

**Ricardo Francischetti Jacob**

**Estudo das Propriedades das Blendas de  
Amido Termoplástico e Látex Natural**

**Tese apresentada ao Instituto de  
Química de São Carlos, da  
Universidade de São Paulo - USP, para  
obtenção do Título de Doutor em  
Ciências (Físico-Química).**

**Orientador: Prof. Dr. Antonio Aprigio da Silva Curvelo**

**São Carlos**

**2006**

**DEDICO ESTE TRABALHO**

*À JESUS,*

AUTOR DA VIDA,

E PRINCIPAL RESPONSÁVEL PELA CONCLUSÃO DESTE TRABALHO.

*À MINHA ESPOSA,*

*ADRIANA*

POR TODO O APOIO E CARINHO EM TODOS OS MOMENTOS...

*AOS MEUS PAIS,*

*MARCOLINO E WANDA*

*E AOS MEUS IRMÃOS,*

*MIRVAM WANDERY E QUINHO*  
*(Pr. JACOB)*

PELO AMOR E INCENTIVO QUE SEMPRE ME TRANSMITIRAM...

## AGRADECIMENTOS

Não poderia deixar de expressar aqui o meu agradecimento a todas as pessoas que contribuíram de uma forma direta ou indireta para a realização deste trabalho.

Gostaria, portanto de agradecer ao Prof. Dr. Antonio Aprígio da Silva Curvelo, pela sua orientação, estímulo, confiança, paciência, convivência amiga e pelo apoio e incentivo nas horas difíceis na realização deste trabalho, o meu muito obrigado.

Ao Prof. Dr. Antonio José Felix de Carvalho pela ajuda, incentivo e direcionamento prestados no desenvolvimento do trabalho.

Aos professores do Grupo de Físico-Química Orgânica do Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo (IQSC/USP) pela amizade e incentivo.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (DEMa/UFSCar), nas pessoas do Prof. Dr. José A. M. Agnelli e Prof. Dr. Elias Hage Jr, pela utilização do reômetro de torque Haake e outros equipamentos, e ao Sr. Mário na ajuda e na realização de ensaios e utilização de equipamentos.

Ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (POLI/USP), na pessoa da Profa. Dra. Nicole Raymonde Demarquette, pela utilização do reômetro de torque Haake.

Aos amigos do grupo de Físico-Química Orgânica, Eliangela, Roberta, Alessandra, Júnior, Maria Teresa e Daniel, pela ajuda, convivência, discussões e companheirismo. pela amizade cativada e pela adorável convivência durante estes anos.

Aos amigos e colegas da E.T.E. Trajano Camargo (CEETPS) pela amizade e estímulo em todos estes anos de convivência.

Aos funcionários e técnicos do IQSC e IFSC, Márcia, Luiz, Carlos, Mauro, Silvana, e Augusto, entre outros, pela presteza, ajuda, apoio e companheirismo.

Às queridas bibliotecárias do IQSC, pela gentileza, presteza, carinho, auxílio e agradáveis momentos de convivência.

À Sílvia e Andréia da Secretaria de Pós-Graduação, pelo auxílio, amizade e ajuda em todos os trâmites burocráticos deste doutorado.

À minha família todo o meu reconhecimento, estima e sincera gratidão pelo apoio, compreensão, carinho, amor e amizade e por acreditarem em mim em todos os momentos.

À todos os meus amigos por todos os momentos da minha vida.

À DEUS pelo dom da existência e por tudo mais.

À FAPESP, CAPES, CNPq e SEE/SP pelo apoio financeiro.

**ÍNDICE**

<b>I – INTRODUÇÃO</b> .....	1
1.1. HISTÓRICO.....	2
1.2. OS POLÍMEROS .....	6
1.2.1. Blendas Poliméricas.....	8
1.2.2. Polímeros Biodegradáveis.....	10
1.3. AMIDO .....	13
1.4. AMIDO TERMOPLÁSTICO .....	19
1.4.1. Plasticizantes.....	22
1.4.2. Efeito do Plasticizante.....	23
1.4.3. Cristalinidade do Amido Termoplástico .....	24
1.4.4. Propriedades Mecânicas do Amido Termoplástico.....	26
1.4.5. Absorção de Água pelo Amido Termoplástico.....	28
1.4.5.1. Coeficiente de difusão .....	30
1.4.5.2. Coeficiente de difusão da água no amido termoplástico .....	31
1.4.6. Comportamento Térmico do Amido Termoplástico.....	33
1.4.6.1. A temperatura de transição vítrea.....	34
1.5. LÁTEX.....	38
<b>II – OBJETIVOS</b> .....	43
<b>III – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	44
3.1. PREPARAÇÃO DAS BLENDA DE AMIDO TERMOPLÁSTICO E LÁTEX NATURAL.....	44
3.2. CARACTERIZAÇÃO DAS BLENDA DE AMIDO TERMOPLÁSTICO E LÁTEX NATURAL.....	47
3.2.1. Termogravimetria (TG).....	47
3.2.2. Ensaio de Resistência à Tração .....	48
3.2.3. Difração de Raios-X.....	49
3.2.4. Absorção de Água e Coeficiente de Difusão .....	50
3.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) .....	51
3.2.6. Microscopia Eletrônica de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) .....	52

<b>IV – RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	53
4.1. ESTUDO DOS TPS PLASTICIZADOS COM GLICERINA .....	53
4.1.1. Processamento dos TPS .....	53
4.1.2. Análise de Cristalinidade .....	54
4.1.3. Estabilidade Térmica.....	59
4.1.4. Análise de Resistência à Tração.....	65
4.1.5. Absorção de Água e Coeficiente de Difusão .....	68
4.1.6. Análise Morfológica .....	74
4.2. ESTUDO DOS TPS PLASTICIZADOS COM ETILENOGLICOL E COM PROPILENOGLICOL .....	81
4.2.1. Processamento dos TPS .....	81
4.2.2. Análise de Cristalinidade .....	82
4.2.3. Estabilidade Térmica.....	85
4.2.4. Análise de Resistência à Tração.....	89
4.2.5. Absorção de Água e Coeficiente de Difusão .....	93
4.2.6. Análise Morfológica .....	98
<b>V – CONCLUSÕES</b> .....	102
<b>VI – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	106

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Características dos diversos grânulos de amido (Valdejão e Janson, 1996).....	15
<b>Tabela 2</b> – Temperatura de gelatinização de diversas fontes de amido (Jarowenko, 1997).....	18
<b>Tabela 3</b> – Dimensões dos corpos-de-prova.....	49
<b>Tabela 4</b> – Índice de cristalinidade ( $I_{cr}$ ) para as amostras de TPS plasticizados com glicerina, condicionadas em ambiente sem umidade e com umidade relativa de 53%.....	57
<b>Tabela 5</b> – Temperaturas da etapa principal de degradação para o amido e o látex.....	59
<b>Tabela 6</b> – Temperaturas da etapa principal de degradação para os TPS plasticizados com glicerina ( $T_e = 198^\circ\text{C}$ ).....	61
<b>Tabela 7</b> – Valores obtidos do ensaio de tração e seus respectivos desvios padrões para os diversos amidos termoplásticos plasticizados com glicerina.....	66
<b>Tabela 8</b> – Valores de absorção máxima de água e do coeficiente de difusão de água obtidos para os diferentes TPS plasticizados com glicerina.....	70
<b>Tabela 9</b> – Índice de cristalinidade ( $I_{cr}$ ) para as amostras condicionadas em ambiente sem umidade e com umidade relativa de 53%. TPS plasticizados com etilenoglicol e com propilenoglicol.....	83
<b>Tabela 10</b> – Temperaturas da etapa principal de degradação para os TPS plasticizados com etilenoglicol ( $T_e = 197^\circ\text{C}$ ) e propilenoglicol ( $T_e = 187^\circ\text{C}$ ).....	85
<b>Tabela 11</b> – Valores obtidos do ensaio de tração e seus respectivos desvios padrões para os diversos amidos termoplásticos, plasticizados com etilenoglicol e propilenoglicol.....	90
<b>Tabela 12</b> – Valores de absorção máxima de água e do coeficiente de difusão de água obtidos para os TPS plasticizados com etilenoglicol e com propilenoglicol....	95

ÍNDICE DE FIGURAS

<b>FIGURA 1</b> – Estruturas químicas da amilose (a) e da amilopectina (b). .....	14
<b>FIGURA 2</b> – Micrografias com a morfologia de vários tipos de grânulos de amido (Guinesi, 2006). .....	16
<b>FIGURA 3</b> – Estrutura supramolecular da amilopectina (Van Soest e Vliegthart, 1997). .....	16
<b>FIGURA 4</b> – Difrátogramas de vários tipos de amidos (Van Soest e Vliegthart, 1997). .....	17
<b>FIGURA 5</b> – Curva tensão-deformação para amidos moldados por compressão, proveniente de diferentes fontes (Hulleman et al., 1998). .....	27
<b>FIGURA 6</b> – . Misturador intensivo Haake utilizado (A). Detalhe para a câmara de processamento e rotores (B). .....	45
<b>FIGURA 7</b> – Prensa utilizada para a formação de placas das amostras termoplásticas. Em detalhe, as placas e o sistema de aquecimento. ....	46
<b>FIGURA 8</b> – Esquema representativo das condições experimentais de termoprensagem das blendas. ....	47
<b>FIGURA 9</b> – Desenho esquemático dos corpos-de-prova. Materiais tipo M-II. ....	48
<b>FIGURA 10</b> – Difrátograma de Raios-X do amido, onde está demonstrado Hc e Ha, empregados para a determinação do índice de cristalinidade. ....	50
<b>FIGURA 11</b> – Curvas de torque em função do tempo de processamento para as amostras de TPS plasticizadas com glicerina. (A) Amido de mandioca à 120°C; (B) amido de mandioca à 150°C; (C) amido de milho à 120°C; (D) amido de milho à 150°C. ....	53
<b>FIGURA 12</b> – Comparação entre os difratogramas obtidos por Raios-X do amido <i>in natura</i> (parte superior) e do amido termoplástico plasticizado com glicerina (parte inferior), mostrando os padrões de cristalinidade (em azul estão indicados os picos relativos ao padrão tipo V <sub>a</sub> , em amarelo o padrão tipo B e em verde o padrão tipo V <sub>h</sub> ). (A) Mandioca. (B) Milho. ....	54
<b>FIGURA 13</b> – Difrátogramas dos TPS (plasticizados com glicerina) preparados e condicionados em diferentes condições. (A) TPS de mandioca	

processados à 120°C. (B) TPS de mandioca processados à 150°C. (C) TPS de milho processados à 120°C. (D) TPS de mandioca processados à 150°C. (São mostrados os picos relativos aos padrões de cristalinidade: em azul o padrão tipo $V_a$ , em amarelo o padrão tipo B e em verde o padrão tipo $V_h$ )..	.58
<b>FIGURA 14</b> – Curva TG do amido e do látex, análises realizadas sob fluxo de nitrogênio de 20mL.min <sup>-1</sup> com razão de aquecimento de 20°C.min <sup>-1</sup> .	.60
<b>FIGURA 15</b> – Curvas TG para os TPS plasticizados com glicerina. Amido de mandioca processado à 120°C (A) e à 150°C (B); e amido de milho processado à 120°C (C) e à 150°C (D). Análises realizadas sob fluxo de nitrogênio de 20mL.min <sup>-1</sup> com razão de aquecimento de 20°C.min <sup>-1</sup> .	.62
<b>FIGURA 16</b> – Gráficos obtidos a partir de dados dos ensaios de tração para os diversos amidos termoplásticos, plasticizados com glicerina, em função do teor de látex. (A) Módulo elástico. (B) Alongamento. (C) Resistência à tração.	.67
<b>FIGURA 17</b> – Gráfico de absorção de água em função do tempo de condicionamento para as diferentes amostras de TPS, plasticizados com glicerina, em ambiente com 53 % de umidade relativa. (A) TPS de mandioca processados à 120°C. (B) TPS de mandioca processados à 150°C. (C) TPS de milho processados à 120°C. (D) TPS de mandioca processados à 150°C.	.69
<b>FIGURA 18</b> – Absorção máxima de água no equilíbrio em função do teor de látex para diferentes TPS plasticizados com glicerina.	.71
<b>FIGURA 19</b> – Exemplo de gráfico $(M_t - M_0)/M_\infty$ em função de $(t^{1/2})/L$ utilizado para calcular o coeficiente angular da equação 2.	.72
<b>FIGURA 20</b> – Coeficiente de difusão de água em função do teor de látex para diferentes TPS plasticizados com glicerina.	.73
<b>FIGURA 21</b> – Micrografias obtidas por SEM da superfície de fratura frágil realizada em nitrogênio líquido dos TPS de mandioca processados à 120°C, sem a adição de látex (A) e com a adição de 2,5 % (B), 5,0 % (C) e 10,0 % (D) de látex. Aumento de 1000 vezes. As	

- setas amarelas indicam as lacunas e as setas vermelhas indicam as partículas circulares ou os aglomerados. .... .75
- FIGURA 22** – Micrografias obtidas por SEM da superfície de fratura frágil realizada em nitrogênio líquido dos TPS de mandioca processados à 150°C, sem a adição de látex (A) e com a adição de 2,5 % (B), 5,0 % (C) e 10,0 % (D) de látex. Aumento de 1000 vezes. As setas amarelas indicam as lacunas e as setas vermelhas indicam as partículas circulares ou os aglomerados. .... .75
- FIGURA 23** – Micrografias obtidas por SEM da superfície de fratura frágil realizada em nitrogênio líquido dos TPS de milho processados à 120°C, sem a adição de látex (A) e com a adição de 2,5 % (B), 5,0 % (C) e 10,0 % (D) de látex. Aumento de 1000 vezes. As setas amarelas indicam as lacunas e as setas vermelhas indicam as partículas circulares ou os aglomerados. .... .76
- FIGURA 24** – Micrografias obtidas por SEM da superfície de fratura frágil realizada em nitrogênio líquido dos TPS de milho processados à 150°C, sem a adição de látex (A) e com a adição de 2,5 % (B), 5,0 % (C) e 10,0 % (D) de látex. Aumento de 1000 vezes. As setas amarelas indicam as lacunas e as setas vermelhas indicam as partículas circulares ou os aglomerados.. .... .76
- FIGURA 25** – Micrografias obtidas por EDX da superfície de fratura frágil realizada em nitrogênio líquido. (A) Filme de borracha obtido por secagem da emulsão de látex. (B) TPS de milho plasticizado com glicerina, processado à 150°C, com a adição de 2,5 % de látex. Aumento de 1000 vezes. As indicações p1, p2 e p3 indicam os pontos da superfície analisada por EDX..... .80
- FIGURA 26** – Curvas de torque em função do tempo de processamento para as amostras de TPS. (A) Amido de mandioca plasticizado com etilenoglicol; (B) amido de mandioca plasticizado com propilenoglicol; (C) amido de milho plasticizado com etilenoglicol; (D) amido de milho plasticizado com propilenoglicol..... .81

<b>FIGURA 27</b> – Difractogramas dos TPS preparados e condicionados em diferentes condições. (A) TPS de mandioca plasticizados com etilenoglicol. (B) TPS de mandioca plasticizados com propilenoglicol. (C) TPS de milho plasticizados com etilenoglicol. (D) TPS de mandioca plasticizados com propilenoglicol. (São mostrados os picos relativos aos padrões de cristalinidade: em azul o padrão tipo $V_a$ , em amarelo o padrão tipo B e em verde o padrão tipo $V_h$ ).....	.84
<b>FIGURA 28</b> – Curvas TG para os TPS. Amido de mandioca plasticizado com etilenoglicol (A) e com propilenoglicol (B); e amido de milho plasticizado com etilenoglicol (C) e com propilenoglicol (D). Análises realizadas sob fluxo de nitrogênio de $20\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ com razão de aquecimento de $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .....	.86
<b>FIGURA 29</b> – Gráficos obtidos a partir de dados dos ensaios de tração para os diversos amidos termoplásticos em função do teor de látex. (A) Módulo elástico. (B) Alongamento. (C) Resistência à tração. ....	.91
<b>FIGURA 30</b> – Gráfico de absorção de água em função do tempo de condicionamento para as diferentes amostras de TPS em ambiente com 53 % de umidade relativa. (A) TPS de mandioca plasticizados com etilenoglicol. (B) TPS de mandioca plasticizados com propilenoglicol. (C) TPS de milho plasticizados com etilenoglicol. (D) TPS de mandioca plasticizados com propilenoglicol.....	.94
<b>FIGURA 31</b> – Absorção máxima de água no equilíbrio em função do teor de látex para diferentes TPS plasticizados com etilenoglicol e com propilenoglicol.....	.95
<b>FIGURA 32</b> – Coeficiente de difusão de água em função do teor de látex para os TPS plasticizados com etilenoglicol e com propilenoglicol.....	.97
<b>FIGURA 33</b> – Micrografias obtidas por SEM da superfície de fratura frágil realizada em nitrogênio líquido dos TPS de mandioca plasticizados com etilenoglicol, sem a adição de látex (A) e com a adição de 2,5 % (B), 5,0 % (C) e 10,0 % (D) de látex. Aumento de 1000 vezes. ....	.98

- FIGURA 34** – Micrografias obtidas por SEM da superfície de fratura frágil realizada em nitrogênio líquido dos TPS de mandioca plasticizados com propilenoglicol, sem a adição de látex (A) e com a adição de 2,5 % (B), 5,0 % (C) e 10,0 % (D) de látex. Aumento de 1000 vezes..... .99
- FIGURA 35** – Micrografias obtidas por SEM da superfície de fratura frágil realizada em nitrogênio líquido dos TPS de milho plasticizados com etilenoglicol, sem a adição de látex (A) e com a adição de 2,5 % (B), 5,0 % (C) e 10,0 % (D) de látex. Aumento de 1000 vezes. .... .99
- FIGURA 36** – Micrografias obtidas por SEM da superfície de fratura frágil realizada em nitrogênio líquido dos TPS de milho plasticizados com propilenoglicol, sem a adição de látex (A) e com a adição de 2,5 % (B), 5,0 % (C) e 10,0 % (D) de látex. Aumento de 1000 vezes. ....100
- FIGURA 37** – Micrografias obtidas por EDX da superfície de fratura frágil realizada em nitrogênio líquido. (A) TPS de milho plasticizado com etilenoglicol, com a adição de 2,5 % de látex. (B) TPS de milho plasticizado com propilenoglicol, com a adição de 2,5 % de látex. Aumento de 1000 vezes. As indicações p1, p2, p3 e p4 indicam os pontos da superfície analisada por EDX. ....101

## LISTA DE ABREVIACOES

AA = gua Absorvida

*Coef. Ang.* = Coeficiente Angular

*D* = Coeficiente de Difusão

DMA = Análise Dinâmico-Mecânica

DMAEMA = Dimetil-amino-etil-metacrilato

DSC = Calorimetria Exploratória Diferencial

GM = ganho de massa

HPSEC = Cromatografia de Permeaco em Gel

*M<sub>n</sub>* = massa molar numérica

*M<sub>w</sub>* = massa molar ponderal

*M<sub>w</sub>*/*M<sub>n</sub>* = polidispersividade

*M<sub>z</sub>* = massa molar Z

NRL = Látex de Borracha Natural

PE = Polietileno

PHB = Poli (3-hidroxi-butirato)

PS = Poliestireno

SBR = Borracha de Estireno Butadieno

SEM = Microscopia Eletrônica de Varredura

TG = Termogravimetria

TPS = Amido Termoplástico

U.R. = umidade relativa

**LISTA DE SÍMBOLOS**

$\rho$  = densidade

$\Delta C_p$  = variação de capacidade calorífica à pressão constante

$\Delta H_m$  = calor de fusão

$\epsilon_r$  = alongamento máximo

$\sigma_r$  = tensão na ruptura

B = volume gasto na titulação da referência

$C_m$  = carga máxima antes da ruptura

$E'$  = módulo de estocagem ou armazenamento

$E''$  = módulo de perda

$H_a$  = intensidade da parte amorfa

$H_c$  = intensidade da parte cristalina

$I_{cr}$  = Índice de Cristalinidade

$L$  = espessura

$m$  = massa

$M_\infty$  = massa no equilíbrio

$m_e$  = massa do derivado

$M_o$  = massa inicial

$m_s$  = massa seca

$M_t$  = massa no tempo  $t$

$t$  = tempo

$\text{Tan } \delta = \text{Tan Delta}$

$T_b$  = temperatura de ebulição

$T_g$  = temperatura de transição vítrea

$T_i$  = início da temperatura de decomposição

$T_m$  = temperatura de fusão

U = teor de umidade

V = volume gasto na titulação da solução

$V_n$  = volume total útil da câmara do misturador intensivo

**RESUMO**

Este trabalho tem como objetivos a preparação e a caracterização de blendas de amido termoplástico e borracha natural, obtidos a partir dos amidos de mandioca e milho e do látex de borracha natural utilizado diretamente como extraído da seringueira, sem nenhum tipo de tratamento prévio. Os amidos termoplásticos (TPS) foram processados em misturador intensivo em duas temperaturas diferentes (120°C e 150°C), utilizando como plasticizantes a glicerina, o etilenoglicol e o propilenoglicol na proporção de 30 % em massa na matriz, e teores de látex de borracha natural (NRL) variando na proporção de 2,5 a 10 % em massa na blenda. As propriedades das blendas foram avaliadas por difração de Raios-X, por termogravimetria (TG), ensaios mecânicos de resistência à tração, por ensaios de absorção de água e por microscopia eletrônica de varredura (SEM). O cisalhamento desenvolvido durante o processamento em misturador intensivo levou à perda da estrutura cristalina e à desestruturação dos grânulos de amido. A adição de látex diminuiu os valores de índice de cristalinidade dos TPS, não alterando, entretanto, o comportamento cristalográfico com relação ao tipo de padrão de cristalinidade apresentado pelos TPS. Com relação à estabilidade térmica, os TPS mostraram-se dependentes da fonte de amido utilizado, do tipo de plasticizante, da temperatura de processamento e do teor de látex presente. Quanto à resistência mecânica, o TPS de milho se mostrou mais resistente que o de mandioca, principalmente quando plasticizado com glicerina, tendo a temperatura de processamento pouca influência sobre os resultados. Com relação aos teores de látex adicionados, não foi observada nenhuma melhora significativa sobre a resistência mecânica dos TPS, exceto um pequeno aumento nos valores de alongamento à ruptura. A adição de látex proporcionou uma diminuição linear na absorção máxima de água no equilíbrio, assim como uma redução nos valores de coeficiente de difusão de água apresentado pelos TPS. Uma vez que o processo de mistura desempenha uma função importante na morfologia destas blendas, na maioria dos TPS plasticizados com glicerina, entretanto, para os TPS plasticizados com etilenoglicol e com propilenoglicol não houve uma boa dispersão dos componentes das misturas. Os TPS de milho plasticizados com glicerina à 150°C foram os que apresentaram uma melhor dispersão das partículas de látex quando comparado com os demais. A qualidade destas dispersões foi uma consequência da utilização do látex ao invés da borracha sólida, uma vez que o primeiro apresenta a presença de proteínas e lipídeos na superfície das partículas de borracha presentes no látex, atuando como um compatibilizante entre o amido, uma matriz polar, e a borracha, um material não-polar.

