



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS  
DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS  
LABORATÓRIO DE PESQUISA EM TECNOLOGIA DE  
EXTRUSÃO - LAPETEX



**DESENVOLVIMENTO DE PLÁSTICO BIODEGRADÁVEL  
A BASE DE AMIDO DE MILHO E GELATINA PELO  
PROCESSO DE EXTRUSÃO:  
AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS,  
TÉRMICAS E DE BARREIRA**

**Autor: Leonard Sebio**  
Engenheiro de Alimentos  
Mestre em Tecnologia de Alimentos

**Orientador: Prof. Dr. Yoon Kil Chang**

Tese apresentada ao curso de Pós-graduação da  
Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade  
Estadual de Campinas para a obtenção do título de  
**DOUTOR EM TECNOLOGIA DE ALIMENTOS**

Campinas agosto de 2003

---

**Prof. Dr. Yoon Kil Chang**  
(Presidente)

---

**Prof. Dr Carlos Alberto R. Anjos**  
(Titular)

---

**Profa. Dra. Célia Maria L. Franco**  
(Titular)

---

**Prof. Dr. Carlos Raimundo F. Grosso**  
(Titular)

---

**Profa. Dra. Fernanda P. Collares**  
(Titular)

---

**Pra. Dra. Miriam Dupas Hubinger**  
(Suplente)

---

**Prof. Dr. Ahmed Áthia El dash**  
(suplente)

*A todos aqueles que,  
acreditaram em mim,  
abriram seus espíritos,  
estenderam-me suas mãos,  
transmitiram-me otimismo e confiança,  
concederam-me oportunidades,  
reavivaram-me a força interior,  
fizeram-me ganhar espaços,  
cooperando direta ou indiretamente  
para que eu concretizasse este sonho,*

*A minha esposa Roseli Sebio com muito amor  
Ao meu pai Moise Sebio (in memoriam)  
A minha mãe Akolegon Glèlè  
A todos meus familiares  
A tribo Adja*

**DEDICO**

I-le kún. Ọmọ-bi-rin yàn. I-mọ-lẹ tán.  
Ẹ-nyin gbón. O-lù-kọ rin. O-rin dùn. Ọ-  
kun-rin yin. Ọ-rọ kàn. Ọ-ọ dín. Aiyé pin.  
Baba rán. A-rọ rin. Ẹmi run. O-ki-ki  
kàn. O-ti-tọ dùn. Oluwa yàn. I-ba-nú-ẹ  
tán. Ajo kún. Awa sín. Dūru dùn. Ọse  
tán.

### Provérbio africano Adja oyó

---

“Todas as vezes que se comprometerem a fazer algo na vida, procurem fazer do melhor modo com honestidade, sinceridade e, acima de tudo com senso e sensibilidade”.

“Não se curvem às críticas insensatas descomedidas de pessoas que nem sempre têm consciência de seu momento. Façam de suas vidas uma eterna conquista rumo ao conhecimento à grandeza de ser, à autenticidade e serão sempre vencedores.”

**M. Ghandi**

---

“Nós não herdamos a terra de nossos pais, mas nós a tomamos emprestada de nossos filhos...”

**(Provérbio indígena)**

---

“Exija muito de você mesmo, e espere pouco dos outros. Assim, muitos aborrecimentos lhe serão poupados.”

**Leonard Sebio**

---

“A essência do saber é em o tendo, aplicá-lo em proveito da sociedade.”

**Confúcio, (551-479 AC)**

---

La recherche scientifique ne doit pas seulement se limiter à la consommation d'idées, mais plutôt s'en prendre à en créer.

**Charles Baudelaire**

---

O dia mais bonito: **Hoje**

A coisa mais fácil: **Criticar**

O maior obstáculo: **O medo**

O pior erro: **O abandono**

A raíze de todos os males: **O egoísmo**

A distração mais bela: **O trabalho**

A pior derrota: **O desânimo**

A primeira necessidade: **comunicar-se**

O que mais faz feliz: **Ser útil ao demais**

O pior mistério: **A morte**

O pior defeito: **O mau humor**

A pessoa mais perigosa: **A invejosa**

O pior sentimento : **O rancor**

O presente mais belo: **O perdão**

O mais imprescindível: **O lar**

A rota mais rápida: **O caminho certo**

A sensação mais agradável: **A paz interior**

A proteção efetiva: **O sorriso**

O melhor remédio: **O otimismo**

A maior satisfação: **O dever cumprido**

A força mais potente: **A fé**

As pessoas mais necessárias: **Os pais**

A mais bela de todas as coisas: **O amor**

A pior decisão: **O medo de errar**

**Madre Teresa de Calcuta**

---

“Le Temps use l'erreur et poli la verité”

**Provérbio Haoussa**

---

“Comece fazendo o que é necessário, depois o que é possível e de repente você estará fazendo o que parecia impossível...”

**São Francisco de Assis**

---

“Tente, crie, invente, mude conceitos, derrube tabus... A humanidade agradece.”

**Leonard Sebio**

---

## ***AGRADECIMENTOS:***

---

Ao prof. Dr. Yoon Kil Chang, pela oportunidade, confiança, solidariedade, compreensão, apoio decisivo e principalmente pela liberdade de escolha desta pesquisa e o seu desenvolvimento permitindo-me um amadurecimento profissional seguro.

À Faculdade de Engenharia de Alimentos – FEA através de sua direção, biblioteca e, coordenadoria de pós-graduação pelos excelentes serviços administrativos prestados pelos seus funcionários (Cosme, Marcelo, Claudia, Creusa, Geraldo, etc)

Ao Departamento de Tecnologia de Alimentos – DTA através de seu corpo docente, seus funcionários (Marlene, Jaime, Adauto, Carlos, Edinho “majestade”, Valdecir, Reginaldo, Zé Roberto marceneiro, etc) pela sua prestatividade e principalmente ao laboratório de Cereais e Extrusão, pelas excelentes condições de trabalho oferecidas .

À banca examinadora pela leitura atenta , cuidadosa e pela disponibilidade de conduzir as observações sugeridas.

À técnica Alê (meiga artista), à Maria Carolina (Maricá – Canguinha), à Kelly Regina Azevedo (a poderosa), a Carla, Camila (Filhinha), à Maria José, Ana Maria à Márcia pelo incentivo e momentos de distração compartilhados.

Ao CNPq – Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento – pela concessão de bolsa e reserva técnica de banca para compra de materiais.

Ao Micro-Centro da Faculdade de Engenharia de Alimentos pelo apoio infraestrutural dispensado através seus funcionários, Sr. Paulo, Marçal, Ricardo, Estefani....

Aos inesquecíveis amigos Joaquim de Lira Filho e Ricardo Zebende (o carioca), cujas ausências se fazem sentir na troca de idéias e sugestões.

Aos colegas pós-graduados Miguel peruano, Nonato, Flavio cultura e pós-graduandos, Marcos (ISO 9000), o casal Jorge e Beth Minoru, Fernanda, Mateus, Miriam pelo companheirismo.

Ao Sr. Nilo Marques, funcionário exemplar do Laboratório de Cereais da FEA, que sempre de bom grado se disponibilizou espontaneamente para dar aquela força na operação de equipamentos, ao Jonas pela disponibilidade a sempre dar uma força no xerox.

À Dra. Márcia e às técnicas do lab. de polímeros do Instituto de Química da Unicamp, pela inestimável colaboração nos ensaios de tração.

À técnica Alice do lab. de embalagem - DTA, pela decisiva ajuda na determinação de propriedade de barreira.

À Corn Product do Brasil pela gentileza no fornecimento do amido de milho

À FLEISCHMANN ROYAL pela gentileza no fornecimento da gelatina.

Aos padrinhos Dener Almeida e Ana e familiares pela amizade, companheirismo e apoio.

Ao inesquecível Sr. Silas Rodrigues Santos meu pai substituto pelo amor, pelo apoio incondicional, incentivo e confiança.

Aos amigos Chika Ambrose, Patrícia e familiares pelo incentivo e torcida.

À Senhora dona Léa pelas orações, a Júlio Marcos, à tia Dulce Maria e os familiares pelo apoio e incentivo.

Ao conterrâneo e irmão Olivier Gbegan pelo apoio, aos colegas Kissala, Vilhete (VIP), Ivo, François, Marcos da Voga, etc, pelo incentivo e companheirismo.

Ao casal francês Guillaume e Catherine pelo incentivo, apoio e colaboração.

Aos afilhados Manaira Acaene e Inaê pela força, incentivo, apoio e reconhecimento.

Aos amigos de arbitragem e de futebol do clube Círculo Militar de Campinas pelos momentos de descontração nos finais de semana.

A Marcelo Albernaz da COPERION pelas sugestões técnicas em processo de extrusão.

À Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP – pela oportunidade e por existir como cidade universal do saber científico.

A todos aqueles que, embora não especificados nominalmente, contribuíram de uma forma ou de outra para a concretização deste trabalho.

	<b>PÁGINA</b>
ÍNDICE .....	VIII
ÍNDICE DE FIGURAS.....	XI
ÍNDICE DE TABELAS .....	XIV
NOMENCLATURA .....	XV
RESUMO .....	XIX
SUMMARY .....	XX
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	6
3. MATERIAIS E MÉTODOS .....	44
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	66
5. CONCLUSÕES.....	130
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	136
7. ANEXOS.....	144

<b>1.INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS</b> .....	<b>2</b>
1.1.1. OBJETIVOS.....	4
1.1.1.1. Gerais.....	4
1.1.1.2. Específicos.....	5
1.1.2. JUSTIFICATIVAS.....	5
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>6</b>
<b>2.1. OS POLÍMEROS</b> .....	<b>7</b>
<b>2.2. POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS</b> .....	<b>8</b>
2.2.1. POLÍMEROS NATURAIS.....	10
2.2.1.1. Amido como materiais termoplásticos.....	12
2.2.1.2. Gelatina.....	14
2.2.1.3. Polímeros de origem bacteriana.....	15
2.2.1.4. Polímeros sintéticos.....	16
2.2.2. POLÍMEROS NATURAIS ASSOCIADOS AOS DE SÍNTESE.....	19
2.2.2.1. Amido inserido como carga.....	19
2.2.2.2. Materiais a base de polímeros sintéticos e de amido gelatinizado.....	20
2.2.2.3. Materiais a base de polímeros sintéticos e de amido majoritário.....	22
2.2.3. FATORES DE DEGRADAÇÃO DOS POLÍMEROS.....	23
<b>2.3. PROCESSO TECNOLÓGICO</b> .....	<b>24</b>
2.3.1. EXTRUSÃO TERMOPLÁSTICA.....	25
2.3.1.1. O extrusor.....	25
2.3.1.2. Processo de extrusão.....	26
2.3.2. MODIFICAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DO AMIDO PROCESSADO.....	28
2.3.3. AGENTES PLASTIFICANTES E SOLVENTES.....	29
<b>2.4. PROPRIEDADES DOS MATERIAIS POLIMÉRICOS</b> .....	<b>31</b>
2.4.1. FUNDAMENTOS BÁSICOS SOBRE PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	31
2.4.1.1. Resistência Máxima à Tração .....	33
2.4.1.2. Resistência à Tração na Ruptura.....	33
2.4.1.3. Alongamento na Ruptura.....	34
2.4.1.4. Módulo de Elasticidade ou de Young.....	34
2.4.1.5. Tensão de Tração no ponto de Escoamento.....	34

2.4.2. FUNDAMENTOS BÁSICOS SOBRE PROPRIEDADES DE BARREIRA....	35
2.4.3. FUNDAMENTOS BÁSICOS SOBRE PROPRIEDADES TÉRMICAS .....	38
2.4.4. TRANSIÇÕES FÍSICAS DOS POLÍMEROS.....	41
<b>3. MATERIAIS &amp; MÉTODOS .....</b>	<b>44</b>
<b>3.1. MATERIAL.....</b>	<b>45</b>
3.1.1. MATÉRIA-PRIMA.....	45
3.1.2. REAGENTES.....	45
3.1.3. EQUIPAMENTO.....	46
<b>3.2. MÉTODOS.....</b>	<b>46</b>
3.2.1. PROCESSO DE EXTRUSÃO DO MATERIAL.....	46
3.2.2. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	47
3.2.2.1. Parâmetros variáveis .....	48
3.2.2.2. Parâmetros fixos.....	48
<b>3.3. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS DE ANÁLISE.....</b>	<b>54</b>
3.3.1. PARTE A: PROPRIEDADES MECÂNICAS E DE BARREIRA.....	54
3.3.1.1. Propriedades de Tração (Ensaio de Tensão-Deformação).....	54
3.3.1.2. Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA).....	55
3.3.1.3. Índice de Desintegração em Água (IDA) a 30 °C.....	56
3.3.1.4. Sistemática de Otimização de Ensaio (SOE).....	56
3.3.2. PARTE B: PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E ESTRUTURAIS.....	58
3.3.2.1. Estimativa das condições de estocagem.....	58
3.3.2.2. Ambientes com umidades relativas controladas.....	59
3.3.2.3. Absorção de água.....	60
3.3.2.4. Difractometria de Raios-X .....	60
3.3.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	61
3.3.3. PARTE A: PROPRIEDADES TÉRMICAS.....	62
3.3.3.1. Condutividade Térmica.....	62
3.3.3.2. Análise Térmica Gravimétrica (TGA).....	63
3.3.3.3. Análise Térmica Dinâmica Mecânica (DMTA).....	63
3.3.3.4. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	64
<b>4. RESULTADOS &amp; DISCUSSÕES.....</b>	<b>66</b>
<b>4.1. PARTE A: PROPRIEDADES MECÂNICAS E DE BARREIRA.....</b>	<b>67</b>
4.1.1. AVALIAÇÕES GERAIS.....	67
4.1.2. PROPRIEDADES DE TRAÇÃO.....	69

4.1.3. ANÁLISE DOS DADOS.....	70
4.1.4. RESISTÊNCIA MÁXIMA À TRAÇÃO ( $\sigma_{\text{máx}}$ ).....	72
4.1.5. PORCENTAGEM DE ALONGAMENTO ( $\epsilon$ ).....	76
4.1.6. MÓDULO DE ELASTICIDADE OU DE YOUNG (E).....	80
4.1.7. ÍNDICE DE DESINTEGRAÇÃO EM ÁGUA a 30 °C (IDA).....	83
4.1.8. PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA (PVA).....	88
4.1.9. SISTEMÁTICA DE OTIMIZAÇÃO DE ENSAIOS (SOE).....	92
<b>4.2. PARTE B: PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E ESTRUTURAIS.....</b>	<b>97</b>
4.2.1. ESTIMATIVA DAS CONDIÇÕES DE ESTOCAGEM.....	97
4.2.2. ABSORÇÃO DE ÁGUA.....	101
4.2.3. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X.....	102
4.2.4. ÍNDICE DE CRISTALINIDADE RELATIVA – $I_c$ .....	104
4.2.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	109
<b>4.3. PARTE C: PROPRIEDADES TÉRMICAS .....</b>	<b>116</b>
4.3.1. CONDUTIVIDADE TÉRMICA .....	116
4.3.2. TERMOGRAVIMETRIA-TG.....	118
4.3.3. ANÁLISE TERMODINÂMICA-MECÂNICA-DMTA.....	120
4.3.4. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA-DSC.....	127
<b>5. CONCLUSÕES .....</b>	<b>130</b>
5.1. SUGESTÕES & PERSPECTIVAS.....	132
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>135</b>
<b>7. ANEXOS.....</b>	<b>144</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA	DESCRIÇÃO	PÁGINA
2.1	Amido : (a) Modelo estrutural plano; (b) Estrutura molecular	13
2.2	Relação entre os parâmetros do processo, do sistema, da estrutura e os parâmetros desejados no processo de extrusão.	27
2.3	Curvas características de Força de Tração <i>versus</i> Alongamento de diferentes tipos de materiais poliméricos.	32
2.4	Representação esquemática de curvas características de análise térmica em materiais poliméricos em função da temperatura (T) ou do tempo (t).	40
3.1	Configuração de roscas projetadas para o processamento de laminados termoplásticos em extrusor de dupla rosca.	47
3.2	Fluxograma do processo de obtenção dos laminados termoplásticos	52
3.3	Corte transversal da cápsula para determinação de PVA	56
3.4	Difratograma de Raios-X explicativo do método de determinação de Índice de Cristalinidade Relativa. <b>Aa</b> = Área da região amorfa; <b>Ac</b> = Área da região cristalina.	61
4A.1	Aparência dos laminados nas diferentes condições do processo, gelatina/glicerina/água, em amido como base. <b>1</b> -(50/50/42); <b>2</b> -(50/50/48); <b>3</b> -(50/150/42); <b>4</b> -(50/150/48); <b>5</b> -(150/50/42); <b>6</b> -(150/50/48); <b>7</b> -(150/150/42); <b>8</b> -(150/150/48); <b>9</b> -(16/100/45); <b>10</b> -(184/100/45); <b>11</b> -(100/16/45); <b>12</b> -(100/184/45); <b>13</b> -(100/100/40); <b>14</b> -(100/100/50); <b>15</b> -(100/100/45); <b>16</b> -(100/100/45); <b>17</b> -(100/100/45); <b>18</b> -(100/100/45); <b>Controle</b> -(amido/água).	68
4A.2	Perfil de curva Tensão vs Deformação obtida nos ensaios realizados.	70
4A.3	Influencia dos fatores principais sobre a Resistência Máxima na Tração ( $\sigma_{\text{máx}}$ ) em função da Estimativa dos Efeitos na significância do modelo. (1) = Gelatina (GE); (2)= Glicerol (GL); (3) = Umidade (UMID); (L)= Linear; (Q) = Quadrática; P = significância.	72
4A.4	Efeito das concentrações de gelatina e de glicerol sobre a Resistência Máxima à Tração dos laminados termoplásticos à umidade de 45%	75
4A.5	Influencia dos fatores principais sobre a Porcentagem de Alongamento ( $\epsilon$ ) em função da Estimativa dos Efeitos na significância do modelo.	77
4A.6	Efeito das concentrações de glicerol e de gelatina sobre a Porcentagem de Alongamento dos laminados termoplásticos à umidade de 45%.	79
4A.7	Influencia dos fatores principais sobre o Módulo de elasticidade ( <b>E</b> ) em função da Estimativa dos Efeitos na significância do modelo a $p \leq 0,05$ .	81
4A.8	Variação da Concentração de gelatina (g/1000g AGG) em relação ao	83

	Módulo de Elasticidade (MPa).	
4A.9	Influencia dos fatores principais sobre o Índice de desintegração em Água (IDA 30) em função da Estimativa dos Efeitos na significância do modelo a $p \leq 0,05$	85
4A.10	Efeito das concentrações de glicerol e de gelatina sobre o Índice de Desintegração em Água-IDA30°C (%) dos laminados termoplásticos à umidade de 45%.	87
4A.11	Influencia dos fatores principais sobre a Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA) em função da Estimativa dos Efeitos na significância do modelo a $p \leq 0,05$ .	89
4A.12	Varição da Concentração de glicerol (g/1000g AGG) em função do coeficiente de Permeabilidade ao Vapor de Água-PVA ( $\text{g.mm/m}^2.\text{h.Pa} \times 10^{-4}$ ).	91
4A.13	5 principais ensaios otimizados.	96
4B.1	Efeito das umidades relativas na variação de peso dos laminados termoplásticos à temperatura constante de 25°C após 25 dias de estocagem.	98
4B.2	Efeito das umidades relativas na variação da força na compressão nos laminados termoplásticos à temperatura constante de 25°C após 25 dias de estocagem.	99
4B.3	Difratograma de Raios-X dos ensaios 3; 4; 7; 9; 12; e controle dos laminados termoplásticos após 30 dias de armazenamento a 25°C e 65% de UR.	103
4B.4	Difratograma de Raios-X descritivo do método de Índice de Cristalinidade Relativa adaptado à razão das intensidades difratadas.	106
4B.5	Varição da Cristalinidade relativa e do tamanho dos cristais	108
4B.6	<b>a)</b> Micrografia da fratura, <b>b)</b> Micrografia da superfície do laminado termoplástico do ensaio 3 (50/150/42). As setas indicam os grânulos de amidos, C= cristais. Ampliação 600X.	110
4B.7	<b>a)</b> Micrografia da fratura, - Ampliação: 600X. <b>b)</b> Micrografia da superfície do laminado termoplástico do ensaio 4 (50/150/42).- Ampliação 3000X.	111
4B.8	<b>a)</b> Micrografia da fratura, <b>b)</b> Micrografia da superfície do laminado termoplástico do ensaio 7 (150/150/42).- Ampliação 600X	112
4B.9	<b>a)</b> Micrografia da fratura - Ampliação 600X. <b>b)</b> Micrografia da superfície do laminado termoplástico do ensaio 9 (16/10/45). - Ampliação 3000X	113
4B.10	<b>a)</b> Micrografia da fratura; - Ampliação 600X. <b>b)</b> Micrografia da superfície do laminado termoplástico do ensaio 12 (100/184/45).- Ampliação 3000X.	114
4B.11	<b>a)</b> Micrografia da fratura; <b>b)</b> Micrografia da superfície do laminado termoplástico do ensaio controle - Ampliação 600X.	115
4C.1	Varição da condutividade térmica em relação à temperatura na faixa de 100 a 200°C.	117

4C.2	Curvas termogravimétricas (TG) de degradação térmica dos principais laminados termoplásticos.	119
4C.3	Termograma de DMTA do Módulo de Armazenamento ( $E'$ ) das amostras dos principais ensaios após 90 dias de armazenamento.	122
4C.4	Termograma da Tangente de Perda ( $\tan\delta$ ) das amostras dos principais ensaios após 90 dias de armazenamento.	124
4C.5	Termograma do Módulo de Perda ( $E''$ ) das amostras dos principais ensaios após 90 dias de armazenamento.	126
4C.6	Termograma da análise de DSC das amostras dos 5 principais ensaios e o controle após 180 dias de armazenamento.	128
A.1	Protótipos de gráficos de Tensão vs Deformação de todos ensaios.	144
A.2.1	Esquema do princípio de avaliação de Permeabilidade ao vapor de água	147
A.2.2	Estado estacionário de transferência de vapor de água através do material: ganho de peso em função do tempo (G/t)	148
A.3.1	Difratogramas de Raios-X dos principais ensaios	149
A.4.1	Espectros de termograma de DMTA da amostra do ensaio 3 após 90 dias de armazenamento.	150
A.4.2	Espectros de termograma de DMTA da amostra do ensaio 4 após 90 dias de armazenamento	150
A.4.3	Espectros de termograma de DMTA da amostra do ensaio 7 após 90 dias de armazenamento	151
A.4.4	Espectros de termograma de DMTA da amostra do ensaio 9 após 90 dias de armazenamento	151
A.4.5	Espectros de termograma de DMTA da amostra do ensaio 12 após 90 dias de armazenamento	152
A.5.1	Termograma de DSC da amostra do ensaio 3 após 180 dias.	153
A.5.2	Termograma de DSC da amostra do ensaio 4 após 180 dias.	153
A.5.3	Termograma de DSC da amostra do ensaio 7 após 180 dias.	154
A.5.4	Termograma de DSC da amostra do ensaio 9 após 180 dias.	154
A.5.5	Termograma de DSC da amostra do ensaio 12 após 180 dias.	155
A.5.6	Termograma de DSC da amostra controle após 180 dias.	155
A.6.1	Termograma de TG da amostra do ensaio 3 após 90 dias de armazenamento	156
A.6.2	Termograma de TG da amostra do ensaio 4 após 90 dias de armazenamento	156
A.6.3	Termograma de TG da amostra do ensaio 7 após 90 dias de armazenamento.	157
A.6.4	Termograma de TG da amostra do ensaio 9 após 90 dias de armazenamento	157
A.6.5	Termograma de TG da amostra do ensaio 12 após 90 dias de	158

<b>TABELA</b>	<b>DESCRIÇÃO</b>	<b>PÁGINA</b>
2.1	Principais biopolímeros utilizados em pesquisas para desenvolvimento de bioembalagens.	18
3.1	Fatores e níveis de variação	51
3.2	Matriz do delineamento experimental com variável real e codificada	53
3.3	Valores-padrão de Umidades Relativas de Equilíbrio (URE) a partir das soluções salinas saturadas à 25°C	58
4A.1	Matriz do planejamento e os resultados experimentais obtidos.	71
4A.2	ANOVA do ajuste do modelo obtido para Resistência Máxima à Tração	74
4A.3	ANOVA do ajuste do modelo obtido para a Percentagem de Alongamento ( $\epsilon$ )	78
4A.4	ANOVA do ajuste do modelo obtido para o Módulo de Elasticidade ( <b>E</b> )	82
4A.5	ANOVA do ajuste do modelo obtido para o Índice de Desintegração em Água ( <b>IDA</b> )	86
4A.6	ANOVA do ajuste do modelo obtido para a Permeabilidade ao Vapor de Água ( <b>PVA</b> )	90
4A.7	Matriz da Sistemática de Otimização de Ensaio.	95
4B.1	Absorção de Água em 24 horas a 30°C dos laminados termoplásticos dos principais ensaios em base seca.	101
4B.2	Estimativa da Cristalinidade Relativa e do tamanho dos cristais dos principais ensaios.	107
4C.1	Condutividade térmica dos laminados termoplásticos entre as temperaturas 100 e 200°C.	116
4C.2	Ocorrência das temperaturas de transições na Tangente de perda ( $\tan\delta$ ) no Módulo de Perda ( $E''$ ) e no Módulo de Armazenamento ( $E'$ ) para os principais ensaios após 90 dias de armazenamento.	121
4C.3	Valores de picos endotérmicos observados nas amostras de laminados termoplásticos em análise de DSC após 6 meses de armazenamento.	127

<b>SÍMBOLO</b>	<b>DESCRIÇÃO</b>	<b>UNIDADE</b>
A	Área	m <sup>2</sup>
Aa	Área da região amorfa	cm <sup>2</sup>
Ac	Área da região cristalina	cm <sup>2</sup>
AGG	Sistema ternário Amido-Gelatina-Glicerol	**
a <sub>(i)</sub>	Elemento de matriz	**
ASTM	American Society of Testing and Materials	**
ANOVA	Análise de Variância	**
A <sub>w</sub>	Atividade de água	**
A <sub>T, i</sub>	Alongamento total de corpo de prova	m
b.s.	Base seca	**
b.u.	Base úmida	**
CCRD	Desenho Central Composto Rotacional	**
CGE	Concentração de Gelatina	g
CGL	Concentração de Glicerol	g
DETA	Análise Termodielétrica	**
DG	Distância inicial entre garras	cm
DMTA	Análise Termomecânica dinâmica	**
TMA	Análise Termomecânica	**
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura	**
DTA	Análise Térmica Diferencial	**
DTG	Termogravimetria Derivativa	**
E	Módulo de Elasticidade ou Módulo de Young	MPa
EAA	Etileno co-Ácido Acrílico	**
ECN	European Committee of Normalization	**
E'	Módulo de armazenamento	MPa
E''	Módulo de Perda	**
e	Espessura	mm
F	Força	N
F( )	Função de parâmetro de processo ou de variável	**
F <sup>0</sup>	Teste de significância estatística	**
FV	Fonte de Variação	**

G	Quantidade de permeante	**
GL	Grau de liberdade	**
IDA	Índice de desintegração em Água	%
Ic	Índice de Cristalinidade relativa	%
ISO	International Standardization Organisation	**
JNR	Japanese Normative Reference	**
K	Condutividade Térmica	W/m.k
$k_A; k_B$	Constante característica de expansão térmica	**
$m_0$	Massa	g
MD	Material Desintegrado	g
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura	**
Mod. EI	Módulo de elasticidade	MPa
MQ	Média Quadrática	**
N	Número de variáveis em análise estatística	**
P	Probabilidade	**
P	Pressão de vapor de água	Pa
PA	Pureza Analítica	**
PA	Poliamida	**
PAL	Porcentagem de Alongamento	%
PCL	Poli Caprolactona	**
PE	Polietileno	**
PET	Poli (Tereftalato de Etileno)	**
PEAD	Polietileno de Alta Densidade	**
PEBD	Polietileno de Baixa Densidade	**
PGA	Poli (Ácido Glicólico)	**
PHB	Poli (3-hidroxibutirato)	**
PHB/V	Poli (3-hidroxibutirato-co-Valerato)	**
PLA	Ácido Poli Láctico	**
PMA	Poli (Metil Acrilato)	**
PP	Polipropileno	**
p/p	Peso por peso	g
ps	Pressão de saturação de vapor	Pa
PS	Poliestireno	**
PVA	Permeabilidade ao Vapor de Água	g.mm/m <sup>2</sup> .h.Pa
PVA	Poli (Vinil Álcool)	**
PVC	Poli (Cloreto de Vinila)	**

Q	Fluxo de calor	watt
Q	Quociente	**
R	Coeficiente de correlação	**
R	Radical de substituição química	**
RMT	Resistência Máxima à Tensão	MPa
RSM	Metodologia de Superfície de Resposta	**
SOE	Sistemática de Otimização de Ensaio	**
SQ	Soma quadrática	**
T	Temperatura	$^{\circ}\text{C}$ , K
t	Tempo	h, min
Tg	Temperatura de transição vítrea	$^{\circ}\text{C}$
TGA	Análise termogravimétrica	**
Tm	Temperatura de fusão	$^{\circ}\text{C}$
UM	Umidade	%
UR	Umidade Relativa	%
URE	Umidade Relativa de equilíbrio	%
dm/dt	Variação da massa em função do tempo	**
dH/dt	Variação de entalpia em função do tempo	**
V	Vértice	**
$\Delta l$	Variação de comprimento	m
$\Delta T$	Variação de temperatura	$^{\circ}\text{C}$
$\chi$	Espessura de amostra	mm
xi	Valor codificado de variáveis	**
Xi	Valor real de variáveis	**
Z	Valor real de variável no ponto central	**
$\Delta X_i$	Intervalo de variação	**
$\Delta C_p$	Variação na capacidade calorífica ou no calor específica	J/kg.K
$\Delta C_p$	Coeficiente de expansão térmica	**
Y	Variável dependente ou resposta	**
$w_A ; w_B$	Frações mássicas dos componentes A e B	**
$\beta_i$	Coeficientes da função resposta	**
$\beta$	Tipo de ligação química	**
$\alpha$	Nível axial	**
$\alpha$	Tipo de ligação química	**

$\varepsilon$	Erro experimental	**
$\varepsilon$	Porcentagem de alongamento na ruptura	%
$\varepsilon'$	Constante dielétrica armazenamento	**
$\varepsilon''$	Constante dielétrica perda	**
$\tan \delta$	Tangente de perda	**
$\sigma_{\max}$	Resistência máxima à tensão	MPa
$\Pi$	Produto	**
$\Sigma$	Somatória	**
$\overline{M}$	Média	**

Devido ao crescente acúmulo de lixo proveniente de plásticos sintéticos, agredindo o ecossistema, diferentes estratégias estão sendo seguidas com o intuito de procurar diminuir essa agressão através da prevenção, redução, reciclagem, valorização química dos materiais sintéticos e especialmente o uso de polímeros biodegradáveis. O uso de amido como materiais termoplásticos é promissor devido principalmente à disponibilidade natural desse produto, que é extraído de uma fonte inesgotável de matérias-primas (cereais, raízes, tubérculos, etc.). No entanto, as blendas não são totalmente biodegradáveis. Nessa ótica a presente pesquisa envolveu o uso de processo de extrusão termoplástica de dupla rosca e uma matriz retangular apropriada para produzir materiais laminados termoplastificados biodegradáveis a base de amido e gelatina plastificados por glicerol e água susceptíveis de serem moldados na forma de descartáveis, etc. Foi empregada a metodologia de superfície de resposta (MSR) para estabelecer modelos matemáticos preditivos baseados em Modelo Central Composto Rotacional (CCDR), num planejamento fatorial completo  $2^3$  de 5 níveis e de 3 variáveis independentes, a saber as concentrações de gelatina (50,0; 100,0, 150,0 g/g base úmida), de glicerina (50,0, 100,0, 150,0 g/g) em 1000g da blenda e umidade (30, 35, 40 %). As respostas obtidas das combinações 2 a 2 dos 3 fatores foram avaliadas considerando as propriedades mecânicas de tração e de barreira dos laminados termoplásticos obtidos após extrusão, tais como: a Resistência Máxima à Tração, Percentagem de Alongamento, Elasticidade (Modulo de Young), Permeabilidade ao vapor de água e Índice de desintegração em meio aquoso. Foi em seguida, desenvolvida uma metodologia matemática de otimização de ensaios que permitiu a partir de uma fórmula de combinação de melhores respostas, escolher 6 ensaios principais entre os 18 do delineamento. Após escolher as amostras de melhores propriedades foram avaliadas as propriedades fisico-químicas e morfológicas, a saber: Microscopia Eletrônica de varredura (MEV), Estimativa de Condições de Armazenamento, Absorção de Água, Difractometria de Raios-X e Índice de Cristalinidade Relativa. Para observar o comportamento térmico dos laminados, avaliou-se as seguintes propriedades térmicas: Condutividade Térmica, Análise Termogravimétrica (TGA), Análise Térmica Dinâmica Mecânica (TDMA) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). As propriedades mecânicas foram principalmente influenciadas pelas concentrações de gelatina e de glicerol na avaliação dos laminados termoplásticos que apresentaram valor médio de resistência máxima à tração de 4,87 MPa; com valor máximo de 12,62 MPa; valor médio de porcentagem de alongamento de 46,46 % com máximo em 81,58% e valor médio de Módulo de Elasticidade de 160,70 MPa com máximo em 568,49 MPa. Quanto à permeabilidade ao vapor de água, apesar de ser influenciada exclusivamente pela concentração de glicerol, apresentou uma pequena variabilidade, pois o menor valor foi próximo do maior valor. Enquanto que o índice de desintegração em água foi dependente das concentrações de gelatina e do plastificante, onde foi observado que quanto menores ambas as concentrações, menor a desintegração. Avaliando o comportamento dos laminados em condições ambientais simuladas, verificou-se que alguns não sofreram alterações nas suas propriedades durante 25 dias de armazenamento a 65 e 75 % de UR. Os resultados de Microscopia Eletrônica de Varredura indicaram que as diversas formulações empregadas em diferentes ensaios provocaram alterações na morfologia da matriz polimérica. As concentrações de gelatina e de glicerol influenciaram a cristalinidade dos laminados onde o laminado controle mostrou ser mais cristalino que os laminados dos ensaios formulados. O valor da condutividade térmica dos laminados revelou-se maior que o dos materiais sintéticos. Na degradação térmica, observou-se uma estabilidade até cerca de 230 °C quando iniciou-se a perda de massa observada através da termogravimetria, enquanto que as transições vítreas determinadas através de DMTA e DSC foram dependentes dos componentes das formulações dos ensaios e do tempo de armazenamento./

Due to the increasing accumulation of synthetic plastic rubbish, damaging the ecosystem, various strategies are being followed aimed at decreasing this aggression by way of prevention, reduction, recycling and chemical valorization of the synthetic materials, and especially by the use of biodegradable polymers. The use of starch to make thermoplastic materials is promising, due principally to the natural availability of the product, which is extracted from an endless stock of raw materials (cereals, roots, tubers etc.). However, the blends are not completely biodegradable. Thus this research involved the use of twin screw thermoplastic extrusion with an appropriate rectangular matrix, to produce biodegradable thermoplastic laminated materials based on starch and gelatin and plastified by glycerol and water, capable of being molded into the form of discardable products etc.. Response Surface Methodology (RSM) was used to establish predictive mathematical models based on the Central Compound rotational Design (CCRD) in a  $2^3$  complete factorial plan with 5 levels and 3 independent variables, these being the gelatin (50.0; 100.0; 150.0 g/g, wet basis) and glycerin (50.0; 100.0; 150.0 g/g, wet basis) concentrations in 1000g of mix, and the moisture content (30, 35, 40%). The responses obtained to the 2 x 2 combinations of the three factors were evaluated, considering the barrier and strain mechanical properties of the thermoplastic laminates obtained after extrusion, such as: Maximum resistance to strain, Percentage of stretching, Elasticity (Young´s modulus), Water vapor permeability and the disintegration index in an aqueous medium. Mathematical methodology to optimize the trials was then developed which allowed one to choose the 6 main trials from the total of 18 from the design using a combination formula of best responses. After choosing those samples showing the best properties, the physical, chemical e morphological properties were evaluated using the following techniques: scanning electron microscopy (SEM), an estimate of the storage conditions, water absorption, X-ray diffraction and relative crystallinity index. The following thermal properties were evaluated in order to observe the thermal behavior of the laminates: Thermal Conductivity, Thermogravimetric analysis (TGA), Thermal Dynamic Mechanical analysis (TDMA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC). The mechanical properties of the thermoplastic laminates were mostly influenced by the gelatin and glycerol concentrations, presenting a mean value for maximum resistance to strain of 4.87 MPa and a maximum value of 12.62 MPa; a mean value for % stretching of 46.46% with a maximum of 81.58% and a mean value for the Young´s Modulus of 160.70 MPa with a maximum of 568.49 MPa. With respect to water vapor permeability, despite being influenced exclusively by the glycerol concentration, this presented only slight variation, with the smallest value being similar to the largest value, whilst the disintegration index in water was dependant on both the gelatin and plastifier concentrations and the smaller the concentrations of these two concentrations, the smaller the disintegration. An evaluation of the behavior of the laminates under simulated environmental conditions, showed that some of them presented no alterations in their properties during 25 days of storage at 65 and 75% RH. The SEM results indicated that several of the various formulations used in the different trials caused alterations in the morphology of the polymeric matrix. The concentrations of gelatin and glycerol influenced the crystallinity of the laminates, the control laminate being more crystalline than those formulated in the trials. The Thermal Conductivity of the laminates was shown to be greater than that of the synthetic materials. For thermal degradation, stability was observed at about 230°C, point at which the materials started to loose mass as observed by the Thermogravimetric analysis, whilst the vitreous transitions determined by TDMA and DSC were dependant on the components of the trial formulations and storage time.

**Key words:** extrusion; thermoplastic starch; gelatin; glycerol; biopolymers; biodegradable plastic; mechanical, barrier and thermal properties.



# Capítulo I

## ***1-INTRODUÇÃO***

---

## **1.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS**

Nos últimos cinquenta anos houve uma substituição gradativa dos materiais da metálicos, de vidro e de madeira no setor de embalagem pelos polímeros oriundos da petroquímica e a difusão de seus derivados de síntese em todos setores de atividades. O reverso dessa transformação é o enorme problema ambiental que o acúmulo desses materiais começa a gerar. Apesar de garantirem uma proteção desejada para diversos tipos de aplicações satisfazendo a necessidade de custo, conveniência, formatos, marketing, proteção física, química e ótica, os materiais plásticos não são biodegradáveis e são responsáveis por grande parte de resíduos que se acumulam na natureza (GONTARD & GUILBERT, 1994).

Os polímeros sintéticos levam em média 150 anos para se degradarem. A consequência direta é que a poluição ambiental está tomando proporções perigosas. Assim, vários países no mundo já reconheceram a necessidade imperiosa de desenvolver restrições ambientais baseadas numa verdadeira política de resíduos não-degradáveis voltada para o princípio dos 3R:

- Reduzir a periculosidade desses resíduos,
- Reutilizar quando possível,
- Reciclar para produção de novos materiais.

Esforços estão sendo empenhados tanto nas pesquisas quanto na tecnologia, no sentido da reciclagem. No entanto, a prática da reciclagem que aparece como um paliativo, não envolve todos os lixos não degradáveis, além de limitar-se somente a alguns países que apresentam condições estruturais para essa tecnologia, enquanto que o uso dos materiais sintéticos espalha-se pelo mundo inteiro.

Estas preocupações impostas pelo destino e o controle dos resíduos do consumo das populações reativaram o interesse manifestado em meados dos anos 70, logo após “o choque petrolífero”, para os materiais biodegradáveis, isto é, materiais que se decompõem sob efeito de agentes de degradação (BUREAU *et al.*, 1996).

Visando atenuar esses problemas, inúmeros estudos têm sido realizados no sentido de apresentar materiais plásticos alternativos. Surgiu, então, o conceito de plástico biodegradável associado ao uso de matérias-primas renováveis e perfeito controle no meio ambiente após diversos usos. Os biopolímeros, como são chamadas essas matérias-primas, são macromoléculas sintetizadas seja por processos biológicos seja por via química a partir de monômeros naturais ou idênticos aos naturais (GUILBERT, 1992).

O processo tecnológico mais apropriado para a industrialização dos polímeros é o processo de extrusão. Esse processo térmico, devido às suas características técnicas de funcionamento tais como alta pressão, intenso cisalhamento mecânico, alta temperatura e tempo de residência curto, tem sido aplicado com sucesso na obtenção de diversos materiais manufaturados a base de polímeros.

Nesses últimos anos, o processo de extrusão tem sido utilizado tanto na indústria de alimentos quanto na indústria química para provocar modificações físicas e químicas do amido em mistura com outros materiais, produzindo diversos produtos termoplásticos, expandidos, texturizados, espumados e acolchoados às vezes após injeção-moldagem, sopro, etc.

Os extrusores de dupla rosca se revelaram melhores misturadores que os de rosca única, pois são altamente configuráveis na montagem das roscas, portanto versáteis e são reconhecidos excelentes reatores químicos para a realização de diversos tipos de reações de polimerização, em vista do desenvolvimento de novos produtos termoplásticos (CARR & CUNNIGHAN, 1989).

Esses fatos acima citados motivaram a realização da presente pesquisa com os objetivos listados a seguir:

### **1.1.1. OBJETIVOS**

#### **1.1.1.1. Gerais**

- Extrusar o amido agregando-lhe valor para a obtenção de laminados termoplásticos.
- Definir a matriz apropriada e a configuração específica de roscas para os parafusos do extrusor de dupla rosca.

#### **1.1.1.2. Específicos**

- Caracterizar o amido e os produtos agregados, adequados para conferir propriedades desejáveis de rigidez e flexibilidade aos laminados termoplásticos susceptíveis de serem moldados para produzir descartáveis em geral (talheres, bandejas, copos, etc.)
- Otimizar o processo experimental, os ensaios e analisar as propriedades do material em relação a sua performance de barreira, de estabilidade e de resistência mecânica.

### **1.1.2. JUSTIFICATIVAS**

- O amido como biopolímero é oriundo de diversas plantas amiláceas tais como cereais, raízes, tubérculos etc, disponíveis em abundância na natureza como recursos agrícolas eternamente renováveis;
- É de baixo custo de produção, de extração e de transformação;
- O amido tem múltiplos usos, sobretudo nas indústrias de alimentos, química e farmacêutica;
- Os produtos a serem agregados já são bastante apropriados para formação de filmes comestíveis devido às suas propriedades funcionais e também disponíveis do ponto de vista mercadológico;
- Intensificação das pesquisas para o desenvolvimento de novos biomateriais proporcionando a diversificação do uso das matérias-primas agropecuárias ampliando,

portanto no Brasil, a cadeia produtiva do agronegócio, contribuindo para a manutenção do agricultor no campo;

- Os colóquios e publicações científicas indicam para um futuro próximo, a real existência de oportunidades tecnológicas para os biopolímeros;
- Os acúmulos cada vez maiores na natureza dos materiais sintéticos como lixos não-degradáveis prejudicando o ecossistema;
- A necessidade de criar novas tecnologias apropriadas, susceptível de reduzir o volume dos polímeros sintéticos no meio ambiente, promovendo o desenvolvimento sustentável;
- O material termoplástico biodegradável obtido, quando for descartado em locais chamados ambientes microbiologicamente ativos (solos, aterros sanitários, rios, lodos ativados, biodigestores e usinas de compostagem), terá maior facilidade de se decompor, além de se transformar em adubo, melhorar a porosidade e a densidade do solo, reduzindo o risco de erosão ou eventualmente ser utilizado como nutriente em rações para gados e peixes.

# **Capítulo II**

## ***2-REVISÃO BIBLIOGRÁFICA***

---

## 2.1. OS POLÍMEROS

Quando as moléculas se tornam muito grandes, contendo um número de átomos encadeados superior a uma centena e podendo atingir valor ilimitado, as suas propriedades ganham características próprias e se chamam **macromoléculas** de elevadas massas moleculares, podendo ou não ter unidades químicas repetidas. Quando a macromolécula é composta por unidades relativamente simples repetidas várias vezes ela é denominada **polímero** (do grego, muitas partes). Portanto, os polímeros são macromoléculas caracterizadas por seu tamanho, estrutura química e interações intra e intermoleculares. Os polímeros que ocorrem normalmente na natureza são chamados de **biopolímeros**, enquanto que aqueles obtidos por síntese a partir do petróleo são chamados **Polímeros sintéticos**, porém o mesmo princípio básico de tecnologia aplica-se para ambos. De acordo com o comportamento mecânico, os materiais poliméricos podem ser divididos em três grandes grupos (BILLMEYER, 1984):

- As borrachas ou elastômeros são materiais que apresentam elasticidade em longa faixa, à temperatura ambiente;
- Os plásticos são materiais macromoleculares orgânicos usualmente tendo por base, resinas sintéticas ou polímeros naturais modificados que embora sólidos no estado final, em algum estágio de seu processamento podem tornar-se fluidos e moldáveis, por ação isolada ou conjunta de calor e pressão;
- As fibras englobam macromoléculas lineares orientáveis longitudinalmente, com estreita faixa de extensibilidade, parcialmente reversíveis, termoestáveis, infusíveis em alguns casos e sem alteração substancial das propriedades mecânicas.

Através das características tecnológicas de fusão e/ou de solubilidade, os polímeros podem ser agrupados em:

- **Termoplásticos** que fundem por aquecimento e solidificam por resfriamento em um processo reversível e podem sofrer processo de extrusão, laminação e injeção caracterizando, os polímeros lineares ou ramificados. Eles estão sujeitos a um grau de degradação química que limita o número de reciclagens.

- **Termorrígidos** ou termofixos que fundem por aquecimento, porém sofrem reação química que causa a formação de ligações cruzadas intermoleculares, resultando numa estrutura reticulada, infusível e insolúvel. Não permitem reprocessamento, pois seu formato não pode ser modificado.

## 2.2. POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

Os polímeros biodegradáveis constituem um novo campo emergente da Ciência e da Tecnologia. Um grande número de polímeros biodegradáveis foi sintetizado recentemente sendo que determinados microorganismos e enzimas capazes de degradá-los foram também identificados. Embora o termo polímeros biodegradáveis esteja se tornando mais popular, ele ainda apresenta significados diferentes. As definições não são sempre muito claras e estão abertas a uma diversidade de interpretações. Para materiais expostos ao ambiente natural, este termo significa fragmentação, perda das propriedades mecânicas ou modificação química. Desta maneira, observa-se dois modos diferentes de degradação, isto é: degradação abiótica (degradação que ocorre devido à ação de agentes, tais como oxigênio, água, luz solar, etc) ou degradação biótica (degradação devido à ação de microorganismos) que podem sinergisticamente combinar-se em condições naturais para degradar polímeros, induzindo a diferentes graus de degradabilidade, isto é, fragmentação, solubilização, fragilização, pois cada ação isoladamente torna-se difícil (ROBEY *et al.*, 1989). A biodegradação é um processo natural e complexo onde, no meio ambiente, compostos orgânicos pelo intermédio de mecanismos bioquímicos são convertidos em simples compostos mineralizados e redistribuídos, através do ciclo elementar, tal como o do carbono, nitrogênio e enxofre. Algumas normas e padrões internacionais, tais como os do “European Committee of Normalization” (ECN), do “Japanese Normative Reference” (JNR) e principalmente, o do “International Standardization Organisation” (ISO) e da “American Society of Testing and Materials” (ASTM) procuraram definir polímeros biodegradáveis como segue:

- ISO 478, (1988): A biodegradação é a degradação molecular de um material orgânico, em meio geralmente aquoso, resultante de ações complexas de organismos vivos

enquanto que a biodegradabilidade é a aptidão de um material orgânico a sofrer a biodegradação. Assim, um plástico é biodegradável quando sofre mudança significativa na sua estrutura química, sob condições ambientais específicas devido às ações naturais de microorganismos, que resultam em perda de suas propriedades quando medidas através dos testes padrões aplicados aos plásticos.

- ASTM D 20.96: Plásticos biodegradáveis são materiais que sofrem cisão nas ligações moleculares do polímero sob ação química, biológica e/ou física no meio ambiente, que conduzem à fragmentação e desintegração dos plásticos.

Em síntese, a biodegradação é o processo intrínseco pelo qual bactérias, fungos, enfim microorganismos, e suas enzimas consomem a substância como fonte de alimentos, sem gerar resíduos tóxicos. Em condições normais de umidade, temperatura e pressão, a biodegradação é um processo relativamente rápido sem provocar danos ambientais.

A biodegradação ocorre em dois níveis:

- A Biodegradação primária, que consiste em modificação de estruturas de moléculas poliméricas (perda de princípio ativo e de propriedades específicas),
- A Biodegradação secundária, onde as moléculas poliméricas são transformadas seja em CO<sub>2</sub> (condições aeróbicas) ou em CH<sub>4</sub> (condições anaeróbicas), seja em constituintes normais da biomassa (metabolismo bacteriano), seja em elementos minerais (mineralização do azoto orgânico em nitrato, amônia,.etc). Entretanto, em alguns casos esta mineralização não é completa, porque gera produtos finais oligoméricos resistentes à degradação (PASCAT, *et ali.*, 1994).

Conforme a estrutura química da cadeia polimérica e suas propriedades, os polímeros biodegradáveis podem ser distribuídos classicamente em quatro grupos: os polímeros naturais, os polímeros de origem bacteriana, os polímeros obtidos por síntese e a associação de polímeros de síntese e polímeros naturais (BUREAU *et al.*, 1996).

### 2.2.1. POLÍMEROS NATURAIS

Os polímeros naturais são biodegradáveis no estado nativo, mesmo se o ciclo de vida de alguns deles seja relativamente curto, como no caso das ligninas. A título de exemplo, cita-se os poliosídeos e derivados (celulose, amido, goma, quitina,.etc); as proteínas (colágeno, gelatina e caseína) e a borracha natural. Alguns são freqüentemente usados para a fabricação de materiais de embalagem. O exemplo mais evidente é o dos papéis. Nesse caso, as fibras vegetais provêm de diversas árvores e são formadas por três constituintes principais: a celulose, a hemicelulose e a lignina. Durante o processo de fabricação das pastas, as proporções entre os três constituintes variam sendo que o componente majoritário permanece sempre a celulose. A fim de melhorar a qualidade dos papéis, duas outras matérias-primas intervêm na composição: o amido e o caulino, segundo VALETTE e de CHOUDENS, (1989). Embora o papel não seja um material completamente biodegradável, sua degradação não afeta tanto o meio ambiente se consideramos que o caulino é um constituinte mineral de origem natural. O celofane é outro material de embalagem ligeiramente cristalino constituído de celulose regenerada e de diversos plastificantes e é considerada biodegradável (KRUPP, 1991).

Outros grupos de materiais para as bioembalagens são os poliosídeos, em microbianos, tais como:

- As pululanas que são poliosídeos lineares solúveis em água e sintetizados por *Aureobasidium pullulans* ou *Pullularia pullulans*. Os materiais a base de pululana são termoplásticos e podem ser misturados a outras macromoléculas solúveis em água como gelatina, amilose, álcool polivinílico para formar compósitos (HANNIGAN, 1984).
- As gomas Xantana e Gelana que são poliosídeos bacterianos solúveis em água, produzidos respectivamente por *Xanthomonas campestris* e por *Pseudomonas elodea*, têm boas propriedades geleificantes e aplicações filmogênicas (MICOUD, 1995),
- As quitosanas são fibras de poliosídeos lineares obtidas a partir das quitinas encontradas principalmente nas carapaças dos animais marinhos (crustáceos) por processo microbiológico de retirada do grupo acetila na sua estrutura molecular. As

quitosanas têm aplicações comprovadas em indústrias têxteis, farmacêuticas, alimentícias, em filmes comestíveis, etc (ARCIDIACONO & KAPLAN, 1992)

Por outro lado, vários compostos glucídicos, protéicos (animal ou vegetal), lipídicos (óleos, gorduras, ceras...) são utilizados sozinhos ou em mistura para elaborar filmes comestíveis ou biofilmes, para melhorar a aparência ou para conservação de certos alimentos.

Os filmes a base de proteínas de alta massa molecular são geralmente insolúveis ou pouco solúveis em água e possuem boas propriedades mecânicas (resistência e flexibilidade). A formação de filmes envolve ligações inter e intramoleculares cruzadas entre cadeias de polímeros para formar uma matriz tridimensional semi-rígida que envolve e imobiliza o solvente. O grau de coesão do filme depende da estrutura do polímero, processo de fabricação, parâmetros físicos (temperatura, pressão, tipo de solvente, etc.), presença de plastificante e de aditivo reticulador (GUILBERT & BIQUET, 1989; GONTARD & GUILBERT, 1994).

As principais macromoléculas utilizadas na formação de biofilmes são as proteínas do colágeno, do glúten, proteínas miofibrilares (carne e peixe), proteína de soja e de milho (zeína), etc (GUILBERT & BIQUET, 1989).

A funcionalidade das proteínas é definida como qualquer propriedade físico-química, que pode ser expressão de uma ou mais propriedades e modificar-se em função de diferentes condições de tratamento (pH, temperatura e aditivos) e de suas interações. As propriedades funcionais das proteínas dependem do potencial dessas ligações cruzadas intra e intermoleculares, envolvendo as seguintes características:

- Hidrofílicas – que dependem das interações proteína-água que estão relacionadas à solubilidade, capacidade de hidratação e de retenção de água. Esta característica é de fundamental importância na preparação da solução filmogênica, pois uma baixa solubilidade da proteína no solvente utilizado implica em soluções não uniformes e filmes não homogêneos,

- Interfásicas – relacionadas com a capacidade das moléculas de proteínas de se unirem e formarem uma película entre duas fases imiscíveis, formando emulsão e espuma indesejáveis em produção de filmes,
- Intra e intermoleculares – relacionadas com a capacidade da proteína de formar ligações cruzadas entre suas próprias moléculas ou com outros componentes tais como a formação de fibras protéicas, geleificação e formação de massas visco-elásticas, o que determina a capacidade ou não da proteína de formar estruturas filmogênicas (CUQ *et ali.*, 1996).

### **2.2.1.1. Amido como materiais termoplásticos**

O amido é essencialmente (98%) um homopolímero de D-glucose na sua conformação mais estável. As unidades monoméricas de D-glucose estão ligadas na maioria (95%) por ligações de tipo  $\alpha$ -(1-4) e em minoria (4-5%) por ligações de tipo  $\alpha$ -(1-6), como mostrado na Figura 2.1.

