

LUCAS NARCIZO DE MOURA

***Obtenção e Caracterização de Amido Termoplástico Modificado  
com Ácido Cítrico***

São Paulo  
2012

Departamento de Engenharia  
Metalúrgica e de Materiais da  
Escola Politécnica da USP

LUCAS NARCIZO DE MOURA

***Obtenção e Caracterização de Amido Termoplástico Modificado  
com Ácido Cítrico***

Trabalho de formatura apresentado à  
Escola Politécnica da Universidade de  
São Paulo

Departamento de Engenharia  
Metalúrgica e de Materiais.

Orientadora:  
Profa. Dra. Ticiane Sanches Valera

São Paulo  
2012

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por tudo tenho até hoje.

Agradeço a minha família, amigos e namorada que ajudaram nessa caminhada a enfrentar as dificuldades da vida.

Agradeço aos meus amigos da EPUSP que sempre me ajudaram nos estudos e acima de tudo me proporcionaram ótimos momentos.

Agradeço a Profa. Dra. Ticiane Valera pela orientação, pelos ensinamentos e pelo apoio. Por todo o conhecimento adquirido nas aulas e pela cobrança nas atividades e provas que me fizeram crescer muito.

Agradeço a Profa. Ma. Camila Oliveira pelas ajuda imensa para realização dos ensaios. Também pelas conversas e discussões (tanto técnicas quanto pessoais) que me ajudaram muito na realização do trabalho.

A todos os professores do PMT que me fizeram ter gosto por estudar Engenharia de Materiais. Em especial ao Prof. Dr. Hélio Wiebeck, pelas aulas práticas, divertidas e muito proveitosas que me fizeram gostar mais de polímeros.

A todos os estudantes e funcionários do PMT que me ajudaram na realização do trabalho.

À Corn Products, do Brasil pela doação do amido de milho.

Ao CNPq, pela bolsa concedida durante o período de Iniciação Científica.

Enfim, a todos que me ajudaram direta ou indiretamente na realização desse trabalho e em toda minha jornada na EPUSP.

## RESUMO

Atualmente, fazem-se necessárias mudanças nas atitudes dos seres humanos para o bem estar das futuras gerações. Uma solução para o problema de disposição de resíduos sólidos é a utilização de materiais biodegradáveis, como o amido. O objetivo desse trabalho é desenvolver um amido termoplástico com melhores propriedades a partir do controle da composição dos plastificantes e dos parâmetros de processamento.

O amido termoplástico foi preparado utilizando glicerol e água e modificado com ácido cítrico em diferentes composições. As misturas foram processadas em mixer variando a temperatura, velocidade dos rotores e tempo de processamento. Foi idealizado um planejamento estatístico para determinar as amostras a serem escolhidas. O amido foi caracterizado com reometria de torque, espectroscopia de infravermelho, ensaios termogravimétrico, microscopia eletrônica de varredura e ensaio de tração.

Os dados obtidos foram analisados através de modelamento matemático. A partir da análise matemática, gráfica e visual dos resultados pôde-se concluir que o ácido cítrico atua como esterificante e provoca a cisão das cadeias do amido. O teor de ácido foi o fator que teve maior efeito nas características analisadas, porém a combinação dos outros parâmetros contribuiu para que esse efeito fosse modificado. Existe uma composição ótima (aproximadamente 2% de ácido e entre 20% e 30% de água) cujas propriedades mecânicas e resistência térmica são melhores. Isso porque com menores composições de ácido ocorre a esterificação sem quebrar demasiadamente as cadeias do amido, reduzindo as forças intermoleculares sem ficar susceptível à retrodegradação.

## ABSTRACT

Nowadays, changes in the human attitudes are necessary to the future generations' welfare. A solution to the solid-waste disposal problem is the use of biodegradable polymers, as the starch. The aim of this work is to develop a thermoplastic starch with better properties by means of composition and process parameters control.

The thermoplastic starch was prepared with glycerol, water and modified with citric acid in different compositions. The mixtures were processed in mixer changing the temperature, rotor speed and time of processing. It was done a statistical planning to determine the specimens' parameters. The thermoplastic starch was characterized by torque rheometer, infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, scanning electron microscopy and tensile testing.

The data obtained were analyzed by mathematic modeling. From mathematical, graphic and visual analysis, it was concluded the citric acid acts as a esterifying and causes the starch chain's break. The acid concentration was the factor that had the biggest effect in the characteristics analyzed, but the combination of the others parameters makes this effect changes. There is an optimized composition (about 2% of citric acid and from 20 to 30% of moisture) whose mechanical properties and thermal resistance are betters. That's because with less acid, it occurs esterification without break so much the chains, therefore reducing the intermolecular bonds without stay susceptible to the retrodegradation.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Consumo aparente de transformados plásticos 2000-2010 [1] .....	1
Figura 2 – Estrutura química esquemática da (a) amilose e (b) amilopectina.[4] .....	6
Figura 3 – Figuras esquemáticas da (a) estrutura tridimensional em dupla hélice dos segmentos lineares da amilopectina e da (b) estrutura em cachos da amilopectina. (Adaptação de [4]) .....	7
Figura 4 – Estrutura cristalina da amilopectina: (a) monoclinica e (b) hexagonal. Os círculos pretos representam as moléculas de água constituintes da estrutura cristalina. [4] .....	8
Figura 5 – (a) MEV e estrutura esquemática do crescimento em anéis das lamelas cristalinas e não amorfas na amilopectina. (b) MET de amido de milho ceroso (alto teor de amilopectina). (Adaptado de [7]) .....	9
Figura 6 – Estrutura em grânulos do amido de (a) milho nativo, (b) trigo e (c) batata, (d) tapioca, (e) feijão e (f) arroz obtidas por MEV. [7].....	10
Figura 7 – Microscopia ótica com luz polarizada mostrando o fenômeno cruz de malta para amido com alta amilose e para amido de feijão (figura inserida no canto inferior direito) [7] .....	11
Figura 8 - Hidrólise do amido sob a ação enzimática da amilase.[8].....	12
Figura 9 – Representação esquemática da transição de fases do amido durante o processamento térmico e sob a ação do tempo (envelhecimento). [5] .....	14
Figura 10 - Representação da estrutura química do glicerol. [11].....	16
Figura 11 – Representação da estrutura química do ácido cítrico. [12] .....	16
Figura 12 – (a) Hidrólise ácida e (b) glicosidação do amido. [14].....	17
Figura 13 - Escolha dos parâmetros para o planejamento $3^{3-1}$ fatorial.....	22
Figura 14 – Fotos retiradas das amostras após o processamento. ....	28
Figura 15 – Curva de torque para as misturas 5 e 8 com diferentes tempos e rotações.....	29

Figura 16 – Gráfico do torque final em função das composições de ácido e umidade normalizadas processadas à temperatura de 150°C, por 8 minutos e a 100 rpm. ....	30
Figura 17 – Espectro do IR com linha base e absorbância padronizada pelo pico a 1030 cm <sup>-1</sup> com os dados das amostras de TPS preparadas a 100 rpm por 8 min. ....	31
Figura 18 – Curvas de TG (a) e DTG (b) para as amostras da mistura 1. ....	33
Figura 19 – Gráfico da temperatura de degradação em função das composições de ácido e umidade normalizadas processadas à temperatura de 150°C, por 8 minutos e a 100 rpm. ....	34
Figura 20 – MEV com 1000 x de aumento das amostras (a) 20 (150°C/10% umidade) e (b) 24 (125°C/20% umidade) ambas com 4% de ácido cítrico e processadas por 15 min a 100rpm. ....	36
Figura 21 – (a) Comparação entre o aspecto visual das amostras 7 e B2 após a calandragem. (b) Filme da amostra 7 cortado para ensaio de tração ..	37
Figura 22 – Ensaio de tração para os diferentes corpos de prova das amostras 7 e B2 ensaiadas na direção de calandragem e na direção perpendicular a de calandragem. ....	38
Figura 23 – Curvas tensão-deformação para as amostra 7 (a) e B2 (b). ....	39
Figura 24 – Ensaio as amostras 7 e B2 (a) na direção de calandragem e (b) na direção perpendicular a de calandragem. ....	41
Figura 25 – Exemplo de determinação das propriedades mecânicas do material através da curva tensão-deformação .....	42

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Nomes comerciais do amido termoplástico. [9].....	19
Tabela 2 – Tabela de Planejamento 2 <sup>2</sup> com as variáveis de entrada.....	22
Tabela 3 – Composição e parâmetros de processamento das amostras.....	23
Tabela 4 – Equações de conversão para temperatura, teor de ácido e umidade para valores normalizados.....	23
Tabela 5 – Parâmetros normalizados para as diferentes misturas.....	24
Tabela 6 – Preparação das misturas.....	24
Tabela 7 - Altura relativa dos picos de éster do IR para diferentes processamentos. ....	32
Tabela 8 – Temperatura de degradação mínima e máxima para 100rpm e 8 min. ....	34
Tabela 9 – Tabela dos parâmetros das novas composições B1 e B2.....	36
Tabela 10 – Propriedades mecânicas das amostras 7 e B2 na direção de calandragem (V) e na direção perpendicular a de calandragem (H). ....	43
Tabela 11 – Propriedades mecânicas de polímeros convencionais (adaptado de [20]) .....	43



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABS	Acrilonitrila Butadieno Estireno
DMTA	Análise Diferencial Térmica Dínamo-Mecânica
DSC	Análise Calorimétrica Diferencial
IR	Espectroscopia de Radiação Infra Vermelho
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
PA	Poliamida
PEBD	Polietileno de Baixa Densidade
PEAD	Polietileno de Alta Densidade
PCL	Policaprolactona
PHB	Polihidroxibutirato
PLA	Poli(ácido láctico)
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PTFE	Politetrafluoretileno
PU	Poliuretano
PVC	Poli(cloreto de vinila)
TG	Análise Termogravimétrica
DTG	Análise Termogravimétrica Diferencial
TPS	Amido Termoplástico

## SÍMBOLOS

$T_g$	Temperatura de transição Vítrea
$T_m$	Temperatura de fusão
$\tau$	Torque

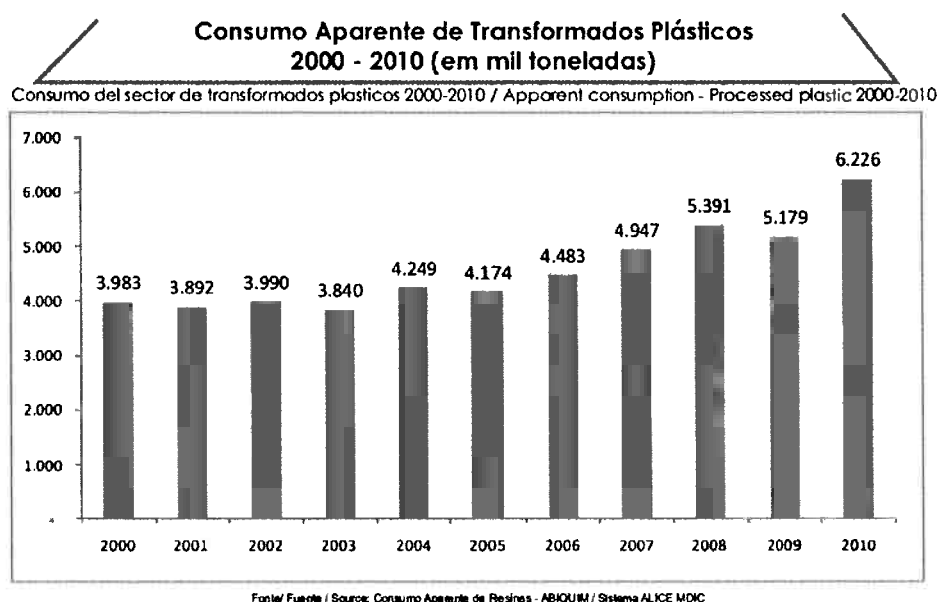
## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVO .....</b>	<b>4</b>
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>5</b>
3.1	Amido.....	5
3.1.1	<i>Estrutura química.....</i>	5
3.1.2	<i>Cristalinidade e Morfologia .....</i>	7
3.1.3	<i>Biodegradação.....</i>	11
3.2	Amido Termoplástico.....	13
3.2.1	<i>Gelatinização .....</i>	13
3.2.2	<i>Plastificantes.....</i>	14
3.2.3	<i>Propriedade do TPS .....</i>	17
3.2.4	<i>Caracterização do Amido Termoplástico.....</i>	18
3.2.5	<i>Aplicações .....</i>	18
3.3	Blendas Poliméricas.....	19
3.3.1	<i>Compatibilizantes .....</i>	20
3.3.2	<i>Blendas com TPS.....</i>	20
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>21</b>
4.1	Planejamento Estatístico .....	21
4.2	Preparação do amido .....	24
4.3	Reometria de torque.....	25
4.4	Espectroscopia de infravermelho (IR).....	25
4.5	Ensaio Termogravimétrico (TG) .....	25
4.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	26
4.7	Tratamento dos dados.....	26
4.8	Calandragem.....	27
4.9	Ensaio de Tração .....	27
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>28</b>
5.1	Análise visual .....	28
5.2	Reometria de torque.....	29
5.3	Espectroscopia de Infravermelho (IR) .....	31
5.4	Ensaio Termogravimétrico (TG) .....	32

5.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	35
5.6	Novas composições .....	36
5.7	Calandragem.....	37
5.8	Ensaio de Tração .....	38
5.8.1	<i>Anisotropia</i> .....	38
5.8.2	<i>Teor de ácido</i> .....	40
5.8.3	<i>Propriedades mecânicas</i> .....	41
6	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>44</b>
7	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>45</b>

## 1 Introdução

Nas últimas décadas, o consumo de materiais poliméricos vem crescendo muito em todo planeta. No Brasil, o consumo aparente de termoplásticos que era de aproximadamente 4 milhões de toneladas em 2000 subiu para 6,2 milhões em 2010 (crescimento de 56,3% no período), como se observa na Figura 1 [1].