**ABSTRACT**

The aim of the study reported here was to prepare and characterize blends of thermoplastic starch and natural rubber, based on manioc starch (tapioca), corn starch and natural rubber latex used directly as extracted from *Hevea brasiliensis* (Brazilian rubber tree), without prior treatment. The thermoplastic starch (TPS) matrices were prepared in a high-intensity mixer at two temperatures (120°C and 150°C), with 30% (w/w) glycerol, ethylene glycol or propylene glycol as plasticizer, and from 2.5% to 10% (w/w) natural rubber latex (NRL) was added to form the blends. The properties of the composite blends were assessed by XRD, TGA, tensile strength tests, water absorption tests and SEM. The shearing forces developed during mixing resulted in a loss of crystallinity and breakdown of the starch granule structure. The addition of NRL reduced the crystallinity index of the TPS, but did not change the type of crystal structure exhibited by this phase. The thermal stability of the TPS matrix was found to depend on the origin of the starch, the type of plasticizer, the processing temperature and the latex content. In the mechanical strength tests, the cornstarch TPS proved stronger than the manioc product, especially when plasticized with glycerol, while the mixing temperature had little influence. With the addition of NRL, no significant was observed in the mechanical properties, except for a small increase in the elongation of the material at breakpoint. As latex was added there was a linear decrease in the maximum absorption of water at equilibrium, as well as a reduction in the diffusion coefficient of water in the matrix. While the mixing process played an important part in producing an adequate blend morphology in most of the mixtures containing glycerol, the components of blends in which the TPS was plasticized with ethylene or propylene glycol were not well-dispersed. The TPS that afforded the best dispersion of latex particles was composed of cornstarch and glycerol and plasticized at 150°C. The high-quality dispersion achieved was a consequence of using raw latex instead of solid rubber, since in the latex the rubber particles are coated with surface proteins and lipids that help to compatibilize the starch, a polar matrix, with the nonpolar rubber.

## I - INTRODUÇÃO

Há muitos séculos, o homem vem aperfeiçoando os diversos materiais existentes e produzindo novos materiais, sempre de acordo com suas necessidades. A humanidade, que já vivenciou a “Idade da Pedra” e a “Idade dos Metais”, encontra-se atualmente na “Era dos Polímeros”, ou melhor, na “Era dos Plásticos”. Leves, resistentes, produzidos a baixo custo e fáceis de moldar, os plásticos, muitas vezes, substituem com vantagem o ferro, alumínio e a madeira em muitas aplicações.

Os plásticos representam um vasto mercado para ser explorado, entretanto, por outro, representam uma ameaça ao meio ambiente. Isso porque muitos desses materiais podem levar mais de 100 anos para serem degradados, ocupam elevado volume nos aterros sanitários, e também provêm de fontes não renováveis (Canto, 1996; Guilet, 1995).

Desta forma, uma das principais preocupações relativas à conservação do meio ambiente tem sido o destino dos resíduos de plásticos de origem petroquímica, que devido ao crescente aumento em seu uso tem se tornado um dos grandes problemas de poluição ambiental. Em contrapartida, a utilização de plásticos biodegradáveis ou compostáveis tem se mostrado como uma possível solução para minimizar esse problema, sendo que o uso de polímeros de fontes renováveis é uma alternativa ambientalmente vantajosa em relação aos polímeros sintéticos em muitas aplicações.

A biomassa vegetal produz compostos orgânicos que podem ser usados como matéria-prima para a preparação de materiais pela indústria química. Os polissacarídeos, como a celulose e o amido podem ser encontrados em abundância e sua utilização como matéria-prima é um passo adiante na conscientização ecológica (Nothenberg, 1996).

Devido a ser encontrado abundantemente na natureza, graças ao cultivo extensivo e intensivo de cereais, por ser renovável, possuir custo relativamente baixo, ser um importante segmento da economia e poder ser convertido química, física e biologicamente em compostos úteis à indústria, o amido vêm recebendo considerável atenção no cenário dos recursos renováveis para utilização em diversas aplicações (Averous;Boquillon, 2004; Stepto, 2003; Curvelo et al., 2001, Van Soest;Vliegthart 1997; Nothenberg, 1996; Poutanen;Forssell 1996; Shogren et al., 1993; Doane et al., 1992).

Desse modo, a incorporação de amido em plásticos tem sido crescente pelo interesse em melhorar a biodegradabilidade das misturas resultantes (Van Soest;Vliegthart 1997), sendo que sua incorporação melhora a fragmentação e degradação de plásticos no meio ambiente (Doane et al., 1992). O amido, também, pode ser convertido em material termoplástico, oferecendo uma interessante alternativa para a substituição de polímeros sintéticos em aplicações onde seja requerida biodegradabilidade (Poutanen;Forssell 1996). Estes novos materiais podem ser empregados na confecção de cápsulas, sacos de lixo, recipientes para plantas, para a proteção de equipamentos contra impactos no transporte e muitos outros itens descartáveis (Van Soest;Vliegthart 1997).

## **1.1 HISTÓRICO**

A primeira vez que o homem faz uso de materiais graxos e resinosos é relatado na Antigüidade, pelos povos egípcios e romanos, os quais utilizavam estes tipos de materiais para carimbar, colar documentos e vedar vasilhames.

Entretanto, no século XVI, em virtude do advento dos descobrimentos marítimos do então chamado Novo Mundo, é que os portugueses e espanhóis tiveram o primeiro contato com um produto extraído de uma árvore natural das Américas, a *Havea brasiliensis*. O extrato, produto da coagulação e secagem do látex desta planta, apresentava características de alta elasticidade e flexibilidade até então desconhecidas. Devido à capacidade apresentada por este material em apagar marcas de lápis recebeu o nome de borracha. Porém, sua utilização foi muito restrita, até que em 1839, Charles Goodyear desenvolveu um processo que consistia principalmente do tratamento da borracha natural com enxofre, o qual conferia propriedades de elasticidade, não-pegajosidade, resistência mecânica e durabilidade não apresentadas pelo material original. A este processo, foi dado o nome de vulcanização (Canevarolo, 2002).

Já em 1846, o químico alemão Christian Schönbien, ao fazer um tratamento no algodão utilizando ácido nítrico, preparou o primeiro polímero semi-sintético, ou artificial, conhecido como nitrocelulose (Canevarolo, 2002). Entretanto, foi somente em 1862, que o químico inglês Alexander Parkes dominou completamente esta técnica e patenteou um material que denominou “Parkesina”, o qual tratava-se, então, de um material celulósico resultante do tratamento de resíduos de algodão com ácidos nítrico e sulfúrico, em presença de óleo de rícino. Este material se prestava a uma série de finalidades decorativas, contudo, a impossibilidade de desenvolver um processo barato de produção em larga escala levou Parkes à falência. Assim, é dada a esta patente a primeira referência a um produto que poderia ser classificado, então, como plástico (Blass, 1988).

John Wesley Hyatt, nos Estados Unidos, em 1870, patenteou um processo alternativo de fabricação, em que substituía o óleo de rícino pela cânfora, criando um produto que se revelou economicamente viável, e que chamou de celulóide. Este

material foi intensivamente usado durante várias décadas, para os fins mais variados, porém caiu progressivamente no desuso nos últimos 50 anos devido a sua altíssima facilidade de inflamabilidade e de combustão.

Exatamente por essa razão foi estimulada a busca de materiais alternativos. Um processo originalmente desenvolvido pelo alemão Adolf Bayer foi aperfeiçoado pelo belga Leo Baekeland, gerando um composto obtido pela reação entre fenol e formaldeído, patenteado em 1907 com o nome de baquelite. Esta resina fenólica, sendo bem menos suscetível a entrar em combustão encontrou aplicações múltiplas, entretanto, a partir da década de 1950 a sua substituição gradativa se deu mais por razões de estética, uma vez que não prestava a grandes variações de cores (Blass, 1988).

Segundo Canevarolo (2002), até o final da I Grande Guerra Mundial, todas as descobertas realizadas nesta área se deram mais ao acaso, através de regras empíricas, pois é somente em 1920, que Staundinger, cientista alemão, propõe a teoria da macromolécula, uma nova classe de materiais representada por compostos formados por moléculas de grande tamanho. Porém, essa idéia foi fortemente contestada na época, como muitas outras que revolucionaram o conhecimento, não somente da Química, mas também das Ciências como um todo. Embora levasse algumas décadas para que essa idéia fosse definitivamente aceita, em 1953, Staundinger recebeu o Prêmio Nobel de Química em reconhecimento a sua importante contribuição.

Em 1929, o químico norte-americano W. H. Carothers, trabalhando na Du Pont, desenvolve um novo material batizado pelo nome de NYLON, através da formalização das reações de condensação que produzem poliamidas (Canevarolo, 2002). Este novo produto, que encontrou um grande mercado consumidor em potencial, pois inicialmente foi utilizado como substituto da seda natural para a confecção de meias femininas

sintéticas, revolucionou as indústrias têxtil e química devido a sua grande gama de aplicações.

Com o advento da II Guerra Mundial (1939-1945), houve uma enorme aceleração no desenvolvimento de polímeros sintéticos, tanto por motivos estratégicos quanto por motivos de conforto e comodidade. Um exemplo a ser citado, foi o desenvolvimento da borracha sintética SBR pela Alemanha, em virtude do fechamento de suas fronteiras com os países fornecedores de borracha natural.

Desta forma, é importante fazer a citação de alguns nomes importantes para o desenvolvimento da área de polímeros como o de Paul Flory, pesquisador com trabalhos nas áreas de cinética de polimerização, polímeros em solução, viscosidade e determinação de massa molecular, que recebeu o Prêmio Nobel de Química em 1974, por reconhecimento as suas importantes contribuições. Além de Karl Ziegler e Giulio Natta que, em 1963, dividiram o Prêmio Nobel de Química em reconhecimento as suas contribuições para o surgimento de uma imensa área, a da síntese estereoespecífica, em que no início da década de 1950, na Alemanha, Ziegler desenvolveu catalisadores organometálicos, utilizados por Natta, na Itália, para a produção de polímeros estereorregulares, também chamados de estereoespecíficos, como o polipropileno isotático (Canevarolo, 2002).

Desde então, até os dias de hoje, foi intenso o trabalho de desenvolvimento de novos plásticos, existindo atualmente dezenas de famílias de plásticos de composições, origens, propriedades e aplicações as mais variadas.

Entretanto, devido às preocupações com o esgotamento das reservas de petróleo, principal matéria-prima para a produção de polímeros sintéticos, e com o destino destes plásticos, que devido ao crescente aumento em seu uso tem se tornado um dos grandes problemas de poluição ambiental, a utilização de polímeros naturais e de seus derivados

no desenvolvimento de novos plásticos tem despertado grandes interesses tendo em vista suas características de biodegradação aliadas ao seu baixo custo e a sua obtenção através de fontes renováveis.

## 1.2 OS POLÍMEROS

A palavra polímero origina-se do grego *poli* (muitos) e *mero* (unidade de repetição). Assim, um polímero é uma macromolécula composta por muitas (dezenas de milhares) de unidades de repetição denominadas meros, ligadas por ligação covalente. A matéria-prima para a produção de um polímero é o monômero, isto é, uma molécula com uma (mono) unidade de repetição. Dependendo do tipo de monômero (estrutura química), do número médio de meros por cadeias e do tipo de ligação covalente, pode-se dividir os polímeros em três grandes classes: plásticos, borrachas e fibras (Canevarolo, 2002; Mano, 1999).

Os plásticos (do grego, “adequado à moldagem”) são materiais macromoleculares que, embora sólido no estado final, em algum estágio do seu processamento pode tornar-se fluido e moldável, por ação isolada ou conjunta de calor e pressão.

As borrachas, ou elastômeros, são materiais macromoleculares que, à temperatura ambiente, exibem elasticidade em longa faixa, ou seja, podem ser deformados repetidamente a pelo menos duas vezes o seu comprimento original, sendo que ao cessar o esforço sobre o material, este deve voltar rapidamente ao tamanho original.

Segundo Mano (1999), fibra é um termo geral que designa um corpo flexível, cilíndrico, com pequena seção transversal, com elevada razão entre o comprimento e o

diâmetro (superior a 100). No caso de polímeros, engloba macromoléculas lineares, orientáveis longitudinalmente, com estreita faixa de extensibilidade, parcialmente reversível (como os plásticos), resistindo a variações de temperatura – 50 a 150°C, sem alteração substancial das propriedades mecânicas, em alguns casos são infusíveis.

Os materiais plásticos podem, de acordo com seu comportamento à moldagem, ser classificados em duas grandes categorias: termoplásticos e termofixos (ou termorrígidos).

Os termoplásticos, de acordo com Canevarolo (2002), são plásticos que apresentam a capacidade de amolecer e fluir quando sujeitos a um aumento de temperatura e pressão. Quando são retirados desse processo, o polímero solidifica em um produto com forma definida. Novas aplicações de temperatura e pressão produzem o mesmo efeito de amolecimento e fluxo. Essa alteração é uma transformação física, reversível. Quando o polímero é semicristalino, o amolecimento se dá com a fusão da fase cristalina. Desta forma, são fusíveis, solúveis e recicláveis. Como exemplo, pode ser citado o polietileno (PE), o poliestireno (PS), a poliamida (NYLON), etc.

Os termofixos são plásticos que com o aquecimento amolecem uma vez, sofrem um processo de cura, uma transformação química irreversível, tornando-se rígidos. Posteriores aquecimentos não alteram mais seu estado físico, ou seja, não amolece mais. Após a cura, tornam-se infusíveis e insolúveis (Canevarolo, 2002; Mano, 1999). Pode-se citar, como exemplo, a baquelite, a resina epóxi, etc. O processo de cura, que sofrem os termofixos, caracteriza-se por mudança nas suas propriedades físicas por intermédio de uma reação química, pela ação de um catalisador e/ou calor e um agente de cura. A cura gera a formação de ligações cruzadas (ou entrecruzamento) entre as cadeias poliméricas, formando uma rede tridimensional. Antes da cura, o termofixo é um oligômero na forma de um líquido viscoso ou pó.

Os materiais termofixos geralmente apresentam melhor resistência à temperatura, estabilidade dimensional, resistência química e propriedades elétricas superiores às dos termoplásticos. Entretanto, seus processos de moldagem são mais caros que aqueles aplicados para os termoplásticos (Blass, 1988).

### **1.2.1 Blendas Poliméricas**

Quando uma mistura física de dois ou mais polímeros é realizada, sem a formação de reação química intencional entre seus componentes, obtém-se uma mistura mecânica ou blenda polimérica. A interação molecular estabelecida entre as cadeias é predominantemente do tipo secundária (intermolecular). Assim, a separação dos polímeros integrantes da blenda polimérica pode ser feita através de processos físicos, como, por exemplo, solubilização e precipitação fracionadas (Canevarolo, 2002).

Segundo Marson, (1976), blenda polimérica é uma mistura física de dois ou mais polímeros, preparada a partir da solução dos polímeros constituintes em solvente comum, seguida da evaporação do solvente, ou da mistura mecânica dos constituintes, seguida da fusão e posterior resfriamento. Normalmente, as propriedades resultantes da mistura são associações entre as propriedades dos polímeros puros, e por isso, normalmente o preparo de uma blenda pode atender a diferentes propósitos, tais como associar propriedades apresentadas por diferentes polímeros ou reduzir custo de um material sem alterar de forma crítica as propriedades de interesse para uma determinada aplicação (Sperling, 1978).

As blendas poliméricas, do ponto de vista do desenvolvimento e aplicações comerciais, representam um crescente segmento da tecnologia de polímeros. Uma vez que o desenvolvimento de novos polímeros tornou-se um processo dispendioso e, tendo

em vista a vasta gama de homopolímeros e copolímeros já existentes, muita atenção tem sido dispensada à preparação de blendas como técnica para a modificação de propriedades de materiais poliméricos (Sperling, 1978; Marson, 1976).

A escolha de um par polimérico para a constituição de uma blenda deve, normalmente, obedecer aos critérios de custo, processabilidade e propriedades em questão. Além destes, é importante que sejam analisados aspectos relacionados à estrutura molecular, morfologia, sistema de solventes, condições de mistura, equipamentos e necessidade de aditivos.

As blendas poliméricas, quanto ao estado de mistura entre os polímeros envolvidos, podem ser classificadas como totalmente miscíveis, parcialmente miscíveis ou imiscíveis.

Já com relação ao ponto de vista tecnológico, as blendas são normalmente classificadas em compatíveis ou incompatíveis. Diz-se que uma blenda é compatível quando suas propriedades finais apresentam um comportamento aditivo ou sinérgico em relação aos valores apresentados pelos componentes individuais. Já um sistema incompatível é aquele que apresenta valores das propriedades inferiores aos apresentados pelos componentes em separado, tratando-se neste caso de efeito antagônico. Assim, uma blenda pode ser imiscível, porém compatível, isto é, apesar de apresentar segregação de fases, as propriedades de interesse apresentam comportamento satisfatório, desejado comercialmente (Lucas, 2001; Sperling, 1978; Marson, 1976).

Para qualquer sistema multicomponente a propriedade mais importante é a miscibilidade. Isto porque todas as propriedades do sistema dependem do número de fases, de sua morfologia e da adesão entre elas. O termo miscibilidade está diretamente relacionado com a solubilidade (Lucas, 2001). Dizer que dois polímeros são miscíveis

significa que eles se dissolvem mutuamente, portanto, os termos miscíveis e imiscíveis referem-se a um estado termodinâmico.

A miscibilidade de uma mistura é influenciada por vários fatores como a temperatura, a pressão, a composição, etc. Misturas de substâncias de baixa massa molar que são heterogêneas a temperatura ambiente apresentam a tendência de se tornarem homogêneas com o aumento da temperatura. Já as misturas envolvendo macromoléculas que são homogêneas a temperatura ambiente, quando aquecidas tendem a separar as fases. Dependendo das condições de aquecimento e da temperatura máxima atingida, o mecanismo de separação de fases pode ser diferente, espinodal ou binodal (Lucas, 2001). A separação de fases através destes dois mecanismos origina materiais com diferentes morfologias.

O mecanismo binodal em seus primeiros estágios origina uma morfologia em que uma das fases descontínua está dispersa em uma fase contínua. Entretanto, através do mecanismo espinodal a morfologia resultante é de duas fases contínuas. A morfologia, por sua vez, exerce forte influência sobre as propriedades do material (Lucas, 2001).

### **1.2.2 Polímeros Biodegradáveis**

Com o crescente aumento do uso de plásticos e a preocupação com o destino de seus resíduos a utilização de plásticos biodegradáveis ou compostáveis tem sido considerada como possível solução para minimizar esse problema ambiental. Desta forma, muitos materiais biodegradáveis têm sido pesquisados e desenvolvidos nestes últimos anos para aplicações tais como embalagens, potes para plantio, pratos e talheres descartáveis, e outros objetos. Dentre uma grande variedade de materiais biodegradáveis

testados, tanto sintéticos quanto naturais, o amido constitui uma das melhores opções, com potencial comercial imediato para aplicações que exigem grande disponibilidade de matéria-prima e baixo custo (Averous;Boquillon, 2004; Stepto, 2003; Curvelo et al., 2001, Van Soest;Vliegenthart 1997; Nothenberg, 1996; Poutanen;Forssell 1996; Shogren et al., 1993; Doane et al., 1992).

Plásticos biodegradáveis são definidos como sendo plásticos cuja degradação ocorre devido à ação de microorganismos tais como bactérias, fungos e algas, para gerar fragmentos de baixa massa molecular. Já o termo compostagem é definido como sendo o processo que controla a decomposição biológica para a transformação de materiais biodegradáveis em materiais do tipo húmus, denominados de composto (ASTM D 6400; Sawada, 1998). São definidos como plásticos compostáveis, aqueles que podem sofrer degradação biológica durante sua compostagem, para gerar gás carbônico, água, compostos inorgânicos e húmus em uma taxa consistente com outros materiais compostáveis conhecidos, não deixando resíduos visíveis ou tóxicos (ASTM D 6400).

A biodegradação é definida como sendo um evento que ocorre através da ação de enzimas ou através da decomposição química associada com organismos vivos (bactérias, fungos, etc.) ou com seus subprodutos (Amass et al., 1998; Chandra e Rustgi, 1998). Todavia, é também necessário considerar a ocorrência de reações abióticas, tais como fotodegradação, oxidação e hidrólise. Na natureza, a degradação dos materiais ocorre de forma otimizada, sendo influenciada pelos vários fatores expostos previamente, de modo que os materiais apresentam diferentes tempos de degradação e diferentes susceptibilidades aos agentes de degradação. Levando em conta esses fatores, o desenvolvimento de materiais biodegradáveis tem como meta obter materiais que além de apresentarem um tempo de degradação não muito diferente dos materiais naturais, produzam resíduos compatíveis com o meio ambiente. Com o objetivo de

tornar esses requisitos mais claros, os institutos normatizadores têm apresentado algumas normas que tratam especificamente dos critérios que definem um material como sendo biodegradável e os ensaios para se proceder a essa avaliação (ASTM D 6400; ASTM D 5338; ISO 14851; ISO 14852; ISO 14855; DIN 549000).