De fato, a fração glucídica é uma mistura de dois polímeros com estruturas primárias muito diferentes: a amilose que é uma molécula linear e a amilopectina uma molécula ramificada sendo a última, o principal constituinte do amido (70-80%). As moléculas de amilose e amilopectina têm massas moleculares variando em torno de  $10^5$  e de  $10^7$  a  $10^9$  g/mol respectivamente (WHISTLER *et al.*, 1984). A massa molecular e a relação amilose/amilopectina no amido não dependem apenas da origem do amido, mas também dos métodos de processamento e das condições do processo tais como: temperatura, rotação da rosca, tensão de cisalhamento, etc. Apesar de alguns estudos fazerem referência à influência das propriedades mecânicas na massa molecular do amido, em pastas de diferentes amidos modificados, nenhuma pesquisa experimental no entanto, comprovou a relação entre a massa molecular desse polímero e suas propriedades físico-químicas quando processado (BADER & GÖRITZ, 1994).

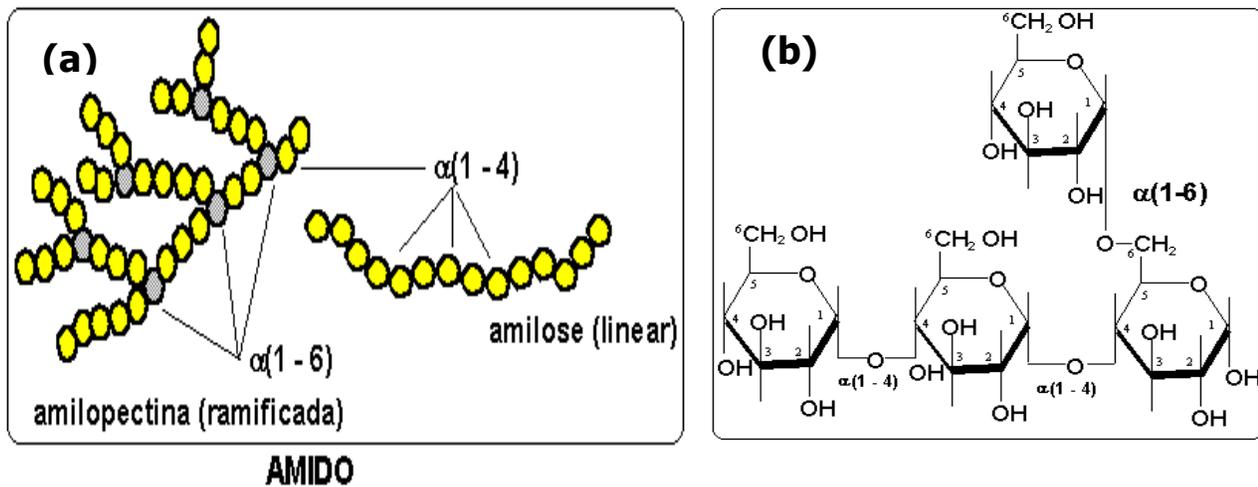


Figura 2.1: Amido: (a) Modelo estrutural plano, (b) Estrutura molecular.

A molécula de amido possui dois importantes grupos funcionais: o grupo  $\text{-OH}$  susceptível às reações de substituições e as ligações  $\text{C-O-C}$  susceptíveis à ruptura de cadeias. O grupo hidroxila da glucose tem caráter nucleofílico. Através das Reações com esse grupo, modificações de várias propriedades podem ser obtidas. Ligação cruzada e ponte do tipo  $\text{-OH}$  mudam a estrutura da cadeia, aumentam a viscosidade, reduzem a retenção de água e aumentam a resistência ao cisalhamento.

Amidos com alto teor de amilose podem ser processados sob condições controladas de alta pressão, temperatura e umidade numa extrusora ou por injeção e moldagem para produzir materiais termoplásticos biodegradáveis, tais como as cápsulas para remédios (EITH *et al.*, 1986). Devido às características frágeis do material, substâncias plastificantes precisam ser adicionadas no processo. A plastificação do amido está relacionada com a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e isso depende muito da umidade. Abaixo dessa temperatura, o material é frágil. O amido com 20% de umidade tem a sua  $T_g$  na faixa de  $25^\circ\text{C}$ , enquanto o amido com 15% de umidade tem a  $T_g$  na faixa de  $62^\circ\text{C}$ . Portanto, o amido com menos de 20% de umidade deverá ser extrusado entre  $140$  a  $170^\circ\text{C}$  para apresentar as características termoplásticas. Abaixo dessas condições, os grânulos são desintegrados sem a degradação molecular do amido. Plastificantes de baixa volatilidade como glicerol e sorbitol são adicionados para obter produtos de propriedades aceitáveis (RÖPER & KOCH, 1990).

Os primeiros trabalhos realizados por “casting” (fundição) deram filmes de amilose a partir de soluções aquosas de amido obtidas por gelatinização (LANGLOIS & WAGONER, 1967). Por evaporação, um filme é obtido cujas propriedades dependem do teor e da massa molecular da amilose, da umidade final, da temperatura de secagem e a presença de plastificantes. Nas melhores condições, tensões de ruptura de 896 MPa podem ser atingidas. Esses filmes de amilose têm características de permeabilidade à água e aos vapores orgânicos, similares àquelas dos filmes de celulose. Eles são facilmente degradáveis pelas enzimas  $\alpha$ -amilases, e seus maiores defeitos ocorrem no envelhecimento, quando eles se tornam muito quebradiços.

O comportamento mecânico de um material termoplástico processado a base de amido está relacionado com a presença de água que desempenha também o papel de plastificante, pois esta permite abaixar a temperatura de transição vítrea e a do ponto de fusão e trabalhar abaixo das temperaturas de decomposição do amido. Isso torna o material transformável por injeção e moldagem no processo de extrusão. O processo necessita também de adição de plastificantes orgânicos como o glicerol ou o sorbitol e agentes de texturização como o dióxido de titânio e de silício. Outros trabalhos importantes foram empreendidos em diferentes direções tal como a adição do amido em filmes de polímeros de síntese, no sentido de modificar as propriedades mecânicas do filme que se torna quebradiço, fragmentável, o que acresceria sua área específica, portanto aumentaria sua velocidade de degradação (GRIFFIN, 1973; OTEY *et al.*, 1977).

### **2.2.1.2. Gelatina**

A gelatina é uma proteína de origem animal, solúvel em água quente, resultante da hidrólise ácida ou básica do colágeno proveniente de ossos, peles bovinas e suínas e de tecidos conectivos. É uma mistura de polipeptídeos que podem ser diferentes, dependendo da origem da matéria-prima utilizada na sua produção. A conversão do colágeno em gelatina é feita geralmente em cinco estágios básicos: lavagem, extração, purificação, concentração e secagem. De acordo com o tipo de tratamento utilizado na obtenção da gelatina, pode-se obter dois tipos desta proteína: o tipo A, quando o colágeno é submetido a um pré-tratamento ácido, e o tipo B, quando o pré-tratamento for básico. 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, 1994).

A gelatina tem capacidade de formar filmes flexíveis. Sendo um hidrocolóide extremamente versátil, produzido em abundância e de baixo custo, ele é atualmente o mais utilizado, pois possui propriedades funcionais interessantes. Do ponto vista prático, as características mais marcantes da gelatina são a solubilidade em água e a capacidade de formação de gel termo-reversível. Sua propriedade de formar géis termicamente reversíveis garante uma infinidade de aplicações fundamentais em diversos produtos do ramo alimentício, farmacêutico e técnico tais como: espessante, estabilizante, protetor coloidal, emulsificante, agente espumante/aerador, clarificante de bebidas, etc. O gel de gelatina, formado por uma rede tridimensional mantida por zonas de junções microcristalinas intermoleculares, apresenta uma resistência à deformação que serve como base de sua caracterização (SLADE & LEVINE, 1987). Os usos farmacêuticos da gelatina são diversos tais como: cápsulas duras, cápsulas moles, veículos para princípios ativos, drageamento e microencapsulação de vitaminas, óleos e corantes.

### **2.2.1.3. Polímeros de origem bacteriana**

Uma grande variedade de polímeros sintetizada por microorganismos é utilizada na formulação de materiais biodegradáveis. São substâncias polihidroxicanoatos, isto é, poliésteres acumulados por microorganismos como reserva de energia, sobretudo quando são cultivados em meio deficiente em nitrogênio (BRANDL, *et al.*, 1988). A escolha do meio de fermentação e as fontes microbianas condicionam a composição e o rendimento dos polímeros sintetizados. A produção desses polímeros é também possível a partir das plantas geneticamente modificadas. Os polímeros poli- $\beta$ -hidroxibutirato [PHB] e os copolímeros poli ( $\beta$ -hidroxibutirato-co-poli- $\beta$ -hidroxivalerato [PHB/V], são considerados os mais interessantes. São materiais termoplásticos altamente cristalinos. São produzidos em escala industrial a

partir da bactéria *Alcaligenes eutrophus* por fermentação de polissacarídeos. (STEINBÜCHEL & PIEPER, 1992).

As propriedades mecânicas de materiais a base de PHB são similares às daquelas do polipropileno (PP), mas, no entanto, ficam mais frágeis que o PP e sua resistência aos solventes é fraca (HOCHING, 1992). O PHV tem a propriedade de reduzir a cristalinidade e o ponto de fusão do material aumentando sua resistência (COX, 1991). A bioassimilação do PHB por bactérias não é evidente. De fato, no estado intracelular nativo, o PHB é mantido amorfo por um mecanismo ainda desconhecido, mas logo na morte da bactéria que o produziu, o polímero cristaliza e é mais estável aos ataques químicos (VERT, 1991). O custo elevado de extração e de purificação limita suas aplicações aos produtos com altos valores agregados como nas áreas biomédicas e nas embalagens para cosméticos.

#### **2.2.1.4. Polímeros sintéticos**

Os polímeros sintéticos constituem provavelmente a via mais difícil do ponto de vista das considerações feitas sobre os polímeros biodegradáveis. O caminho é aquele da incorporação de ligações lábeis, tais como: éster ou amida nas cadeias principais para imitar as substâncias naturais utilizadas na produção de materiais biodegradáveis como os poliuretanos lineares, poliamidas e álcool polivinílico (LIN *et al*, 1996). A biodegradabilidade relativa desses polímeros é devido à presença de grupamentos sensíveis à hidrólise enzimática nas cadeias carbônicas.

Os poliésteres alifáticos (compostos não cíclicos) são, deste modo, particularmente os mais interessantes pois foram reconhecidos como os mais facilmente biodegradáveis de todos os polímeros sintéticos (VERT, 1991).

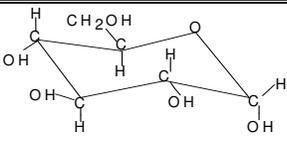
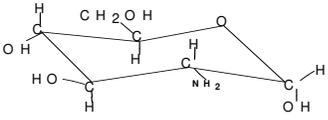
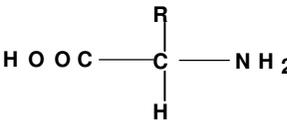
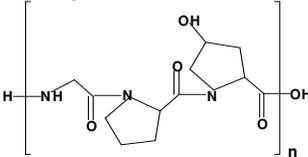
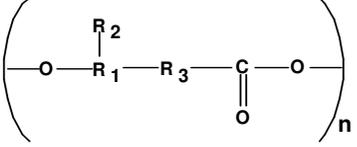
Esses polímeros, em particular os poli- $\alpha$ -hidroxiácidos) como os poli-ácido glicólico (HO-CH<sub>2</sub>-COOH) (PGA), os poli-L-ácidos lácticos, (HO-CH (CH<sub>3</sub>)COOH) (PLLA) e os poli- $\epsilon$ -caprolactona, (PCL) são sintetizados por via química a partir dos monômeros de ácidos obtidos seja por biotransformação de recursos naturais ou pela síntese química de derivados petroquímicos (TOKIWA, 1989).

A degradação no início é puramente hidrolítica e pode iniciar-se sob efeito da umidade, ou melhor, da água líquida; pois os microorganismos intervêm somente quando os fragmentos de moléculas estão solúveis em meio aquoso. Os PLLA são mais dificilmente hidrolisados que os PGA devido à sua alta hidroforbicidade, mas ambos podem apresentar uma alta cristalinidade ou uma estrutura amorfa quando se trata de copolímero PGA-co-PLLA, observou McCARTHY-BATES (1993).

Os polímeros vinílicos com poucas exceções, não são geralmente susceptíveis à hidrólise. A sua biodegradação quando ocorre requer um processo de oxidação, pois esses polímeros contêm grupos funcionais oxidáveis. O mais degradável dos vinílicos é o poli-vinil-álcool (PVA) solúvel em água. Em presença de lamas ativadas, as hidroxilas secundárias são oxidadas enzimaticamente em cetonas que provocam rupturas de cadeias após a hidrólise (HOCHING, 1992).

Na Tabela 2.1, estão apresentados os principais biopolímeros em pesquisas para a fabricação de biomateriais.

Tabela 2.1: Principais biopolímeros utilizados em pesquisas para desenvolvimento de bioembalagens.

<b>MONÔMEROS</b>	<b>POLÍMEROS</b>																										
<p><b>D-glucose</b></p>  <p><b>D-manose e ácido glucurônico</b></p>	<p><b>Amido:</b> Cadeias lineares de α(1-4) D-glucose com ramificações na posição α(1-6)</p> <p><b>Celulose:</b> Cadeias lineares de β(1-4) de D-glucose</p> <p><b>Pululana:</b> Cadeia de maltotrioses (3 resíduos de α(1-4) de D-glucose ) unidos por ligações α(1-6)</p> <p><b>Xantana:</b> Cadeia de β(1-4) D-glucose onde um resíduo em dois carrega no C<sub>3</sub> o trissídeo constituído de dois D-manose e de um ácido D-glucurônico</p>																										
<p><b>D-glucose</b></p> <p><b>Ramnose</b></p> <p><b>Ácido glucurônico</b></p>	<p><b>Gelana:</b> Cadeias lineares de β(1-3) D-glucose- β(1-4) ácido D-glucurônico - β(1-4) glucose - α(1-4) ramnose</p>																										
<p><b>2-amino-2-desoxiglucose</b></p> 	<p><b>Quitosanas:</b> Cadeia linear de β(1-4) 2-amino-2-desoxiglucose</p>																										
<p><b>Aminoácidos</b></p> 	<p><b>Proteínas:</b> cadeias lineares de aminoácidos unidos por ligações peptídicas.</p> <p><b>Colágeno:</b> A hidrólise ácida ou básica produz a gelatina</p> 																										
<p>Ácidos carboxílicos hidrol</p> <p><b>R—CH<sub>2</sub>—COOH</b></p> <p><b>R</b> (-H; alcoíla ou arila)</p>	<p><b>Poliésteres alifáticos:</b> Cadeias lineares</p>  <table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <thead> <tr> <th></th> <th><b>R<sub>1</sub></b></th> <th><b>R<sub>2</sub></b></th> <th><b>R<sub>3</sub></b></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Poli-ácido glicólico - <b>PGA</b></td> <td>-CH<sub>2</sub>-</td> <td>-</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>Poli-ácido láctico - <b>PLA</b></td> <td>-CH-</td> <td>-CH<sub>3</sub></td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>Poli-hidroxibutirato - <b>PHB</b></td> <td>-CH-</td> <td>-CH<sub>3</sub></td> <td>-CH<sub>2</sub>-</td> </tr> <tr> <td>Poli-hidróxivalerato - <b>PHV</b></td> <td>-CH-</td> <td>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub></td> <td>-CH<sub>2</sub>-</td> </tr> <tr> <td>Poli-caprolactona - <b>PLC</b></td> <td>-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-</td> <td>-</td> <td>-</td> </tr> </tbody> </table>				<b>R<sub>1</sub></b>	<b>R<sub>2</sub></b>	<b>R<sub>3</sub></b>	Poli-ácido glicólico - <b>PGA</b>	-CH <sub>2</sub> -	-	-	Poli-ácido láctico - <b>PLA</b>	-CH-	-CH <sub>3</sub>	-	Poli-hidroxibutirato - <b>PHB</b>	-CH-	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -	Poli-hidróxivalerato - <b>PHV</b>	-CH-	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> -	Poli-caprolactona - <b>PLC</b>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	-	-
	<b>R<sub>1</sub></b>	<b>R<sub>2</sub></b>	<b>R<sub>3</sub></b>																								
Poli-ácido glicólico - <b>PGA</b>	-CH <sub>2</sub> -	-	-																								
Poli-ácido láctico - <b>PLA</b>	-CH-	-CH <sub>3</sub>	-																								
Poli-hidroxibutirato - <b>PHB</b>	-CH-	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -																								
Poli-hidróxivalerato - <b>PHV</b>	-CH-	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> -																								
Poli-caprolactona - <b>PLC</b>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	-	-																								

---

## 2.2.2. POLÍMEROS NATURAIS ASSOCIADOS AOS DE SÍNTESE

Uma das técnicas propostas para tornar os materiais plásticos mais sensíveis à flora microbiana é a incorporação no polímero, de compostos susceptíveis de serem assimilados pelos microorganismos, como o amido, a celulose, a caseína, a gordura, etc (ROBEY *et al.*, 1989).

### 2.2.2.1. Amidos inseridos como carga

Esses materiais são obtidos por mistura de polietileno (PE) e de um polímero assimilável por microorganismos, no caso mais comum, o amido. O amido nativo, adicionado como carga, enfraquece as propriedades mecânicas do material produzido, mas sua taxa máxima de incorporação é muito limitada. Para compensar este fraco teor em carga biodegradável, agentes de auto-oxidação são incorporados em complemento, tendo o papel de provocar a ruptura química das cadeias de PE (SAVARY, 1992).

O processo de degradação segue então dois mecanismos: enquanto o amido é fragmentado e em seguida assimilado por microorganismos, a interação entre auto-oxidantes e os complexos metálicos do solo ou da água produz peróxidos que atacam as cadeias sintéticas do polímero. A biodegradação desses polímeros, assim fragmentados, se tornaria possível, mas nunca se evidenciou na verdade (HOCHING, 1992).

A técnica da incorporação física de amido granular ou derivado de amido como aditivo funcional e carga em poliolefina, durante o processamento de polímeros, isto é: espuma extrusão, injeção-moldagem ou sopro já é conhecida e foi empregada por muito tempo. Na mistura, os grânulos de amido ficam uniformemente distribuídos na matriz do polímero sintético sem interagir quimicamente. A degradação do amido é causada por ataque das enzimas microbianas, assim, o filme plástico se torna poroso e susceptível à posterior degradação oxidativa (RÖPER & KOCH, 1990). O método usado consistindo da combinação de amido hidrofílico e de poliolefina hidrofóbica desempenha um papel importante em determinada performance. A desintegração do material é acompanhada pelo uso de metais de transição que agem como pró-oxidantes catalisando os processos foto-oxidativo e termo-

oxidativo. A luz e a temperatura são precursores primários para a oxidação do material contendo pró-oxidantes. Na presença de oxigênio, estes pró-oxidantes iniciam a degradação do polímero produzindo radicais livres, os quais reagem com oxigênio molecular e possivelmente com os grupos carboxilas e cetonas do material polimérico oxidado. O material perde parte de suas propriedades físicas e torna-se mais susceptível ao ataque de microorganismos. No entanto, uma total biodegradação do material plástico assim obtido não tem sido comprovada. Os primeiros trabalhos fazem referência a uma percentagem de incorporação em torno de 6 a 20% (CHINNASWAMY & HANNA, 1991).

GRIFFIN (1973) descreveu o processamento de uma blenda de amido nativo e de polímero fundido. O amido que sofreu secagem prévia foi incorporado ao PE por extrusão a uma temperatura em torno de 200°C com 40% de amido em peso. Após granulação, a mistura principal foi novamente extrusada com uma proporção em PE de tal maneira que sobrou no produto final apenas 6% de amido e 10% de aditivos. São auto-oxidantes essencialmente os co-polímeros insaturados ou derivados de ácidos graxos insaturados que formarão radicais sob efeito de pró-oxidantes (sais ou complexos de metais de transição) que, por sua vez, quebrarão as cadeias de PE. Quando o filme se encontra em ambiente favorável ao desenvolvimento de microorganismos, o amido é progressivamente hidrolisado sob ação de  $\alpha$ -amilases exógenas.

### **2.2.2.2. Materiais a base de polímero sintético e de amido gelatinizado**

A fim de aumentar o teor de amido nos polímeros sintéticos, a utilização de amido gelatinizado nos filmes de poli-etileno-co-ácido acrílico [EAA] ou uma mistura de EAA e de PEBD foi desenvolvida. O EAA é essencial para uma boa compatibilidade entre os polímeros sintéticos e naturais, (HOCHING, 1992).

Uma outra via é a produção de blenda de polímeros, onde o amido é disperso sob forma de nódulos de tamanho de um micrometro na fase dos polímeros sintéticos. A realização de tais misturas impõe evidentemente uma desestruturação prévia do grânulo de amido como a gelatinização, afim de que haja entrelaçamento das cadeias do amido e do

sintético. A viabilidade de tais blendas impõe que os dois polímeros em contato sejam compatíveis, senão o produto é bifásico e de péssima qualidade.

Quando dois polímeros incompatíveis são misturados, o material obtido possui propriedades mecânicas péssimas, devido a uma fraca tensão interfacial que limita muito a dispersão de um polímero no outro e também do fraco poder de adesão que existe entre os dois. Para melhorar as qualidades de uma mistura de polímero A e de um polímero B, uma solução é de incorporar à mistura, um copolímero do tipo A-B que servirá de interface às duas espécies, ou um bom agente de compatibilidade que é em geral uma molécula que possui ao mesmo tempo as características químicas de ambos os polímeros (BULEON *et al.*, 1990).

OTEY & WESTHOFF. (1980) prepararam uma série de amidos copolimerizados que foram incorporados como “recheio” no polímero sintético dioctil-ftalato, o policloreto de vinila. O plástico obtido foi atacado por microorganismos do solo e na maioria dos casos apresentou maior resistência ao alongamento e melhor aparência do que aquele recheado com amido nativo.

Quanto a OTEY & DOANE (1984), eles submeteram ao processo de extrusão, amidos copolimerizados. O processo de extrusão levado a 150°C de uma mistura à razão de 20:80 em peso de amido copolímero e de poliestireno [PS], preparada pelo método “batch”, produziu depois de ser processado duas vezes, um extrusado com algumas partículas da mistura não fundida. No entanto, quando a mistura foi extrusada a 175°C, mesmo sem o uso de plastificantes, obteve-se um produto contínuo bem uniforme. O material termoplástico produzido teve resistência ao alongamento de 527-640 kg/cm<sup>2</sup>.

Outra abordagem foi a preparação de amido termoplástico a partir de polimerização por “enxerto” para o qual intensas pesquisas foram realizadas. BAGLEY *et al.* (1977) trataram copolímeros enxertados (amido-g-poli-metil acrilato PMA) a partir de amido granular e amido gelatinizado que foram, em seguida extrusados, em várias condições, obtendo-se um material final com boas propriedades plásticas. Quando o amido PMA, preparado a partir de amido granular, foi extrusado a 150°C e 160°C em matriz tipo fenda (25 x 0,5 mm) obteve-

se uma fita macia e translúcida que apresentou boa resistência ao alongamento aproximado de 211 kg/cm<sup>2</sup>. A 125°C obteve-se uma massa esfarelada.

A extrusão de amido PMA obtido a partir de amido gelatinizado a 125°C e 140°C, na mesma matriz, produziu uma fita similar àquela obtida a 150°C com amido granular, mas com resistência ao alongamento da ordem de 175 kg/ cm<sup>2</sup>. A imersão em água desta fita por tempo prolongado à temperatura ambiente produziu um material branco, mole com incremento considerável de peso e espessura, porém não apresentou tendência à desintegração.

### **2.2.2.3. Materiais a base de polímero sintético e de amido majoritário**

Com relação às pesquisas relatadas anteriormente, o amido apresentou-se sob a forma de uma fase contínua como o constituinte majoritário de base. Este material de embalagem denominado de “Master bi” é constituído de mais de 60% de matérias-primas de origem agrícola, principalmente amido de cereais, e de menos de 40% de um polímero de origem petroquímica hidrofílico e solúvel em água. O produto não continha aditivos, tais como: metais pesados, catalisadores químicos ou agentes pró-oxidantes e apresentou propriedades mecânicas e físicas comparáveis àquelas de PE (FERRUZZI 1990 citado por BUREAU *et al.*, 1996).

OTEY *et al.*, (1977) demonstraram que dispersões aquosas de amido e do copolímero hidrofílico EAA podem ser processadas em filmes contendo mais de 50% de amido com transparência, elasticidade e boa impermeabilidade por fundição, extrusão sopro, moagem e laminação. Em outras pesquisas, WESTHOFF *et al.*, (1974) descreveram um filme contendo 64% de amido, 16% de polivinil álcool e 20% de glicerol como plastificante, revestido de PVC.

CHAMROUX (1989) relatou o importante trabalho da FRERTEC (Ferruzzi Ricerca e Tecnologia), a unidade de pesquisa do grupo italiano Ferruzzi, que realizou um trabalho experimental combinando mais de 50% de amido de milho com um polímero sintético, obtendo-se materiais rígidos biodegradáveis, tais como vasos, pratos e painéis. Os grânulos

de amido se desintegraram e o amido hidrofílico formou uma fase contínua com o polímero sintético termofusível e hidrofóbico no material composto e não agiram, como no caso de amido de recheio em PE. Os componentes sintéticos utilizados são atóxicos e têm baixas massas moleculares (50.000 a 7.000). São polímeros capazes de criar fortes interações físicas ou ligações químicas diretas com amido. Os materiais podem ser processados por tecnologia padrão como moldagem ou com diferentes composições de filmes soprados. A fluidez e o comportamento reológico padrão desses materiais são próximos aos de PEBD. Os materiais não dissolvem em meio aquoso, mas eles ficam inchados acima de 4% de água. Esse comportamento depende muito da concentração dos aditivos e das condições do processo. As propriedades mecânicas dos filmes moldados por injeção estão estimadas entre as do PEBD e PEAD, assim como os índices de elasticidade, de cisalhamento e de alongamento.

### **2.2.3. FATORES DE DEGRADAÇÃO DOS POLÍMEROS**

Após o depósito no solo e compostagem em aterro, os materiais podem ser degradados por fotodegradação (luz solar e catálise), quimiodegradação (água e oxigênio), biodegradação (microorganismos e enzimas), degradação física (vento e macroorganismo) ou por combinação desses fatores com substâncias ambientalmente inofensivas ou com produtos de menores moléculas que mais tarde podem ser metabolizados por microorganismos. Nos melhores casos, esses materiais devem se transformar em biomassa aeróbia microbiana com produção de H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> ou em biomassa anaeróbia com produção de hidrocarbonetos, ácidos orgânicos e álcoois. (RAPRA, 1989).

- A fotodegradação ou foto-oxidação ocorre sob exposição à luz solar na presença de O<sub>2</sub> do ar. Ela pode ser aumentada pela adição de catalisadores como os sais metálicos (Co, Fe, Mg, Zn, etc) de ácidos graxos insaturados e aditivos pró-oxidantes. O problema maior é o de formular os materiais de tal maneira que eles degradem depois de um certo tempo de exposição à luz solar. Deve-se mencionar que foram identificados fotometabólitos tóxicos em alguns desses polímeros fotodegradáveis que já estão disponíveis no mercado.

- Na degradação química, os polímeros clássicos (PE, PP, PS, etc) podem ser quimicamente modificados pela implantação de um grupo funcional como C=O na cadeia do polímero com o

objetivo de conseguir acelerar uma degradação fotoquímica e química (hidrólise e oxidação), como observaram RÖPER & KOCH (1990).

- A degradação biológica ou biodegradação ocorre por ação enzimática de microorganismos vivos, tais como: as bactérias, leveduras e fungos.
- A degradação física ocorre sob ação do vento pela corrosão do material, ou por ação de insetos, animais e peixes que consomem o material como fonte de alimentos podendo lhes ser tóxicos.

A demanda por plásticos degradáveis está intrinsecamente ligada aos fatores relacionados ao ambiente, tais como: as atitudes dos consumidores, as legislações e as ações reguladoras. O problema ecológico que envolve os materiais plásticos sintéticos tem um interesse muito grande na Europa e nos EUA. Por exemplo, na Itália, já há projeto de lei que sugere que todos os plásticos utilizados em mercadorias não duráveis deverão ser degradáveis. As indústrias marítimas assinaram o tratado “MARPOL” que passaria a vigorar a partir do dia 1º de janeiro de 1994 proibindo o uso de embalagens não degradáveis nas embarcações em alto mar.

### **2.3. PROCESSO TECNOLÓGICO**

Os processos empregados na fabricação dos polímeros exigem necessariamente que a composição moldável passe por um estado fluido conseguido com ou sem aquecimento e com ou sem pressão. Basicamente, os mais importantes dos processos são: o processo de extrusão, de injeção, de calandragem e de sopro, e através da adição de ingredientes (plastificantes, estabilizantes, etc.) e aditivos correlatos, para que o material possa assumir a forma desejada (BROWN, 1981).

## **2.3.1. EXTRUSÃO TERMOPLÁSTICA**

### **2.3.1.1. O Extrusor**

O extrusor é um equipamento que consiste basicamente de um parafuso (extrusora mono rosca) ou de dois parafusos (extrusora dupla rosca) bem encaixados dentro de um cilindro. Os de mono-rosca são simples e de menor custo e têm atuação limitada às matérias-primas com umidade variando de 10 a 30% e baixo teor de lipídeos, enquanto que as extrusoras de dupla rosca são altamente versáteis, pois operam com umidade mais elevada (até 90%) com maior teor de lipídeos, velocidade variada do parafuso e o seu mecanismo de transporte é independente das forças de atrito (JANSSEN, 1978 ; MARTELLI, 1983). Acopla-se à matriz um cortador com motor de velocidade variável, que lhe permite o ajuste para que se consiga pedaços geométricos desejados do produto.

O revestimento que circunda o cilindro permite a circulação do vapor ou da água fria e proporcionam maior controle e flexibilidade de operação. A seção de alimentação em geral funciona com água fria, enquanto que nas seções finais onde deve ocorrer o cozimento, normalmente circula o vapor.

A seção de transição é difícil de ser modelada matematicamente pelo fato de possuir 2 fases: a fase sólida e a fase fluida. Para uma modelagem matemática desta seção, é imprescindível um conhecimento reológico extensivo das reações cinéticas dos componentes e do efeito dessas mudanças nos coeficientes de transferência de calor, na viscosidade do produto, na condutividade térmica e na densidade. O modelo matemático da região de alta pressão assume que o material age como verdadeiro fluido apresentando tensão de cisalhamento sem deslizamento nas paredes. O controle de processo de extrusão é bastante complexo devido ao grande número de variáveis que o afetam (OSTERGARD & BJORCK, 1989).

Para controlar o desempenho da extrusora e obter produtos de boa qualidade, é preciso conhecer as propriedades funcionais do material e a natureza do fluxo no interior do equipamento, principalmente na zona de alta pressão. Para tanto, os métodos comumente

usados para determinar as propriedades reológicas dos materiais viscoelásticos são os reômetros convencionais padronizados.

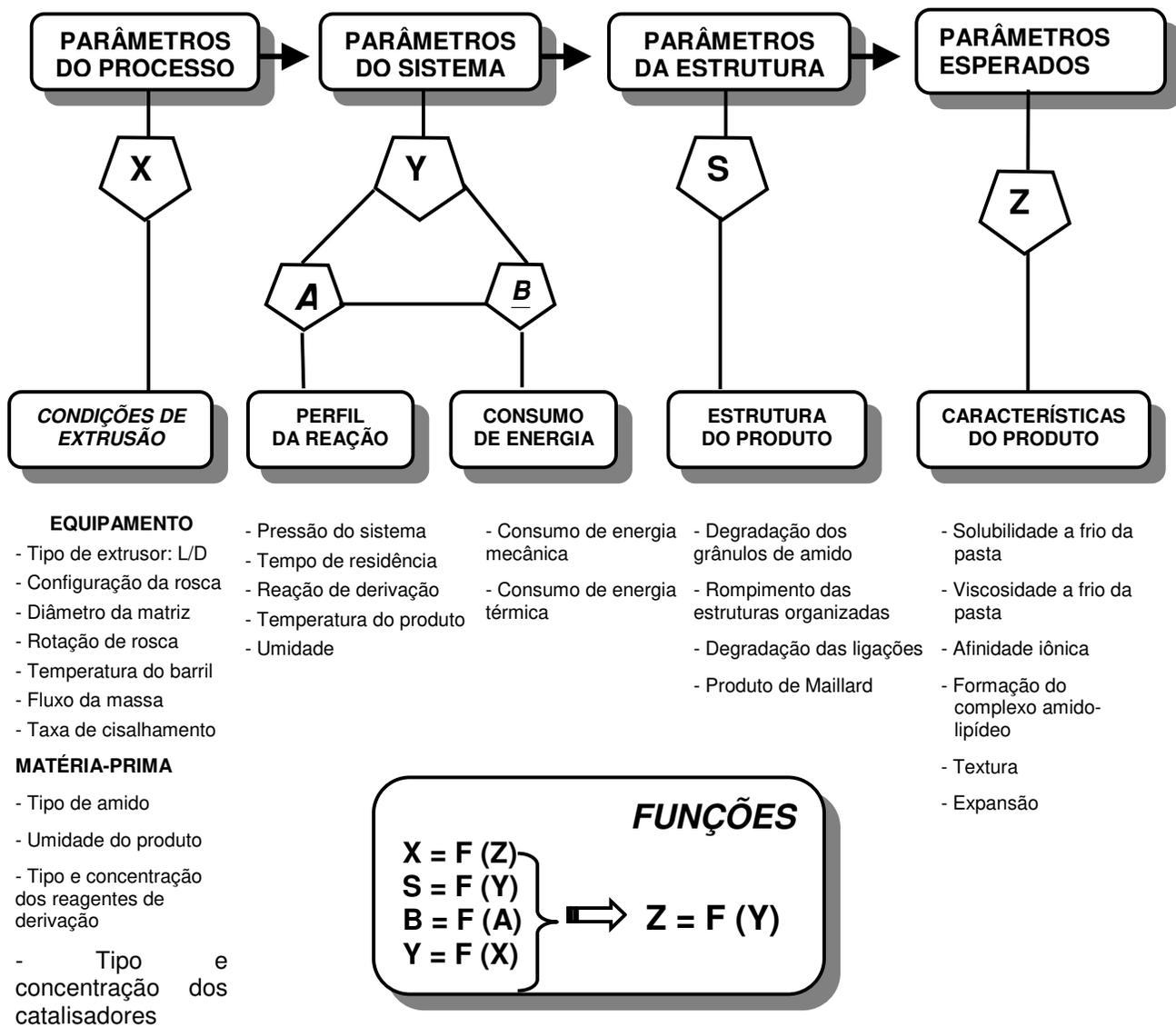
### **2.3.1.2. Processo de extrusão**

O princípio fundamental do processo de extrusão é converter um material sólido em um fluido pela aplicação de calor e trabalho mecânico e extrusá-lo através de uma matriz, promovendo assim a termoplastificação do mesmo. O parafuso ao girar conduz o material na direção de uma matriz aplicando-lhe, portanto, um cisalhamento e transformando-o numa massa uniforme. A extrusão é um processo extremamente versátil e o equipamento pode se comportar como trocador de calor devido às trocas térmicas envolvendo as paredes do cilindro, a rosca e o material. Desempenha, também, a função de reator químico de processamento de biopolímeros ou de alimentos em condições de altas temperaturas (até 250°C), altas pressões (até 25,0 MPa), num tempo de residência curto (1 a 2min). Nessas condições, há durante o processo, abertura das estruturas terciárias e quaternárias dos biopolímeros resultando na quebra e rearranjo das pontes de hidrogênio e dissulfetos, permitindo a plastificação e a formação de texturas desejáveis (OLKKU & LINKO, 1977).

Segundo SMITH (1976), o processo de extrusão apresenta vantagens como: versatilidade, alta qualidade do produto, baixo custo de produção, formas geométricas variadas dos produtos, alta qualidade e não liberação ou formação de efluentes.

O processamento pode ser dividido em três etapas: pré-extrusão, Extrusão e Pós-extrusão. Os equipamentos para a primeira e a última etapas variam dependendo do tipo de material a ser produzido enquanto que a extrusão propriamente dita é basicamente a mesma, variando apenas as condições de processamento (EL-DASH, 1982).

Na tentativa de otimizar o processo de extrusão, muitos pesquisadores costumam controlar uma ou mais variáveis dependendo dos parâmetros estruturais ligados à matéria-prima que são responsáveis pela extensão da quebra estrutural do material, do qual depende o comportamento de solubilidade e viscosidade que determinam o tipo de aplicação do produto extrusado como ilustrado na Figura 2.2 (GIMMLER *et al.*, 1994).



Fonte: GIMMLER *et al.*, (1994).

Figura 2.2: Relação entre os parâmetros do processo, do sistema, da estrutura e os parâmetros desejados no processo de extrusão.

Para cada tipo de amido, as propriedades funcionais são determinadas pelo extrusor utilizado e pelas variáveis do processo, as quais modificam a quantidade e o tipo de energia (mecânica ou térmica) introduzida no produto.

---

### 2.3.2. MODIFICAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DO AMIDO PROCESSADO

O tratamento térmico em materiais amiláceos induz às modificações físico-químicas dos grânulos de amido e seus constituintes, produzindo mudanças texturais e reológicas, aumentando a disponibilidade do amido.

Dependendo das condições do processo e da composição do material amiláceo, há ruptura dos grânulos, modificações no espectro cristalino, solubilidade em água fria, redução da viscosidade e completa liberação de amilose e amilopectina, (LINKO *et al.*, 1981).

Diferenças substanciais são observadas em amidos extrusados, particularmente entre aqueles com diferentes taxas de amilose/amilopectina determinadas por diferentes origens. Assim, diversos estudos foram realizados com o objetivo de investigar os efeitos de algumas variáveis nessas propriedades funcionais.

As transformações do amido que ocorrem durante a extrusão são influenciadas pela geometria da extrusora tanto quanto pelas variáveis do processo. A temperatura e a umidade são citadas como as duas mais importantes variáveis que afetam as propriedades físicas do amido extrusado. As modificações químicas do amido durante o processamento térmico envolvem degradação de componentes em moléculas de baixa massa molecular obtida por cromatografia de permeação em gel e medida de viscosidade intrínseca (LAI & KOKINI, 1991). O amido extrusado, de acordo com as condições do processo, sofre transformações químicas que causam intumescimento e ruptura dos grânulos e modificações das estruturas cristalinas. Estas alterações estão relacionadas com o maior ou menor grau de gelatinização e dextrinização do amido, interferindo em suas propriedades físicas (CHEFTEL, 1986).

As transformações mais importantes que ocorrem no processo de extrusão, envolvem a morfologia do amido. No estado nativo, a amilose e a amilopectina se apresentam como entidades granulares semicristalinas, esféricas e poliédricas. A extrusão provoca, então, alterações em várias propriedades funcionais do amido, as quais dependem principalmente da relação amilose/amilopectina e dos parâmetros operacionais do processo. A desestruturação dos grânulos é função da intensidade do tratamento. Quanto mais drástico o tratamento, maior a desestruturação que pode ser observada em microscopia eletrônica de

varredura (HARPER, 1981). No processo, o amido granular é progressivamente comprimido e transformado em um composto homogêneo de material denso e compacto, com conseqüente desaparecimento de sua estrutura cristalina e granular.

Para a despolimerização das moléculas do amido, a energia mecânica fornecida a uma longa cadeia é inicialmente armazenada dando lugar às transições de conformações, depois às deformações moleculares e finalmente às rupturas das ligações covalentes (PORTER & CASALE, 1985).

### **2.3.3. AGENTES PLASTIFICANTES E SOLVENTES**

Os plastificantes ou plasticizantes 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 fisico-químicas e mecânicas. São compostos de baixa volatilidade que podem ser sólidos ou na maioria dos casos, líquidos de alta massa molecular (KESTER & FENNEMA, 1986). 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.);
- Lipídeos e derivados (ácidos graxos, monoglicerídeos, derivados de éster, etc.).

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

Os tipos de plastificantes, além de afetar as propriedades mecânicas, influenciam fortemente as propriedades de permeabilidade dos filmes. Os filmes serão mais ou menos solúveis dependendo da solubilidade dos plastificantes. Plastificantes solúveis em água podem levar a filmes solúveis em água, enquanto que plastificantes insolúveis podem levar a filmes de baixa solubilidade (GUILBERT, 1986).

De modo geral, dois são os requisitos básicos para os plastificantes: compatibilidade e não volatilidade. A compatibilidade é tanto maior quanto maior for a sua miscibilidade com o polímero, indicando assim forças intermoleculares similares entre os dois componentes. Em polímeros altamente cristalinos, as forças intermoleculares são altas, tornando complexa a escolha do plastificante (pois este deve possuir também alta força intermolecular para tornar o sistema compatível).

Entretanto, deve-se ressaltar que a adição de outros componentes na formulação do material polimérico é importante na busca da compatibilidade do plastificante com o polímero. Dentre esses componentes, os solventes exercem papel fundamental. Em sistemas simples, desde que o polímero e o plastificante possuam grupos funcionais em comum, solventes podem ser selecionados de modo a garantir que todos os componentes presentes na formulação sejam solúveis, prevenindo prematura plastificação ou separação do polímero durante a aplicação e secagem do filme (GUILBERT, 1986).

Os solventes mais utilizados são a água e o etanol. A natureza do solvente empregado interfere na solubilidade de proteínas, uma vez que a força de atração entre as moléculas protéicas está relacionada com a constante dielétrica do solvente utilizado. Desta forma, solventes com altas constantes dielétricas favorecem a solubilidade de proteínas, uma vez que diminuem a força de atração entre as moléculas. Durante a dissolução da macromolécula, as forças coesivas entre as mesmas são neutralizadas pela união com as moléculas do solvente (solvatação). Desta forma, quanto maior a cristalinidade do polímero, maiores são as forças coesivas intermoleculares existentes e maior a dificuldade para se dissolver o polímero (BANKER, 1966).

## **2.4. PROPRIEDADES DOS MATERIAIS POLIMÉRICOS**

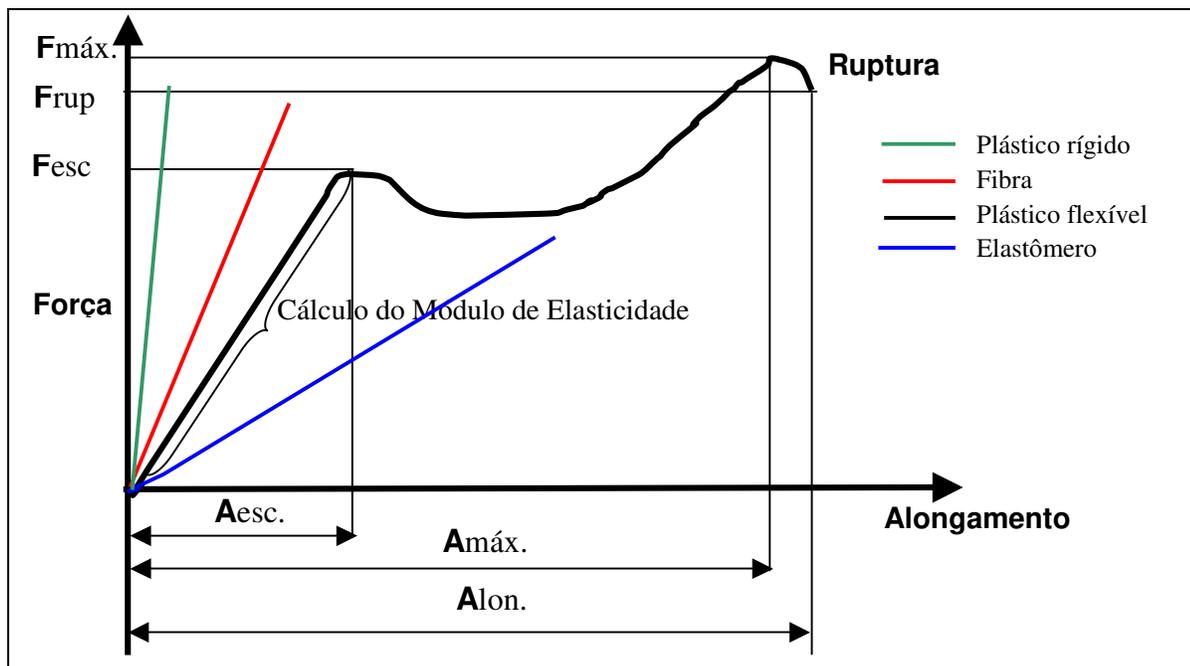
### **2.4.1. FUNDAMENTOS BÁSICOS SOBRE PROPRIEDADES MECÂNICAS**

As propriedades mecânicas compreendem a totalidade das propriedades que determinam a resposta dos materiais poliméricos às influências mecânicas externas. Elas são manifestadas pela capacidade desses materiais de desenvolverem deformações reversíveis e irreversíveis. Essas características fundamentais dos materiais são geralmente avaliadas por meio de ensaios técnicos através das respostas que esses materiais apresentam quando são submetidos às medidas que indicam diversas dependências da tensão-deformação.

As propriedades dos polímeros são funções da estrutura química do material processado, tais como: estrutura e massa moleculares da composição do material; da densidade; do grau de cristalinidade; das temperaturas de transições físicas; etc. Assim, as propriedades mecânicas podem ser quantificadas através de métodos estabelecidos nas normas técnicas (ASTM D 882-00, 2001).

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

As propriedades de tração expressam a resistência do material à deformação por alongamento, quando submetido à tração, sendo medida característica das máquinas de ensaio. A Figura 2.3 apresenta umas características da relação força de tração *versus* deformação de materiais poliméricos.



Fonte: BROWN, (1981)

Fmáx. = Força máxima

Frup. = Força na ruptura

Fesc. = Força no ponto de escoamento

Alon. = Alongamento no ponto de ruptura

Amáx. = Alongamento na máxima força

Aesc. = Alongamento no ponto de escoamento

Figura 2.3: Curvas características de Força de Tração *versus* Alongamento de diferentes tipos de materiais poliméricos.

As propriedades devem ser determinadas de forma confiável e reproduzível. Para tanto, é necessário estabelecer, sempre que possível, correlações entre os resultados de ensaios em laboratório em condições padronizadas com o desempenho esperado do material no seu ciclo de fabricação e de uso.

Para estabelecer tais correlações, é necessário conhecer as diferenças entre os ensaios e as solicitações mecânicas na prática, em relação às variáveis externas que afetam o comportamento mecânico dos materiais poliméricos: temperatura, tempo ou velocidade de deformação, nível da solicitação mecânica, tipo de solicitação e as condições ambientais, como, por exemplo, o efeito da umidade relativa sobre as propriedades de um polímero hidrofílico (AGNELLI, 2001).

A influência do tempo e da temperatura no desempenho mecânica de um material polimérico decorre das fracas forças de atração intermolecular e da flexibilidade das cadeias poliméricas. Esse fenômeno resulta em uma superposição de características intrínsecas aos

sólidos elásticos que obedecem à lei de Hooke e fluidos viscosos newtonianos, comportamento particular dos polímeros conhecido por viscoelasticidade. As principais propriedades de tração são definidas a seguir.

#### 2.4.1.1. Resistência Máxima à Tração

A resistência máxima à tração é a resistência máxima oferecida pelo material quando submetido à tração. A resistência à tração é a relação entre a força medida pela área transversal inicial do corpo-de-prova. É expressa em MPa ou N/m<sup>2</sup> (ASTM D882-00, 2001).

$$\text{Resistência Máxima à Tração (MPa)} = \frac{F_{\text{máx}}}{A_{\text{min}}} \quad (2.1)$$

Onde:

$F_{\text{máx}}$  = força máxima registrada (N)

$A_{\text{min}}$  = Área mínima inicial do corpo de prova (m<sup>2</sup>)

#### 2.4.1.2. Resistência à Tração na Ruptura

A resistência à tração na ruptura é a resistência oferecida pelo material no ponto de ruptura. É expressa em Mpa ou N/m<sup>2</sup> (ASTM D882-00, 2001).

$$\text{Resistência à Tração na Ruptura (MPa)} = \frac{F_{\text{rup}}}{A_{\text{min}}} \quad (2.2)$$

Onde:

$F_{\text{rup}}$  = Força registrada no ponto de ruptura(N)

### 2.4.1.3. Alongamento na Ruptura

O alongamento na ruptura representa o aumento percentual do comprimento ou a relação percentual entre o alongamento do corpo-de-prova e seu comprimento inicial, podendo ser determinado no ponto de escoamento. (ASTM D882-00, 2001).

$$\text{Alongamento na Ruptura (\%)} = \frac{A_T}{D G} \cdot 100 \quad (2.3)$$

Onde:

**A<sub>T</sub>** = Alongamento total do corpo-de-prova até a ruptura (m)

**DG** = Distancia inicial entre as garras (m)

### 2.4.1.4. Módulo de Elasticidade ou de Young

O Módulo de Elasticidade ou Módulo de Young é medido pela razão entre a tensão de tração e a deformação dentro do limite elástico em que a deformação é totalmente reversível e proporcional à tensão, ou seja, na região linear da curva tensão versus deformação em que a resposta do corpo-de-prova ao alongamento é crescente e proporcional à deformação imposta (conhecida como região elástica). Em termos práticos, o módulo de elasticidade é um indicador da rigidez do material, sendo que quanto maior o módulo, mais rígido é o material. O módulo de elasticidade é expresso em Mpa ou N/m<sup>2</sup> (ASTM D882-00, 2001).

$$\text{Módulo de Elasticidade (MPa)} = \frac{F_i}{A} \cdot \frac{D G}{A_i} \quad (2.4)$$

Onde:

**F<sub>i</sub>** = Força registrada no ponto i, localizado no alto da região linear da curva (m)

**A** = Área média inicial do corpo-de-prova (m<sup>2</sup>).

**A<sub>i</sub>** = Alongamento do corpo-de-prova no ponto i (m)

### 2.4.1.5. Tensão de Tração no ponto de Escoamento

A tensão de tração no ponto de escoamento é a resistência oferecida pelo material correspondente à deformação no ponto de escoamento, expressa em MPa ou N/m<sup>2</sup> (ASTM D882-00, 2001).

$$\text{Tensão de Tração no Escoamento (MPa)} = \frac{F_{esc}}{A_{min}} \quad (2.5)$$

Onde:  
 $F_{esc}$  = força registrada no ponto de ruptura (N)

### 2.4.2. FUNDAMENTOS BÁSICOS SOBRE PROPRIEDADES DE BARREIRA

As características de barreira de um material polimérico estão intrinsecamente relacionadas à estabilidade química, física, sensorial e microbiológica dos produtos em contato. A quantificação das propriedades de barreira aos gases, vapor de água, vapores orgânicos e radiação, baseia-se em medições padronizadas.

A barreira aos gases é avaliada pela taxa de permeabilidade aos gases, ou seja, pela quantidade de gás que passa através de uma unidade de área superficial do material por unidade de tempo, a determinada temperatura e sob certo gradiente de pressão parcial do gás e à determinada umidade relativa.

A barreira ao vapor de água é medida como taxa de permeabilidade ao vapor de água, que é a quantidade de água que passa através de uma unidade de área do material por unidade de tempo, à determinada temperatura e umidade relativa.

A barreira aos vapores orgânicos é avaliada em termos de massa de permeante por unidade de área do material por unidade de tempo, à determinada temperatura e concentração do vapor permeante (ASHLEY, 1986).

A barreira à radiação é medida em termos de transmissão de luz ultravioleta ou visível, e é expressa como percentagem de transmissão em uma faixa de comprimento de onda.

A barreira à gordura é avaliada pela resistência do material à permeação de lipídeos, o que normalmente é feito por meio de avaliação visual ou por técnicas que extraem a gordura incorporada ao material, após o contato com o meio gorduroso.

Considera-se que o processo de permeação aos gases e vapores através dos espaços intermoleculares acontece em três etapas.

- Sorção e solubilização do permeante na superfície do material;
- Difusão do permeante através do material devido à ação de gradiente de concentração;
- Dessorção e evaporação do permeante na outra face do material. (BROWN, 1981).

Geralmente, quando uma face do material é exposta a um gás ou vapor à certa pressão parcial, a primeira e a última etapas do processo de permeação (solubilização e evaporação) são mais rápidas que a difusão. A difusão envolve o transporte de permeante através das regiões não cristalinas dos polímeros, que ocorre devido à movimentação de segmentos dos polímeros criando espaços vazios sob ação de um gradiente de pressão ou concentração. Essas duas etapas do processo de permeação citadas acima dependem da solubilidade do permeante no polímero, ou seja, as forças de Van der Waals entre o permeante e as moléculas do polímero determinam a quantidade do permeante que irá dissolver (ASHLEY, 1986).

A permeabilidade de gases e vapor de água em material biopolimérico pode ocorrer por dois mecanismos: difusão capilar e difusão molecular. A difusão capilar é dominante em materiais porosos ou com alguma imperfeição. A difusão molecular envolve a solubilidade do gás permeante no material, difusão através do biomaterial e dessorção do outro lado do biomaterial. Na ausência de imperfeições (rasgo e/ou furos) a permeação ocorre comumente por difusão molecular. A permeabilidade da maioria dos materiais é função da umidade

relativa e da temperatura, para tanto, as condições de ensaio devem sempre ser definidas (ASHLEY, 1986).

Os fatores que afetam a permeabilidade de um material estão associados ao próprio polímero ou, então, afetam os coeficientes de difusividade e solubilidade, característicos do sistema permeante-polímero. As principais variáveis do material polimérico relacionadas à taxa de permeabilidade são a área, a espessura do material e algumas características moleculares do polímero (ASHLEY, 1986).

Um material polimérico, para ter boas propriedades de barreira quanto à sua estrutura molecular, deve possuir as seguintes propriedades (ASHLEY, 1986):

- Certo grau de polaridade, como a dos grupos nitrilo, cloreto, fluoreto, acrílico e éster;
- Alta rigidez da cadeia;
- Grau de cristalização ou orientação, possibilidade de alto grau de compactação das cadeias;
- Grau de ligação ou atração entre as cadeias;
- Alta temperatura de transição vítrea (Tg).

A presença de grupos laterais polares na cadeia resulta na redução do coeficiente de difusão. Assim, polímeros altamente polares como os que contêm grupos hidroxilas são excelentes barreiras aos gases. A presença de radicais volumosos na cadeia reduz a sua mobilidade e assim reduz a difusão, acarretando uma redução na permeabilidade (ASHLEY, 1986).

