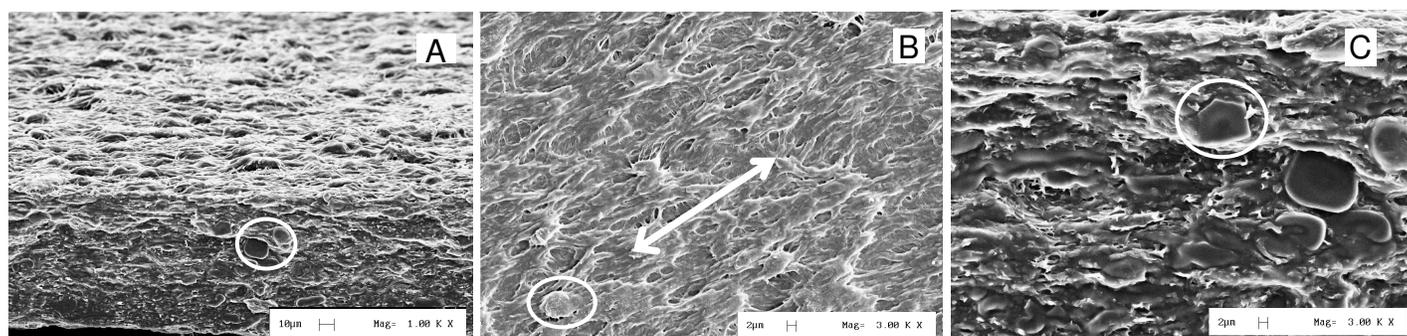
**Figura 1.** Microscopias ópticas em campo claro (a) (b) e (c) e com luz polarizada (d) (e) e (f) de amido nativo, amido reticulado (5g/mL a 25°C) e do filme de AN/AM/PBAT 60:10:30, respectivamente (aumento de 40x).

A propriedade de birrefringência dos grânulos de amido é devida ao alto grau de orientação molecular interna, podendo ser visualizada pela “cruz de malta”. Na Figura 1e, pode-se observar que mesmo após o tratamento para obter as ligações cruzadas, o amido reticulado ainda apresenta “cruz de malta”.

Na Figura 1c, observa-se que a superfície do filme apresentou-se bem heterogênea e com fluxo na direção do material (seta vermelha). Com a luz polarizada (Figura 1f) foi possível verificar a existência de grânulos com “cruz de malta” (destacado em azul) nos filmes. Tal fato, provavelmente decorre da presença de amido reticulado na mistura, pois este amido apresenta elevada resistência à ruptura durante o processo de extrusão em relação ao amido comum. As ligações cruzadas, ao reforçar as ligações químicas

naturalmente presentes, principalmente entre as amilopectinas, conferem ao grânulo de amido uma elevada resistência ao cisalhamento mantendo sua estrutura granular intacta [5]. Entretanto, apesar da maior resistência ao processo, não é possível afirmar com certeza que esses grânulos sejam provenientes somente do amido reticulado. Portanto, as condições e parâmetros de extrusão empregados neste estudo não foram suficientes para o completo rompimento da estrutura semicristalina dos amidos.

**3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).** O estudo da microestrutura dos materiais contribui para um melhor entendimento das propriedades mecânicas, uma vez que essas propriedades são afetadas pela orientação das moléculas e interações entre os componentes dos filmes. A Figura 2 apresenta a vista em perfil (1.000X) (A) e as visões aumentadas (3.000X) da superfície (B) e da secção transversal (fratura) (C) do filme de AN/AM / PBAT 60/10/30.



**Figura 2** – Micrografias do filme de AN/AM/PBAT 60:10:30: (A) perfil do filme (seção transversal e superfície), (B) superfície e (C) seção transversal (fratura)

Analisando-se as micrografias, pode-se observar que a superfície do filme apresentou-se heterogênea com feixes na direção de fluxo do material, conforme apontado pela seta, na Figura 2B. Da mesma forma, na fratura, podem ser observadas camadas orientadas de PBAT e/ou amido termoplástico e a presença de grânulos de amido (marcados com um círculo) entre essas camadas. Portanto, os grânulos estavam presentes não somente na superfície, como evidenciado pela presença da “cruz de malta” na microscopia de luz polarizada, mas também no interior do filme. Pelo fluxo dos feixes, fica evidente que a

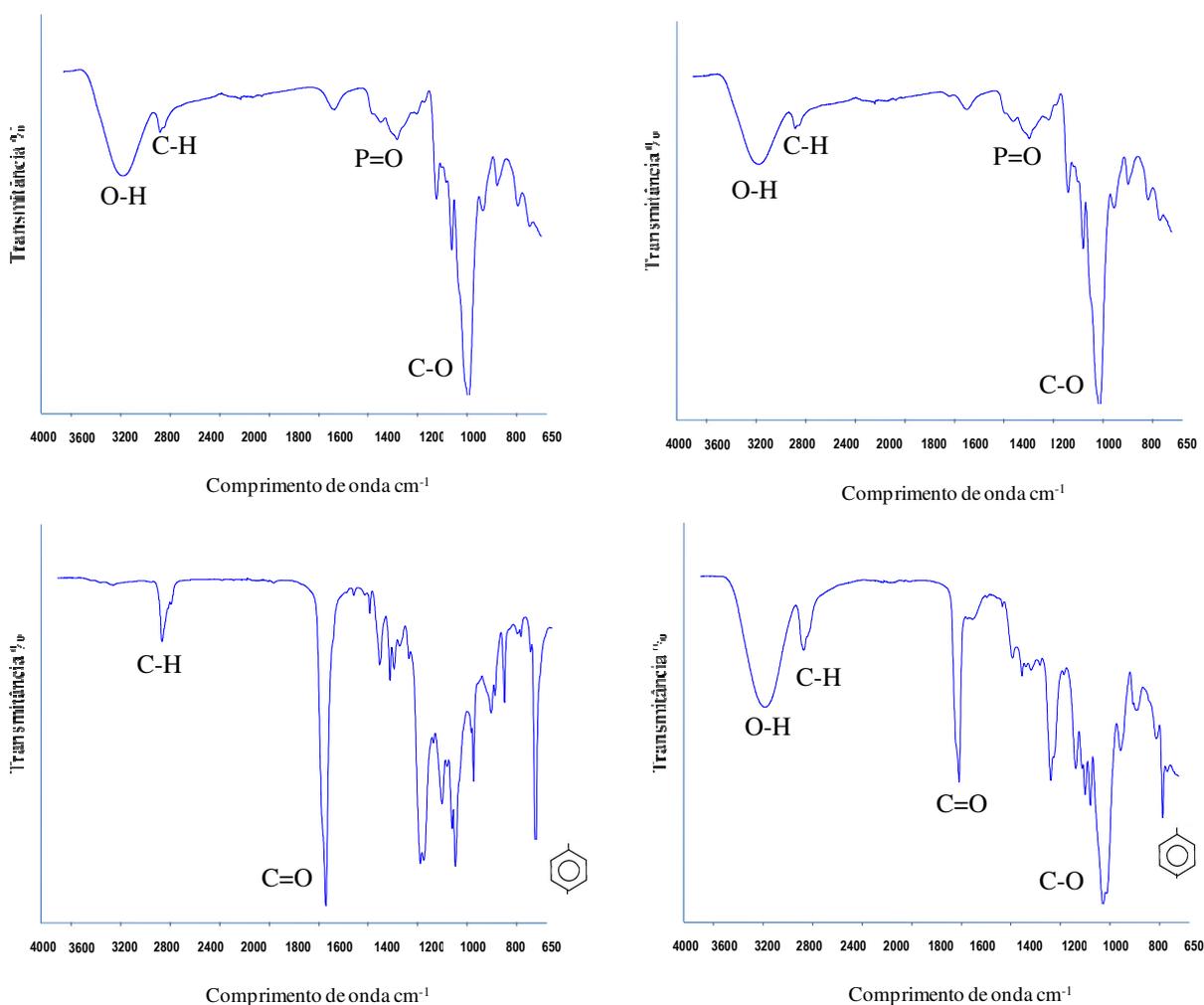
orientação do filme é mais pronunciada na direção de fabricação do material, conforme esperado devido ao baixo valor da razão de sopro empregada em sua fabricação.