Várias abordagens têm sido adotadas para o desenvolvimento de materiais biodegradáveis, as principais são (Amass et al., 1998):

- utilização de polímeros sintéticos contendo componentes biodegradáveis ou foto-oxidáveis;
- modificação química da cadeia principal de polímeros sintéticos, através da introdução de grupos hidrolisáveis ou oxidáveis;
- uso de polímeros biodegradáveis e de seus derivados, como poli(hidroxicarboxilatos), amido, ésteres de amido e celulose, etc.;
- produção de estruturas hidrolisáveis, tais como, poliésteres, polianidridos e policarbonatos.

A estratégia a ser adotada no desenvolvimento dos materiais biodegradáveis e as características específicas desejadas, incluindo disponibilidade e preço final do material, depende da aplicação. Duas aplicações importantes dos polímeros biodegradáveis são a produção de embalagens e as aplicações biomédicas. Ambas as áreas têm despertado grande interesse, mas apresentam aspectos distintos relativos ao desenvolvimento técnico e a questões de mercado. Enquanto os materiais para embalagens devem apresentar baixos custos e não requerem alta pureza, os materiais para uso biomédico podem apresentar custos relativamente mais elevados, mas exigem alta pureza e garantia de não contaminação (Carvalho, 2003).

Embora apenas 3 a 6% do total de petróleo produzido atualmente sejam utilizados como insumos na indústria e não para geração de energia, existe uma tendência para o uso de materiais renováveis oriundos da biomassa. Uma das fontes mais abundantes de biomassa na natureza é a celulose e tem sido extensivamente utilizada pela indústria de polpa e papel, além de outras. Já o amido, outra grande fonte de biomassa produzida industrialmente, além de abundante, é relativamente barato e pode ser obtido no mercado com propriedades e custos bem definidos, sendo por esse motivo um dos materiais biodegradáveis que tem recebido maior atenção por parte do meio acadêmico e do setor industrial (Averous;Boquillon, 2004; Stepto, 2003; Curvelo et al., 2001, Van Soest;Vliegenthart 1997; Nothenberg, 1996; Poutanen;Forssell 1996; Shogren et al., 1993; Doane et al., 1992).

São exemplo de outros materiais biodegradáveis de grande importância os poliésteres obtidos por bactérias como os poli-hidroxicanoatos, por exemplo, poli (3-hidroxiobutirato) (PHB) e seus copolímeros com valerato, o poli (ácido láctico) e seus derivados esterificados entre outros.

Com relação ao amido, as composições baseadas num tipo de amido plasticizado, denominadas de amido termoplástico (TPS), têm sido consideradas como uma das opções mais econômicas para a produção de plásticos biodegradáveis. Embora promissor, o uso do TPS esbarra em duas limitações principais: sua fragilidade mecânica e a elevada sensibilidade à água.

### **1.3 AMIDO**

O amido é um polissacarídeo constituído por unidades repetitivas de D-glicopiranosose, assim como a celulose. As diferenças fundamentais entre o amido e a

celulose decorrem de dois fatores principais. Na celulose, as unidades de D-glicose estão unidas por ligações  $\beta$ -1,4 enquanto no amido estão unidas por ligações  $\alpha$ -1,4. A celulose é um polímero linear que apresenta um único componente enquanto o amido é formado por dois componentes: a amilose (Fig. 1A) e a amilopectina (Fig. 1B), sendo que a amilose é essencialmente linear e a amilopectina é uma cadeia ramificada (apresentando ligações  $\alpha$ -1,6 entre a cadeia principal e as ramificações). Essas diferenças são as principais responsáveis pelo comportamento completamente distinto do amido em relação à celulose.

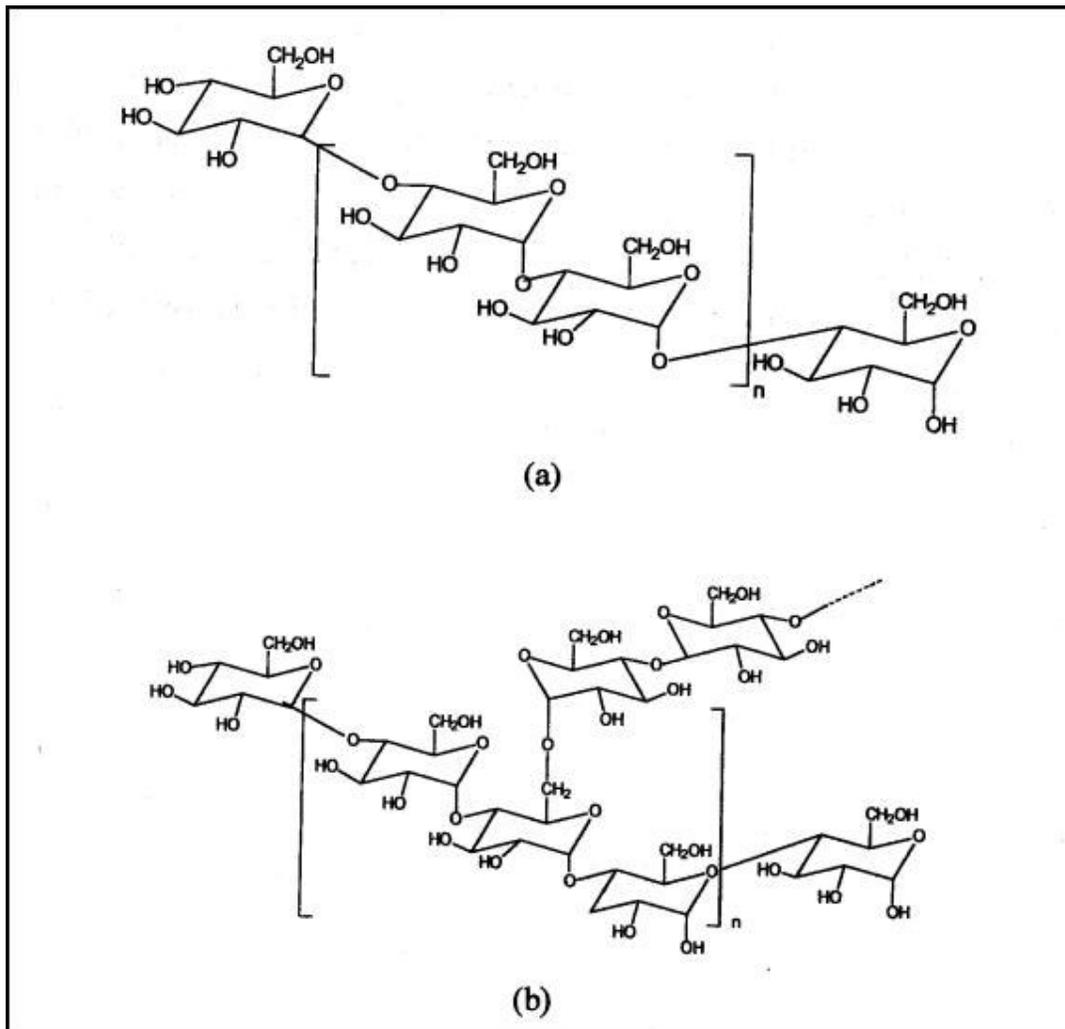


Figura 1. Estruturas químicas da amilose (a) e da amilopectina (b).

O amido está presente na forma de pequenos grânulos, em raízes, sementes e talos de uma variedade de plantas, incluindo arroz, batata, cevada, mandioca, milho e trigo. Estes grânulos possuem forma e tamanho característicos segundo sua fonte de procedência, sendo que o tamanho dos grânulos pode variar desde 2  $\mu\text{m}$  até 100  $\mu\text{m}$  de diâmetro (Van Soest e Vliegenthart, 1997; Poutanen e Forsell, 1996; Doane et al., 1992; Whistler e Daniel, 1982).

Na tabela 1 se encontram as características dos grânulos de amido de diversas fontes e na figura 2 são apresentadas algumas micrografias de diversos grânulos de amido.

Tabela 1. Características dos diversos grânulos de amido (Valdeão e Janson, 1996).

Procedência do Amido	Tipo	Forma do grânulo	Diâmetro do grânulo ( $\mu\text{m}$ )
Milho	Cereal	Circular, poligonal	5-26
Batata	Tubérculo	Circular, oval	15-100
Mandioca	Raiz	Circular, poligonal	5-25
Trigo	Cereal	Circular	2-10 e 20-35
Arroz	Cereal	Poligonal, angular	3-8

O amido é parcialmente cristalino apresentando valores de cristalinidade entre 20 e 45%. No amido *in natura* a amilose e os pontos de ramificações da amilopectina formam as regiões amorfas do grânulo. A amilopectina é a grande responsável pela cristalinidade do amido, sendo que estas regiões cristalinas consistem de duplas hélices (Van Soest e Vliegenthart, 1997; Poutanen e Forsell, 1996; Biliaderis, 1992). Segundo dados da literatura, a estrutura tridimensional que corresponde a dupla hélice de fios paralelos é o empacotamento paralelo hexagonal levógiro (Doane et al., 1992; Biliaderis, 1992). Acredita-se que a amilopectina está disposta em um arranjo

constituído por um esqueleto de cadeias ramificadas ao qual estão ligados aglomerados de cadeias lineares (Van Soest e Vliegenthart, 1997; Coultate, 1996). Esta estrutura está esquematizada na Figura 3.

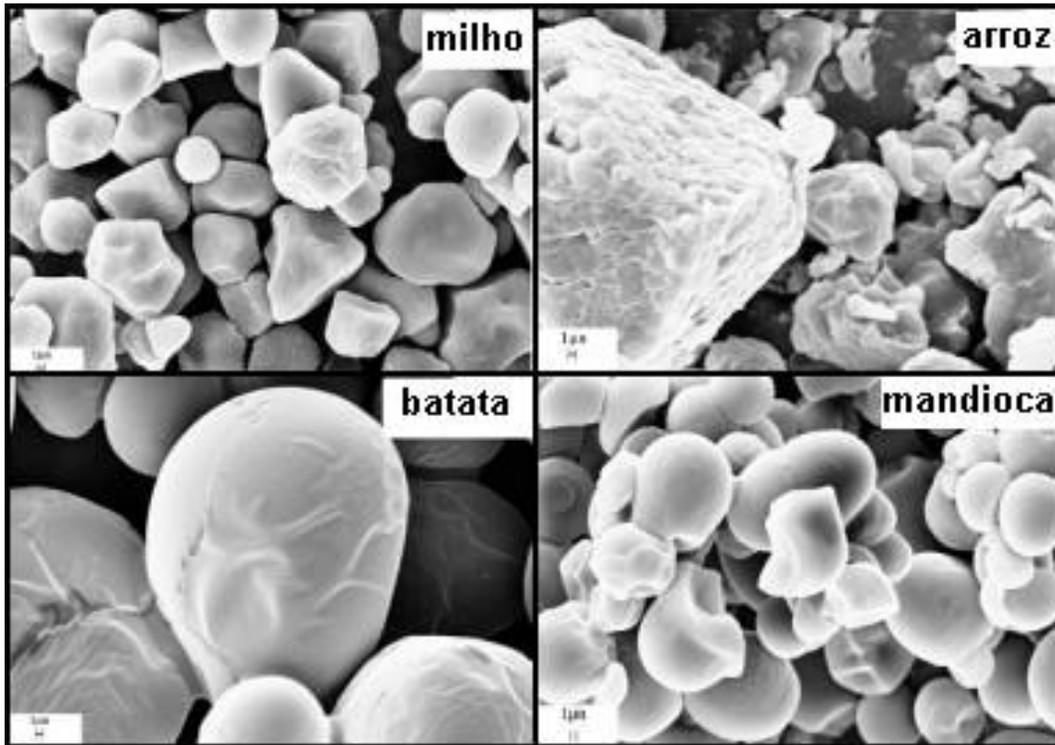


Figura 2. Micrografias com a morfologia de vários tipos de grânulos de amido (Guinesi, 2006).

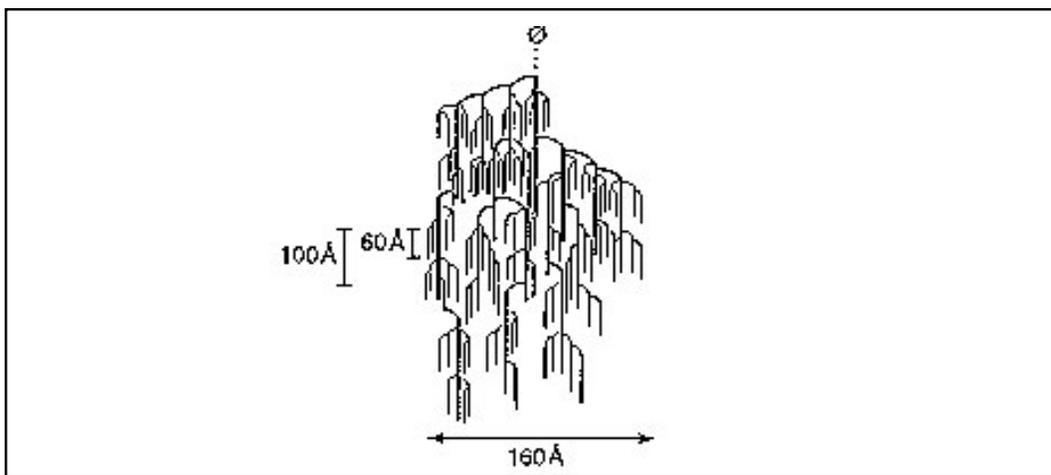


Figura 3. Estrutura supramolecular da amilopectina (Van Soest e Vliegenthart, 1997).

Vários padrões de estruturas cristalinas são observados por difração de raios X, nos diversos grânulos de amido, provenientes de fontes distintas como de cereais e tubérculos. De acordo com cada padrão de comportamento, que se distinguem em suas densidades de empacotamento das simples ou duplas hélices e na quantidade de água presente, denominou-se tipo A, ao amido de cereais; tipo B, ao amido de tubérculos e tipo C, ao amido de raízes e sementes. Acredita-se, que o tipo C, seja uma combinação dos tipos A e B (Van Soest e Vliegthart, 1997; Rindlav et al., 1997; Poutanen e Forsell, 1996; Kerr, 1950).

A cristalinidade dos diferentes tipos de amido foi estudada por Van Soest e Vliegthart (1997), os quais apresentaram difratogramas para todos os tipos de cristalinidade, conforme mostrado na figura 4.

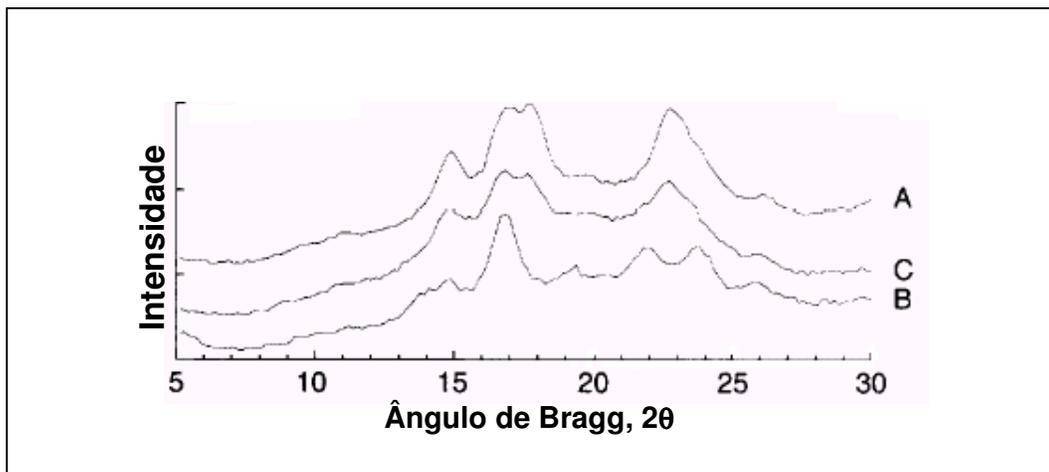


Figura 4. Difratogramas de vários tipos de amidos (Van Soest e Vliegthart, 1997).

Ainda segundo Van Soest e Vliegthart (1997), a relativa abundância de estruturas cristalinas é influenciada pela razão amilose/amilopectina, pela massa molar, pelo grau de ramificações e pelo comprimento das cadeias de amilopectina.

Quando o amido é suspenso em água, os grânulos tendem a um aumento de volume devido ao processo de intumescimento, e absorvem cerca de uma vez o seu

próprio peso em água. Quando a temperatura da mistura é elevada gradativamente, a absorção de água tende a aumentar drasticamente: o grânulo de amido expande de 10 a 100 vezes em volume, dependendo do tipo de amido (Kruger e Lacourse, 1990).

Após o intumescimento dos grânulos, em uma dada temperatura, a energia do sistema é suficiente para vencer as ligações hidrogênio no interior do grânulo de amido, com perda da cristalinidade. As regiões amorfas do grânulo são solvatadas e o grânulo incha rapidamente. Durante o intumescimento, e como consequência disto, devido ao rompimento dos grânulos, muitas das moléculas de amilose e amilopectina são lixiviadas para fora do grânulo e podem tornar-se completamente solúveis a temperatura de 130-150°C (Doane et al., 1992; Whistler e Daniel, 1982).

Os processos de intumescimento granular e solubilização do amido são conhecidos como gelatinização. Quando este sistema amido-água é resfriado, um gel é formado (Poutanen e Forssell, 1996; Willet et al., 1994; Doane et al., 1992; Kruger e Lacourse, 1990; Kerr, 1950). A temperatura em que ocorre a gelatinização varia de acordo com a fonte produtora do amido. Na Tabela 2 são encontradas as temperaturas de gelatinização para alguns tipos de amidos (Jarowenko, 1997). A temperatura inferior se refere à temperatura em que o grânulo inicia seu intumescimento e a temperatura superior indica quando a totalidade dos grânulos está gelatinizado (Whistler e Daniel, 1982).

Tabela 2. Temperatura de gelatinização de diversas fontes de amido (Jarowenko, 1997).

Amido	Milho	Trigo	Arroz	Mandioca	Batata
Temp. gelatinização (°C)	62 - 72	58 - 64	68 - 78	49 - 70	59 - 68

Pode-se realizar a gelatinização do amido a baixas temperaturas por tratamento com álcali e outros reagentes, para que ocorra o rompimento de ligações hidrogênio

presentes na região cristalina. A solubilização das moléculas de amido permite acessar inteiramente as moléculas para conversão química ou enzimática (Doane et al., 1992).

As moléculas de amilose em solução podem sofrer retrogradação, um fenômeno causado pelo alinhamento das cadeias resultado da interação entre cadeias através de ligações hidrogênio com a formação de partículas insolúveis (Kennedy et al., 1987).

Desta forma, o termo amido desestruturado tem sido empregado para designar um estado fisicamente modificado do amido, obtido por ruptura granular, resultando em menor ordem e cristalinidade (Shogren et al., 1993).

#### **1.4 AMIDO TERMOPLÁSTICO**

Na procura por novos materiais que combinem reciclabilidade e/ou biodegradabilidade, o amido vem recebendo destaque especial. Porém, seu uso em aplicações não alimentícias remonta desde o Egito antigo, onde papiros datados de 3500-4000aC eram tratados com um adesivo de amido. Além de que, Pliny, o Ancião, em 130 aC descreveu o uso de amido de trigo modificado em papiros (Kirk, 1982).

Atualmente, significativas quantidades de amido vêm sendo empregadas em várias aplicações não alimentícias, como aplicações têxteis, na indústria de produção de papel, na recuperação de óleos, etc. Nestas aplicações, o amido é usado na forma nativa ou após parcial hidrólise ácida ou enzimática (Zhang et al., 2003; Doane et al., 1992; Kirk, 1982; Radley, 1954).

Modificações físicas, como a desestruturação granular, são empregadas para melhorar a adesão interna entre as fibras celulósicas na produção do papel. Devido sua biodegradabilidade, o amido vem sendo empregado como carga em plásticos sintéticos com a finalidade de acelerar o processo de biodegradação e, assim, reduzir a poluição.

A utilização de amido para a finalidade de produção de plásticos, ou similares, somente se desenvolveu nas últimas décadas. Filmes de amido têm sido investigados desde 1950 (Coffin, 1994). Woff e colaboradores, em 1951, preparam filmes de amilose empregando glicerina como plasticizante. Estudos mais recentes têm focalizado a conversão do amido em material termoplástico por extrusão ou por solubilização, para a formação de filmes, etc (Rindlav, 1997).

O uso de amido granular como carga em plásticos iniciou-se com o trabalho de Griffin nos anos 70. Filmes de polietileno contendo amido granular e outros itens baseados nesta tecnologia são freqüentemente encontrados no mercado (adição de 10% ou menos, em peso) (Shogren et al., 1993). Otey, na mesma época, estudou sistemas de plástico-amido onde a estrutura do grânulo de amido era totalmente destruída (Shogren et al., 1993; Doane et al., 1992).

No início da década de 1990 foram feitas as primeiras referências ao amido termoplástico ou amido desestruturado, que se diferencia das tecnologias anteriores por empregar o amido praticamente puro, como material termoplástico e não como carga, sem modificações químicas (Bastioli, 1998; Poutanen e Forssell, 1996; Griffin, 1994; Shogren et al., 1993; Lay et al., 1992; Röper e Koch, 1990).

O amido possui comportamento termoplástico, apesar de não ser verdadeiramente termoplástico como alguns polímeros sintéticos, podendo ser processado por técnicas usuais de processamento de polímeros como extrusão e injeção (Lourdin et al., 1997; Van Soest e Borger, 1997). Quando submetido a algum destes processos, o amido sofre desestruturação de seus grânulos, devido às altas temperaturas, cisalhamento e presença de plasticizante, promovendo o inchamento e posterior desestruturação de seus grânulos, tornando-se um material microscopicamente homogêneo denominado amido termoplástico (TPS - *thermoplastic starch*) (Hulleman

et al., 1998) que está sendo cada vez mais estudado como substituinte de materiais derivados do petróleo (Liu et al., 2001).

O termo amido desestruturado é comumente usado quando o amido é convertido em material termoplástico em uma extrusora na presença de plasticizantes. Neste processo ocorrem basicamente três fenômenos estruturais: fragmentação dos grânulos de amido; quebra das ligações hidrogênio entre as moléculas de amido, levando a perda da cristalinidade; e parcial despolimerização (Poutanen e Forssell, 1996). A indústria alimentícia tem utilizado e estudado a extrusão do amido, mas somente recentemente o amido tem sido considerado como um material com propriedades termoplásticas (Dufresne e Vignon, 1998).