Quaisquer alterações de um polímero que aumentem a densidade, a orientação e o grau de cristalização provocarão uma diminuição da permeabilidade, porque tendem a diminuir o coeficiente de difusão. De modo geral, a densidade de um polímero está associada aos espaços vazios na estrutura. Assim, para uma mesma classe de polímero, quanto menor a densidade, mais permeável será o material, devido ao maior espaço livre para o fluxo do permeante (ASHLEY, 1986).

Para polímeros amorfos, a orientação reduz a permeabilidade ao redor de 10 a 15%, enquanto que em polímeros cristalinos, a redução pode ultrapassar 50% . Um alto grau de cristalização resulta em boa barreira, visto que as regiões cristalinas são impermeáveis (ASHLEY, 1986).

Um baixo coeficiente de solubilidade ou um baixo coeficiente de difusão pode resultar em baixa permeabilidade. Assim como a composição e a estrutura molecular do polímero afetam a permeabilidade do material, a estrutura molecular do permeante incluindo tamanho, forma e polaridade também é importante. Moléculas pequenas se difundem mais rapidamente do que as grandes, do mesmo modo que as moléculas lineares se difundem mais rapidamente do que as volumosas. Moléculas não polares se difundem mais rapidamente do que as polares e esse efeito é mais pronunciado em polímeros polares (ASHLEY, 1986).

A energia de ativação para a difusão é sempre positiva, assim o coeficiente de difusão aumenta com a elevação da temperatura para os gases e vapores. A baixa energia de ativação é característica de processos de permeação abaixo da Tg do polímero, enquanto alta energia de ativação está associada à permeação acima da Tg. Uma baixíssima energia de ativação, próxima de zero é uma indicação de que a difusão não está ocorrendo. Abaixo da Tg, a permeabilidade aumenta pouco com o aumento da temperatura, enquanto acima desta temperatura, as moléculas do polímero ganham muita mobilidade com o aumento da temperatura, fazendo com que a permeabilidade aumente rapidamente (ASHLEY, 1986).

### **2.4.3. FUNDAMENTOS BÁSICOS SOBRE AS PROPRIEDADES TÉRMICAS**

A análise térmica é o termo atribuído a um conjunto de técnicas que tem um princípio comum. Quando uma amostra é aquecida ou resfriada, ocorre uma variação de uma determinada propriedade física, que é registrada e analisada de acordo com o método empregado (MATHOT, 1994).

Os métodos de análise térmica medem variações ocorridas de um determinado parâmetro como uma função da temperatura, (aquecimento ou resfriamento) ou como uma

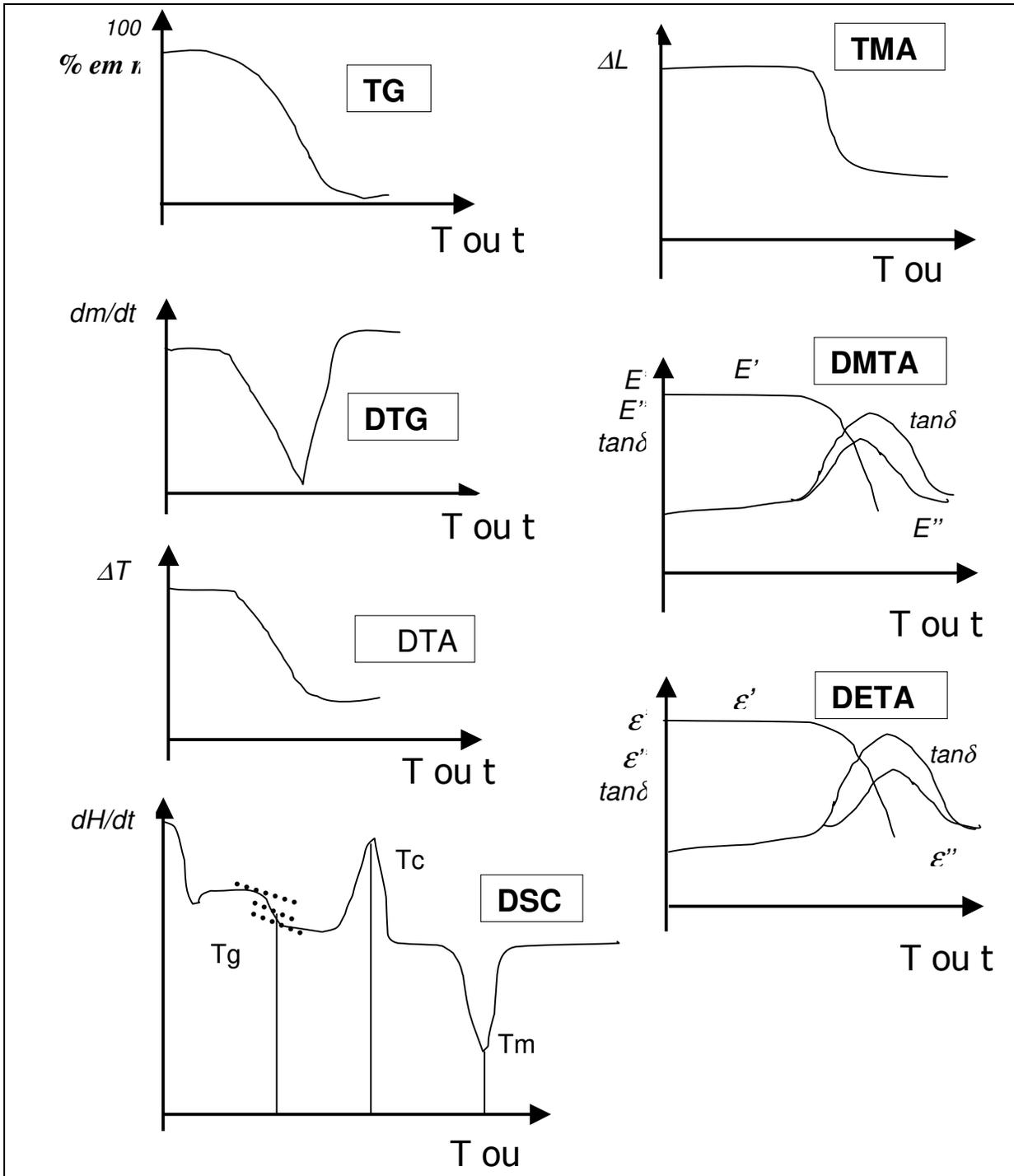
função do tempo, a uma temperatura constante (modo isotérmico). As técnicas termoanalíticas empregadas com maior frequência na caracterização das transições térmicas de polímeros são (HATAKEYAMA & QUINN, 1994):

- Termogravimetria (TG)
- Termogravimetria Derivativa (DTG)
- Análise Térmica Diferencial (DTA)
- Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)
- Análise Termodinâmica (TMA)
- Análise Termodinâmica-Mecânica (DMTA)
- Análise Termodielétrica (DETA)

As técnicas termoanalíticas fornecem resultados na forma de curvas, as quais contêm as informações a respeito da variação do parâmetro medido. Na Figura 2.4 estão exemplificadas curvas características da análise de materiais poliméricos utilizando as técnicas citadas (HATAKEYAMA & QUINN, 1994):

- Na Termogravimetria (TG), o parâmetro medido é a massa, isto é, utiliza-se uma termobalança para detectar o ganho ou perda de massa que ocorre na amostra em função de uma variação de temperatura ( $T$ ), ou tempo ( $t$ ) (a  $T$  constante).
- Na Termogravimetria Derivativa (DTG), o parâmetro medido é a variação de massa em função do tempo ( $dm/dt$ )
- Na Análise Térmica Diferencial (DTA), o parâmetro medido é a diferença de temperatura ( $\Delta T$ ) entre a amostra em análise e um material de referência, o qual não sofre transformações envolvendo variações de energia calorífica, na faixa de temperatura de operação.
- Na Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), o parâmetro medido é a variação de entalpia em função do tempo ( $dH/dt$ ), desta forma essa técnica fornece informação a respeito do fluxo de calor no compartimento da amostra em função da variação da temperatura ou do tempo (a  $T$  constante). Na curva característica, pode-se observar algumas transições térmicas, tais como: a Transição vítrea ( $T_g$ ); a Temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e a Temperatura de fusão ( $T_m$ ), que ocorrem apenas em polímeros cristalinos ou semicristalinos.

- Na Análise Termomecânica (TMA), o parâmetro medido é a deformação na amostra ou uma variação no volume ou comprimento ( $\Delta L$ ) em função da temperatura ou do tempo (a T constante).



Fonte: (HATAKEYAMA & QUINN, 1994):

Figura 2.4: Representação esquemática de curvas características de análise térmica em materiais poliméricos em função da temperatura (T) ou do tempo (t).

- A Análise Termodinâmica-Mecânica (DMTA) mede o módulo do material. É capaz de desmembrar as contribuições elástica e viscosa, fornecendo seus respectivos módulos de armazenamento  $E'$  e de perda  $E''$ , além de fornecer também informações a respeito do amortecimento da amostra, através da razão entre os componentes dos módulos viscoso e elástico,  $E''/E'$  denominado tangente  $\delta$  ( $Tan\delta$ ).
- Na análise Termodielétrica (DETA), o parâmetro medido é o relaxamento dielétrico da amostra fornecendo informações sobre a variação da permissividade ou constante dielétrica ( $\epsilon'$ ) da amostra, do fator de perda ( $\epsilon''$ ), o qual é proporcional à condutância, e do fator de dissipação ( $\epsilon''/\epsilon'$ ) expresso como  $Tan\delta$  de modo análogo à análise termodinâmico-mecânica.

#### 2.4.4. TRANSIÇÕES FÍSICAS EM POLÍMEROS

Todo tratamento térmico de polímeros, tal como o do amido, conduz às transições de fase em função da temperatura. Duas transições de fase caracterizam termicamente os polímeros que são a fase amorfa e a fase cristalina. Os polímeros fundem quando aquecidos, apresentando-se como uma massa irregular, com as cadeias macromoleculares misturadas em maior ou menor grau. Quando essa massa é deixada em repouso, dependendo da velocidade de resfriamento, as cadeias assumem as conformações mais favoráveis, formando regiões de estrutura ordenada, cristalina e descontínua.

O estado vítreo é o termo utilizado para designar o estado amorfo ou estado metaestável não-cristalino de um sólido. A mais importante mudança característica do estado amorfo que envolve a transição de um sólido vítreo para o estado borrachento ou gomoso ou vice-versa, ocorre na *Temperatura de Transição Vítreo* ( $T_g$ ) Essa transição é de segunda ordem (em contraste com a fusão de um cristal que é de primeira ordem), onde os segmentos da cadeia dentro da fase amorfa, dotados de energia suficiente, readquirem então uma forte mobilidade devido à rotação de grupos laterais em torno das ligações primárias. Portanto, a transição é caracterizada por uma descontinuidade no coeficiente de expansão térmica e uma descontinuidade na capacidade calorífica (HERRINGTON &

BRANFIELD, 1984). Termodinamicamente, a presença de um estado metaestável indica que há barreiras de energia livre que retardam a obtenção do estado estável, pois a transição vítrea em sistemas amorfos é fenômeno cinético de mudança no estado físico que depende da temperatura, do tempo ou frequência e da composição do material específico (FERRY, 1980).

Nos sistemas vítreos, a mobilidade ou difusão das moléculas é praticamente inexistente. Abaixo da  $T_g$ , a fase amorfa se vitrifica, tornando-se um sólido quebradiço e frágil. A mobilidade das cadeias macromoleculares desaparece e o material torna-se mais rígido, pois todos os átomos de carbono estão fixos. Prosseguindo o aquecimento, a fase cristalina sofre uma transição na fusão caracterizada pela *Temperatura de Fusão ( $T_m$ )*. A temperatura de fusão cristalina é aquela em que as regiões ordenadas dos polímeros, isto é, onde os cristais se desagregam e fundem. Essa transição é de primeira ordem, é endotérmica, e envolve mudança de estado; acima dessa temperatura, o polímero estará no estado viscoso adequado para a moldagem (VAN KREVELAN, 1990).

A água age como plastificante para abaixar a temperatura de transição vítrea, pois seu baixo peso molecular leva a um grande aumento na mobilidade devido ao aumento no volume livre e diminuição da viscosidade local. Quanto mais água estiver presente, maior a mobilidade dos solutos e mais difícil para eles se transformarem em estados vítreo ou borrachudo (BEST, 1992). As ramificações da cadeia aumentem a mobilidade e assim também abaixam a  $T_g$ . Uma reassociação lenta das cadeias de polissacarídeos aumenta as ligações de hidrogênio e a recristalização. Portanto, um fortalecimento das estruturas é observado acima da  $T_g$  (COLONNA *et al.*, 1989). Acima de  $T_g$ , a mobilidade molecular melhora a difusão afetando a cristalização e as taxas de reações (ROOS, 1995).

O número e a posição das  $T_g$  fornecem informações sobre a natureza de uma mistura ou blenda polimérica. Em outras palavras, uma blenda miscível homogênea deve apresentar somente uma  $T_g$ , enquanto uma blenda de duas fases deve apresentar duas transições vítreas, uma para cada fase. A cristalização de um dos polímeros durante a medida de  $T_g$  pode interferir na análise (MATHOT, 1994).

Quando os componentes puros da blenda polimérica possuem  $T_g$ s relativamente próximas, pode ocorrer a superposição fazendo com que uma análise térmica da blenda apresente uma única  $T_g$ , mesmo que os componentes sejam completamente imiscíveis. Para blendas imiscíveis bifásicas, espera-se duas  $T_g$ s praticamente iguais às dos polímeros individuais, enquanto que para uma parcialmente miscível, espera-se que as  $T_g$ s fiquem entre as dos polímeros individuais, sendo que o componente com  $T_g$  menor tem este valor aumentado por causa da mistura molecular parcial (WALSH, 1989).

O valor da  $T_g$  da mistura miscível ou copolímero pode ser preditivo por meio de diversas equações inicialmente empíricas, que foram propostas para calcular a  $T_g$  a partir dos valores  $T_g$  dos componentes puros e de suas proporções na mistura. Várias equações em seguida, deram embasamento termodinâmico às relações propostas. Para tanto, a primeira equação é a regra das misturas que estabelece que (UTRACKI, 1989):

$$T_{gAB} = w_A \cdot T_{gA} + w_B \cdot T_{gB} \quad (2.6)$$

onde:

$T_{gA}$ ,  $T_{gB}$  e  $T_{gAB}$  são as temperaturas de transições dos homopolímeros A e B puros e da mistura A/B, respectivamente; e  $w_A$  e  $w_B$  são as frações mássicas dos componentes A e B na mistura. Todavia, esta equação é adequada a sistemas ideais, miscíveis e amorfos com interações fracas. Quando esta não descreve de forma adequada os valores de  $T_g$  de sistemas de misturas físicas miscíveis e copolímeros aleatórios, pode ser empregada a equação de Gordon-Taylor aplicada a um sistema binário:

$$T_g = \frac{w_A T_{gA} + k w_B T_{gB}}{w_B + k w_B} \quad (2.7)$$

onde:

$k$  é um parâmetro definido pela razão da variação do coeficiente de expansão térmica ( $\Delta C_p$ ) entre o estado borrachento e o estado vítreo dos homopolímeros A e B. Este parâmetro tem sido considerado como um indicador da intensidade das interações presentes no sistema (UTRACKI, 1989).

# **Capítulo III**

## ***3-MATERIAIS & MÉTODOS***

---

### 3.1. MATERIAL

#### 3.1.1. MATÉRIA-PRIMA

Utilizou-se amido de milho comercial de grau alimentício “AMISOL 3408” fornecido pela Empresa Corn Products do Brasil Ltda.

A gelatina em pó empregada em todos os experimentos foi fornecida pela indústria FLEISCHMANN ROYAL – NABISCO Ltda., estocada em sacos de PEBD hermeticamente fechados de modo a manter suas características físicas e químicas constantes durante o decorrer dos experimentos.

Segundo o laudo do fornecedor, a gelatina foi obtida da hidrólise ácida (tipo A) parcial de raspas e/ou aparas de couro bovino de grau alimentício, de acordo com a legislação vigente e possui as seguintes características:

- Umidade (%)	12
- Viscosidade	(6,6) 40,2 mps
- Bloom (g Bloom)	(190 – 235)
- Dióxido de enxofre (ppm)	40
- Granulométrica	35 mesh
- pH	(5,0 – 7,5)
- Cor, odor, turbidez	opalescente e isenta de odor.

#### 3.1.2. REAGENTES

Para as determinações químicas, todos os reagentes empregados apresentavam pureza analítica. A glicerina de fórmula  $C_3H_5(OH)_3$  da LABSYNTH Ltda. utilizada como plastificante.

#### 3.1.3. EQUIPAMENTO

- Extrusor marca ZSK-30 de dupla rosca da Werner & Pfeideres Corporation, (Ramsey, NJ) acionado por motor de 15 hp. O sistema de aquecimento é formado por módulos de 9 seções com L/D=25 (comprimento/diâmetro) constituindo assim o barril do equipamento de 30 mm de diâmetro. No barril encaixa-se um par de roscas configuráveis do tipo co-rotativas de 1030 mm de comprimento com rotação máxima de 500 rpm e podem ser facilmente removidas para permitir a limpeza. O aquecimento é realizado por resistências elétricas e o controle é feito por termopares com leitura eletrônica.
- A alimentação do extrusor é realizada através de alimentador volumétrico tipo digital série 6300 de dupla rosca com rotação máxima de 2000 rpm, modelo K2VT20 da marca K-tron, Corp. (Pitman, NJ).
- Uma matriz retangular (200x150x50 mm) com abertura variável de 150x2 mm foi projetada e acoplada ao extrusor com objetivo de obter laminado termoplástico do material polimérico. A matriz é aquecida por uma resistência conectada a um sistema de controle de temperatura e pressão.

## **3.2. MÉTODOS**

### **3.2.1. PROCESSO DE EXTRUSÃO DO MATERIAL**

A extrusão das amostras foi iniciada quando as diferentes zonas do equipamento atingiram as temperaturas determinadas para o processo.

A definição dos valores dos parâmetros do processo foi feita após testes preliminares. Estes testes foram realizados levando-se em conta as principais influências de diversos parâmetros do processo (variações das temperaturas das zonas, da rotação das roscas, da vazão de alimentação, das concentrações das matérias-primas, da configuração de roscas e da abertura da matriz). As temperaturas acima de 100 °C proporcionaram um material laminado expandido. As umidades abaixo de 35% proporcionaram um material duro e quebradiço ao sair do extrusor. Alta concentração de gelatina produziu um material

extrusado duro e opaco independente da concentração do plastificante. A alta vazão de alimentação dificultou a saída do material através da matriz. A configuração de roscas de baixo cisalhamento produziu um laminado com propriedades mecânicas medíocres enquanto a configuração de roscas que proporcionou maior influência no resultado esperado em termo de propriedades físico-químicas e mecânicas nos ensaios preliminares é composta de elementos de amassamento e elementos reversos, demonstrando assim que o processo é relativamente de alto cisalhamento como é mostrado na Figura 3.1. A síntese desses resultados preliminares permitiu definir o planejamento experimental.

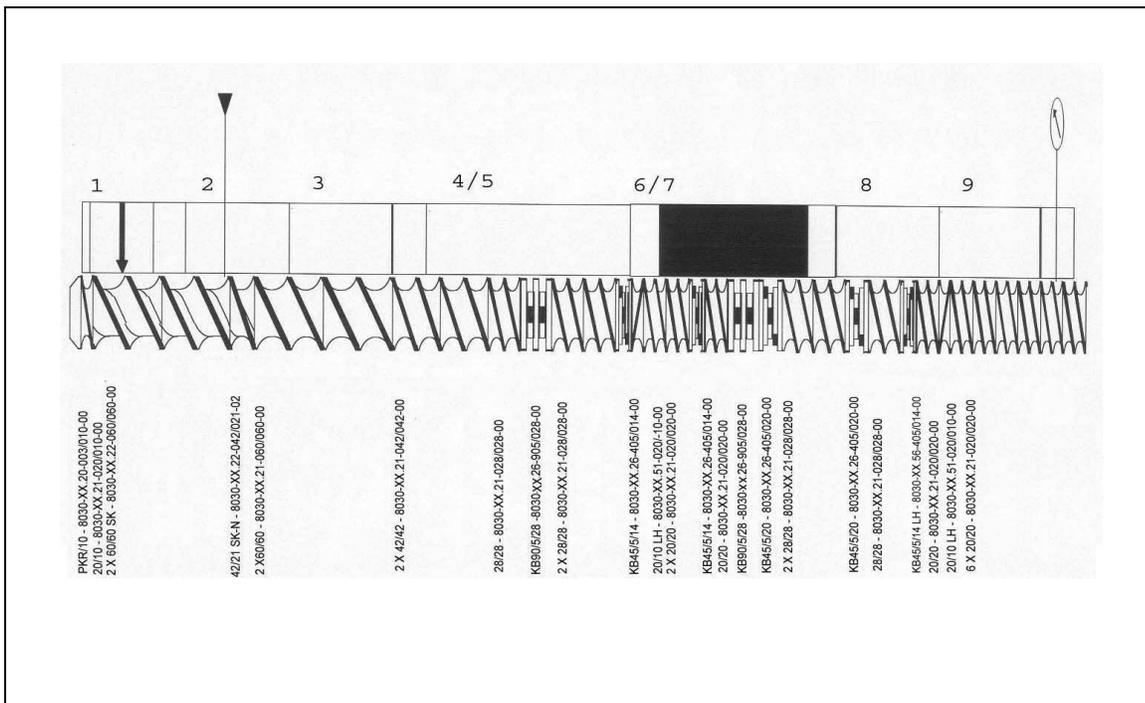


Figura 3.1 Configuração de roscas projetadas para o processo de laminados termoplásticos.

### 3.2.2. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Um dos maiores problemas enfrentados no processo de extrusão é a complexidade da influência combinada de uma série de parâmetros do processo (fatores ou variáveis independentes) sobre outras variáveis de interesse (respostas ou variáveis dependentes). Para simplificar o estudo dessa influência, constrói-se um modelo matemático baseado em planejamento fatorial que possibilita interpretar quantitativamente e/ou graficamente as interações entre as características ou propriedades dos produtos extrusados e os parâmetros do processo, mantidos sob controle operacional.

O planejamento fatorial é feito especificando os níveis para o estudo de cada fator e requer a execução de experimentos para todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores.

Após ensaios preliminares realizados sobre uma série de experimentos de extrusão avaliando as diferentes concentrações de gelatina e glicerol no amido e variando os teores de umidade, temperaturas, taxa da alimentação e rotação de roscas, os seguintes parâmetros foram definidos sendo que o amido (A), a gelatina (G), e o glicerol formam um sistema ternário AGG. Contudo, de acordo com as condições operacionais do extrusor ZSK-30, os principais parâmetros do processo foram divididos em parâmetros variáveis e fixos.

### **3.2.2.1. Parâmetros variáveis**

- Concentrações de Gelatina [g/1000g de AGG]	50,0 a 150,0
- Concentrações de Glicerol [g/1000g de AGG]	50,0 a 150,0
- Percentagem de umidade ( % )	40 a 50

### **3.2.2.2. Parâmetros fixos**

- Temperaturas nas 4 zonas (° C)	[60-80-100-100]
- Temperatura da matriz (° C)	[90]
- Abertura máxima da matriz (mm)	[2,0]
- Taxa de alimentação (g/min)	[200]
- Rotação das roscas (rpm)	[200]

Para analisar o efeito combinado desses parâmetros sob nas propriedades mecânicas e de barreira dos laminados termoplastificados, foi empregada a técnica de otimização de processo, baseada em planejamentos fatoriais estatisticamente delineados em Metodologia de Superfície de Resposta - MSR. Esta técnica foi introduzida por G.E.P Box na década de 1950 e vem sendo usada com grande sucesso em modelagens de diversos processos industriais, pois pode-se extrair dos planejamentos, o máximo de informação útil fazendo um mínimo de experimentos. As modelagens matemáticas normalmente são realizadas

ajustando-se modelos lineares ou quadráticos a resultados experimentais para produzir um escala de valores para a resposta. O desenho dos modelos é do tipo Central Composto Rotacional - CCRD (KHURI *et al.*, 1990).

O CCRD requer no mínimo  $(2^N + 2N + 1)$  ensaios com N número de variáveis para até quatro variáveis sendo  $2^N$ , para o planejamento fatorial completo do modelo, 2N para os pontos axiais ou estrelas e um (1) ou mais pontos centrais de repetição, a fim de definir melhor a estimativa de erro puro devido à variabilidade no experimento.

O valor do nível axial empregado que segue o conceito de rotabilidade define que as variâncias de suas estimativas dependem da distância em relação ao ponto central. Assume-se, então, que a precisão da resposta prevista é a mesma em todos os pontos situados numa esfera eqüidistante do centro do planejamento.

A importância desse planejamento para o processo de extrusão pode ser resumida nos objetivos abaixo:

- Definir uma função de resposta, uma superfície tridimensional para 3 variáveis ou curvas de níveis ou superfície de contornos para duas variáveis;
- Deduzir resultados estatísticos como análise de significância que pode ser estabelecida, a fim de determinar as influências envolvendo as variáveis do processo;
- Definir equações, gráficos e matriz de respostas que informam sobre os valores máximos e mínimos, permitindo assim determinar formulações ótimas para um conjunto de variáveis.

Portanto, os parâmetros do processo estabelecidos como variáveis independentes foram estudados em 5 níveis codificados como  $(-\alpha, -1, 0, +1, +\alpha)$  e  $(-\alpha; +\alpha)$  2 níveis de variáveis axiais calculados de acordo com a seguinte equação:

$$x_i = X_i - \frac{Z}{\Delta X_i} \quad (3.1)$$

onde:

**xi** = valor codificado da variável Xi

$X_i$  = valor real da variável;

$Z$  = valor real da variável no ponto central

$\Delta X_i$  = valor do intervalo de variação de  $X_i$

O valor de  $\alpha$  depende do número fatorial de nível 2 ( $F = 2^N$ ) do delineamento e do número de variáveis independentes ( $N = 3$ ) sendo o valor definido pela equação 3.2.

$$\alpha = (F)^{1/4} = (2^N)^{1/4} = 1,682 \quad (3.2)$$

Os valores máximos e mínimos de cada variável independente foram estabelecidos dentro das possibilidades operacionais do processo de extrusão e com base nos diversos ensaios preliminares.

Para análise de resultados experimentais, a metodologia descreve o comportamento de um sistema no qual estão combinadas as variáveis independentes ( $X_k$ ), a variável dependente ou resposta ( $Y_i$ ). A resposta é uma função dos níveis nos quais estes fatores foram combinados e definidos como segue (BOX & DRAPER, 1967):

$$Y_i = F(x_1, x_2, \dots, x_k) \quad (3.3).$$

Através de uma análise de regressão, pode ser ajustada para cada resposta ( $Y$ ), uma equação linear ou quadrática polinomial de segunda ordem, conforme o ajuste com as variáveis explicativas ( $X_k$ ). A expressão geral utilizada para prever o comportamento de cada resposta avaliada pode ser escrita da seguinte forma:

$$Y_i = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 + \varepsilon \quad (3.4)$$

Onde:

$Y_i$  = função resposta.

$X_1, X_2, X_3$  = valores das variáveis independentes.

$\beta_0$  = Coeficiente relativo à interceptação do plano com o eixo resposta.

$\beta_1, \beta_2, \beta_3$  = Coeficientes lineares estimados pelo método dos mínimos quadrados.

$\beta_{11}, \beta_{22}, \beta_{33}$  = Coeficientes dos variáveis quadráticas.

$\beta_{12}, \beta_{13}, \beta_{23}$  = Coeficiente de interação entre as variáveis independentes.

$\varepsilon$  = erro experimental.

O experimento conduzido num delineamento fatorial  $2^3$  com três fatores ou variáveis independentes (concentrações de gelatina, de glicerina, e a umidade) tem as respostas ou variáveis dependentes fixadas como sendo as propriedades mecânicas e propriedades de barreira. Tanto os níveis codificados ( $-\alpha, -1, 0, +1, +\alpha$ ) quanto os fatores ( $X_1; X_2; X_3$ ) têm seus valores mostrados na Tabela 3.1 e a matriz do delineamento experimental com todos os ensaios ilustrados na Tabela 3.2.

Tabela 3.1: Fatores e níveis de variação

VARIÁVEL INDEPENDENTE	NÍVEIS DE VARIAÇÃO				
	<i>Axiais</i> ( $-\alpha$ )		<i>Codificados</i>		<i>Axiais</i> ( $+\alpha$ )
	-1,682	-1	0	+1	+1,682
Concentração de gelatina (g/1000g) <b>X1</b>	16	50	100	150	184
Concentração de gelatina (g/1000g) <b>X2</b>	16	50	100	150	184
Umidade das amostras (%) <b>X3</b>	40	42	45	48	50

A significância do modelo foi testada pela análise de variância (ANOVA) usando o teste de distribuição F, segundo o qual um modelo de regressão é significativo a um certo nível de significância, quando o valor do teste de distribuição F calculado é maior ou igual ao do teste F tabelado neste nível de significância; e quanto maior o teste F calculado, mais preditivo é o modelo (BOX & WETZ, 1973). O processamento dos dados e a análise estatística foram elaborados com o auxílio dos programas computacionais "Minitab for Windows". O modelo foi reajustado utilizando-se a técnica "Backward Elimination Procedure" de BOX & DRAPER (1967), que permite examinar a melhor regressão eliminando-se os termos não significativos, isto é, apresentando uma probabilidade de significância ( $p \geq 0,05$ ), com exceção de alguns casos e considerando inclusive algumas interações.

A partir da equação de regressão obtida por esta técnica, variando-se dois parâmetros enquanto o terceiro estudado permanece constante, foi possível elaborar gráficos

tridimensionais de superfície de resposta, bem como suas respectivas curvas de nível com auxílio do programa computacional "Basic Statistics and Tables". A Figura 3.2 mostra o fluxograma do procedimento básico do processo de extrusão para obtenção dos laminados termoplásticos.

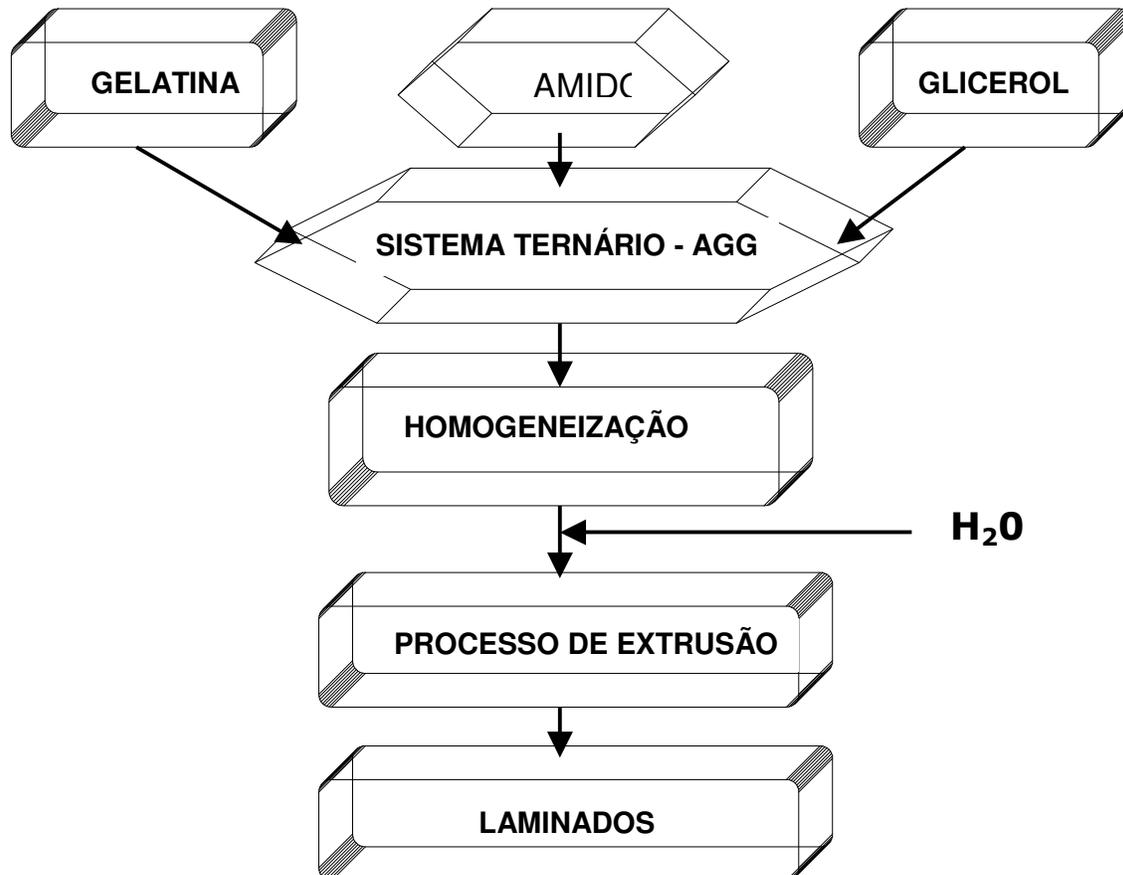


Figura 3.2. Fluxograma do processo de obtenção dos laminados termoplásticos.

Tabela 3.2: Matriz do delineamento experimental com variáveis reais e codificadas.

ENSAIOS	VARIÁVEIS CODIFICADAS			VARIÁVEIS REAIS		
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X1		
01	-1	-1	-1	50,00	50,00	42
02	-1	-1	1	50,00	50,00	48
03	-1	1	-1	50,00	150,00	42
04	-1	1	1	50,00	150,00	48
05	1	-1	-1	150,00	50,00	42
06	1	-1	1	150,00	50,00	48
07	1	1	-1	150,00	150,00	42
08	1	1	1	150,00	150,00	48
09	-1,682	0	0	16,00	100,00	45
10	+1,682	0	0	184,00	100,00	45
11	0	-1,682	0	100,00	16,00	45
12	0	+1,682	0	100,00	184,00	45
13	0	0	-1,682	100,00	100,00	40
14	0	0	+1,682	100,00	100,00	50
15	0	0	0	100,00	100,00	45
16	0	0	0	100,00	100,00	45
17	0	0	0	100,00	100,00	45
18	0	0	0	100,00	100,00	45

**X1:** Concentração de gelatina (g/1000g AGG); **X2:** Concentração de glicerol (g/1000g AGG);

**X3:** Umidade das amostras (%)

### **3.3. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS DE ANÁLISE**

#### **3.3.1. PARTE A: PROPRIEDADES MECÂNICAS E DE BARREIRA**

##### **3.3.1.1. Propriedades de tração (Ensaio de Tensão-Deformação)**

As propriedades de tração são básicas para materiais plásticos. As propriedades de tração estão relacionadas com a resistência de um material polimérico em se deformar, alongar ou mesmo se romper quando submetido a uma força de tração. Estas propriedades indicam, por exemplo, a capacidade de deformação, alongamento e ruptura do material quando submetido aos processos de impressão, laminação e manuseio. É avaliada pela carga aplicada ao material por unidade de área, no momento da ruptura.

Para avaliar essas propriedades nos laminados poliméricos obtidos, os ensaios foram realizados de acordo com a Norma ASTM-D882-00, (2001) em uma Máquina Universal de Ensaio Marca EMIC Modelo DL-2000 com capacidade de 2000 kgf (20 kN). Uma interface serial microcomputadorizada permite à máquina se comunicar com o software TESC V. 1.08 e operar em ambiente Windows para o tratamento dos dados dos ensaios. Os corpos-de-prova foram cortados com guilhotina a fim de se obter dimensões padronizadas (125 mm de comprimento, largura de 10 mm e uma espessura variando de 0,90 a 1 mm). A velocidade constante de deslocamento da garra foi de 50 mm min<sup>-1</sup> usando uma célula de carga de 500 N. Para submeter todas as amostras em condições uniformes de ensaios, os corpos-de-prova foram acondicionados em ambiente de 23 ± 2°C e de 50% ± 5% de umidade relativa durante 48 horas. Para cada ensaio, foram feitas 10 repetições e utilizados para efeito de cálculo dos parâmetros, os 6 resultados com o menor desvio padrão. Os ensaios permitiram avaliar através do tratamento dos dados, as propriedades de tração, tais como: a Tensão na Força Máxima ( $\sigma_{max}$ ), Alongamento na Ruptura ( $\epsilon$ ) e o Módulo de Elasticidade (E) ou Módulo de Young.

### **3.3.1.2. Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA)**

O coeficiente de permeabilidade ao vapor de água é definido como a transferência do vapor permeante através de um material (KESTER & FENEMA, 1986). Uma das formas de se avaliar a taxa de permeabilidade ao vapor de água de materiais poliméricos é através de método gravimétrico o qual é baseado no aumento de peso de um material higroscópico colocado no interior de uma cápsula impermeável e isolado do meio ambiente pelo corpo-de-prova cuja permeabilidade se deseja determinar. A cápsula é colocada em um ambiente com umidade relativa e temperatura constantes e o ganho de peso da cápsula ao longo do tempo é usado para calcular a taxa de permeabilidade do vapor de água através do material (ASTM E96-00<sup>e1</sup>, 2000; ISO 2528, 1995).

Para a análise, foram utilizadas cápsulas de permeação de alumínio de abertura circular de 75 mm de diâmetro superior e 55 mm de diâmetro inferior formando assim uma base de apoio. O corpo-de-prova em forma de disco de 70 mm de diâmetro foi fixado na cápsula, utilizando-se uma mistura de 60% de cera microcristalina e 40% de parafina cristalina para vedá-lo lateralmente contra a base de apoio da cápsula, garantindo assim que a migração do permeante ocorra exclusivamente através da área da amostra de laminado com 55 mm de diâmetro, exposta para troca de fluxo de vapor de água. O interior da cápsula foi preenchido parcialmente com sílica-gel que é o agente dessecante previamente seco a 200°C até cerca de 2/3 da altura da base de apoio conforme o esquema mostrado na Figura 3.2.

As cápsulas assim montadas foram introduzidas em dessecador contendo solução salina saturada de cloreto de sódio (ASTM E104-85, 2001) a fim de manter a umidade relativa a 75% em temperatura ambiente de  $23 \pm 2^\circ\text{C}$ . O fluxo de vapor de água através da amostra de laminado absorvido pela sílica-gel provocou aumento de peso da cápsula que foi medido a cada 24 horas, durante 8 dias quando o sistema atingiu uma taxa constante de ganho de peso. As determinações foram realizadas em triplicatas.

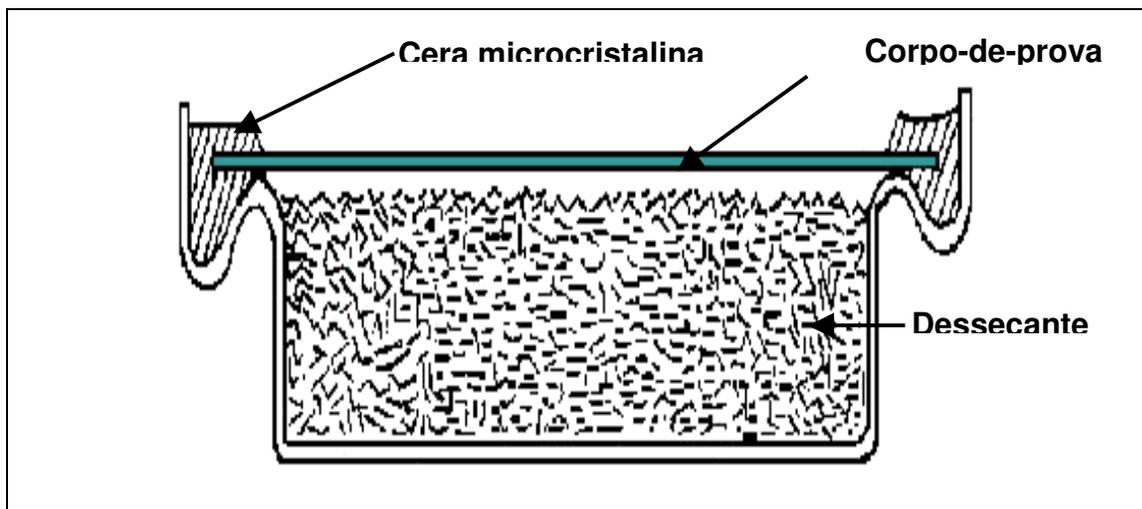


Figura 3.3: Corte transversal da cápsula montada para determinação de PVA.

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) foi calculada empregando-se a Equação (3.1) considerando a dependência da pressão de vapor de água experimentalmente de acordo com as normas ASTM E96-00<sup>e1</sup>, 2000, como segue:

$$PVA = \frac{G}{t} \cdot \frac{e}{A \cdot ps(UR_1 - UR_2)} \quad (3.5)$$

Onde:

- **PVA** = Permeabilidade ao vapor de água (g.mm/m<sup>2</sup> . dia . Pa);
- **G/t** = Vazão de permeante pela amostra correspondendo ao coeficiente angular da reta (g água/dia);
- **G** = Quantidade de permeante (g.água)
- **t** = Intervalo de tempo (dia)
- **e** = Espessura média do corpo-de-prova (mm);
- **A** = Área de permeação do corpo-de-prova (m<sup>2</sup>);
- **ps** = Pressão de saturação de vapor à temperatura do ensaio (Pa);
- **UR<sub>1</sub>** = Umidade relativa do dessecador; (%)
- **UR<sub>2</sub>** = Umidade relativa no interior das cápsulas (%).

O esquema da metodologia e a forma de cálculo utilizada estão apresentados no Anexo 2.

### 3.3.1.3. Índice de Desintegração em Água (IDA) a 30°C

O Índice de Desintegração em Água (IDA) foi realizado segundo a adaptação da metodologia de solubilidade proposta por GONTARD *et al.* (1992) como descrita a seguir.

Os corpos-de-prova na forma de disco com 3,0 cm de diâmetros foram cortados e pesados, em seguida imersos em 50 mL de água destilada num erlenmeyer contendo traços de um agente antimicrobiano (clorofórmio 0,02 % p/v). O peso seco inicial das amostras ( $m_i$ ) foi determinado após secagem por um período de 24 horas a 105°C na estufa. O sistema foi mantido sob agitação constante a 150 rpm num banho maria (Fanem, Modelo 145) por 24 horas a 25 °C. Após este período as amostras foram secas durante 24 horas a 105 °C para se determinar a massa seca final ( $m_f$ ). O IDA é expresso em termo de percentagem de material desintegrado, como segue:

$$\%MD = (m_i - m_f) / m_i \times 100 \quad (3.6)$$

onde

**%MD** = percentagem de material desintegrado

**$m_i$**  = massa inicial da amostra

**$m_f$**  = massa final da amostra

### 3.3.1.4. Sistemática de Otimização de Ensaio (SOE)

Para definir os melhores ensaios diante do delineamento experimental de RSM adotado conforme os objetivos de aplicação dos laminados termoplásticos, desenvolveu-se uma fórmula matemática que permitiu fazer a análise combinada de todos os valores das respostas a fim de identificar determinados ensaios que apresentaram as melhores formulações otimizadas.

### 3.3.2. PARTE B: PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E ESTRUTURAIS

#### 3.3.2.1. Estimativa das condições de estocagem

Utilizou-se a metodologia adaptada de equilíbrio higroscópico em ambientes com soluções saturadas de sais na temperatura de 25°C conforme listadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Valores-padrão de Umidades Relativas de Equilíbrio (URE) a partir das soluções salinas saturadas à 25°C.

SOLUÇÕES SALINAS	URE (%)
Cloreto de Lítio (LiCl. H <sub>2</sub> O)	11,3 <sup>a</sup>
Cloreto de Magnésio (MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O)	32,8 <sup>a</sup>
Carbonato de Potássio (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	43,16 <sup>a</sup>
Brometo de Sódio (NaBr-2H <sub>2</sub> O)	57,57 <sup>a</sup>
Nitrito de Sódio (NaNO <sub>2</sub> )	64,3 <sup>c</sup>
Cloreto de Sódio (NaCl)	75,1 <sup>a</sup>
Cloreto de Potássio (KCl)	84,2 <sup>b</sup>
Sulfato de Potássio (K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	97,5 <sup>b</sup>

Fontes: GREENSPAN (1977)<sup>a</sup>; KITIC *et al.* (1986)<sup>b</sup>; LABUZA (1983)<sup>c</sup>.

Os corpos-de-prova dos laminados termoplastificados após 90 dias de armazenamento em caixa de isopor, foram cortados em duplicata e em pequenos pedaços cilíndricos de 4 cm de diâmetro. Cada amostra foi pesada inicialmente e determinou-se também através de um Analisador de Textura “TA-XT2 –Texture Analyser V. 1.19” (com capacidade de 25, 0 kg da “Technologies Scarsdale”) a força na compressão exercida sobre a amostra.

Para tanto, empregou-se para essa análise, parâmetros operacionais tais como a técnica HDP/CFS (Crisp Frature Support Rig) com o Probe P/0.25 S; a uma velocidade de teste de 0,5 mm/s para avaliar a força (N), uma distância de penetração de 8,0 mm e uma

sensibilidade de força de 0,05 N. Em seguida, os corpos-de-prova foram colocados em placas de Petri sem tampa, previamente secas e estes foram acondicionados em dessecadores apropriados com diferentes umidades relativas conhecidas e estabelecidas conforme o procedimento proposto por GREENSPAN (1977). Fez-se vácuo no interior dos dessecadores e estes foram estocados em ambiente a 25 °C durante um período de 25 dias. Após esse período, quebrou-se o vácuo no interior dos dessecadores. As amostras foram retiradas, pesadas e foi realizada a determinação de força na compressão, a fim de avaliar as alterações ocorridas nos laminados termoplastificados em diferentes umidades relativas de armazenamento.

### 3.3.2.2. Ambientes com umidades relativas controladas

Os ambientes foram estabelecidos dentro de dessecadores que continham soluções salinas saturadas. Essas soluções de composição definida são consideradas referências por terem sido determinadas com muita precisão pois são estáveis, podendo ser reutilizadas e por serem valores perfeitamente calculados por modelos matemáticos. As soluções são preparadas dissolvendo-se sais puros (P.A.) em água destilada e deionizada a 30-40°C até precipitação ou saturação. Entre os dados disponíveis na literatura para o ajuste de Umidade Relativa de Equilíbrio (URE) ou a Atividade de água ( $A_w$ ), estão os valores estabelecidos por GREENSPAN (1977) e KITIC *et al.*, (1986). Em lugar de isoterma de sorção para atividade termodinâmica de água, pode ser considerada a Umidade Relativa de Equilíbrio, pois os dois princípios são relacionados pela equação 3.7.

$$A_w = \frac{P}{P_0} = \frac{URE}{100} \quad (3.7)$$

Onde:

**$A_w$**  = Atividade de água

**P** = Pressão de vapor de água no sistema

**$P_0$**  = Pressão de vapor de água saturada

**URE** = Umidade relativa de equilíbrio (%)

### 3.3.2.3. Absorção de água

A determinação da absorção de água foi realizada de acordo com a metodologia proposta por GIOIA *et al.*, (2000) com amostras de laminados cortadas na forma de disco com 3,0 cm de diâmetro, em triplicata, pesadas, e em seguida imersas em 50 mL de água destilada num erlenmeyer. O sistema foi mantido sob agitação constante a 100 rpm num banho maria (Fanem, Modelo 145) por 24 horas a 25 °C. Após este período, as amostras foram retiradas e pesadas para se determinar o ganho de peso, e conseqüentemente, a absorção de água expressa em termo percentual de água adsorvida pelo material.

### 3.3.2.4. Difratomia de Raios-X

As modificações da cristalinidade nos laminados termoplastificados foram analisadas em Difratomia de Raios-X após 90 dias de estocagem (a cerca de 25°C e 65 % UR). Os difratogramas foram obtidos utilizando um difratômetro PHILIPS PW 1170, radiação de cobre com comprimento de onda  $\lambda_{Cu-K\alpha} = 1,54056\text{\AA}$ , dotado de monocromador de feixe secundário de grafite. As condições operacionais foram: 40 Kv de potência; 30 mA; tamanho de passo de 0,02° sendo a velocidade de varredura de 0,2° com tempo de detecção de 5s sob ângulos ( $2\theta$ ) variando de 5 a 70 °C. A variação do tamanho dos cristais foi determinada utilizando o PC-APD Diffraction Software.

O Índice de Cristalinidade Relativa (**Ic**) foi quantitativamente estimado de acordo com o método proposto por HERMANS & WEIDINGER (1948) e modificado por RABEK (1980), conforme a Figura 3.3. O Índice de Cristalinidade é definido como a razão entre a área da região cristalina (**Ac**) e a área total coberta pela curva (**Ac + Aa**), composta pela área da região cristalina (**Ac**) e a área da região amorfa (**Aa**), a partir da Equação (3.8).

$$Ic = \frac{Ac}{Ac + Aa} \quad (3.8)$$

Onde

**Ic** = Índice de Cristalinidade Relativa.

**Ac** = Área da região cristalina da curva.

**Aa** = Área da região amorfa da curva.

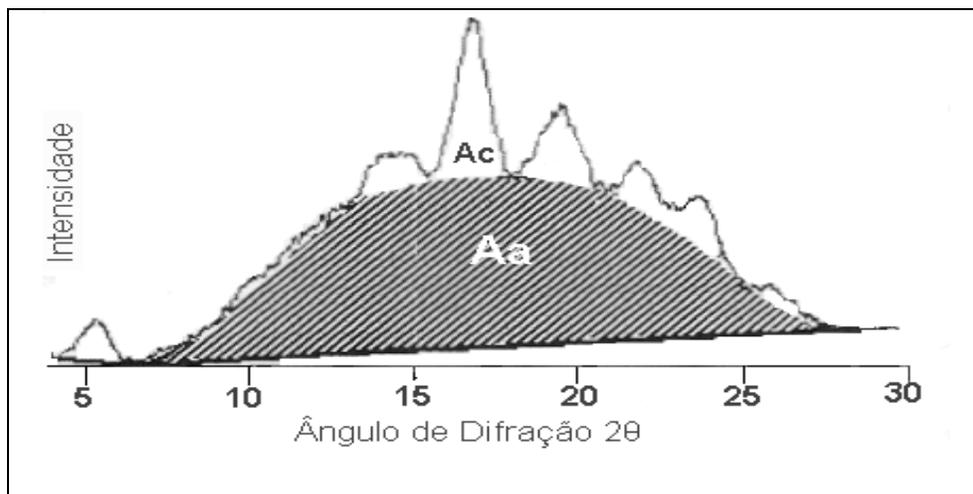


Figura 3.3: Difratograma de Raios-X, explicativo do método de determinação de Índice de Cristalinidade Relativa. **Aa** = Área da região amorfa; **Ac** = Área da região cristalina.

### 3.3.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para analisar os aspectos estruturais e morfológicos, as amostras de laminados termoplastificados foram preparadas para serem analisadas em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As amostras, após 90 dias de estocagem em caixa de isopor a temperatura variando em torno 25 °C e a umidade relativa em torno de 65% foram colocadas em dessecadores sob vácuo com sílica-gel (0,0% URE) para eliminar resíduos de umidade e em seguida, amostras de aproximadamente 5 x 10 mm foram obtidas por fratura criogênica após tê-las submetido ao congelamento rápido em nitrogênio líquido. As amostras a serem analisadas foram montadas em suporte apropriado ou “stubs” com fita adesiva de alumínio dupla-face, em seguida, foram colocadas em câmara metalizadora SCO –040 Marca Balzers, utilizando um “DC sputtering” sob as seguintes condições: ouro, como material de metalização; corrente elétrica de 33 mA; pressão de 0,05 mbar de argônio e tempo de deposição de 50 s em gás de argônio. As amostras assim metalizadas foram transferidas para o sistema Imix Workstation (Princeton Gamma-Tech, NJ ) integrado ao Microscópio Eletrônico de Varredura JSM 840A-Jeol onde fez-se vácuo de fixação antes de iniciar a visualização. As imagens microdigitalizadas das faces fraturadas e superfícies foram observadas em diferentes ampliações à tensão de aceleração de 15 kV.

### 3.3.3. PARTE C: PROPRIEDADES TÉRMICAS

#### 3.3.3.1. Condutividade Térmica

A condutividade térmica é a medida do gradiente de transferência de fluxo de calor por unidade de tempo e área através de um determinado material. Materiais com alta condutividade térmica são chamados de “condutores”, enquanto materiais com baixa condutividade são chamados de “isolantes”. A condutividade térmica pode ser determinada utilizando-se diferentes instrumentos técnicos.

Os corpos-de-prova foram cortados em formato cilíndrico de 25 mm de diâmetro e 3 mm em media de espessura média com umidade em torno de 18 %. A determinação da condutividade térmica foi realizada num equipamento TCA 446 da NETZSCH-Instruments-Inc., onde a condução térmica envolvendo a amostra ocorreu num meio adiabático de acordo com a ASTM E1530-99, (1999). O corpo-de-prova é colocado no meio de dois pratos de alumínio aquecidos por um sistema de aquecimento conectado a um termopar na superfície dos pratos, que mede o gradiente de temperatura aplicado ao material em teste. O transdutor ou sensor do fluxo de calor produz uma voltagem proporcional ao fluxo de calor na amostra. A calibragem prévia da condutividade térmica já conhecida de um material permite estabelecer uma relação entre o sinal de voltagem do transdutor e o fluxo de calor que o atravessa. Para tanto, a condutividade térmica foi calculada a partir do dado da calibragem, a espessura da amostra e a variação da temperatura através da amostra. O fluxo de calor é medido nessa abordagem usando a equivalência térmica da lei de Fourier para a condução no estágio estacionário a partir da Equação (3.9).

$$Q = \frac{kA\Delta T}{x} \quad (3.9)$$

onde

Q = Fluxo de calor (Watt)

k = Condutividade Térmica (W/m K)

$\Delta T$  = Diferença de temperatura entre as duas faces da amostra (Kelvin)

x = espessura da amostra (m)

### **3.3.3.2. Análise Térmica Gravimétrica (TGA)**

A Análise Térmica Gravimétrica (TGA) é a técnica que permite medir a variação da massa em função da temperatura e do tempo. Quando se acopla um analisador de gás, essa técnica se torna um eficiente método para a determinação de: composição química; teor de umidade; degradação de polímeros; óleos dos produtos farmacêuticos; voláteis, cinzas e cargas. As curvas de TGA são características para observar o comportamento das reações físico-químicas que ocorrem em determinada temperatura que é uma função da estrutura molecular.

As Análises Térmicas Gravimétricas foram realizadas em termobalança de um medidor termoanalítico de TGA da NETZSCH-Instruments-Inc. (modelo STA 409 série EP) em atmosfera estática de ar com vazão constante de 20 mL min<sup>-1</sup>, utilizando-se uma célula de alumínio. Cerca de 18 mg de amostra após 90 dias de armazenamento (cerca de 25 °C e 65% UR) foram analisados com uma velocidade de varredura à razão de 10°C min<sup>-1</sup> na faixa de 15 a 550°C, permanecendo nesta temperatura final por 15 min quando se iniciou a fase de resfriamento.