Os termoplásticos à base de amido nativo geralmente apresentam maior viscosidade e piores propriedades de fusão que polímeros sintéticos [20]. Assim, a forma como os aglomerados de grânulos de amido está distribuída nos filmes pode ser explicada pela diferença de viscosidade entre o ATp e o PBAT fundidos. O ATp fundido é mais viscoso que o PBAT fundido, nas temperaturas de processamento utilizadas (em torno de 120°C). Dessa forma, os aglomerados de ATp se dispersaram em meio a uma fase rica em PBAT [12]. *Sakanaka* [13] e *Costa* [12], estudando filmes extrusados em equipamento tubular com 70% de amido de mandioca e 30% de polibutileno succinato adipato (PBSA) e PBAT, respectivamente, obtiveram filmes com estruturas morfológicas similares às encontradas neste estudo.

Segundo o manual de informações técnicas do fabricante [6] o PBAT possui boa compatibilidade com o amido, portanto, nenhum agente compatibilizante foi adicionado. Entretanto, a presença de grandes domínios de fase, constituídos de ATp e de grânulos de amido que permaneceram intactos após a extrusão, indica que não houve uma completa compatibilização entre os amidos e o PBAT. *Ren et al.* [21], ao trabalhar com misturas binárias e ternárias de ATp, PLA e PBAT observaram que, com a adição de agentes compatibilizantes, os grânulos de amido foram em sua maioria fundidos obtendo-se uma fase contínua entre o ATp e a matriz polimérica sintética. Os grupos anidrido do compatibilizante adicionado reagiram com as hidroxilas do amido, formando ligações ésteres produzindo, assim, uma morfologia mais fina e uniforme. Segundo *Marinch* [22] quando dois polímeros são misturados por extrusão deve ocorrer a dispersão e a distribuição das partículas, formando apenas uma fase polimérica.

**3.5 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier e Módulo de Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR).** A análise e comparação dos espectros de infravermelho das matérias-primas puras e do produto final nos permitem visualizar novos

espectros que indicam a formação/quebra de ligações químicas. A Figura 3 apresenta os espectros do amido nativo (A), amido reticulado (B), PBAT (C) e do filme AN/AM/PBAT 60:10:30 (D).

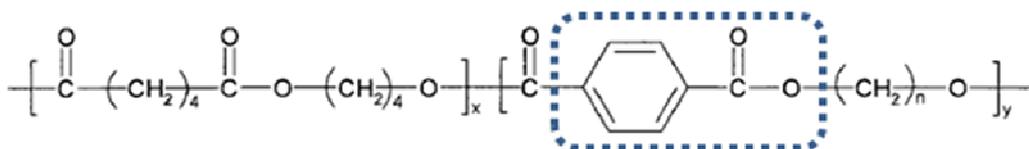


**Figura 3** – Espectros no infravermelho: (A) amido nativo, (B) amido reticulado, (C) filme de PBAT puro, (D) filme de AN/AM/PBAT 60:10:30.

No espectro do amido nativo observou-se uma grande banda na região de 3200 cm<sup>-1</sup> que corresponde às associações envolvendo os grupos O-H, devido às interações de hidrogênio intermoleculares. Os estiramentos referentes às ligações C-H ocorrem na região de 3000 cm<sup>-1</sup> e podem se apresentar sobrepostos com os picos do O-H. No caso do amido

aparece um pico bem definido na região de  $2930\text{ cm}^{-1}$ . O pico pronunciado presente na região de  $1000\text{ cm}^{-1}$  refere-se ao estiramento das ligações C-O éter [23]. O espectro do amido reticulado apresenta-se muito similar ao do amido nativo, isto ocorre porque o FTIR - ATR é um método qualitativo. Para observar diferenças quantitativas, entre os estiramentos na região das hidroxilas e dos componentes fosfóricos do amido nativo e reticulado, seria necessário empregar o método quantitativo de Espectroscopia de Infravermelho Próximo com Transformada de Fourier (FT-NIR) [23].

As ligações C=O de ésteres geralmente apresentam bandas de absorção na região de  $1735\text{ cm}^{-1}$ . Entretanto, quando a carbonila está conjugada com um grupo aromático (conforme destacado na Figura 4 na estrutura do PBAT) ocorre um deslocamento de 15 a  $25\text{ cm}^{-1}$  no número de onda. Portanto, a banda visualizada na região de  $1.700\text{ cm}^{-1}$  (Figura 3C) corresponde ao estiramento das ligações C=O estér [23]. O pico na região de entre  $650$  e  $800\text{ cm}^{-1}$  corresponde à absorção devido à substituição *para* do anel aromático.

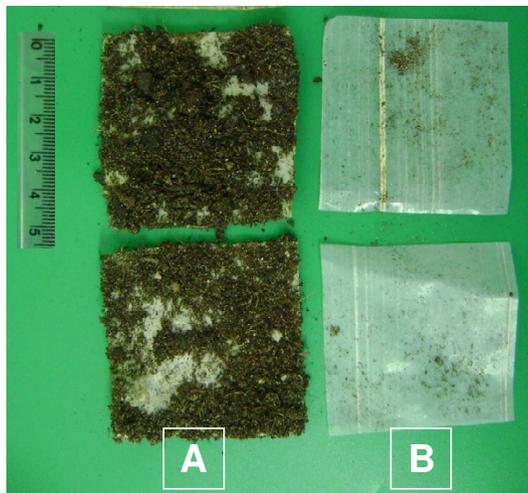


**Figura 4** – Estrutura química do poli (adipato de butileno-co-tereftalato) (PBAT).

Comparando-se os espectros das matérias-primas puras com o espectro do filme de AN/AM/PBAT 60:10:30 (Figura 3D), observou-se a presença das principais bandas de cada componente, como a banda referente às ligações O-H, C-H, C=O e substituição *para* do anel aromático, entretanto não foi observada a formação ou desaparecimento de picos. Portanto, pode-se concluir que houve apenas uma interação física entre as moléculas, não havendo formação de novos grupos químicos (ligações covalentes).