No processo de desestruturação ocorre primeiramente a absorção do plasticizante, devido à formação de ligações hidrogênio com as hidroxilas livres das moléculas de amido, mas ainda o amido mantém sua ordem e cristalinidade. Entretanto, quando este inchamento é realizado sob aquecimento, as ligações hidrogênio entre as moléculas do amido são rompidas. A cristalinidade é progressivamente perdida, o que caracteriza a chamada gelatinização. O processamento de amido e plasticizante em extrusora, com aquecimento, torna-se, portanto, efetivo para a obtenção de amido gelatinizado ou TPS (St-Pierre et al., 1997).

A utilização do amido diretamente como material plástico, embora muito promissora, é ainda limitada devido a sua baixa resistência mecânica, além da elevada susceptibilidade à água. Por esse motivo, é de grande importância o aumento da resistência mecânica e resistência à umidade dos compostos de amido termoplástico, objetivos que têm sido foco de trabalhos recentes nessa área (Carvalho et al., 2005; Teixeira et al., 2005; Da Róz, 2004; Carvalho et al., 2003; Carvalho et al., 2002-b; Curvelo et al., 2001; Avérous et al., 2000; Dufresne, 2000; Bastioli, 1998).

### 1.4.1 Plasticizantes

Os plasticizantes são substâncias utilizadas com o objetivo primário de aumentar a flexibilidade de um polímero (plasticização) e efeito secundário de melhorar sua processabilidade (Rabelo, 2000). Alteram as propriedades mecânicas de um polímero, bem como as temperaturas de transição vítrea e de fusão, pois agem neutralizando ou reduzindo as forças de interação intermoleculares, mas não alteram a natureza química do polímero (Rabelo, 2000; Willet et al., 1994).

O plasticizante deve ser compatível com o polímero e permanecer no sistema. A massa molar do plasticizante deve ser grande o suficiente para que não seja vaporizado durante o processamento, deve possuir características como pureza, caráter de não exudação, baixa ou nula toxicidade, e conferir adequadas propriedades ao polímero, como redução da temperatura de transição vítrea (Rabelo, 2000).

Segundo Makowski et al. (1975), os plasticizantes podem ser classificados em voláteis e não voláteis, postulando que os não-voláteis são aqueles que possuem ponto de ebulição maior que 120°C.

O efeito do plasticizante é a diminuição da energia necessária para que possibilite a movimentação molecular, aumentando, então a flexibilidade. Quando um plasticizante é acrescentado ao polímero, as moléculas do plasticizante começam a penetrar na fase polimérica da matriz, modificando seu arranjo. Se o plasticizante é compatível com a matriz polimérica, ele se difunde entre as macromoléculas do polímero, aumentando a mobilidade entre as cadeias (Rabelo, 2000). Esta plasticização é denominada interação física ou externa.

Devido a maior liberdade do movimento das macromoléculas, causado pela presença do plasticizante, algumas vezes, pode haver a formação de cristalitos do

material plasticizado. Estes cristalitos podem atuar como reticuladores físicos, levando a modificações nas propriedades do material, como diminuição do alongamento e aumento do módulo. Este fenômeno é denominado antiplasticização (Rabello, 2000).

#### **1.4.2 Efeito do Plasticizante**

Um plasticizante usualmente utilizado no processamento do amido é a água, uma vez que age como plasticizante das partes amorfas dos grânulos de amido durante aquecimento, sendo as propriedades físicas do amido muito influenciadas por sua presença. Outros plasticizantes, como os álcoois de baixa massa molar e carboidratos têm sido estudados para a obtenção de amidos termoplásticos (Poutanen;Forssell 1996).

O crescente interesse na produção de materiais termoplásticos à base de amido tem estimulado um grande número de estudos sobre o efeito dos plasticizantes no amido (Poutanen;Forssell 1996). Vários estudos, muitos com patentes, incluem listas de plasticizantes, bem como seu critério de otimização (Van Soest;Vliegthart 1997; Lourdin et al., 1997).

Lourdin et al. (1997) estudaram vários plasticizantes como glicerina, etilenoglicol, dietilenoglicol, sorbitol, entre outros. Shogren et al. estudaram o uso de uréia e vários glicóis como plasticizantes (Poutanen;Forssell 1996).

A natureza e a quantidade do plasticizante influenciam as propriedades físicas do amido processado de duas maneiras: pelo controle do grau de desestruturação e despolimerização durante a quebra das ligações hidrogênio, e pela ação de amolecimento do material processado (Poutanen;Forssell 1996). Van Soest ; Vliegthart (1997) classificaram como uma função do conteúdo de plasticizante, o comportamento vítreo a baixos conteúdos de plasticizantes e um comportamento de gel

a elevados conteúdos de plasticizantes. Van Soest ; Vliegenthart (1997) expuseram ainda que com o aumento do conteúdo de plasticizante as forças de interações entre os polímeros decrescem ocasionando o aumento da mobilidade entre as cadeias, que torna o material flexível. Se o conteúdo de plasticizantes é muito elevado, o material torna-se muito mole, apresentando um comportamento plástico, mais parecido com um gel ou pasta.

Mudanças na massa molar e no conteúdo de plasticizante afetam as propriedades mecânicas dos termoplásticos. Um dos mais importantes parâmetros que determina as propriedades dos materiais termoplásticos é a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). A  $T_g$  do amido é determinada pelo tipo e conteúdo do plasticizante (Van Soest;Vliegenthart 1997; Van Soest et al., 1996; Roper;Koch 1990). Amido com 20% de água possui  $T_g$  de 25°C, enquanto que com 15%, passa a apresentar  $T_g$  em 62°C (Roper;Koch 1990). Água e glicerina são os plasticizantes mais comumente usados em filmes de amido, e também durante a extrusão e injeção de amido termoplástico (Van Soest;Vliegenthart 1997).

Considerando o interesse crescente no uso de amidos termoplásticos e a importância do agente plasticizante no processo de obtenção destes materiais, apresenta-se a seguir estudos que relatam as diversas propriedades dos amidos termoplásticos, obtidos com o uso de diferentes plasticizantes.

### **1.4.3 Cristalinidade do Amido Termoplástico**

Os amidos de diferentes fonte vegetais são todos biossintetizados em forma de grânulos semicristalinos. A interpretação dos difratogramas de raios X do amido nativo é relativamente difícil devido a sua baixa cristalinidade, pequeno tamanho do grânulo, defeitos e orientação dos cristalitos de amilose (Calleja et al., 1999). A análise de

amidos termoplásticos também é considerada difícil, pois estes materiais são complexos e heterogêneos, podendo apresentar presença de grânulos remanescentes e domínios de amilose e amilopectina (Van Soest;Essers 1997).

Após seu processamento, o amido ainda continua a apresentar uma cristalinidade residual, que é afetada pelas condições do processamento e, também, pela composição do amido termoplástico. Após o armazenamento, ocorre a chamada recristalização, uma reorganização em estruturas cristalinas, que depende das condições de processamento e condições de estocagem (como temperatura e umidade).

O teor de cristalinidade do amido termoplástico é proporcional ao conteúdo de amilose, sendo que em materiais onde a quantidade de amilose é pequena ou não existe, a cristalização de simples hélices não são observadas (Van Soest;Vliegthart 1997).

Pode ocorrer, também, cristalização entre amilopectina-amilopectina quanto entre amilose-amilopectina, que aumenta a resistência dos materiais por causa de suas interações físicas (Van Soest;Vliegthart 1997). O estudo de diferentes propriedades tem sido aplicado para explicar o comportamento mecânico dos plásticos à base de amido; propriedades estas que são afetadas pela formação de rede e pela estrutura do amido nesta rede. A rede é mantida unida por interações polímero-polímero ou polímero-aditivo, via ligações hidrogênio e forças de Van der Waals (Van Soest;Vliegthart 1997).

Depois do processamento, o amido recristaliza em vários tipos de estruturas cristalinas (Van Soest et al., 1990). Os mesmos autores tem reportado que para amido termoplástico condicionado a baixas e médias umidades apresentaram um padrão cristalográfico denominada tipo V, formadas de simples hélices de amilose com lipídeos e proteínas. Rindlav-Westling et al. (1998) observaram os tipos de cristalinidade Vh (hidratada) e Va (anidra), que diferem entre si quanto ao tipo de empacotamento das

hélices e são formadas durante o processamento, sendo que a sua quantidade e o tipo de cristalinidade são influenciados pelo processamento e pela composição da mistura (Van Soest et al., 1990).

O padrão cristalográfico denominado tipo Vh apresenta picos em  $7,1^\circ$  ( $2\theta$ ),  $12,6^\circ$  ( $2\theta$ ) ambos com intensidade forte,  $19,4^\circ$  ( $2\theta$ ) de intensidade muito forte e  $22,1^\circ$  ( $2\theta$ ) de média intensidade. Os cristais denominados tipo Vh possuem célula unitária ortorrômbica, com dimensões:  $a=13.65$ ,  $b=23.70$  e  $c=8.05$  Å ou célula unitária hexagonal com  $a=b=13.65$  e  $c=8.05$  Å.

O padrão cristalográfico denominado tipo Va possuem picos em  $7,4^\circ$  ( $2\theta$ ) de intensidade forte,  $13,2^\circ$  ( $2\theta$ ) e  $20,6^\circ$  ( $2\theta$ ) ambos com intensidade muito forte. Sua célula unitária é ortorrômbica com dimensões  $a=13,0$ ,  $b=22,5$  e  $c=7,9$  Å. O tipo Va possui mais hélices de amilose que o tipo Vh (Van Soest et al., 1990).

Outro padrão relatado em amido termoplástico é representado pela recristalização das cadeias curtas externas da amilopectina, denominado como estrutura B. Seu parâmetro de difração principal ocorre em  $17^\circ$  ( $2\theta$ ) de intensidade forte. Maior será a quantidade de cristalitos do tipo B quanto maior for a quantidade de água e o tempo de condicionamento e se a amostra estiver à temperatura superior à sua  $T_g$  (Hulleman et al., 1999).

#### **1.4.4 Propriedades Mecânicas do Amido Termoplástico**

O amido termoplástico apresenta propriedades mecânicas que são fortemente influenciadas pelo comportamento microestrutural das regiões de amilopectina e amilose (Calleja et al., 1999), pelas diferenças na morfologia, propriedades térmicas e pela estrutura do amido, bem como são dependentes da massa molar e razão

amilose/amilopectina (Van Soest et al., 1996). As propriedades mecânicas também são influenciadas por parâmetros de processamento como temperatura, pressão e composição do termoplástico, e ainda, pelo conteúdo de plasticizante e fonte botânica do amido (Hulleman et al., 1998).

O comportamento visco-elástico apresentado pelos amidos termoplásticos pode ser observado pelas curvas tensão-deformação no ensaio de tração (Van Soest;Essers 1997), embora diferenças significativas nas propriedades mecânicas possam ser observadas para as diferentes fontes de amido (Figura 5).

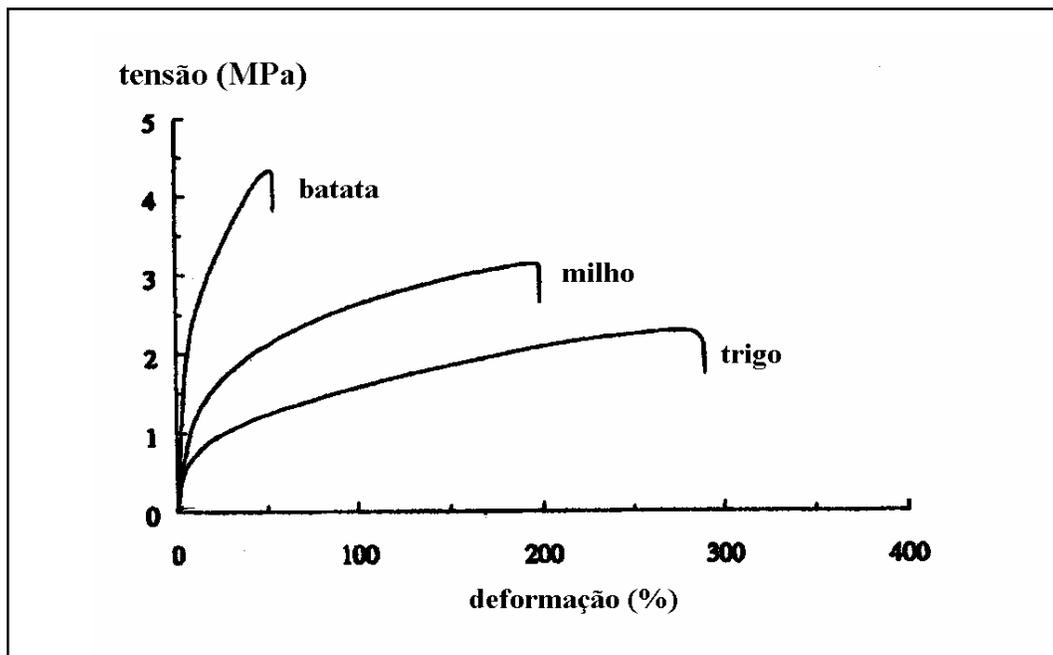


Figura 5. Curva tensão-deformação para amidos moldados por compressão, proveniente de diferentes fontes (Hulleman et al., 1998).

No sistema amido/uréia/glicol estudado por Shogren et al. (1993), os autores perceberam que com o aumento da quantidade de uréia no material de 0,21/1 para 0,6/1 uréia/amido, ocorreu decréscimo da resistência à tração de 19 para 7 MPa. St-Pierre et al. (1997) prepararam blendas de amido plasticizado com polietileno de baixa densidade obtendo módulos de Young de 109 e 136 MPa com 22% e 39% de amido termoplástico

plastificado com glicerina, respectivamente. O alongamento na ruptura foi de 244% e 426%, respectivamente.

Van Soest ; Essers (1997) investigaram as propriedades mecânicas de amido com elevado conteúdo de amilose (*high* amilose) e amilopectina com glicerina e água preparadas por extrusão, após duas semanas de condicionamento. As curvas tensão-deformação obtidas para estes materiais mostraram que estes também apresentaram comportamento visco-elástico, segundo a curva tensão-deformação.

Lui et al. (2001) mostraram que o aumento do conteúdo de glicerina resulta em aumento na ductilidade, mas por outro lado, diminui a resistência à tração.

#### **1.4.5 Absorção de Água pelo Amido Termoplástico**

Uma das maiores limitações na aplicação dos materiais preparados a partir do amido é a sua natural higroscopicidade, o que limita seu uso devido sua tendência a absorver a água atmosférica (Otaigbe et al., 1999).

Em estudos realizados por Lourdin et al. (1997) foi relatado que as primeiras moléculas de plasticizante adicionadas ao amido formam ligações hidrogênio com as unidades monoméricas do substrato, ocorrendo assim um afastamento das mesmas. Quando grandes quantidades de plasticizante são acrescentadas ao amido, ocorre um afastamento das cadeias poliméricas e os espaços originais das unidades poliméricas são ocupados por plasticizantes e/ou água. Ocorrem interações plasticizante-plasticizante quanto maior quantidade de plasticizante é acrescentada; assim como interações plasticizante-água também podem ser criadas ou destruídas, levando a um aumento da sensibilidade do amido termoplástico à água ambiente. Em geral, sistemas amido-água-plasticizante apresentam-se mais sensíveis à água ambiente quando a concentração de

plasticizante é alta, pois ocorre a formação de ligações hidrogênio entre o plasticizante e a água (Lourdin et al., 1997).

A afinidade de sorção de água bem como a acessibilidade no substrato de amido termoplástico é influenciada pela história de secagem do material, além da temperatura e cinética de absorção (Bizot et al., 1997). A permanência do plasticizante depende da volatilidade e da suscetibilidade do mesmo à migração. A ocorrência de migração, denominada exudação do plasticizante, pode ser identificada como uma espécie de “transpiração” e surgimento de trincas no material com o decorrer do tempo (Rabelo, 2000).

De acordo com os estudos realizados por Bizot et al. (1997) observou-se que o comportamento de absorção de água pelo amido termoplástico preparado por *casting* se apresenta assintótico ao eixo de tempo, em contraste com amostras mais cristalinas.

Nos estudos feitos por Lourdin et al. (1997), os autores relataram taxas de hidratação de 14,8% para filmes de TPS preparados a partir de diferentes plasticizantes. Percebeu que quando a concentração de plasticizante é superior a 15%, a taxa de hidratação aumenta e a hidratação mínima é dependente da natureza do aditivo empregado. Para filmes preparados com etilenoglicol e dietilenoglicol a menor absorção foi 12,9 e 12,7%, respectivamente.

Shogren et al. (1992) estudaram a mistura amido/uréia/trietilenoglicol, amido/uréia/glicerol e amido/uréia/etilenoglicol e relataram que estas amostras absorvem significativas quantidades de água quando expostas a ambiente com 80% de umidade relativa. A 20% de umidade relativa todas as amostras, exceto 0,4/1 glicerol/amido e aquelas contendo altos níveis de uréia e glicóis (0,31/0,23/1 glicol/uréia/amido) tornaram-se frágeis.

O conteúdo de água nas amostras plasticizadas é menor que para o amido puro em ambientes com umidades relativas de 20 e 50%, sugerindo que glicóis e uréia ligam-se fortemente ao amido, o que conseqüentemente desloca a água quando as amostras estão em ambientes de umidade baixa e/ou moderada (Shogren et al., 1992).

#### 1.4.5.1 Coeficiente de difusão

A difusão é a migração de átomos ou moléculas através de um material. Os átomos e moléculas se deslocam nos materiais para eliminar diferenças de concentração e para produzir um sistema homogêneo e uniforme (Vergnaud, 1991). Em polímeros, a difusão ocorre entre as cadeias poliméricas e esta será mais rápida quanto menor for a espécie que se difunde pelo polímero, ou quanto maiores forem os espaços entre as cadeias (Vergnaud, 1991). Vergnaud (1991) determinaram o coeficiente de difusão,  $D$ , em sistemas poliméricos pela determinação de ganho de massa promovido pela absorção de alguma espécie que se difunde por um material, baseado na segunda lei de Fick, que leva em consideração que a difusão é função do tempo.

De acordo com Vergnaud (1991), para tempos  $t$  pequenos,  $D$  pode ser determinado pela equação 1. Esta equação é uma equação simplificada proposta por Vergnaud, somente válida para valores de  $(M_t - M_0)/M_\infty \leq 0,5$ , com erro de 0,1%.

$$\frac{M_t - M_0}{M_\infty} = \frac{2}{L} \left( \frac{D}{\pi} \right)^{1/2} t^{1/2} \quad \text{Equação 1}$$

Na equação 1 o termo  $M_t$  corresponde à massa de água absorvida no tempo  $t$ ,  $M_0$  à massa de água absorvida no instante inicial,  $M_\infty$  se refere à massa de água absorvida no equilíbrio e  $L$  corresponde à espessura da amostra submetida ao ensaio.

Um gráfico de  $(M_t - M_0)/M_\infty$  em função de  $(t^{1/2})/L$  pode ser construído para os diversos dados obtidos em função de  $t$ , sempre utilizando os valores de  $(M_t - M_0)/M_\infty \leq$

0,5. O coeficiente de difusão é calculado a partir do coeficiente angular (*Coef. Ang.*) da reta obtida nesse gráfico e pode ser expresso como:

$$D = \frac{(\text{Coef. Ang.})^2 \times \pi}{4} \quad \text{Equação 2}$$

#### ***1.4.5.2 Coeficiente de difusão da água no amido termoplástico***

Em estudos realizados por Dufresne et al. (2000) foram determinados os valores de coeficiente de difusão de água em compósitos de amido de batata e microfibrilas de celulose, compósitos estes não plasticizados e plasticizados com 30% de glicerol. Os valores relatados foram de 2 a  $5 \times 10^{-10}$  e 0,5 a  $1 \times 10^{-10}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ , a  $25^\circ\text{C}$ , respectivamente. Estes autores observaram valores de absorção de água menores para o amido plasticizado com glicerol e contendo microfibrilas de celulose, embora o amido plasticizado apresente valores de absorção de água no equilíbrio superior ao do amido não plasticizado.

Angles ; Dufresne (2000) realizaram medidas de absorção de água em filmes de amido com glicerol, água e nanofibrilas de celulose (*whiskers*), em que a proporção de *whiskers* variou entre 0 e 25%. Observaram que todas as composições absorveram água durante o experimento, relatando que a difusibilidade da água é fortemente influenciada pela microestrutura do material, como a sua porosidade, bem como pela afinidade que o polímero possui pela água. Gontard et al. (1993) relatam, ainda, que geralmente ocorre um aumento da permeabilidade no material plasticizado se comparado com o material que não sofreu plasticização. Angles ; Dufresne (2000) observaram ainda que a cinética de absorção de água (ambiente de 98% umidade relativa) é composta de duas zonas distintas. Em intervalos de tempos menores que 100 horas, a cinética de absorção é rápida tornando-se progressivamente mais lenta, com tendência a um patamar, em

intervalos de tempo maiores. O amido plasticizado apresentou 62% de absorção de água, enquanto que com o aumento da quantidade de *whiskers* ocorreu diminuição da quantidade de água absorvida pelo material. Os coeficientes de difusão situaram-se entre 1,47 e  $1,76 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ , a 20 - 25°C.

Mathew ; Dufresne (2002) estudaram a formação de filmes de amido com diferentes plasticizantes e observaram que a difusibilidade decresce com a massa molar do plasticizante, exceto para a glicerina. Observaram, também, que a difusão depende do grau de cristalinidade e das temperaturas de transição dos materiais ensaiados. Os valores de absorção de água no equilíbrio (ambiente de 98% umidade relativa), com o uso de diferentes plasticizantes, foram de 62% (glicerina), 42% (xilitol), 40% (sorbitol) e 27% (maltitol), enquanto que os coeficientes de difusibilidade foram de 0,18; 14,6; 10,1 e  $7 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ , a 20 - 25°C, respectivamente.

Carvalho (2002) estudou amido termoplástico processado com glicerina em misturador intensivo, e posteriormente condicionado em ambiente de 97% de umidade relativa (ur). Os materiais foram preparados com 20, 30, 40 e 50% de glicerina e apresentaram difusibilidade iguais a 1,54; 2,49; 4,01 e  $3,02 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ , a  $23 \pm 2^\circ\text{C}$ , respectivamente. As absorções no equilíbrio foram iguais a 6,3; 11; 13; 15 e 17,5% para os amidos termoplásticos processados com 10, 20, 30, 40 e 50% de glicerina, respectivamente. O referido autor relatou ainda que o coeficiente de difusão depende da relação entre a temperatura que o ensaio é realizado e a temperatura de transição vítrea do TPS, pois com o aumento do volume livre do material, quando esta passa pela  $T_g$ , facilita a migração de moléculas pelo sólido, aumentando assim, o coeficiente de difusibilidade.