**Figura 1 – Consumo aparente de transformados plásticos 2000-2010 [1]**

Aplicações que antes utilizavam materiais cerâmicos e metálicos estão cada vez mais sendo substituídos por materiais poliméricos, pelo fato de serem mais leves e possuírem muitas vezes um menor custo. No entanto, com o aumento de consumo há um aumento na geração de resíduos e na demanda por matérias-primas, que, para a grande maioria dos polímeros, é majoritariamente o petróleo.

Os polímeros por serem materiais de baixa densidade, quando são descartados em aterros e lixões, ocupam mais volume comparando com a mesma massa de outros materiais. Além disso, causam um grande impacto ecológico por serem originados (na grande maioria) pelo petróleo que é recurso não renovável.

Existem outros métodos de disposição de resíduos aplicados aos polímeros que podem solucionar o problema de espaço. Pode-se citar como exemplo o processo de incineração, o qual é capaz gerar energia através da queima dos polímeros. Entretanto, deve-se tomar cuidado, pois a queima de certos polímeros como PTFE (Teflon®) e PVC pode gerar grande quantidade de gases ácidos como HF e HCl que são tóxicos ao meio ambiente. [2]

Outra solução é reciclar o polímero. O modo de reciclagem mais utilizado (por ser a de menor custo) é a reciclagem mecânica, na qual o polímero termoplástico é separado por triagem, triturado e reprocessado em extrusoras. O problema é que, diferentemente da maioria dos materiais metálicos e cerâmicos, a reciclagem mecânica de polímeros tem um limite, pois o polímero se degrada pela ação de cisalhamento e calor a cada vez que é reprocessado. Outro problema da reciclagem é que, para tornar o processo viável, é necessário que haja conscientização da população para separar o resíduo reciclável em seus domicílios. Isso porque essa pré-triagem reduz os custos para a separação dos resíduos e os custos de transporte envolvidos na coleta e no redestinamento do lixo. [2]

Outra alternativa para solucionar esse problema é utilizar polímeros biodegradáveis. Esses materiais em condições de aterro são degradados pela ação microbiológica, reduzindo a massa ou até a completa degradação. Desse modo, reduz-se o volume de resíduos dos aterros. O mercado de polímeros biodegradáveis está em expansão e no Brasil gerou de 4 a 5 milhões de dólares em receita em 2010 [3]. Com o aumento de leis ambientais no Brasil, como a Política Nacional dos Resíduos Sólidos aprovada em 2010, a tendência é do mercado de polímeros biodegradáveis crescer ainda mais no nosso país.

Para reduzir o impacto causado pela utilização do petróleo como matérias-primas, pode-se utilizar biopolímeros (também chamados de polímeros verdes). Esses polímeros são de origem natural podendo ser produzidos pelos próprios organismos dos seres vivos ou são obtidos a partir de substâncias provenientes desses organismos. A vantagem de utilizar esses tipos de polímeros está na fonte de matéria-prima que, por ser renovável, causa menos impacto ambiental durante sua extração. Além disso, há uma

menor emissão de CO<sub>2</sub> (gás do efeito estufa) durante o ciclo de vida do produto, pelo fato da maior parte desses organismos realizarem fotossíntese.

Um polímero que está sendo muito estudado ultimamente é o amido que é tanto biodegradável quanto de fonte renovável (biopolímero). Além disso, possui baixo custo e é encontrado em abundância na natureza.

Os estudos estão voltados em como melhorar seu desempenho e processabilidade, já que, como a maioria dos polímeros biodegradáveis, o amido possui péssimas propriedades mecânicas, térmicas e reológicas. Para melhorar essas propriedades e sua processabilidade, são adicionados plastificantes para formar o chamado amido termoplástico (TPS, do inglês *thermoplastic starch*).

## 2 **Objetivo**

Esse trabalho tem como objetivo principal desenvolver um amido termoplástico com melhores propriedades através do controle da composição de plastificantes e dos parâmetros de processamento. O amido termoplástico produzido e o conhecimento envolvido nesse trabalho será utilizado em outros trabalhos para o desenvolvimento de blendas do TPS com outros polímeros.



### 3 Revisão Bibliográfica

No desenvolvimento desse trabalho, foi realizada uma revisão bibliográfica acerca dos principais conceitos relacionados ao tema proposto. Primeiramente serão abordadas as características e propriedades do amido natural. Em seguida, serão expostos conceitos sobre o amido termoplástico. Outro conceito abordado que não está relacionado diretamente a esse trabalho, porém é importante para a análise e o prosseguimento dele é o de blendas poliméricas que também será exposto a seguir.

#### 3.1 Amido

O amido é um carboidrato que tem a função de armazenar energia para a maioria das plantas. Normalmente se concentra nas raízes, sementes e tubérculos. É geralmente extraído de milho, batata, mandioca, trigo e tapioca. [4,5]

É um polímero biodegradável e compostável. É uma importante fonte de carboidratos sendo assim muito utilizado na indústria alimentícia. Pode ser modificado físico, químico e biologicamente para ser usado em diversas outras aplicações.

##### 3.1.1 Estrutura química

O amido é um polímero natural 99% formado por dois tipos de macromoléculas: uma ramificada (a amilopectina) e outra linear (a amilose). A Figura 2 mostra as estrutura química desses dois componentes. Ambas as macromoléculas são homopolímeros de D-glicose, porém possuem diferentes estruturas de cadeia. Há outros constituintes no amido comercial como proteínas e lipídeos (que representam menos de 0,6% em massa) e outras impurezas como Ca, Mg, P, K e Na (que representam menos de 0,4% em massa). [4,6]

A amilose possui cadeia linear composta de unidades de glicose ligadas por ligações  $\alpha$ -1-4 glicosídicas. Possui massa molar entre  $10^5$  e  $10^6$  g/mol e grau de polimerização de 324 a 4920.

Já a amilopectina tem cadeia ramificada composta de unidades de glicose que, além das ligações  $\alpha$ -1-4 glicosídicas, contém ligações cruzadas  $\alpha$ -1-6 entre um grupo hidroxila de uma cadeia de glicose e o carbono 6 da glicose de outra cadeia. Possui massa molar entre  $10^6$  e  $10^9$  g/mol e um grau de polimerização entre 8000 e 13000. [4,6]

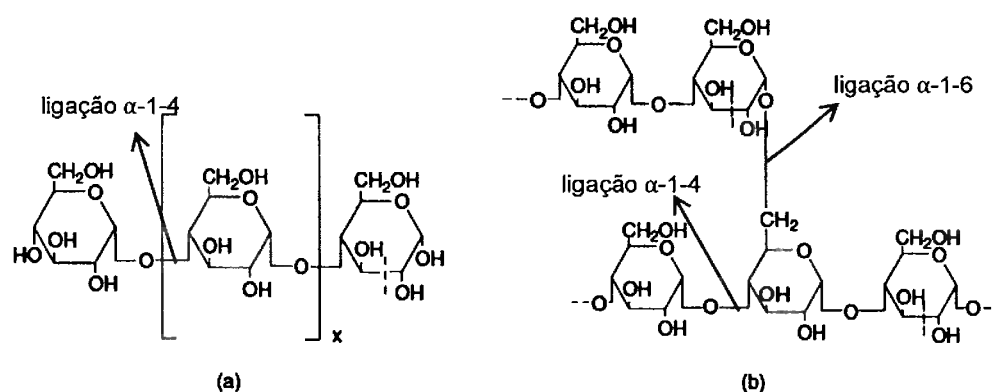
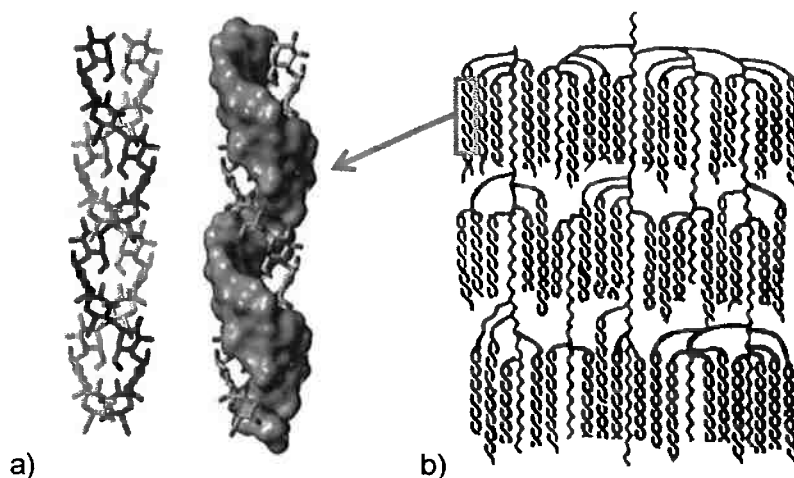


Figura 2 – Estrutura química esquemática da (a) amilose e (b) amilopectina.[4]

Na Figura 3, pode-se observar a estrutura em duplas hélices que ocorre nas seções lineares da amilopectina. Essa estrutura se deve às ligações do tipo alfa que há entre as unidades de glicose e por causa das ligações intermoleculares (principalmente ligações de hidrogênio devido às hidroxilas) que mantém a estrutura nessa forma. Por essa configuração de ligação (do tipo  $\alpha$ ) também, o amido é susceptível a ataques químicos e é altamente higroscópico.



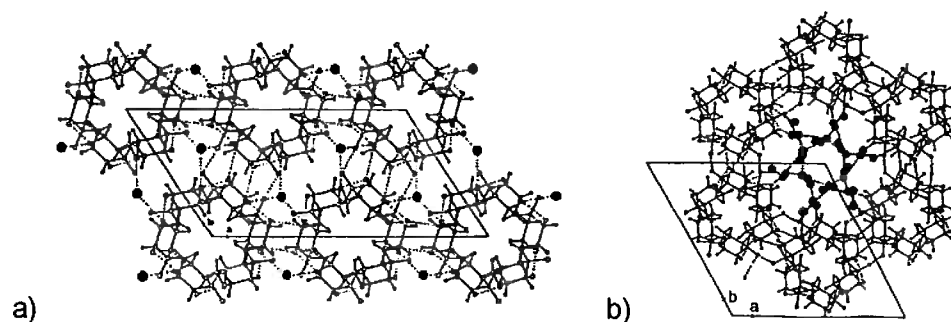
**Figura 3** – Figuras esquemáticas da (a) estrutura tridimensional em dupla hélice dos segmentos lineares da amilopectina e da (b) estrutura em cachos da amilopectina. (Adaptação de [4])

### 3.1.2 Cristalinidade e Morfologia

O amido é um polímero semicristalino e possui uma microestrutura organizada em grânulos [4]. Por causa dessa forma de estrutura, portanto, não pode ser facilmente processado através do aumento da temperatura, como são processados os polímeros termoplásticos. [6]

A cristalinidade do amido está entre 20 e 45%. Essa cristalinidade se deve principalmente às partes lineares das cadeias de amilopectina. Por causa das forças intermoleculares as partes lineares da cadeia de amilopectina (que possuem estrutura de dupla hélice) se alinham de modo a formar micelas cristalinas. Essas micelas podem se organizar de lamelas isoladas ou na forma radial formando uma estrutura de anéis.

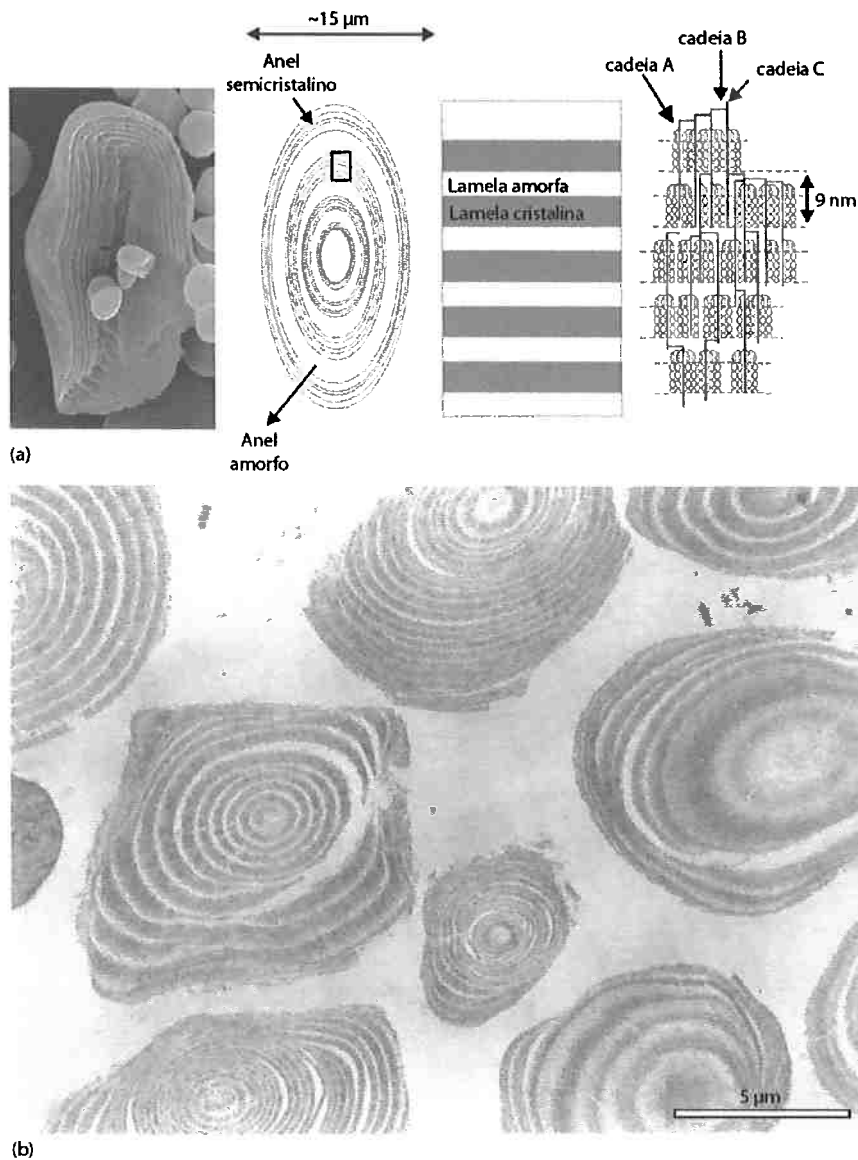
Na Figura 4 estão representados os dois tipos de estruturas cristalinas encontradas na amilopectina. Uma é monoclinica (chamada de tipo A) e é encontrada em cereais. Já a outra é hexagonal (chamada de tipo B) e é encontrada em tubérculos. Existe também um padrão encontrado em sementes e raízes chamada de tipo C o qual acredita-se ser uma mistura dos tipos A e B. [6]