### **3.3.3.3. Análise Térmica Dinâmica Mecânica (DMTA)**

A Análise Térmica Dinâmica Mecânica (DMTA) é uma medida que permite avaliar as propriedades visco-elásticas, ou seja, a deformação de um material submetido às forças periódicas em função do tempo, da temperatura e freqüência. A natureza dessas forças varia de acordo com as diversas situações em que o material é submetido, tais como forças de tensão, compressão, cisalhamento, torção e flexão.

Essa técnica é a mais apropriada para determinação e o estudo de fatores importantes, tais como: a temperatura de transição vítrea; as ligações cruzadas; as separações de fase; as relaxações e agregações moleculares; etc. em polímeros, copolímeros e blendas termoprocessados. Medidas termodinâmicas são conduzidas a uma faixa de freqüência à temperatura constante, ou a uma faixa de temperatura a freqüência constante.

A partir da análise de DMTA caracteriza-se a rigidez e a capacidade de dissipação de energia de um material após ser submetido às tensões e deformações nele aplicadas a uma determinada frequência e faixa de temperatura.

Obtém-se como resposta os valores de:

- Módulo de Armazenamento ( $E'$ ), que corresponde ao componente elástico em fase com a deformação, definindo a habilidade do material de absorver energia e está relacionado a sua dureza;
- Módulo de Perda ( $E''$ ), que corresponde ao componente de viscosidade fora de fase com a deformação, representando a energia dissipada em forma de calor gerado pelo material, resultante do atrito interno entre as cadeias moleculares;
- Tangente de Perda ( $Tan\delta$ ) que corresponde à razão entre os valores de módulo de perda ( $E''$ ) e o módulo de armazenamento ( $E'$ ). Tanto ( $E''$ ) quanto ( $E'$ ) são medidos em MPa.

$$Tan\delta = \frac{E''}{E'} \quad (3.10)$$

A análise de DMTA foi conduzida utilizando-se um suporte com garra para filmes. Os corpos-de-prova de dimensão (10x4x1 mm) após 90 dias de estocagem (cerca de 25 °C e 65% UR) foram colocados num dispositivo do equipamento de medição dinâmica mecânica da TA Instruments DMA-2980, onde foram submetidos às solicitações harmônicas de flexão a uma frequência constante de 1 Hz, numa rampa de aquecimento de 2 °C /min e uma amplitude de 40 μm, numa faixa de temperatura de -120°C a 100 °C. A pré-carga aplicada nas amostras foi de 0,5 N de tensão. Os dados e espectros de termogramas foram registrados no Software Universal Analysis 2000.

#### **3.3.3.4. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)**

A Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) é a técnica mais comum para se avaliar propriedades térmicas em materiais poliméricos. Essa técnica que detecta as mudanças do fluxo de calor associadas à temperatura de fusão (1ª ordem) e à temperatura de transição

vítrea (2<sup>a</sup> ordem) permite observar alguns fenômenos internos nos materiais poliméricos processados.

O DSC é definido como uma técnica na qual a diferença na absorção de energia pela amostra e por um material de referência inerte é registrada na curva calorimétrica em termos de variação de fluxo de calor associada a uma mudança térmica da amostra em função da temperatura. O propósito de sistemas térmicos diferenciais é de registrar a diferença entre uma mudança de entalpia que ocorre em uma amostra e aquela de algum material inerte de referência, quando ambos são aquecidos (LUND, 1983).

O princípio consiste basicamente de um equipamento com dois compartimentos no seu interior onde o primeiro é preenchido com o produto em análise enquanto o segundo permanece vazio ou cheio com uma substância padrão. As amostras e a referência são separadamente equipadas com aquecedores individuais permitindo que a determinação seja conduzida sem nenhuma diferença de temperatura entre elas. Portanto, o DSC é empregado para avaliar a quantidade de energia através da mudança da entalpia com relação à temperatura (calor específico ou  $C_p$ ).

As amostras dos laminados plásticos pesando em torno de  $10,0 \pm 0,1$  mg após 180 dias de estocagem (cerca de 25 °C e 65% UR) foram colocadas em cápsulas de alumínio hermeticamente fechadas e foram aquecidas para uma primeira varredura a uma taxa de 20 °C/min entre as temperaturas -150 °C e 60 °C para eliminar a história térmica do material. A segunda varredura foi submetida a uma cinética de aquecimento numa taxa de 10 °C/min com temperatura variando de -150 °C a 250 °C, utilizando-se uma corrente criogênica de nitrogênio (N<sub>2</sub>) a uma vazão de 100 mL/min no equipamento modelo TA 2010 equipado com controlador TA 4000. A referência utilizada foi uma cápsula vazia e a calibração com amostra de Índio fornecida pela TA Instruments.

As transições ocorridas nas amostras que implicam em perdas ou ganhos de calor foram imediatamente detectadas e registradas. Através do espectro do termograma gerado da análise de DSC, pode-se determinar a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), como ponto médio de inflexão, e a temperatura de fusão ( $T_m$ ), como sendo a temperatura do pico endotérmico. Os resultados foram analisados pelo “Universal Analyzer TA Software”.

## **Capítulo IV**

### ***4-RESULTADOS & DISCUSSÕES***

---

## **4.1. PARTE A: PROPRIEDADES MECÂNICAS E DE BARREIRA**

### **4.1.1. AVALIAÇÕES GERAIS**

Os laminados termoplásticos com dimensões médias de  $1,00 \pm 0,01$  mm de espessura e 85 mm de largura elaborados a partir do processo de extrusão em 18 ensaios conforme as combinações do delineamento baseadas na formulação (sendo o amido (A) a base, incorporada das concentrações de gelatina (G); de glicerol (G) como plastificante formando assim uma matriz AGG e água), apresentaram-se com uma boa aparência e de fácil manuseio, com características flexíveis. Os ensaios foram basicamente identificados a partir dos materiais incorporados, tais como: as concentrações em base úmida de gelatina (Conc.Ge), de glicerol (Conc.Gl) e a percentagem de água formando outro sistema ternário tendo como base, o amido; ou seja: Conc.Ge / Conc.Gl / % H<sub>2</sub>O. A Figura 4A.1, ilustra as características físicas dos laminados, onde a seqüência dos números corresponde aos diferentes ensaios do planejamento experimental com 3 repetições no ponto central e o ensaio controle (amido/água). Observa-se que algumas amostras são transparentes enquanto outras são translúcidas, pois apresentam coloração esbranquiçada e são opacas, principalmente os ensaios 5 (150/50/42) e 13 (100/100/40). As características de opacidade, visualmente diferenciadas em algumas amostras de laminados, são baseadas no fenômeno de cristalinidade em polímeros.

Os polímeros fundem quando aquecidos, apresentando-se em geral como uma massa irregular, com as cadeias macromoleculares entrelaçadas em maior ou menor grau. Quando essa massa é deixada em repouso, dependendo de fatores como a velocidade de resfriamento, o tipo de polímeros e o tipo de processo, as cadeias assumem as conformações mais estáveis, formando regiões de estrutura ordenada, cristalina, descontínua, geralmente lamelar, interligadas por segmentos dessas cadeias. Dependendo do grau de cristalinidade dentro do material, ocorre, portanto, um aumento da rigidez, da opacidade e o material se torna quebradiço. Em contrapartida, quanto maior o estado amorfo do material polimérico devido à imobilidade das cadeias macromoleculares, mais ele se torna

transparente. Pode-se afirmar que esse grau de cristalinidade acentuou-se nas formulações 5, 7 e 13 devido provavelmente à concentração relativamente alta da gelatina e baixa concentração de água (FRIED, 1983).

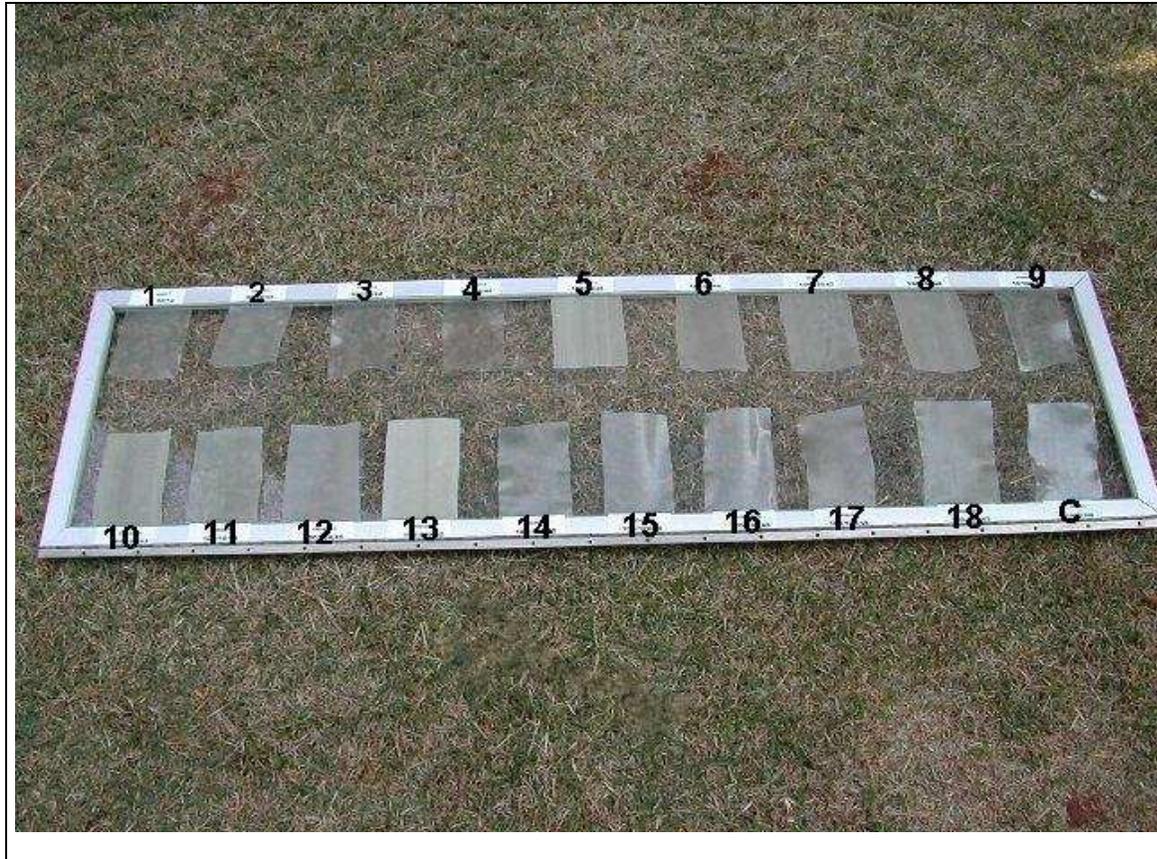


Figura 4A.1: Aparência dos laminados nas diferentes condições do processo, gelatina/glicerina/água, em amido como base. 1- (50/50/42); 2- (50/50/48); 3- (50/150/42); 4-(50/150/48); 5-(150/50/42); 6-(150/50/48); 7- (150/150/42); 8- (150/150/48); 9-(16/100/45); 10-(184/100/45); 11-(100/16/45); 12-(100/184/45); 13- (100/100/40); 14-(100/100/50); 15-(100/100/45); 16- (100/100/45); 17-(100/100/45); 18-(100/100/45); **Controle**-(amido/água).

As moléculas de água podem formar pontes de hidrogênio com diversos grupos hidrofílicos carregados da gelatina e do amido, tais como os  $-NH_2$ ;  $=NH$ ;  $OH$ ;  $-COOH$ ;  $COO^-$ . Essa propriedade torna a água um excelente solvente e um agente plastificante para os biopolímeros. Os laminados dos ensaios 5 e 13 na retrogradação, perderam água que já estava em concentração menor dentro da matriz formada, o que provocou uma reestruturação molecular ordenada levando à formação de regiões cristalinas rígidas e opacas. A recristalização ou retrogradação de amido após fusão ou gelatinização ocorre tanto em alimentos quanto em materiais termoplásticos (ASA *et al.*, 1997). Diversas pesquisas focalizaram a cristalização e a retrogradação para alta umidade acima de 50% (p/p) e para umidade intermediária entre 20 e 40%(p/p) dos materiais (ELIASSON & BOHLIN, 1982).

#### **4.1.2. PROPRIEDADES DE TRAÇÃO**

A Figura 4A.2 mostra um perfil de curvas obtidas dos corpos-de-prova dos laminados termoplásticos na realização dos ensaios das propriedades mecânicas de Tensão vs Deformação. No Anexo 1 estão apresentados todos os gráficos dos diversos ensaios. Quando uma tensão é exercida sobre um corpo sólido, este tenderá a sofrer uma deformação. A razão entre a tensão aplicada e a deformação ocorrida define o módulo do material. Observa-se que o perfil da curva segue perfeitamente o comportamento dos materiais poliméricos sob efeito de Tensão-Deformação, onde evidencia-se, especificamente nesse ensaio, o perfil de um plástico flexível, tais como o PET e o PA. Observa-se um estado inicial materializado pela fase elástica e em seguida, o comportamento viscoelástico com um acréscimo não linear da tensão em função da deformação. As variações observadas em certas curvas, em menor ou maior grau demonstram que as propriedades mecânicas dos laminados em diferentes ensaios foram, influenciadas pelos fatores definidos do delineamento do processo.

Alguns valores experimentais obtidos para a Resistência Máxima à Tração ( $\sigma_{m\acute{a}x}$ ), tais como os dos ensaios 2 (11,44 MPa) e 9 (12,62 MPa) são similares aos valores definidos pelo ASTM D 882-00, (2001) a para PEBD (14,50 MPa), enquanto que os valores de Percentagem de Alongamento ( $\epsilon$ ) são similares ao definido para PP que é em torno de 55%.

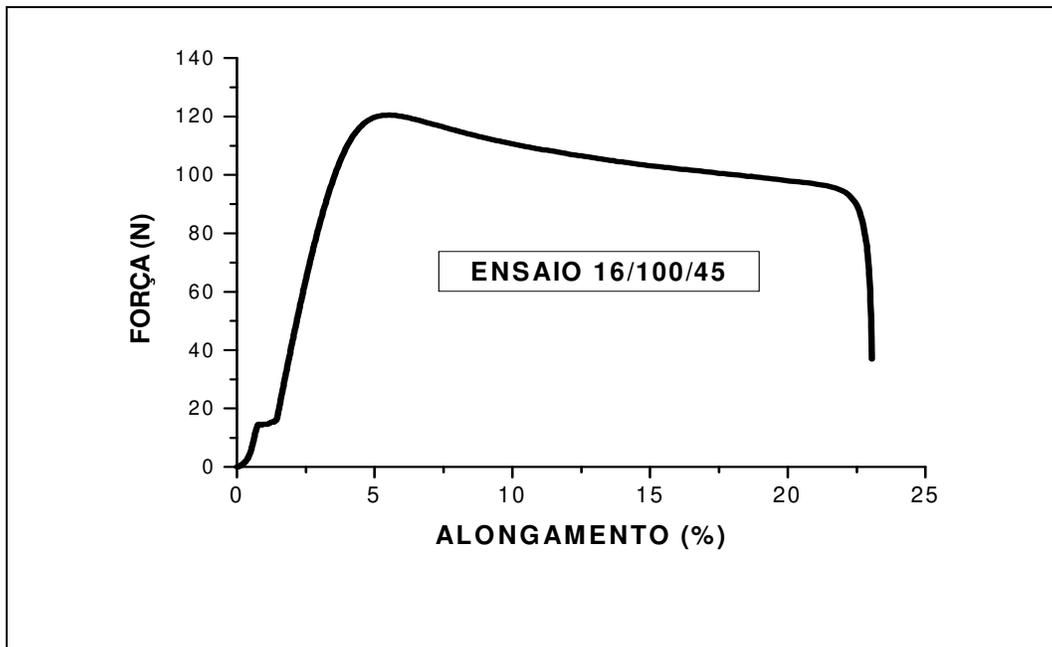


Figura 4A.2: Perfil de curva Força vs Deformação obtida nos ensaios.

#### 4.1.3. ANÁLISE DOS DADOS

Com base no planejamento experimental fatorial baseado num Desenho Central Composto Rotacional (CCRD), foram estabelecidas relações ou interações entre cada uma das propriedades mecânicas e de barreira estudadas (Resistência Máxima à Tração; Alongamento; Módulo de Elasticidade; Permeabilidade ao Vapor de Água e Índice de Desintegração em Água) em relação aos fatores de estudados (concentração de gelatina, de glicerol e de água).

Os valores médios dos resultados experimentais das respostas e os fatores delineados estão apresentados na Tabela 4A.1. Observa-se os fatores estudados ou variáveis dependentes tais como a concentração de gelatina (CGE), a concentração de glicerol (CGL) e a umidade (UM), cujos efeitos combinados decorrentes do processo de extrusão, provocaram variações nas propriedades mecânicas e de barreira em valores experimentais representados por respostas ou variáveis independentes, tais como a Resistência Máxima à Tração (RMT), a Percentagem de Alongamento (PAL), o Módulo de Elasticidade ou Módulo de Young (Mod.EL), o Índice de Desintegração em Água a 30°C (IDA), a Permeabilidade ao vapor de Água (PVA) e o ensaio controle obtido a partir de amido e água (45% base seca).

Tabela 4A.1: Matriz do planejamento e os resultados experimentais obtidos.

<b>FATORES</b>				<b>RESPOSTAS (Variáveis dependentes)</b>				
<b>Ensaios</b>	<b>CGE</b>	<b>CGL</b>	<b>UM</b>	<b>RMT</b>	<b>PAL</b>	<b>Mod.El</b>	<b>IDA30°C</b>	<b>PVAx10<sup>-4</sup></b>
1	50	50	42	6,04	27,66	229,06	14,15	8,48
2	50	50	48	11,44	18,77	282,02	8,84	9,81
3	50	150	42	4,42	65,14	122,54	20,17	13,59
4	50	150	48	4,78	64,01	153,97	19,80	13,92
5	150	50	42	4,23	24,94	236,18	16,09	7,52
6	150	50	48	2,93	32,47	108,09	13,56	7,66
7	150	150	42	4,13	81,58	125,66	21,46	10,78
8	150	150	48	3,86	65,68	110,57	20,07	10,11
9	16	100	45	12,62	26,49	568,49	11,45	10,36
10	184	100	45	2,53	38,94	150,70	18,61	12,66
11	100	16	46	4,53	29,31	116,56	11,14	12,93
12	100	184	45	4,42	73,19	185,55	21,80	13,98
13	100	100	40	2,61	52,61	53,10	14,39	12,80
14	100	100	50	3,53	44,30	97,03	13,27	12,91
15C	100	100	45	3,58	47,82	89,36	13,55	12,68
16C	100	100	45	3,56	47,51	87,40	13,24	13,3
17C	100	100	45	3,50	47,69	87,62	13,64	12,69
18C	100	100	45	3,40	48,21	88,58	13,46	13,32
<b>Controle</b>				5,71	26,74	204,43	1,23	13,97

**CGE** = Concentração de gelatina (g/1000g AGG); **CGL** = Concentração de glicerol (g/1000g AGG); **UM** = Umidade (%); **RMT ( $\sigma_{\text{máx}}$ )** = Resistência Máxima à Tração (MPa); **PAL. ( $\epsilon$ )** = Porcentagem de Alongamento (%); **Mod.El (E)** = Módulo de Elasticidade ou de Young (MPa); **IDA30°C** = Índice de Desintegração em Água a 30°C (%); **PVA** = Permeabilidade ao Vapor de Água (g.mm.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>.Pa<sup>-1</sup>); **Controle** = amido/água 45% b.s.

As análises estatísticas, ou validação teórica do modelo matemático proposto foram realizadas aplicando o método da Análise de Variância (ANOVA) e os efeitos observados em gráficos tridimensionais de superfície de resposta por meio de programas estatísticos tais como Minitab Release 10.1 (State College, PA 16801-3008) e Statistica 5.0 (StatSoft, Inc. Tulsa, OK, USA).

Uma análise exploratória foi feita sobre os modelos e escolheu-se o modelo quadrático que se adequou melhor ao planejamento à nível de 95% ou  $p \leq 0,05$  do intervalo de confiança. Verificou-se as inferências estatísticas através de análise de significância dos modelos e as estimativas dos efeitos dos fatores estudados sobre as respostas.

A análise de variância permitiu observar se a significância da equação de regressão segue uma distribuição F baseada nos números de graus de liberdade da média quadrática devida à regressão e da média quadrática residual, onde os valores de teste F calculados são comparados aos valores tabelados no mesmo intervalo enquanto o coeficiente de correlação R entre as respostas observadas e os valores previstos explica a percentagem da variabilidade em torno da média.

#### **4.1.4. RESISTÊNCIA MÁXIMA À TRAÇÃO ( $\sigma_{\text{máx.}}$ )**

Na Tabela 4A.1 estão apresentados os valores da Resistência Máxima à Tração ( $\sigma_{\text{máx.}}$ ). Observa-se que os maiores valores ocorreram com os ensaios 2 e 9 enquanto que os menores valores ocorreram com os ensaios 10 (2,53 MPa), 13 (2,61 MPa) e 6 (2,93). A partir das concentrações da gelatina observadas nesses ensaios tanto para os maiores valores de  $\sigma_{\text{máx}}$  quanto para os menores valores, pode-se afirmar que as altas concentrações da gelatina conforme o delineamento, proporcionaram os menores valores de  $\sigma_{\text{máx}}$  enquanto que as baixas concentrações, os maiores valores. A Figura 4A.3 mostra a influência dos fatores principais e suas interações na  $\sigma_{\text{máx}}$  em função da estimativa dos efeitos. Observa-se que a concentração de gelatina por meio de seus efeitos lineares, quadráticos e de interações, junto com a concentração de glicerol tiveram a maior influência sobre a  $\sigma_{\text{máx}}$  sendo estaticamente significativos ao nível de probabilidade  $p \leq 0,05$ . O fator umidade e suas

diversas interações nesse modelo de 2ª ordem, não demonstraram nenhuma influência estatisticamente significativa válida no modelo em relação à resposta  $\sigma_{m\acute{a}x}$ . Essa constatação a respeito da significância desses fatores fundamentou o rearranjo da equação da regressão, a fim de ajustá-la ao modelo.

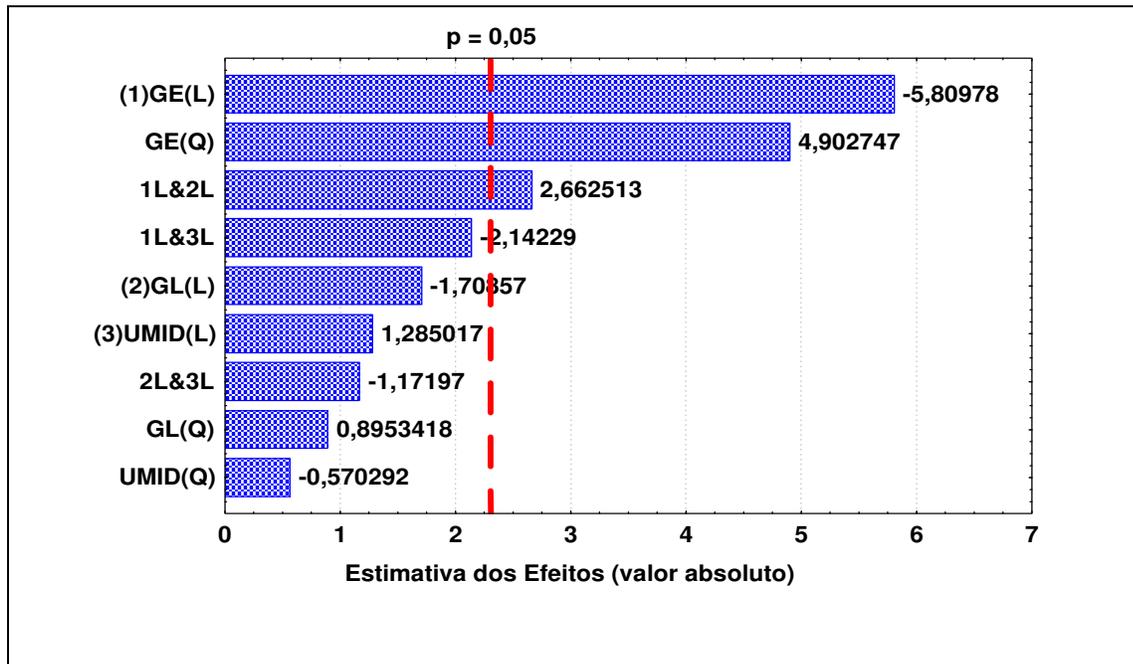


Figura 4A.3: Influência dos fatores principais sobre a Resistência Máxima na Tração ( $\sigma_{m\acute{a}x}$ ) em função da Estimativa dos Efeitos na significância do modelo. (1) = Gelatina (GE); (2)= Glicerol (GL); (3) = Umidade (UMID); (L)= Linear; (Q) = Quadrática; P = significância.

Para tanto o modelo quadrático precisou ser ajustado a fim de evidenciar os fatores estudados que tiveram uma consistente influência sobre a resistência máxima à tração ( $\sigma_{m\acute{a}x}$ ). Os coeficientes que não foram estatisticamente significativos foram desconsiderados do modelo, em contrapartida incorporados ao erro por falta de ajuste. Então, o modelo que relaciona a  $\sigma_{m\acute{a}x}$  com esses fatores pode ser expresso pela Equação 4A.1.

$$\sigma_{m\acute{a}x} = 14,019 + 0,0066 CGE^2 - 0,166CGE - 0,0047CGL \quad (4A.1)$$

Onde CGE= Concentração de gelatina; CGL= Concentração de glicerol.

A Tabela 4A. 2 apresenta a Análise de Variância (ANOVA) obtida pelo ajuste dos dados ao modelo de quadrático que gerou a equação de regressão acima. Observa-se um coeficiente de correlação (R) de 0,9524 entre as repostas experimentais e os valores previstos pelo modelo da 2ª ordem explicando 90,7 % da variação ( $R^2$ ) indicando uma boa correlação. O teste  $F_{(9, 8; 95\%)}$  experimental, estaticamente calculado, estimado a 8,67 foi maior que o  $F_{(9,8;95\%)}$  tabelado (3,39), demonstrando que o modelo é estaticamente significativo ao nível de  $p \leq 0,05$ , porém não preditivo pois em termos de magnitude, o F calculado não foi de quatro a cinco vezes maior que o tabelado, conforme BOX & WETZ (1973).

Tabela 4A.2: ANOVA do ajuste do modelo obtido para Resistência Máxima à Tração

<b>F.V.</b>	<b>S. Q</b>	<b>G.L.</b>	<b>M.Q.</b>	<b>F<sub>calculado</sub></b>	<b>F<sub>tabelado</sub></b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<b>Regressão</b>	114,185	9	12,687	8,67	3,39	90,7 %
<b>Resíduos</b>	11,707	8	1,464			
<b>Falta de ajuste</b>	8,688	5	1,736			
<b>Erro puro</b>	3,020	3	1,006			
<b>Total</b>	125,892	17				

**FV.**= Fonte de Variação; **SQ** = Soma Quadrática; **GL** = Grau de Liberdade; **MQ** = Média Quadrática.

A partir da Equação 4A.1 do modelo, gerou-se um gráfico de superfície tridimensional de resposta ilustrando a influência das concentrações de gelatina e glicerol sobre a resposta  $\sigma_{m\acute{a}x}$ , quando a umidade que não interferiu no modelo foi mantida constante a 45% no seu valor do ponto central, como mostra a Figura 4A.4.

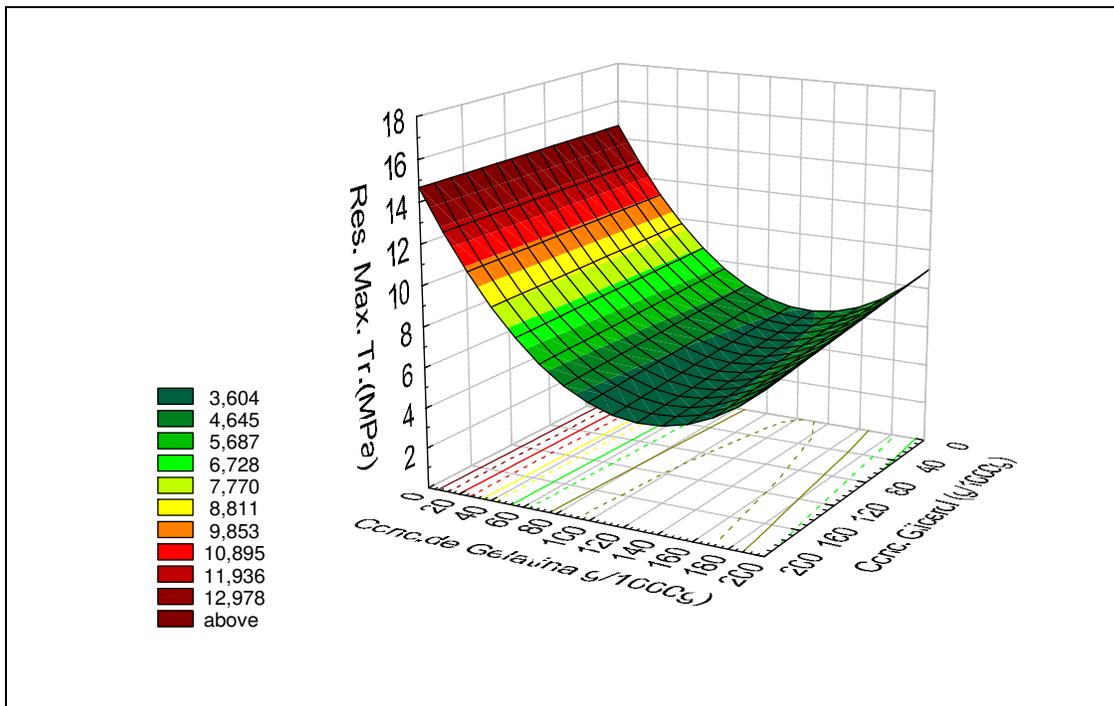


Figura 4A.4: Efeito das concentrações de gelatina e de glicerol sobre a Resistência Máxima à Tração dos laminados termoplásticos à umidade de 45%.

Observa-se o efeito combinado da gelatina e do glicerol onde baixas concentrações de gelatina independentemente da concentração do glicerol proporcionaram os maiores valores da Resistência Máxima à Tração dentro do delineamento. Todavia, a superfície mostra também uma zona de mínimo indicando que para um determinado valor teórico da concentração de gelatina localizado entre 120 e 160g /1000g AGG, haverá um menor valor possível para  $\sigma_{\text{máx}}$ . Por isso, valores intermediários da concentração de gelatina independentemente da concentração do glicerol abaixaram  $\sigma_{\text{máx}}$ . No entanto, altos valores da concentração da gelatina, provocaram uma ligeira variação nos valores da  $\sigma_{\text{máx}}$  em seu nível intermediário onde se destacam os baixos valores da concentração de glicerol. O valor máximo experimental para  $\sigma_{\text{máx}}$  (12,62 MPa) no delineamento ocorreu com o ensaio 9 (16/100/45), enquanto o valor mínimo (2,53 MPa) com o ensaio 10 (184/100/45).

Pelos valores apresentados pode-se afirmar que quanto maior a concentração de gelatina, menor a  $\sigma_{\text{máx}}$  para valores de concentração de gelatina inferior a 100 g /1000g AGG. Para valores de concentração acima de 100 g /1000 AGG, a  $\sigma_{\text{máx}}$  aumentou sensivelmente. Isso possivelmente se deve ao fato que as forças de interações moleculares

dos aminoácidos da gelatina, são induzidas por grupos apolares de dipolos induzidos com ligações mais fracas ou forças de Van der Waals em relação aos grupos polares estabilizados por ponte de hidrogênio com ligações mais fortes.

As forças de Van der Waals, sendo de atração molecular fraca são muito mais presentes nas moléculas de gelatina; sendo sua existência na matriz AGG em maior concentração, devido à alta concentração da gelatina, enfraqueceria a  $\sigma_{\text{máx}}$ . Em princípio, o tratamento térmico como foi o caso do processo de extrusão em proteína miofibrilar, provoca um desdobramento da estrutura da proteína, mesmo que parcial. Este desdobramento permite um maior número de interações entre moléculas protéicas, tornando a rede mais resistente (LAMBALLERIE et al., 1993; FOEGEDING, 1988). Entretanto, a presença de plastificante, reduz o as interações através da solvatação de sítios ativos polares, resultando em uma menor densidade de energia coesiva e conseqüentemente diminui o valor de da  $\sigma_{\text{máx}}$ . (LIM et al. 1999).

Para uma baixa concentração de gelatina, predominam as interações tipo ponte de hidrogênio muito mais fortes em termos de forças moleculares, aumentando a  $\sigma_{\text{máx}}$  que contrapõem-se à influencia do glicerol, que em princípio deveria atuar reduzindo as forças de atração entre cadeias de proteína aumentando a flexibilidade e diminuindo a rigidez dos laminados. GIOIA et al., (1999) trabalhando com proteínas de milho para formação de filmes, afirmaram que as macromoléculas da proteína estabilizadas por grupos hidroxilas e interações apolares formados por regiões apolares das cadeias dos aminoácidos seriam responsáveis pela baixa resistência à tração.

#### **4.1.5. PORCENTAGEM DE ALONGAMENTO ( $\epsilon$ )**

Na Tabela 4A.1. foram apresentados os valores da resposta  $\epsilon$ , onde observa-se que os maiores valores, isto é, bem acima da média (46,46 %) dos valores obtidos, ocorreram com 5 diferentes ensaios (03; 04; 07; 08 e 12) e os mais baixos valores, com os ensaios 01; 02; 05 e 09.

A Figura 4A.5. mostra a influência dos fatores principais estudados sobre o  $\epsilon$  em função da estimativa dos efeitos. Verifica-se que as influências significativas se devem principalmente à concentração de gelatina por meio de seu efeito quadrático e à concentração de glicerol por meio de seu efeito linear, muito mais consistente em magnitude sendo estaticamente significativos ao nível de probabilidade  $p \leq 0,05$ .

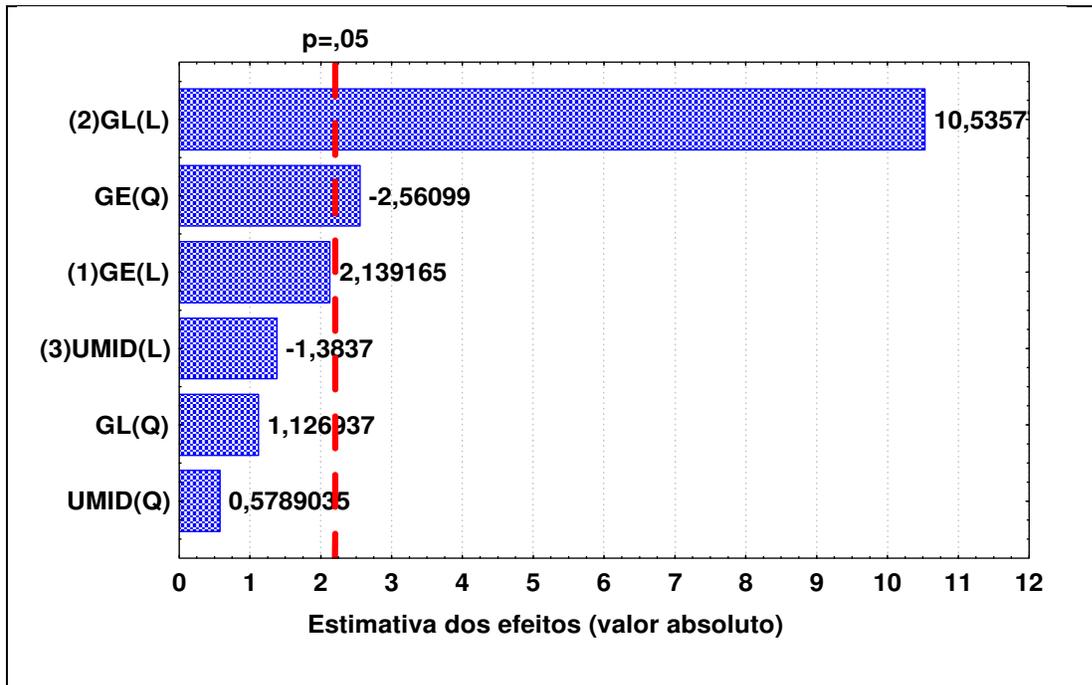


Figura 4A.5: Influência dos fatores principais sobre a Porcentagem de Alongamento ( $\epsilon$ ) em função da Estimativa dos Efeitos na significância do modelo.

A partir dessa significância, a Equação 4A. 2. foi ajustada, adequando-se ao modelo.

$$\epsilon = 7,6753 + 0,00223CGE^2 + 0,3609CGL \quad (4A .2)$$

A Tabela 4A. 3. apresenta a ANOVA obtida pelo ajuste dos dados ao modelo quadrático sem as interações que gerou a equação (4A. 2). O coeficiente de correlação R de 0,9557 explicando 91,32 % da variação ( $R^2$ ), define um ajuste muito bom, mas, mostrando existência de uma pequena falta de ajuste. No entanto, o teste  $F_{(6, 11; 95\%)}$  calculado estimado (18,67) foi 6 vezes maiores que o  $F_{(6, 11; 95\%)}$  tabelado (3,09), demonstrando que o modelo

além de estar estaticamente significativo ao nível de  $p \leq 0,05$ , é altamente preditivo conforme as sugestões de BOX & WETZ (1973).

Tabela 4A.3: ANOVA do ajuste do modelo obtido para Porcentagem de Alongamento.

<b>F.V.</b>	<b>S. Q</b>	<b>G.L.</b>	<b>M.Q.</b>	<b>F<sub>calculado</sub></b>	<b>F<sub>tabelado</sub></b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<b>Regressão</b>	5661,63	6	943,606	18,67	3,09	91,32 %
<b>Resíduos</b>	555,91	11	50,537			
<b>Falta de ajuste</b>	537,64	8	67,205			
<b>Erro puro</b>	18,26	3	6,08			
<b>Total</b>	6199,54	17				

**FV.**= Fonte de Variação; **SQ** = Soma Quadrática; **GL** = Grau de Liberdade; **MQ** = Média Quadrática.

A Equação 4A.2 permitiu ilustrar, por meio de gráfico de superfície, o efeito combinado da concentração de glicerol e da gelatina na porcentagem de alongamento, conforme mostrado na Figura 4A.6, com a umidade mantida constante no seu valor de ponto central de 45%.

Uma análise de impacto visual mostra que a  $\epsilon$  apresenta uma tendência evidente de variação linear quanto ao efeito desses dois fatores, pois não há uma região de máxima. As altas concentrações de glicerol, independentemente da variação da concentração de gelatina, proporcionaram os maiores valores para a porcentagem de alongamento. À baixa concentração, o glicerol provocou os menores alongamentos nas amostras de laminados termoplásticos, enquanto que junto com alta concentração de gelatina houve um pequeno aumento dos valores do alongamento.

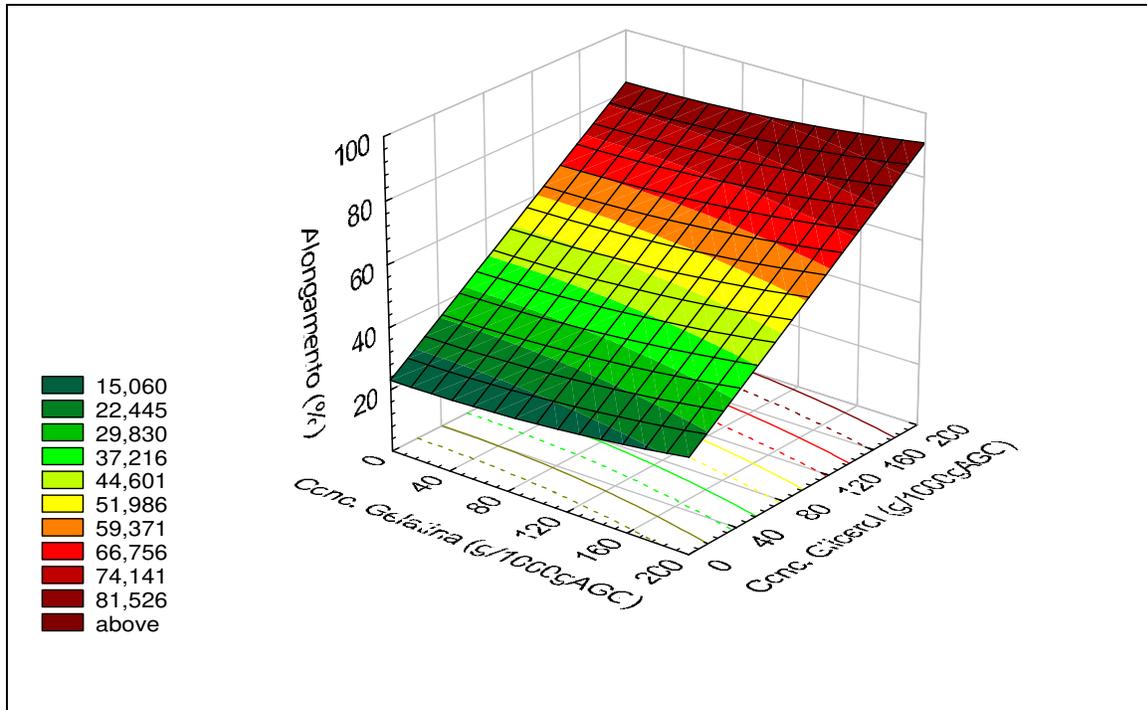


Figura 4A.6: Efeito das concentrações de glicerol e de gelatina sobre a Porcentagem de Alongamento dos laminados termoplásticos à umidade de 45%.

Esse fenômeno é esperado, pois o glicerol é um plastificante; e portanto, quando adicionado a um biopolímero, incorpora-se à rede molecular reduzindo as interações moleculares diretas e a proximidade entre as cadeias (BANKER, 1966). O tamanho das moléculas, a configuração e o número total dos grupos funcionais hidroxilas dos plastificantes, tanto quanto suas compatibilidades com os polímeros, afetam as interações no meio. No caso do glicerol, o tamanho pequeno da sua molécula facilita a sua inserção no meio das cadeias dos biopolímeros exercendo conseqüentemente maior influência nas propriedades mecânicas desses.

Os grupos polares (-OH) ao longo das moléculas dos plastificantes desenvolvem as interações tipo plastificante-polímero em substituição às interações polímero-polímero nos biopolímeros. Ademais, com o tratamento térmico, a proteína, no caso a gelatina na matriz, sofre, embora parcialmente, um desdobramento estrutural que facilita também a entrada do glicerol permitindo assim, uma maior interação plastificante-proteína. YANG & PAULSON (2000), trabalhando com polissacarídeos microbianos (gellan) isolados de bactérias para

formação de filme, observaram que a porcentagem de alongamento aumentou consideravelmente com o aumento da concentração de glicerol até determinado ponto, quando o material se tornou pegajoso. Resultados similares de comportamento foram encontrados por DONHOWE & FENEMA (1993), em trabalho com filme a base de metilcelulose com 30% de glicerol (b.s.); GONTARD *et al.* (1993), com filme a base de glúten de trigo com 17% de glicerol (b.s.) e McHUGH & KROCHTA (1994) com filme a base de proteína de soro de leite com 35,5% de glicerol (b.s.). Entretanto, nota-se na pesquisa de PARRIS *et al.* (1995) sobre filme hidrofílico, que a porcentagem de alongamento tende para valores constantes em alta concentração de plastificante (acima de 80%).

#### **4.1.6. MÓDULO DE ELASTICIDADE OU DE YOUNG (E)**

Segundo a Tabela 4A.1., o maior valor do módulo de Young (**E**) ocorreu no ensaio 09 (568,49 MPa) e o menor valor no ensaio 13 (53,10 MPa), ou seja, um desvio padrão de 364,44 entre o menor e o maior valor explicando um coeficiente de variação alto de 117,3% demonstrando que os parâmetros do processo afetaram bastante o **E**. A Figura 4A.7 mostra a influência dos principais fatores estudados sobre o **E**, em função da estimativa dos efeitos. As influências significativas se devem principalmente à concentração de gelatina por meio de seus efeitos quadrático e linear. O maior valor observado no ensaio 9 que tem a menor concentração de gelatina, pode ser interpretado pelo fato de que fortes interações ocorreram para produzir ligações cruzadas entre a gelatina e os outros componentes do sistema quaternário, aumentando, portanto, a resistência à elasticidade ou módulo de Young.

A significância exclusiva demonstrada pela concentração de gelatina no modelo condicionou o ajuste da Equação 4A.3, expressa como:

$$E = 583,768 + 0,035 CGE^2 - 8,509 CGE \quad (4A. 3)$$

A Tabela 4A.4 apresenta a ANOVA obtida pelo ajuste dos dados ao modelo de 2ª ordem que proporcionou a equação 4A.3. O valor do coeficiente de correlação R de 0,901 entre as respostas experimentais e os valores previstos pelo modelo, explicando 81,2 % da variação ( $R^2$ ) define um ajuste apenas regular com o teste F, devido à razão da falta de ajuste e erro estarem com valor muito alto, pressupondo a existência de uma maior falta de

ajuste ou em outras palavras, o modelo não estará bem ajustado à equação de regressão, devido às características dispersivas dos efeitos decorrentes das interações dos fatores sobre a resposta. No entanto, o teste  $F_{(6, 11; 95\%)}$  calculado e estimado a 7,9 foi maior que o  $F_{(6, 11; 95\%)}$  tabelado (3,09), demonstrando que o modelo é apenas estaticamente significativo ao nível de  $p \leq 0,05$ .

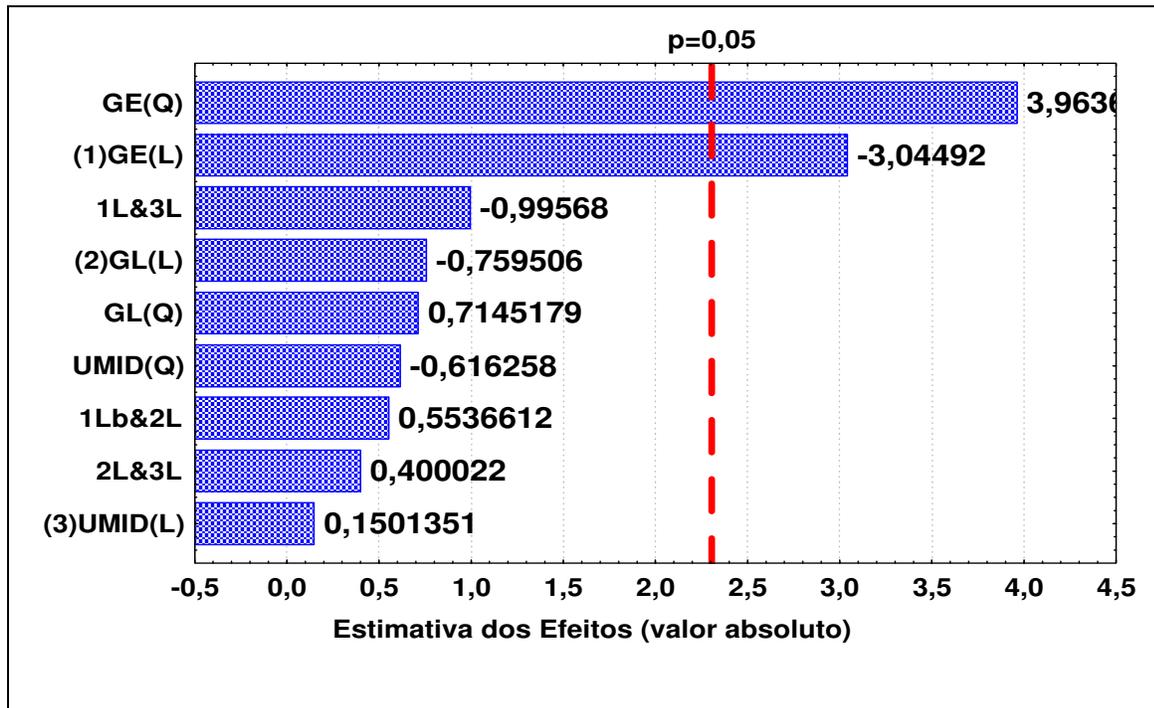


Figura 4A.7. Influência dos fatores principais sobre o Módulo de elasticidade (**E**) em função da estimativa dos efeitos na significância do modelo a  $p \leq 0,05$ .

As amostras dos laminados termoplásticos se comportaram instantaneamente como um sólido elástico após aplicação da tensão. Ao nível molecular, essa elasticidade instantânea que obedece a lei de Hooke pode ser explicada como sendo uma leve deformação das ligações covalentes por estiramento ou distorção ou mudanças das cadeias adjacentes.

Tabela 4A.4: ANOVA do ajuste do modelo obtido para o Módulo de Elasticidade (**E**)

F.V.	S. Q	G.L.	M.Q.	F <sub>calculado</sub>	F <sub>tabelado</sub>	R <sup>2</sup>
<b>Regressão</b>	200801	6	33466,9	7,90	3,09	81,2 %
<b>Resíduos</b>	46624	11	4238,5			
<b>Falta de ajuste</b>	46622	8	5827,7			
<b>Erro puro</b>	2	3	0,67			
<b>Total</b>	247425	17				

**FV.**= Fonte de Variação; **SQ** = Soma Quadrática; **GL** = Grau de Liberdade; **MQ** = Média Quadrática.

Com base fundamentada na Equação 4A.3., sendo a gelatina o único fator a influenciar significativamente no modelo, não teria importância uma ilustração de efeito combinado dos fatores em três dimensões por gráfico de superfície, mas em contra partida um gráfico bidimensional que mostra a variação dos valores do módulo de Young em função da concentração de gelatina com seus dados estatísticos linear e quadrático. Para tanto, na Figura 4A.8 pode-se observar uma região de mínimo para os valores experimentais, pois a curva apresenta um segmento parabólico com concavidade para cima com um eixo de simetria vertical. Assim, a partir da equação polinomial pode-se calcular matematicamente o ponto crítico de inflexão, isto é, o vértice (V) onde se define a concentração de gelatina, que proporcionou o menor valor possível para o módulo de Young. Esse ponto V é obtido fazendo igualar a zero a derivada (dE/dCGE) da equação 4A.3 da curva.

$$\text{Se } dE/dCGE = 0,07CGE - 8,509 = 0$$

$$\text{então } CGE = 122 \text{ g/1000g AGG e } E = 67 \text{ MPa}$$

Portanto, o vértice (V) da curva se localiza em (122, 67).

Pelo perfil da Figura 4A.8 percebe-se que fora do ponto V, a variação da concentração de gelatina mesmo em seu nível zero, promoveu um crescimento exponencial do valor de E. Esse fenômeno evidenciou-se no valor do ensaio controle que registrou um valor mediano (204,43 MPa) para E.

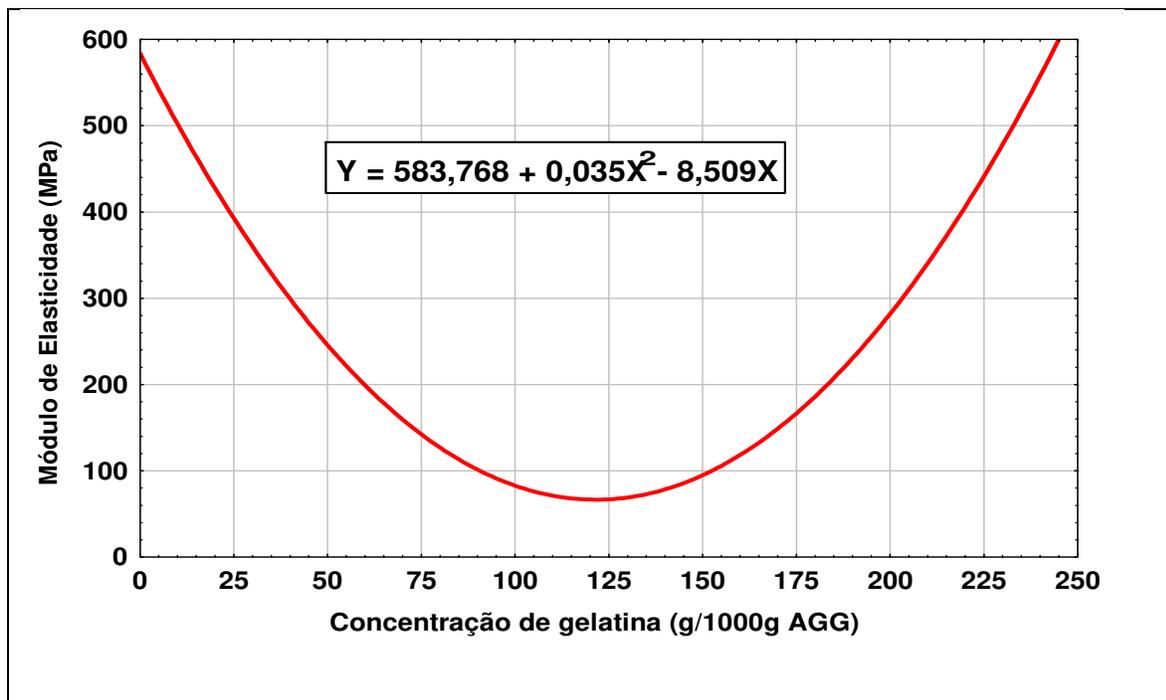


Figura 4A.8: Variação do Módulo de Elasticidade (MPa) em relação à concentração de gelatina (g/1000g AGG)

#### 4.1.7. ÍNDICE DE DESINTEGRAÇÃO EM ÁGUA a 30°C (IDA)

Sendo o laminado elaborado a base de biopolímero totalmente higroscópico, porém termoplastificado pelo processo de extrusão, observou-se que o contato do material com meio aquoso a 30°C sob agitação durante 24 horas não proporcionou o fenômeno de solubilidade, pois a água não ficou turva e permaneceu transparente. No entanto, verificou-se a presença de partículas sobrenadantes. Portanto a quantidade de partículas que se desprenderam da amostra original durante 24 horas representa o Índice de Desintegração que foi calculado em porcentagem, em relação ao peso inicial da amostra.