### 1.4.6 Comportamento Térmico do Amido Termoplástico

As características térmicas do amido e seus derivados termoplásticos são de extrema importância em aplicações onde seja necessário o uso de aquecimento, como por exemplo, a prensagem à quente, para que não ocorra degradação ou qualquer alteração nas propriedades destes materiais.

Estudos de Aggarwal ; Dollimore (1998) revelaram que a degradação do amido não se processa uniformemente e que uma série de mudanças irreversíveis ocorrem. A análise termogravimétrica do amido revela que a degradação do mesmo ocorre em diversas fases.

Na fase inicial, em torno dos 100°C, ocorre a saída de água do amido. Na fase seguinte, a maiores temperaturas, ocorrem modificações na estrutura do polímero: despolimerização das macromoléculas, com a formação de  $\beta$ -(1-6) anidro D-glicopiranosose (chamada levoglicosana), de 2- furaldeído (furfural) e de uma variedade de produtos fragmentados voláteis e gasosos de baixa massa molecular, como o CO e o CO<sub>2</sub>. Numa fase final um resíduo carbonizado (carvão e alcatrão) é formado após as substâncias voláteis terem sido eliminadas (Aggarwal;Dollimore 1998; Aggarwal et al., 1997).

Soliman et al. (1997) estudaram a degradação do amido por Termogravimetria e observaram temperaturas de início de degradação em 275°C, enquanto que a temperatura máxima de degradação (*onset*) foi de 305°C com 84% de perda de massa a 450°C. Moraes (2003) relatou, para a análise de amido de milho, uma temperatura de início de decomposição em torno dos 321°C e final de decomposição em 349°C.

Desta forma, conhecer a temperatura e parâmetros de degradação do amido termoplástico é essencial em sua aplicação, pois processos de moldagem que ocorram acima da temperatura de degradação do amido termoplástico levam o material a perder suas propriedades, alteração na cor, resistência e desempenho (Otaigbe et al., 1999).

Vários autores (Aggarwal; Dollimore 1998; Bizot et al., 1997) relatam que o amido apresenta uma transição endotérmica na região entre os 60 e 100°C atribuída como sendo o processo de gelatinização, e outra transição exotérmica entre 250 e 320°C que está associada com a entalpia de degradação do material (Otaigbe et al., 1999).

#### ***1.4.6.1 A Temperatura de Transição Vítrea***

Determinar e conhecer a temperatura de transição vítrea em polímeros amorfos ou parcialmente cristalinos, sintéticos ou naturais, é de extrema importância tecnológica, pois é um parâmetro que se precisa conhecer antes de se decidir uma aplicação ao polímero em estudo (Mano, 1991; Canevarolo, 2002).

A  $T_g$  do amido e de muitos biopolímeros é experimentalmente inacessível, pois se encontra acima da temperatura de início de degradação térmica dos mesmos (Orford et al., 1989; Forssel et al., 1997). Baseado em extrapolação, a  $T_g$  da amilose e amilopectina foram estimadas em 230°C, por Orford et al. em 1989.

Durante o processamento em extrusora, a estrutura semicristalina do amido e de seus grânulos é perdida. Este fenômeno resulta na possibilidade de obtenção de material termoplástico pela mistura de amido e um plasticizante. Com isso a  $T_g$  do amido termoplástico pode ser determinada empregando-se técnicas como Calorimetria Exploratória Diferencial e Análise Dinâmico-Mecânica.

Em um sistema amorfo, a  $T_g$  é dependente da composição do material, tipo e quantidade de plasticizante (Van Soest et al., 1996). Em termos termodinâmicos, a  $T_g$  é definida como uma transição de segunda ordem, contrariamente as transições de primeira ordem, como a cristalização e fusão, que envolvem mudanças de fase, bem como mudanças de estado. A  $T_g$  é denotada por uma mudança na capacidade calorífica do material. Quando a temperatura é inferior à temperatura de transição vítrea, as moléculas, segmentos de cadeias e cadeias que estavam móveis quando acima da  $T_g$ , tornam-se imobilizados devido a diminuição da quantidade de calor, o que faz com que o material torne-se um sólido capaz de suportar seu próprio peso (Slade; Levine 1993). Outros movimentos menos significativos, principalmente a temperaturas menores que a  $T_g$  são denominadas relaxações secundárias. Estas relaxações secundárias podem ter origem em movimentos moleculares de grupos ou parte de grupos laterais das cadeias poliméricas (Lucas et al., 2001). Forssell et al. (1997) relatam que no estudo de polímeros amorfos são observadas duas transições térmicas em um material de uma única fase: uma é usualmente designada como processo de relaxação alfa,  $\alpha$ , associadas a  $T_g$ ; outra, à temperaturas menores que a  $T_g$ , conhecida como transição secundária sub  $T_g$ , é designada processo de relaxação beta,  $\beta$ , e está relacionada a movimentações moleculares localizadas.

Estudos realizados por Forssell et al. (1997) sobre a plasticização de amido de trigo com água, mostrando que ocorre um decréscimo da  $T_g$  com o aumento do conteúdo de água. Zeleznak e Hosenev, em 1987 e Sala e Tomka, em 1992 e 1993 (Orford et al., 1989) relataram a diminuição da  $T_g$  usando glicerina como plasticizante de amido. O mesmo fenômeno foi observado por Carvalho (2002) e Avérous ; Martin (2001).

Muitas das variações percebidas nos valores de  $T_g$  relatados na literatura podem ser decorrentes das diferenças entre fontes de amido e/ou a diferenças nos métodos de medidas, bem como podem estar relacionadas às condições experimentais (Yuryev et al., 1995).

Na Análise Dinâmico-Mecânica (DMA), observa-se que na transição vítrea, devido ao aumento da mobilidade molecular do polímero, ocorre um drástico decréscimo no módulo de estocagem ou armazenamento ( $E'$ ), fazendo do DMA uma das técnicas mais sensíveis para a determinação de  $T_g$  (Hawkins et al., 2003). A temperatura de *onset* do módulo de estocagem define a temperatura em que a resistência do material irá começar a diminuir; o pico na curva de módulo de perda ( $E''$ ) representa a temperatura em que o material sofre a máxima mudança em sua mobilidade, o que corresponde à definição de  $T_g$ . O pico de tangente delta é uma característica de amortecimento do material, sendo que também a utilização de muitos dos dados de DMA baseia-se na temperatura de pico de  $\tan \delta$  (Hawkins et al., 2003).

Vários autores, relacionados a seguir, apresentaram estudos empregando DMA na determinação da  $T_g$  de amidos termoplásticos. Averous et al. (2000) relataram que o pico de  $\tan \delta$  de amidos plasticizados com glicerol é fortemente dependente da concentração e da temperatura de transição vítrea do glicerol ligado ao amido. Relataram, também, que a relaxação do amido termoplástico sem a presença de glicerol encontra-se próximo a 50°C. Estes mesmos autores produziram blendas de amido de trigo nativo, processado em extrusora com diversas quantidades de glicerina e poliésteramida. Os valores de  $T_g$ , determinados pelo pico de  $\tan \delta$ , foram de 63°C para amido com 10% de glicerol, 31°C para 18% de glicerol, 17°C para 24% de glicerol e 1°C para 35% de glicerol. Relataram também a ocorrência de mudanças na curva de módulo de estocagem e a presença de um pico na curva  $\tan \delta$ , a temperaturas mais

baixas, que se relaciona com a  $T_g$  do glicerol entre  $-50$  e  $-60^\circ\text{C}$ , transições estas não detectadas por DSC (Averous et al., 2000).

Mano et al. (2000) relataram que uma blenda de amido termoplástico e poli(etileno-álcool vinílico) na proporção 60/40mol/mol apresentou  $\text{Tan } \delta$  (frequência de 1Hz), de  $96^\circ\text{C}$ , atribuída à movimentação molecular de frações lineares de amido e uma transição em  $26^\circ\text{C}$ , que foi associada à mobilidade de segmentos de copolímeros ou seu próprio complexo com amilopectina.

Ruckert et al. (1999) estudaram o comportamento por DMA de filmes de blendas de amido de batata com uréia ou aliluréia, e relataram que ocorrem mudanças nos módulos de perda e armazenamento quando se varia a composição, estrutura ou morfologia do material analisado, bem como mudanças que ocorrem devido ao processamento, aquecimento, hidratação ou desidratação, ou armazenamento do amido. Para estes filmes, os autores relataram que ocorre baixa reprodutibilidade nas medidas, pois a plasticização decresce com o aumento da perda de água. Citam que o amido desestruturado não exhibe nenhuma transição “termomecânica” entre  $-50$  e  $50^\circ\text{C}$ . Relatam que ocorre uma transição a  $-68^\circ\text{C}$  que é devida à relaxação beta de unidades de anidroglicose, para amilose a diferentes conteúdos de água.

Averous ; Martin (2001) relatam que obtiveram pico de  $\text{Tan } \delta$  em  $72$ ,  $31$  e  $2^\circ\text{C}$  para amido termoplástico com 10, 18 e 35% de glicerina, valores estes associados à temperatura de transição vítrea da fase amorfa do amido termoplástico. Em estudo de blendas do amido termoplástico, glicerol e ácido polilático os autores relatam três processos de relaxação, que devem ser distintamente identificados e associados com a transição de cada fase da blenda. Em torno dos  $-60^\circ\text{C}$  ocorre uma relaxação relativa ao glicerol, em aproximadamente  $30^\circ\text{C}$ , a relaxação está associada à  $T_g$  do amido termoplástico, e em  $70^\circ\text{C}$  o fenômeno é atribuído à relaxação do ácido polilático.

Souza ; Andrade (2000) relataram que o amido termoplástico com 15% glicerol apresenta duas regiões distintas de transições. Relatam que o amido termoplástico apresentou-se amorfo e que a transição em  $-55^{\circ}\text{C}$  é devida a amilose. Observaram outra transição em  $45^{\circ}\text{C}$ , atribuída a amilopectina, resultado da menor mobilidade em função desta possuir grande número de ramificações e apresentar uma massa molar superior à da amilose. Acredita-se que a afirmação de que a transição observada em  $-55^{\circ}\text{C}$ , referente a relaxação da amilose, seja equivocada, já que vários autores relatam transições em temperaturas próximas a apresentada atribuída à relaxação do glicerol.

Carvalho (2002) apresenta valores de  $T_g$  que variam entre  $37,5$  e  $-7,5$   $^{\circ}\text{C}$  para amidos termoplásticos com 20 e 50% de glicerol, respectivamente. E Forssell et al. (1997) determinaram, para filmes de amido preparados com 29% de glicerol valores máximos de  $\text{Tan } \delta$  em  $-36,5$  e  $54^{\circ}\text{C}$ .

## 1.5 LÁTEX

Uma variedade de substâncias provenientes de fontes agrícolas renováveis tem despertado interesses na produção de polímeros biodegradáveis, dentre elas pode-se mencionar o látex de seringueira, do qual é extraída a borracha natural, que é uma importante matéria-prima para a manufatura de um amplo espectro de produtos em todos os ramos de atividades.

O látex é uma secreção esbranquiçada, ou raramente amarelada, produzida por algumas plantas como a papoula e a seringueira. Quando os caules destas plantas são feridos a secreção é liberada com a função de provocar a cicatrização do tecido lesado.

Na composição do látex ocorre, em média, 35 % de hidrocarbonetos, destacando-se o 2-metil-1,3-butadieno, comercialmente conhecido como isopreno, o monômero da borracha.

A borracha natural é um polímero natural encontrado no látex da seringueira (*Hevea brasiliensis*) como uma emulsão de borracha em água. O Brasil foi, no início do século XX, um grande produtor e exportador de borracha natural, gerando o chamado Ciclo da Borracha na Amazônia. Posteriormente, a produção deixou de ser extrativista e passou a ser encarada e manejada como mais um produto do *agrobusiness*, formando novos centros produtores (como, por exemplo, nas plantações do oeste do estado de São Paulo). Sua estrutura química é a do poli-cis-isopreno (Canevarolo, 2002).

Por mais de um século, todos os materiais de borracha foram manufaturados a partir da borracha natural crua, que é produzida pela seringueira na forma de uma emulsão conhecida pelo nome de látex natural. Esta borracha natural é extraída como um látex ou um leite, isto é, uma emulsão ou dispersão aquosa do polímero natural (~96% em massa), e outras substâncias como proteínas (~1%), lipídeos (~3%) e traços de potássio, magnésio, e cobre (Greve, 1993), em que uma camada de proteínas e fosfolipídeos estabiliza as partículas de borracha.

Segundo Wititsuwannakul et al. (2003), o látex de *Hevea brasiliensis*, uma seringueira, é um complexo sistema citoplasmático em que as partículas de borracha (RPs) e partículas não borrachosas estão dispersas em uma fase aquosa do citosol. Há muito tempo sabe-se que o látex de *Hevea brasiliensis* contém um grande número de partículas não borrachosas com respeito as RPs. Muitas destas estão dissolvidas no soro aquoso do látex, uma vez que outras estão adsorvidas sobre a superfície das RPs ou estão suspensos como distintas partículas ligadas às membranas. Os constituintes não borrachosos não são somente biologicamente importantes para o metabolismo do látex,

mas também afetam as propriedades físicas e químicas da emulsão, propriedades estas necessárias para a estabilidade coloidal do mesmo.

Inicialmente, o látex era coagulado e o material sólido era separado, lavado e seco para obter, assim, a borracha natural sólida. Posteriormente, foram desenvolvidos tanto a borracha sintética crua quanto o látex sintético, tornando-se disponíveis em quantidades comerciais (Nagdi, 1993).

As borrachas cruas, naturais ou sintéticas, são materiais plásticos que podem ser deformados em altas temperaturas. Eles geralmente não são apropriados para o uso direto na forma em que são fornecidos, suas propriedades elásticas devem ser melhoradas através de compostos adicionais, ou seja, aditivos (Nagdi, 1993). Através da reação de vulcanização, realizada principalmente com a adição de enxofre, são atribuídas à borracha propriedades de elasticidade, não-pegajosidade e durabilidade (Canevarolo, 2000) muito importantes para sua utilização nos mais variados ramos de atividades.

Na literatura são poucos os estudos encontrados sobre o uso de borracha em blendas poliméricas de amido termoplástico (Rouilly et al., 2004; Carvalho et al., 2003; Arvanitoyannis et al., 1997; Yang et al., 1996). Dentre estes estudos, pode ser citado o uso combinado de trans-1,4-poliisopreno sólido (gutta percha) e amido gelatinizado na presença de compatibilizantes, como o copolímero de poli (etileno-co-ácido acrílico). Este estudo teve por objetivo preservar a excelente biocompatibilidade da gutta percha, essencial para aplicações biomédicas e proporcionar biodegradabilidade para eventuais embalagens de alimentos (Arvanitoyannis et al., 1997).

No estudo de blendas entre amido termoplástico e borracha natural, realizado por Carvalho e colaboradores (2003), foi utilizado amido de milho e látex de *Hevea brasiliensis*, *in natura*, sem nenhum tipo de tratamento prévio. Os filmes foram obtidos

através da mistura dos componentes em reômetro de torque e posterior termoprensagem. Os resultados obtidos mostraram que a adição de látex às blendas amido-glicerol foi limitada por uma separação de fase dependente do conteúdo de glicerol, no sentido de que quanto maior o teor de glicerol, maior a concentração de látex necessária para que ocorra a separação de fase. Isto indica que o glicerol desempenha tanto a função de plasticizante de amido, quanto a de compatibilizante amido-borracha. Além disso, foi observada uma boa adesão entre os componentes da blenda, sendo que esta qualidade interfacial pode ser atribuída à presença de proteínas e lipídeos na superfície das partículas de borracha presentes no látex, atuando como um compatibilizante entre o amido, uma matriz polar, e a borracha, um material não-polar (Carvalho et al., 2003).

Rouilly e colaboradores (2004) prepararam compostos de amido de arroz e borracha (natural e modificada) na forma de látex, em que os filmes foram obtidos por *casting*, utilizando dois tipos de látex: látex de borracha natural (NRL), e látex de borracha natural enxertado com filamentos de um polímero catiônico hidrofílico, o poli-DMAEMA (poli-dimetil-amino-etil-metacrilato). Os resultados obtidos mostraram que NRL agiu essencialmente como uma carga interna, pois os valores de resistência à tração e de módulo elástico diminuíram, enquanto que os de alongamento aumentaram, quando comparados ao material original; além do que foi observado que a adesão entre as fases era imperfeita e que a hidrofobicidade do filme de amido era aumentada. Já o emprego de NRL-modificado alterou significativamente as propriedades dos filmes de amido/látex, aumentando imensamente a compatibilidade entre as fases de amido e borracha, que levou a um aumento do alongamento e da dureza do filme; isto também proporcionou um aumento da absorção d'água pelo compósito, devido às cadeias catiônicas de poli-DEMAEMA serem mais hidrofílicas que o amido e as interações

entre eles não serem suficientemente fortes para aumentar a resistência do filme à água (Rouilly et al., 2004).

Existem também na literatura alguns estudos recentes empregando o uso de borracha (natural ou modificada) e amido para obtenção de novos compósitos. Entretanto, nestes trabalhos o amido é utilizado apenas como carga, na forma de nanocristais (Angellier et al., 2005-a; Angellier et al., 2005-b), ou de grânulos (Nakason et al., 2005; Nakason et al., 2004; Nakason et al., 2003; Kiatkamjornwong et al., 2001; Nakason et al., 2001).

Outra aplicação interessante é a utilização de látex extraído da seringueira *Hevea brasiliensis* e de polilisina, para a obtenção de um biopolímero com excelentes propriedades na cicatrização de úlceras crônicas e na reconstituição de esôfagos e tímpanos perfurados desenvolvido por Mrué (1996, apud Sader et al., 2000).

Em virtude destes fatos, pode-se afirmar que a utilização do látex natural com o objetivo da obtenção de polímeros biodegradáveis, para a produção de embalagens e aplicações biomédicas, também é uma área em que há muito campo para se pesquisar, tendo em vista que os estudos utilizando diretamente o látex natural de *Hevea brasiliensis*, sem o uso de compatibilizantes externos, para a obtenção de blenda amido/borracha natural sem qualquer purificação de seus constituintes, foram pouco explorados (Rouilly et al., 2004; Carvalho et al. 2003).

## II - OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho contempla a preparação e a caracterização de blendas de amido termoplástico e borracha natural, obtidos a partir dos amidos de mandioca e milho, plasticizados com diferentes agentes plasticizantes, e do látex de borracha natural utilizado diretamente como extraído da seringueira, sem nenhum tipo de tratamento prévio.

Os objetivos específicos foram:

- determinar o efeito da adição de látex sobre as propriedades dos materiais;
- estabelecer a influência de fontes diferentes de amido sobre as propriedades dos novos TPS (amidos termoplásticos);
- investigar como a temperatura de processamento altera as propriedades destes novos materiais;
- estabelecer a influência do tipo de plasticizante sobre as propriedades dos novos materiais obtidos.

### III – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os amidos utilizados como matéria-prima neste trabalho foram o amido de milho híbrido com 28 % de amilose (Amidex 3001<sup>®</sup>), e o amido de mandioca purificado contendo 18 % de amilose, ambos cedidos pela Corn Products do Brasil. O látex utilizado foi usado diretamente como extraído da seringueira (*Havea brasiliensis*), sendo estabilizado pela adição de 2,5% de uma solução de hidróxido de amônio a 28 %, cedido pela Cambuhy Agrícola Ltda, de Matão – S.P., contendo 36 % de sólidos em massa. Os plasticizantes, glicerol, etilenoglicol e propilenoglicol, todos de grau comercial (Synth), foram utilizados sem nenhum tipo de tratamento adicional.

#### 3.1 PREPARAÇÃO DAS BLENDA DE AMIDO TERMOPLÁSTICO E LÁTEX NATURAL

As blendas foram preparadas na proporção de 50 % de amido seco e 50 % do sistema plasticizante (m/m). Este sistema plasticizante é composto por 30 % do plasticizante propriamente dito (glicerol, etilenoglicol ou propilenoglicol), mais 20 % de água (m/m). Sobre esta massa (amido + sistema plasticizante) foi adicionada mais uma quantidade de 2,5 a 10%, em massa, de látex calculado como borracha sólida. O cálculo da massa de água a ser adicionada às misturas sempre levava em conta a água já presente no amido e no látex. Em todas as amostras a serem processadas foi adicionado 0,3 g de ácido esteárico.

O amido, o plasticizante, a água, o látex e o ácido esteárico foram misturados manualmente em um saco plástico de polietileno até a obtenção de uma massa homogênea. Após a obtenção dessa massa, a mesma foi processada em um misturador

intensivo de batelada acoplado a um reômetro de torque Haake, sistema Rheomix 600 (Figura 6). A capacidade total da câmara de rotores é de 120 cm<sup>3</sup>, com torque máximo de 160 Nm, temperatura máxima de operação em 450°C, com capacidade total de aquecimento de 3,7 kW e possibilidade de rotores Banbury, Sigma, Can e Roller.



Figura 6. Misturador intensivo Haake utilizado (A). Detalhe para a câmara de processamento e rotores (B).

Os rotores utilizados foram do tipo Roller, apropriado para materiais termoplásticos. As amostras foram processadas com rotação de 60 rpm, durante 6 min. As amostras plasticizadas com glicerol foram processadas nas temperaturas de 120°C ou de 150°C, enquanto que aquelas plasticizadas com etilenoglicol ou propilenoglicol foram processadas apenas na temperatura de 150°C.

A carga útil ou de trabalho utilizada foi calculada para o rotor Roller que é dada pela expressão:

$$m = \rho \cdot V_n \cdot 0,7 \quad \text{Equação 3}$$

Onde : m = massa da amostra a ser preparada (Carga útil),

$\rho$  = densidade do material a ser preparado,

$V_n$  = volume total útil da câmara, para Roller, que é de 69mL,

0,7 = taxa de enchimento, que nesse caso é de 70 %.