**Figura 4** – Estrutura cristalina da amilopectina: (a) monoclinica e (b) hexagonal. Os círculos pretos representam as moléculas de água constituintes da estrutura cristalina. [4]

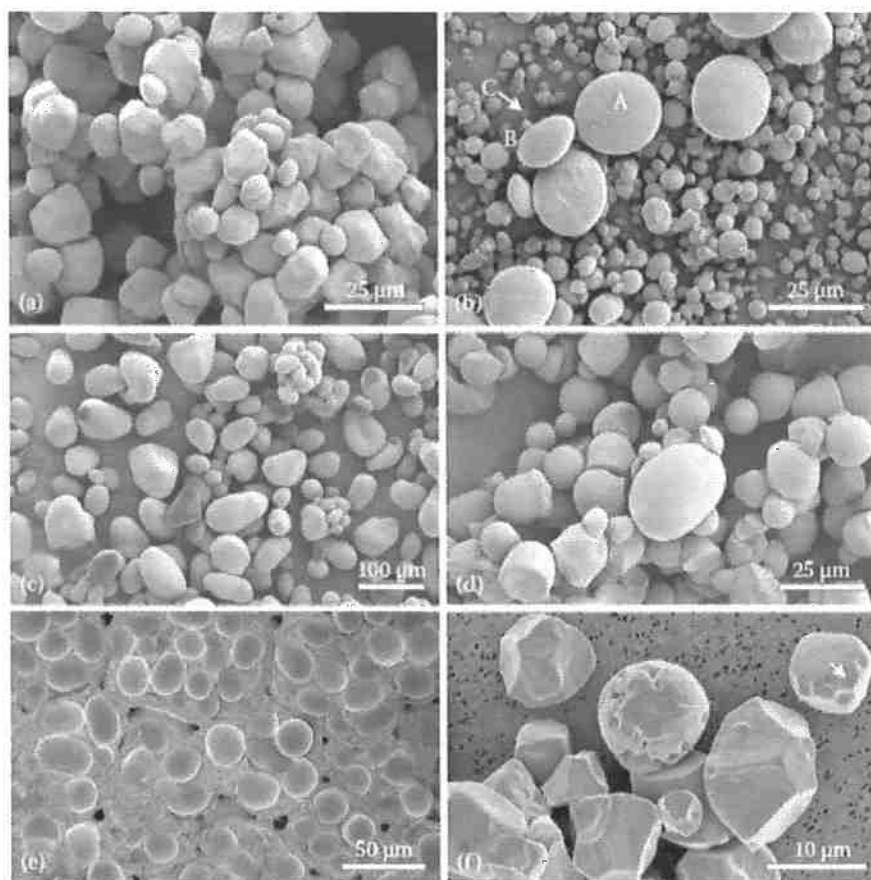
Na Figura 5 pode-se observar essa estrutura. Cada lamela tem o tamanho de aproximadamente 5 nm e o espaçamento entre os anéis observado é de 9 nm. Os grânulos de amido de trigo foram atacados com ácido e observados em MEV, evidenciando o crescimento radial das lamelas cristalinas. Na Figura 5b, é mostrado uma microscopia eletrônica de transmissão (MET) também evidenciando o crescimento radial das micelas cristalinas. [7]

Também pode ser observada cristalinidade na amilose. Durante o processo de gelatinização (que será abordado mais a frente nesse trabalho), com o aumento da temperatura as moléculas de amilose podem se ordenar em hélices simples formando a cristais do tipo V. [5]



**Figura 5** – (a) MEV e estrutura esquemática do crescimento em anéis das lamelas cristalinas e não amorfas na amilopectina. (b) MET de amido de milho ceroso (alto teor de amilopectina). (Adaptado de [7])

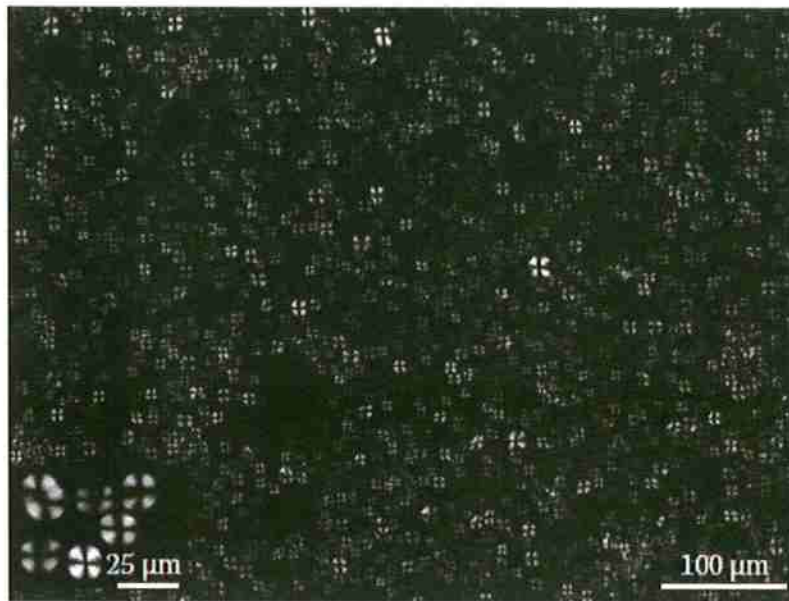
A estrutura de grânulos do amido pode ser vista na Figura 6. Pode-se ver que de acordo com a origem, o amido se estrutura em grânulos com formatos e tamanhos diferentes que variam de 2 até 100 μm [6].



**Figura 6** – Estrutura em grânulos do amido de (a) milho nativo, (b) trigo e (c) batata, (d) tapioca, (e) feijão e (f) arroz obtidas por MEV. [7]

Na Figura 7, pode-se observar que sob incidência de luz polarizada é possível observar padrões luminosos denominados cruz de malta. Isso ocorre devido à birrefringência gerada pela orientação radial das moléculas de amilose e amilopectina. Essas moléculas que se alinham sob ação das ligações de hidrogênio formando micelas cristalinas que crescem de forma radial formando esferulitos. Logo, interferem na polarização da luz causando esse fenômeno observado. [6]

Na Figura 7 também podemos observar que o tamanho dos esferulitos é maior para o amido de feijão comparando com um amido de alto teor de amilose. Isso evidencia que a molécula que dá a cristalinidade no amido é a amilopectina.



**Figura 7** – Microscopia ótica com luz polarizada mostrando o fenômeno cruz de malta para amido com alta amilose e para amido de feijão (figura inserida no canto inferior direito) [7]

### 3.1.3 Biodegradação

A biodegradação consiste na mudança da estrutura natural do material por meio de reações químicas produzidas pelo metabolismo de micro-organismos. Diversos fatores ambientais influenciam na sua ação, tais como temperatura, pH, umidade, teor de oxigênio, quantidade de nutrientes. Fatores do material como composição química e área superficial específica também vão afetar a sua biodegradabilidade. Além disso, o tipo de micro-organismo (espécie de bactéria ou fungo) que habita o local influenciará na velocidade de degradação e nos produtos finais gerados da atividade metabólica. [8]

Há dois mecanismos de biodegradação:

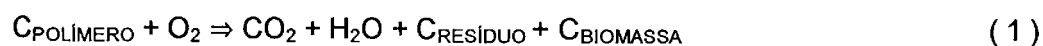
- por ação enzimática, onde as reações de biodegradação são catalisadas por enzimas produzidas pelos micro-organismos ou;
- por ataques físico-químicos, que ocorrem no processo de digestão no qual normalmente são produzidos ácidos.

Para biodegradação de polímeros, existem diversas definições. A norma ISO472:1998 define como biodegradação de plásticos como a perda de

propriedades causada pela mudança na estrutura química. Já na norma ASTM D20.96, biodegradação em plásticos ocorre quando há quebra na cadeia polimérica. A Sociedade Japonesa de Plásticos Biodegradáveis propõe que ocorre biodegradação em plásticos somente quando há diminuição na massa molar do polímero. [8]

Durante o processo de síntese biológico, através da respiração do micro-organismo, ocorre a liberação de gás carbônico. Isso ocorre tanto micro-organismos aeróbicos quanto em anaeróbicos que obedecem a reações 1 e 2, respectivamente. [9]

#### Biodegradação Aeróbica:



#### Biodegradação Anaeróbica:



Fonte:[9]

No caso específico do amido, a biodegradação ocorre principalmente pela hidrólise da cadeia polimérica sob ação enzimática. Pela ação das enzimas amilases, são quebradas as ligações  $\alpha$ -1,4 das cadeias tanto de amilose quanto de amilopectina, como mostrado na Figura 8. Pela ação das enzimas glicosidases, as ligações  $\alpha$ -1,6 presentes na amilopectina são quebradas. [8]

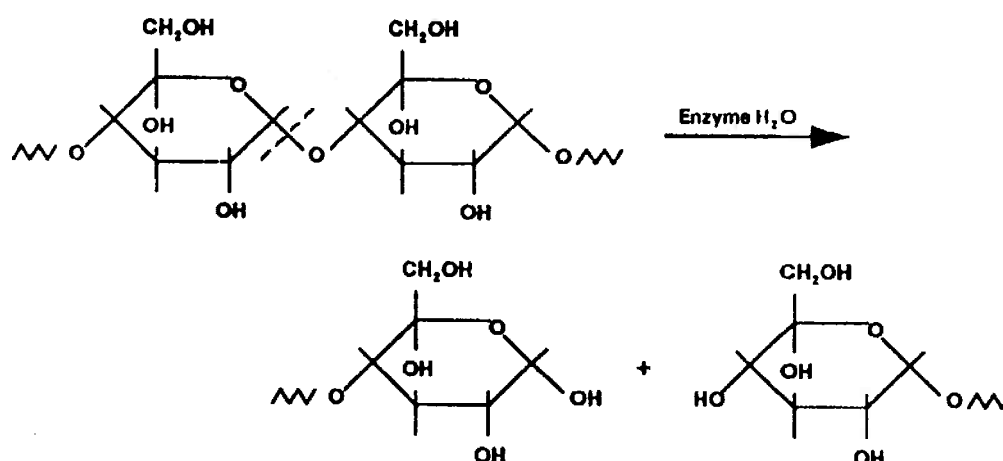


Figura 8 - Hidrólise do amido sob a ação enzimática da amilase.[8]



### 3.2 Amido Termoplástico

O amido termoplástico (TPS – Thermoplastic Starch) é o nome dado ao amido que após um processamento térmico com a adição de plastificantes se transforma em um polímero que pode ser processado. Esse processamento térmico envolve o processo de gelatinização que será descrito a seguir.

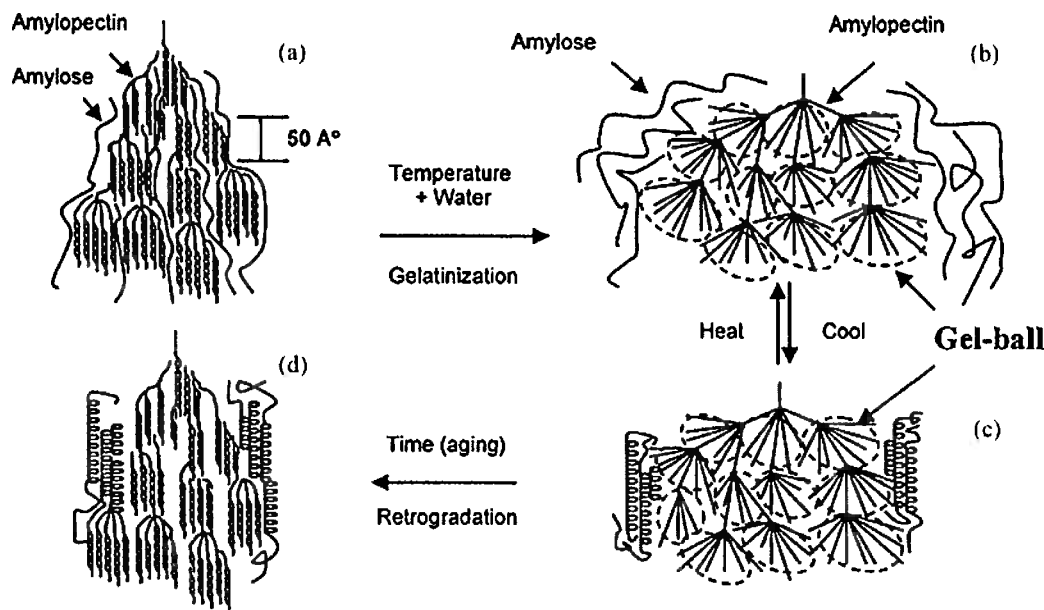
#### 3.2.1 Gelatinização

A partir da reação com a água, há um intumescimento dos grânulos. Os grânulos se incham com a ação das moléculas de  $H_2O$  que difundem entre as macromoléculas e enfraquecem as ligações intermoleculares (que são principalmente ligações de hidrogênio) das cadeias de amilopectina. Durante o intumescimento ocorre desestruturação dos grânulos e as moléculas de amilose e de amilopectina são lixiviadas para fora do grânulo podendo se tornar solúveis em água a temperaturas de 130 a 150°C. [6]

A Figura 9 mostra esquematicamente as reações que ocorrem durante o processamento térmico do amido e após a ação do tempo. A água e outros plastificantes, com o aumento da difusão devido ao aumento de temperatura, entram na estrutura da amilopectina inchando-a e formando uma estrutura chamada *gel-ball*. Desse modo aumenta-se a mobilidade das cadeias poliméricas reduzindo a  $T_g$  (temperatura de transição vítrea). [5]

Quando há um aumento na temperatura e na taxa de cisalhamento (como, por exemplo, ocorre num misturador ou numa extrusora), esse processo aumenta podendo ocorrer completa dissolução dos cristalitos. Isso porque o cisalhamento promove a cisão das cadeias e a fragmentação da estrutura granular. Após o resfriamento, ocorre a formação de um gel. Esse processo é chamado então de gelatinização. [5]

Durante a gelatinização há um aumento de viscosidade que pode ser detectado por meio de reometria de torque durante o processamento. Como há o inchamento da estrutura, ocorre um aumento do torque registrado no ensaio logo depois do pico de alimentação da mistura.