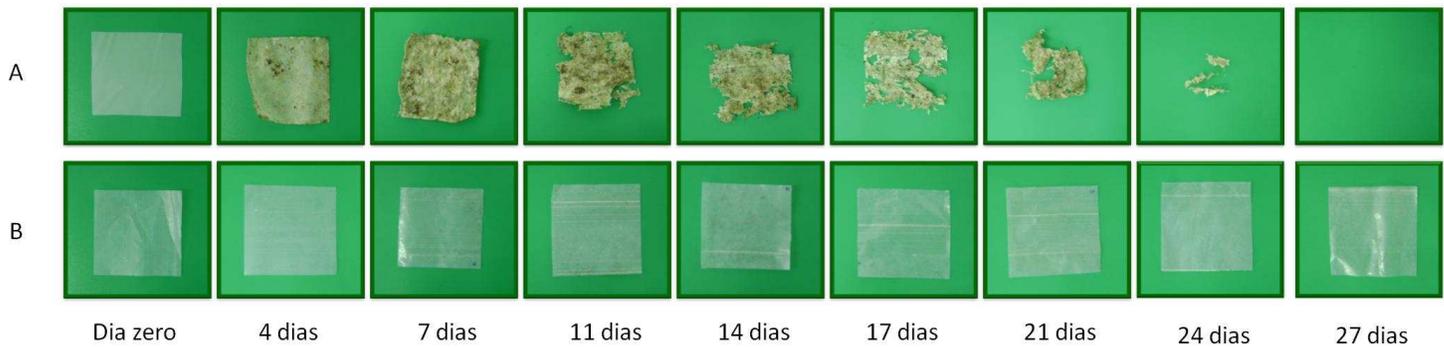
**3.6 Degradação em solo simulado.** Após cada estágio de degradação em solo simulado os filmes foram fotografados e pesados segundo a ASTM G160 [11]. Ao serem desenterrados observou-se que os filmes de AN/AM/PBAT 60:10:30 encontravam-se impregnados de

terra que formava uma camada sobre a superfície enquanto os filmes de PBAT apresentaram apenas um pouco de terra na superfície (Figura 5).

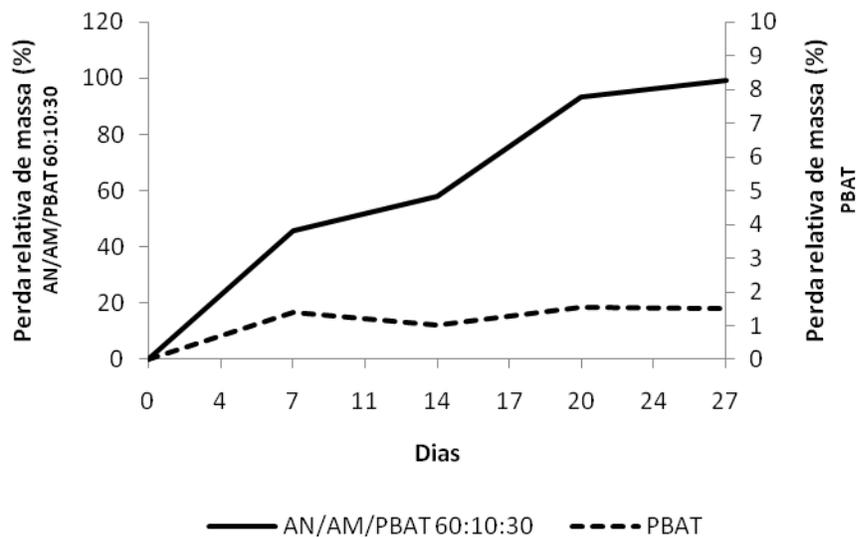


**Figura 5** – Aspecto dos filmes de AN/AM/PBAT 60:10:30 (A) e dos filmes de PBAT (B) ao sair do solo.

Pode ser observado, na Figura 6, que após 7 dias enterrados no solo, os filmes de AN/AM/PBAT 60:10:30 já apresentavam visualmente sinais de degradação, como a presença de orifícios que são indicativos do início do ataque microbiano. Além disso, verificou-se que os filmes sofreram uma perda de massa de 45,8% neste mesmo período de tempo (Figura 7). Com 11 dias, os filmes já se encontravam bastante degradados e, após 14 dias, foi observada uma perda de massa de 58%. Aos 21 dias em solo, foram encontrados apenas fragmentos, com perda de mais de 90% de massa. Depois de 24 dias, foram encontrados apenas alguns fragmentos que já se misturavam com a terra e após 27 dias os filmes já não apresentavam fragmentos visíveis no solo. O filme de PBAT não apresentou mudanças perceptíveis na análise visual e não sofreu uma alteração significativa na massa, apresentando uma perda de apenas 1,5% após 27 dias enterrado no solo (Figura 7).



**Figura 6** – Degradação em solo compostado de filmes de AN/AM/PBAT 60:10:30 (A) e filmes de PBAT (B) para cada tempo de permanência no solo.



**Figura 7** – Perda relativa de massa em função do tempo de permanência no solo de filmes de AN/AM/PBAT 60:10:30 e PBAT

Os resultados desse estudo demonstraram que a presença do amido acelerou a degradação do PBAT. Fato semelhante foi observado em alguns estudos de degradação de

blendas de amido de mandioca e poliestireno [22, 25]. Segundo os autores, o consumo do amido circundante pelos microrganismos faz com que ocorra deterioração das propriedades mecânicas, facilitando a quebra do material por outros mecanismos de degradação e deixando a matriz polimérica suscetível ao ataque dos microrganismos.

*Kijchavengkul et al.* [26], ao estudarem a degradação em solo de filmes de PBAT, observaram que os filmes mantiveram-se inalterados até a 16ª semana e, somente na 24ª semana de enterramento, a análise visual revelou orifícios e início de erosão na superfície dos filmes. Os autores também verificaram, por meio de micrografias de MEV, que a atividade microbiana começou por volta da 20ª semana e continuou progressivamente até o fim do experimento (39 semanas). Tal fato explica porque os filmes de PBAT após 27 dias em solo encontravam-se visualmente intactos.

A desintegração em solo é apenas um dos itens para atestar a compostabilidade de um polímero. Segundo o Instituto de Produtos Biodegradáveis (BPI) [27] a fim de ser identificado como compostável um produto deve atender a ASTM D6400-04 [1] que além da desintegração em ambiente de compostagem inclui a biodegradabilidade inerente (razão de conversão de carbono orgânico em CO<sub>2</sub>) e a segurança terrestre e aquática (níveis de metais pesados e toxicidade). *Witt et al.* [28] investigaram a formação e o efeito ecotoxicológico dos compostos intermediários formados durante a degradação biológica de copolíesteres alifáticos-aromáticos (PBAT) e verificaram que nenhum efeito toxicológico significativo foi observado para os intermediários monoméricos ou para os intermediários oligoméricos formados durante a compostagem. Além disso, ao realizar testes respirométricos com o PBAT, observaram uma de conversão CO<sub>2</sub> superior a 90% em 180 dias de ensaio, habilitando o PBAT na categoria de compostável. Segundo a BASF [6], o PBAT, comercialmente conhecido como Ecoflex®, possui o selo de compostabilidade que é conferido aos produtos que atendem aos requisitos da norma norte-americana ASTM D6400-04 [1]. Portanto, devido à natureza compostável de seus constituintes, os resultados deste estudo indicam que o filme obtido a partir da mistura AN/AM/PBAT 60:10:30 é biodegradável/compostável.