A pré-mistura (amido/plasticizante) foi adicionada diretamente na câmara do misturador já aquecido, que foi imediatamente fechado com o êmbolo do equipamento. O êmbolo foi aberto ocasionalmente para eliminação de vapor de água.

As misturas assim obtidas foram prensadas em uma termoprensa hidráulica Carver (Figura 7) com placas aquecidas a  $120 \pm 2,5^\circ\text{C}$  ou  $150 \pm 2,5^\circ\text{C}$ , de acordo com a temperatura de processamento da amostra no misturador intensivo, sob uma pressão de  $10 \text{ ton/cm}^2$ . Para tanto, foi utilizado o seguinte procedimento: as placas foram prensadas entre dois filmes de poliéster com espaçador feito de uma placa de aço inoxidável com dimensões apropriadas para cada caracterização específica, sendo pulverizado desmoldante (silicone em aerosol, 3M) nas placas para facilitar a desmoldagem. A prensa foi pré-aquecida na temperatura de prensagem e uma leve pressão foi aplicada. Após um período de aproximadamente 6 min, necessário para homogeneização da temperatura, foi aplicada pressão lentamente, até atingir  $5 \text{ ton/cm}^2$ , a qual foi mantida por um período de 2 min. Nova pressão foi aplicada até atingir  $10 \text{ ton/cm}^2$  e mantida por mais 2 min. A figura 8 ilustra estas condições de termoprensagem. Após 10 min do início da prensagem, o aquecimento foi interrompido, sendo iniciado o resfriamento do sistema, através da passagem de ar comprimido pelas placas aquecedoras. Resfriou-se o sistema até a temperatura de  $40^\circ\text{C}$  e, então, foi realizada a desmoldagem.

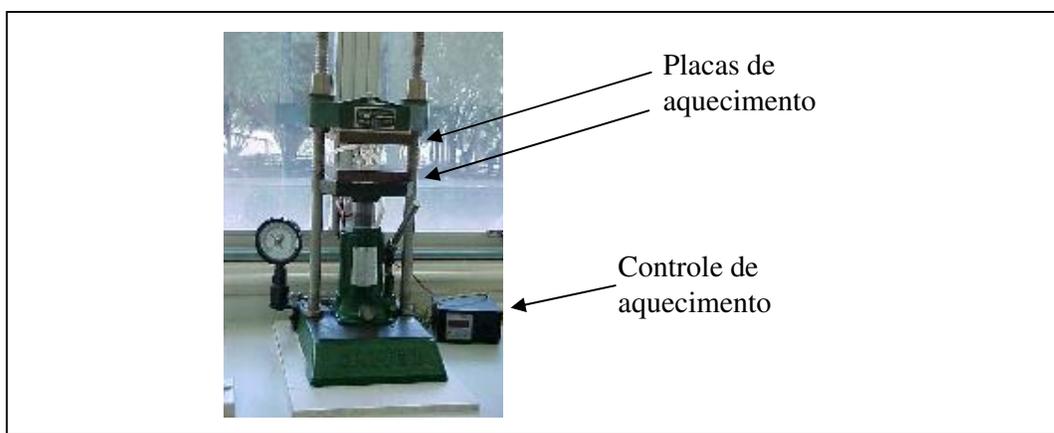


Figura 7. Prensa utilizada para a formação de placas das amostras termoplasticizadas. Em detalhe, as placas e o sistema de aquecimento.

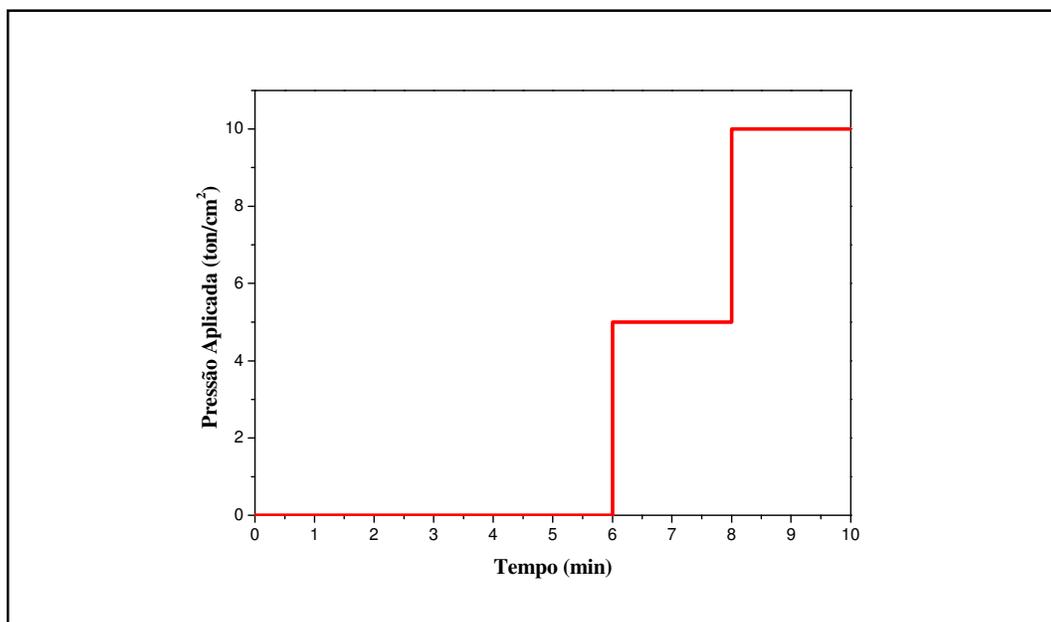


Figura 8. Esquema representativo das condições experimentais de termoprensagem das blendas.

## 3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS BLENDA DE AMIDO TERMOPLÁSTICO E LÁTEX NATURAL

### 3.2.1 Termogravimetria (TG)

Para esta análise empregou-se aparelho SHIMADZU TGA-50, com interfaciador TA-50 WSI, sob fluxo de nitrogênio de  $20\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , em porta-amostra de platina, com massa de amostra de  $10 \pm 0,5$  mg. As corridas foram realizadas no intervalo da temperatura ambiente a  $900^\circ\text{C}$ , com razão de aquecimento de  $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

As amostras, cortadas na forma de disco com 10 mm de diâmetro e 2,5 mm de espessura, foram condicionadas em ambiente com umidade relativa de 53% ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), conforme ASTM E 104, a temperaturas que variaram entre 23 e  $26^\circ\text{C}$ , por tempo suficiente para que atingissem o equilíbrio ou massa constante (pelo menos 2 semanas de condicionamento).

### 3.2.2 Ensaio de Resistência à Tração

Os corpos-de-prova para ensaio mecânico de resistência à tração foram obtidos com o auxílio de uma placa vazada, como especificado pela norma ASTM D638M, empregando-se o modelo do tipo M-II. Os corpos-de-prova foram condicionados em ambiente com umidade relativa de 53% ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), conforme ASTM E 104, a temperaturas que variaram entre 23 e 26°C, por tempo suficiente para que atingissem o equilíbrio ou massa constante (pelo menos 2 semanas de condicionamento).

Posteriormente, os corpos-de-prova foram medidos com auxílio de um paquímetro e submetidos ao ensaio de tração em uma máquina universal de ensaio, marca EMIC, modelo DL3000. O ensaio seguiu metodologia ASTM D 638M, utilizando-se célula de carga de 200 N, e velocidade de ensaio de  $50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ . A figura 9 mostra um desenho esquemático da forma de um corpo-de-prova e, na tabela 3 estão indicadas as dimensões de um corpo-de-prova.

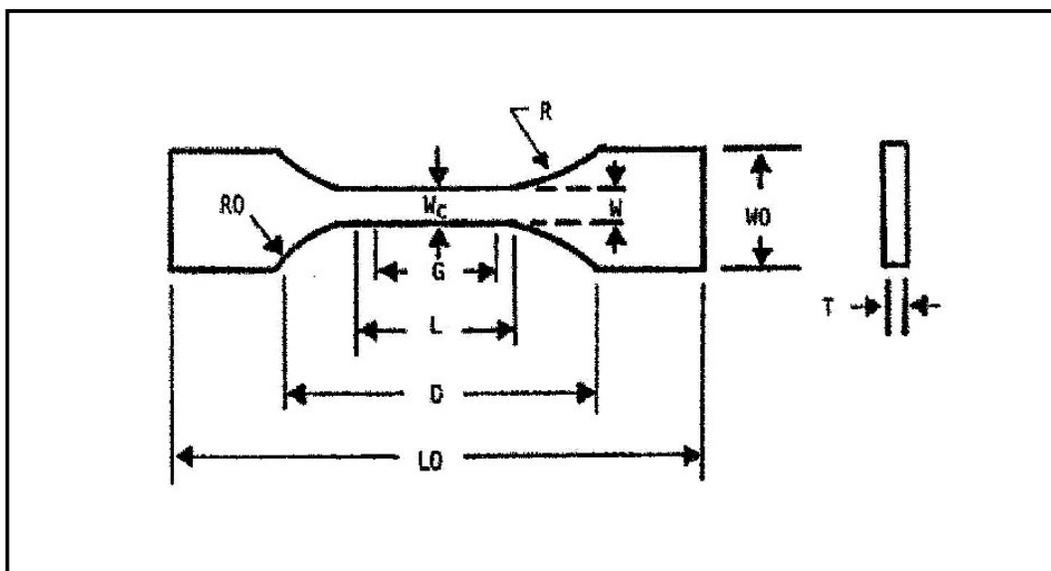


Figura 9. Desenho esquemático dos corpos-de-prova. Materiais tipo M-II.

Tabela 3. Dimensões dos corpos-de-prova.

Símbolo e significado	Dimensão (mm)
$W_c = W$ = largura da seção estreita	6
$L$ = comprimento de uma seção estreita	33
$W_0$ = largura total	25
$L_0$ = comprimento total	115
$G$ = extensão entre 2 pontos que servirão de referencial na análise	25
$D$ = distância entre as “alças”	64
$R_0 = R$ = raio do filamento	14
$T$ = espessura	2,0

### 3.2.3 Difração de Raios-X

A análise foi realizada utilizando-se um difratômetro universal de Raios-X Rigaku. Os difratogramas foram obtidos com velocidade de varredura  $2^\circ.\text{min}^{-1}$ , com intervalo de varredura entre  $3$  a  $40^\circ$ .

A cristalinidade foi determinada empregando-se o método utilizado por Hulleman et al. (1999), através da equação 4.

$$I_{cr} = \frac{H_c}{(H_c + H_a)} \quad \text{Equação 4}$$

Onde:

$I_{cr}$  é o índice de cristalinidade;

$H_c$  e  $H_a$  são obtidos através da diferença das intensidades da parte cristalina e amorfa, respectivamente, mostrado na Figura 10.

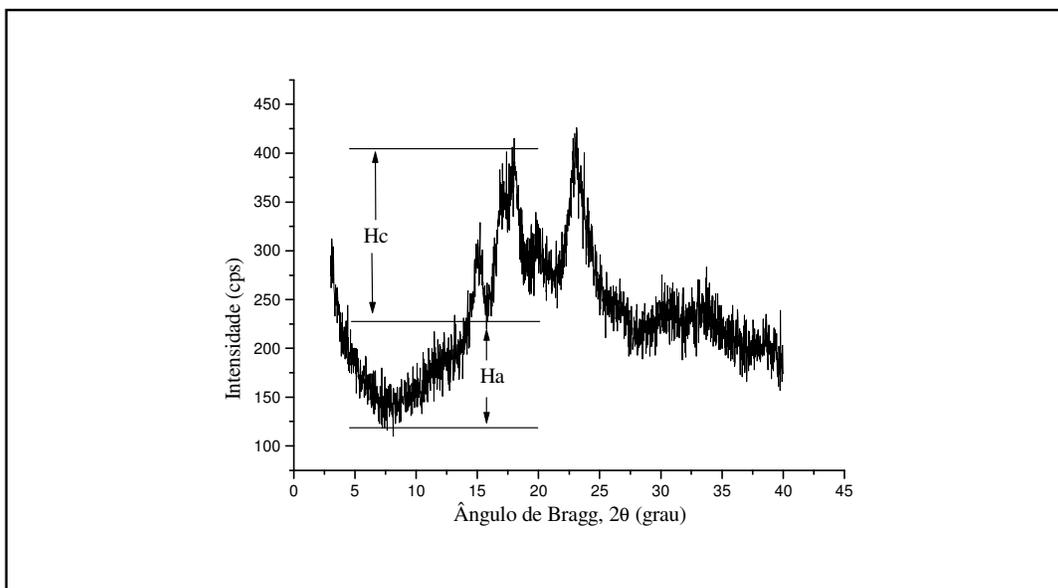


Figura 10. Difratograma de Raios-X do amido, onde está demonstrado Hc e Ha, empregados para a determinação do índice de cristalinidade.

Os difratogramas de Raios-X foram obtidos através de amostras circulares com 10 mm de diâmetro e 2,5 mm de espessura. Para cada tipo de TPS foram analisadas amostras condicionadas em dois ambientes, 0 % e 53 % de umidade relativa.

### 3.2.4 Absorção de Água e Coeficiente de Difusão

Os ensaios de absorção de água foram realizados a partir de amostras condicionadas em ambiente com umidade relativa de 53% ( $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ), conforme ASTM E 104, a temperaturas que variaram entre 23 e 26°C, por tempo suficiente para que atingissem o equilíbrio ou massa constante (pelo menos 2 semanas de condicionamento).

Os corpos-de-prova para análise de absorção de água foram cortados em forma de disco utilizando um vazador de 10 mm de diâmetro a partir de placas com 2,5 mm de espessura. As mesmas foram secas em estufa a vácuo a 70°C por 72 h ou até massa constante, e posteriormente pesadas antes de serem condicionadas.

Após cada etapa do condicionamento (diferentes tempos) as amostras foram pesadas para se aferir à absorção de água em função do tempo. Os experimentos foram realizados em duplicata.

A quantidade de água absorvida,  $AA$ , por um dado material é expressa por:

$$AA\% = \frac{M_t - M_0}{M_0} \times 100 \quad \text{Equação 5}$$

Onde,  $M_t$  é a massa do material (expressas em gramas) após um tempo  $t$  de exposição a um ambiente de umidade relativa controlada, e  $M_0$  é a massa do material (expressas em gramas) antes da exposição ao ambiente condicionante.

Esta metodologia vem sendo empregada em materiais que podem sofrer total ou parcial dissolução em ensaios padronizados pela norma ASTM D570, quando a amostra é imersa em água.

O coeficiente de difusão,  $D$ , da água em um material pode ser estimado utilizando-se a equação 2 (introdução-página 31). Gráficos de  $(M_t - M_0)/M_\infty$  em função de  $(t^{1/2})/L$  pode ser construído para os diversos dados obtidos em função de  $t$ . Foram utilizados para o cálculo dos coeficientes de difusão os gráficos construídos com pelo menos cinco pontos experimentais que apresentaram valores de  $(M_t - M_0)/M_\infty \leq 0,5$ .

### 3.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

As amostras de amido termoplástico foram criogenadas, submetidas à fratura frágil e coladas sobre uma fita adesiva de carbono na base de um porta-amostra de alumínio. Em seguida, foram secas por uma hora numa estufa à pressão reduzida a 50°C. Foram realizadas micrografias da superfície da fratura dos corpos-de-prova utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura marca Leo, modelo 440. As

---

amostras foram recobertas com 20 nm de ouro por metalizador marca Balzers, modelo SCD050 Sputter Coater de modo a tornar a superfície das amostras condutoras.

### **3.2.6 Microscopia Eletrônica de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)**

Procedeu-se de forma semelhante ao item 3.2.5, porém as amostras foram recobertas com carbono e analisadas no microscópio eletrônico de varredura marca Leo, modelo 440, com detector SiLi com resolução de 61 eV.

## IV – RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 ESTUDO DOS TPS PLASTICIZADOS COM GLICERINA

#### 4.1.1 Processamento dos TPS

A figura 11 apresenta as curvas de torque em função do tempo de processamento para as amostras de amido de mandioca e de milho com diferentes adições de látex nas temperaturas de 120°C e 150°C.

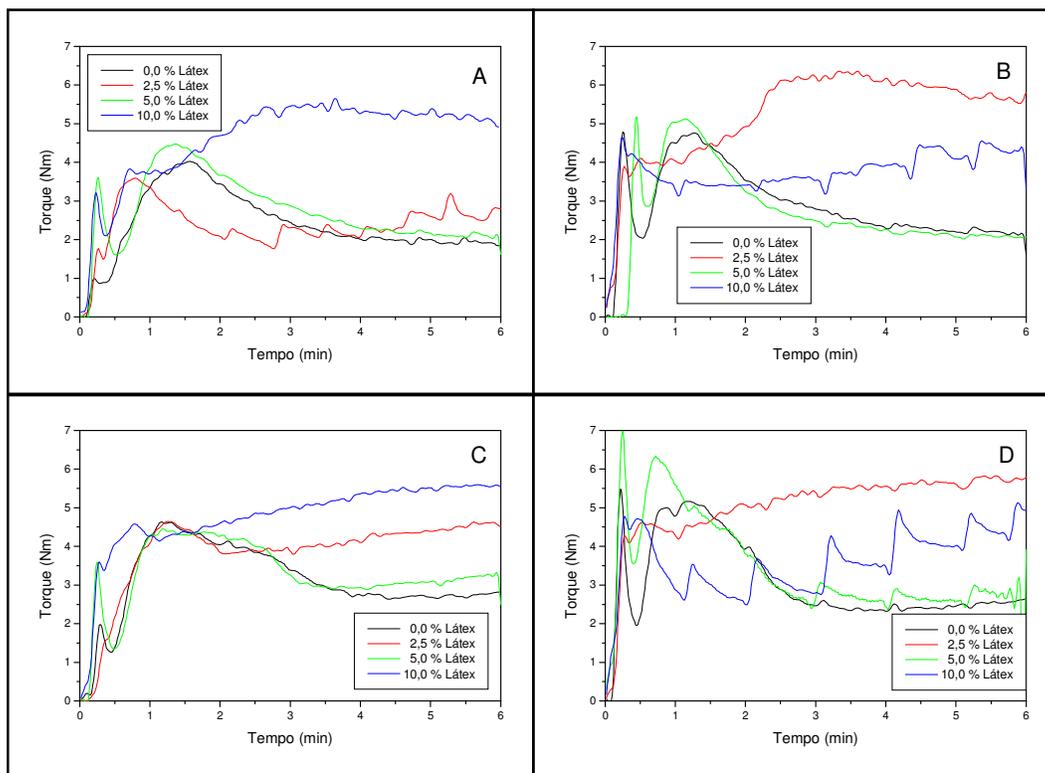


Figura 11. Curvas de curvas de torque em função do tempo de processamento para as amostras de TPS plasticizadas com glicerina. (A) Amido de mandioca à 120°C; (B) amido de mandioca à 150°C; (C) amido de milho à 120°C; (D) amido de milho à 150°C.

Os valores de torque mostrados na figura 11 apresentaram uma grande oscilação, o que se justifica pela necessidade de abertura do êmbolo da câmara de mistura, devido

à alta pressão de vapor gerado pela água presente nos constituintes das misturas. Observa-se também que os valores de torque máximo necessário para a mistura das diferentes amostras não apresentaram diferenças consideráveis, nem com a variação do tipo de amido, da temperatura de processamento ou do teor de látex das amostras. Indicando que o processamento dos materiais ocorreu sem dificuldades, uma vez que em nenhum dos casos o valor de torque excedeu a 7 Nm.

#### 4.1.2 Análise de Cristalinidade

As amostras preparadas com glicerina como plasticizante foram analisadas utilizando-se a técnica de difração de Raios-X para determinar as mudanças de cristalinidade após o processamento em misturador intensivo, bem como após o condicionamento em ambiente de umidade relativa controlado, o que é de fundamental importância para a interpretação dos resultados de análises de resistência à tração.

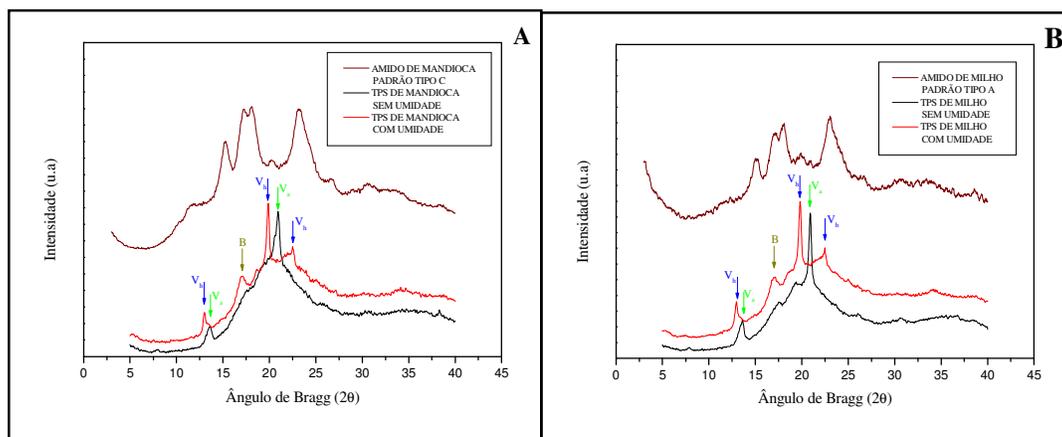


Figura 12. Comparação entre os difratogramas obtidos por Raios-X do amido *in natura* (parte superior) e do amido termoplástico plasticizado com glicerina (parte inferior), mostrando os padrões de cristalinidade (em azul estão indicados os picos relativos ao padrão tipo  $V_a$ , em amarelo o padrão tipo B e em verde o padrão tipo  $V_h$ ). (A) Mandioca. (B) Milho.

A figura 12 mostra o difratograma de Raios-X dos amidos e de seus derivados termoplásticos condicionados em ambiente seco (designado “Sem Umidade”) e em

ambiente com umidade relativa de 53 % (designado “Com Umidade”), indicando também os picos respectivos de cada padrão de cristalinidade.

Observando-se a figura 12 percebe-se que a posição dos picos, bem como sua forma, nos difratogramas dos amidos *in natura* caracterizam o amido de mandioca como possuindo padrão de cristalinidade tipo C, enquanto o de milho padrão tipo A. Imberty et al. (1991) apresentaram o padrão do difratograma para os diferentes tipos de amido e são considerados como características do amido nativo e uma forma para a sua identificação. Van Soest ; Vliegenthert (1997), Rindlav-Westling et al. (1998) e Poutanen ; Forssell (1996) relataram que cereais reproduzem o padrão denominado A e, as raízes reproduzem o tipo C.