Conforme a Tabela 4A.1, o maior valor do IDA (21, 80%) ocorreu com o ensaio 12, enquanto o menor valor (8,84%) ocorreu com o ensaio 02 e, fora do planejamento experimental, o ensaio controle foi o que se desintegrou menos (1,23%). Essa constatação comprova que os fatores estudados no planejamento tiveram alguns efeitos na desintegração do laminado em meio aquoso em menor ou maior grau quando incorporados ao amido, pois houve enfraquecimento de algumas ligações intramoleculares amido-gelatina-glicerol na

termoplastificação. Na amostra controle, as ligações intermoleculares preferencialmente induzidas por grupos polares hidroxilas mais resistentes, impediram uma maior desintegração do material em água. De modo geral, a maioria das amostras correspondentes a diferentes ensaios do delineamento, desintegrou-se praticamente 1/7 de seu peso original. A desintegração pode indicar a dispersão e perda da integridade da matriz formada e também serve como indicativo de grau de desnaturação da fração protéica de gelatina. O baixo IDA observado demonstra que o plastificante ficou protegido na matriz polimérico servindo de ponte de ligação entre as cadeias moleculares mesmo que a sua presença provocou alguns graus de desintegração devido ao enfraquecimento das interações.

De acordo com SLADE & LEVINE (1987) que pesquisaram as propriedades físico-químicas da gelatina, as proteínas miofibrilares de origem bovina apresentam valores baixos de solubilidade em torno de 25 %. A integridade dos laminados termoplásticos permite afirmar que as interações moleculares e intercadeias continuaram intactas sofrendo apenas desprendimento físico devido à ação mecânica da agitação do banho-maria. Do ponto de vista industrial, o baixo IDA encontrado permite projetar um grande potencial de aplicação para material biodegradável.

A Figura 4A.9 mostra a influência dos fatores principais e suas interações na IDA30 em função da estimativa dos efeitos. A concentração do plastificante glicerol por meio de seus efeitos linear e quadrático juntos, com o efeito linear da concentração de gelatina tiveram a influência mais evidente sobre o IDA 30 °C sendo estaticamente significativos ao nível de probabilidade  $p \leq 0,05$ . O fator umidade e suas diversas interações nesse modelo de 2ª ordem no presente gráfico, não produziram nenhuma influência estatisticamente significativa, válida em relação a esta resposta.

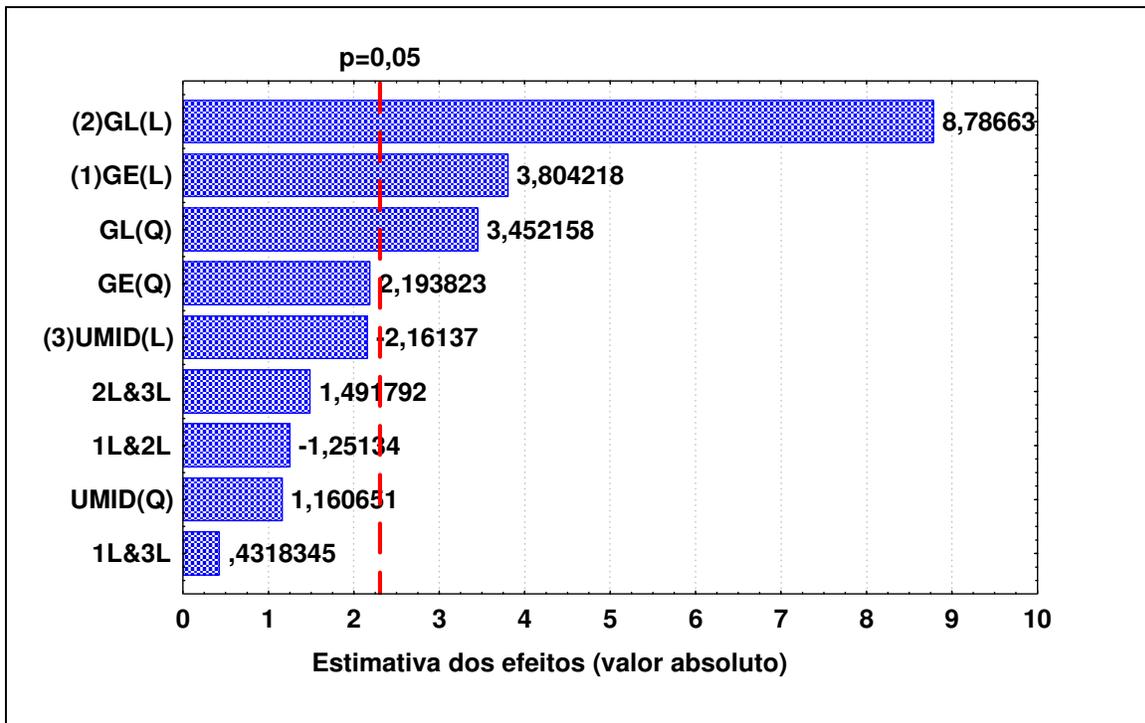


Figura 4A.9: Influência dos fatores principais sobre o Índice de desintegração em Água (IDA 30 °C) em função da Estimativa dos Efeitos na significância do modelo a  $p \leq 0,05$ .

A análise dos efeitos do gráfico dessa Figura 4A.9 permite remodelar a equação da regressão a fim de ajustá-la ao modelo, eliminando os fatores e suas interações não significativos e obtendo a Equação (4A.4) a seguir:

$$IDA = 9,441 + 0,004 CGL^2 - 0,024 CGL + 0,029CGE \quad (4A. 4)$$

A ANOVA obtida pelo ajuste dos dados ao modelo quadrático que gerou a Equação (4A.4) aparece na Tabela 4A.5, onde os fatores e interações que não foram significantes foram incorporados ao erro. O coeficiente de correlação R (0,9482), entre as respostas experimentais e os valores previstos pelo modelo explicando 89,99 % da variação ( $R^2$ ), demonstra um ajuste, bom levando em conta a complexidade de interações de inúmeros parâmetros do processo de extrusão. O quociente devido à falta de ajuste pelo erro, registra um valor baixo (2,94) indicando que o modelo está bem ajustado. O modelo estudado através do teste  $F_{(6, 11; 95\%)}$  calculado em valor de 16,34 foi 5,3 vezes maior que o valor de  $F_{(6, 11; 95\%)}$  tabelado (3,09), justificando que o modelo não apenas é estaticamente significativo,

mas é também preditivo ao nível de  $p \leq 0,05$ , ou seja, os dados experimentais são efetivamente representativos do modelo matemático proposto.

Tabela 4A.5: ANOVA do ajuste do modelo obtido para o Índice de Desintegração em Água (IDA 30°C).

F.V.	S. Q	G.L.	M.Q.	F <sub>calculado</sub>	F <sub>tabelado</sub>	R <sup>2</sup>
<b>Regressão</b>	243,4758	6	40,5793	16,34	3,09	89,99 %
<b>Resíduos</b>	27,3112	11	2,4828			
<b>Falta de ajuste</b>	24,2229	8	3,0278			
<b>Erro puro</b>	3,0883	3	1,0294			
<b>Total</b>	270,787	17				

**FV.**= Fonte de Variação; **SQ** = Soma Quadrática; **GL** = Grau de Liberdade; **MQ** = Média Quadrática.

O gráfico de superfície de resposta da Figura 4A.9 é uma ilustração da Equação 4A.4, confirmando que a concentração de glicerol foi o principal fator associado à concentração de gelatina que influenciaram na desintegração do laminado termoplástico.

Isto pode ser observado pela inclinação da superfície de resposta em função da variação da concentração de glicerol. No entanto, o valor mais elevado do IDA 30°C ocorreu no efeito combinado das altas concentrações de glicerol e de gelatina. O aumento da concentração do plastificante, mantendo baixa a concentração de gelatina desintegrou também os laminados, enquanto que o aumento da concentração de gelatina associada à baixa concentração de glicerol chegou a provocar uma ligeira desintegração do material.

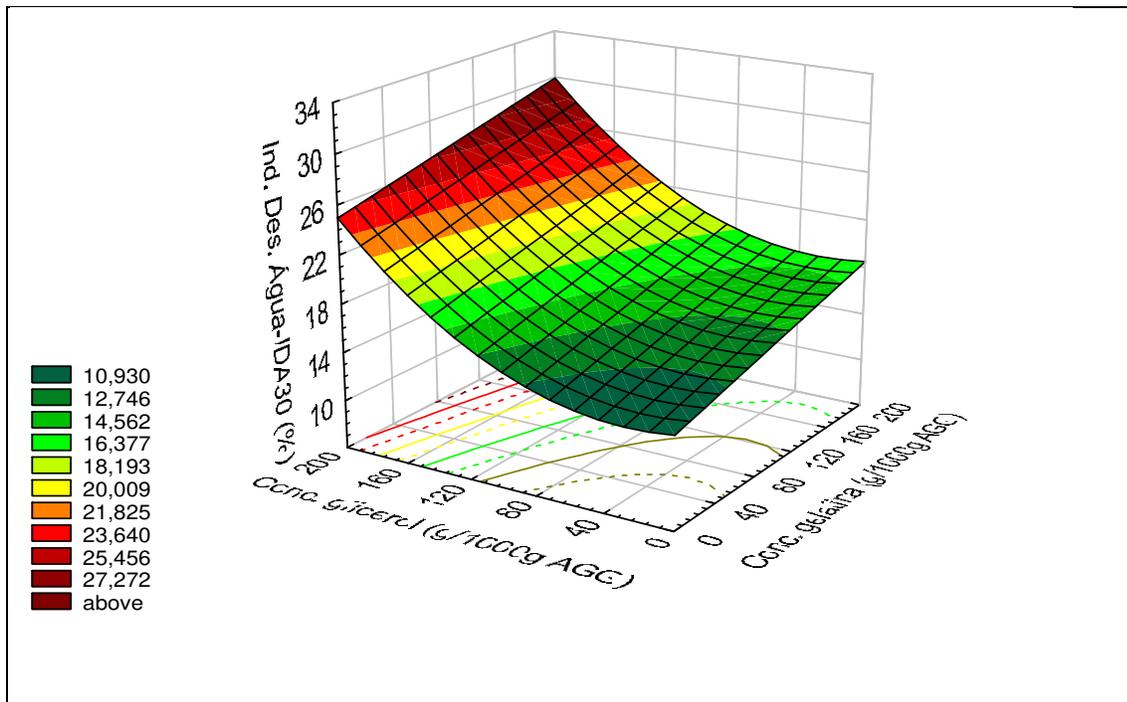


Figura 4A.10. Efeito das concentrações de glicerol e de gelatina sobre o Índice de Desintegração em Água –IDA30°C (%) dos laminados termoplásticos à umidade de 45%.

O fato de não ter sido observado na prática uma solubilidade da matriz no meio aquoso é aparentemente causado pela diminuição do caráter altamente hidrofílico do amido. Os grupos hidrofílicos OH do amido foram substituídos principalmente pelas moléculas do plastificante, pois são moléculas polares e os amino-grupos da gelatina reduzem a habilidade do amido de interagir com o meio aquoso via ponte de hidrogênio, para se solubilizar. A molécula de glicerol pode acomodar-se no interior das cadeias de mistura polimérica e se estabilizar por pontes de hidrogênio com os grupos reativos de aminoácidos não ionizáveis da gelatina (MORRIS, 1992, ADESUNLOYE, 1998). Ao mesmo tempo essas forças intramoleculares formadas tornam-se fracas e susceptíveis ao rompimento sob ação mecânica ou fisico-química, desencadeando uma desintegração gradativa do laminado à medida que as concentrações de glicerol e de gelatina aumentam. Essa interpretação é procedente pois o ensaio controle (amido/água 45%) submetido às mesmas condições de processo de extrusão e de teste experimental praticamente não se desintegrou, registrando apenas 1,23 % de material desintegrado.

#### **4.1.8. PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA (PVA)**

Após o procedimento experimental da medição dos coeficientes de Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA), observou-se que o peso das células-teste evoluiu linearmente desde o início dos ensaios até o fim dos mesmos. A permeação ocorreu, portanto, em regime permanente, ou seja, a quantidade de moléculas do permeante adsorvida do lado externo da amostra devido à ação de um gradiente de concentração, passou por dessorção do lado interno da amostra de laminado.

Como pode ser observado na Tabela 4A.1, o maior valor de PVA ( $13,98 \text{ g.mm/.m}^2\text{.h.Pa} \times 10^{-4}$ ) ocorreu com o ensaio 12, enquanto o menor valor ( $7,52 \text{ g.mm/.m}^2\text{.h.Pa} \times 10^{-4}$ ) ocorreu com o ensaio 05. O ensaio controle apresentou o segundo maior valor ( $13,97 \text{ g.mm/.m}^2\text{.h.Pa} \times 10^{-4}$ ). Percebe-se que a diferença entre o maior e o menor valor é pequena ( $6,46 \text{ g.mm/.m}^2\text{.h.Pa} \times 10^{-4}$ ), pressupondo que os fatores estudados dentro das faixas do delineamento não devem ter influência muito evidente no PVA.

O grau de influência dos fatores estudados sobre a PVA está apresentado na Figura 4A.11 em função da estimativa dos efeitos. A influência mais significativa se deve à concentração de glicerol através apenas de seu efeito linear, considerando o nível de confiança de 95%. Os outros fatores foram desprezados e, conseqüentemente, incorporados ao erro, a fim de poder definir a equação adequada ao modelo.

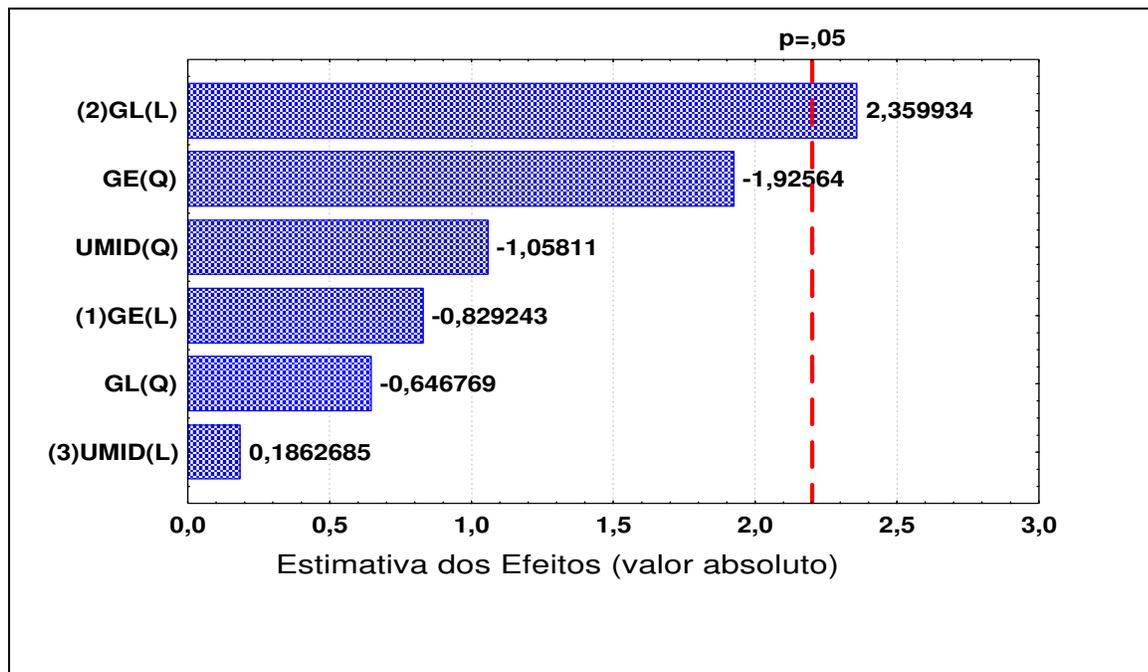


Figura 4A.11: Grau de influência dos fatores principais sobre a Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA) em função da Estimativa dos Efeitos na significância do modelo ao nível de  $p \leq 0,05$ .

Para tanto, a Equação 4A.5. foi ajustada para corresponder às exigências estatísticas do modelo.

$$PVA = 9,191 + 0,0244CGL \quad (4A. 5)$$

A ANOVA obtida pelo ajuste dos dados ao modelo que gerou a Equação 4A.5 aparece na Tabela 4A.5. O coeficiente de correlação R de 0,6984 entre as respostas experimentais e os valores previstos pelo modelo, reproduzindo apenas 48,78 % da variação ( $R^2$ ) demonstra um resultado insatisfatório, projetando uma distribuição muito irregular dos resíduos para uma correlação fraca entre os fatores estudados. Os valores de interesse indicam existência de falta de ajuste, devido provavelmente à heterogeneidade das amostras dos laminados.

O valor de  $F_{(6, 11; 95\%)}$  calculado (1,75) foi menor que o valor de  $F_{(6, 11; 95\%)}$  tabelado (3,09), justificando que o modelo não é estaticamente significativo em nível de  $p \leq 0,05$ , pois os dados experimentais não eram efetivamente representativos do modelo matemático proposto.

Tabela 4A.6: ANOVA do ajuste do modelo obtido para a Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA).

<b>F.V.</b>	<b>S. Q</b>	<b>G.L.</b>	<b>M.Q.</b>	<b>F<sub>calculado</sub></b>	<b>F<sub>tabelado</sub></b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<b>Regressão</b>	38,4288	6	6,4048	1,75	3,09	48,78 %
<b>Resíduos</b>	40,3410	11	3,6674			
<b>Falta de ajuste</b>	39,9501	8	4,9938			
<b>Erro puro</b>	0,3909	3	0,1303			
<b>Total</b>	78,7698	17				

**FV.**= Fonte de Variação; **SQ** = Soma Quadrática; **GL** = Grau de Liberdade; **MQ** = Média Quadrática.

Partindo do pressuposto da insignificância do modelo, a análise exploratória provou que somente esse tipo de modelo mostrou uma ligeira influência de um único fator que é a concentração do glicerol na PVA. Para tanto, um gráfico bidimensional como pode ser visualizado na Figura 4A.12, foi elaborado para ilustrar a variação da Permeabilidade ao Vapor de Água em função da concentração de glicerol.

Observa-se que o plastificante chega a promover um aumento na permeabilidade ao vapor de água de 9 a 14 g.mm/m<sup>2</sup>.h.Pa x10<sup>-4</sup> dentro da faixa estabelecida do delineamento.

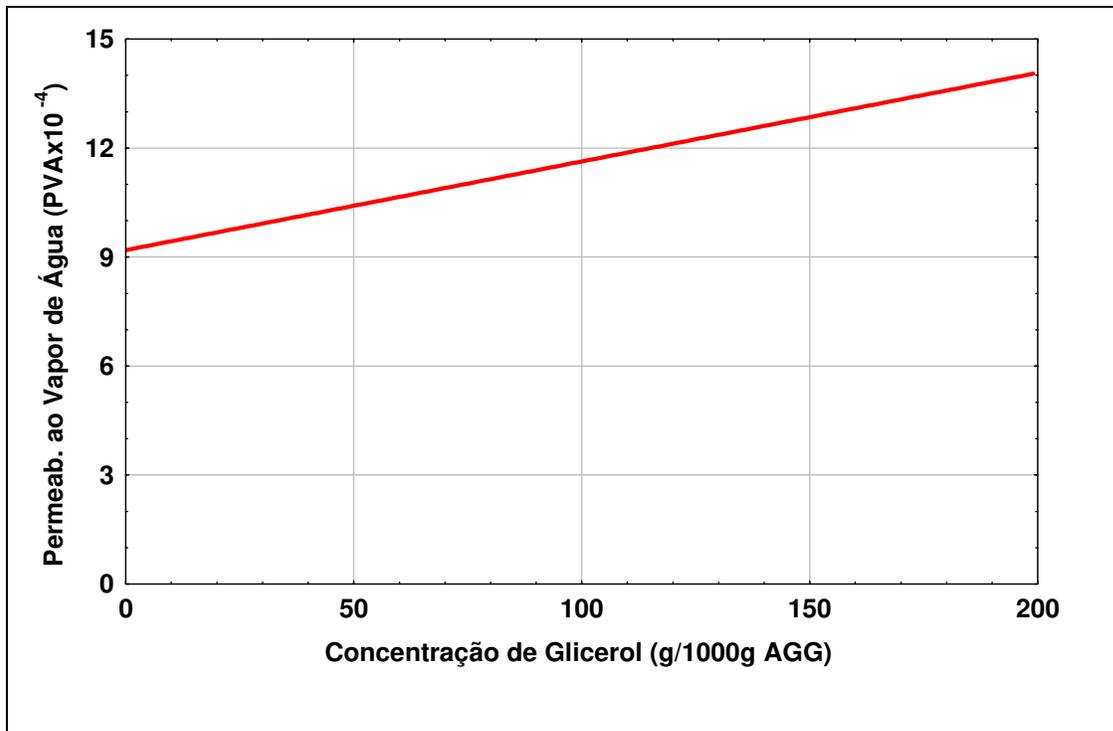


Figura 4A.12: Variação do coeficiente de Permeabilidade ao Vapor de Água - PVA em função da concentração de glicerol.

O aumento do coeficiente da permeabilidade ocorreu enquanto incrementava-se o plastificante, pois o glicerol sendo um plastificante de moléculas menores tem a sua entrada facilitada na rede polimérica formada pelo amido e a gelatina através dos espaços intermoleculares. Conseqüentemente a rede se torna densa, com aumento de volume, facilitando a difusão das moléculas do permeante. A água que tem sido considerada também como plastificante, mostrou esta propriedade quando o valor do coeficiente de permeabilidade do ensaio controle foi um dos mais elevados.

Embora a permeabilidade seja simplesmente definida como sendo o produto da solubilidade e da difusão, as relações entre as características de barreira e as estruturas poliméricas revelam-se complexas considerando que a matriz bioplástica é estabilizada por um equilíbrio de forças atrativas e repulsivas de diferentes tipos (interações hidrofóbicas e iônicas, pontes de hidrogênio, ligações covalentes, etc). Várias propriedades poliméricas influenciam o fenômeno de transporte de massa nos materiais, tais como: estrutura química

e peso molecular; condições de processo dos polímeros; efeitos do volume livre, cristalinidade, polaridade, orientação, ligações cruzadas, presença de aditivos ou cargas, tipo de mistura, etc. Este fato comprova as mudanças que ocorrem em termos de mobilidade num segmento das cadeias poliméricas acima das temperaturas de transições, como relataram BILIADERIS *et al.* (1999).

A resistência dos laminados à transferência de vapor de água foi limitada, devido à hidrofiliidade dos biopolímeros de amido e gelatina sendo facilitada pela presença do glicerol, plastificante hidrofílico que favoreceu a adsorção das moléculas de água.

Em várias publicações sobre a PVA dos filmes comestíveis e em particular filmes a base de proteínas ou componentes amiláceos, o aumento dos valores de PVA era atribuído a um tipo de agrupamento das moléculas de água e sua difusão em microcavidades (GENNADIOS *et al.*, 1993). ARVANITTOYANNIS *et al.*, (1997), trabalhando com a mistura de gelatina em amido solúvel observou que o aumento da concentração de plastificante quer seja a água ou os poliois (glicerol, sorbitol, açúcar), resultou em valores elevados de PVA. Essas observações foram confirmadas em avaliação teórica usando cálculo de simulação computacional em biopolímeros sobretudo em amidos amorfos por TAKEUCHI & OKAZAKI (1990); TROMMSDORFF & TOMKA (1995).

#### **4.1.9. SISTEMÁTICA DE OTIMIZAÇÃO DE ENSAIOS (SOE)**

A dinâmica deste estudo baseou-se no desenvolvimento de um método matemático que fornece condição de definir e escolher com o menor erro possível, os ensaios ou formulações ótimas para determinadas aplicações, quando se emprega a Metodologia de Superfície e Resposta (MSR) como procedimento experimental.

Vários trabalhos trataram desse assunto de otimização mas de forma aleatória, seja por superposição de gráficos gerados pelos efeitos dos fatores sobre as respostas, mapeando a interseção gráfica da área ótima, ou por escolha empírica de diferentes valores dos fatores considerados ótimos, etc.

A sistemática consistiu então na elaboração de um conjunto de equações matemáticas a partir do planejamento experimental que otimizasse de forma prática e concreta, os valores dos efeitos de diversos fatores do delineamento, simultaneamente em relação às respostas.

Para tanto, a aplicação das equações ocorre da seguinte forma:

- 1- Considerar a tabela de todos os valores das respostas como uma matriz retangular do tipo  $\mathbf{A}_{m \times n}$  formada por  $(m \times n)$  elementos ou valores das respostas dispostos em  $(m)$  linhas e  $(n)$  colunas e sejam  $(i)$  e  $(j)$  tais que  $1 \leq i \leq m$  e  $1 \leq j \leq n$  onde indica por  $(a_{ij})$  o elemento da matriz  $A$  ou o valor da resposta que ocupa a linha  $(i)$  e a coluna  $(j)$  como a seguir:

$$\mathbf{A}_{m \times n} = [a_{ij}]_{m \times n} = \begin{pmatrix} a_{11} & \cdots & a_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{m1} & \cdots & a_{mn} \end{pmatrix} \quad (4A.6)$$

Seja  $P_1(i)$  o produto tal que 
$$P_1(i) = \prod_{j=1}^n a_{ij}; (i = 1, \dots, m) \quad (4A.7)$$

Seja  $\bar{M}(j)$  a média tal que 
$$\bar{M}(j) = \frac{\sum_{i=1}^m a_{ij}}{m}; (j = 1, \dots, n) \quad (4A.8)$$

Seja  $P_2(i)$  o produto das médias tal que 
$$P_2(i) = \prod_{j=1}^n \bar{M}(j); (i = 1, \dots, m) \quad (4A.9)$$

Teremos em  $Q$  o quociente da Otimização de Ensaio tal que 
$$Q = \frac{P_1(i)}{P_2(i)} \quad (4A.10)$$

Sabendo que cada variável dependente analisada é caracterizada em magnitude pelos valores máximos ou mínimos das respostas, faz-se então um balanço dos valores extremos, a fim de definir as variáveis dependentes de maior relevância no processo realizado para determinada aplicação do produto processado.

Assim quando considerar:

1-  $Q \geq 1$ , implica que os valores máximos das variáveis dependentes foram considerados como de maior relevância no processo, portanto, todos ensaios com  $Q \geq 1$  serão considerados como otimizados, ou seja, os melhores ensaios a ser escolhidos.

2-  $Q \leq 1$  implica que os valores mínimos das variáveis dependentes foram considerados como de maior relevância no processo, portanto todos ensaios com  $Q \leq 1$  serão considerados como otimizados, ou seja, os melhores ensaios a ser escolhidos.

Aplicando o procedimento acima desenvolvido à realidade do presente delineamento experimental, pode-se observar na Tabela 4A.7 os resultados da Sistemática de Otimização de Ensaios sendo que as variáveis dependentes de maior relevância foram a Resistência Máxima à Tração -  $\sigma_{\text{máx}}$  (MPa); a Porcentagem de Alongamento -  $\epsilon$  (%); o Módulo de Elasticidade ou Young -  $E$  (MPa), sendo que quanto maior seus valores determinados, melhor a aplicabilidade dos laminados termoplásticos obtidos, portanto, foram escolhidos todos os ensaios cujos quocientes foram superiores ou iguais à unidade, conforme mostrado na Tabela 4A.7.

Tabela 4A.7: Matriz da Sistemática de Otimização de Ensaio

ENSAIOS	$\sigma_{\text{máx}}$ (Mpa)	$\epsilon$ .(%)	E.(Mpa)	IDA.30C(%)	PVAx10 <sup>-4</sup>	Prod.Resp	Quociente
1 – 50/50/42	6,04	27,66	229,06	14,15	8,480	459,1881	0,7012
2 – 50/50/48	11,44	18,77	282,05	8,84	9,810	525,2157	0,8020
<b>3 - 50/150/42</b>	4,42	65,14	122,54	20,17	13,590	<b>967,1042</b>	<b>1,4768</b>
<b>4 - 50/150/48</b>	4,78	64,01	153,97	19,80	13,920	<b>1298,4232</b>	<b>1,9828</b>
5 – 150/50/42	4,23	24,94	236,18	16,09	7,520	301,4767	0,4604
6 – 150/50/48	2,93	32,47	108,09	13,56	7,660	106,8129	0,1631
<b>7 – 150/150/42</b>	4,13	81,58	125,66	21,46	10,780	<b>979,4433</b>	<b>1,4957</b>
8 – 150/150/48	3,86	65,68	110,57	20,07	10,110	568,7957	0,8686
<b>9 - 16/100/45</b>	12,62	26,49	568,49	11,45	10,360	<b>2254,3917</b>	<b>3,4426</b>
10 – 184/100/45	4,03	38,94	150,70	18,61	12,660	557,1785	0,8508
11 – 100/16/45	4,53	29,31	116,56	11,14	12,930	222,9191	0,3404
<b>12 – 100/184/45</b>	4,42	73,19	185,55	21,80	13,980	<b>1829,3577</b>	<b>2,7935</b>
13 – 100/100/40	2,61	52,61	53,10	14,39	12,800	134,2994	0,2051
14 – 100/100/50	3,53	44,30	97,03	13,27	12,910	259,9451	0,3970
15 – 100/100/45	3,58	47,82	89,36	13,55	12,680	262,8417	0,4014
16 – 100/100/45	3,56	47,51	87,40	13,24	13300	260,3071	0,3975
17 – 100/100/45	3,50	47,69	87,62	13,64	12,690	253,1481	0,3866
18 – 100/100/45	3,40	48,21	88,58	13,46	13,320	260,3161	0,3975
<b>V. MÁXIMO</b>	12,62	81,58	568,49	21,80	13,98	2254,3917	3,4426
<b>CONTROLE</b>	5,71	26,74	204,43	1,23	13,970	53,6344	0,0819
<b>V. MÍNIMO</b>	2,61	18,77	53,10	8,84	7,52	106,812944	0,163110
<b>MEDIA</b>	4,87	46,46	160,70	15,48	11,64	<b>654,8531</b>	<b>1,0000</b>

$\sigma_{\text{máx}}$  = Resistência Máxima à Tração (MPa);  $\epsilon$  = Porcentagem de Alongamento (%); E = Módulo de Elasticidade ou de Young (MPa); IDA 30°C = Índice de Desintegração em Água a 30°C (%) PVA = Permeabilidade ao Vapor de Água (g.mm.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>.Pa<sup>-1</sup>); Prod.Resp.= produto das respostas; V.Máximo = Valor Máximo; V. Mínimo = Valor Mínimo.

Na Tabela 4A.7 pode-se observar que após a aplicação da fórmula, os ensaios em negrito, tais como os ensaios **3 (50/150/42)**; **4 (50/150/48)**; **7 (150/150/42)**; **9 (16/100/45)**; **12 (100/184/45)**, foram considerados como as formulações adequadas para se auferir

laminados termoplásticos com aplicação em descartáveis como observado na Figura 4A.13, com boas propriedades mecânicas conforme o delineamento empregado .



Figura 4A.13: 5 principais ensaios otimizados

Estes ensaios otimizados foram então avaliados com relação às propriedades estruturais e térmicas dos laminados termoplásticos.

## **4.2. PARTE B: PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E ESTRUTURAIS**

### **4.2.1. ESTIMATIVA DAS CONDIÇÕES DE ARMAZENAMENTO**

Diferentemente da maioria dos materiais sintéticos, as propriedades dos biomateriais são fortemente dependentes das condições ambientais, principalmente da temperatura e umidade relativa. Os laminados termoplásticos dos 5 melhores ensaios (3, 4, 7, 9 e 12), sendo materiais bio-poliméricos, têm grande afinidade pela água, o que define seu estado higroscópico. A molécula de água de natureza polar apresenta marcante tendência a ligar-se por pontes de hidrogênio, por forças capilares ou por íons. A água, com efeito plastificante, tem grande influência nas mudanças de estado físico dos materiais, relacionada diretamente com o aumento ou a diminuição da mobilidade das moléculas dos sistemas, desencadeando um fenômeno físico tal como a transição vítrea definida pela temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), que varia em função da atividade de água ( $A_w$ ).

Toda vez que dois ou mais componentes são misturados ou são colocados juntos é possível ocorrer um intercâmbio de umidade entre os componentes. A força motriz para este intercâmbio é a diferença entre a pressão parcial de vapor de água dos componentes. A umidade migra do componente de maior pressão parcial de vapor ou atividade de água ( $A_w$ ), para o de menor pressão parcial de vapor ou  $A_w$  e o equilíbrio é atingido num valor intermediário de  $A_w$ . Portanto, só não ocorre intercâmbio de umidade quando os componentes estão, no momento da mistura ou contato, a uma mesma atividade de água (KAREL, 1975).

Para tanto, o princípio de isoterma de sorção adaptado permitiu avaliar uma série de transformações físico-químicas, principalmente do ponto de vista das propriedades mecânicas que ocorreu com as amostras dos laminados quando armazenados em determinadas condições ambientais simuladas pelas soluções salinas saturadas. Foram analisadas as variações de peso e as propriedades da força na compressão dos materiais em diferentes umidades relativas controladas. As amostras dos ensaios apresentaram umidade inicial entre 17 e 20% .

A Figura 4B.1 revela a variação de peso da amostra de cada ensaio em diferentes umidades relativas, conforme o princípio de intercâmbio termodinâmico de umidade entre a solução e a amostra de laminado exposta nessa condição, após 25 dias de armazenamento a 25 °C.

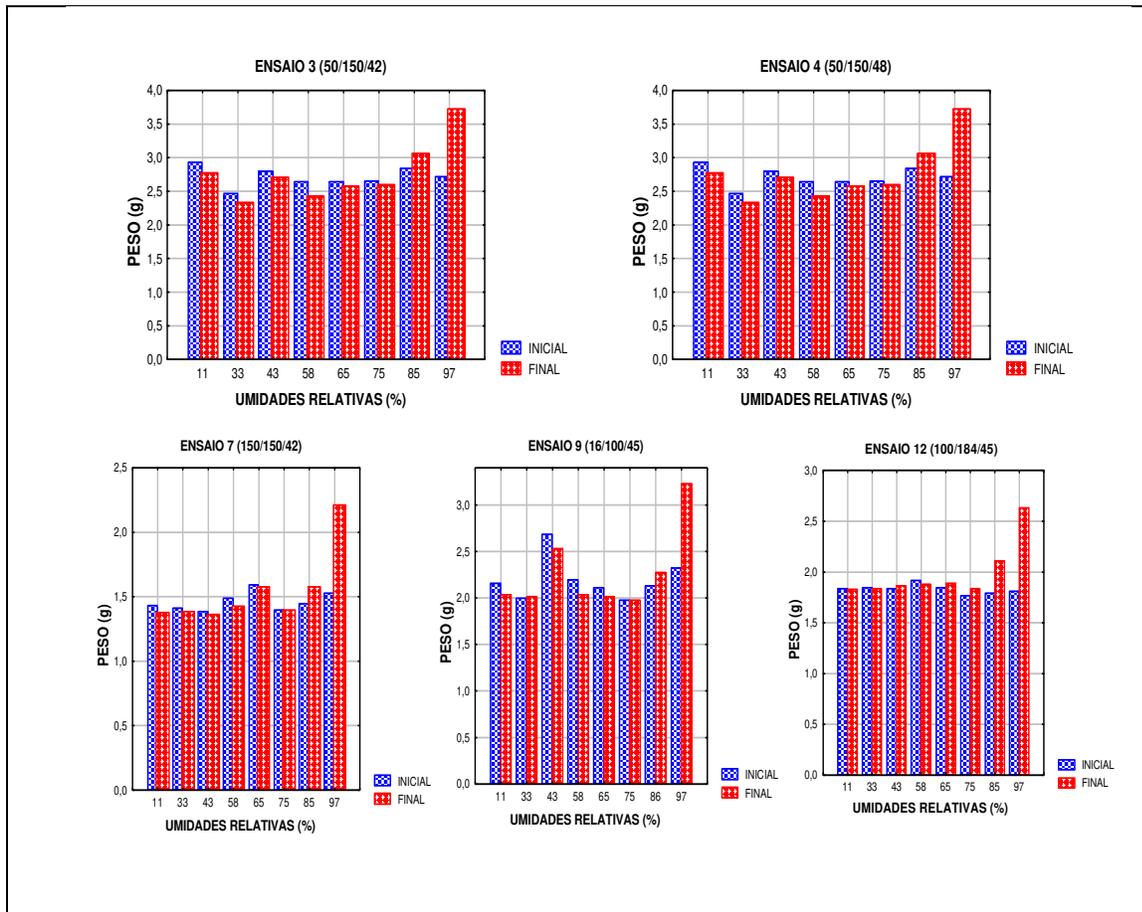


Figura 4B.1: Efeito das umidades relativas na variação de peso dos laminados termoplásticos à temperatura constante de 25°C após 25 dias de estocagem.

Observa-se que à umidade relativa inferior a 65% ocorreu uma alteração físico-química nas amostras com perda sensível de peso, sobretudo com os ensaios 3, 4, 7, e 9, enquanto que o ensaio 12 apresentou um equilíbrio termodinâmico sem alteração sensível de peso nesta faixa de umidade relativa. O equilíbrio termodinâmico ocorreu principalmente com as umidades relativas 65 e 75% para todos os ensaios quando não se registrou alteração sensível, ou seja, não houve praticamente perda ou ganho de peso.

Em contrapartida, as umidades relativas de 85 e principalmente de 97 % de estocagem proporcionaram as alterações mais evidentes com maior ganho de peso e, conseqüentemente, uma maior disponibilidade de água livre diluindo os componentes do agregado matricial nos laminados, provocando desenvolvimento de microorganismos, com o crescimento de fungos, bactérias e leveduras.

Na Figura 4B.2, a variação ocorreu ao nível da força aplicada na compressão da amostra de cada ensaio, em diferentes umidades relativas conforme o principio de intercâmbio termodinâmico de umidade entre a solução e a amostra de laminado exposta, nessa condição após 25 dias de armazenamento a 25 °C.

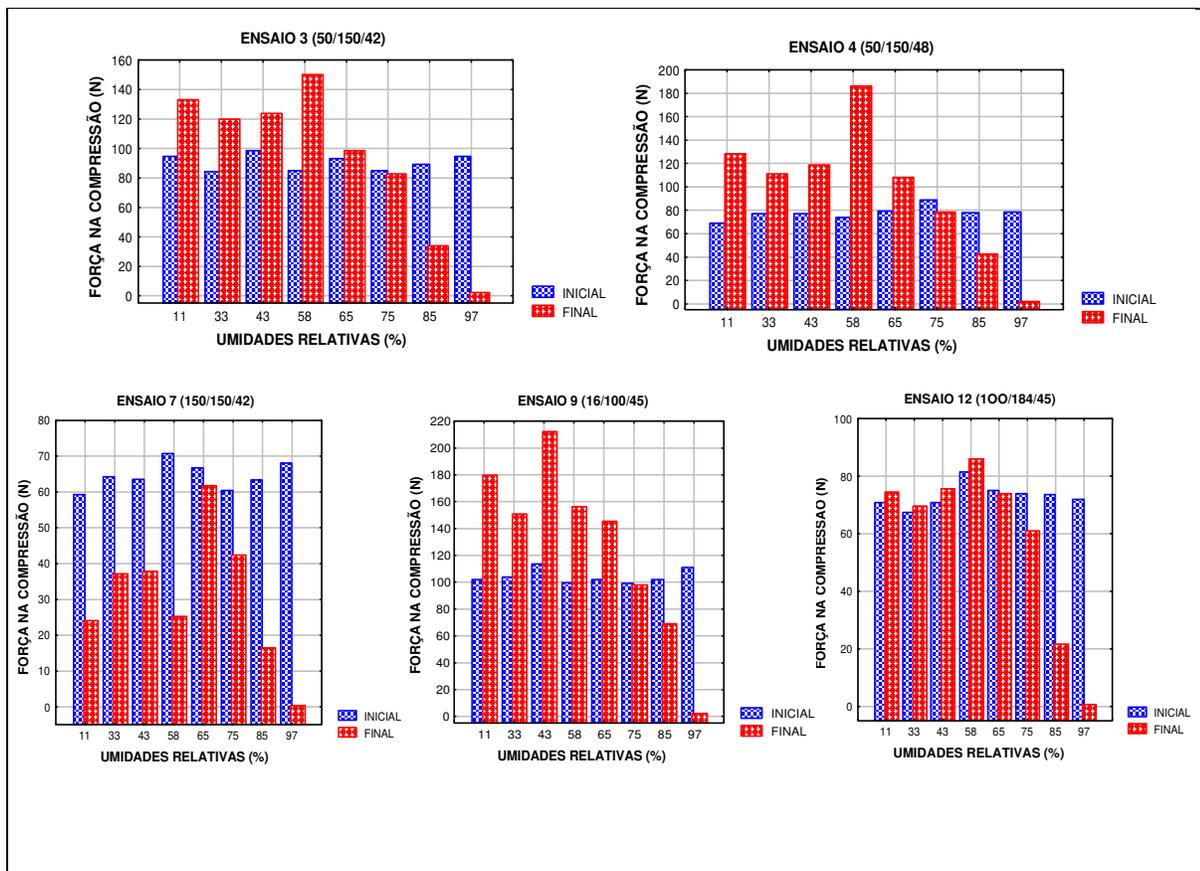


Figura 4B.2: Efeito das umidades relativas na variação da força na compressão nos laminados termoplásticos à temperatura constante de 25°C após 25 dias de estocagem.

Com a finalidade de aplicação como materiais descartáveis, as transformações em termos de propriedades mecânicas que ocorrem em ambiente de armazenamento são de

fundamental importância para os laminados termoplásticos. Pelo perfil da Figura 4B.2, percebe-se que a força exercida na compressão da amostra analisada para cada ensaio sofreu alterações em cada umidade de estocagem. Para os ensaios 3, 4 e 9, os laminados ficaram mais rígidos com perda linear de flexibilidade, pois a força exercida na compressão da amostra ao final do armazenamento foi maior que a força exercida na compressão da amostra ao início do armazenamento em ambiente de estocagem com umidade relativa abaixo de 65%. O efeito contrário ocorreu com o ensaio 7 onde o perfil do gráfico mostra que o laminado com essa formulação, proporciona material enfraquecido tendo perdido parte das suas propriedades mecânicas. Por outro lado, a amostra do ensaio 12 foi a que sofreu menor alteração em suas propriedades mecânicas quando estocado em ambiente com umidade relativa abaixo de 65%. Conforme o fenômeno observado, pode-se afirmar que a concentração de plastificante no caso o glicerol, sendo maior na formulação do ensaio 12 tanto quanto concentrações intermediárias de gelatina, dificultaram a incidência da força motriz que sustenta o intercâmbio de umidade entre os componentes do ambiente de estocagem. Esta estabilidade em ambiente de armazenamento provavelmente é devido às estruturas moleculares da gelatina que limitam as interações polares e apolares dentro da matriz.

As formulações dos ensaios permitem ressaltar que a concentração de gelatina teve uma influência fundamental nas alterações das propriedades mecânicas em diferentes ambientes de armazenamento. As amostras dos ensaios 3, 4, 9 que apresentam concentrações baixas de gelatina exibem perda de flexibilidade e de extensibilidade com aumento da força na compressão no armazenamento abaixo de 65% de URE. A amostra do ensaio 7, que apresenta concentração alta de gelatina, exhibe enfraquecimento das propriedades mecânicas com decréscimo da força na compressão na mesma faixa de umidade relativa. De fato, as umidades relativas de 65 e 75% mostraram ser o ambiente adequado para o armazenamento dos laminados de todos os ensaios avaliados, pois nesta faixa de URE houve equilíbrio dinâmico sem grande influência nas propriedades mecânicas dos materiais que não sofrerem alterações sensíveis. Para as altas umidades relativas de estocagem acima de 80%, onde a diferença de pressão parcial de vapor de água dos componentes é bem maior, houve praticamente perda total das propriedades mecânicas dos laminados de todos os ensaios.

## 4.2.2. ABSORÇÃO DE ÁGUA

Os valores da absorção de água das amostras de laminados termoplásticos imersos em água destilada por um período de 24 horas a 30°C determinados em triplicatas, com desvio padrão inferior a 1%, estão mostrados na Tabela 4B.1.

Tabela 4B.1: Absorção de Água em 24 horas a 30°C dos laminados termoplásticos dos principais ensaios em base seca.

ENSAIOS	ABSORÇÃO DE ÁGUA (g/100 g amostras - b.u.)
<b>E3</b> – 50/150/42	37,9
<b>E4</b> - 50/150/48	40,0
<b>E7</b> - 150/150/42	55,8
<b>E9</b> - 16/100/45	40,5
<b>E12</b> - 100/184/45	49,8

b.u: base úmida

Para o processo de absorção, ocorre inicialmente uma migração por difusão das moléculas do solvente, no caso a água para dentro do biopolímero, desencadeando modificações da estrutura interna do biopolímero e forçando o afastamento relativo entre as moléculas provocando a formação de gel.

Os valores obtidos de absorção de água são similares aos obtidos por Di GIOIA *et al.* (2000), que reportam ter encontrado valores de absorção de água para a proteína de milho termoplastificada em torno de 32,7 % por 12 horas de imersão em água destilada e de 9,9% por 6 horas de imersão com o material misturado com 18% de glicerol. No entanto, os valores são bastante altos quando comparados com os plásticos sintéticos, tais como: o náilon 6-6 (8,8%) ou o PVC (0,04%) (WOEBEKEN, 1995). Observa-se que o ensaio 7 teve a maior absorção de água (55,8%) seguido do ensaio 12 com 49,8 %. A gelatina proveniente de proteínas miofibrilares de origem bovina possui uma estrutura de alta densidade de energia, resultado de algumas ligações dissulfídicas (-S-S-) formando redes porosas e permitindo uma melhor retenção das moléculas de água e de plastificante (SLADE &

LEVINE, 1987). Os ensaios 3, 4, e 9 tiveram os menores valores para a absorção, principalmente o ensaio 3 e, sendo que esses ensaios apresentam também as menores concentrações em gelatina. Este fato vem comprovar o observado nas alterações ocorridas em diferentes condições de armazenamento, quando percebeu-se que a variação da concentração de gelatina foi preponderante no intercâmbio de umidade.

### **4.2.3. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X**

As amostras de 6 ensaios específicos (3, 4, 7, 9 e 12) dos laminados termoplásticos foram submetidos a um espectro de espalhamento de raios-X com a intensidade da radiação difractada em função do ângulo de incidência ( $2\theta$ ) ou ângulo de Bragg. Verificou-se que todas as amostras dos ensaios avaliados apresentaram difratogramas característicos de estruturas cristalinas, exibindo cristalinidade do tipo B revelando espectro de pico difratado em ângulo  $2\theta$  nas posições  $17^\circ$ ,  $19,5^\circ$  e  $22^\circ$  típicas de amido retrogradado em geral após processamento e de amido de raízes conforme a Figura 4B.3. Ao contrário do amido nativo de cereal que exibe picos de cristalinidade do tipo A nas posições  $2\theta = 9,9; 11,2; 15; 18,1; e 23,3^\circ$ , embora tanto o tipo A quanto o tipo B estejam constituídos de uma dupla hélice (BULEON *et al.*, 1990). Apesar de nem todos os grânulos do amido terem sido gelatinizados, como será mostrado nas análises de microscopia eletrônica de varredura do ensaio 3 (Figura 4B.6), o difratograma não mostrou evidência de presença de absorção de pico de cristalinidade tipo A. O difratograma de cada ensaio está mostrado no Anexo 3.

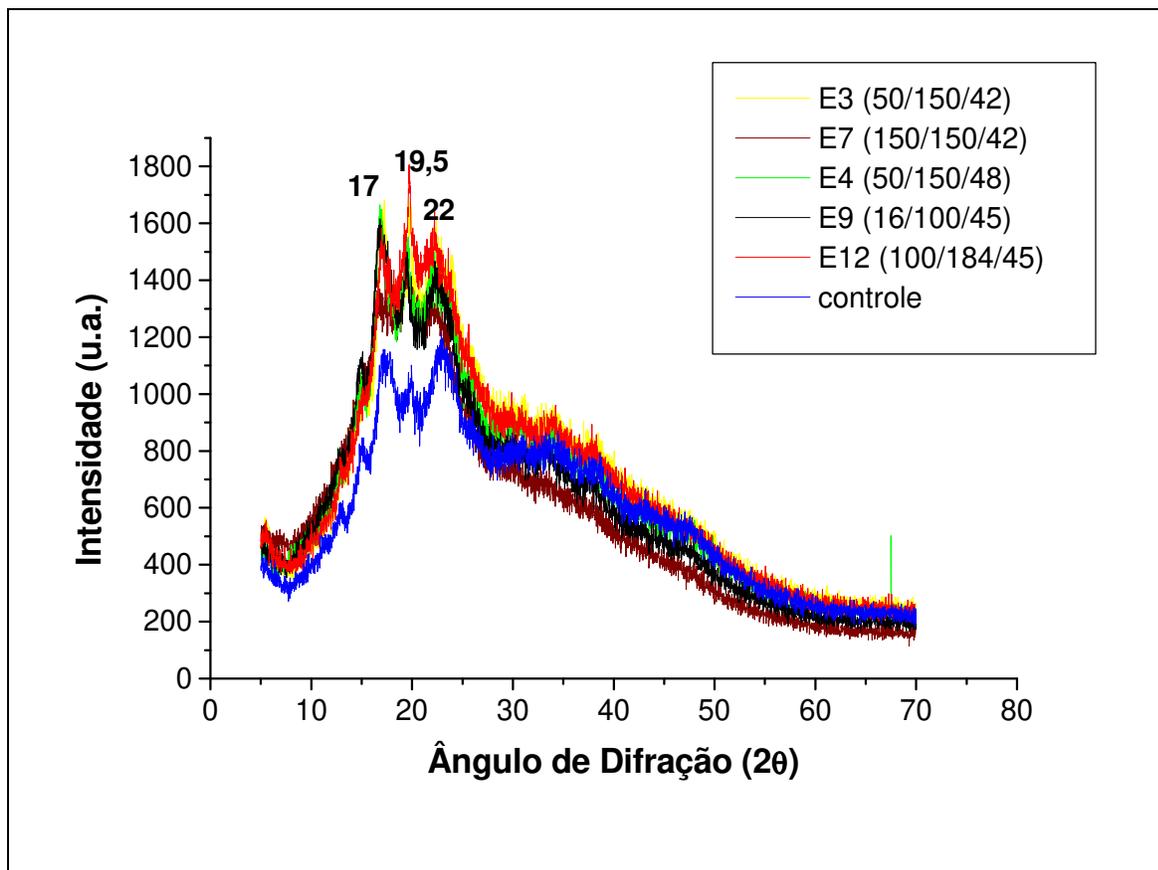


Figura 4B. 3: Difratoograma de Raios-X dos ensaios 3; 4; 7; 9; 12; e controle dos laminados termoplásticos após 90 dias de armazenamento a 25°C e 65% de UR.

Observa-se no difratograma da Figura 4B.3 que o ensaio controle (linha azul) exibe pico cristalino com a menor intensidade difratada em torno de 1170, enquanto que os outros ensaios baseados em formulações do agregado exibem picos de cristalinidade em valores de intensidade próximos uns dos outros entre 1500 e 1700, indicando que a composição da matriz teve influência na cristalinidade do material termoplástico. Os difratogramas apresentam duas partes distintas delimitadas pelas curvas. A área especificamente delineada pelo pico de cada curva define a região cristalina, enquanto que a área larga em baixo da área cristalina define a região amorfa do difratograma. De fato, a cristalinidade dos grânulos de amido desaparece quando gelatinizados em qualquer processo e é parcialmente recuperada na retrogradação, o que foi verificado nesse processo.

No entanto, não foi perceptível ou tem sinal muito fraco de pico nesse diagrama de Raios-X, a estrutura cristalina da região helicoidal da gelatina, que apresenta geralmente

picos em torno das posições  $2\theta = 7$  e  $31^\circ$  como reporta FARHAT *et al.*, (1996). Como a absorção de pico de cristalinidade depende do período de armazenamento do material, essa ausência de pico da cristalinidade da gelatina provavelmente seria devido à pouca concentração dessa proteína (menos de 20% no agregado) o à presença da amilopectina, que é o constituinte majoritário do amido de estrutura ramificada que poderia estar ofuscando a estrutura helicoidal da gelatina, demonstrando que ocorreu uma interação intramolecular de pontes de hidrogênio entre os dois biopolímeros. Este fato comprova o alto grau de miscibilidade do amido e da gelatina devido a uma ótima dispersão controlada pela forte tensão interfacial. Todavia, os resultados de DSC indicaram que na temperatura ambiente, a gelatina passa para o estado de gel, portanto, a cristalinidade da sua região helicoidal torna-se fraca e menos perceptível em difratograma (FARHAT *et al.*, 1996).

RING *et al.*, (1987) estudando a cristalinidade em gel de amido afirmaram que o desenvolvimento da cristalinidade em solução de amilopectina é muito mais lento que em solução de amilose pois se deu após um longo período, enquanto que para a amilose o período foi bem curto. Esse ponto de vista tem fundamento, pois nos polímeros sintéticos é reconhecido que os polímeros lineares cristalizam mais facilmente que os polímeros ramificados, mesmo baseados nos mesmos monômeros.

No entanto, CHARBONNIÈRE *et al.*, (1973), investigando o efeito do processo de extrusão na cristalinidade do amido do milho ceroso, concluíram que o processo destruiu parcialmente ou completamente as estruturas cristalinas dependendo da taxa de concentração dos principais componentes amilose-amilopectina e dos parâmetros do processo. Para tanto, num processo de extrusão à temperatura acima de  $100^\circ\text{C}$ , a estrutura estará completamente destruída mostrando um típico modelo de estado amorfo em difratograma de Raios-X.

#### **4.2.4. ÍNDICE DE CRISTALINIDADE RELATIVA – $I_c$**

O estudo de cristalinidade em produto amiláceo foi abordado por alguns pesquisadores, mas poucos trabalhos definiram exatamente o grau de cristalinidade de um

material, pois uma metodologia geral de determinação não existe e não se obtém num espectro de difração de Raios-X uma total cristalinidade do material cristalino numa amostra (NARA *et al.*, 1983). As estruturas poliméricas podem ser encontradas em diversos graus de organização de suas cadeias. Normalmente, quando as cadeias se encontram totalmente desorganizadas numa estrutura, esta é denominada amorfa. Se as cadeias estiveram totalmente organizadas, a estrutura seria denominada totalmente cristalina. Mas de fato, a condição de completa organização ainda não foi observada na prática em nenhum tipo de estrutura polimérica.

A literatura reporta que geralmente as regiões cristalinas no grânulo de amido estão entremeadas ou intercaladas em fase amorfa contínua ou em fase gel. Em temperatura definida de fusão de um material polimérico, mudanças descontínuas ocorrem no volume e na entalpia, tal como as variáveis termodinâmicas que acompanham essa fusão justificando o seu caráter de transição de primeira ordem (ZELEZNAK & ROSENEY, 1987). Assim, os polímeros que tendem a apresentar cadeias distribuídas em regiões amorfas ou cristalinas organizadas entre si são denominados semicristalinos. A relação entre a região amorfa e cristalina de uma amostra de polímero é expressa em termos de grau, índice ou porcentagem de cristalinidade.