#### **4. Conclusões**

O filme de AN/AM/PBAT 60:10:30 apresentou elevados coeficientes de permeabilidade ao vapor de água e ao oxigênio, provavelmente devido a sua estrutura heterogênea, com a presença de grânulos de amidos intactos, que resistiram ao cisalhamento gerado durante o processo de extrusão, visualizados nas micrografias de MEV e de microscopia de luz polarizada, e devido à falta de interação química entre seus componentes, conforme verificado nas análises de FTIR-ATR.

Após 27 dias em solo os filmes de AN/AM/PBAT estavam completamente degradados (por análise visual), enquanto o filme de PBAT puro permaneceu íntegro e havia perdido somente 1,5 % de sua massa inicial. Provavelmente, a aceleração da degradação do PBAT na presença do amido ocorre porque o amido facilita a degradação do material por outros mecanismos, deixando a matriz polimérica mais suscetível ao ataque de microorganismos. Apesar da desintegração em solo ser apenas um dos itens para atestar a compostabilidade de um polímero, devido à natureza compostável de seus constituintes, os resultados deste estudo indicam que o filme obtido a partir da mistura AN/AM/PBAT 60:10:30 é biodegradável/compostável.

#### **6. Agradecimentos**

À Corn Products pelo fornecimento do amido de milho nativo AX3001 (AN) e amido de milho modificado (AM) RD355. À BASF pelo fornecimento do Ecoflex®. Ao CNPq pela bolsa de estudos de EB

#### **7. Referências**

- [1] ASTM (American Society for Testing Materials) designation: D6400 - Standard Specification for Compostable Plastics, 2004.
- [2] Avérous L, Boquillon N “Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours”, *Carbohydr. Polym.*, **56**, 111 (2004).

- [3] Galdeano MC, Grossmann MVE, Mali S, Bello-Perez LA, Garcia MA, Zamudio-Flores PB. Effects of production process and plasticizers on stability of films and sheets of oat starch. *Mat. Sci. Eng. C*, **29**, 492 (2009).
- [4] Chiou B-S, Yee E, Glenn GM, Orts WJ. Rheology of starch–clay nanocomposites. *Carbohydr. Polym.*, **59**, 467 (2005).
- [5] Wurzburg O. B. *Modified Starches: Properties and Uses*. Boca Raton (USA): CRC-Press Inc. (1986).
- [6] BASF – The Chemical Company. Ecoflex® - Biodegradable polyester for compostable film. Versão 1, 26/05/2004. Disponível em <http://www.basf.com.br/default.asp?id=1216>. Acesso em 20 jan 2010.
- [7] Biasutti, E.A.R. - “*Blendas poliméricas e nanocompósitos à base de amido: propriedades mecânicas, estruturais e de barreira e compostagem em solo simulado*”, Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Brasil (2011).
- [8] ASTM (American Society for Testing Materials) designation: E96/E96M-05 (23°C/75%UR) – Standard test methods for water vapor transmission of materials, 2005.
- [9] Sarantópoulos CIGL, Oliveira ML, Coltro L, Vercelino ARM, Corrêa GEE. *Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades*. Campinas: CETEA/ITAL, 2002. 267p.
- [10] ASTM (American Society for Testing Materials) designation: F1927 – Standard Test Method for Determination of Oxygen Gas Transmission Rate, Permeability and Permeance at Controlled Relative Humidity Through Barrier Materials Using a Coulometric Detector, 2007.
- [11] ASTM (American Society for Testing Materials) designation: G160 – Evaluating Microbial Susceptibility of Nonmetallic Materials by Laboratory Soil Burial, 1998.
- [12] Costa DLMG. *Produção por extrusão de filmes de alto teor de amido termoplástico com poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT)*, Dissertação de Mestrado. Londrina, Brasil. Universidade Estadual de Londrina, 2008.
- [13] Sakanaka LS. *Confecção de filmes biodegradáveis por extrusão de blendas de amido termoplástico e polibutileno succinato co-adipato (PBSA)*, Tese de Doutorado. Londrina, Brasil. Universidade Estadual de Londrina. Londrina, 2007.
- [14] Müller CMO, Yamashita F, Laurindo J.B. Evaluation of the effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. *Carbohydr. Polym.*, **72**, 82 (2008).
- [15] Branderelo RPH. *Filmes biodegradáveis de amido e poli(butileno adipato cotereftalato) (PBAT) adicionados de surfatante e óleo de soja*, Tese de Doutorado. Londrina, Brasil. Universidade Estadual de Londrina. Londrina, 2010.

- [16] Bertuzzi MA, Castro-Vidaurre EF, Armada M, Gottifredi JC. Water vapor permeability of edible starch based films. *J. Food Eng.*, **80**, 972 (2007).
- [17] Martino, R. *Modern Plastics Encyclopedia*. New York: McGraw-Hill, 1989. 938pp
- [18] Mergen I. *Estudo da Perda de Vácuo em Embalagens Multicamadas para Produtos Cárneos Curados*, Dissertação de Mestrado. Santa Catarina, Brasil. Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.
- [19] Avérous L. Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: A review. *J. Macro. Sci. Polym.C*, **24**, 231 (2004).
- [20] Maliger RB, Mcglashan SA, Halley PJ, Matthew LG. Compatibilization of starch-polyester blends using reactive extrusion. *Polym. Eng. Sci.*, **46**, 248 (2006).
- [21] Ren J, Fu H, Ren T, Yuan W. Preparation, characterization and properties of binary and ternary blends with thermoplastic starch, poly(lactic acid) and poly(butylene adipate-co-terephthalate). *Carbohydr. Polym.*, **77**, 576 (2009).
- [22] Manrich S. *Processamento de termoplásticos- Rosca Única, Extrusão & Matrizes, Injeção e Moldes*. São Paulo:Artliber, p.107-110, 2005.
- [23] Pavia DL, Lampman GM, Kriz G S. Infrared Spectroscopy. Chapter 2, p. 13 – 101. In. *Introduction to spectroscopy: a guide for students of organic chemistry*. 3rd ed. USA: Brooks/Cole, p 579., 2001.
- [24] D. Schlemmer; M. J. A. Sales; I. S. Resck. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 2010, 20, 6.
- [25] S. Kiatkamjornwong; M. Sonsukb; S. Wittayapichetc; P. Prasassarakichd; P.-C.Vejjanukrohe. *Polymer Degradation and Stability*, 1999, 66, 323.
- [26] Kijchavengkul T, Auras R, Rubino M, Alvarado E, Montero JRCO, Rosales JM. Atmospheric and soil degradation of aliphatic-aromatic polyester films. *Polym. Degrad. Stabil.*, **95**, 99 (2010).
- [27] BPI (Biodegradable Products Institute) – Disponível em:< <http://www.bpiworld.org/>> acesso em: 20 jan. 2010.
- [28] Witt U, Einig T, Yamamoto M, Kleeberg I, Deckwer WD, Müller RJ. Biodegradation of aliphatic-aromatic copolyesters: evaluation of the final biodegradability and ecotoxicological impact of degradation intermediates. *Chemosphere*, **44**, 289 (2001).