**Figura 9** – Representação esquemática da transição de fases do amido durante o processamento térmico e sob a ação do tempo (envelhecimento). [5]

Depois de gelatinizar, pode ocorrer que seria o processo de reestruturação dos grãos e alinhamento das cadeias que cristaliza novamente a estrutura, como esquematizado na Figura 9d. As moléculas de amilose formam estruturas em simples hélices e a amilopectina volta a seu estado original, porém sem as moléculas de amilose entre suas ramificações. [5]

Esse processo, chamado retrodegradação, ocorre com a ação do tempo, por ser termodinamicamente mais favorável esse estado, porém cineticamente depende da difusão da água para fora dos grânulos para ocorrer. A retrodegradação não é desejável, já que fragiliza o material e assim deve ser evitada. Para isso são utilizados diferentes plastificantes. [5]

Desse modo, após o processo de gelatinização e resfriamento formamos o amido termoplástico (*Thermoplastic Starch* – TPS). Também podemos encontrar na literatura outros nomes como *plasticized starch*.

### 3.2.2 Plastificantes

Plastificantes são substâncias que, ao entrar na estrutura dos polímeros, aumentam a flexibilidade e a processabilidade do polímero. Geralmente, são moléculas pequenas e pouco voláteis que são adicionadas a polímeros de alto peso molecular para diminuir sua viscosidade e melhorar sua processabilidade.

O plastificante reduz as ligações intermoleculares entre as cadeias poliméricas, reduzindo assim a  $T_g$  do polímero. Desse modo, os plastificantes promovem a gelatinização. Além disso, pode-se evitar a retrodegradação com a escolha adequada de plastificantes. [6]

Dentre os plastificantes geralmente adicionados ao amido pode-se citar o glicerol (como o mais usado), a formamida, o ácido cítrico, a ureia, o sorbitol e a própria água. [10]

Após misturar o plastificante, o amido e outros aditivos, a mistura pode ser processada por meios de extrusão reativa de forma contínua ou em batelada por meio de um mixer. O mixer é um equipamento que possui temperatura e rotação controladas e que, através das altas taxas de cisalhamento, promovem o amolecimento, a fusão do material favorecendo o processo de gelatinização. [5]

A seguir será exposto características específicas para os plastificantes utilizados nesse trabalho: água, glicerol e ácido cítrico.

#### 3.2.2.1 Água

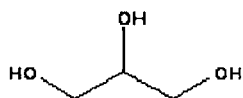
A água é o elemento responsável pela gelatinização do amido e sem ela não é possível formar o amido termoplástico. Ela possui um efeito significativo na viscosidade aparente do fundido. Durante o processamento com água há inicialmente um aumento na viscosidade. Com a ação das tensões de cisalhamento, ocorre fragmentação das moléculas reduzindo a viscosidade.

Oteniente et al. (apud [5]) processou amido de trigo com 10% de glicerol e 2% de óleo de linhaça epoxidado e observou que com o aumento de 10% para 16% na umidade houve uma redução em 10 vezes na viscosidade aparente. Nesse trabalho, foi observada uma relação exponencial entre o teor de água e a viscosidade.

Quanto ao  $n$  (expoente da lei de potência) não há uma relação consistente com o teor de água. Alguns apresentam que há um aumento de  $n$  com o aumento da umidade, outros não vêem relação significativa entre os 2 e outros ainda observam um efeito inverso.[5]

### 3.2.2.2 Glicerol

O glicerol, ou propano-1,2,3-triol, e ainda chamado comercialmente de glicerina, é um álcool com 3 hidroxilas como mostra a Figura 10.

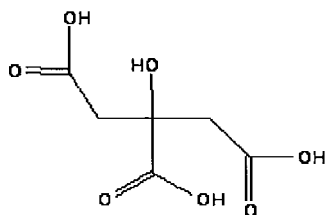


**Figura 10** - Representação da estrutura química do glicerol. [11]

Com o aumento no teor de glicerol há uma diminuição na viscosidade aparente. Para o  $n$  também não há dados consistentes. Trabalhos realizados com amido de milho ceroso (que possui alto teor de amilopectina), mostraram que com o aumento do teor de glicerol há uma diminuição de  $n$ . Porém em outros trabalhos não houve dados conclusivos. Isso ocorre porque muitos parâmetros são envolvidos no processamento que influenciam o  $n$ . [5]

### 3.2.2.3 Ácido Cítrico

O ácido cítrico, ou ácido 2-hidroxi-1,2,3-propanotricarboxílico, é um ácido orgânico fraco encontrado no organismo de diversas plantas como os citrinos. Na Figura 11, pode-se observar que há 3 grupos carboxilas e 1 grupo hidroxila. Não é tóxico e por isso é muito utilizado na indústria alimentícia como acidulante e conservante (antioxidante). Sendo assim é uma substância que pode ir ao meio ambiente sem que haja significativos impactos ambientais desfavoráveis.



**Figura 11** – Representação da estrutura química do ácido cítrico. [12]

Com o aumento do teor de ácido cítrico há uma diminuição da viscosidade [5]. Isso ocorre até um limite, quando ocorre estabilização na viscosidade, que ocorre quando a composição de ácido chega por volta dos

20% [13]. Devido à hidrólise, ocorre a fragmentação do amido diminuindo sua massa molar e reduzindo, portanto, sua viscosidade. A acidez do ácido cítrico além de ajudar a promover a hidrólise, promove a glicosidação na presença de glicerol como mostra a Figura 12.

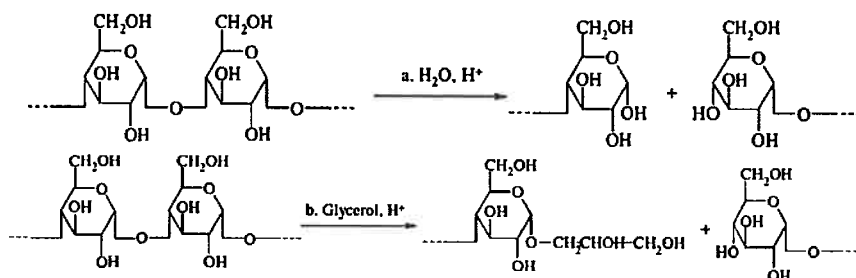


Figura 12 – (a) Hidrólise ácida e (b) glicosidação do amido. [14]

O ácido cítrico também pode provocar a **esterificação** do amido a partir da reação com as hidroxilas presentes na cadeia. Isso faz com que se reduzam as forças inter e intramoleculares permitindo uma maior plastificação do amido. Além disso, evita a retrodegradação, pois, diminuindo as ligações de hidrogênio, diminui a difusão da água entre as macromoléculas do amido. [13]

O ácido cítrico pode ser usado como aditivo secundário para o glicerol no TPS. Como falado anteriormente é um importante compatibilizante para o TPS formar uma blenda com outro polímero. Isto porque sua acidez é propícia para a fragmentação e dissolução dos grânulos de amido de milho, além de deteriorar os emaranhados da cadeia de amido e enfraquecer a interação entre as moléculas de amido. [13,15]

Segundo Miranda e Carvalho [15], o ácido cítrico se mostrou um bom compatibilizante para a blenda PEBD com TPS formado com 30% em massa de glicerol. Obteve-se uma fase dispersa fina e homogênea para blends de PEBD/TPS 1:1 com teores de 1,0-1,5% de ácido cítrico. Além disso, a blenda teve uma redução grande na absorção de água chegando a 3% (valores equivalentes a absorções de água para poliamidas 6 e 6,6).

### 3.2.3 Propriedade do TPS

O TPS possui características interessantes, como baixo custo, o fato de ser obtido de fontes renováveis e, além disso, ser um polímero biodegradável.

Porém, como a maioria dos biopolímeros, o TPS possui propriedades mecânicas muito inferiores a polímeros tradicionais de origem petrolífera. Ademais, o amido termoplástico tem baixa resistência química pelo fato de ser altamente higroscópico.

Por isso, há muitas limitações para aplicações do TPS puro. Para melhoria de propriedades, ultimamente muitos trabalhos estão focados em desenvolver blendas e compósitos a base de TPS [10,15,16]. Entretanto, por se tratar de um assunto relativamente novo, ainda estão testando novos plastificantes que melhorem o desempenho do amido plastificado.

#### 3.2.4 Caracterização do Amido Termoplástico

Para o desenvolvimento de novas composições de TPS diversas técnicas de caracterização que são utilizadas nos polímeros convencionais, são também utilizadas para o amido. Podemos citar como técnicas de caracterização:

- Análise Calorimétrica Diferencial (DSC): determinar  $T_g$  e  $T_m$  e temperatura de gelatinização;
- Análise Termogravimétrica (TG): analisar a termodegradação;
- Análise Diferencial Térmica Dinamo-Mecânica (DMA): determinar  $T_g$  e comportamento viscoelástico;
- Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR): analisar a composição e o quanto de reagente reagiu;
- Microscopia eletrônica de varredura (MEV): analisar morfologia da fratura e ver o quanto plastificou.

#### 3.2.5 Aplicações

Comercialmente pode ser encontrado (puro ou em blendas) com os nomes mostrados na Tabela 1. [9]

**Tabela 1 - Nomes comerciais do amido termoplástico. [9]**

Nome comercial	Fornecedor	Origem	Website
Master-Bi	Novamont	Itália	<a href="http://www.novamont.com">www.novamont.com</a>
Plantic	Technologies	Austrália	<a href="http://www.plantic.com.au">www.plantic.com.au</a>
Não informado	Biomater	Brasil	<a href="http://www.biomater.com.br">www.biomater.com.br</a>
Solanyl	Rodenberg Biopolymers	Holanda	<a href="http://www.biopolymers.nl">www.biopolymers.nl</a>
Bioplast	Biotec GmbH	Alemanha	<a href="http://www.biotec.de">www.biotec.de</a>
ECO-FOAM	National Starch	Alemanha	<a href="http://www.eco-foam.com">www.eco-foam.com</a>

Dentre as aplicações podemos citar diversas principalmente na área de embalagens como sacolas compostáveis, espumas protetoras, filmes e na área agrícola como recipientes para plantação de mudas, revestimento protetivos de sementes, agente controlador de crescimento e filmes agrícolas. [17]

### 3.3 Blendas Poliméricas

Segundo Utracki [18], blendas poliméricas são definidas como a mistura de dois ou mais polímeros (ou copolímeros) sendo que suas composições são superiores a 2% em massa. São normalmente obtidas por meio de mistura mecânica do polímero fundido, geralmente feito em extrusoras.

As blendas representam hoje cerca de 1/3 do mercado de polímeros [18] sendo utilizadas em diversas aplicações principalmente na indústria de embalagens, automotiva, aeroespacial e de bens de consumo (eletroeletrônicos, utensílios em geral, etc.). O grande uso de blendas de hoje se deve ao fato do desenvolvimento de blendas ter um custo de desenvolvimento muito inferior ao custo de desenvolvimento de novos polímeros e ao mesmo tempo conseguem produzir um material com propriedades que são combinações das propriedades dos polímeros formadores da blenda. [18]

Como normalmente se misturam polímeros de propriedades e composições químicas bastante distintas, a maioria das blendas são imiscíveis. Assim sendo é necessário que se utilizem compatibilizantes para que haja um sinergismo de propriedades.

### 3.3.1 Compatibilizantes

Compatibilizantes são substâncias que através de reações físico-químicas reduzem as tensões interfaciais dos componentes da blenda modificando a morfologia final da blenda [18]. Assim o controle da morfologia é extremamente importante para controlar a compatibilidade e assim melhorar as propriedades da blenda.

Os compatibilizantes têm a função de: [18]

- 1- Reduzir a tensão interfacial;
- 2- Estabilizar a morfologia contra a ação da temperatura ou de cisalhamento durante o processamento
- 3- Prover adesão interfacial no estado sólido.

### 3.3.2 Blendas com TPS

Atualmente há muitos trabalhos na literatura estudando o desenvolvimento de blendas a base de TPS. Parte dos trabalhos está relacionada a blendas de TPS com outros polímeros biodegradáveis (como o PCL, PLA e PHB) e outra parte está relacionada a blendas com polímeros convencionais a base de petróleo e não biodegradáveis (como o PEBD, PEAD, PP, PS, PA, PU e ABS). [10]

Como a maioria dos polímeros sintéticos são hidrofóbicos e o amido é hidrofílico, medidas devem ser tomadas para compatibilizar a blenda. Uma alternativa é adicionar compatibilizantes esterificantes que reagem com as hidroxilas (-OH) do amido reduzindo, pois, seu caráter hidrofílico. Dentre os compatibilizantes com essas características podemos citar ácidos carboxílicos como o ácido cítrico e ácido ascórbico. Com a esterificação das hidroxilas promovidas por esses ácidos, há uma redução nas forças intermoleculares, melhorando logo a compatibilidade da blenda.

Além disso, o ácido cítrico pode promover a hidrólise da cadeia, reduzindo a massa molar e assim provocando uma redução na viscosidade. Com uma viscosidade mais baixa pode melhorar a processabilidade da blenda, caso o TPS seja a fase dispersa. [15]



## 4 **Materiais e Métodos**

Através de uma pesquisa bibliográfica e pelos equipamentos que haviam disponíveis, foi selecionado o procedimento que julgamos como o ideal. A escolha dos ensaios foi com a intenção de caracterizar o material sem medir propriedades finais das amostras. Após essa caracterização foi feita uma seleção das amostras com melhores parâmetros e com essas amostras foram feitos ensaios mecânicos de tração para avaliar o desempenho do material.