Van Soest ; Vliegenthert (1997) e Willet et al. (1994) realizaram estudos sobre a cristalinidade do amido de milho e obtiveram difratogramas similares aos obtidos neste trabalho, tanto em relação ao padrão de difração, como em relação à localização dos picos apresentando valores de  $2\theta$  em aproximadamente  $15^\circ$ ,  $17^\circ$  e  $22,5^\circ$ . Hulleman et al. (1999), relataram que os padrões dos difratogramas podem variar dependendo se o amido é regular, desestruturado ou se apenas um de seus componentes for isolado, já que estes amidos diferem em aspectos morfológicos e moleculares.

Os difratogramas obtidos para o amido de mandioca *in matura* foram semelhantes aos obtidos por Teixeira et al. (2005), tanto em relação ao padrão de difração, como em relação à localização.

Utilizou-se o cálculo descrito por Hulleman et al. (1999) para a determinação do índice de cristalinidade (Icr) dos amidos empregados neste estudo e obtiveram-se os valores de 0,50 para amido de mandioca e 0,45 para amido de milho. Em estudo semelhante, Morais (2003) relata ter obtido índice de cristalinidade de 0,45 para o

amido de milho e Teixeira et. al (2005) apresentaram valores de índice de cristalinidade de 0,50 para o amido de mandioca e de 0,44 para o amido de milho .

Para os difratogramas de Raios-X dos materiais processados (TPS) não se observa cristalinidade do tipo C (para mandioca) nem do tipo A (para milho), apresentada pelo amido original, significando que o processo de termoplasticização modificou a estrutura cristalina inicial do amido, com a formação de novo padrão cristalográfico, com relação a ambos os tipos de amidos utilizados.

Percebe-se, após o processamento, o surgimento de cristalinidade do Tipo V atribuída à cristalização da amilose em simples hélices, com a glicerina e lipídeos (Van Soest e Essers, 1997). Este tipo de estrutura cristalina pode ser dividida em dois sub-grupos: Tipo  $V_a$  (anidra) e  $V_h$  (hidratada), com picos mais significativos em a)  $13,2^\circ$  e  $20,6^\circ$  ( $2\theta$ ) e b)  $12,6^\circ$  e  $19,4^\circ$  ( $2\theta$ ), respectivamente.

Outro tipo de estrutura cristalina observada para as amostras é a do tipo B, atribuída principalmente à cristalização de pequenas cadeias de amilopectina, que possui máximo em  $16,8^\circ$  (Hulleman et al., 1999; Van Soest e Essers, 1997).

Simmons; Thomas (1995) observaram em compostos de amido termoplástico obtidos com amido de milho regular e amilose, plasticizados com glicerina e outros triglicerídeos, picos em  $2\theta$  iguais a  $12,9^\circ$ ,  $16,6^\circ$ ,  $18,3^\circ$ ,  $19,7^\circ$  e  $22,4^\circ$ . Esses picos foram atribuídos a complexos de amilose que se formam entre frações lineares de amido e certos ácidos graxos, triglicerídeos e glicerina (Carvalho, 2002).

As amostras de TPS foram condicionadas por 70 dias em diferentes ambientes, um deles sem umidade, e outro com 53 % de umidade relativa. Os materiais condicionados em ambiente seco apresentaram apenas cristalinidade do tipo  $V_a$  (exceto para a amostra processada com amido de mandioca a  $150^\circ\text{C}$ , a qual apresentou também cristalinidade do tipo  $V_h$ ) (tabela 4). Já para os TPS condicionados na presença de

umidade, foi observada a transição no padrão de cristalinidade, do tipo  $V_a$  para  $V_h$ , além da formação de cristalinidade do tipo B (figura 13). Esta transição no padrão de cristalinidade do tipo V evidencia o processo de recristalização, fenômeno que ocorre quando o amido é estocado e mantido em condições de elevada umidade relativa.

Os índices de cristalinidade para todas as amostras plasticizadas com glicerina estão apresentados na tabela 4, assim como os seus difratogramas são apresentados na figura 13.

Tabela 4. Índice de cristalinidade ( $I_{cr}$ ) para as amostras de TPS plasticizados com glicerina, condicionadas em ambiente sem umidade e com umidade relativa de 53%.

AMOSTRAS			CONDICIONAMENTO			
AMIDO	TEMPERATURA DE PROCESSAMENTO (°C)	TEOR DE LÁTEX (%)	SEM UMIDADE		COM UMIDADE	
			$I_{cr} V_h$	$I_{cr} V_a$	$I_{cr} B$	$I_{cr} V_h$
M A	120	0	n.d.	0,45	0,20	0,58
	120	10	n.d.	0,40	0,12	0,55
N D	150	0	0,17	0,27	0,20	0,48
	150	10	n.d.	0,43	0,10	0,47
M I L H O	120	0	n.d.	0,72	0,18	0,66
	120	10	n.d.	0,79	0,16	0,60
	150	0	n.d.	0,74	0,24	0,62
	150	10	n.d.	0,67	0,16	0,60

Analisando-se o comportamento das amostras com relação à adição de látex, observa-se que nenhuma mudança significativa ocorre com relação ao tipo de padrão de cristalinidade (figura 13), tanto para materiais condicionados em ambiente sem ou com umidade.

Entretanto, em relação aos valores de  $I_{cr}$  (tabela 4) é possível observar uma pequena tendência na diminuição destes valores para a cristalinidade tipo  $V_a$  nas amostras condicionadas em ambiente sem umidade, exceto para o TPS de milho processado à 120°C, e para o TPS de mandioca processado à 150°C (o qual, sem a presença de látex apresenta dois tipos de padrão cristalográfico,  $V_h$  e  $V_a$ ). Já para os

TPS condicionados em ambiente com umidade, a adição de 10 % de látex mostrou uma tendência em diminuir os valores de  $I_{cr}$ , de ambos os padrões  $V_h$  e B, para todos os casos (tabela 4). Esta tendência pode estar relacionada, provavelmente, à presença de látex que pode estar complexando-se, de alguma maneira, com as moléculas de glicerina, causando assim um impedimento na movimentação das cadeias de amilose, uma vez que Carvalho e colaboradores (2003) mencionam que a glicerina age como um coadjuvante na compatibilização entre o amido e as partículas de borracha presentes no látex.

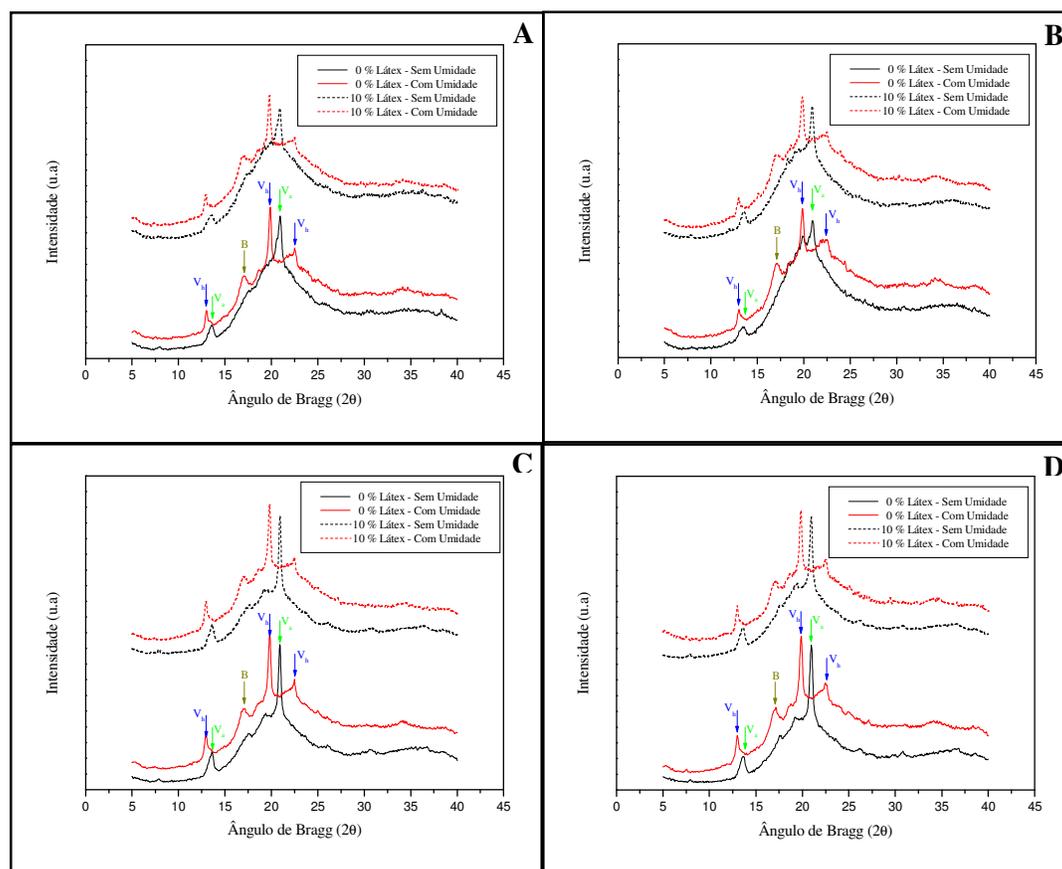


Figura 13. Difratogramas dos TPS (plasticizados com glicerina) preparados e condicionados em diferentes condições. (A) TPS de mandioca processados à 120°C. (B) TPS de mandioca processados à 150°C. (C) TPS de milho processados à 120°C. (D) TPS de mandioca processados à 150°C. (São mostrados os picos relativos aos padrões de cristalinidade: em azul o padrão tipo  $V_a$ , em amarelo o padrão tipo B e em verde o padrão tipo  $V_h$ ).

Com relação às condições de processamento, pode-se observar que, de uma maneira geral, os TPS processados em temperatura menores (120°C) apresentaram maiores valores de  $I_{cr}$ , principalmente quando armazenados em ambiente com umidade.

Ainda analisando os dados da tabela 4, pode-se concluir que dentre os TPS analisados, os de milho apresentaram maiores valores de  $I_{cr}$  do tipo V, quando comparados com os de mandioca em todas as condições analisadas. Isto pode ser explicado em virtude do amido de milho apresentar maior teor de amilose (28 %) do que o de mandioca (18%), uma vez que, segundo Van Soest ; Essers (1997), o tipo V de cristalinidade é atribuído à cristalização da amilose, em simples hélices com a glicerina e lipídeos.

#### 4.1.3 Estabilidade Térmica

A análise termogravimétrica (TG) foi empregada para se avaliar a estabilidade térmica dos amidos em pó e dos amidos termoplásticos, visando conhecer a temperatura máxima de utilização destes materiais sem que sofram degradação ou perda de suas características. A partir desta temperatura máxima, pode-se estabelecer a margem de trabalho para o processo de termoplasticização do amido, que ocorre, segundo Mercier e Felillet entre 120 e 180°C (Galliard e Bowler, 1987).

As temperaturas da etapa principal de degradação para os amidos e o látex estão mostradas na tabela 5, e as curvas TG destas amostras são mostradas na figura 14.

Tabela 5. Temperaturas da etapa principal de degradação para o amido e o látex.

AMOSTRAS	TEMPERATURAS DE DEGRADAÇÃO		
	INICIAL (°C)	MÁXIMA (°C)	FINAL (°C)
AMIDO DE MANDIOCA	290	345	384
AMIDO DE MILHO	290	338	370
LÁTEX	331	397	458

As curvas TG para os amidos de mandioca e milho (figura 14) apresentaram estabilidade térmica muito semelhante, sendo possível detectar três etapas de perda de massa. A primeira, entre 25°C e 150°C, ocorre devido à perda de água; a segunda, entre 290°C e 384°C, é considerada como a etapa principal de degradação; e a terceira etapa, acima de 480°C, é referente à decomposição de matéria residual.

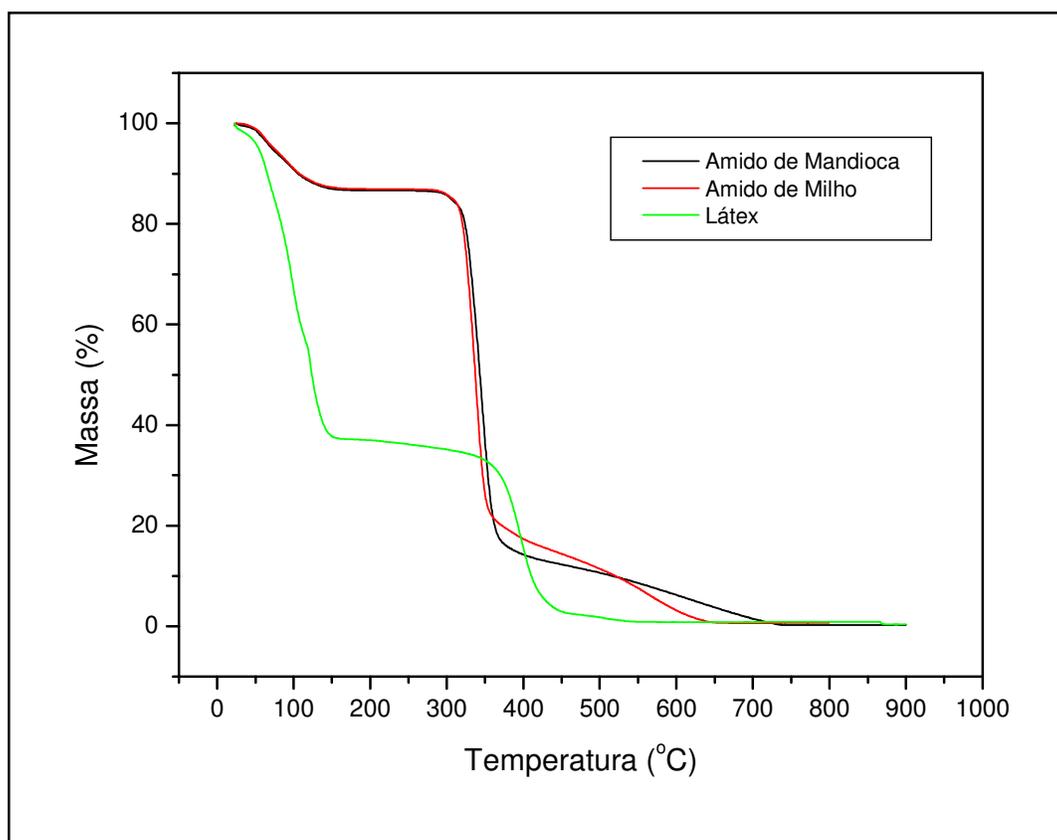


Figura 14. Curva TG do amido e do látex, análises realizadas sob fluxo de nitrogênio de 20mL.min<sup>-1</sup> com razão de aquecimento de 20°C.min<sup>-1</sup>.

Para o látex é possível observar duas etapas de perda de massa de acordo com a curva TG (figura 14), sendo uma primeira etapa gradual e constante que se estende até 160°C, relativa à perda de amônia, água e de subprodutos dos componentes não borrachosos presentes (proteínas, aminoácidos, carboidratos, lipídeos, ácidos nucleicos). A segunda etapa, que ocorre entre 331°C e 458°C, é considerada a etapa principal de

degradação da borracha natural contida no látex. Com relação a esta última etapa, pode-se notar que a mesma tem seu início próximo ao término da etapa principal de degradação do amido.

A glicerina, o plasticizante empregado para a gelatinização do amido nestas amostras apresenta ponto de ebulição próximo a 198°C.

Na tabela 6, são apresentadas as temperaturas da etapa principal de degradação para os TPS de mandioca e milho, processados em diferentes temperaturas, bem como as curvas TG destas amostras são mostradas na figura 15.

Tabela 6. Temperaturas da etapa principal de degradação para os TPS plasticizados com glicerina ( $T_e = 198^\circ\text{C}$ ).

AMIDO	AMOSTRAS		TEMPERATURAS DE DEGRADAÇÃO		
	TEMPERATURA DE PROCESSAMENTO ( $^\circ\text{C}$ )	TEOR DE LÁTEX (%)	INICIAL ( $^\circ\text{C}$ )	MÁXIMA ( $^\circ\text{C}$ )	FINAL ( $^\circ\text{C}$ )
M	120	0	271	348	382
A	120	2,5	263	347	388
N	120	5	256	344	392
D	120	10	252	341	399
I	150	0	269	350	385
O	150	2,5	259	349	390
C	150	5	254	342	394
A	150	10	250	339	400
M I L H O	120	0	289	352	382
	120	2,5	277	350	386
	120	5	275	349	390
	120	10	268	344	396
	150	0	279	351	384
	150	2,5	275	349	388
	150	5	271	348	392
	150	10	264	343	398

Através da tabela 6 é possível observar que os valores de temperatura inicial de decomposição diminuiram, enquanto que os valores de temperatura final de degradação aumentaram com o aumento do teor de látex. Isto evidencia que a estabilidade térmica dos TPS sofreu uma ligeira diminuição com o aumento da adição de látex.

Nas curvas TG das amostras de TPS de mandioca processadas à 120°C (figura 15A) observou-se que a estabilidade térmica destas amostras foi semelhante sem e com a presença de látex, sendo possível detectar três etapas de perda de massa. A etapa inicial apresentou perda de massa gradual e constante, relativa à perda de água e plasticizante, não se distinguindo um patamar entre esta e a etapa seguinte. Uma segunda etapa, considerada como a etapa principal de degradação, apresentou perda de massa intensa, ocorrendo entre 252°C e 399°C (tabela 6). A uma etapa final, referente à decomposição de matéria residual, aconteceu acima de 480°C. A estabilidade térmica dos TPS sem e com a adição de látex foi semelhante e não diferiu significativamente do amido de partida, exceto pela perda de massa na fase inicial.

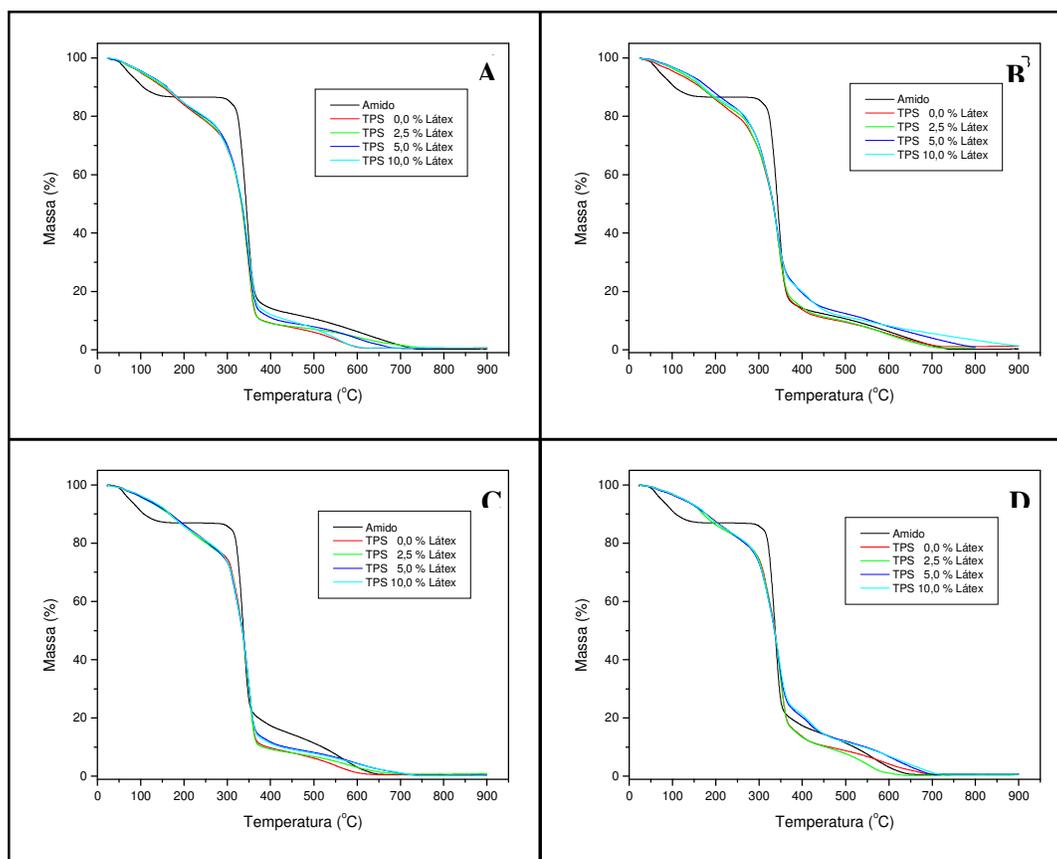


Figura 15. Curvas TG para os TPS plasticizados com glicerina. Amido de mandioca processado à 120°C (A) e à 150°C (B); e amido de milho processado à 120°C (C) e à 150°C (D). Análises realizadas sob fluxo de nitrogênio de 20mL.min<sup>-1</sup> com razão de aquecimento de 20°C.min<sup>-1</sup>.

Quando os TPS de mandioca foram processados à 150°C estes apresentaram estabilidade térmica muito semelhante àqueles processados à 120°C (figuras 15A e B), embora os valores de temperatura de degradação dos mesmos sejam um tanto diferente (tabela 6). Os TPS processados à 150°C apresentaram temperaturas iniciais de degradação menores, enquanto as temperaturas finais foram maiores, quando comparados com àqueles processados à 120°C. Isto indicou que quanto maior a temperatura de processamento dos TPS, menor foi sua estabilidade térmica, independente da adição de látex.

Para as amostras processadas com amido de milho à 120°C (figura 15C) observou-se um comportamento muito semelhante àquelas processadas com amido de mandioca na mesma temperatura, sendo igualmente detectado três etapas de perda de massa. Neste caso, os TPS de milho também sofreram um ligeiro decréscimo em sua estabilidade térmica com a adição crescente de látex (tabela 6), porém apresentaram-se mais estáveis termicamente que àqueles de mandioca processados em mesma temperatura.