**ARTIGO IV – Variação das propriedades mecânicas de blendas de amido de milho e  
PBAT durante a compostagem em solo simulado**

---

Submetido para revista Polímeros

ISSN 1678-5169



## **Varição das propriedades mecânicas de blendas de amido de milho e PBAT durante a compostagem em solo simulado**

Eliza Biasutti<sup>1</sup>, Marco-Aurelio De Paoli<sup>2</sup>, Yoon Kil Chang<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Departamento de Tecnologia de Alimentos - Unicamp, Campinas, SP- Brasil;*

<sup>2</sup> *Instituto de Química - Unicamp, Campinas, SP - Brasil.*

**Resumo:** Avaliou-se a variação das propriedades mecânicas de blendas de amido de milho (AN) e poli (adipato de butileno-co-tereftalato) (PBAT) em função do tempo de permanência em solo simulado. Duas blendas foram obtidas AN/PBAT 50:50 e AN/PBAT 60:40, com proporções em massa de 50 g de amido/ 50 g de PBAT e 60 g de amido/ 40 g de PBAT. Os ensaios de degradação em solo simulado foram realizados de acordo com a norma ASTM G160-98. As amostras permaneceram no solo por 3 meses, sendo removidas após 2, 4, 6, 8, 10 e 12 semanas. Foi verificado que, de uma forma geral, a blenda de AN/PBAT 50:50 apresentou redução na resistência à tração (RT) em função do tempo de enterramento no solo, enquanto que a blenda de AN/PBAT 60:40 apresentou um comportamento completamente distinto, exibindo um aumento da RT em função do tempo de permanência no solo. Ao final do ensaio, após 90 dias, as blendas ainda se encontravam apenas no início do ataque pelos micro-organismos, provavelmente devido à presença de uma fina camada externa de PBTA que, por se degradar mais lentamente, funcionaria como uma barreira, dificultando o acesso dos micro-organismos ao amido.

**Palavras-chave:** *degradação, compostagem, amido de milho, PBAT*

### **Changes in mechanical properties of corn starch and PBAT blends during composting in simulated soil**

**Abstract:** The variation of the mechanical properties of blends of corn starch (AN) and poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) was evaluated as a function of length of stay in simulated soil. Two blends were obtained AN/PBAT 50:50 and AN/ PBAT 60:40,

mass with ratios of 50 g starch / 50 g PBAT and 60 g starch / PBAT 40 g. The simulated soil degradation tests were performed according to ASTM G160 - 98. The samples remained in the soil for 3 months and were removed after 2, 4, 6, 8, 10 and 12 weeks. It was found that, in general, the blend of AN/PBAT 50:50 showed a reduction in tensile strength (RT) according to the time of burial in soil, while the blend of AN / 60:40 PBAT presented a completely different behavior, showing an increase in RT as a function of time in soil. At the end of the test, after 90 days, the blends were still only at the beginning of the attack by micro-organisms, probably due to the presence of a thin outer layer of PBTA that, because it degrades more slowly, act as a barrier hindering the access of micro-organisms to the starch.

**Keywords:** *degradation, composting, corn starch, PBAT*

## 1. Introdução

O desempenho ambiental de um produto ou um serviço é determinado como a soma de todos os impactos ao longo do ciclo de vida do produto. Assim, desde o início do processo de desenvolvimento do produto, o ciclo de vida completo desde o sistema de produção deve ser levado em conta para conseguir o melhor desempenho ambiental do novo produto<sup>[1]</sup>.

Os polímeros biodegradáveis podem ser divididos em 4 diferentes categorias: a) polímeros provenientes da biomassa, como amido e celulose; b) polímeros obtidos por produção microbiana, por exemplo os polihidroxialcanoatos (PHAs); c) polímeros convencionalmente e quimicamente sintetizados nos quais os monômeros são obtidos de agro-fontes, como o ácido polilático (PLA); e d) polímeros nos quais os monômeros e polímeros são obtidos convencionalmente por síntese química, como o PBAT. Esses diferentes polímeros biodegradáveis também podem ser classificados em duas famílias principais: os agro-polímeros (categoria a) e os poliésteres biodegradáveis (categorias b-d)<sup>[2]</sup>.

Blendas de amido com polímeros biodegradáveis têm sido estudadas no sentido de melhorar a resistência à umidade e propriedades mecânicas desses materiais<sup>[3-5]</sup>. Entretanto,

um plástico ambientalmente correto, ou um plástico verde, além de ser biodegradável precisa ser compostável. Plástico compostável é um plástico que sofre degradação por processos biológicos durante a compostagem para produção de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), água, compostos inorgânicos e biomassa, a uma taxa consistente com aquela de outros materiais compostáveis conhecidos, sem deixar resíduos visíveis distinguíveis ou tóxicos<sup>[6]</sup>.

A fim de ser identificado como compostável e receber o selo de compostabilidade da US Composting Council, o plástico deve atender à todos os requisitos descritos na norma ASTM D 6400-04<sup>[7]</sup> intitulada “Standard Specification for Compostable Plastics”. Segundo esta norma, para ser compostável um produto precisa apresentar: 1) Desintegração durante a compostagem; 2) Biodegradação inerente e 3) Segurança aquática e terrestre - níveis de metais pesados e toxicidade.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a variação das propriedades mecânicas de blendas de amido de milho (AN) e PBAT, obtidas por injeção, em função do tempo de permanência em solo compostado.

## **2. Experimental**

### *Matérias-primas*

O amido de milho nativo AX3001 foi doado pela Corn Products (São Paulo). O glicerol P.A foi adquirido da Labsynth Ltda (São Paulo). O poli (adipato de butileno-co-tereftalato) (Ecoflex®) foi doado pela BASF (São Paulo).

### *Obtenção das blendas*

O processo de obtenção das blendas foi realizado em três etapas: mistura das matérias-primas em homogeneizador de alta rotação (MH Equipamentos, modelo 3385, São Paulo) por 2 minutos a 1750 RPM, extrusão da mistura para obtenção dos pellets e injeção dos pellets para moldagem dos corpos-de-prova (CP). Para obtenção dos pellets foi empregada uma extrusora monorosca Wortex WEX, L/D 32 (Wortex Máquinas, Campinas). O perfil de temperatura durante a extrusão foi de 100/120/120/120 °C nas zonas do canhão e 110 °C na matriz e a velocidade de rotação foi de 60 rpm. Para a moldagem dos corpos-de-prova (CP) foi empregada uma injetora Arburg Allrounder 221K 250/75 (Arburg,

Loburg). O perfil de temperatura durante a injeção foi de 100/120/120/120/120 °C nas zonas do canhão e a temperatura do molde foi de 30 °C. O volume de dosagem foi 14 cm<sup>3</sup>, o volume de injeção foi 2 cm<sup>3</sup>/s e a pressão de injeção e de recalque foi de 1500 e 1100 bar, respectivamente. O molde empregado fornece CP para ensaios mecânicos segundo as especificações da norma ASTM D638-08<sup>[8]</sup>.