Isso foi feito, pois a intenção é prosseguir esse trabalho no futuro, utilizando o conhecimento adquirido para formar blendas dos TPS produzidos com outros polímeros.

### 4.1 **Planejamento Estatístico**

Cinco parâmetros de entrada foram escolhidos: 2 de composição (umidade e teor de ácido cítrico) e 3 de processamento (temperatura, velocidade dos rotores e tempo). Pelos resultados apresentados na literatura [5,6,14,16,19], estabeleceu-se os intervalos de variações dos parâmetros. Também se observou que os parâmetros mais relevantes a serem analisados são a umidade, o teor de ácido e a temperatura de processamento. Para essas variáveis de entrada escolhemos 3 níveis de intensidade e para as demais 2 níveis.

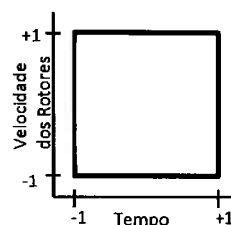
Se fosse fazer todas as combinações possíveis, haveria um total de 108 amostras o que tornaria o estudo inviável. Assim, foi utilizado um planejamento fatorial  $2^2 \times 3^{3-1}$ , onde as variáveis de entrada de  $2^2$  são o tempo (8 e 15min) e velocidade dos rotores (100 e 150rpm) durante o processamento no mixer; e  $3^{3-1}$  (com  $n=3$ ) possui variáveis de entrada temperatura de processamento (100, 125 e 150°C), teor de umidade (10, 20, 30%) e teor de ácido (0, 4 e 10%) na mistura.

No planejamento  $2^2$  temos dois níveis -1 (mínimo) e +1 (máximo) para as variáveis de entrada tempo (8 e 15min) e velocidade dos rotores (100 e

150rpm). Nessa configuração todas as possíveis combinações entre as variáveis são utilizadas. Isso é mostrado na Tabela 2.

Tabela 2 – Tabela de Planejamento  $2^2$  com as variáveis de entrada.

Tempo	Velocidade dos rotores
-1	-1
-1	+1
+1	+1
+1	-1



Utilizando o fatorial com 3 níveis, para representar temos 0 para o menor nível, 1 para o nível intermediário e 2 para o maior nível. Se a análise fosse  $3^3$  teríamos a seguinte análise com 27 análises possíveis. Com o objetivo de diminuir o número de ensaios foi realizado o planejamento  $3^{3-1}$ , como mostra a Figura 13:

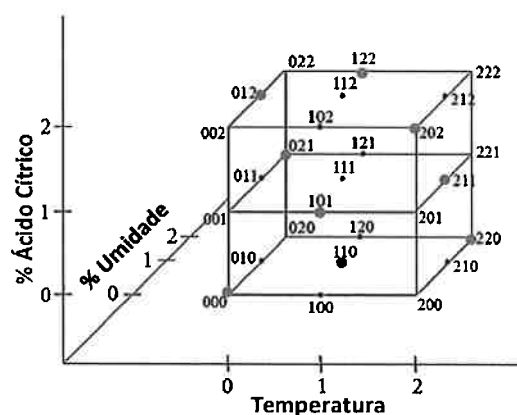


Figura 13 - Escolha dos parâmetros para o planejamento  $3^{3-1}$  fatorial

Dessa forma temos o seguinte planejamento, com 36 ensaios no total. Como mostra a Tabela 3. Verifica-se que a mesma mistura foi utilizada em 4 diferentes processamentos.

Tabela 3 – Composição e parâmetros de processamento das amostras.

Amostra	temperatura (°C)	umidade (%)	ácido (%)	tempo (min)	vel. dos rot. (rpm)
1	100	10	0	8	100
2	125	10	4	8	100
3	150	10	10	8	100
4	100	20	10	8	100
5	125	20	0	8	100
6	150	20	4	8	100
7	100	30	4	8	100
8	125	30	10	8	100
9	150	30	0	8	100
10	100	10	0	8	150
11	125	10	4	8	150
12	150	10	10	8	150
13	100	20	10	8	150
14	125	20	0	8	150
15	150	20	4	8	150
16	100	30	4	8	150
17	125	30	10	8	150
18	150	30	0	8	150
19	100	10	0	15	100
20	125	10	4	15	100
21	150	10	10	15	100
22	100	20	10	15	100
23	125	20	0	15	100
24	150	20	4	15	100
25	100	30	4	15	100
26	125	30	10	15	100
27	150	30	0	15	100
28	100	10	0	15	150
29	125	10	4	15	150
30	150	10	10	15	150
31	100	20	10	15	150
32	125	20	0	15	150
33	150	20	4	15	150
34	100	30	4	15	150
35	125	30	10	15	150
36	150	30	0	15	150

Foram fixados os parâmetros de  $2^2$  fatorial fazendo uma análise para cada par de tempo de processamento e velocidade dos rotores. Além disso, as intensidades dos parâmetros de  $3^{3-1}$  foram normalizadas para facilitar a análise da influência de cada fator. As equações de conversão para dados normalizados estão representados na Tabela 4. Na

Tabela 5 temos os parâmetros normalizados para as diferentes misturas.

Tabela 4 – Equações de conversão para temperatura, teor de ácido e umidade para valores normalizados

$T(^{\circ}\text{C}) = 25T^* + 125$	$u(\%) = 10u^* + 20$	$a(\%) = a^{*2} + 5a^* + 4$
-------------------------------------	----------------------	-----------------------------

**Tabela 5 – Parâmetros normalizados para as diferentes misturas**

Mistura	T*	u*	a*
1	-1	-1	-1
2	0	-1	0
3	1	-1	1
4	-1	0	1
5	0	0	-1
6	1	0	0
7	-1	1	0
8	0	1	1
9	1	1	-1

## 4.2 Preparação do amido

Foram utilizados glicerol anidro (PM=92,09) e ácido cítrico anidro (PM=192,13). Foi utilizada água deionizada produzida no laboratório. O amido utilizado foi o amido de milho da Corn Products (Amidex 3001) com 27% amilose. O amido foi seco em estufa por 48 horas a 110°C a vácuo para haver um maior controle da umidade das amostras.

Foram preparadas 9 misturas segundo a Tabela 6. Os teores de água e ácido que estão na Tabela 3 foram calculados em cima da massa de amido. O teor de glicerol foi mantido constante de modo que a razão mássica amido/glicerol fosse 70/30. Essas misturas já pesadas foram misturadas com auxílio de uma batedeira por 20 minutos para garantir a homogeneidade da mistura.

**Tabela 6 – Preparação das misturas**

mistura	m <sub>amido</sub> (g)	m <sub>água</sub> (g)	m <sub>glicerol</sub> (g)	m <sub>ácido</sub> (g)
1	210	21	90	0
2	210	21	90	8,4
3	210	21	90	21
4	210	42	90	21
5	210	42	90	0
6	210	42	90	8,4
7	210	63	90	8,4
8	210	63	90	21
9	210	63	90	0

### 4.3 Reometria de torque

As misturas foram armazenadas em recipientes fechado e colocadas em estufa a 25°C para haver tempo de ocorrer difusão da água e homogeneização da mistura. Então foram pesados 70 g de mistura e colocados num mixer acoplado a um reômetro de torque Thermo Haake PolyLab 900 System. Com cada mistura fez-se 4 ensaios variando o tempo de processamento e rotação dos rotores: 8 min e 100rpm; 8 min e 150 rpm; 15 min e 100 rpm e; 15 min 150 rpm.

Após o processamento as amostras foram armazenadas em sacos plásticos fechados para evitar o contato com umidade.

### 4.4 Espectroscopia de infravermelho (IR)

Foram feitas análises químicas por espectroscopia de infravermelho. Para isso as amostras foram transformadas em pó por criofratura utilizando nitrogênio líquido e prensadas em pastilhas com um substrato de 95% de KBr. Foram analisadas por absorbância e as alturas dos picos foram padronizadas em relação ao pico de 1030  $\text{cm}^{-1}$  (correspondente à ligação C-O-C do anel anidroglicose). Essa ligação não difere entre as amostras, pois dificilmente os anéis anidroglicose serão quebrados durante o processamento.

### 4.5 Ensaio Termogravimétrico (TG)

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas da temperatura ambiente até 1000°C a 20°C/min em atmosfera de  $\text{N}_2$  com fluxo de 100ml/min. Para isso, foram pesadas aproximadamente 10 mg de amostra e colocadas em cadinho aberto de alumina. Em seguida, cada amostra foi colocada no equipamento e foram obtidas as curvas de TGA e DTG (derivada da curva de TGA). Ao final do procedimento, as amostras ficaram pretas e porosas com aspecto de grafite.

#### 4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras foram criofraturadas com auxílio de nitrogênio líquido e as superfícies fraturadas foram recobertas com ouro. Em seguida, foram observadas as imagens de elétrons secundários em Microscópio Eletrônico de Varredura, Philips XL 30, com voltagem de aceleração de 20kV.

#### 4.7 Tratamento dos dados

Para as resposta numéricas obtidas a partir dos ensaios como altura do pico (no IR), torque final (da reometria de torque) e temperatura de degradação (da DTG) foi feito um modelamento matemático. Correlacionou-se essas respostas aos parâmetros com tratamento  $3^{3-1}$  fatorial, usando um modelo quadrático que, diferentemente do modelo linear, permite ter máximos e mínimos no interior dos intervalos e não somente nas extremidades. A regressão quadrática pode ser escrita como:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{33} x_3^2 + \varepsilon$$

Primeiramente foi feita uma análise correlação linear entre os termos da regressão quadrática e as resposta. Dessa análise foram retirados os parâmetros com correlação em módulo menor que 0,1.

Posteriormente foi feita a regressão somente com os termos que sobraram. Como critério de avaliação do modelo, foi analisado o  $R^2$  e o erro quadrático médio.

A análise dos parâmetros com tratamento  $2^2$  fatorial foi feita de forma mais qualitativa. Isso porque há poucos pontos para análise deixando os modelos matemáticos com muita imprecisão. Porém, como se trata de um tratamento fatorial completo, é possível se analisar a influência de cada um dos 2 parâmetros, isoladamente.

#### **4.8 Calandragem**

As amostras selecionadas, de acordo com a análise dos resultados dos testes acima citados, foram passadas em calandra Mecanoplast modelo C250. Os rolos foram ajustados de modo a produzir filmes de espessura aproximadamente iguais a 2 mm. As amostras foram passadas até obter um material de aspecto visual homogêneo.

Os filmes produzidos foram cortados com conforme a amostra do tipo V da ASTM D638-10. Foram produzidas 12 corpos de prova para cada amostra (6 na direção de calandragem e 6 na direção perpendicular a de calandragem).

#### **4.9 Ensaio de Tração**

Os ensaios de tração foram realizados no equipamento universal de ensaios QTEST (Mod. DXL) com uma taxa de deformação de 50 mm/min seguindo as especificações da norma ASTM D638-10.

Os corpos de prova foram presos com extensômetro com 40 mm de tamanho inicial.

## 5 Resultados e Discussão

### 5.1 Análise visual

Do processamento obtivemos as amostras ilustradas na Figura 14.

#### Mistura 1



#### Mistura 2



#### Mistura 3



#### Mistura 4



#### Mistura 5



#### Mistura 6



#### Mistura 7



#### Mistura 8



#### Mistura 9



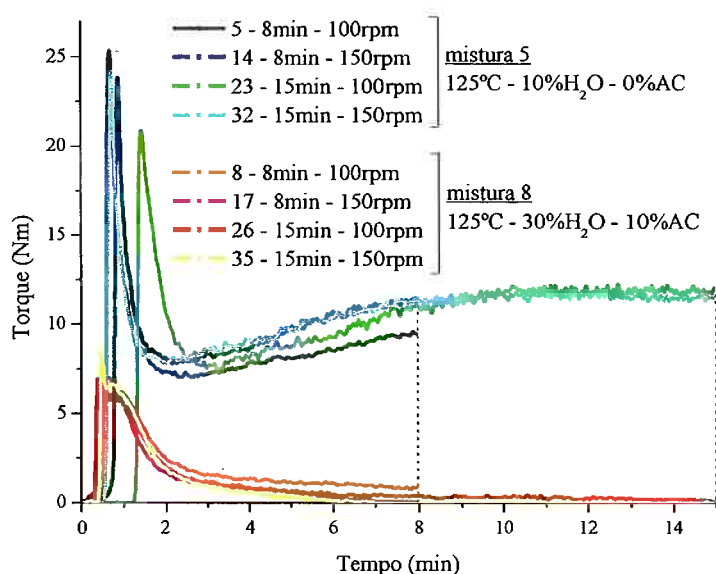
**Figura 14** – Fotos retiradas das amostras após o processamento.



Pode-se observar que as misturas submetidas a maiores tempos de processamento ficaram mais escuras. Isso pode indicar que ocorreu degradação dessas amostras. As amostras processadas a 150°C ficaram, em sua maioria, grudentas. O mesmo ocorreu com as amostras com 10% de ácido e 30% de umidade.

## 5.2 Reometria de torque

A Figura 15 apresenta curvas de torque das amostras da mistura 5 e 8 em função do tempo de processamento. Pode-se observar a ocorrência de gelatinização e variações nas propriedades reológicas, de acordo com a mudança de composição. Com a adição de água e ácido, o torque final da mistura diminuiu bruscamente. Este comportamento deve-se à presença do ácido, que através da hidrólise quebra as cadeias de amido, reduzindo a massa molar da mistura.



**Figura 15** – Curva de torque para as misturas 5 e 8 com diferentes tempos e rotações.

Há pouca influência da velocidade dos rotores no torque, porém podemos observar uma tendência a aumentar o torque para uma rotação maior.

Para amostras sem ácido (como no caso da mistura 5 representada na Figura 15) ocorreu um patamar de viscosidade onde o torque não variou com o tempo. Esse patamar se refere ao regime estacionário. Já para as misturas com ácido (como a mistura 8) ocorre uma redução do torque (e consequentemente de viscosidade) com o tempo. Esse efeito tixotrópico ocorre devido à cisão das cadeias poliméricas provocadas pela reação de hidrólise com o ácido cítrico. Essa cisão reduz a massa molar do amido, logo diminuindo sua viscosidade.