A partir da metodologia sugerida por RABEK (1980) para quantificar a cristalinidade relativa considerando as áreas cristalinas e amorfas da curva do difratograma pode-se fazer uma adaptação. Essa adaptação leva em conta a lei de proporcionalidade das intensidades das áreas cristalina e amorfa da curva de acordo com a Equação 3.8. Assim, o Índice de Cristalinidade Relativa **I<sub>c</sub>** pode ser calculado fazendo-se a razão em média das intensidades das áreas cristalinas difratadas **A<sub>c</sub>** (não ranhurada) pela intensidade da área total difratada, composta pelas intensidades da área da região cristalina e da área da região amorfa **A<sub>a</sub>** (ranhurada) conforme mostrada na Figura 4B.4, empregando-se a Equação 4B.1.

$$I_c = \frac{A_c}{A_c + A_a} \times 100 \quad (4B.1)$$

Onde

**Ic** = Índice de Cristalinidade Relativa em percentagem,

**Ac** = Intensidade refratada da área da região cristalina,

**Aa** = Intensidade refratada da região amorfa

Pela equação, percebe-se que a intensidade da área amorfa *Aa* é inversamente proporcional à intensidade da área cristalina *Ac*, pois quanto maior a *Aa*, menor será o índice de cristalinidade relativa *Ic*.

A variação de cristalinidade afeta diretamente diversas propriedades do material. O grau de cristalinidade pode ser determinado também por análise térmica de calorimetria diferencial de varredura (DSC) a partir do pico endotérmico relativo à fusão cristalina. A área sob o pico está diretamente relacionada à quantidade de calor absorvida na fusão.

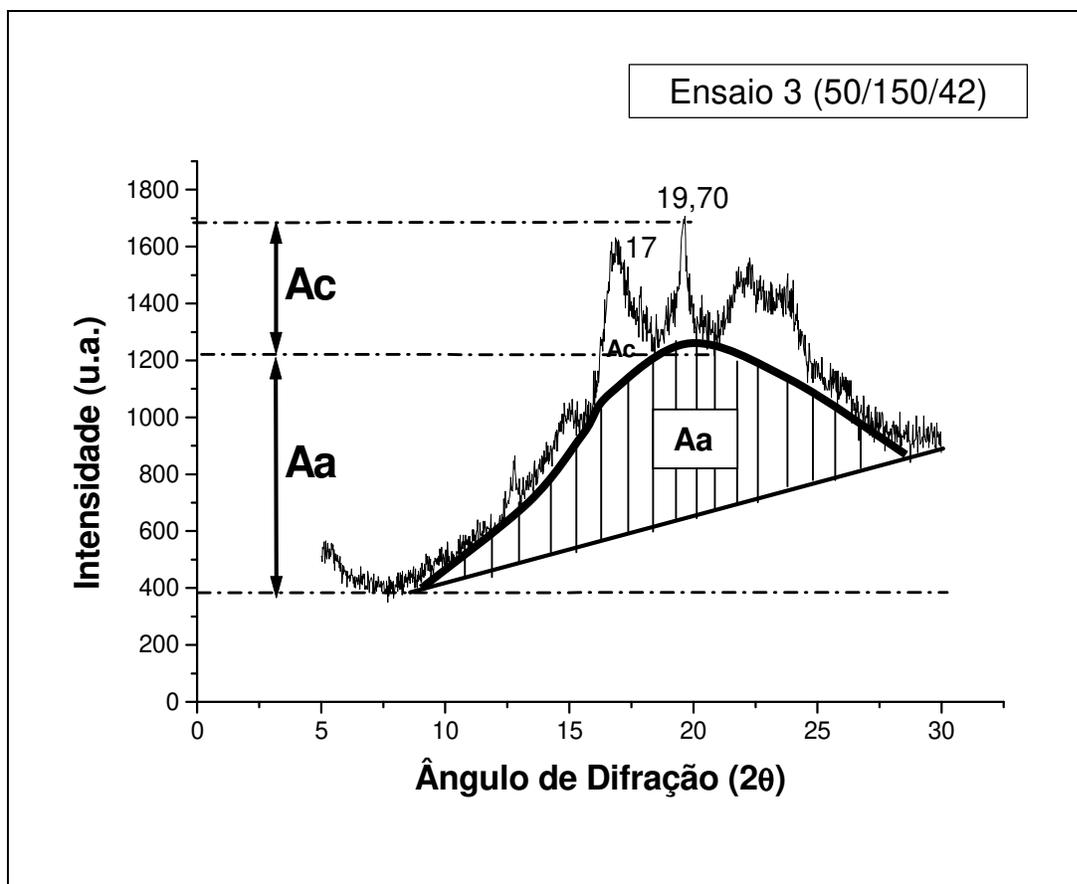


Figura 4B.4: Difratoograma de Raios-X descritivo do método de Índice de Cristalinidade Relativa adaptado à razão das intensidades difratadas.

A partir da Equação 4B.1 calculou-se a cristalinidade relativa das amostras dos principais ensaios dos laminados termoplásticos conforme apresentado na Tabela 4B.2, junto com o tamanho dos cristais determinados em duplicata.

Tabela 4B.2: Estimativa da Cristalinidade Relativa e do tamanho dos cristais dos principais ensaios.

<b>ENSAIOS*</b>	<b>ÍND. CRIST REL ** (%)</b>	<b>TAM. CRISTAIS*** [Å]</b>
3 – 50/150/42	29,5	174
4 – 50/150/48	27,7	200
7 – 150/150/42	22	120
9 – 16/100/45	27,9	145
12 – 100 /184/45	20,0	225
Controle	30,0	128

\* Concentração de gelatina/glicerol/água; \*\* Índice de Cristalinidade Relativa (%);

\*\*\* Tamanho dos cristais [Å]

Os valores de cristalinidade relativa obtidos na Tabela 4B.2 são similares aos obtidos por NORMAN *et al.* (1998), quando estudaram a variação de cristalinidade em diferentes concentrações de adição de amilose ao amido de milho empregando-se o procedimento de cálculo de área. Os valores de cristalinidade relativa variaram entre 17,2% para incorporação de alta concentração de amilose e 41,8% para baixa concentração de amilose no amido.

Na Tabela 4B.2, observa-se que o ensaio 12 (100/184/45), que apresenta na sua formulação a maior concentração do plastificante glicerol dentro do delineamento experimental adotado, exibe o menor valor de Índice de cristalinidade relativa (20%) e o maior valor em termo de tamanho de seus cristais (225 Å). Como um material amiláceo recupera parcialmente sua cristalinidade na sua fase de retrogradação após um processo de

gelatinização, a concentração de plastificante glicerol demonstrou, através do ensaio 12, ter proporcionado um efeito inibidor de retrogradação do laminado nessa formulação permitindo maior mobilidade das moléculas, portanto uma maior flexibilidade do material, o que foi comprovado na avaliação das propriedades mecânicas, pois o ensaio 12, teve um dos maiores valores de alongamento. O plastificante, provavelmente, abaixou a energia de ativação na formação da estrutura cristalina estável, facilitando a mobilidade das cadeias poliméricas. No entanto, como a maior concentração de glicerol limitou o arranjo das cadeias poliméricas, a cristalinidade relativa do laminado termoplástico do ensaio 12 foi menor em relação aos outros ensaios. Esse argumento parece consistente, pois observando o valor de cristalinidade do ensaio-controle que foi processado só com água, percebe-se que ele teve o maior Índice de Cristalinidade Relativo (30%). Na Figura 4B.5, estão ilustradas as variações do Índice de Cristalinidade Relativa e o tamanho dos cristais.

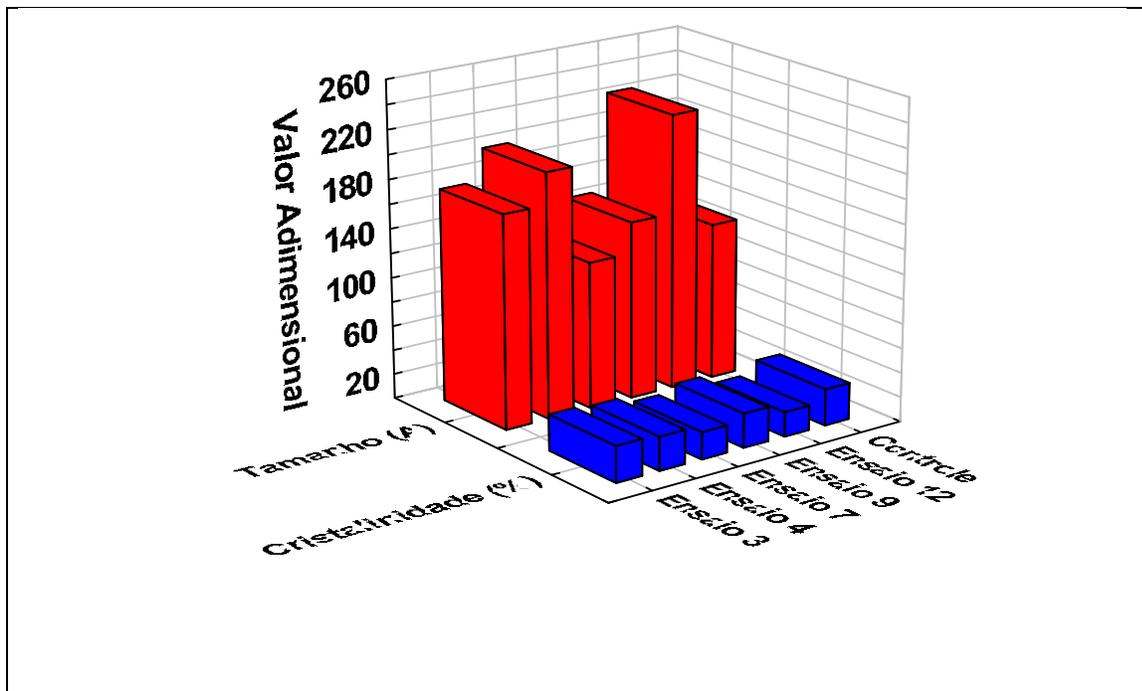


Figura 4B.5: Variação da Cristalinidade relativa e do tamanho dos cristais

O coeficiente de correlação negativa ( $r = - 0,32$ ) indica que apenas 12,4% da variabilidade da cristalinidade relativa explica a variabilidade do tamanho dos cristais, em outras palavras o grau de correlação entre estes dois fatores é baixo. No entanto, os ensaios

3, 4 e 12 tiveram os valores mais altos de tamanho dos cristais, conseqüentemente, suas concentrações de glicerol como plastificante são as maiores junto com a percentagem de água sobretudo para ensaio 4. Pode-se afirmar que o glicerol tanto quanto a água considerada também com plastificante, ambos têm tendência de aumentar o tamanho dos cristais embora não seja uma constante, pois precisaria de evidência de mais ensaios para justificar a tendência. Os ensaios 3, 4, 9 e o controle apresentaram valores altos de cristalinidade relativa em conseqüência das menores concentrações de gelatina sendo que o controle não possui a gelatina na formulação. Provavelmente, a alta concentração de gelatina diminuiria a recristalização do amido, devido ao fato que a rede proteína-amido formada pela interação dos dois biopolímeros impediria o fenômeno da retrogradação. As moléculas de água que seriam eliminadas da pasta amilácea, no efeito sinérese, são mantidas ligadas às moléculas de gelatina abaixando a formação de zonas micelares cristalinas dificultando de fato a recristalização.

#### **4.2.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)**

Os aspectos microestruturais de cinco ensaios dos laminados termoplásticos considerados como otimizados de melhor formulação e o ensaio controle foram avaliados em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com finalidade de observar a variação morfológica das concentrações do agregado matricial composto por amido, majoritariamente, gelatina, glicerol e água. Assim, em função da grande profundidade de foco e da alta resolução microscópica, análises realizadas utilizando o MEV podem facilmente oferecer condições de observar as estruturas morfológicas de materiais poliméricos e os efeitos de diversos tratamentos aplicados a esses materiais.

A Figura 4B.6 (a e b) representa, respectivamente, a microfotografia da fratura em nitrogênio da secção transversal e da superfície de uma amostra do ensaio 3 (50/150/42), ilustrando a microestrutura do agregado.

A micrografia da Figura 4B.6a revela a presença de alguns grânulos de amido não gelatinizados ou parcialmente gelatinizados. Os grânulos de amido de milho que no estado nativo apresentam uma morfologia poligonal, se tornam arredondados quando termoprocessados como se observa na Figura 4B.6a.

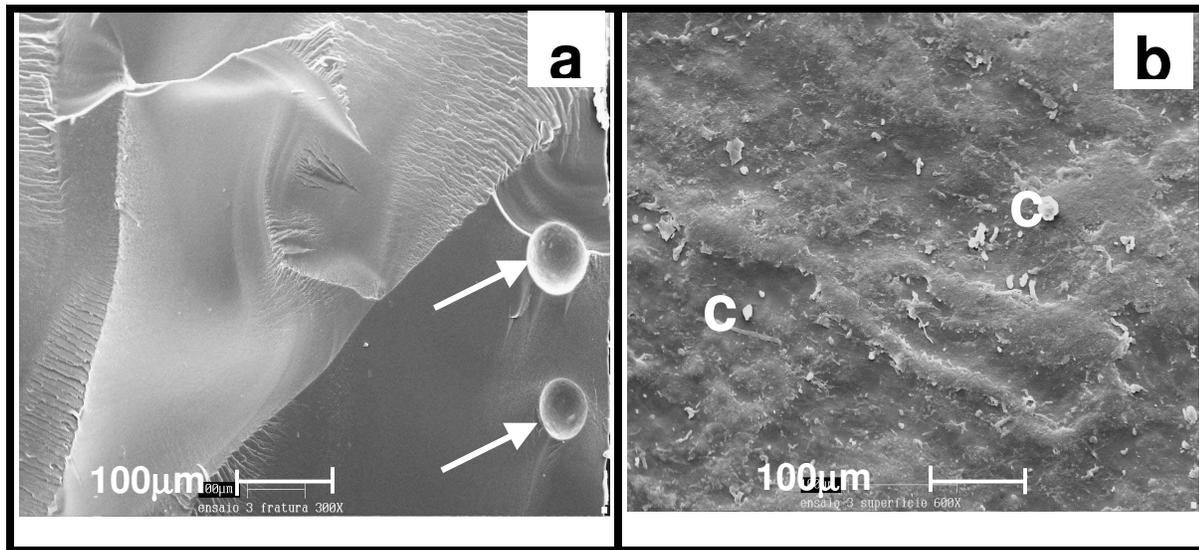


Figura 4B.6: **a)** Micrografia da fratura, **b)** Micrografia da superfície do laminado termoplástico do ensaio 3 (50/150/42). As setas indicam os grânulos de amidos. **C=** frações de grânulos de amido não umidificados. Ampliação 600X.

MEUSER *et al.* (1989) observaram as mesmas características. A não gelatinização total dos grânulos de amido é provavelmente devido a determinados parâmetros do processo considerados brandos, tais como: a temperatura da zona do processamento que foi mantida constante em torno de 100°C e sobretudo, a concentração relativamente alta de água que poderia ter reduzido o efeito do cisalhamento relacionado à configuração das roscas. O perfil estratificado da fratura demonstra que houve uma força que provocou a compactação ou a coesão dos materiais do agregado.

Na Figura 4B.6b, observa-se uma micrografia da superfície da amostra com aspecto rugoso não homogêneo onde se espalham pequenos cristais identificados pela letra C que poderiam ser frações de grânulos de amido não umectados. Supõe-se que isso ocorreu devido à competição das moléculas de amido e da gelatina para se ligar à água do meio formando ponte de hidrogênio, pois a gelatina é uma proteína altamente higroscópica com extrema facilidade para formar gel.

A Figura 4B.7 (a e b) mostra, respectivamente, a microfotografia da fratura e da superfície de uma amostra do ensaio 4 (50/150/48).

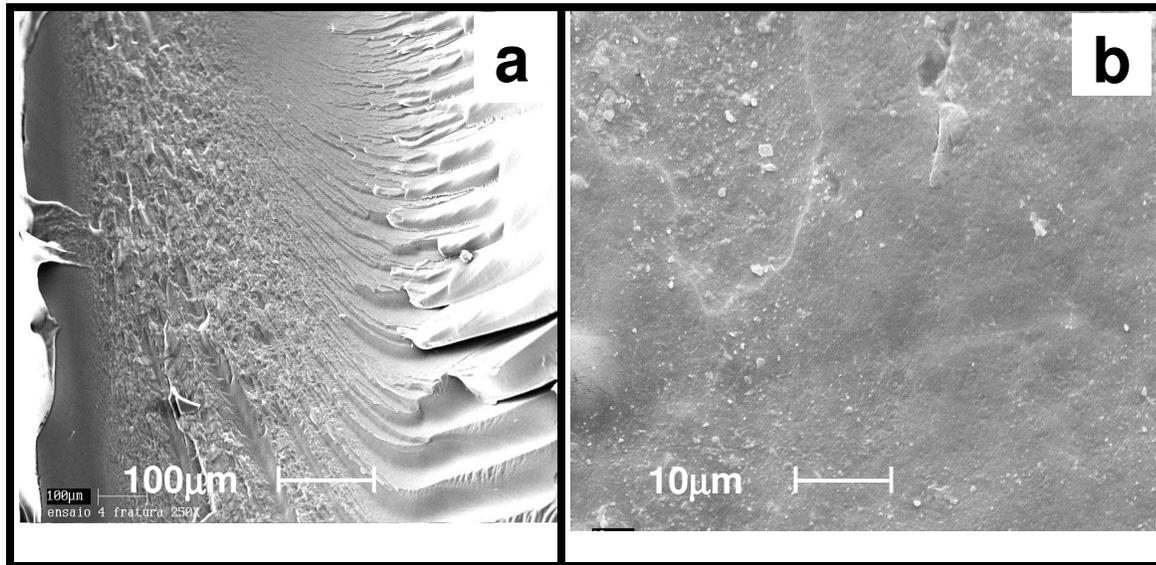


Figura 4B.7: **a)** Micrografia da fratura, - Ampliação: 600X. **b)** Micrografia da superfície do laminado termoplástico do ensaio 4 (50/150/42).- Ampliação 3000X.

Na micrografia da Figura 4B.7, quando a concentração de água aumentou passando de 42% a 48% mantendo todas as outras variáveis constantes, percebe-se uma ligeira mudança de morfologia tanto na fratura quanto na superfície. O perfil da superposição das camadas da imagem da Figura (4B.7a) indica que o laminado desse ensaio não é muito rijo pois ofereceu uma certa flexibilidade na sua fratura. Os grânulos de amido não gelatinizados não são mais perceptíveis na micrografia da fratura (Figura 4B.7a). No entanto, a microestrutura coesa ficou mais evidente com melhor definição de superposição das camadas.

Enquanto que na Figura 4B.7b, houve uma diminuição do grau de rugosidade em relação à observada anteriormente (Figura 4B.6b), assim como uma diminuição de frações de amido. Essa característica que se evidenciou demonstra a importância da adição de água na matriz AGG para melhorar a homogeneidade da microestrutura dos laminados e aumentar o grau de gelatinização.

FISHMAN *et al.*, (2000) trabalhando com uma mistura de amido de milho, pectina, glicerol e água, em diferentes níveis de concentração, para a formação de filmes por extrusão, afirmaram que o incremento da concentração de água no processo produziu filme mais compacto e homogêneo.

A Figura 4B.8 apresenta uma ilustração da fratura e da superfície do ensaio 7 (150/150/42), que revela uma microestrutura muito mais coesa, compacta e densa da fratura (Figura 4B.8a), com estratificações, a maioria paralelas à superfície. Estas superfícies laterais à fratura, observadas mostram um aspecto irregular semeado de cavidades, provavelmente devido à evaporação de frações de glicerol e água sob efeito do vácuo aplicado no equipamento.

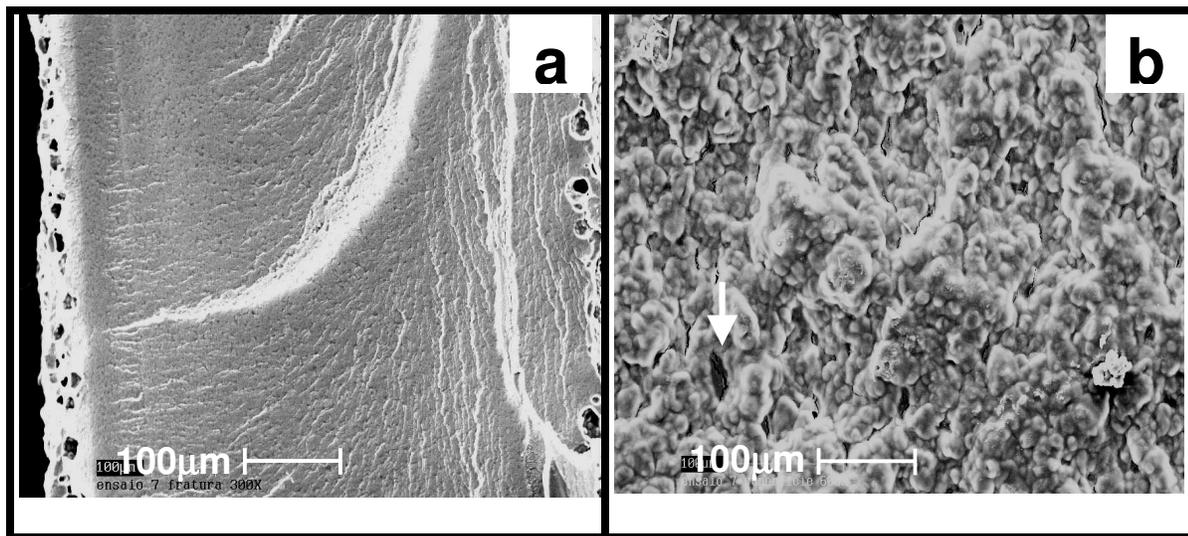


Figura 4B.8: **a)** Micrografia da fratura, **b)** Micrografia da superfície do laminado termoplástico do ensaio 7 (150/150/42).- Ampliação 600X.

Nesse ensaio, houve incremento da concentração de gelatina passando de 50g/1000g AGG para 150/1000g AGG originando a formação de um princípio de rede protéica como se observa na Figura 4B.8b, proporcionando uma superfície irregular e bastante rugosa com ausência de orientação. Esta característica da superfície pode estar ilustrando o aspecto das interações da proteína com os outros componentes do material bioplástico. Esta morfologia deste laminado do ensaio 7 não seria adequada para a sua

funcionalidade pois a sua estrutura rugosa permitiria sedimentação em seus poros ou aumentar sua permeabilidade.

A formação da rede protéica de gelatina em concentração maior interligando com as moléculas de amido, glicerol e água proporcionaram uma estrutura mais entrelaçada forçando a migração dos grânulos e frações de amido ao plano superficial do laminado (Figura. 4B.8b), pois os mesmos não são perceptíveis na micrografia da fratura. A fenda indicada pela seta seria uma lesão térmica ou quebra na amostra devido à exposição prolongada à luz do sistema da MEV. A microfotografia da Figura 4B.9 ilustra uma amostra do ensaio 9 (16/100/45), cuja formulação tem a menor concentração de gelatina (16g/1000g AGG).

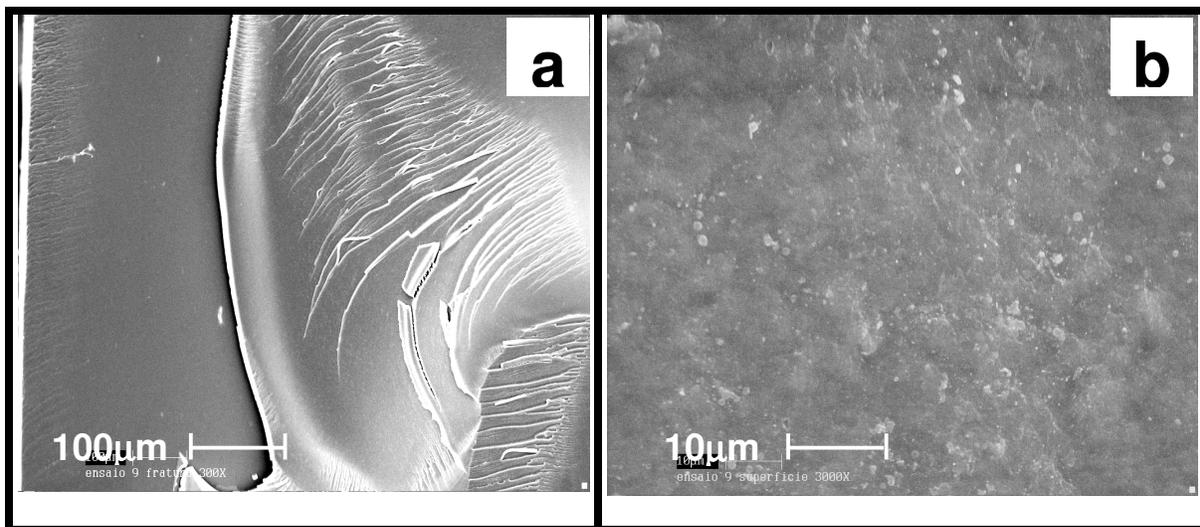


Figura 4B.9: **a)** Micrografia da fratura - Ampliação 600X. **b)** Micrografia da superfície do laminado termoplástico do ensaio 9 (16/10/45).- Ampliação 3000X.

Na imagem da fratura (Figura 4B.9a), a microestrutura mostra uma série de estratificações estriadas da superfície onde foi aplicada a força de quebra para o interior da amostra. Este perfil característico indica que a amostra é rígida e fraturou-se sob efeito da força aplicada sem mostrar tendência à flexibilidade. Observa-se também algumas frações de amido nas duas imagens identificadas pelos pontos brancos.

O aumento de 5 vezes (3000X) na microfotografia da Figura 4B.9b em relação à micrografia da Figura 4B.8b permite afirmar que a variação da concentração de gelatina

dentro do agregado aparece como um fator preponderante na mudança microestrutural da superfície dos laminados termoplásticos, pois quanto maior a concentração da proteína, maior a rugosidade e menor a homogeneidade. Quanto menor a concentração da gelatina menor a rugosidade, maior a homogeneidade e maior a rigidez, portanto uma boa aderência. Supõe-se que existe uma energia interfacial no binário amido-gelatina plastificado principalmente pelo glicerol e água que norteia as interações dos principais constituintes dentro do agregado, resultando em maior ou menor grau de aderência caracterizando as propriedades mecânicas.

A varredura da amostra do ensaio 12 (100/184/45) com a concentração intermediária de gelatina da ordem de 100g/1000g AGG e a maior concentração de glicerol, 184g/000g AGG revela uma micrografia com característica microestrutural praticamente intermediária entre as características discutidas acima em relação à maior ou menor concentração de gelatina. A fratura exhibe imagem com estratificações não bem definidas caracterizando uma quebra linear (Figura 4B.10a), enquanto a micrografia da superfície exhibe estrutura irregular com perfil típico de formação de rede protéica envolvendo frações amiláceas, constituindo interações aparentemente mais consistentes onde estão dispersos grânulos ou frações amiláceas não gelatinizados identificadas pelas setas (Figura 4B. 10b).

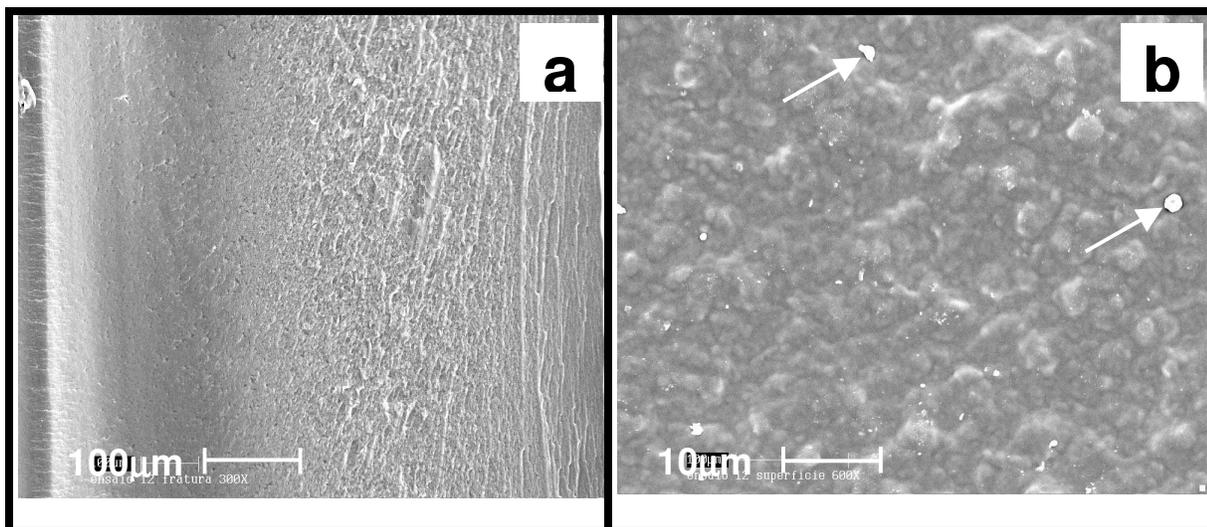


Figura 4B.10: a) Micrografia da fratura; - Ampliação 600X. b) Micrografia da superfície do laminado termoplástico do ensaio 12 (100/184/45).- Ampliação 3000X.

A varredura eletrônica da amostra do ensaio controle (amido /45% H<sub>2</sub>O) da Figura 4B.11 revela uma microfotografia da fratura com estrutura não reticulada, mas homogênea, densa e coesa sem estratificação. Esta microestrutura uniforme da amostra controle sem gelatina e glicerol comprova por que esse laminado apresenta um dos maiores valores de permeabilidade ao vapor de água pois houve uma certa facilidade para passagem do permeante através do material não encontrando portanto, nenhuma rede protéica. A presença de pontos brancos dispersos nas imagens indica que o amido não foi totalmente gelatinizado comprovando que os parâmetros físicos do processo de extrusão junto com a percentagem de umidade (45%) não foram tão drásticos a ponto de degradar por completo o amido.

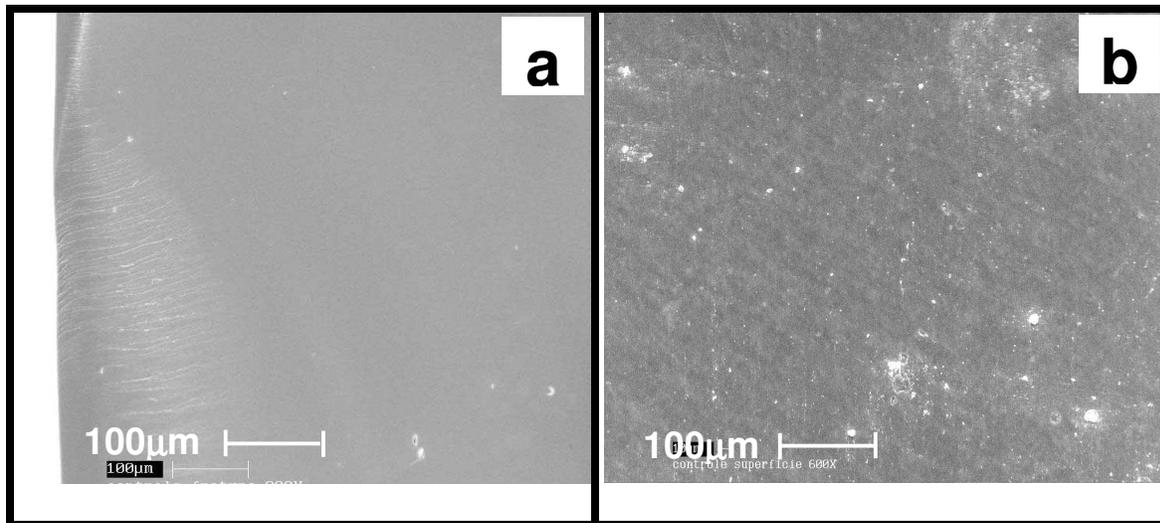


Figura 4B.11: **a)** Micrografia da fratura; **b)** Micrografia da superfície do laminado termoplástico do ensaio controle - Ampliação 600X.

### 4.3. PARTE C: PROPRIEDADES TÉRMICAS

#### 4.3.1. CONDUTIVIDADE TÉRMICA

A condutividade térmica (K) foi determinada com o intuito de observar o comportamento dos principais laminados termoplásticos quanto ao grau de transferência de calor em vista à suas aplicações. A condutividade térmica de um material é essencialmente uma constante de proporcionalidade entre a condução do fluxo de calor e o gradiente de temperatura que gera este fluxo de calor. A Tabela 4C.1 mostra os valores da condutividade térmica para as amostras de cada ensaio entre as temperaturas 100 e 200°C.

Tabela 4C.1 Condutividade térmica dos laminados termoplásticos entre as temperaturas 100 e 200°C.

TEMPERATURA(°C)	CONDUTIVIDADE TÉRMICA (W / m. K )				
	<i>E3</i>	<i>E4</i>	<i>E7</i>	<i>E9</i>	<i>E12</i>
100	0,38	0,36	0,40	0,35	0,39
125	0,40	0,39	0,40	0,36	0,40
150	0,39	0,39	0,41	0,37	0,41
175	0,25	0,24	0,21	0,38	0,23
200	0,28	0,27	0,23	0,26	0,26

**E3** = Ensaio3 (50/150/42); **E4** = (50/150/48); **E7** = (150/150/42); **E9** = (16/100/45); **E12** = (100/184/45).

Pela Tabela 4C.1, observa-se que os valores da condutividade térmica variaram entre 0,21 W/m.K e 0,41 W/m.K. O fluxo de calor foi gerado pela temperatura na faixa de 100 a 200°C. Estes valores são similares aos valores obtidos por MORLEY & MILES (1997) que trabalharam com o amido hidratado para formação de gel entre 20 e 80°C e encontraram valores de K em torno de 0,35 W/mK. No entanto, os valores obtidos são em magnitude maiores que os valores de condutividade térmica da maioria dos polímeros sintéticos fundidos típicos cuja condutividade térmica é geralmente baixa variando em torno de 0,1

W/m.K. A condutividade térmica dos polímeros fundidos depende principalmente das estruturas moleculares, pois é influenciada pelos grupos polares e não polares, pelo grau de cristalinidade, pela orientação molecular, pela densidade, o tipo de processo e outras propriedades físicas dos polímeros, segundo SOMBATSOMPOP & WOOD (1997).

A Figura 4C.1 ilustra a variação da condutividade térmica dos principais laminados termoplásticos representados pelos 5 ensaios em relação à temperatura na faixa de 100 a 200°C. O perfil obtido revela que a condutividade térmica dos laminados cresce com o aumento da temperatura até um determinado valor da temperatura e em seguida decresce. A temperatura de 150°C foi a temperatura de pico para os ensaios 3; 4; 7 e 12, enquanto que a temperatura de 175°C foi a de pico exotérmico para o ensaio 9, provavelmente devido ao fato do laminado desse ensaio 9 ter-se revelado o mais rígido em termos de propriedade mecânica.

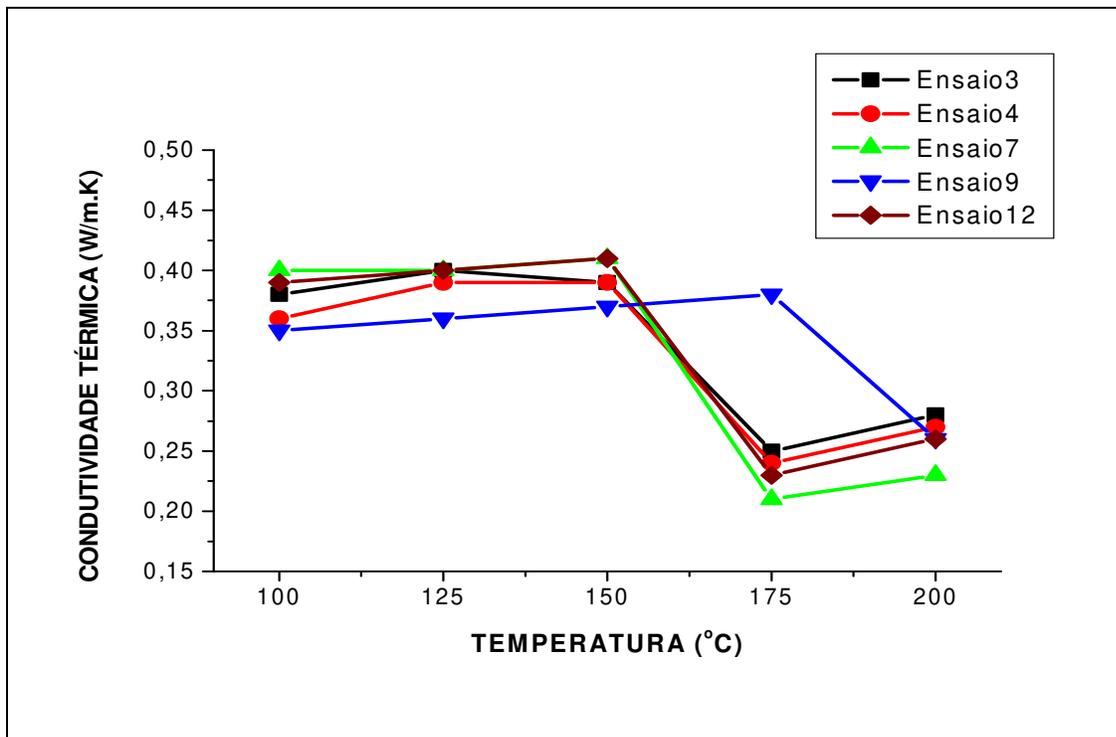


Figura 4C.1: Variação da condutividade térmica em relação à temperatura na faixa de 100 a 200°C.

O aumento progressivo do valor da condutividade térmica provocado pelo aumento da temperatura até determinado ponto é devido ao aumento da mobilidade dos segmentos moleculares no agregado, à medida que o material vai se aquecendo. Finalmente, o valor da condutividade térmica cai em torno de 0,22 W/mK, enquanto a temperatura vai aumentando. Este fato é provavelmente causado pela redução da densidade do material provocada pelo processo de degradação do mesmo com aumento da temperatura. Esta degradação que ocorre está associada à uma destruição da região cristalina com conseqüente aumento do volume livre com a porosidade, resultando em afastamento molecular, portanto enfraquecendo a transferência de energia ou seja, dificultando o fluxo de calor através das cadeias moleculares no material polimérico.

É possível perceber também que a concentração de gelatina teve influência sensível nas variações de condutividade térmica, pois para o ensaio 9 que continha a menor concentração, registrou-se o pico exotérmico a uma temperatura de 175°C para um valor de K igual 0,38 W/mK, enquanto que nesta temperatura, para os outros ensaios que continham maiores concentrações, sobretudo o ensaio 7, observou-se um baixo valor para K em torno de 0,22 W/mK.

#### **4.3.2. TERMOGRAVIMETRIA**

Os polímeros em geral, quando submetidos a um tratamento térmico, podem apresentar mudanças estruturais caracterizadas por ruptura de ligações químicas nas suas cadeias moleculares. Essas modificações são evidenciadas pela diminuição na massa molecular, com evolução de produtos voláteis. A análise termogravimétrica realizada em processo contínuo nas amostras dos laminados termoplásticos, envolveu a medida da variação de massa em função da temperatura, pois ao sofrer degradação sob efeito do calor, o material perde massa.

A Figura 4C.2 mostra as curvas de degradação térmica à qual foi submetida cada amostra dos principais ensaios. No Anexo 6, estão apresentados os termogramas de degradação de cada amostra dos 5 principais ensaios.

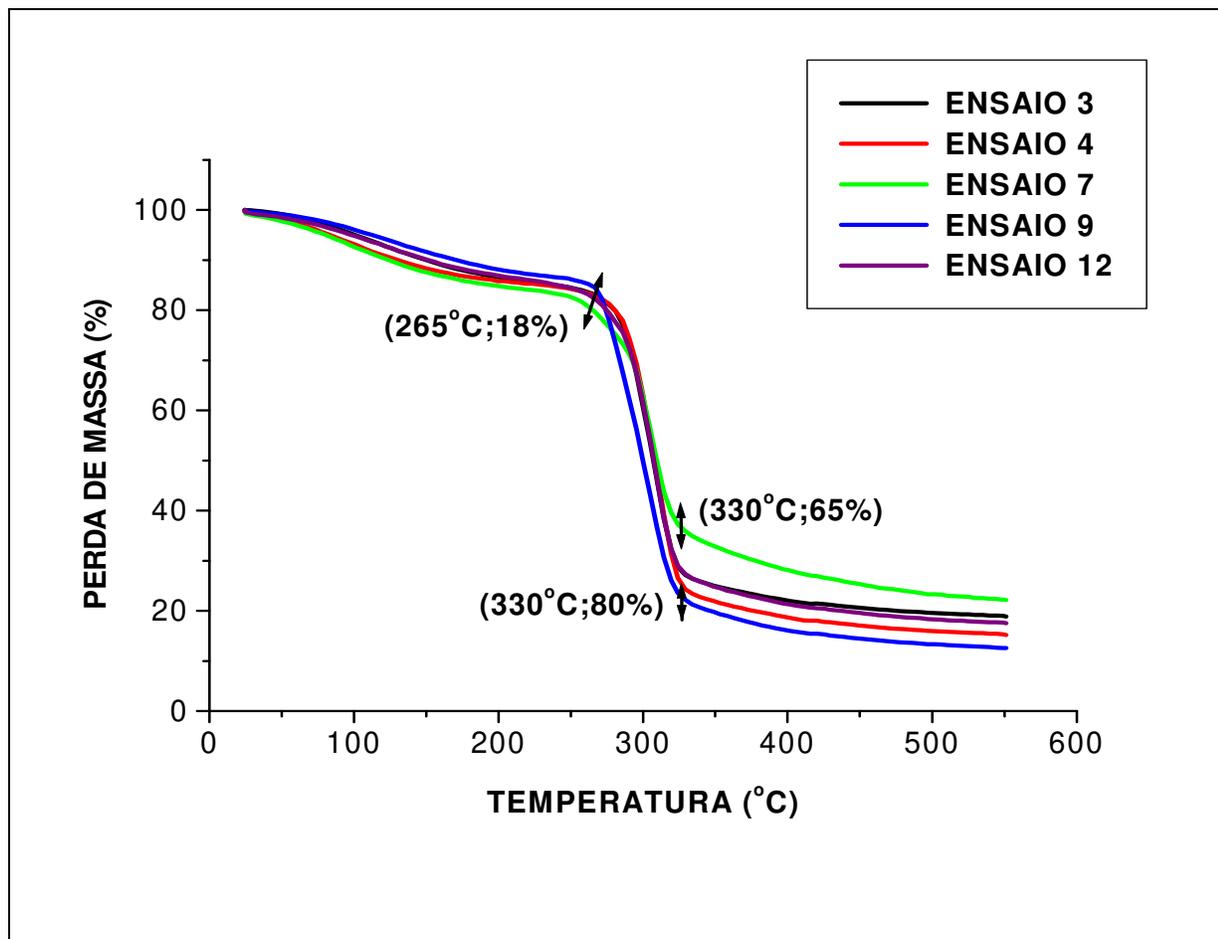


Figura 4C.2: Curvas termogravimétricas (TG) de degradação térmica dos principais laminados termoplásticos.

O perfil das curvas da Figura 4C.2 revela que todas as amostras dos ensaios sofreram dois estágios de decomposição térmica. O primeiro estágio consiste na degradação dos produtos de menor massa molecular susceptíveis à evaporação, portanto, voláteis do agregado biopolimérico, tais como o plastificante glicerol e a água. Este estágio se encerra à temperatura em torno de 265°C onde todas as amostras tiveram 18% em média de perda de massa. A partir desta faixa de temperatura (265°C; 18%) inicia-se o segundo estágio ou estágio inicial de degradação, que consiste na variação de massa dos materiais sólidos, tais como o amido e a gelatina, que é concluído na faixa de temperatura de 330°C, quando as curvas apresentam praticamente uma fase constante de não variação da massa, embora a temperatura continue crescendo até 550°C.

Os valores da temperatura inicial de decomposição térmica são importantes à medida que eles indicam o limite máximo da temperatura de processo ou manufatura térmica dos materiais. Neste estágio, as curvas apresentaram dois fatos característicos em relação aos ensaios. O ensaio 7 que tem a maior concentração de gelatina entre todos, estabilizou-se no decorrer da decomposição térmica à temperatura de 330°C, perdendo 65% de sua massa, enquanto que o ensaio 9 com a menor concentração de gelatina, estabilizou-se na mesma temperatura, mas perdendo 80% de sua massa. Este fato revela que o aumento da concentração de gelatina envolveu a formação de uma forte interação química no agregado, melhorando a estabilidade térmica da amostra de laminado.

XIAO *et al.* (2001) trabalhando com blenda de polissacarídeos konjac glucomana e gelatina para formação de filme, reportaram que cada incremento na concentração de gelatina aumentou sensivelmente a estabilidade térmica da mistura.

#### **4.3.3. ANÁLISE TERMODINÂMICA-MECÂNICA –DMTA**

A resposta viscoelástica dos laminados termoplásticos representados pelos principais ensaios pode ser avaliada através da sua Análise Térmica Dinâmica Mecânica (DMTA). Os espectros dos termogramas em ensaios de DMTA fornecem informações detalhadas a respeito dos fenômenos que ocorrem relacionados às temperaturas de transições. A análise permitiu observar os espectros do módulo de armazenamento ( $E'$ ) que fornecem a medida de energia recuperada e estocada durante o ciclo de deformação; do módulo de perda ( $E''$ ), que mede a energia dissipada ou perdida como calor no ciclo de deformação, enquanto que a tangente de perda ( $\tan\delta$ ) é a razão entre a energia dissipada por ciclo e a energia potencial máxima armazenada durante o ciclo quando as amostras foram submetidas às deformações oscilatórias senoidais em função da temperatura.

A Tabela 4C.2 mostra os dados obtidos das análises de DMTA dos ensaios principais, com os respectivos valores de ocorrência da  $\tan\delta$  e do módulo de perda  $E''$  após 90 dias de armazenamento. O espectro do termograma de DMTA de cada ensaio está ilustrado no Anexo 4.

Tabela 4C.2: Ocorrência das temperaturas de transições na Tangente de Perda ( $\tan\delta$ ) no Módulo de Perda ( $E''$ ) e no Módulo de Armazenamento ( $E'$ ) para os principais ensaios após 90 dias de armazenamento.

ENSAIOS	TANGENTE DELTA ( $\tan\delta$ )				MÓD. DE PERDA ( $E''$ )		MÓD. DE ARMAZ. ( $E'$ )	
	Pico1(°C)	OC.	Pico2(°C)	OC.	Pico(°C)	OC.(MPa)	Pico (°C)	OC. (MPa)
<b>E3</b>	-65,10	0,1042	8,98	0,2349	-69,97	240,5	-75,97	2775
<b>E4</b>	-67,41	0,1443	21,57	0,2273	-74,60	382,0	-77,86	3156
<b>E7</b>	-55,30	0,0906	NI	NI	-59,09	323,3	-55,71	3441
<b>E9</b>	-63,17	0,0918	65,73	0,2362	-69,57	240,8	-74,24	2909
<b>E12</b>	-54,98	0,1820	34,20	0,2508	-67,26	460,7	-66,98	2905

NI = Não Identificado; OC = Ocorrência, MÓD. = Módulo; ARMAZ. = Armazenamento.

A Tabela 4C.2 revela o aparecimento de duas transições em regiões distintas para a maioria dos ensaios, indicando que houve mistura física no material termoplástico em grau perceptível dentro da faixa do espectro analisado (-120 a 110 °C). As primeiras ocorrências de temperaturas de transição vítrea para todos os ensaios aconteceram a baixa temperatura em torno de -60 °C para  $\tan\delta$  e -68 °C para  $E''$ . Os valores obtidos a partir do  $E''$  estão poucos graus abaixo daqueles obtidos analisando  $\tan\delta$ . Isto é uma característica da medida e está em concordância com o descrito na literatura para transições que apresentam picos largos (KHANNA *et al.*, 1985) como foi o caso neste estudo.

A Figura 4C.3 mostra o termograma da varredura do módulo de armazenamento em função da temperatura, à frequência de 1 Hz. O maior valor de  $\tan\delta$  (0,1820) para o primeiro pico foi registrado com o ensaio 12, conseqüentemente com a temperatura de pico mais alta (-54°C) em relação aos outros ensaios. Este fato é principalmente devido ao aumento do plastificante que produz a diminuição das ligações cruzadas. Os ensaios 3 e 4 que se diferenciam apenas pela percentagem de água (42 e 48 % respectivamente), apresentaram temperatura de pico diferente (-65, 10 °C e 67,41 °C) demonstrando que a umidade teve influência nas avaliações de viscoelasticidade dos laminados.

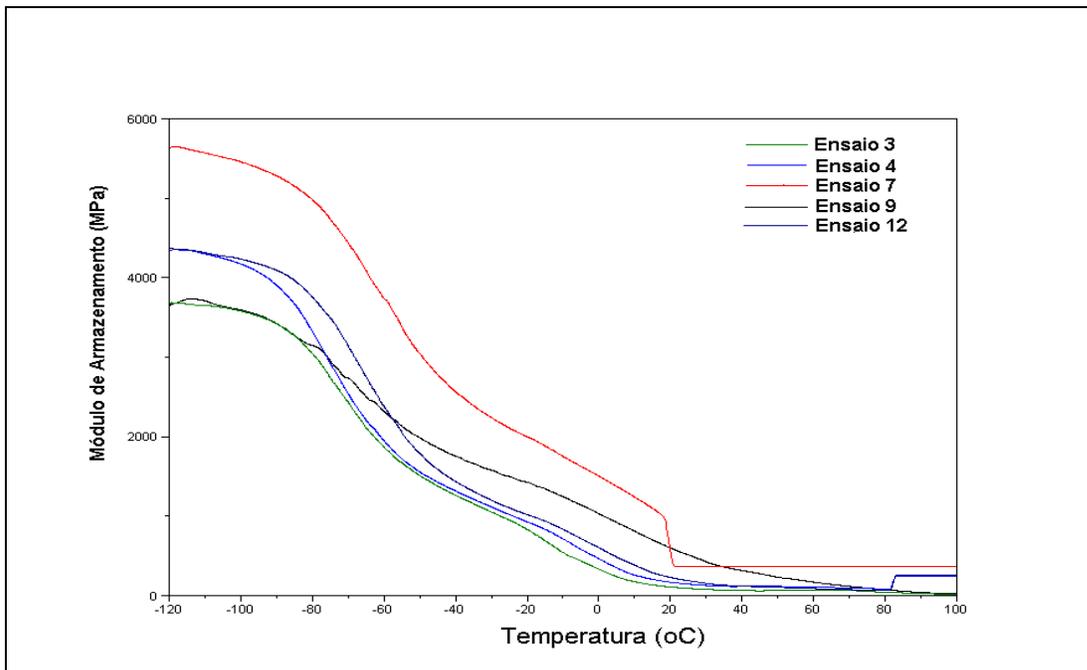


Figura 4C.3: Termograma de DMTA do Módulo de Armazenamento ( $E'$ ) das amostras dos principais ensaios após 90 dias de armazenamento.

O declínio observado no perfil de todas as curvas do  $E'$  da Figura 4C.3 sugere que os laminados se tornaram cada vez menos elásticos com aumento da temperatura, ou reciprocamente cada vez mais deformáveis, enquanto que o crescimento das curvas da  $\tan\delta$  indica que os materiais tornam-se permanentemente deformáveis e menos elásticos como mostra a Figura 4C.4. O ensaio 7 (150/150/42) que registra a maior concentração de gelatina dentro dos 5 principais não chegou a apresentar o segundo pico, embora tenha sido iniciado e interrompido quando a amostra se rompeu, como mostra o termograma da Figura 4C.4. Essa ruptura da amostra indica que esse laminado do ensaio 7 tem baixa elasticidade, fato que foi comprovado na avaliação mecânica quando foi observado que os menores valores do módulo de elasticidade ocorreram em torno de 125g/1000g AGG.

O maior valor de 3441,0 MPa apresentado pela amostra do ensaio 7 no termograma de  $E'$  ocorrido na temperatura média de  $-55,71$  °C, comprova que esse laminado é o menos viscoelástico, portanto mais duro ou quebradiço que os demais, pois absorveu mais energia. Em compensação, o ensaio 12 revelou-se ser o mais estável, com equilíbrio das interações

entre componentes da mistura; por isso, exigiu o maior valor de energia dissipada (460,7 MPa) no seu ciclo de deformação no Módulo de Perda  $E''$ , como observa-se na Figura 4C.5.

As mudanças cruzadas de perfis das curvas dos parâmetros de  $E'$  e de  $\tan\delta$  em função da variação da temperatura pressupõem a existência de transições ou movimentos significativos a nível molecular nos materiais, sendo capazes de serem detectados como é o caso da Transição vítrea ( $T_g$ ) assim como transições mais discretas conhecidas como relaxações (HEIJBOER, 1977). O termo espectroscopia de relaxação geralmente significa sujeitar o material a um campo de força externa e observar sua resposta em função da frequência. A interação do campo de força com as unidades estruturais do material resulta na formação de bandas específicas de frequência onde esta interação apresenta ressonância, isto é, a energia absorvida pelo material se torna máxima (HEDVIG, 1980).

Nos polímeros amorfos a baixas temperaturas, as cadeias moleculares estão estáticas em conformação aleatória tornando-os vítreos e imóveis. Quando uma energia termomecânica é aplicada em materiais poliméricos, boa parte dessa energia é usada para produzir movimentos de vibração, rotação ou deslocamentos de seus átomos proporcionando uma elevação de temperatura. Nessa condição o polímero torna-se viscoso, borrachento e flexível (HEDVIG, 1980).

Assim, as transições significativas, quando relacionadas a um movimento significativo das cadeias moleculares, são chamadas de relaxações primárias, enquanto que as mais discretas que ocorrem principalmente abaixo da  $T_g$  são chamadas de relaxações secundárias, pois são relacionadas a movimentos menos significativos que ocorrem nas moléculas. Relaxações são mecanismos de dissipação de energia. Os processos de relaxação estão relacionados diretamente com a mobilidade das unidades estruturais que compõem o polímero. Desse modo, rearranjos conformacionais de algumas unidades podem ser extremamente lentos e os tempos de relaxação necessários para o rearranjo, se tornam extremamente longos. Essas transições menores não detectáveis em DSC são descritas como sendo de ressonância associada a um movimento vibracional ou de reorientação das pequenas moléculas ou dos pequenos segmentos das cadeias poliméricas (WUNDERLICH, 1981).