Duas blendas foram obtidas, nomeadas de AN/PBAT 50:50 e AN/PBAT 60:40, de acordo com a proporção em massa de amido e PBAT, Tabela 1. A concentração de glicerol foi de 20% em relação ao amido. As blendas com 70 g de amido (30 g PBAT) não exibiram características adequadas para injeção, o material fundido apresentou-se muito viscoso provocando entupimento do bico de injeção.

**Tabela 1** – Composição das blendas de amido e PBAT

Blenda	Proporção em massa (g)		
	Amido de milho	PBAT	Glicerol
AN/PBAT 50:50	50	50	10*
AN/PBAT 60:40	60	40	12*

\*20% em relação ao amido

#### *Degradação em solo simulado*

Os ensaios de compostagem em solo simulado foram realizados de acordo com a norma ASTM G160–98<sup>[9]</sup>. Para o preparo do solo foram misturadas partes iguais de solo fértil (com baixo teor de argila), esterco de boi e areia, totalizando 4,5 kg. A mistura foi colocada em uma caixa e envelhecida por 3 meses monitorando-se a umidade (20 a 30%). Para iniciar o experimento, 500 g do solo foram colocados em caixas plásticas pretas e foi utilizado um aparato capaz de manter a umidade relativa (UR) interna da caixa em aproximadamente 90%, e conseqüentemente, a umidade do solo entre 20 e 30%. Após enterrar as amostras, as caixas foram colocadas em estufa a 30 °C.

Antes de serem enterrados os CP foram condicionados por 48 h a 23 °C e 50% de UR e então foram pesados e fotografados. Em cada caixa foram colocadas duas amostras e para cada amostra foram enterrados cinco CP.

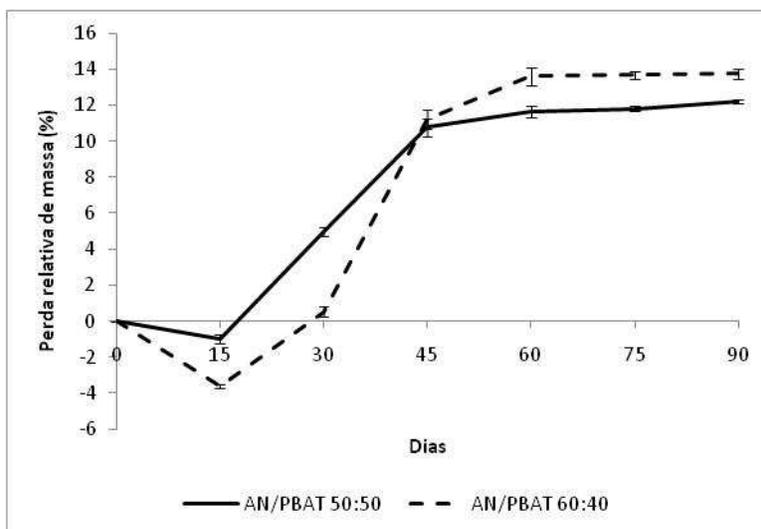
As amostras permaneceram no aparato por 3 meses, sendo removidas após 2, 4, 6, 8, 10 e 12 semanas. Após remoção, os CP foram cuidadosamente limpos com um pincel macio e condicionados nas mesmas condições iniciais (48 h/ 23 °C/ 50% UR) antes da pesagem, fotos e ensaios mecânicos. As condições de condicionamento dos CP foram baseadas na norma estabelecida para ensaios mecânicos<sup>[8]</sup>.

### *Propriedades mecânicas*

As propriedades de tração das amostras foram determinadas de acordo com a norma ASTM D 638-08<sup>[8]</sup>. Os corpos-de-prova foram ensaiados em uma máquina universal de ensaios marca Instron, modelo 5500R, operando com célula de carga de 1 kN. Velocidade utilizada foi de 50 mm/min e a distância inicial entre as garras de fixação de 115 mm. O ensaio foi conduzido em ambiente controlado a 23 °C ± 2 e 50% ± 3 de umidade relativa, após condicionamento das amostras nesse mesmo ambiente por no mínimo 48 h. Cada parâmetro mecânico foi determinado a partir dos 5 espécimes testados.

### **3. Resultados e discussões**

Analisando-se a perda de massa em função do tempo de enterramento em solo, Figura 1, observa-se que as blendas de AN/PBAT 50:50 e AN/PBAT 60:40 exibiram comportamento similar. Ambas amostras apresentaram uma perda de massa acentuada nos primeiros 45 dias sendo que, após 60 dias, as blendas atingiram um patamar de perda de massa. O ganho de massa exibido nos primeiros 15 dias de ensaio pode ser devido à absorção de água pelas blendas, que exibiram uma absorção de 10,4% e 16,7% para AN/PBAT 50:50 e AN/PBAT 60:40, respectivamente, após 24 horas imersas em água sob agitação conforme procedimento 7.1 da ASTM D 570– 8<sup>[10]</sup>.



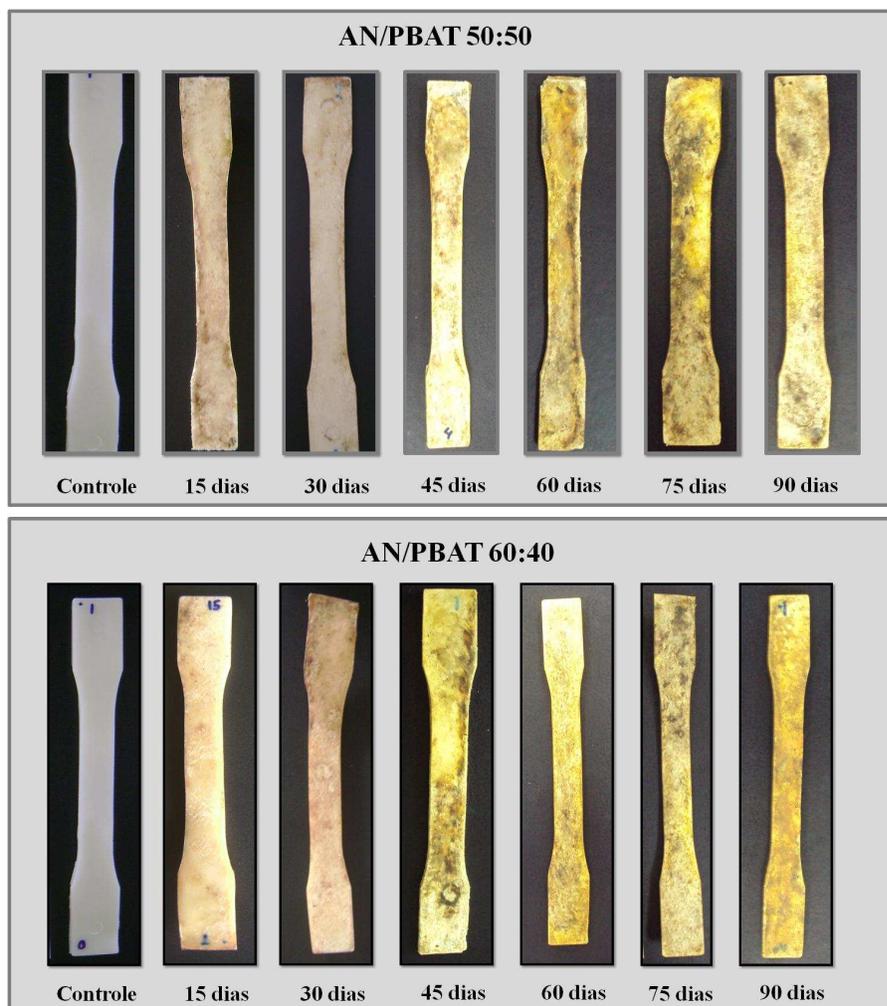
**Figura 1** – Porcentagem de perda de massa em função do tempo de permanência em solo das blendas de AN/PBAT 50:50 e AN/PBAT 60:40.