Através do tratamento dos dados de regressão para 8 min e 100rpm obtivemos o seguinte modelo:

$$\tau_{final} = 1,55 - 1,52T^* - 1,52u^* - 4,31a^* + 3,64a^{*2} - 1,15T^*u^* - 0,41T^*a^* + 1,02u^*a^*$$

(±0,05) (±0,03) (±0,03) (±0,03) (±0,03) (±0,04) (±0,06) (±0,05) (±0,05)

Fixando para  $T=150^{\circ}\text{C}$  (ou  $T^*=1$ ) temos o gráfico da Figura 16. Nesse gráfico pode-se observar mais claramente a influência da variação na quantidade de ácido e umidade no torque final. Também se pode observar que através do aumento da quantidade de ácido e umidade ocorre uma maior cisão nas cadeias levando à diminuição na viscosidade.

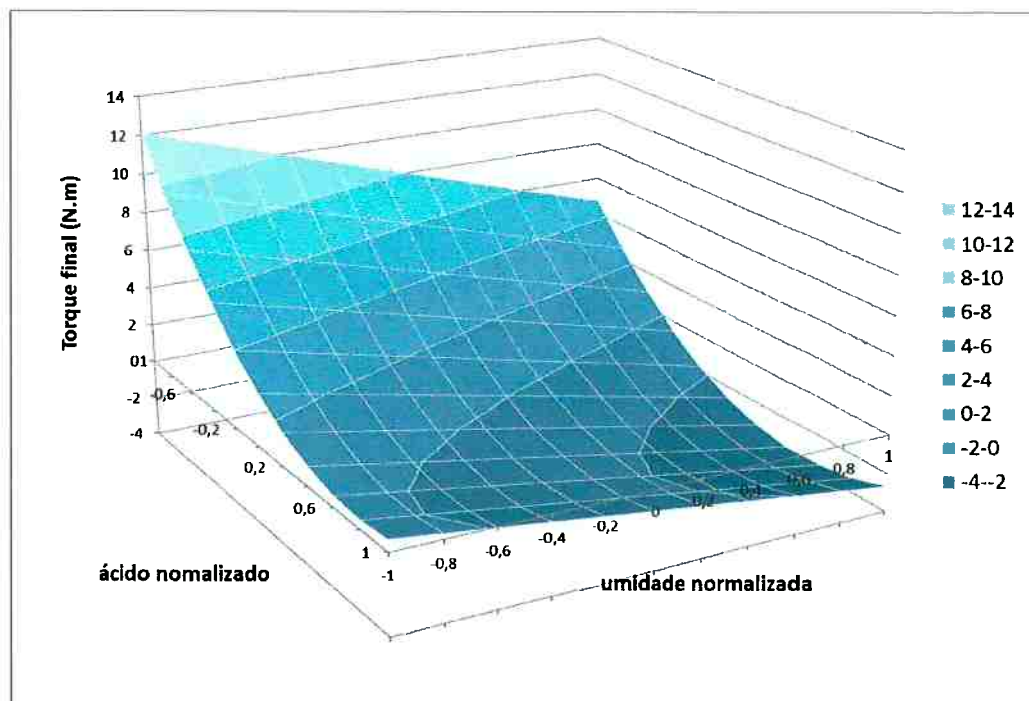
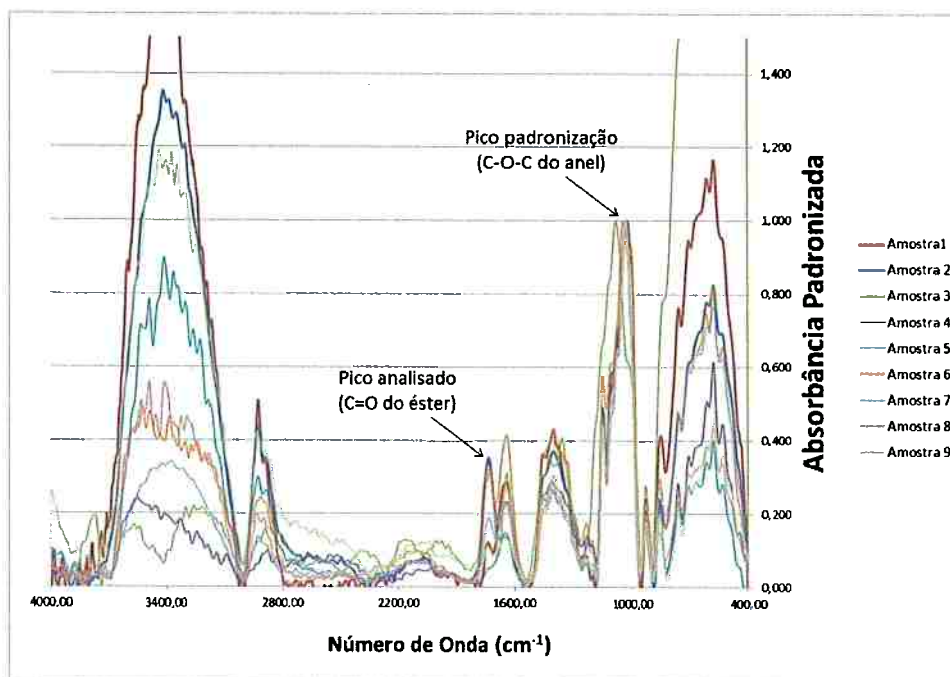


Figura 16 – Gráfico do torque final em função das composições de ácido e umidade normalizadas processadas à temperatura de  $150^{\circ}\text{C}$ , por 8 minutos e a 100 rpm.

### 5.3 Espectroscopia de Infravermelho (IR)

A Figura 17 mostra o espectro de IR para as amostras de TPS estudadas. Os valores de absorvância foram padronizados em relação ao pico de C-O-C do anel de anidroglicose que é um pico bem resolvido e deve ser igual para todas as amostras.



**Figura 17** – Espectro do IR com linha base e absorvância padronizada pelo pico a  $1030\text{ cm}^{-1}$  com os dados das amostras de TPS preparadas a 100 rpm por 8 min.

Analisou-se o pico entre  $1720$  e  $1730\text{ cm}^{-1}$  que corresponde ao estiramento da ligação C=O do éster. Na Tabela 7, observa-se a intensidade de absorvância relativa para as amostras que foram processadas por 8 minutos a 100 rpm.

Tabela 7 - Altura relativa dos picos de éster do IR para diferentes processamentos.

8min-100rpm					8min-150rpm				
		%ácido cítrico					%ácido cítrico		
		0	4	10			0	4	10
% H <sub>2</sub> O	10	0,1222	0,3533	0,3082	% H <sub>2</sub> O	10	0,5600	0,1905	2,0643
	20	0,0624	0,3202	0,3384		20	0,1333	0,2304	0,4083
	30	0,1106	0,1891	0,3322		30	0,1188	0,2292	0,5609

15min-100rpm					15min-150rpm				
		%ácido cítrico					%ácido cítrico		
		0	4	10			0	4	10
% H <sub>2</sub> O	10	0,2325	0,2121	0,5621	% H <sub>2</sub> O	10	0,2216	0,2917	0,7211
	20	0,0869	0,7148	0,3619		20	0,0967	0,7281	0,3867
	30	0,1475	0,2544	0,4510		30	0,1385	0,1707	0,2784

Legenda		T=	150°C	125°C	100°C
---------	--	----	-------	-------	-------

Não foi possível, através desses dados, obter um modelo quadrático que descrevesse a altura do pico em função dos parâmetros sem que houvesse erros significativos. Isso pode acontecer, pois não é possível fazer uma análise quantitativa com os ensaios que foram feitos da espectroscopia de IR. Também é possível que o modelo quadrático não seja o modelo matemático ideal para essa análise.

No entanto, analisando os dados, pode-se tirar algumas conclusões. Podemos observar que com o aumento da quantidade de ácido há uma tendência a se aumentar a intensidade do pico, evidenciando assim que ocorre a esterificação do amido. A umidade tem um efeito oposto, pois provoca a hidrólise (reação inversa à esterificação). A temperatura tem pouco efeito e não se pode observar um efeito conclusivo do efeito dela na esterificação.

#### 5.4 Ensaio Termogravimétrico (TG)

A Figura 18 mostra as curvas de TG e DTG para as amostras da mistura 1. Podemos observar que ocorre uma perda de massa de aproximadamente 15% a 200°C, mas a degradação ocorre com maior intensidade a 327°C. Não se observou uma diferença significativa nas análises de amostras de mesma

mistura. Sendo assim o tempo de processamento e rotação dos rotores não têm considerável influência na termodegradação.

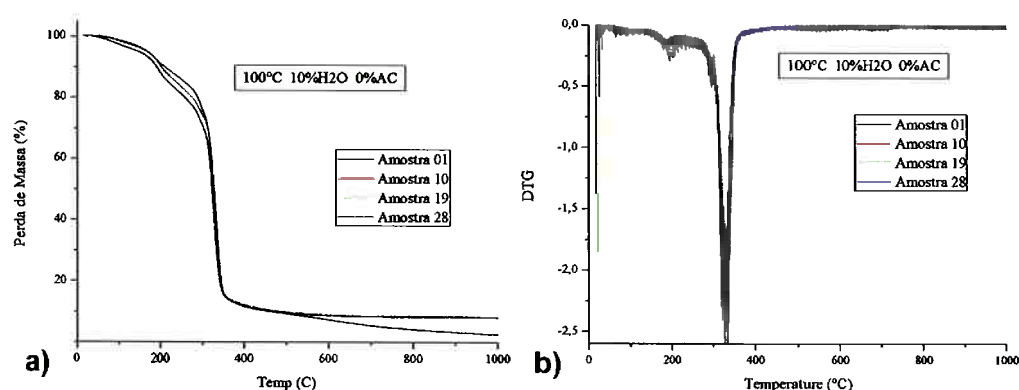


Figura 18 – Curvas de TG (a) e DTG (b) para as amostras da mistura 1,

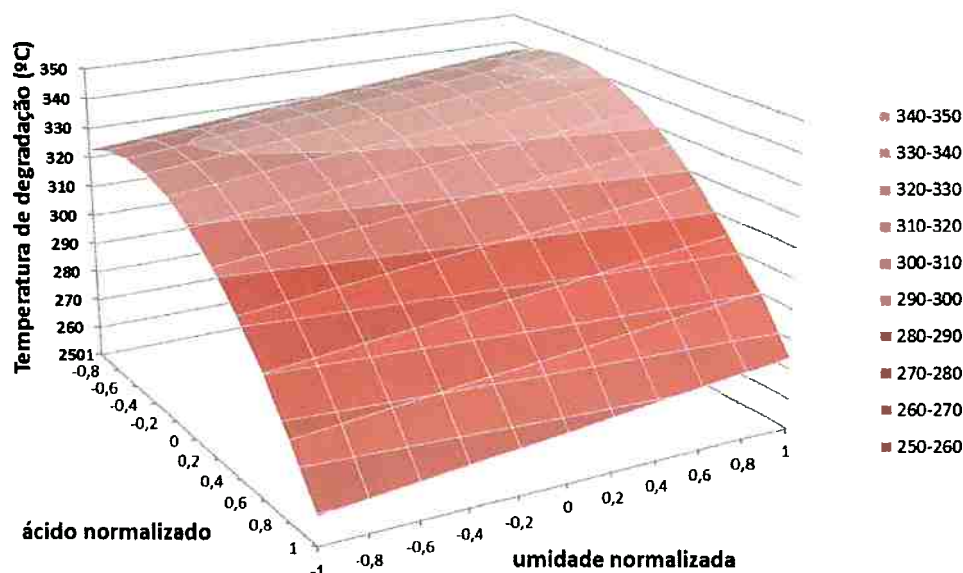
A temperatura na qual ocorre o mínimo no gráfico de DTG foi definida como a temperatura de degradação. Foi feito novamente a regressão quadrática obtendo a seguinte equação abaixo:

$$T_{degrad} = 326,6 + 4,0u^* - 31,6a^* - 28,5a^{*2} + 3,2T^*u^*$$

Pela equação podemos observar que o teor de ácido tem efeito bem maior na temperatura de degradação, pois tem os maiores coeficientes. Além disso, há uma dependência quadrática havendo assim um máximo dentro do intervalo estudado.

Fixando novamente a temperatura de processamento de 150°C e tempo de 8 minutos e 100 rpm, obteve-se o gráfico da Figura 19. Pelo gráfico podemos observar que a temperatura de degradação aumenta com o aumento umidade e a diminuição com o ácido. Porém, para concentrações baixas de ácido, ocorre um aumento da temperatura de degradação com o aumento da composição de ácido. Isso se deve ao possível fato de ocorrer esterificação para baixas concentrações de ácido fazendo com que se diminua a força das ligações de hidrogênio e assim promovendo uma melhor plastificação do amido. Isso influi diretamente nas propriedades do mesmo. Já em

concentrações mais altas o ácido acaba provocando a cisão das cadeias reduzindo sua resistência à termodegradação.



**Figura 19** – Gráfico da temperatura de degradação em função das composições de ácido e umidade normalizadas processadas à temperatura de 150°C, por 8 minutos e a 100 rpm.

Utilizando a ferramenta SOLVER do Microsoft Excel temos os máximos e mínimos da função como mostra a Tabela 8 – Temperatura de degradação mínima e máxima para 100rpm e 8 min. Temos um máximo de temperatura de degradação para uma composição de 30% de umidade e 1,53% de ácido processada a 150°C.