O pico relacionado à temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) é a relaxação acentuada da fase amorfa representada por  $\alpha$ . Em contrapartida, as relaxações que ocorrem abaixo das relaxações  $\alpha$ , isto é, abaixo da  $T_g$ , são representadas por  $\beta$ . Qualquer fator que tenha influência sobre a mobilidade das cadeias poliméricas como, por exemplo, a temperatura, interações intermoleculares, etc, terá influência direta sobre os processos de relaxação das mesmas. Mas de fato, a atribuição dos mecanismos – definição da origem da relaxação (fase cristalina ou amorfa) e natureza dos movimentos moleculares envolvidos – ainda é controversa como afirma JIN & BOYD, (1998).

Os termogramas das Figuras 4C.4 e 4C.5 relativos à tangente de perda ( $\tan\delta$ ) e ao módulo de perda ( $E''$ ), respectivamente, ilustram os diferentes picos revelados em função da variação da temperatura.

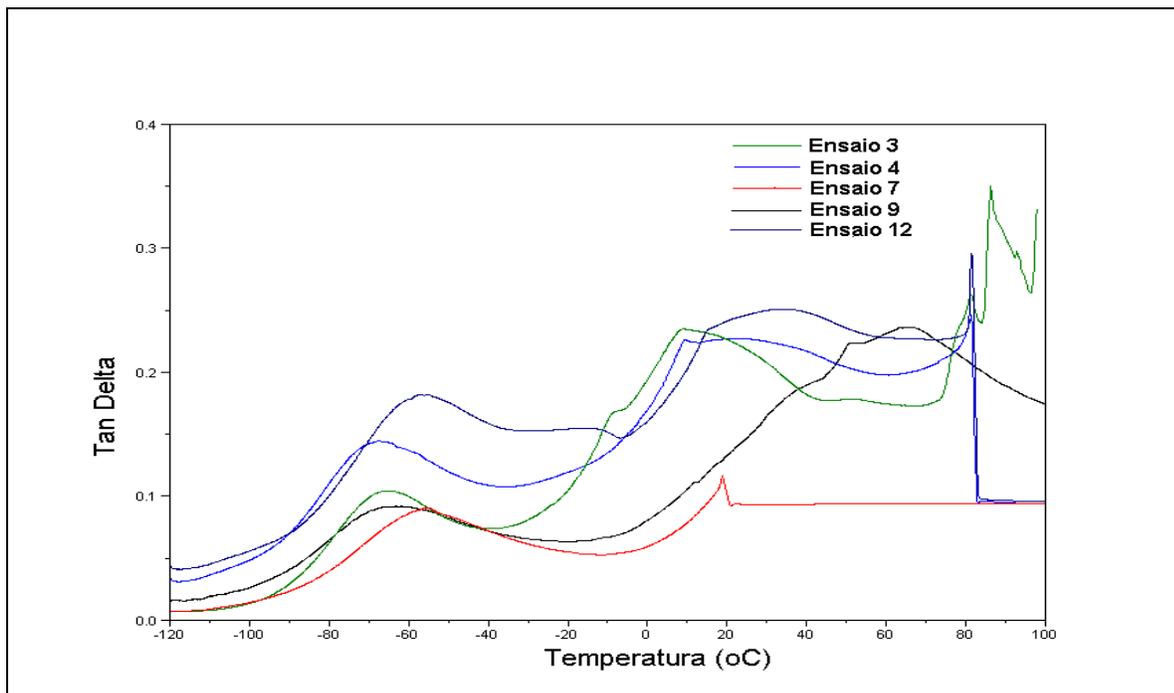


Figura 4C.4: Termograma da Tangente de Perda ( $\tan\delta$ ) das amostras dos principais ensaios após 90 dias de armazenamento.

A determinação do movimento molecular em Ressonância Magnética Nuclear em vários polímeros confirma que as relaxações observadas entre as temperaturas -120 e -50 $^{\circ}\text{C}$  são secundárias do tipo  $\beta$  e ocorrem sempre antes das principais do tipo  $\alpha$  que caracterizam as temperaturas de transição vítrea (PEREZ, 1992). Em comparação com o tipo  $\alpha$ , que

envolve movimento translacional das cadeias principais também associado à presença dos grupos CONH, mantidos por ligações de hidrogênio, a relaxação  $\beta$  envolve grupos laterais ou menores segmentos de cadeias.

Para tanto, as primeiras relaxações que ocorreram a baixas temperaturas entre -55 e -70°C, como foi o caso observado nessa análise, podem ser associadas às relaxações secundárias  $\beta$  devido à transição do plastificante. O glicerol sendo substância de baixa massa molecular é sensível à solitação viscoelástica, exibindo os primeiros movimentos moleculares porém não significativos. As referências, tais como as de LOURDIN *et al.* (1997) e de MEUTER *et al.* (1999), revelam que uma fase rica em glicerol registra uma Tg em torno de -81 °C, influenciada pela presença da relaxação  $\beta$ , comprovando que as temperaturas de transições negativas são indicadores de separação de fase entre as macromoléculas e o plastificante.

COFFIN & FISMAN, (1994), trabalhando com uma mistura de pectina e amido plastificado por glicerol relataram que ocorreu uma larga área de pico entre -55 °C e -75°C que foi diretamente proporcional à concentração de glicerol entre 15 e 30% e entre 60 e 75%, respectivamente. Estes mesmos pesquisadores afirmaram que o glicerol existe sob dois tipos para efeito de plastificação em biofilmes. Abaixo de 50% de concentração, ele existe predominantemente como ligante, enquanto que acima dessa concentração ele perde sua força de se ligar, o que influencia bastante as temperaturas de transições.

Quanto a LOURDIN *et al.* (1997), eles afirmaram que a incorporação do plastificante glicerol abaixo de 15% em materiais termoplásticos a base de biopolímeros provoca o efeito antiplastificação, que enfraquece muito as características viscoelásticas, portanto, o termo muito usado em polímeros sintéticos merece um devido cuidado quando se trata de produtos amiláceos.

Os segundos picos da  $\tan\delta$  podem ser atribuídos às relaxações principais, ou relaxações  $\alpha$  associadas às transições mais importantes ou transições vítreas das amostras. Os valores das temperaturas de transição variaram entre 9,0 °C e 65,7 °C. Essa variação, possivelmente, foi causada principalmente pela variação da concentração de gelatina.

Observa-se que o ensaio 9, que continha a menor concentração de gelatina (16g/1000g AGG) registrou a temperatura de transição em torno de 65,7 °C, enquanto que o ensaio 7 que continha a maior concentração de gelatina (150g/1000g AGG), não chegou a registrar, pico pois pela perda de suas características viscoelásticas a amostra do ensaio rompeu-se quando iniciou a rampa do pico como mostra a Figura 4C.4.

No entanto, era de se esperar valores de relaxação  $\alpha$  dos ensaios 3 e 4 próximos uns dos outros, pois ambos continham a mesma concentração de gelatina e de plastificante, e só diferenciavam-se pela percentagem de umidade (42% e 48%), mas o ensaio 3 registrou uma Tg de 9,0 °C, enquanto o ensaio 4, uma Tg de 21, 4 °C. Esse fato pode ser interpretado pela evidente influência que a água exerce sobre as temperaturas de transição vítrea. Várias referências (SLADE & LEVINE, 1987) já relataram essa influência confirmando que o aumento da umidade em produtos amiláceos abaixa os valores de Tg. A fração amorfa da gelatina, quando se hidrata dentro da matriz, induz os segmentos das cadeias moleculares a movimentos rotacionais que podem aumentar o valor da Tg.

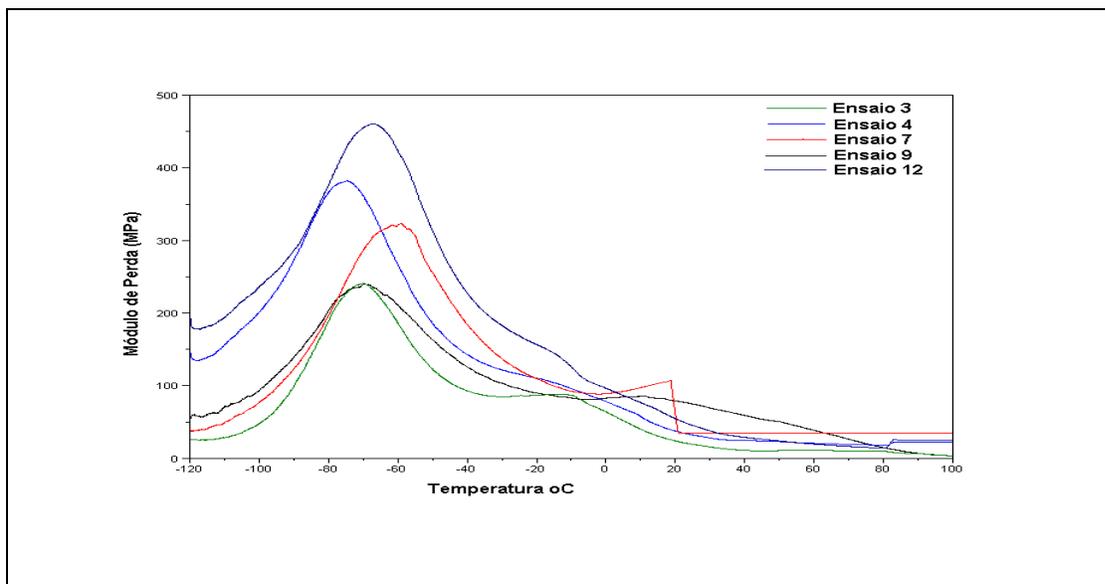


Figura 4C.5: Termograma do Módulo de Perda ( $E''$ ) das amostras dos principais ensaios após 90 dias de armazenamento.

As temperaturas de transições dos polímeros são influenciadas por uma combinação de parâmetros físicos e moleculares. Os parâmetros moleculares são as características inerentes aos polímeros, que são determinadas pelas suas estruturas primárias, secundárias e terciárias, tais como a massa molecular, a dureza e as forças intermoleculares, enquanto

que os parâmetros físicos são as condições externas aplicadas aos polímeros pelo meio ou pelo processo, tais como a aplicação dos plastificantes. O incremento desses parâmetros faz diminuir os movimentos moleculares que em contrapartida resulta na redução das temperaturas de transições. Biopolímeros com altas massas moleculares têm tendência a apresentar uma malha volumosa de cadeias moleculares, tornando a estrutura menos móvel (STRAM, 1998).

#### **4.3.4. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)**

Os resultados da análise térmica, utilizando-se o DSC de 5 amostras dos principais ensaios juntamente com a amostra controle, encontram-se respectivamente na Tabela 4C.3 e o no termograma da Figura 4C.6. Os termogramas de cada amostra isolada estão no Anexo 5.

Tabela 4C.3: Valores de picos endotérmicos observados nas amostras de laminados termoplásticos em análise de DSC após 6 meses de armazenamento.

<b>ENSAIOS</b>	<b>PICO ENDOTÉRMICO (°C)</b>
E3 (50/150/42)	72
E4 (50/150/48)	79
E7 (100/150/42)	78,7
E9 (16/100/45)	71
E12 (100/184/45)	64,1
Controle (amido/água)	NI

NI= Não Identificado

Na Tabela 4C.3, observa-se que os picos endotérmicos registrados variam entre 64 °C e 79 °C para os ensaios, enquanto que a amostra controle não registrou nenhum pico. O ensaio 12 apresentou o menor valor de pico possivelmente devido a seu nível de plastificação, pois contém a maior concentração de glicerol (184g/1000g AGG). Essa interpretação vai de encontro com a relatada na literatura. MARSHALL & PETRIE (1980) reportam que o abaixamento do valor de Tg pode ser atribuído ao aumento do efeito plastificante (polióis ou água) porque após a fusão dos cristais, o plastificante inicialmente

interligado nas regiões cristalinas é então redistribuído através da matriz amorfa, abaixando conseqüentemente a  $T_g$ .

Na Figura 4C.6, alguns picos de transição são bem perceptíveis em determinadas amostras, enquanto que em outras não. É o caso das amostras dos ensaios 3, 4, 7 e 12, onde observa-se uma descontinuidade visível da curva. Para a amostra controle não se detecta nenhuma descontinuidade. No ensaio 9, a descontinuidade mínima só foi detectável em software como foi indicado na Figura do Anexo 5.

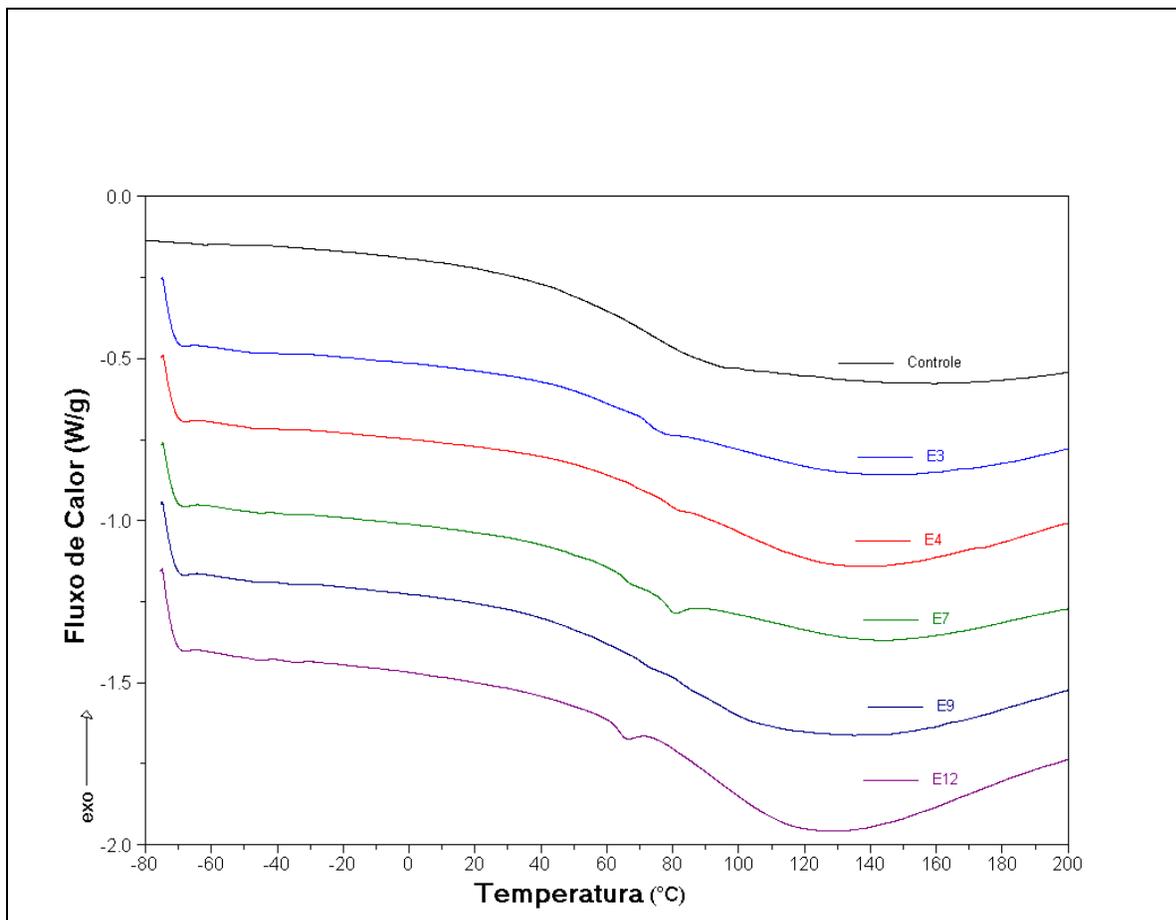


Figura 4C.6: Termograma da análise de DSC das amostras dos 5 principais ensaios e o controle, após 180 dias de armazenamento.

Estes resultados da análise por DSC permitem observar que entre o primeiro e segundo ciclo de aquecimento não houve diferenças significativas nos picos de fusão dos laminados. Tanto a forma quanto a posição destes picos permaneceram praticamente inalterados, indicando que a fusão e a recristalização, nas taxas de aquecimento e

resfriamento usadas, possivelmente, não alteram de forma apreciável, nem o tamanho, nem a distribuição dos cristais formados na matriz polimérica.

Quando a amostra é submetida a uma variação linear de temperatura, a velocidade com que o calor flui dentro da amostra é proporcional ao seu calor específico  $C_p$  naquele instante. A variação da capacidade calorífica  $\Delta C_p$  observada nos termogramas foi pequeno, constatação similar foi reportada por SLADE & LEVINE, (1995) que afirmam que substâncias orgânicas como proteínas registram valores pequenos de  $\Delta C_p$ .

A não detecção de picos de transição para as amostras do ensaio 9 e o controle, possivelmente é devido a incorporação da gelatina, pois para o controle sem adição de gelatina não houve pico, enquanto que para o ensaio 9 que contém a menor concentração de gelatina (16g/1000g AGG) o pico é praticamente invisível. No ensaio 7, que contém a maior concentração de gelatina (150g/1000g AGG), o pico foi evidente. Uma outra explicação é que a existência de uma fase cristalina reduz a mobilidade segmental da fase amorfa dificultando a identificação da transição vítrea pelos métodos diretos como o DSC (SHALABY, 1981). Esta explicação parece ser relevante pois o ensaio controle teve maior grau de cristalinidade acompanhado do ensaio 9.

Desta forma, a variação da  $C_p$  se torna menor e mais alargada. Por estes motivos, as relaxações secundárias- associadas a movimentos moleculares de menor amplitude que os da transição vítrea – dificilmente são observáveis por DSC, a menos que as condições de tratamento térmico e características especiais de alguns polímeros o permitam (BROGLY, 1997). A presença de apenas um pico associado à temperatura de transição vítrea  $T_g$  observado em DSC pode ser atribuída à proximidade ou superposição das  $T_g$ s dos componentes individuais do sistema quaternário, sobretudo da gelatina e do amido.

# Capítulo V

## ***5-CONCLUSÕES***

---

- 1- Em termos dos objetivos gerais apresentados nesta pesquisa, pode-se concluir que a tecnologia de extrusão propicia efetivamente um efeito plástico em materiais poliméricos pois o amido em mistura com a gelatina, polímeros formados por diferentes monômeros, portanto multifuncional, se transformam em material plástico no processo de extrusão, quando as condições operacionais são cuidadosamente monitoradas.
- 2- Os laminados obtidos apresentaram características adequadas para confeccionar corpos de prova ideais de acordo com ASTM 882 para os ensaios mecânicos em equipamento universal para análise de plásticos em geral.
- 3- Os principais fatores que influenciaram as propriedades mecânicas dos laminados termoplásticos, conferindo-lhes comportamento plástico em termos de resistência à tração, elasticidade e alongamento foram as concentrações de gelatina e de plastificante, no intervalo de estudo.
- 4- Dentro do limite de concentração e de porcentagem dos componentes empregados na matriz polimérica, pode-se afirmar que as diferentes formulações utilizadas não influenciaram significativamente a propriedade de barreira ao vapor de água, pois os valores máximos e mínimos de permeabilidade foram muito próximos, tanto quanto o índice de desintegração em água dos laminados que variou apenas entre 12 e 20 %; portanto, observou-se baixa desintegração conforme as concentrações dos componentes na matriz, demonstrando alto grau de compactação dos laminados.
- 5- As melhores condições de armazenamento foram as umidades relativas de 65 e 75% são, pois, após 25 dias de estocagem neste ambiente, não foram verificados alterações nas propriedades físico-químicas e mecânicas.
- 6- As avaliações térmicas permitiram observar uma condutividade térmica dos laminados sensivelmente melhor que a dos sintéticos, permitindo determinadas aplicações, além de sua boa estabilidade em termodegradação, enquanto que o fenômeno de transição vítrea revelou ser dependente dos componentes agregados ao amido, tanto quanto dependente dos tempos de armazenamento.

- 7- A pesquisa permitiu também o desenvolvimento de uma metodologia matemática de otimização de ensaios, baseada em cálculos combinatórios das respostas, constituindo, portanto, uma ferramenta complementar ao método estatístico de análise de superfície de resposta, oferecendo por via de consequência, meio concreto de otimização de formulações sem uso de expediente aleatório para tal fim.

---

---

## **SUGESTÕES E PERSPECTIVAS**

Na atual pesquisa realizada, foi observado que determinadas formulações obtidas a partir da mistura delineada do amido, da gelatina, do glicerol e da água apresentam potencial para desenvolver materiais plásticos biodegradáveis, colocando-se como alternativa viável para a redução de lixos plásticos sintéticos no meio ambiente, no segmento de descartáveis. Para continuação e ampliação deste projeto de estudo, que objetiva a obtenção de um plástico biodegradável ainda mais eficiente, algumas sugestões serão feitas com perspectivas de uma viabilidade econômica e industrial:

- Para obtenção de descartáveis para produtos alimentícios e não alimentícios, deve-se utilizar as formulações dos principais ensaios otimizados e determinar-se o Índice de fluidez para aplicação em processo de injeção molde;
- Avaliar a viabilidade econômica do material bioplástico desenvolvido a partir dos custos das matérias primas empregadas no processo;
- Realizar os mesmos procedimentos experimentais utilizando outros tipos de amido tais como de mandioca, de batata etc;
- Pesquisar além da gelatina, a utilização de outras proteínas menos nobres e/ou residuárias, como valores agregados para o desenvolvimento de bioplásticos com propriedades similares aos convencionais, considerando-se o atual estágio tecnológico;
- Realizar um estudo comparativo com diferentes tipos de plastificantes visando assim, observar variações nas principais propriedades de avaliação dos termoplásticos tais como as propriedades mecânicas e de barreira;
- Avaliar as propriedades óticas e mecânicas dos laminados termoplásticos em relação à espessura;
- Os problemas causados pela sensibilidade à umidade poderão ser resolvidos por modificação química ou por incorporação de substâncias hidrófobas na matriz, podendo perder o caráter comestível, mas o material continua biodegradável;
- Estudar as mudanças nas propriedades durante a vida de prateleira dos bioplásticos;

- Avaliar a biodegradação dos bioplásticos em ambientes microbiologicamente ativos (solos, rios, aterros sanitários, lodos ativados, etc) e também como ração para gados, com o objetivo de se obter resultados mais reprodutivos da biodegradação dos biomateriais;
- Estudar as aplicações práticas dos bioplásticos em forma de laminados como enchimento.

## **Capítulo VI**

### ***6-REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS***

---

- ADESUNLOYE, T.A.; STACH, P.E. Effect of glycine/citric acid on the dissolution stability of hard gelatin capsules. **Drug Dev. Ind. Pharm.** v. 24, p. 493-500, 1998.
- AGNELLI, J.A.M. Introdução a materiais poliméricos. Em: **Aperfeiçoamento em Tecnologia de Polímeros**, São Paulo /São Carlos. Curso.Ufscar/DEMA/NRPP, 282p, 2001.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. **Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials. ASTM E96-00**<sup>e1</sup> Philadelphia, ASTM, 8p., 2000.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS-ASTM. **Standard Test Methods for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. ASTM D882-00**. In: ASTM Standards on Disc. Philadelphia, ASTM v.08.01. 9p., 2001
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS-ASTM. D **Standard Practice for Maintaining Constant Relative Humidity by Means of Aqueous Solutions. ASTM E104-85** (Reapproved 1996). Philadelphia, ASTM, 3p., 2001.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS-ASTM. **Standard Test Method for Evaluation the Resistance to Thermal Transmission of Thin Specimens of Materials by the Guarded Heat Flow Meter Technique. ASTM E1530-99**. Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia, ASTM, vol. 14.2, 1999.
- ARCIDIACONO, S. & KAPLAN, D.L. Fermentation production of chitosan from *Mucor rouxii*. **Biothecnol. Bioeng.** **39**: p. 281-286, 1992.
- ARVANITTOYANNIS, I.; PSOMIADOU, E.; NAKAYAM, A.; AIBA, S.; YAMAMOTO, N. Edible films made from gelatin, soluble starch and polyols – Part 3. **Food Chemistry**, v. 60, p. 593-604, 1997.
- ASA, R., HULLEMAN, S.H.D., GATENHOLM, P. Formation of starch films with varying cristallinity. **Carbohydrate polymers**. v. 34, p. 25-30, dec. 1997.
- ASHLEY, R.J. Permeability and plastics packaging. In: **Polymers permeability**. Comyn, J., Ed. Baking: Elsevier Applied Science Publishers. Cap. 7, p. 269-308, 1986.
- BADER, H. G. & GÖRITZ, D. Investigation on high amylose corn starch films. Part 3 Stress strain behaviour. **Starch/Stärke**, Weinheim; v. 46, n.12 p. 435-439, 1994.
- BAGLEY, E.B.; FANTA, G.F.; DOANE, W.M.; RUSSEL, C. R. US. Patent, 4.026849, 1977.
- BANKER, G. S.; Film Coating Theory and Practice. **Journal of Pharmaceutical Science**, V. 55, no. 1 p. 81-89, 1966.
- BILIADERIS, C.G.; LAZARIDOU, A.; ARVANITTOYANNIS,I. Glass transition and physical properties of polyol-plasticised pullulan-styarch blends at low moisture. **Carbohydrates Polymers**, v. 40, p. 29-47, 1999.
- BILLMEYER, F.W. **Textbook of polymer Science**; John Wiley, Singapore, 1984.
- BOX, G. E. P.; DRAPER, N. R. **Empirical Model-Building with Response Surface**, a book to be published, 1967.

- BOX, G.E.P.; WETZ, J. Criteria for judging adequacy of estimation by approximate response function. University of Wisconsin. **Technical Report**, 9, 1973.
- BRANDL, H.; GROSS, R.A.; LENZ, R.W.; FULLER, C. *Pseudomonas oleovorans* as a source of poly( $\beta$ -hydroxyalkanoates) for potential applications as biodegradable polyesters. **Apply Environmental Microbiology**; n. 54, p. 1977-82, 1988.
- BROGLY, M.; NARDIN, M.; Schultz, J. effect of vinylacetate content on cristalinity and second-order transitions in ethylene–vinylacetate copolymers . **Journal of Applied Polymer Science**. v. 64, p. 1903-1912, 1997.
- BROWN, W.E. **Handbook of Plastics Test Methods**. 2<sup>nd</sup>.ed. George Godwin, London pp 423, 1981.
- BULEON, A.; COLONNA, P. & LELOUP, V. Les Amidons et leurs Derivés dans les Industries des Cereales. **Industries Alimentaires et Agricoles** , juin, p. 515-532, 1990.
- BUREAU, G. COUTURIER, Y. & PRUDHOMME, J.C. Les Biopolymères comme matériaux d'emballage: Le principe et les possibilités. ESIEC/GREPAC; Reims, **Industries Alimentaires et Agricoles**; avril , n. 4 ,p. 235-38; 1996.
- CARR, M.E. CUNNINGHAM, R.L. Glicol glucosidea from starch by continuous twin-screw extruder processig. **Cereal Chem.**, St. Paul, v. 66, n.3, p. 238-43, 1989
- CHAMROUX, I. Demain des plastiques d'origine agricole. **Cultivar** , Avril, v.15-30 ;n<sup>o</sup>. 251 p.31-32, 1989.
- CHARBONNIÈRE, R., DUPRAT, P., & GUILBOT, A. Changes in various starches by cooking-extrusion processing. II. Physical struture of extruded products. **Cereal Science Today**, v. 18, p. 286, 1973.
- CHEFTEL, J.C. Nutritional effects of extrusion cooking. **Food Chemistry**. v.20, n.3, p.263-283, 1986.
- CHINNASWAMY, R. & HANNA, M.A. Extrusion-grafting starch onto vinylic polymers. **Starch/Stärke**, Weinheim; v. 43 (10), p. 392-402, 1991.
- COFFIN, D.R. & FISHMAN, M.L. Physical and mechanical properties of highly plasticized pectin/starch films. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 54, p. 1311-1320, 1994.
- COLONNA, P.; TAYEB, J.; MERCIER, C. In: **Extrusion Cooking**. Eds. Mercier, C. Linko, P. & Harper, J.M. American Association of Cereal Chemists, St. Paul, MN, USA, p. 247, 1989.
- COX, M. K. The effect of material parameters on the properties and biodegradation of Biopol. Communication on “**Second International Scientific Work on Biodegradable polymers and plastics**”. Montpellier, France, Nov. 25-27 1991.
- CUQ, B.; AYMARD, C.; CUQ, J.L.& GUILBERT, S. Edible packaging films on fish myofibrillar proteins: Formulation and Funcional Properties. **Journal of Food Science** **66**(6): 1369-1374, 1996.
- DONHOWE, G., & FENNEMA, O. The effects of plasticizers on crystallinity, permeability, and mechanical properties of methylcelluse films. **Journal of Food Processing Preservation**. v.17, p.247-257, 1993.

- EITH, L.; STEPTO, R.F.T. ; TOMKA, I. & WITWER, F. the injection moulded capsule. **Drug Development and Industrial Pharmacy**. v. 12, n.11-13 p. 2113-26, 1986.
- EL-DASH, A.A. Application and control of thermoplastic extrusion of cereals for food and industrial uses. In: Pomeranz, Y. & Munch, L. eds. **Cereals: A renewable resource; theory and practice**. St. Paul , Minnesota, AACCC, p. 1-52, 1982.
- ELIASSON, A. C. & BOHLIN, L. Rheological properties of concentrated wheat starch gels. **Starch/Stärke**, v. 34, p. 267-271, 1982.
- FARHAT, I.A.; MOREAU, P.; MITCHELL, J.R.; DERBYSHIRE, W.; BLANCHARD, J.M.V. Spectroscopic studies on hydrocolloid-water interactions, **Gums and stabilizers for the food industry**. vol. 8 Oxford: IRL-Oxford University Press, p. 27-37, 1996.
- FERRY, J.D. **Viscoelastic properties of polymers** 3 ed. New York: John Wiley & Sons, 1980.
- FISHMAN, M.L.; COFFIN, D.R.; KONSTANCE, C.I.; ONWULATA. Extrusion of pectin/ starch blends plasticized with glycerol. **Carbohydrate Polymers**. v.41, p. 317-325, 2000.
- FOEGEDING, E.A. Thermally induced changes in muscle proteins . **Food Technology** v.42, n.6, p.58-62, jun., 1988.
- FRIED, J.R. **Developments in Polymer Characterisation**. Dawkins, J. V., Ed. Applied Science Publishers, London Chap. 2, 1983.
- GENNADIOS, A.; WELLER, C.L.; & TESTIN, R.F. Modification of physical and barrier properties of edible wheat gluten-based films. **Cereal Chemistry**, v. 70, p. 426-429, 1993.
- GIMMLER, N. ; LAWN, F.& MEUSER, F. Influence of extrusion cooking conditions on the efficiency of the cationization and carboxymethylation of potato starch granules. **Starch/Stärke**, v. 46, n. 7, p 268-276, 1994.
- GIOIA di, L.; CUQ, B.; GUILBERT, S. Mechanical and Water Barrier Properties of corn-protein-based biodegradable plastics. **Journal of Materials Research**. v.15, n.12, p 2612-2619,dec. 2000.
- GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J.L. Edible wheat gluten film: Influence of the main process variables on film properties using Response Surface Methodology. **Journal of Food Science** . v.57, n.1, p. 190-199, jan./fev., 1992.
- GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J.L. Water and glicerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barriers properties of an edible wheat gluten film: **Journal of Food Science**. v.58, n.1, p. 206-211, 1993.
- GONTARD, N. & GUILBERT, S. Bio-packaging: Technology and properties of edible and /or biodegradable material of agricultural origin. In: **Food packaging and preservation**. Mathouthi, M. ed. Blackie Academic & Professional, Glasgow, p. 159-181, 1994.
- GREENSPAN, L. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. **Journal of Res. Nat. Bur. Stand. a. Phys. & Chem**. V. 81A, n.1, p.89-96, 1977.
- GRIFFIN, G.L. Biodegradable fillers in thermoplastics . **Advances in Chemistry Series** v.134, p. 159-162, 1973.

- 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.
- GUILBERT, S. Emballages consommables et biodégradables. In: **Conditionnement alimentaire: Innovation et Environnement**, ISECA (ed), p. 219-248, ISECA, Pouzauges, 1992.
- GUILBERT, S. & BIQUET, B. Les films et enrobages comestibles. “ **L’emballage des denrées alimentaires de grande consommation**”. Bureau, G. et Multon, J. L. Tech. et Doc., Lavoisier, Paris, 320p., 1989.
- HANNIGAN, K. Edible “Plastic”. **Food Eng. 3**: p.98-99, 1984.
- HARPER, J.M. **Extrusion of foods**. Boca Ratón, CRC Press, V.I , 1981.
- HATAKEYAMA, T. & QUINN, F.X. **Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science**. John Wiley & Sons Ltd. New York, 345p., 1994.
- HEDVIG, P. Combined relaxation spectroscopy of polymers, **Journal of Polymer Science: Macromolecular Reviews**. v. 15, p. 375-385, 1980.
- HEIJBOER, J. “Secondary loss peaks in glassy amorphous polymers”. **Intern. Journal of Polymeric Mater**, v. 6, p. 11-37, 1977.
- HERRINGTON, T.M.; BRANFIELD , A.C. Physico-chemical studies on sugar glasses. II. Glass transition temperature. **Journal of Food Technology**, v. 19, p. 427-435, 1984.
- HERMANS, P.H. & WEIDINGER, A. **Journal of Apply Physic**, p. 491, 1948.
- HOCHING, P. J. The classification, preparation and utility of degradable polymers. **Rev. Macromol. Chem. Phys.**, n. 32, p. 35-54, 1992.
- INTERNATIONAL STANDARD ORGANIZATION – ISO. Sheet material. Determination of water vapour transmission rate - dish method - ISO 2528. Geneve, 11p., 1995.
- JANSSEN , L. P. B. M. **Twin-screw extrusion**. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 172p. 1978.
- JIN, Y.; BOYD, R.H. Subglass chain dynamics and relaxation in polyethylene: A Molecular dynamics simulation study. **Journal of Chem. Phys.** V. 108, p. 9912-9923, 1998.
- KAREL, M. Water activity and food preservation. In: **Principles of Food Science Part II Physical Principles of Food Preservation**. FENNEMA. O.R. Ed. Marcel Dekker, Inc. New York, p. 237-263, 1975.
- KHANNA, Y.P.; Turi, E.A.; TAYLOR, T.J.; VICKROY, V.V. Dynamic mechanical relaxations in polyethylene, **Macromolecules**. v. 18, p. 1302-1309, 1985.
- KESTER, J.J.; & FENNEMA, O.R. Edible films and coatings: A Reviews. **Food Technology**. **40** (12), p. 47-59; 1986.

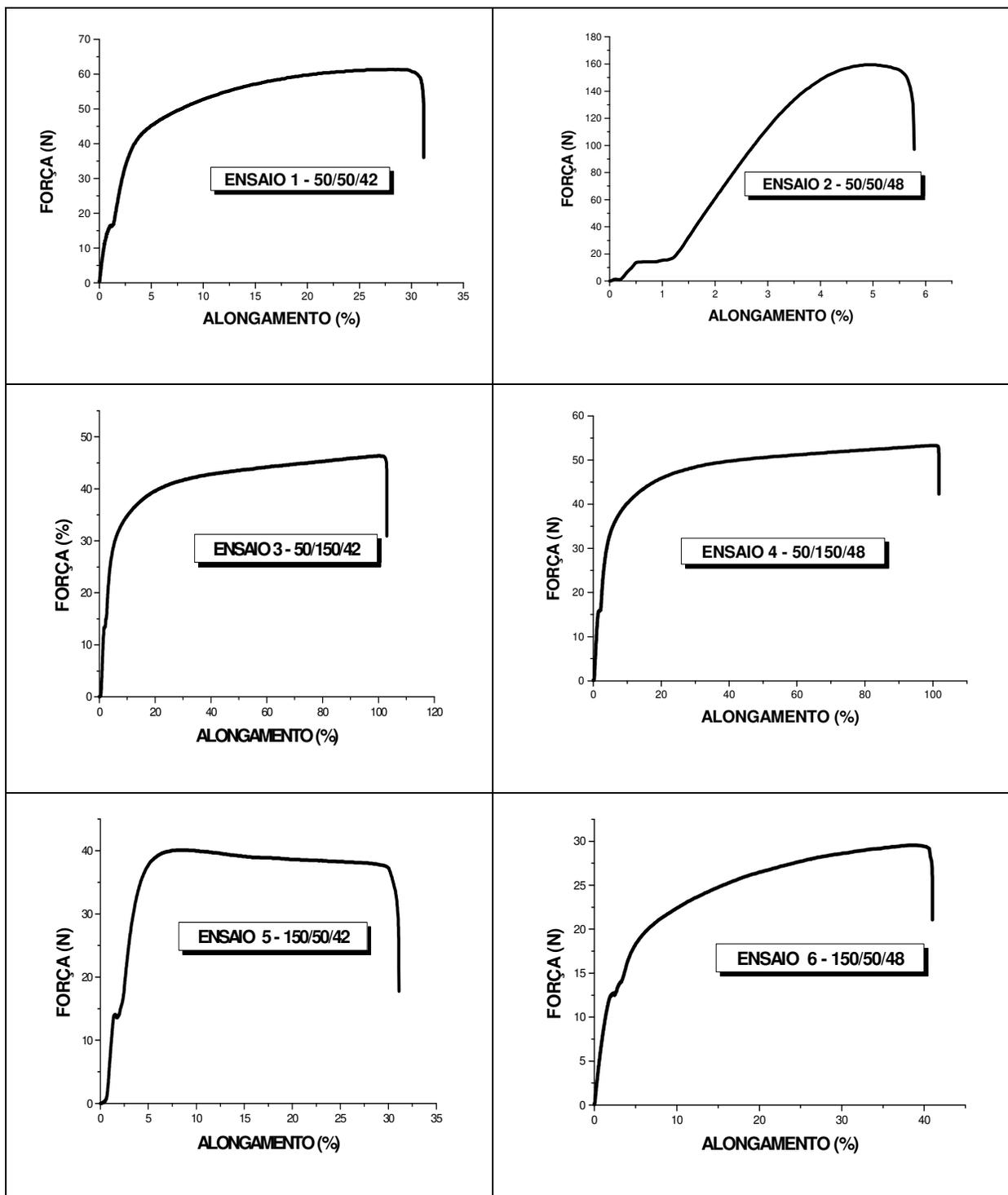
- KITIC, D., JARDIM, D.C.P., FAVETTO, G.J., RESNIK, S.L., CHIRIFE, J. Theoretical prediction of the water activity of standard saturated salt solutions at various temperatures. **Journal of Food Science**, v.51, p.1037-1041, 1996.
- KHURI, A. I. & CORNELL, J. A. **Response Surface: Designs and Analysis**, Marcel Dekker, 1990.
- KRUPP, L. R. **Thesis of the faculty of Cornell University**. "The biodegradability of modified plastic films in controlled biological environments" 120p., 1991.
- LABUZA, T.P. Standard procedure for isotherm determination. **Cereal Foods world**, v 28, n.4 p.258, 1983.
- LAI, L. S.; KOKINI, L. Rheological characterization of extruded starch materials. **Biotechnol. Prog.**, n. 7 p.251-259, 1991.
- LAMBALLIERE, M.; CHRAITI, F.; CULIOLI, J.;OUALI, A. Gélification de protéines myofibrillaires bovines. **Science des Aliments**. v.13, n.2, p.237-247, jun. 1993.
- LANGLOIS, D.P.; WAGONER, J. A. Production and use of amylose. In: **Starch: Chemistry and Technology II**. p 451-497. Ed. Whistler, R. L. & E. F. Paschall. Academic Press, 1967.
- LIM, L.T.; MINE, Y.; TUNG, M. Barrier and tensile properties of transglutaminase cross-linked gelatin films as affected by relative humidity, temperature and glicerol content. **Journal of Food Science**, Chicago, v.64, n.4, p. 616-622, 1999.
- LIN, Y. HSIEH, F., HUFF, H.E., AND IANNOTTI,E. Physical, mechanical and thermal properties of water-blown rigid polyurethane foam containing soy protein isolate. **Cereal Chemistry**, **73** (2), p. 189-196, 1996.
- LINKO, P.; COLONNA, P. & MERCIER, C. HTST extrusion of cereal based materials. In: Pomeranz, Y., eds. **Advances in Cereal Science and Technology**, AACC, v.4, p.145-235, 1981.
- LOURDIN, D.; BISOT, H.; COLONNA, P. Antiplastization in starch-glycerol film? **Journal of Applied Polymer Science**. v. 63, p. 1047-1053, 1997.
- LUND, D.B. Applications of Differential Scanning Calorimetry in Foods. In: Peleg, M. & Bagley, E.B. **Physical Properties of Foods** 1 ed. Westport. The AVI Publishing Company, 532p., p. 938-944, 1983.
- MARSHALL, A.S. & PETRIE, S.E.B. Thermal transitions and aqueous gelatin solutions. **Journal of Photogr. Sci**. v. 28, p. 128-136, 1980.
- MARTELLI, F. G. **Twin-screw extruders: A basic understanding**. Van Nostrand Reinhold Company, New York, 220p. 1983.
- MATHOT, V.B.F. **Calorimetry of and Thermal Analysis of Polymer**. Hanser Publishers, Munich, 295p., 1994.
- McCARTHY-BATES S.P. Biodegradable polymers for packaging. In: **Biotechnological polymers**, C.G. Gebelin (ed.), technomic Publishing Company, Lancaster, PA. P. 214-222, 1993

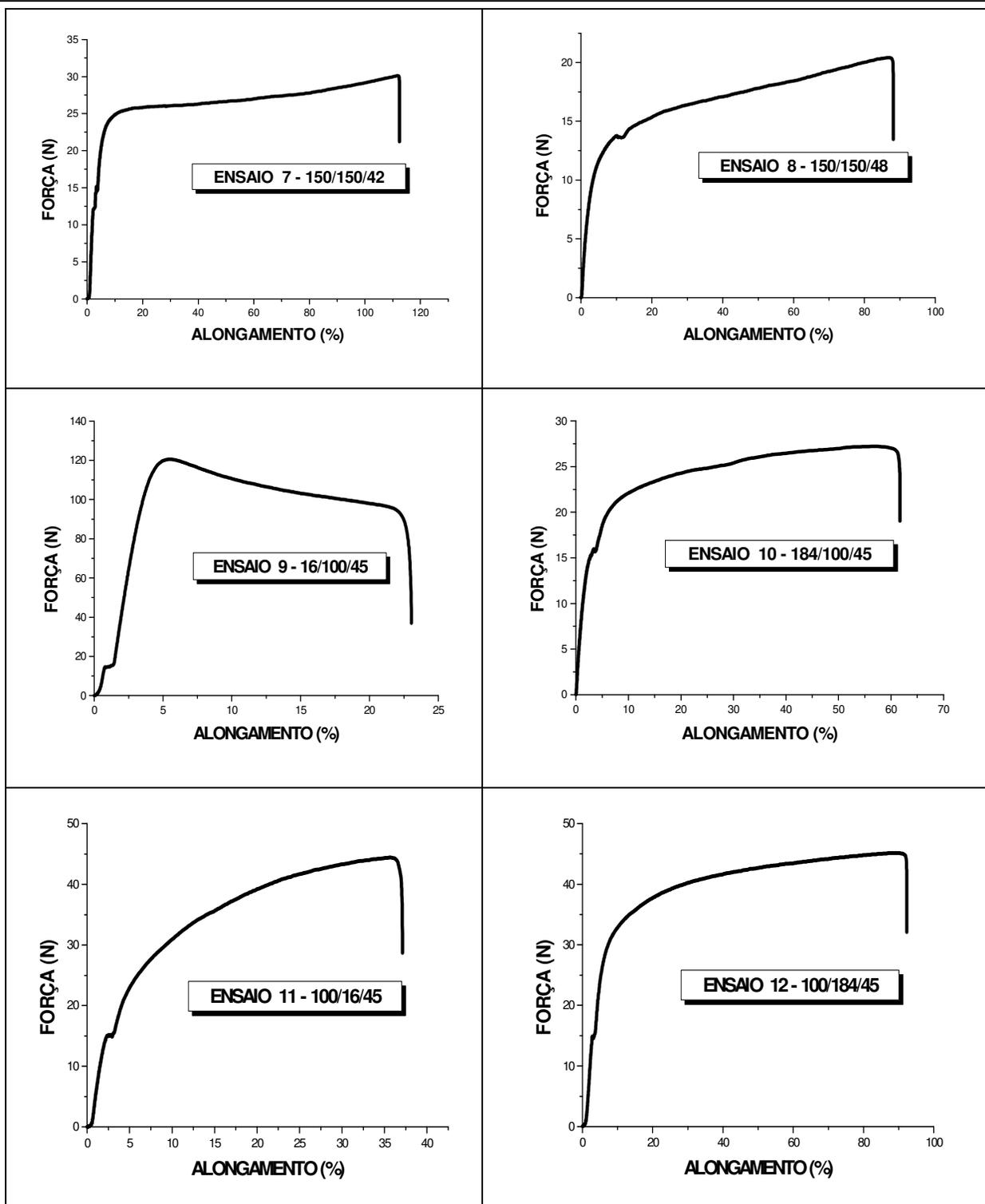
- McHUGH, T.H.; KROCHTA, J.M. Sorbitol vs Glicerol plasticized whey protein edible film: oxygen permeability and tensile property evaluation. **Journal of Agricultural and Chemistry**. V42, no. 4, p.841-845, abr. 1994.
- MEUSER, F.; WITTIG, J.; HUSTER, H.; OELDE, W. Effect of high pressure disintegration of steeped maize grits on the release of starch granules from the protein matrix. **Starch/Stärke**, Weinheim v.41, n° 4, p. 225-232, 1989.
- MEUTER, P.; RAHIER, H., VAN MELE, B. The use of modulated temperature differential scanning calorimetry for the characterisation of food systems. **International Journal of Pharmaceutics**. N. 192, p. 77-84, 1999.
- MICOUD, L., Les propriétés filmogènes de la gellane. Presented at the colloque: Les substances alimentaires filmogènes et leurs applications, Paris, May 30-31, 1995.
- MORLEY, M.J.; MILES, C.A. Modelling the thermal conductivity of starch-water gels. **Journal of Food Engineering**, v. 33, p. 1-14, 1997.
- MORRIS, E.R. The effect of solvent partition on the mechanical properties of biphasic biopolymer gels: an approximate theoretical treatment. **Carbohydrate Polymer**. V. 17, p. 65-70, 1992.
- NARA, S., SAKAKURA, M. & KOMIVA, T. **Starch/Stärke**, v. 35, p. 266-271, 1983.
- NORMAN, W.H., CHEETHAM, LEPING TAO. Variation in crystalline type with amylose content in maize starch granules: an X-ray powder diffraction study. **Carbohydrate Polymers**, v. 36, p. 277-284, 1998.
- OLKKU, J. & LINKO, P. Effects of thermal processing on cereal based food systems. In: **Food quality and nutrition research priorities for thermal processing**. Dawney, W. K. eds. London, Applied Science Publishers, 352p. 1977.
- OSTERGARD, K. & BJORCK, I. Effects of extrusion cooking on starch and dietary fiber in barley. **Food Chemistry**, v. 34, n.3, p. 215-227, 1989.
- OTTEY, F. H. ; WESTHOFF, R.P. & RUSSELL, C. R. Biodegradable films from starch and ethylene-acrylic acid copolymer. **Ind Eng. Chem. Prod. Res. Dev.** v. 16, n. 4, p. 305-308, 1977.
- OTTEY, F. H. & DOANE, W.M. Chemicals from starch in plastics. In: **Starch**. eds. Whistler, P.L. Bemiller, J.N. & Paschall, E.F. Academic Press. Chapter 4, p. 397-416, 1984.
- OTTEY, F. H.; WESTHOFF, R.P. Starch based blow films. **Ind. Eng. Chem. Prod. Rev.** v. 19, p. 592-595, 1980.
- PARRIS, N., COFFIN, D.R., JOUBRAN, R. F., PESSER, H. Composition factors affecting the water vapor permeability and tensile properties of hydrophilic films. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v.43, n.6, p.1432-1435, 1995.
- PASCAT, A.B., MORIN, I.O. Biodegradabilité: De quoi Parle-t-on? **OCL** v. 1, n°. 2 p.118-120, 1994.
- PEREZ, J. In: **Physique et mécanique des polymères amorphes**, Lavoisier, Paris, 1992.
- PORTER, R. S. & CASALE, A. Recent studies of polymer reactions caused by stress. **Polym. Eng. Sci.**, 25, 129-156, 1985.

- RABEK, J.F. **Experimental Methods in Polymer Chemistry**: Applications of wide-Angle X-Ray Diffraction (WAXD) to the Study of the Structure of Polymers, Wiley-Interscience Chichester, U.K. p. 505, 1980.
- RAPRA TECHNOLOGY LTD. **Biodegradable Polymers**. n°. 19 Rapra Published Search Shawbury, Shrewsbury, Shropshire. UK, 1989.
- RING, S.G.; COLONNA, P.; L'ANSON, K.J.; KALICHEVSKY, M.T.; MILES, M.J.; MORRIS, V.J. & ORFORD, P.D. The gelation and crystallisation of amylopectin. **Carbohydrate Research**, v. 162, p. 277-293, 1987.
- ROBEY, M.J., FIELD, G. & STYZINSKI, M. Degradable plastics. **Material Fórum**, n. 13, p. 1-10, 1989.
- ROOS, Y. Characterization of food polymers using state diagrams. **Journal of Food Eng.** v.24, n.3, p. 339-360, 1995.
- RÖPER, H. & KOCH, H. The role of starch in biodegradable thermoplastic materials, **Starch/Stärke**, Weinheim N° 42(4) p. 123-130 1990.
- SAVARY, C. Mélanges amidon-polymères synthétiques, structures et biofragmentation Grenoble I 125p. Université de Grenoble., **Thèse**. 1992.
- SHALABY, S.W., Thermoplastic Polymers. In: **Thermal Characterization o Polymeric Materials**. Turi, E.A., eds. Academic Press, Orlando, 225 p., 1981.
- SLADE, L. & LEVINE, H. Polymer chemical properties of gelatin in foods. In. **Advances in Meat Research**, vol. 4, **Colagen as Food**, eds. Pearson, A.M.; Dutson , T. R. & Bailey. Van Nostrand Reinhold Co. New York, pp. 251-266, 1987.
- SLADE, L. & LEVINE, H. Glass transition and water food structure interactions. **Adv. Food Nutr. Res.** v. 38, p. 103-234, 1995.
- SMITH, O. B. Why Extrusion cooking? **Cereal Foods World**. v.21, n.1, 4-7, 1976.
- SOMBATSOMPOP, N.; & WOOD, A.K. Measurement of thermal conductivity of polymers using an improved Lee's Disc Apparatus. **Polymer Testing**, v. 16, p. 203-223, 1997.
- STEINBÜCHEL, A. & PIEPER, U. Production of copolyester of  $\beta$ -hydroxy-butyric acid and  $\beta$ -hydroxy-valeric acid from single unrelated carbon sources by a mutant of *Alcaligenes eutrophus*. **Appl. Microbiol. Biotechnol.** **37**: 1-6, 1992.
- STRAM, B. Fundamentals of polymer science as na applied extrusion tool. **Cereal Foods world**. V. 43, n. 8 p. 621-625, 1998.
- TAKEUCHI, H. & OKAZAKI, K. Molecular dynamics simulation of diffusion of simple gas molecules in a short chain polymer. **Journal of Chemistry Physic**, v. 93. p. 5643-5652, 1990.
- TOKIWA, Y. Technical and miscellaneous degradable copolyesters.**Food, Cosmetics Drug Packaging**, v. 34, p. 11-12, 1989.
- TROMMSDORFF, U. & TOMKA, I. Structure of amorphous starch .2. Molecular interactions with water. **Macromolecules**, v. 28, p. 6138-6150, 1995.

- UTRACKI, I.A., **Polymer Alloys and Blends**. Hanser Publishers, Munich, 1989.
- VALETTE, P.; de CHOUDENS, Le bois la pâte, le papier. Centre technique de l'industrie des papiers, Cartons et cellulose. Grenoble, 1989.
- VAN KREVELEN, D.W. **Properties of polymers**. Elsevier, Amsterdam, s.n.t., 1990.
- VEIS, A. The Molecular characterization of gelatin, In: **The Macromolecular Chemistry of Gelatin**. New York-London, N Y. Academic Press, Ch.II,p.49-126, 1994.
- VERT, M. Biodégradable: Réalités et Perspectives. **Caoutchoucs et Plastique**, n. 706, p. 71-75, 1991.
- WALSH, D.J., Polymer Blends in Encyclopedia of Comprehensive. In: **Polymer Science**; Allen, D. Bevington, J.C.(eds.), Pergamon Press, Oxford, v.02, p. 135-154, 1989.
- WESTHOFF, R.P.; OTEY, F.H.; MEHLTRETTER, and RUSSEL, C.R. **Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.** Vol. 13, p. 123, 1974.
- WHISTLER, R.L.; BEMILLER, J.N.; PASCHALL, E.F. In: **Starch: Chemistry and Technology**. Academic Press, Cambridge, p.1, 1984.
- WOEBEKEN, W. **International Plastics Handbook**, edited by HAIM, J. & HYATT, Hanser Publishers , Munich, 1995.
- WUNDERLICH, B. The Basics of Thermal Analysis. In: **Thermal characterization of polymer materials**. Turi, E. A., Eds. Academic Press, Orlando, p. 172, 1981.
- XIAO, C.; LU, Y.; GAO, S.; ZHANG, L. Characterization of konjac glucomannan-gelatin blend films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 79, p. 1596-1602, 2001.
- YAN, L.; PAULSON, A.T. Mechanical and water vapour barriers properties of edible gellan films. **Food Research International**, Amsterdam, v. 33, p. 563-570, 2000.
- ZELEZNAK, K.J. & HOSENEY, R.C. The glass transition in starch. **Cereal Chemistry**, v. 64(2), p. 121-124, 1987.