Para todos os tempos de ensaio (15, 30, 45, 60, 75 e 90 dias), observou-se que, ao serem desenterrados, os CP encontravam-se impregnados de terra formando uma camada sobre a superfície, Figura 2.



**Figura 2** – Aspecto dos corpos-de-prova das blendas de AN/PBAT 50:50 e AN/PBAT 60:40 ao sair do solo após 15 dias enterrados em solo.

Conforme exibido na Figura 3, os CP adquiriram uma coloração marrom amarelada e a diferença visual mais perceptível foi o empenamento dos mesmos. Este empenamento foi mais acentuado nos CP da blenda de AN/PBAT 60:40. Também foi possível perceber visualmente a degradação dos CP nas extremidades, que se apresentavam frágeis e desprendendo material (Figura 4 B e C).



**Figura 3** – Aspecto dos corpos-de-prova das blendas de AN/PBAT 50:50 e AN/PBAT 60:40 em função do tempo de permanência no solo.



**Figura 4** – Aspecto visual de corpos-de-prova de blendas de AN/PBAT 60:40 após 15 dias em solo. Detalhes em (A) empenamento e (B) e (C) degradação das extremidades.

A Tabela 2 apresenta os valores da resistência à tração (RT), que corresponde à relação entre a força medida e a área transversal do CP, das blendas de AN/PBAT 50:50 e AN/PBAT 60:40 em função do tempo de permanência em solo. Observando-se a tabela pode ser verificado que a blenda de AN/PBAT 50:50 apresentou uma redução na RT em função do tempo de enterramento no solo enquanto a blenda com 60% de amido não apresentou diferença significativa entre os valores da RT nos diferentes tempos de permanência no solo. Observa-se que passados apenas 15 dias no solo a blenda de AN/PBAT 50:50 apresentou uma perda de aproximadamente 22% na RT e após 30 dias essa redução chegou a 46%. Entretanto verifica-se que a RT das blendas após 30 dias praticamente não variou, apresentando uma perda de 48,34% da RT, após os 3 meses de ensaio (Tabela 2).

Também pode ser observado que a blenda de AN/PBAT 60:40 apresentou maiores valores de RT em relação à blenda com 50% de amido, em todos os tempos do ensaio. Este fato pode ser explicado pela provável cristalização do amido na amostra. Van Soest et al. <sup>[11]</sup> ao estudarem as mudanças nas propriedades mecânicas de amido termoplástico de batata em função das alterações de cristalinidade, verificaram que as amostras estocadas a 90% de UR apresentaram um aumento substancial na RT devido a cristalização/

retrogradação do amido. Segundo os autores, a amilose amorfa e a amilopectina formam estruturas dupla-hélice que se agregam formando uma estrutura cristalina Tipo-B. A cristalinidade reforça a rede de amido devido à reticulação física levando a um aumento na RT. Em estudos posteriores, o acompanhamento das modificações da cristalinidade das blendas, nos diferentes tempos de degradação em solo, por meio das análises de difração de raios-X, poderá contribuir para elucidação deste fenômeno.

**Tabela 2** - Resistência à Tração (RT) em função do tempo de enterramento em solo.

Tempo em solo (dias)	AN/PBAT 50:50	AN/PBAT 60:40
	Resistência à Tração ( MPa)	
0	9270±144 <sup>aA</sup>	8970±111 <sup>a,bb</sup>
15	7240±213 <sup>bA</sup>	11090±2468 <sup>ab</sup>
30	4990±352 <sup>c,dA</sup>	6350±487 <sup>bb</sup>
45	5500±180 <sup>dA</sup>	7710±518 <sup>bb</sup>
60	5250±634 <sup>dA</sup>	9230±738 <sup>a,bb</sup>
75	4390±416 <sup>cA</sup>	9220±260 <sup>bb</sup>
90	4790±515 <sup>c,dA</sup>	9220±611 <sup>a,bb</sup>

Médias com letras minúsculas distintas na mesma coluna demonstram diferenças estatisticamente significativas da RT entre os diferentes tempos, pelo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

Médias com letras maiúsculas distintas na mesma linha demonstram diferenças estatisticamente significativas da RT entre as amostras para o mesmo tempo, pelo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

Ao analisar as fraturas dos corpos-de-prova após o ensaio de tração, foi possível visualizar, em todas as amostras, a presença de uma fina camada na superfície dos CP. Este fenômeno está de acordo com o descrito por Avérous & Fringant<sup>[12]</sup> que, ao estudarem a associação entre amido e poliésteres obtidos por injeção, verificaram a formação de uma

fina camada de poliéster na face externa dos CP. Segundo esses autores, esse fenômeno ocorre durante a fase de enchimento do molde devido à migração do poliéster em direção à superfície fria do molde.

Ao final do ensaio, após 90 dias em solo, as blendas ainda se encontravam apenas no início do ataque pelos micro-organismos.

Foi demonstrado anteriormente que a presença do amido acelerou a degradação de filmes compostos por blendas de amido de milho e reticulado e PBAT <sup>[15]</sup>. O consumo do amido circundante pelos microrganismos faz com que ocorra deterioração das propriedades mecânicas, facilitando a quebra do material por outros mecanismos de degradação, deixando a matriz polimérica suscetível ao ataque dos micro-organismos<sup>[16-17]</sup>. Entretanto, no caso das blendas, a camada de PBAT na superfície dos CP, por se degradar mais lentamente em solo<sup>[18]</sup>, funcionou como uma barreira, dificultando o acesso dos micro-organismos ao amido. A provável presença de uma fina camada de PBAT, visualizada nas fraturas, pode explicar o fato de os CP, após 90 dias em solo, ainda encontrarem-se em um estado de degradação pouco avançado.

#### **4. Conclusões**

A resistência à tração dos CP variou em função do tempo de permanência no solo apresentando, no geral, uma redução nos valores para a blenda de AN/PBAT 50:50 e um aumento para a blenda de AN/PBAT 60:40.

Após 90 dias enterradas em solo, as blendas estudadas ainda se encontravam em um estado de degradação pouco avançado, provavelmente devido à presença de uma fina camada de PBTA na superfície dos corpos-de-prova, que por se degradar mais lentamente, funcionaria como uma barreira ao ataque do amido pelos micro-organismos.

#### **5. Agradecimentos**

À Corn Produits pelo fornecimento do amido de milho nativo AX3001 e à BASF pelo fornecimento do PBAT (Ecoflex®). Ao CNPq pela bolsa de estudos de EB e de pesquisa de MADP.