**Tabela 8** – Temperatura de degradação mínima e máxima para 100rpm e 8 min.

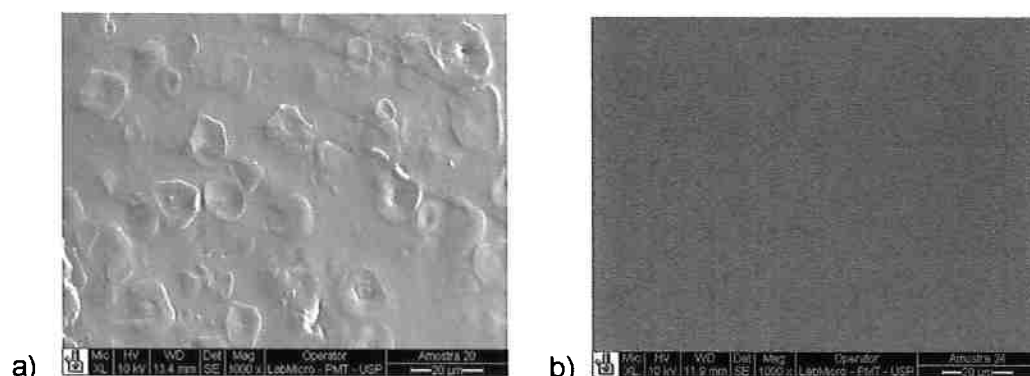
T(°C)	u(%)	a(%)	T <sub>degrad</sub>	
150	10	10	259,4	Mín.
150	30	1,53	342,6	Máx.

Para essas condições de processamento e considerando amostras processadas a 100 rpm por 8 minutos, temos um torque final de 0,53 N.m. Assim, além de ter uma maior resistência à termodegradação, as misturas oferecem menor resistência ao fluxo (menor viscosidade).

A temperatura de degradação não é um parâmetro muito utilizado para seleção de materiais. Todavia, uma maior resistência à termodegradação influencia diretamente no processamento, aumentando a janela de temperatura de processamento. Também há influência indireta em outras propriedades, pois uma maior resistência química à ação da temperatura, pode indicar um maiores forças inter e intramoleculares deixando o material mais coeso e resistente a outros efeitos (como corrosão, tração, impacto, dentre outros).

### **5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Na Figura 20 podemos ver um exemplo de morfologia observada em MEV das amostras 20 e 24. A micrografia da Figura 20a, mostra uma superfície fraturada por mecanismo dúctil e com microcavidades (dimples) que possivelmente ocasionaram a fratura. Esse mecanismo de fratura ocorreu, pois devem ter sobrado fragmentos de amido não plastificado ou poros (devido a impurezas ou evaporação de água) que formaram elementos concentradores de tensões ocasionando a fratura. Porém não foram observados grânulos de amido de milho (entre 5 e 26  $\mu\text{m}$ ) em nenhuma das amostras evidenciando que houve desestruturação do amido. Então, só se pode assegurar que amostras as quais apresentaram homogeneidade, como a amostra 6, ocorreu gelatinização o total das amido.



**Figura 20** – MEV com 1000 x de aumento das amostras (a) 20 (150°C/10% umidade) e (b) 24 (125°C/20% umidade) ambas com 4% de ácido cítrico e processadas por 15 min a 100rpm.

Como esperado, o aumento na umidade melhorou a gelatinização e homogeneização do amido, já que a água é um plastificante. O ácido por reduzir as forças intermoleculares (devido à esterificação) também ajudou na gelatinização. A temperatura de processamento apesar de não ter influencia muito marcante, também ajudou na gelatinização, pois com o aquecimento, aumenta a difusão da água na estrutura do amido.

## 5.6 Novas composições

A partir dos dados obtidos nos ensaios realizados, foram processadas duas novas composições (B1 e B2). Os parâmetros delas estão representados na Tabela 9.

**Tabela 9** – Tabela dos parâmetros das novas composições B1 e B2.

Amostra	temperatura (°C)	umidade (%)	ácido (%)	tempo (min)	vel. dos rot. (rpm)
B1	125	20	2	8	100
B2	125	30	2	8	100

Utilizamos uma composição com 2% de ácido, pois em nossos ensaios vimos que a presença de maior teor de ácido torna a mistura grudenta, com baixa temperatura de degradação sendo muito ruim para o processamento. Já com pouco ácido, o amido fica susceptível a retrodegradação e provavelmente não compatibilizaria facilmente com outro polímero formando uma blenda.



Da análise termogravimétrica observou-se que composição ótima era com 1,53%. Como há imprecisões durante o processamento e erros do modelamento matemático, usou-se uma composição aproximada de 2% de ácido.

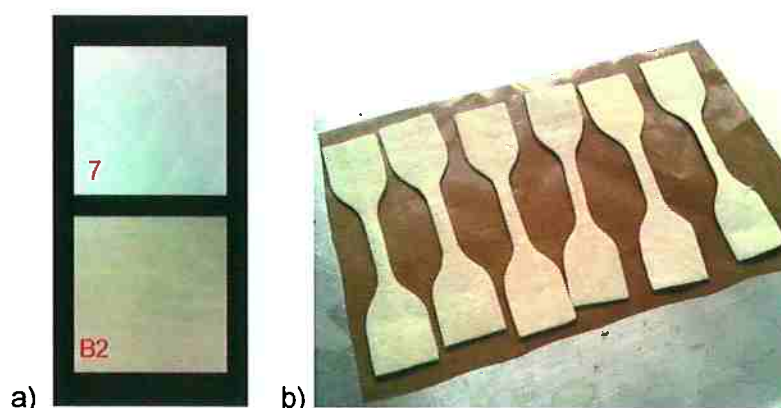
Pela maioria dos ensaios, viu-se que para ocorrer a plastificação é preciso que tenha uma umidade maior. Como os ensaios não foram conclusivos quanto a uma composição ótima de água, fez-se 2 amostras (uma com 20% e outra com 30% de umidade).

Como foi observado que com 8 minutos a 100rpm já era o suficiente para ocorrer a gelatinização, e esses parâmetros não influenciaram muito nos ensaios, utilizaram-se os valores mínimos desses parâmetros. Para a temperatura, foi utilizado o valor intermediário que apresentou melhor homogeneidade e processabilidade.

## 5.7 Calandragem

Durante a calandragem as amostras ficaram mais opacas com coloração mais esbranquiçadas. Isso acontece, pois as tensões induzidas durante a passagem pelos rolos promovem a cristalização do TPS e a orientação das cadeia poliméricas. Na Figura 21, pode-se observar o aspecto das amostras.

A amostra 7 ficou mais branca e opaca comparada a amostra B2, como mostra a Figura 21a. Isso indica que a amostra 7 cristalizou mais.



**Figura 21** – (a) Comparação entre o aspecto visual das amostras 7 e B2 após a calandragem.  
(b) Filme da amostra 7 cortado para ensaio de tração

## 5.8 Ensaio de Tração

Na Figura 22 estão as curvas dos ensaios de tração para cada corpo de prova das amostras 7 e B2 na direção de calandragem (denominadas com a letra “V”) e perpendicular à mesma (denominadas com a letra “H”). Podemos ver também a curva média obtida com cálculos por intervalos. Pelas curvas podemos observar que houve grandes variações nas medidas para cada corpo de prova.

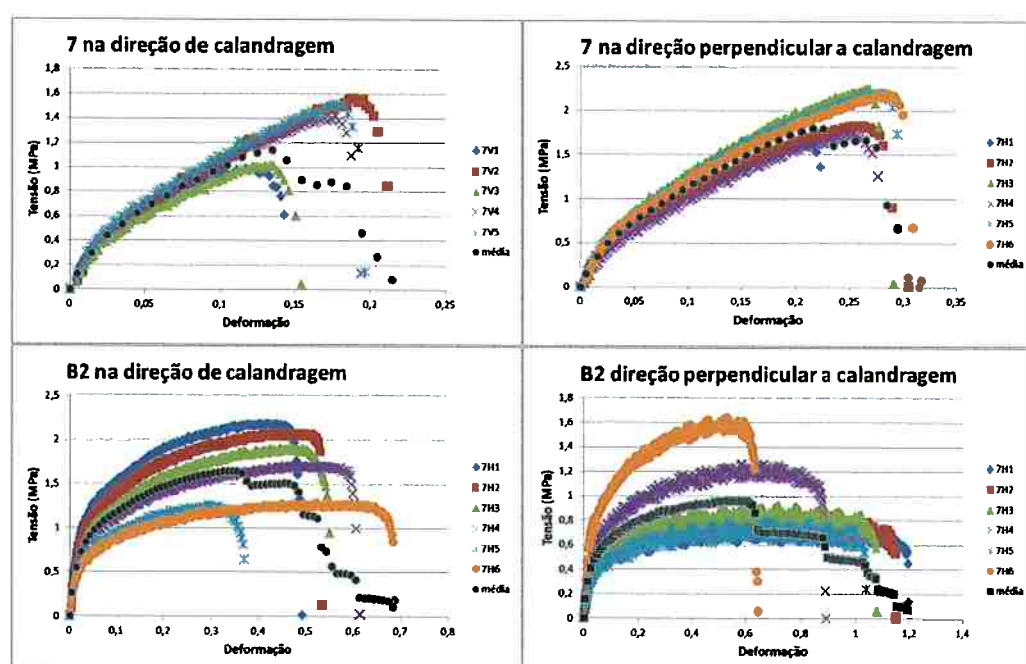
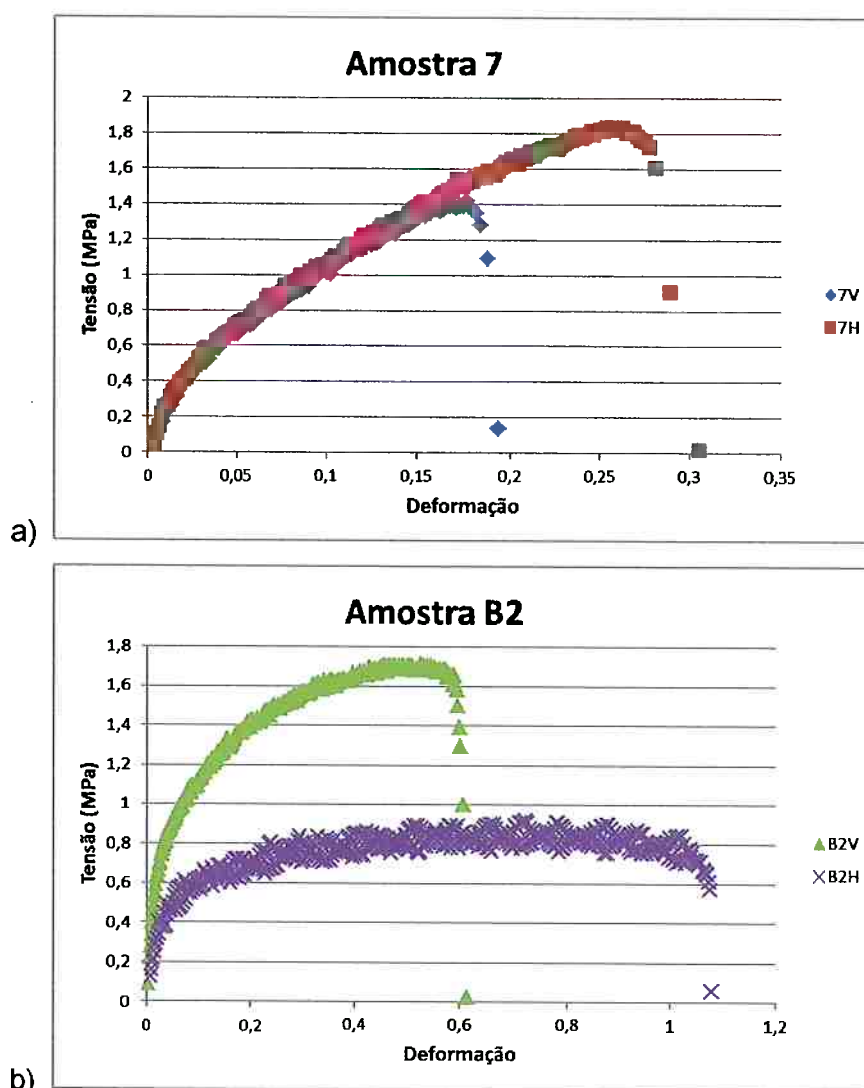


Figura 22 – Ensaio de tração para os diferentes corpos de prova das amostras 7 e B2 ensaiadas na direção de calandragem e na direção perpendicular a de calandragem.

### 5.8.1 Anisotropia

As curvas dos corpos de prova cujas curvas mais se aproximaram da média estão representadas na Figura 23. Podemos ver que para a mesma amostra ensaiada em direções diferentes foram obtidas curvas diferentes. Isso confirma o fato de após a calandragem haver alinhamento das cadeias e cristalização. Assim, com cadeias orientadas em direções preferenciais, há uma anisotropia nas propriedades mecânicas.



**Figura 23 –** Curvas tensão-deformação para as amostra 7 (a) e B2 (b).

Na Figura 23a, podemos ver que a mudança de direção no corpo de prova causou pouco impacto no formato da curva da amostra 7, porém na direção perpendicular, houve um aumento no limite de resistência à tração e no alongamento máximo. Isso ocorre, pois a amostra 7 deve ter se cristalizado totalmente durante a calandragem e, ao aplicar uma tensão na direção transversal a de calandragem, gasta-se uma energia para orientar novamente o material endurecendo o material.

Podemos observar no gráfico também, 2 regiões lineares e trecho pequenos com curvatura. Isso indica que o material se deforma

preferencialmente elasticamente. Isso se deve ao fato da fase cristalinidade fragilizar o material.

Na Figura 23b, ocorre um comportamento diferente. A amostra B2 não deve ter se cristalizado (ou ter se cristalizado pouco) durante a calandragem pelo próprio aspecto mais translúcido do corpo de prova. Por isso temos um comportamento mais dúctil do material.

Há também uma resistência à tração maior para a amostra ensaiada na direção de calandragem. Isso ocorre, pois na direção onde estão alinhadas as cadeias há uma maior resistência. No gráfico do ensaio na direção transversal (B2H), pode-se observar uma maior oscilação nas medidas de tensão que ocorre porque as microtrincas abertas durante o ensaio, de acordo com o alinhamento das cadeias, têm o crescimento dificultado por mecanismos de tenacificação, como o de microfibrilamento (*crazing*).

#### 5.8.2 Teor de ácido

Na Figura 24, pode-se analisar a influência do teor de ácido cítrico nas propriedades mecânicas do TPS. Pela Figura 24a, na qual mostra as diferentes amostras na direção de calandragem, pode-se dizer que um teor de ácido menor tenacificou e aumentou a resistência do material. Porém, pela Figura 24b, pode-se observar que temos uma maior anisotropia para a amostra B2 que possui um menor teor de ácido.