## ANEXO - 1





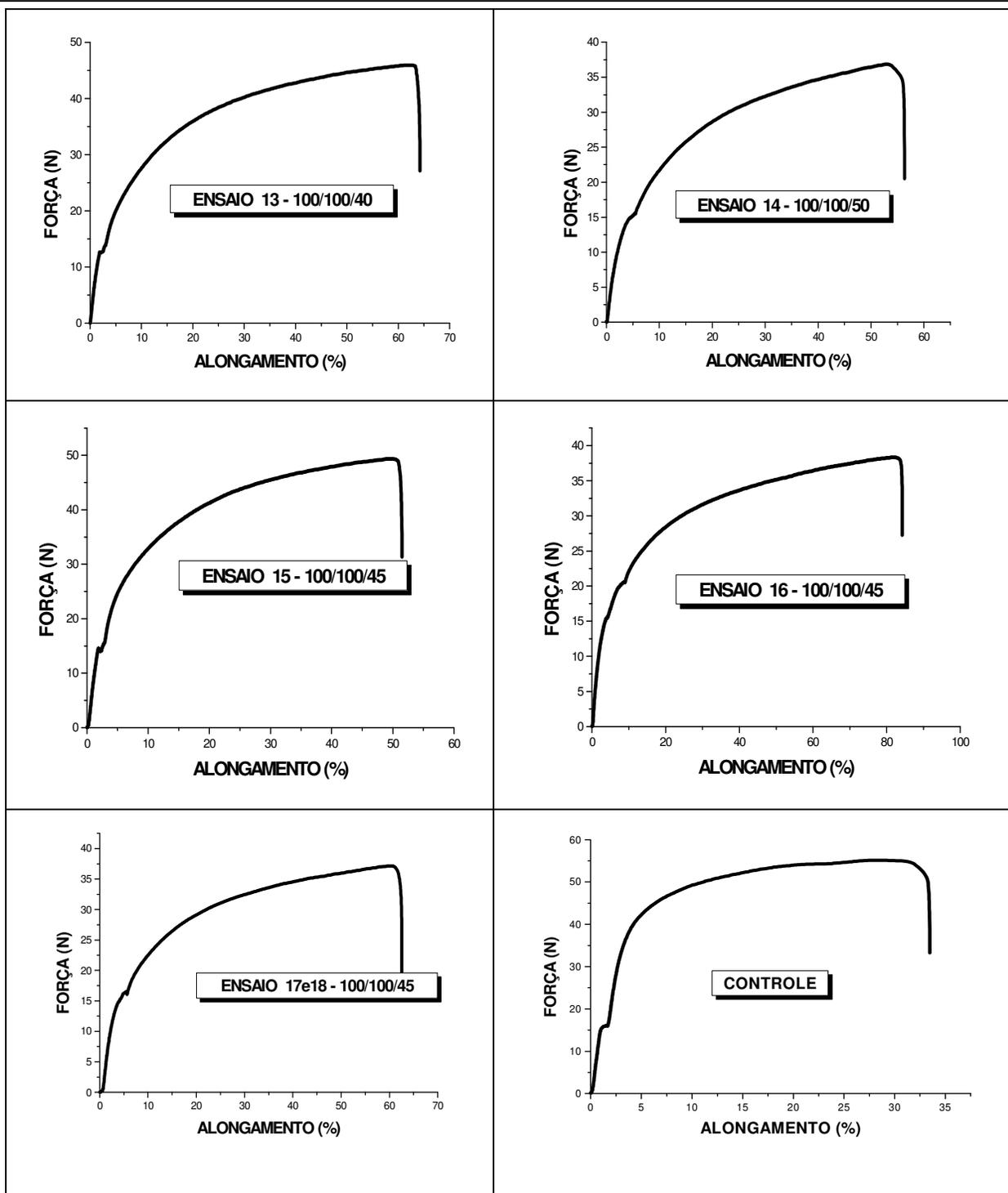


Figura A.1. Protótipos de gráficos de Tensão vs Deformação de todos ensaios.

## ANEXO - 2

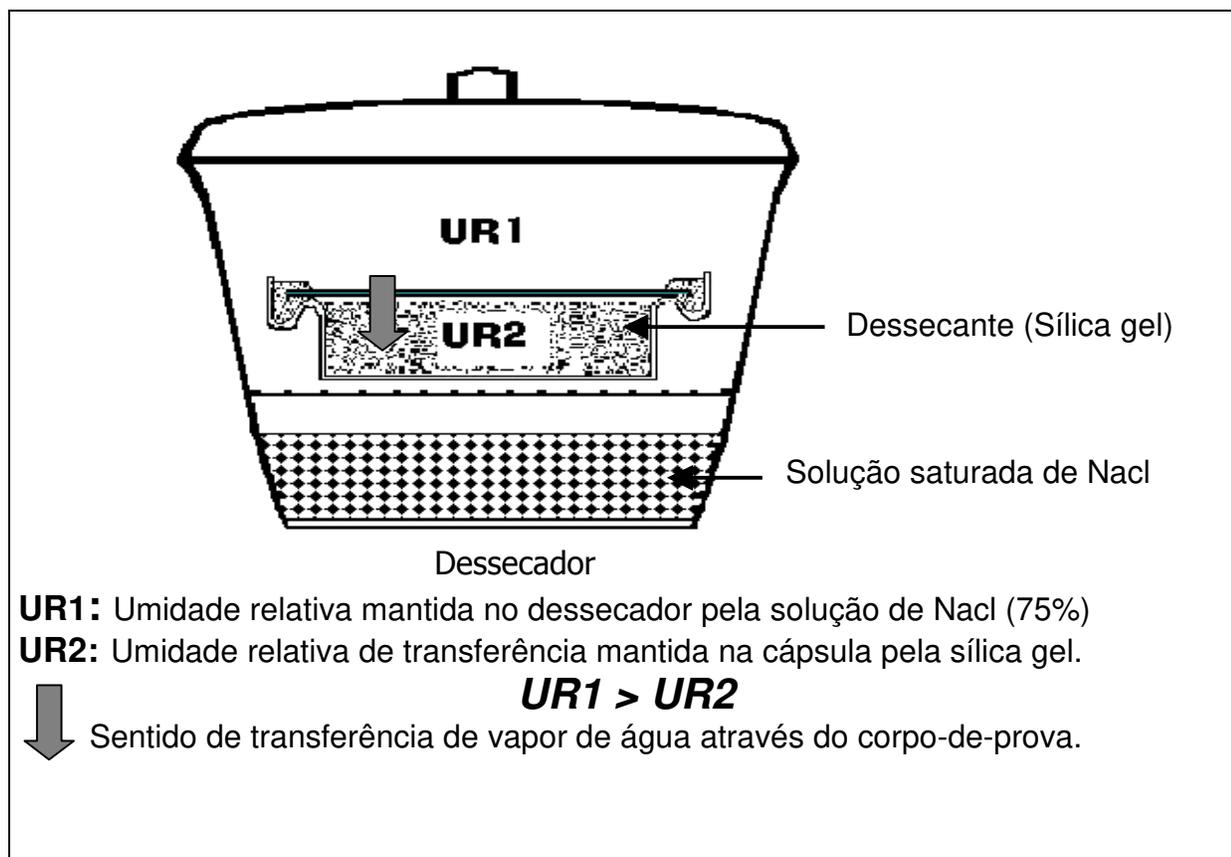


Figura A.2.1. Esquema do princípio de avaliação de Permeabilidade ao vapor de água.

A determinação da permeabilidade baseia-se no aumento de peso de um material higroscópico colocado no interior de uma cápsula e isolado do ambiente pelo corpo-de-prova flexível cuja permeabilidade se deseja conhecer. A passagem do vapor de água através do filme produz um aumento de peso que é expresso em gramas de água por metro quadrado do corpo-de-prova, por unidade de tempo, que se convencionou denominar de “Taxa de Permeabilidade ao vapor de água TPVA (g.água/(m<sup>2</sup>.dia)).

$$TPVA = G/t.A \quad (A.2.1)$$

A permeabilidade **P** pode ser determinada a partir da Taxa de permeabilidade como segue:

$$P = TPVA.e/(\Delta p) \quad (A.2.2)$$

Onde é a espessura do corpo-de-prova,  $A$  é a área de permeação,  $\Delta p$  a diferença de pressão de vapor entre o ambiente contendo sílica-gel registrando 0% de UR e 0 mmHg de pressão de vapor e o ambiente com solução salina (NaCl) saturada registrando 75% de UR e a respectiva pressão de vapor de 2,3767kPa a 25°C (WEXLER & SEINFELD, 1991)

A partir dos valores obtidos das pesagens pode-se estabelecer um gráfico de ganho de peso (g) *versus* tempo de condicionamento (horas) como ilustrado na Figura B1.

A parte da curva que se ajusta a uma reta por regressão linear de equação  $Y = bx+a$  está associada ao estado estacionário de transferência de vapor de água através do material onde  $G/t$  representa o coeficiente angular dessa reta.

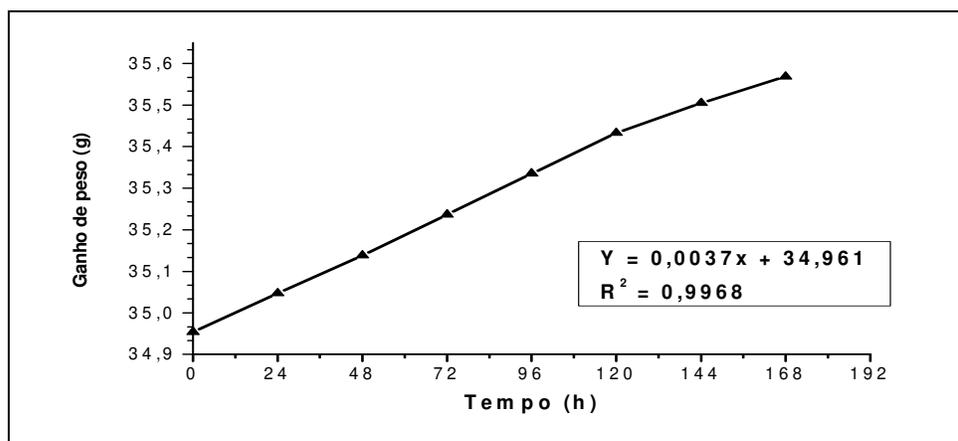


Figura A.2.2. Estado estacionário de transferência de vapor de água através do material no gráfico ganho de peso em função do tempo ( $G/t$ ).

## ANEXO - 3

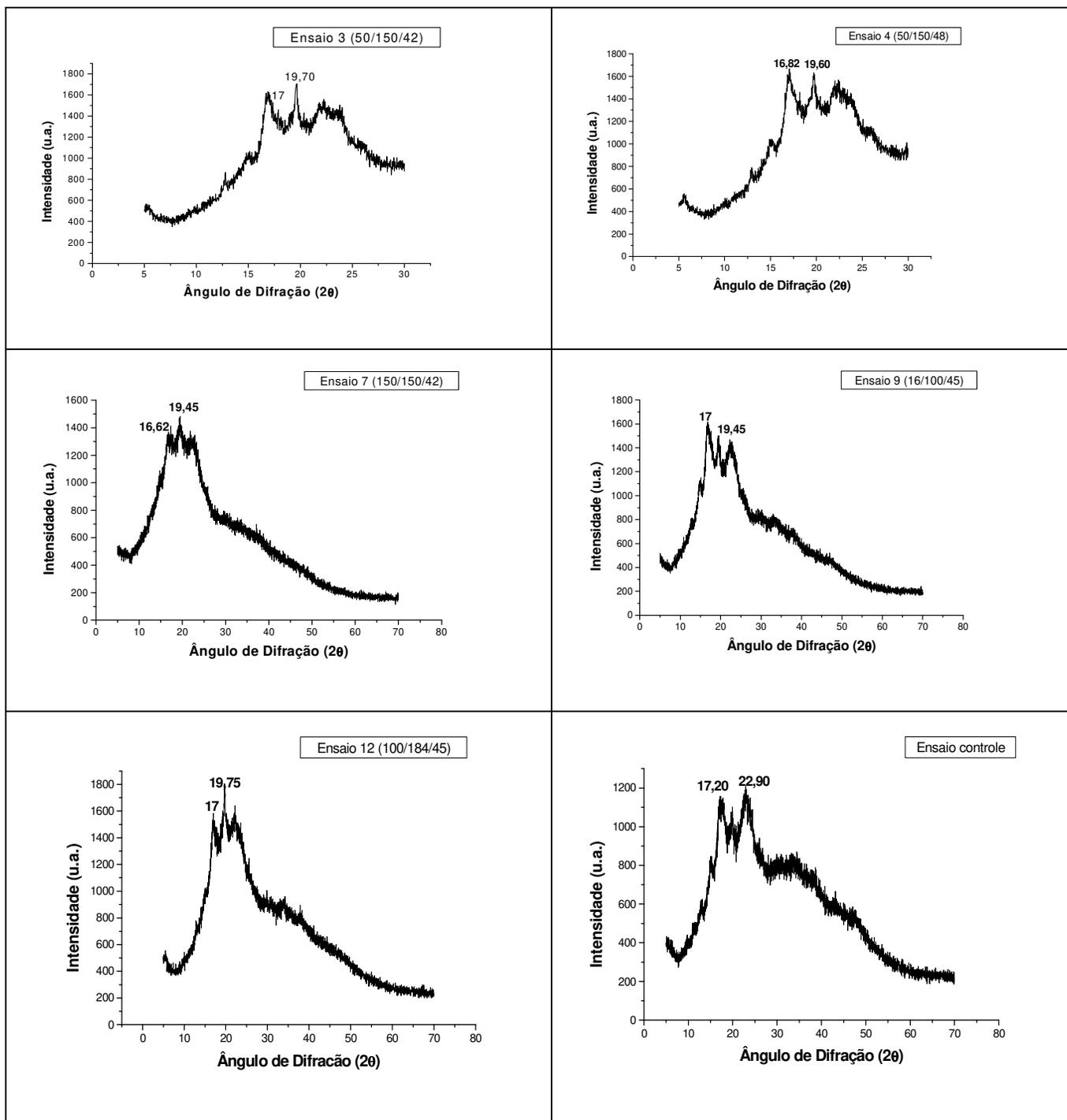


Figura A.3.1. Difratogramas de Raios-X dos 5 principais ensaios e o controle.

## ANEXO - 4

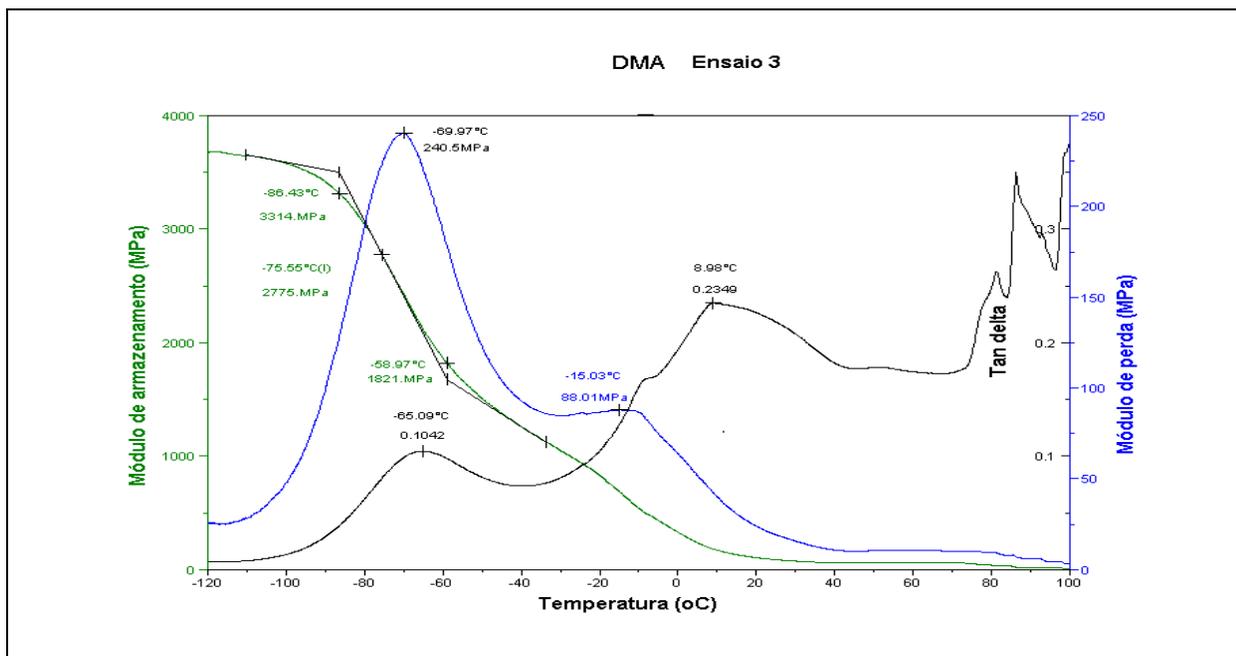


Figura A.4.1. Espectros de termograma de DMTA da amostra do ensaio 3 após 90 dias de armazenamento.

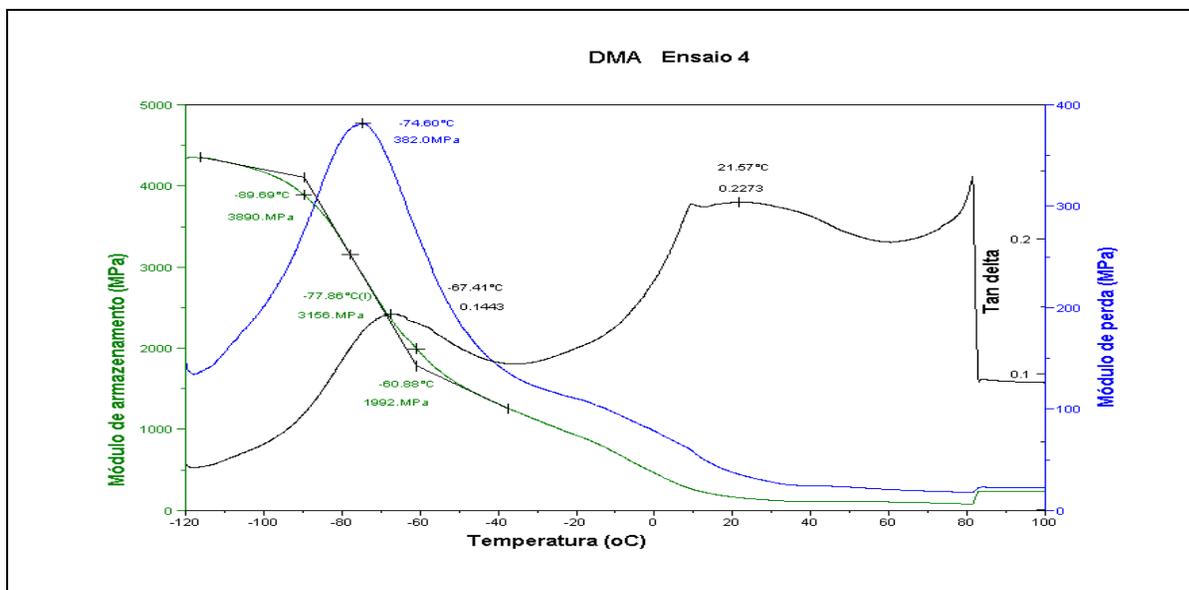


Figura A.4.2. Espectros de termograma de DMTA da amostra do ensaio 4 após 90 dias de armazenamento.

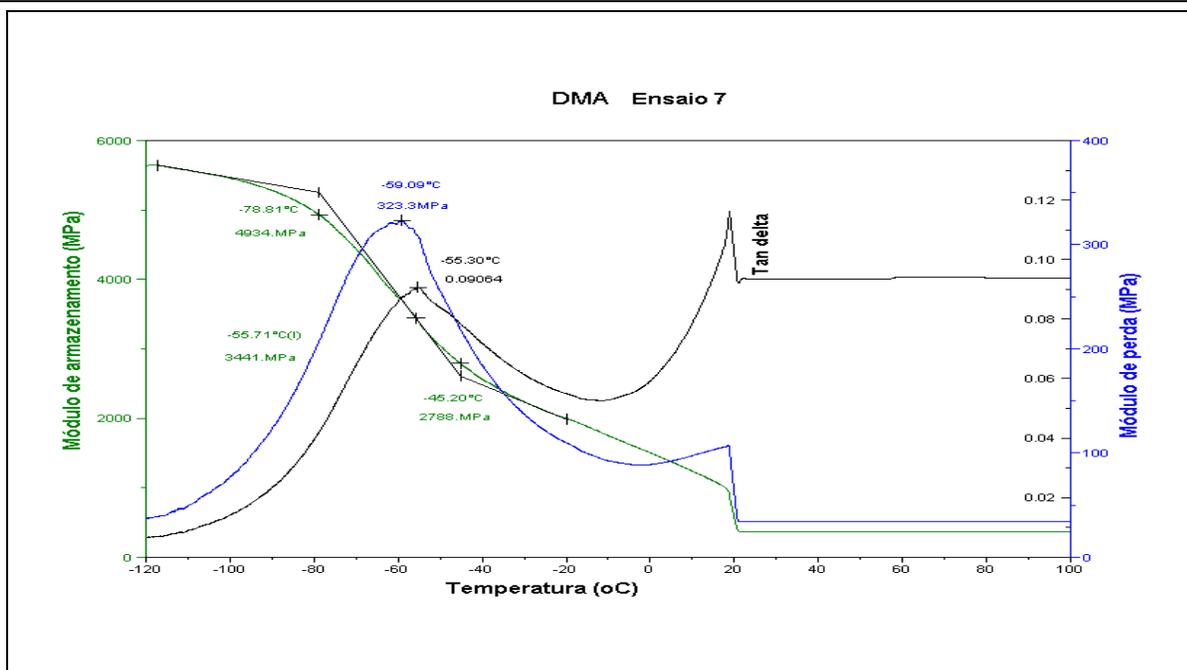


Figura A.4.3. Espectros de termograma de DMTA da amostra do ensaio 7 após 90 dias de armazenamento.

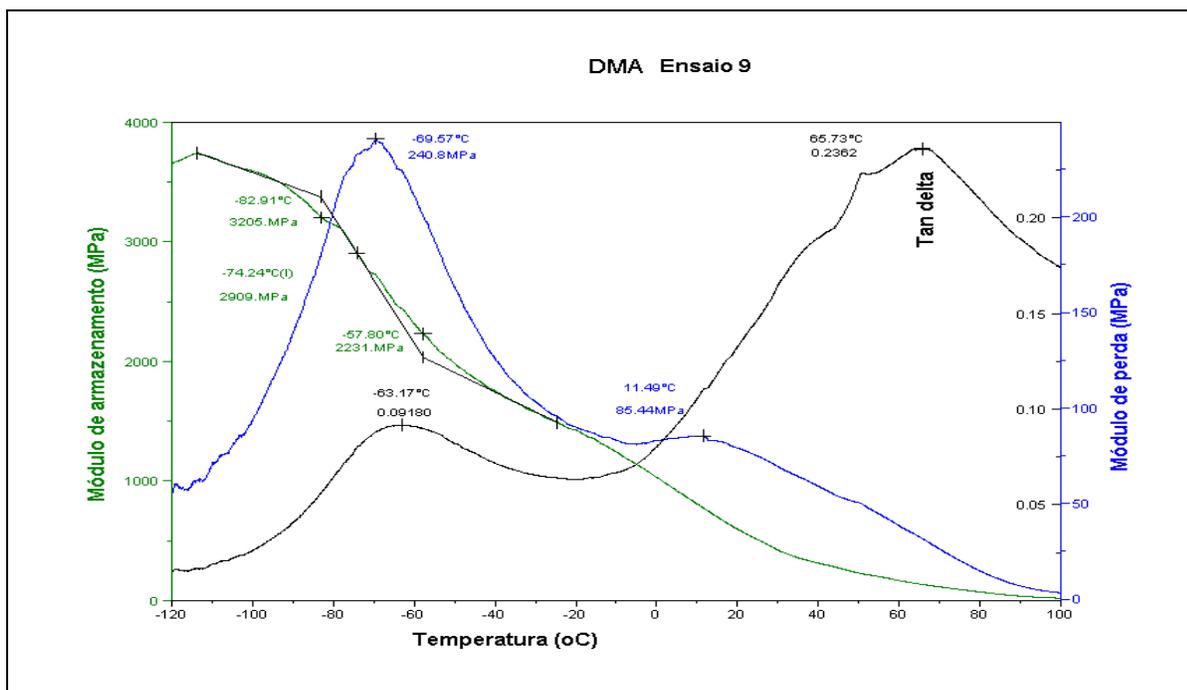


Figura A.4.4. Espectros de termograma de DMTA da amostra do ensaio 9 após 90 dias de armazenamento.

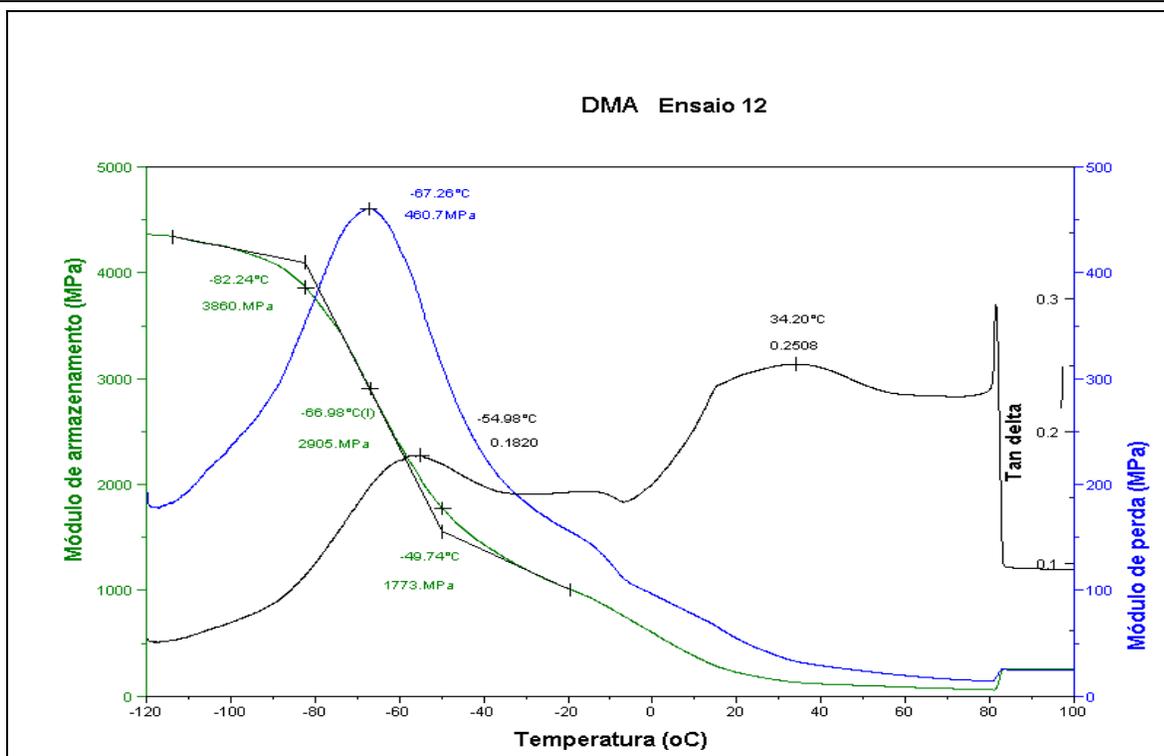


Figura A.4.5. Espectros de termograma de DMTA da amostra do ensaio 12 após 90 dias de armazenamento.

## ANEXO - 5

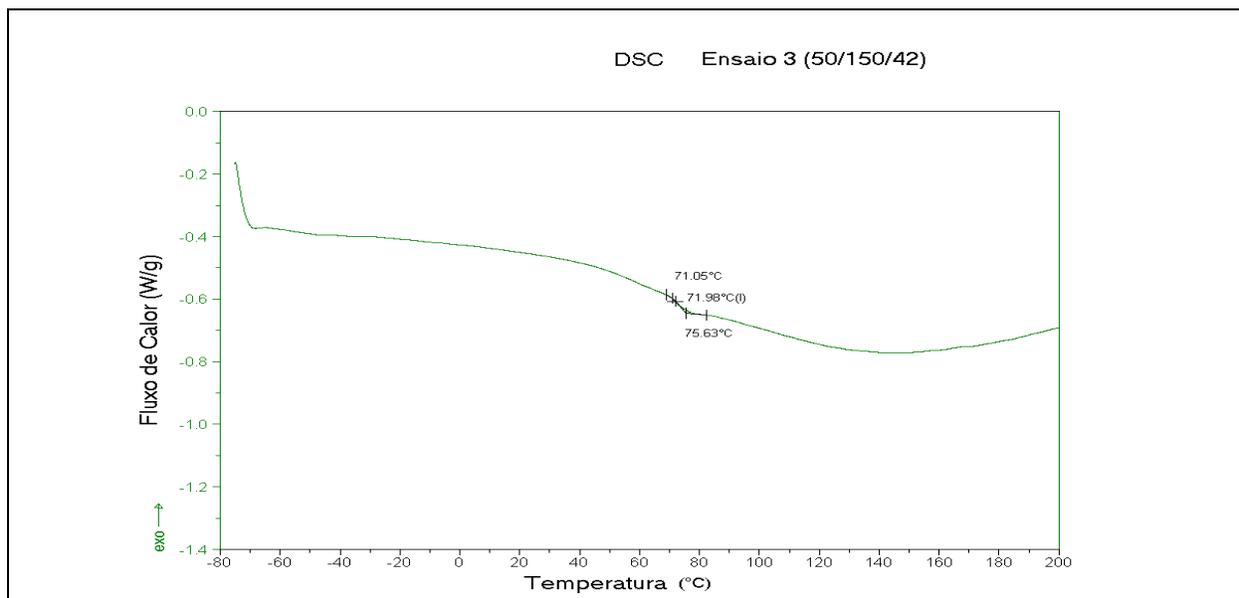


Figura A.5.1. Termograma de DSC da amostra do ensaio 3 após 180 dias.

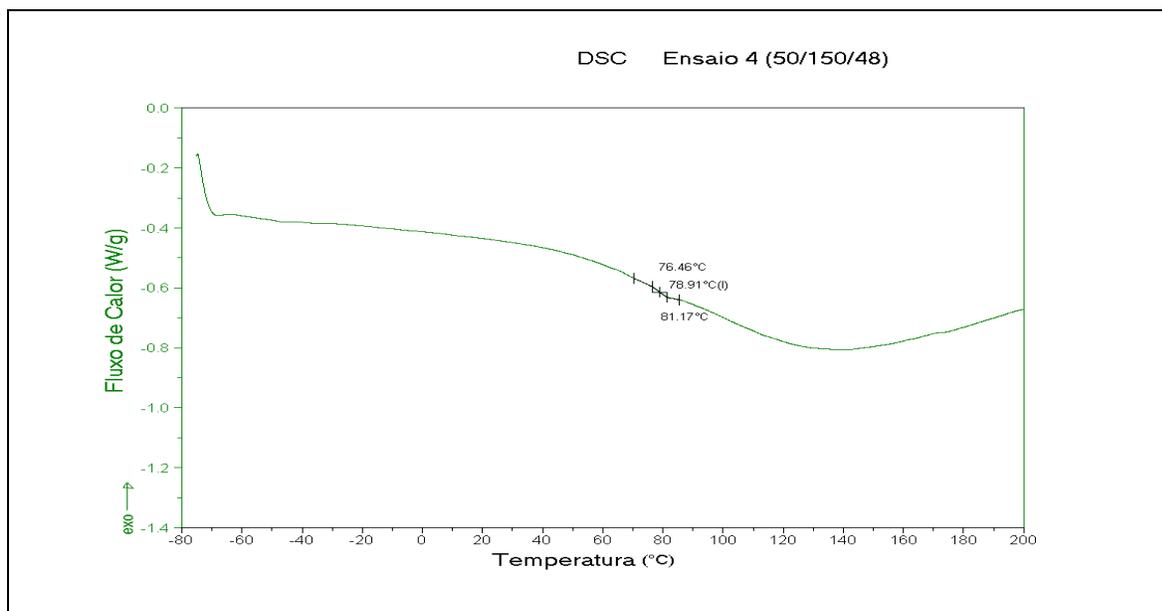


Figura A.5.2. Termograma de DSC da amostra do ensaio 4 após 180 dias.

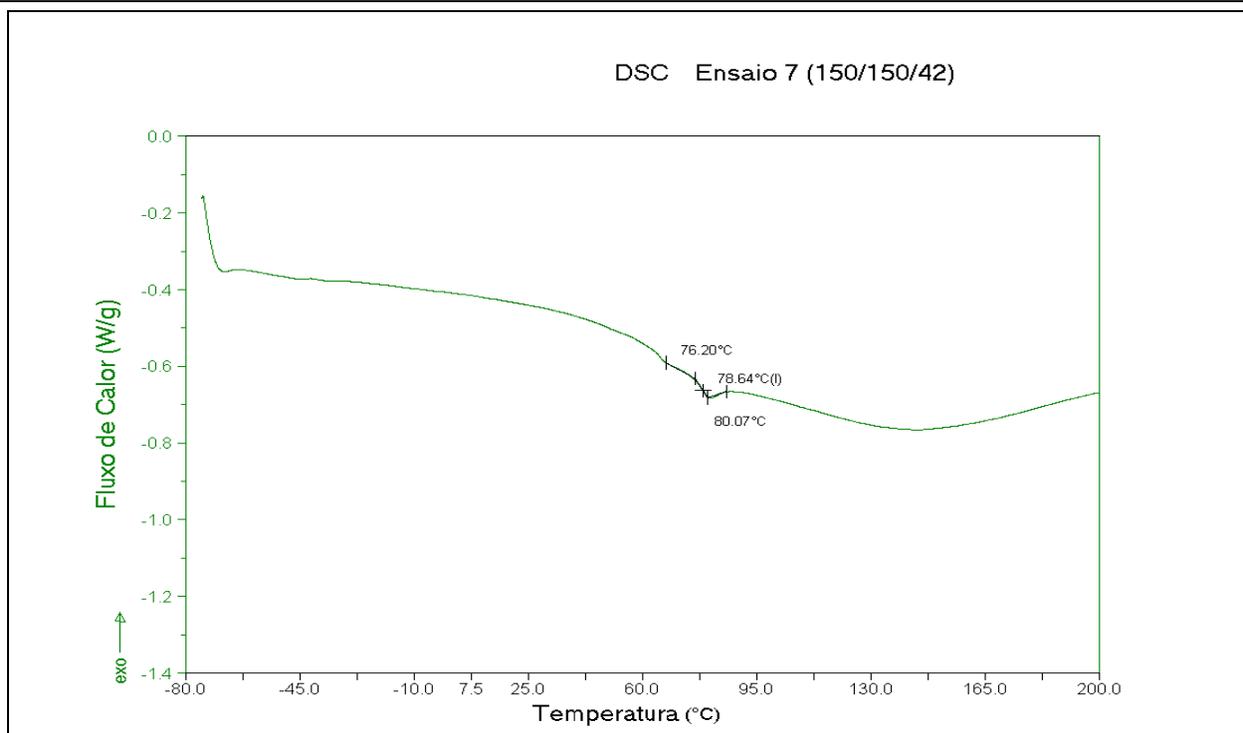


Figura A.5.3: Termograma de DSC da amostra do ensaio 7 após 180 dias.

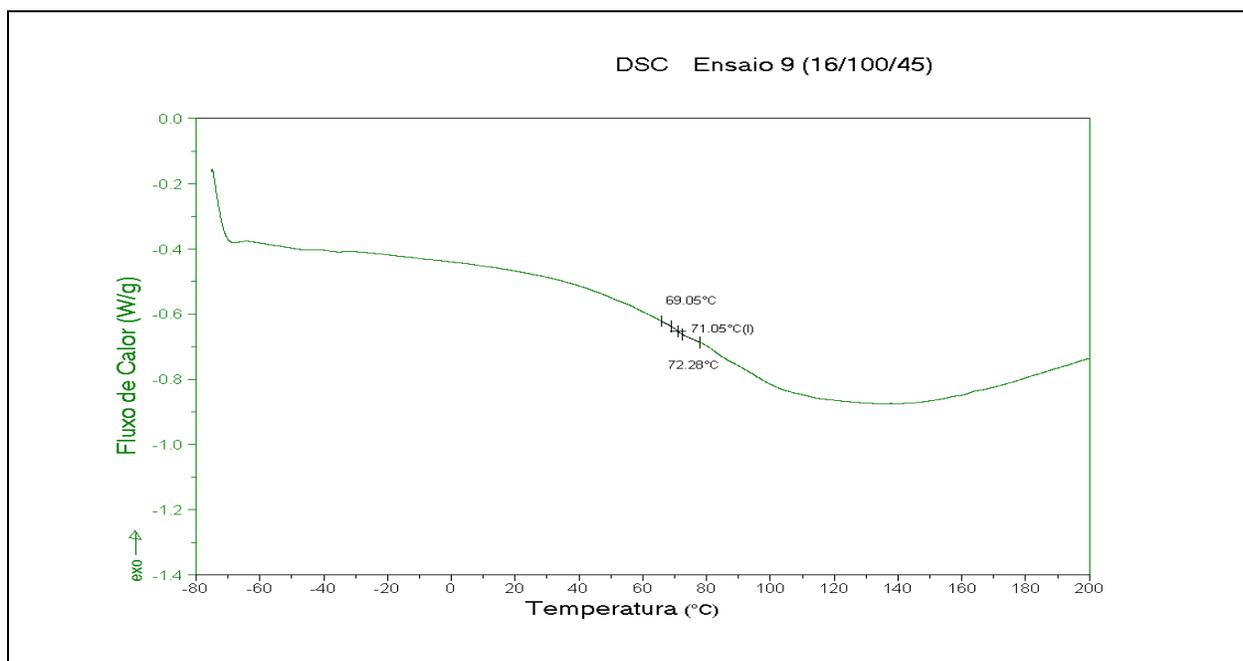


Figura A.5.4. Termograma de DSC da amostra do ensaio 9 após 180 dias.

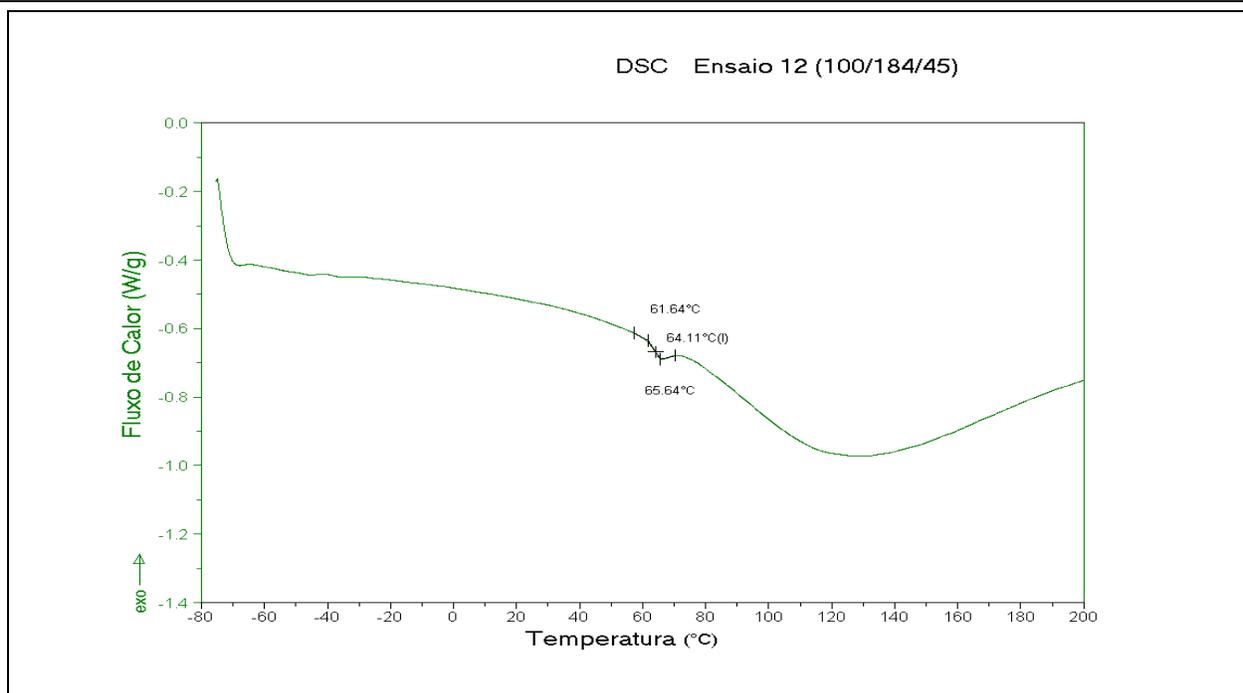


Figura A.5.5. Termograma de DSC da amostra do ensaio 12 após 180 dias.

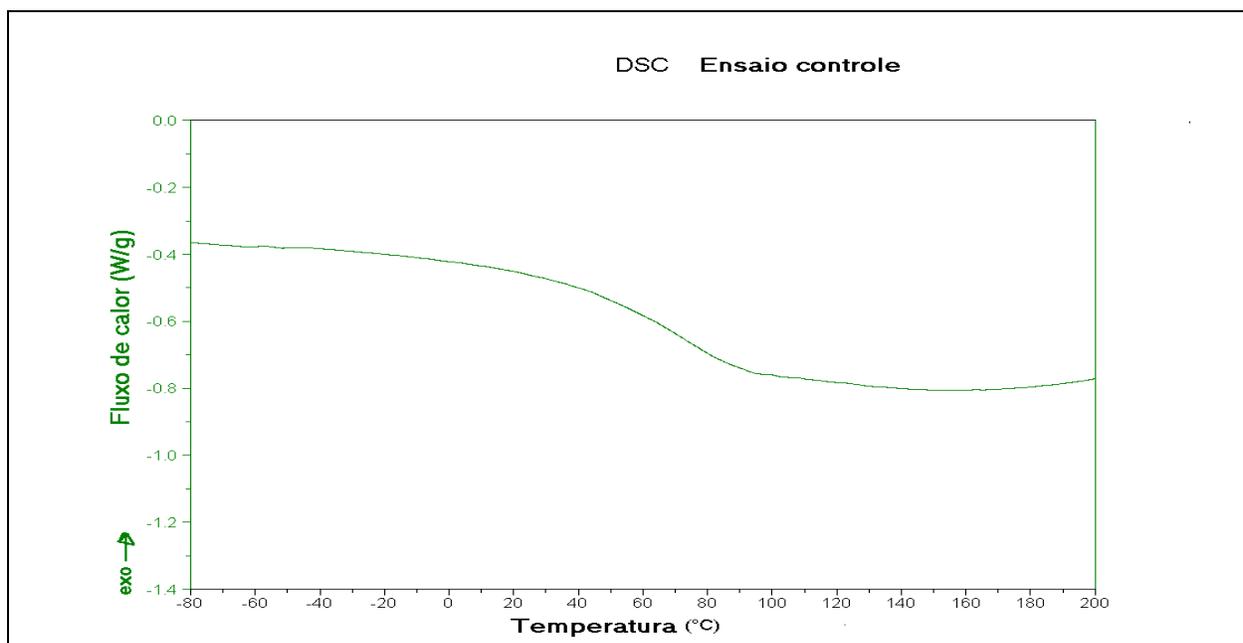


Figura A.5.6. Termograma de DSC da amostra controle após 180 dias.

## ANEXO - 6

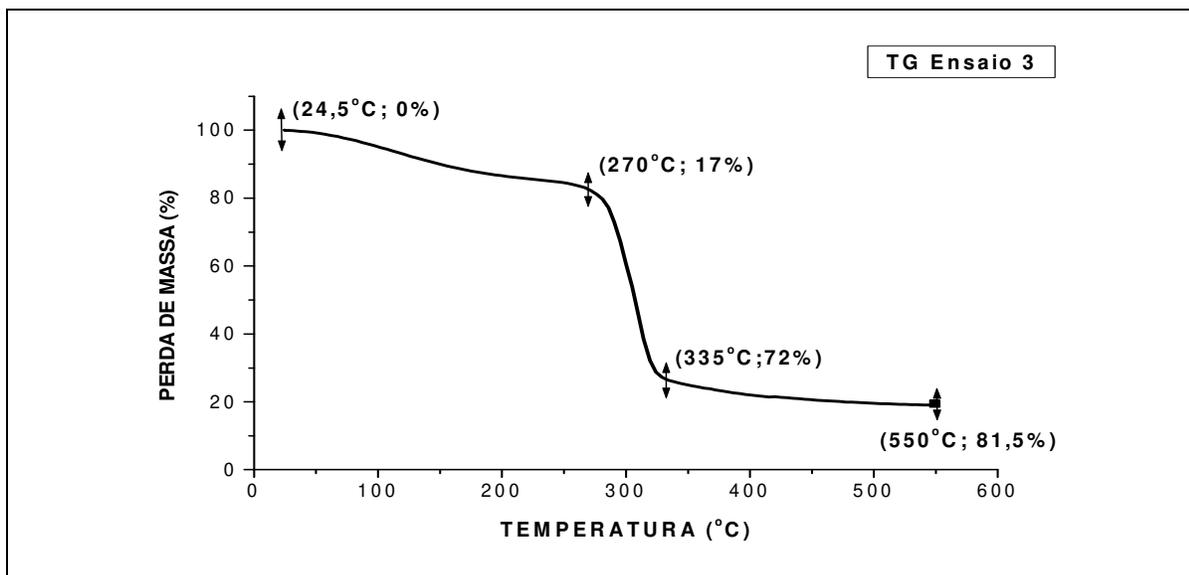


Figura A.6.1. Termograma de TG da amostra do ensaio 3 após 90 dias de armazenamento.

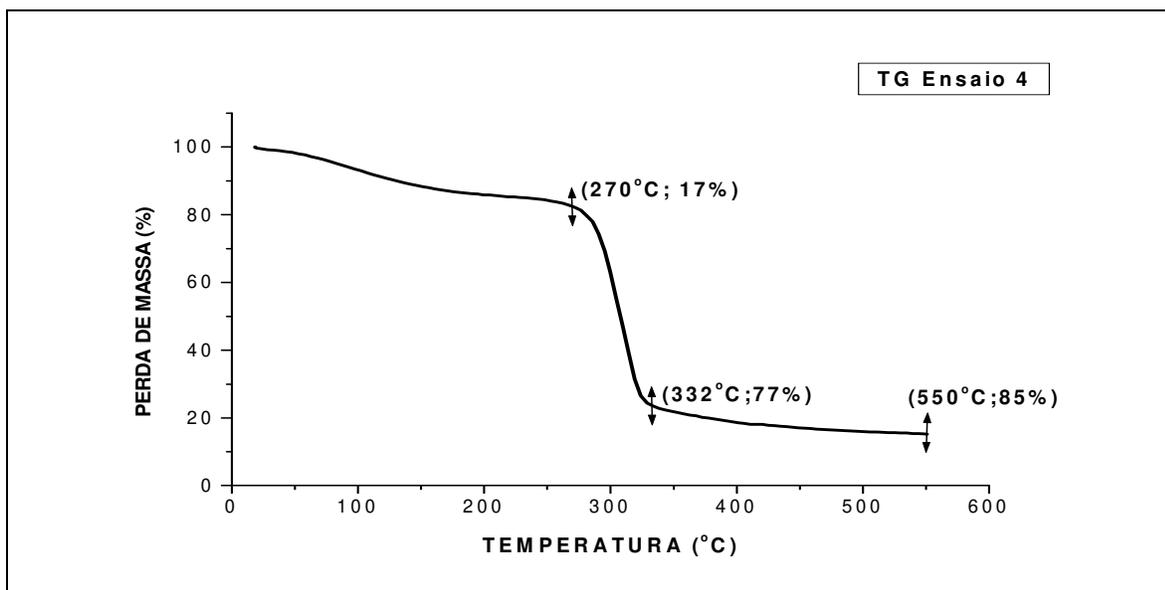


Figura A.6.2. Termograma de TG da amostra do ensaio 4 após 90 dias de armazenamento.

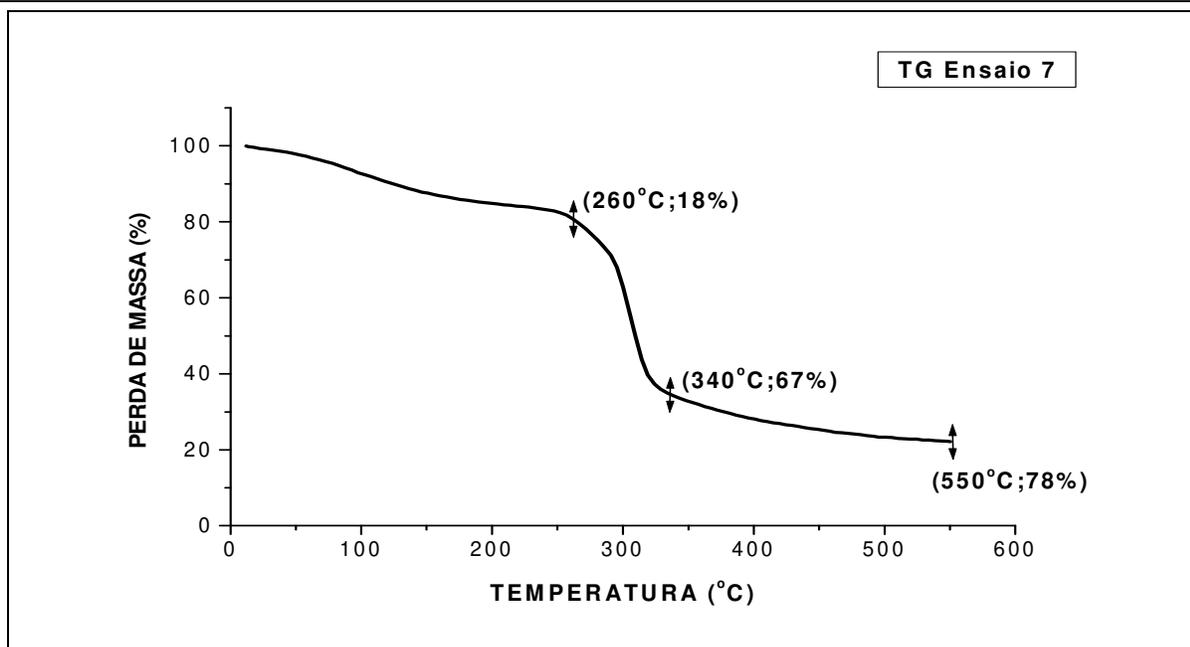


Figura A.6.3. Termograma de TG da amostra do ensaio 7 após 90 dias de armazenamento.

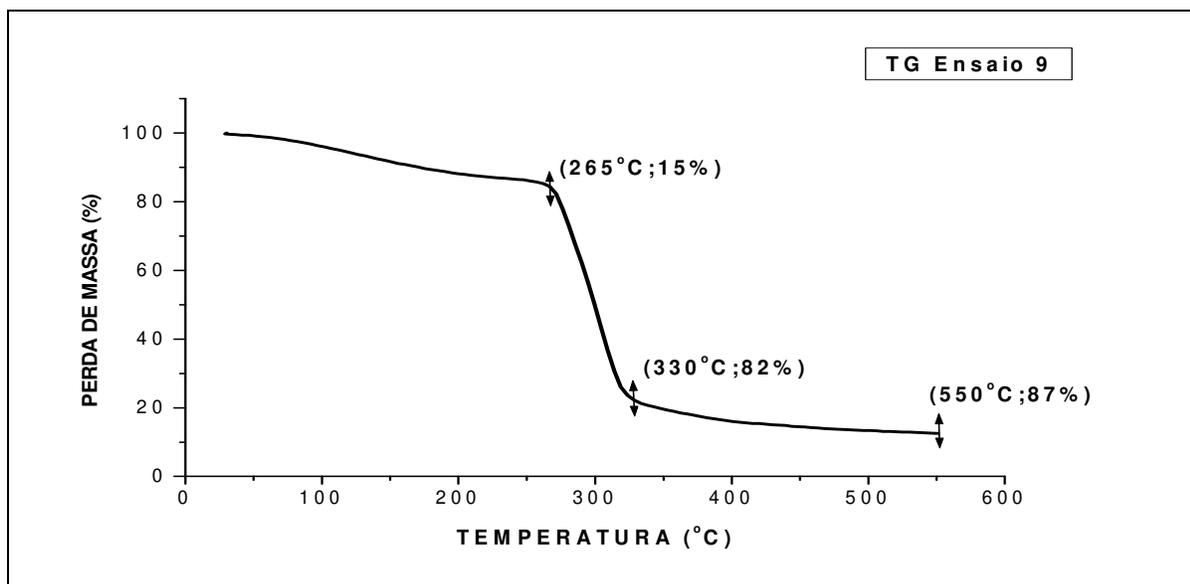


Figura A.6.4. Termograma de TG da amostra do ensaio 9 após 90 dias de armazenamento.

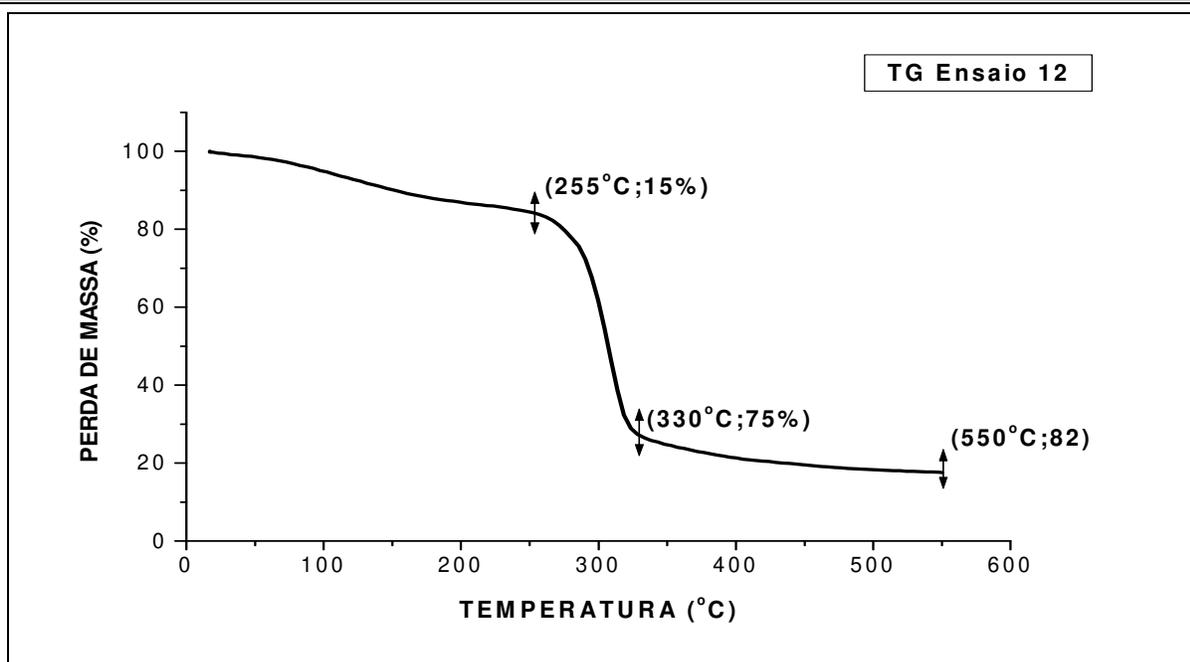


Figura A.6.5. Termograma de TG da amostra do ensaio 12 após 90 dias de armazenamento.