## 6. Referências

1. Nielsen, P.H. & Wenzel, H. - J. Clean Prod., **10**, p.247 (2002).
2. Avérous, L. & Boquillon, N. - Carbohydr. Polym., **56**, p.122 (2004).
3. Avérous, L.; Moro, L.; Dole, P. & Fringant C. - Polymer, **41**, p.4157 (2000).
4. Ke, T. & Sun, X. – Am. Soc. Agric .Eng., **44**, p.945 (2001).
5. Pan, H. & Sun, S. – App. Eng. Agric., **19**, p.573 (2003).
6. ASTM (American Society for Testing Materials) designation: D883 – Standard terminology relating to plastics, 2008.
7. ASTM (American Society for Testing Materials) designation: D6400 - Standard Specification for Compostable Plastics, 2004.
8. ASTM (American Society for Testing Materials) designation: D638 – Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, 2008.
9. ASTM (American Society for Testing Materials) designation: G160 – Evaluating Microbial Susceptibility of Nonmetallic Materials by Laboratory Soil Burial, 1998.
10. ASTM (American Society for Testing Materials) designation: D 570 - Standard Test Method for Water Absorption of Plastics, 2005.
11. Van Soest, J.J.G.; Hulleman, S.H.D.; De Wit, D. & Vliegthart, J.F.G. – Carbohydr. Polym., **29**, p.225 (1996).
12. Avérous, L. & Fringant, C. – Polym. Eng. Sci., **41**, p.727 (2001).
13. Witt, U.; Einig, T.; Yamamoto, M.; Kleeberg, I.; Deckwer, W.D. & Müller, R.J. - Chemosphere, **44**, p.289 (2001).
14. Lucas, N.; Bienaime, C.; Belloy, C.; Queneudec, M.; Silvestre, F. & Nava-Saucedo, J.-E. - Chemosphere, **73**, p429 (2008).
15. Biasutti, E.A.R. - “*Blendas poliméricas e nanocompósitos à base de amido: propriedades mecânicas, estruturais e de barreira e compostagem em solo simulado*”, Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Brasil (2011).

16. Kiatkamjornwong, S.; Sonsukb, M.; Wittayapichetc, S.; Prasassarakichd, P. & Vejjanukrohe, P.-C. – Polym. Degrad. Stabil., **66**, p.323 (1999).
17. Schlemmer, D.; Sales, M.J.A. & Resck, I.S. - Polímeros, **20**, p.6 (2010).
18. Kijchavengkul, T.; Auras, R.; Rubino, M.; Alvarado, E.; Montero, J.R.C.O. & Rosales, J.M. – Polym. Degrad. Stabil., **95**, p.99 (2010).

## CONCLUSÕES GERAIS

A obtenção de blendas e nanocompósitos, cujo principal componente da matriz polimérica foi o amido, empregando-se os processos de extrusão, extrusão de filme tubular e injeção, mostrou-se uma alternativa tecnologicamente viável para o estudo e desenvolvimento de produtos plásticos biodegradáveis/compostáveis.

A adição de argila em blendas de amido e gelatina levou à obtenção de nanocompósitos que apresentaram um aumento nos valores de propriedades mecânicas devido ao processo de intercalação, evidenciado pelos resultados de difração de raios-X.

Por meio da metodologia de planejamento de misturas foi possível avaliar o efeito simultâneo do amido de milho nativo, amido de milho reticulado e PBAT nas propriedades mecânicas de filmes extrusados. No geral, os filmes apresentaram baixos valores de propriedades mecânicas e o filme ótimo (AN/AM/PBAT 60:10:30) apresentou elevados coeficientes de permeabilidade ao vapor de água e ao oxigênio, provavelmente devido a sua estrutura heterogênea, com a presença de grânulos de amidos intactos, visualizados nas análises de MEV e microscopia de luz polarizada, e devido à falta de interação entre seus componentes, verificada nas análises de FTIR-ATR. Maiores estudos são necessários a fim de melhorar a interação entre o amido e o PBAT, seja com relação aos parâmetros da extrusão ou pela adição de compatibilizantes biodegradáveis.

Por meio dos ensaios de degradação em solo simulado foi possível avaliar o comportamento dos filmes e das blendas de amido e PBAT durante a compostagem. A presença do amido nos filmes acelerou a degradação do PBAT, entretanto, nas blendas, o PBAT funcionou como uma barreira, retardando a degradação dos corpos-de-prova. Apesar da desintegração em solo ser apenas um dos itens para atestar a compostabilidade de um polímero, devido à natureza compostável de seus constituintes, pode-se concluir que os filmes e blendas de amido e PBAT, obtidos neste estudo, são biodegradáveis/compostáveis.

## ANEXO A

Artigo II - Coeficientes de regressão e ANOVA.

**Tabela A.1.** Coeficientes de regressão estimados para a resposta resistência à tração na direção de fabricação (RT-DF).

	<b>Coeficientes</b>	<b>Erro Padrão</b>	<b>t(5)</b>	<b>p-valor</b>
(A)Amido nativo	5,32*	0,41	13,13	0,00
(B)Amido reticulado	-2,78	2,31	-1,20	0,28
(C) PBAT	3,61*	0,41	8,91	0,00
AB	14,24*	4,42	3,22	0,02
AC	2,50	1,64	1,52	0,19
BC	13,74*	4,42	3,11	0,03

\*Termos estatisticamente significativos ao nível de 5% de significância.

**Tabela A.2.** Anova para resposta resistência à tração na direção de fabricação (RT-DF).

<b>Fontes de variação</b>	<b>Soma dos quadrados</b>	<b>Graus de liberdade</b>	<b>Quadrados médios</b>	<b>F calculado</b>	<b>p</b>
Regressão	5,93	5	1,19	6,44	0,0309
Resíduo	0,92	5	0,18		
Total	6,85	10			

Porcentagem de variação explicada ( $R^2$ ) = 86,57%.  $F(5;5;0,05) = 5,05$

**Tabela A3.** Coeficientes de regressão estimados para a resposta de alongamento na ruptura na direção de fabricação (AR-DF).

	<b>Coeficientes</b>	<b>Erro Padrão</b>	<b>t(5)</b>	<b>p-valor</b>
(A) Amido nativo	41,05*	4,33	9,47	0,00
(B) Amido reticulado	-1,35	24,74	-0,05	0,96
(C) PBAT	12,06*	4,33	2,78	0,04
AB	-28,30	47,26	-0,60	0,58
AC	-3,40	17,58	-0,19	0,85
BC	46,34	47,26	0,98	0,37

\*Termos estatisticamente significativos ao nível de 5% de significância.

**Tabela A.4.** Anova para resposta de alongamento na ruptura na direção de fabricação (AR-DF).

<b>Fontes de variação</b>	<b>Soma dos quadrados</b>	<b>Graus de liberdade</b>	<b>Quadrados médios</b>	<b>F calculado</b>	<b>p</b>
Regressão	658,03	5	131,61	6,26	0,03272
Resíduo	105,06	5	21,01		
Total	6,85	10			

Porcentagem de variação explicada ( $R^2$ ) = 86,23%.  $F(5;5;0,05) = 5,05$