Essas características se dão devido à cristalinização e orientação das cadeias ocasionadas pela calandragem, no qual o efeito é maior na amostra 7 que possui mais ácido. Isso porque uma menor quantidade de ácido reduz as tensões intermoleculares do amido evitando a retrodegradação (cristalização e reordenamento da estrutura). Quando se aumenta a concentração de ácido ocorre maior cisão das cadeias. Quanto menor é tamanho de cadeia, maior será a movimentação das mesmas e, portanto, haverá uma maior tendência a se cristalinizar novamente.

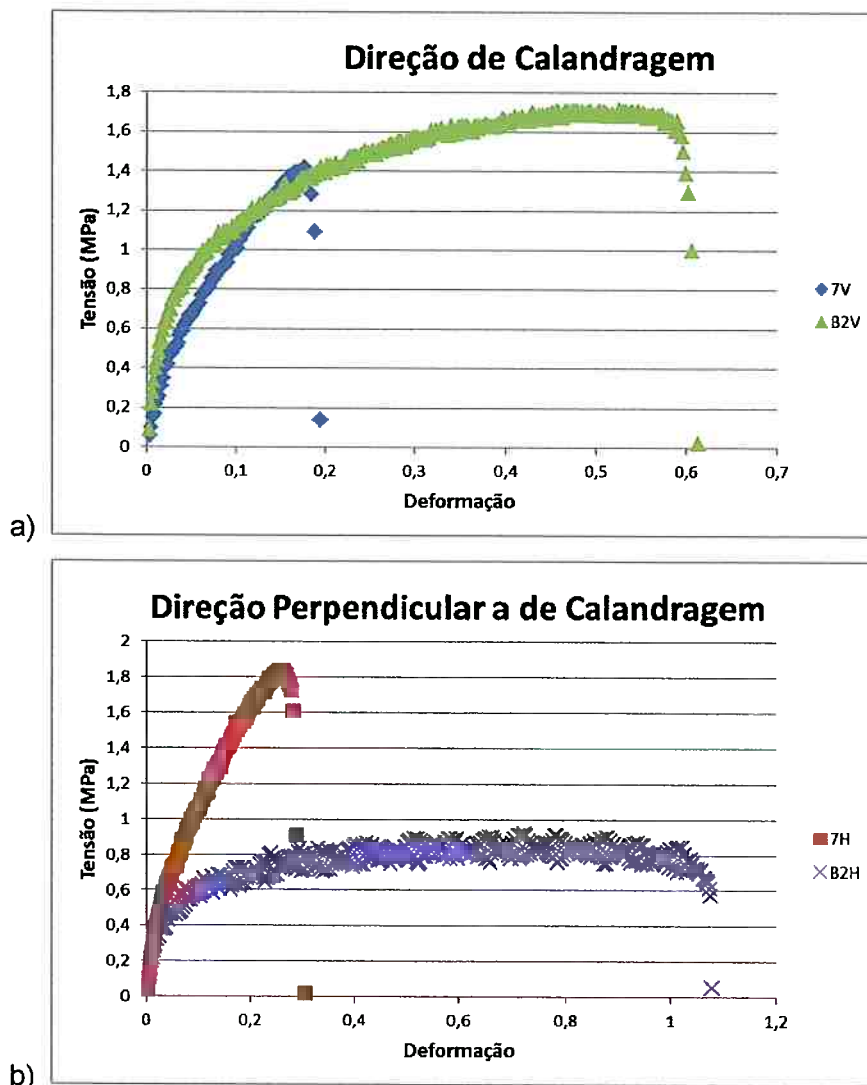
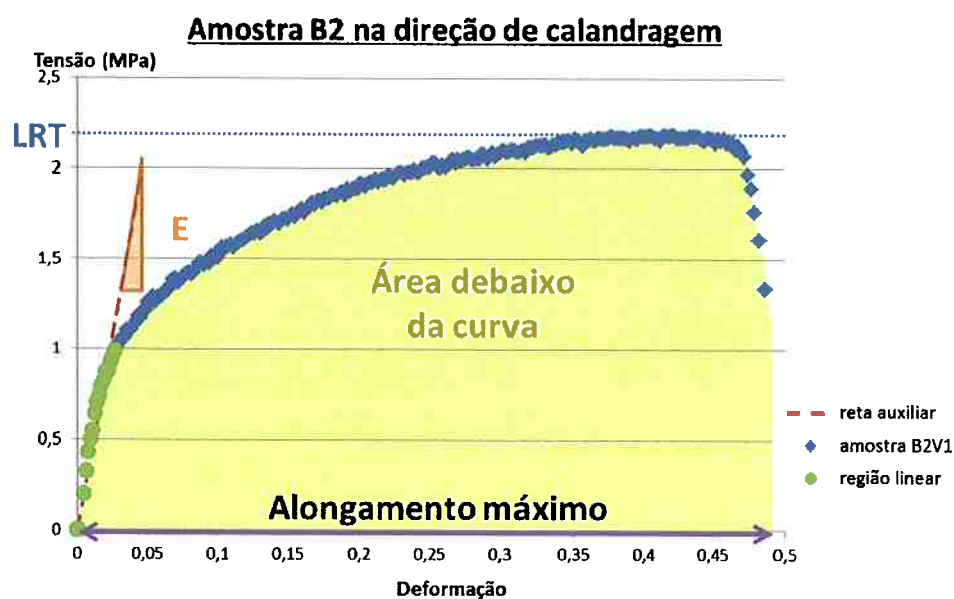


Figura 24 – Ensaio as amostras 7 e B2 (a) na direção de calandragem e (b) na direção perpendicular a de calandragem.

### 5.8.3 Propriedades mecânicas

A partir das curvas e das medidas realizadas, pode-se inferir as propriedades mecânicas do material. Na Figura 25, temos um esquema mostrando como são determinadas graficamente as propriedades mecânicas do material. Os dados foram obtidos através de cálculos matemáticos no software MS Excel utilizando gráficos para verificar a consistência dos dados calculados.



**Figura 25** – Exemplo de determinação das propriedades mecânicas do material através da curva tensão-deformação

Para determinar o trecho linear foi analisado a variação de do erro quadrático médio na regressão linear em intervalos de 9 pontos consecutivos. A partir da inclinação da reta, obteve-se o módulo de elasticidade (E). A área abaixo da curva foi calculada através do método dos trapézios. O alongamento máximo foi medido através da deformação na qual ocorreu a ruptura.

A partir desses cálculos, obteve-se a Tabela 10. Pode-se observar a anisotropia pela diferença dos valores nas diferentes direções, que é maior para a amostra B2.

Pode-se destacar o valor da área sob a curva que é um indicador da tenacidade do material. Devido à cristalinidade menor, temos valores maiores para a amostra B2.

**Tabela 10** – Propriedades mecânicas das amostras 7 e B2 na direção de calandragem (V) e na direção perpendicular a de calandragem (H).

Amostra	7V	7H	B2V	B2H
Limite de resistência à tração (MPa)	1,30±0,28	1,97±0,28	1,74±0,36	1,04± 0,20
Módulo de Elasticidade (MPa)	18,0±2,4	20,7±4,1	36,1±6,8	18,5±2,1
Alongamento máximo (%)	18,1±2,9	28,5±3,3	54,37±9,0	100±11
Área sob a curva (J/cm <sup>3</sup> )	0,14±0,05	0,37±0,08	0,77±0,23	0,85±0,22

Também podemos ver que os valores de Limite de resistência à tração e de Módulo de Elasticidade são bem menores que os valores encontrados para os polímeros convencionais como mostra a Tabela 11. Porém, quanto ao alongamento, os valores estão mais próximos.

**Tabela 11** – Propriedades mecânicas de polímeros convencionais (adaptado de [20])

	Limite de Resistência à Tração (MPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)	Alongamento máximo (%)
PEBD	10	0,25	400
PEAD	32	1,25	150
PP	26	2	80
PS	34	3	1,6
PET	55	2,3	300
PA 6,6	59	1,2	60

Entretanto, as propriedades obtidas a partir do ensaio de tração para a amostra calandrada não devem ser comparadas às propriedades da Tabela 11, já que esses valores foram feitos para corpos de prova injetados. As tensões induzidas durante a calandragem alinham as cadeias e provocam a cristalização do polímero e fragilizando assim o material.

Desse modo o objetivo desse ensaio era de analisar o efeito do teor de ácido nas propriedades mecânicas do amido termoplástico. Foi julgado que para esse trabalho as propriedades mecânicas finais do produto não eram relevantes, considerando que o amido será misturado a outros polímeros para termos o produto final.

## 6 Conclusão

Diferentes composições de TPS a base de glicerol modificado com ácido cítrico foram preparadas. Pela reometria de torque, concluiu-se que, durante o processamento, o ácido provocou a cisão das cadeias, reduzindo a massa molar do amido e assim a viscosidade do TPS. Pela espectroscopia de infravermelho, pode-se observar que ocorre a esterificação do amido, promovida pelo ácido. Através da análise termogravimétrica e de sua análise através de modelamento matemático, observou-se que a máxima temperatura de degradação ocorreria para um teor de 1,53%, 30% de umidade e processadas a 150°C, por 8 minutos a 100 rpm. Através do MEV podemos ver que a umidade é um parâmetro importante para plastificar principalmente na presença de ácido.

Pelos ensaios mecânicos observou-se que uma concentração de ácido alta pode provocar, através da cisão da cadeia, um aumento da retrodegradação do TPS, enquanto que uma pequena quantidade pode evitar a retrodegradação. Também se observou que as propriedades mecânicas do amido termoplástico são muito aquém das propriedades dos polímeros convencionais, sendo necessário adicionar elementos reforçantes ou formando blendas para ter um material com melhores propriedades.

Portanto, ensaios laboratoriais e modelamento matemático são ferramentas muito úteis para o desenvolvimento de um novo material. Outros ensaios, como de biodegradabilidade e de absorção de água devem ser feitos. Além disso, através dos resultados obtidos, deve-se fazer um novo planejamento de experimento de modo a refinar os melhores parâmetros de composição e processamento.



## 7 Referências

- [1] ABIPLAST. **Perfil da Indústria Brasileira de Transformação de Plástico**. . [S.l: s.n.], 2010.
- [2] DASKALOPOULOS, E.;; BADR, O. e PROBERT, S. D. Economic and Environmental Evaluations of Waste Treatment and Disposal Technologies for Municipal Solid Waste. **Applied Energy**, v. 58, n. 4, p. 209-255, 1998.
- [3] LANCELLOTTI, A. Bioplastics in Brazil: Beyond the Green Speech. **Frost & Sullivan**, 2010.
- [4] BEMILLER, J. e WHISTLER, R. **Starch - Chemistry and Technology**. 3ª. ed. [S.l.]: Elsevier, 2009.
- [5] LIU, H. et al. Thermal processing of starch-based polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 34, n. 12, p. 1348-1368, doi:10.1016/j.progpolymsci.2009.07.001, 2009.
- [6] RÓZ, A. L. DA. **Preparação e Caracterização de Amidos Termoplásticos**. 2004. 171 p. Tese (doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos. 2004.
- [7] AHMED, J. et al. **Starch-Based Polymeric Materials and Nanocomposites - Chemistry, Processing, and Applications**. 1ª. ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 2012.
- [8] CHANDRA, R. e RUSTGI, R. BIODEGRADABLE POLYMERS. **Progress in Polymer Science**, v. 23, n. 97, p. 1273-1335, 1998.
- [9] BRITO, G. F. et al. Biopolímeros , Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6.2, n. ISSN 1809-8797, p. 127-139, 2011.
- [10] KASEEM, M.;; HAMAD, K. e DERI, F. Thermoplastic starch blends: A review of recent works. **Polymer Science Series A**, v. 54, n. 2, p. 165-176, doi:10.1134/S0965545X1202006X, 2012.
- [11] NATIONAL INSTITUTE OF STANDARD AND TECHNOLOGY (NIST). **Glycerin**. Disponível em: <<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C56815&Units=SI&Type=IR-SPEC&Index=1#IR-SPEC>>. Acesso em: 3 nov. 2012.
- [12] NATIONAL INSTITUTE OF STANDARD AND TECHNOLOGY (NIST). **Citric acid**. Disponível em: <<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Formula=C6H8O7&Nolon=on&Units=SI&clR=on>>. Acesso em: 3 nov. 2012.

- [13] SHI, R. et al. Characterization of citric acid/glycerol co-plasticized thermoplastic starch prepared by melt blending. **Carbohydrate Polymers**, v. 69, n. 4, p. 748-755, doi:10.1016/j.carbpol.2007.02.010, 2007.
- [14] RAQUEZ, J.-M. et al. Maleated thermoplastic starch by reactive extrusion. **Carbohydrate Polymers**, v. 74, n. 2, p. 159-169, doi:10.1016/j.carbpol.2008.01.027, 2008.
- [15] MIRANDA, V. R. e CARVALHO, A. J. F. Blendas Compatíveis de Amido Termoplástico e Polietileno de Baixa Densidade Compatibilizadas com Ácido Cítrico. **Polímeros**, v. 21, p. 353-360, 2011.
- [16] BIKIARIS, D. e PANAYIOTOU, C. LDPE/starch blends compatibilized with PE-g-MA copolymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 70, n. 8, p. 1503-1521, doi:10.1002/(SICI)1097-4628(19981121)70:8<1503::AID-APP9>3.0.CO;2-#, 1998.
- [17] JANSSEN, L. P. B. M. e MO, L. Thermoplastic Starch as Packaging Material. **Acta. Sci. Pol.**, v. 5, n. 1, p. 19-25, 2006.
- [18] UTRACKI, L. A. **Polymer Blends Handbook**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2003.
- [19] LOURDIN, D. et al. Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials. **Polymer**, v. 38, n. 21, p. 5401-5406, doi:10.1016/S0032-3861(97)00082-7, 1997.
- [20] CROMPTON, T. R. **Physical Testing of Plastics**. [S.I.]: Smithers Rapra Technology, 2012. p. 404