Os TPS de milho processados à 150°C apresentaram um comportamento semelhante aos anteriores no que se refere às etapas de perda de massa nas curvas TG (figura 15D), e à estabilidade térmica frente ao teor de látex (Tabela 6). Comparando-se a estabilidade térmica destas amostras de TPS de milho processados à 150°C com as demais, pode-se dizer que foram menos estáveis que os TPS de milho processados à 120°C, porém foram mais estáveis que os TPS de mandioca processados em ambas as temperaturas.

Pode-se concluir, então, que a estabilidade térmica dos TPS foi dependente tanto do tipo de amido utilizado, quanto da temperatura de processamento e do teor de látex presente. Estas dependências estão assim relacionadas:

- adição de látex diminui a estabilidade térmica dos TPS;
- aumento da temperatura de processamento diminui a estabilidade térmica dos TPS;
- os TPS de milho apresentam maior estabilidade térmica, frente aos de mandioca.

A diminuição da estabilidade térmica dos TPS observada pela adição de látex pode ser observada através da curva TG do látex (figura 14), em que se verifica um perfil de perda de massa mais acentuado em temperaturas menores, em razão da sua composição: 36 % de borracha natural e 74 % de outros constituintes como subprodutos dos componentes não borrachosas, amônia e água.

Com relação ao aumento de temperatura de processamento, pode-se dizer que em uma situação em que se aplica cisalhamento à uma mistura, como é o caso do método empregado neste trabalho para a preparação das blendas, quanto maior for a temperatura do processo, maior será a possibilidade das cadeias poliméricas se quebrarem e conseqüentemente apresentarem menor estabilidade frente ao calor.

A maior estabilidade térmica dos TPS preparados a partir de amido de milho, frente àqueles preparados com amido de mandioca, pode ser explicada em razão dos dados obtidos através das análises de cristalinidade efetuadas. Devido ao maior conteúdo de amilose apresentado pelo amido de milho (28 %) em relação ao de mandioca (18 %), os TPS preparados a partir deste primeiro apresentam uma maior cristalinidade, permitindo uma maior estabilidade frente ao calor.

Com este estudo pode-se definir que a temperatura de processamento na preparação e posterior moldagem dos TPS não deve ser muito superior aos 150°C, para que o mesmo não degrade e nem ocorra saída de plasticizante, e conseqüente perda de características de termoplasticidade.

#### 4.1.4 Análise de Resistência à tração

O comportamento mecânico de um dado material é caracterizado pela resposta que o mesmo apresenta quando submetido a tensões ou deformações. Com o intuito de se verificar as propriedades mecânicas dos amidos termoplásticos foram realizados ensaios de tração para os corpos-de-prova obtidos após a prensagem.

O amido termoplástico é um material que quando submetido a ensaios mecânicos apresenta tanto uma componente elástica quanto uma componente viscosa, e em consequência desta sua característica é denominado material viscoelástico (Van Soest e Essers, 1997).

As medidas de tensão-deformação e a interpretação dos resultados obtidos a partir de análises do amido termoplástico são complexas, pois são materiais em que coexistem fases amorfa e cristalina, regiões de maior concentração de amilose e amilopectina, onde há variação da razão amilose/amilopectina e da massa molecular, etc (Calleja, et al., 1999; Van Soest e Essers, 1997; Van Soest et al., 1996).

Os resultados de módulo elástico (módulo), resistência à tração ( $\sigma_T$ ) e alongamento máximo que os corpos-de-prova suportaram ( $\epsilon_T$ ) estão apresentados na tabela 7.

Os valores de módulo elástico (tabela 7) obtidos a partir dos ensaios mecânicos de tensão x deformação mostraram uma tendência em diminuir com a adição de látex às matrizes de TPS como se pode observar pela figura 16, embora em alguns casos esta tendência mostre-se modesta e irregular com teores de látex crescentes. Esta variação modesta e irregular pode estar ocorrendo provavelmente devido aos valores destas propriedades serem intrinsecamente baixos para os TPS de origem, quando comparadas

com os valores de módulo apresentados por TPS contendo menores teores de plasticizante, como citado por Carvalho e colaboradores (2003).

Com relação ao alongamento apresentado pelos corpos-de-prova durante os ensaios de tensão x deformação, é possível notar (figura 16) uma pequena tendência de aumento nos valores desta propriedade com a adição de látex, embora este aumento não siga uma dependência linear com o aumento do conteúdo de látex.

Os valores de resistência à tração apresentados pelos TPS (tabela 7) também mostram uma tendência em diminuir com a adição de látex às matrizes de TPS, de maneira semelhante àquela apresentada pelos dados de módulo elástico (figura 16).

Tabela 7. Valores obtidos do ensaio de tração e seus respectivos desvios padrões para os diversos amidos termoplásticos plasticizados com glicerina.

AMOSTRAS			ENSAIO DE TRAÇÃO		
AMIDO	TEMPERATURA DE PROCESSAMENTO (°C)	TEOR DE LÁTEX (%)	MÓDULO (MPa)	$\epsilon_r$ (%)	$\sigma_r$ (MPa)
M A N D I O C A	120	0	6,7 ± 0,2	28,9 ± 3,8	1,12 ± 0,09
	120	2,5	6,7 ± 0,3	29,6 ± 3,5	1,15 ± 0,08
	120	5	5,3 ± 0,3	32,3 ± 5,3	1,01 ± 0,08
	120	10	5,8 ± 0,2	37,1 ± 2,1	1,08 ± 0,04
	150	0	8,3 ± 0,6	32,1 ± 3,6	1,23 ± 0,06
	150	2,5	7,5 ± 0,3	42,4 ± 2,5	1,32 ± 0,05
	150	5	6,3 ± 0,6	37,8 ± 1,8	1,18 ± 0,08
	150	10	5,2 ± 0,5	41,9 ± 5,5	1,02 ± 0,10
M I L H O	120	0	10,5 ± 0,7	28,9 ± 4,1	1,71 ± 0,16
	120	2,5	10,0 ± 0,2	28,4 ± 3,0	1,54 ± 0,09
	120	5	9,4 ± 0,5	27,9 ± 3,4	1,41 ± 0,08
	120	10	8,9 ± 0,3	30,1 ± 3,5	1,36 ± 0,12
	150	0	11,8 ± 0,5	37,2 ± 2,6	1,73 ± 0,04
	150	2,5	10,5 ± 0,3	36,8 ± 1,5	1,57 ± 0,07
	150	5	10,5 ± 0,4	41,2 ± 2,0	1,63 ± 0,03
	150	10	10,1 ± 0,5	36,2 ± 2,9	1,39 ± 0,07

Esses resultados obtidos a partir dos ensaios de tensão x deformação mostram um comportamento semelhante àqueles observados por Carvalho e colaboradores (2003), para TPS de milho considerando as mesmas condições aqui estudadas.

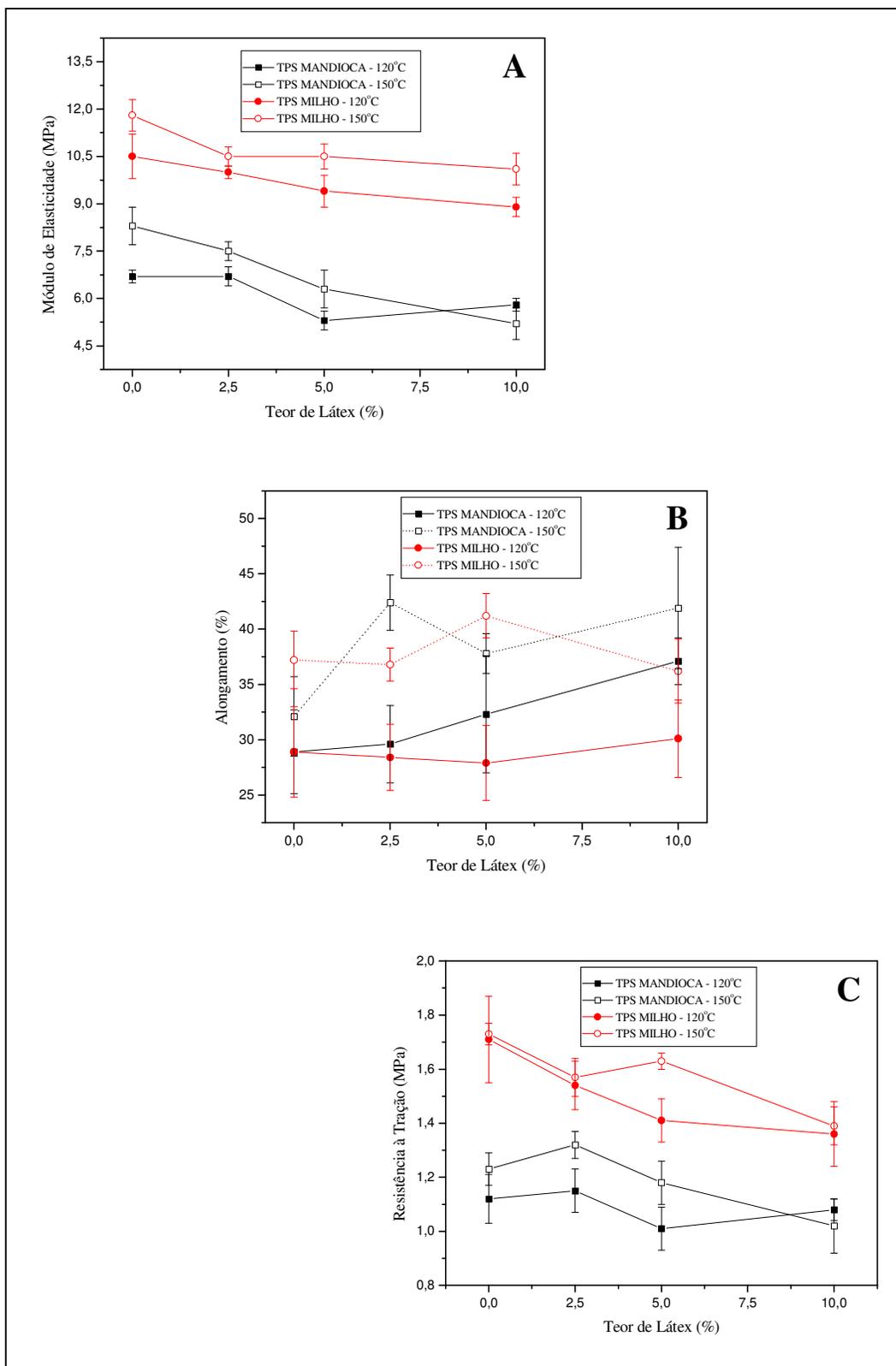


Figura 16. Gráficos obtidos a partir de dados dos ensaios de tração para os diversos amidos termoplásticos, plasticizados com glicerina, em função do teor de látex. (A) Módulo elástico. (B) Alongamento. (C) Resistência à tração.

Independente da adição de látex, os valores de módulo e resistência à tração mostraram-se maiores para os TPS de milho (figura 16), porém sem mostrar dependência significativa com a variação da temperatura de processamento. Já os valores de alongamento apresentaram-se modestamente maiores para os TPS processados em temperaturas maiores, porém não mostraram variação significativa dependente do tipo de amido utilizado.

Os resultados obtidos a partir dos ensaios mecânicos mostraram que, embora os TPS de milho apresentem-se um tanto mais resistentes mecanicamente que os de mandioca, os TPS de modo geral têm baixa resistência mecânica à tração, sendo que a adição de látex não melhorou esta propriedade. Conclui-se, assim que de maneira geral, o amido termoplástico tal qual apresentado neste trabalho seria bem empregado em aplicações onde a resistência mecânica não fosse um requisito primário, mas o descarte e o caráter biodegradável fossem requeridos.

#### **4.1.5 Absorção de Água e Coeficiente de Difusão**

Os amidos termoplásticos foram também caracterizados via ensaios de absorção de água com o intuito de se verificar a estabilidade dos mesmos frente à água do ambiente, e ainda o possível processo de exudação dos plastificantes empregados na preparação dos TPS.

Todas as amostras foram condicionadas em ambiente com umidade relativa (UR) de 53 %, acompanhando-se o ganho de massa através da absorção de água. Na figura 17 são mostradas as curvas de absorção de água em função do tempo de condicionamento.

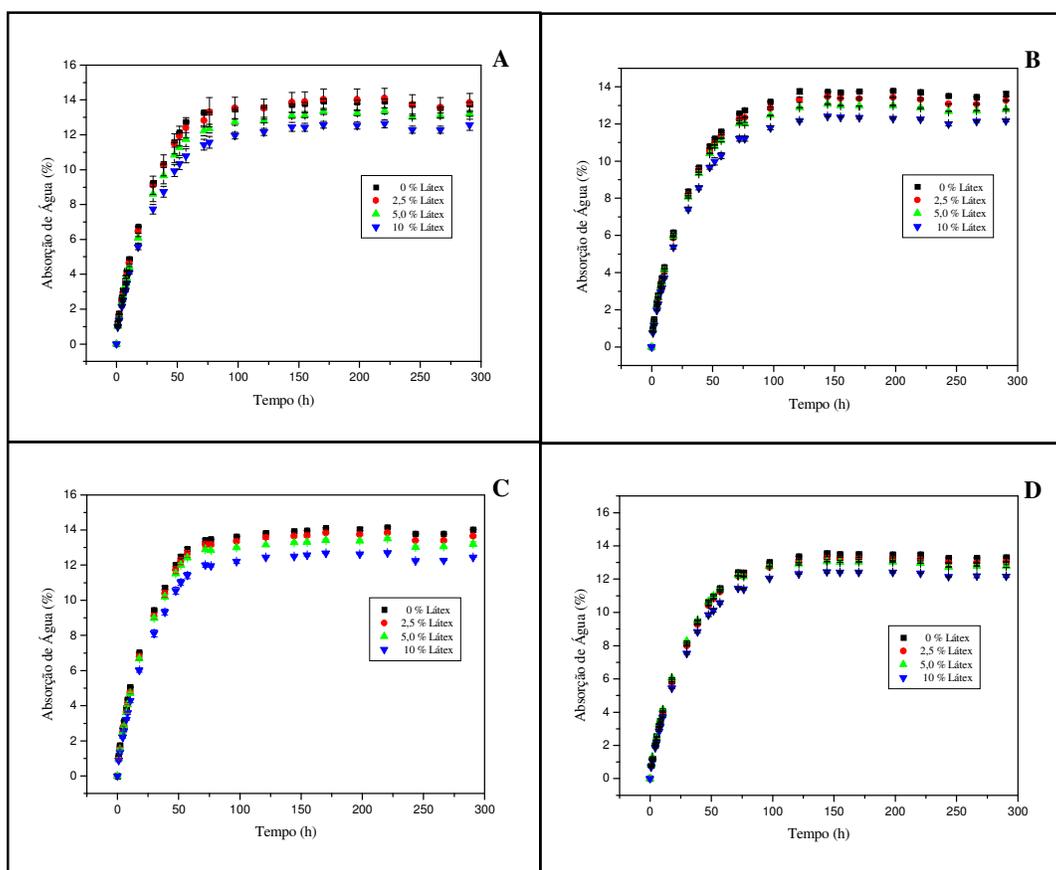


Figura 17. Gráfico de absorção de água em função do tempo de condicionamento para as diferentes amostras de TPS, plasticizadas com glicerina, em ambiente com 53 % de umidade relativa. (A) TPS de mandioca processados à 120°C. (B) TPS de mandioca processados à 150°C. (C) TPS de milho processados à 120°C. (D) TPS de mandioca processados à 150°C.

As diferentes amostras, quando submetidas ao ambiente de umidade relativa controlada, apresentaram ganho de massa crescente em função do tempo, em um comportamento assintótico, sendo que a absorção de água pelos corpos-de-prova ocorreu mais rapidamente nos primeiros dias de condicionamento, tornando-se mais lenta à medida que o equilíbrio se aproximava. As amostras condicionadas apresentaram apenas um único regime de crescimento assintótico. Comportamento similar ao observado neste trabalho foi relatado por Van Soest ; Borger (1997) em estudos com amostras de amido plasticizado com glicerina. Os autores relataram que após seis dias de condicionamento em ambiente de  $60 \pm 5$  % de umidade relativa, o equilíbrio foi alcançado com a absorção de  $12 \pm 1$  % (m/m) de água.

Os valores de absorção máxima de água no equilíbrio estão apresentados na tabela 8.

Tabela 8. Valores de absorção máxima de água e do coeficiente de difusão de água obtidos para os diferentes TPS plasticizados com glicerina.

AMIDO	AMOSTRAS		ABSORÇÃO DE ÁGUA (%)	COEFICIENTE DE DIFUSÃO ( $10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ )
	TEMPERATURA DE PROCESSAMENTO ( $^{\circ}\text{C}$ )	TEOR DE LÁTEX (%)		
M	120	0	13,9	1,82
A	120	2,5	13,8	1,69
N	120	5	13,2	1,63
D	120	10	12,6	1,53
I	150	0	13,6	1,56
O	150	2,5	13,3	1,49
C	150	5	12,8	1,41
A	150	10	12,2	1,27
M I L H O	120	0	14	1,96
	120	2,5	13,6	1,93
	120	5	13,1	1,69
	120	10	12,5	1,53
	150	0	13,4	1,52
	150	2,5	13	1,51
	150	5	12,7	1,44
	150	10	12,1	1,25

Carvalho (2002) relata que a absorção máxima de água no equilíbrio em amostras de amido termoplástico empregando glicerina como agente plasticizante, varia entre aproximadamente 2 e 92 %, em ambientes de condicionamento de umidade relativa variando entre 22,5 e 97 %, sendo que para ambientes com 53 % de umidade relativa os TPS de milho plasticizados com 30 % de glicerina apresentaram 13 % de absorção máxima de água. Este valor está bem próximo do observado neste trabalho, que para as mesmas condições foi de 13,9 % (tabela 8).

Na figura 18 é possível observar que a absorção de água no equilíbrio diminuiu com a adição de látex para todos os TPS analisados. Nos casos em que houve a adição de 10 % de látex ocorreu uma diminuição de aproximadamente 10 % no máximo de água absorvido pelos TPS com relação à matriz sem látex, assim observados: TPS de mandioca processados a 120°C apresentaram queda de 9,4 % no máximo de água absorvido pela matriz; TPS de mandioca processados a 150°C apresentaram queda de 10,3 % no máximo de água absorvido pela matriz; TPS de milho processados a 120°C apresentaram queda de 10,7 % no máximo de água absorvido pela matriz; TPS de milho processados a 150°C apresentaram queda de 9,4 % no máximo de água absorvido pela matriz.

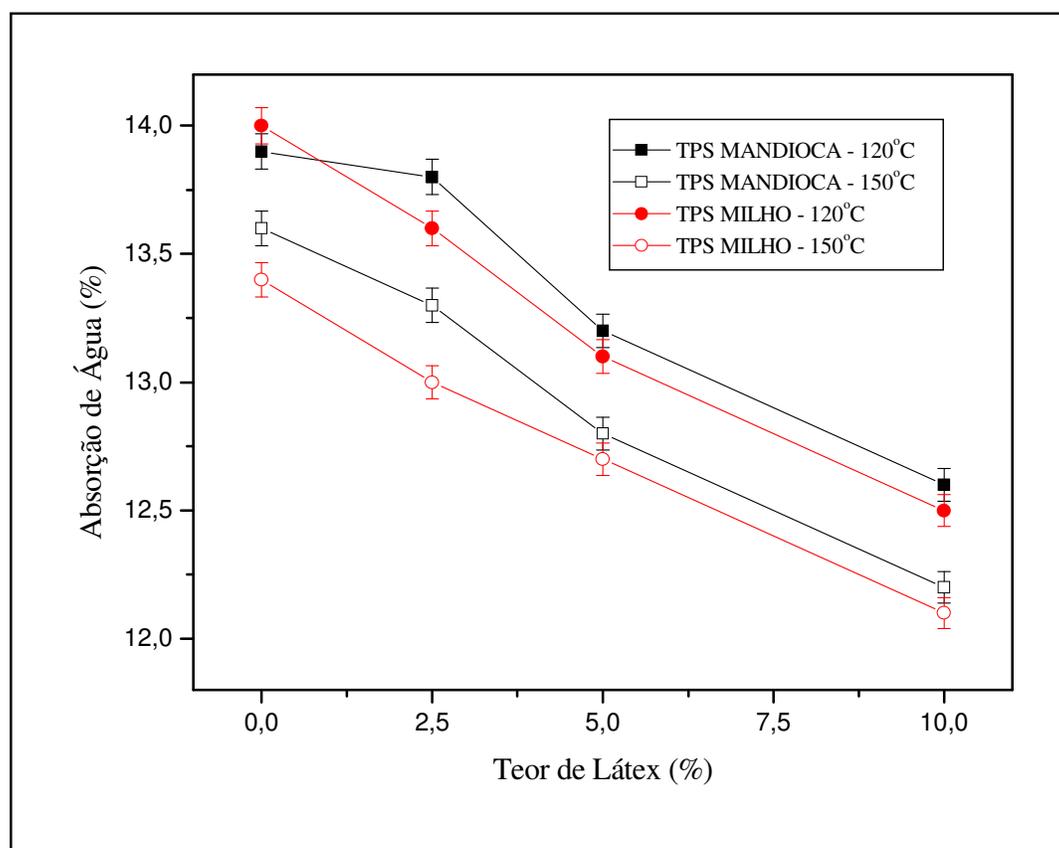


Figura 18. Absorção máxima de água no equilíbrio em função do teor de látex para diferentes TPS plasticizados com glicerina.

Pode-se concluir, então que a absorção máxima de água pelos TPS no equilíbrio foi dependente do conteúdo de látex presente nos mesmos, porém, não apresentou dependência significativa nem da temperatura de processamento, nem do tipo de amido.

O coeficiente de difusão  $D$  corresponde à capacidade da água se difundir pelo material, sendo esta capacidade dependente das propriedades como transições vítreas e do grau de cristalinidade, pois estas afetam o volume livre do material e, portanto, a mobilidade molecular (Mathew;Dufresne 2002).

Os coeficientes de difusão de água ( $D$ ) dos amidos plasticizados com glicerina e aditivados com látex estão apresentados na tabela 8.

O procedimento utilizado para o cálculo dos coeficientes de difusão foi realizado com a construção de gráficos com pelo menos cinco pontos experimentais, sempre com valores de  $(M_t - M_0)/M_\infty \leq 0,5$ , como indicado na seção 3.2.4. Um exemplo de gráfico de  $(M_t - M_0)/M_\infty$  versus  $t^{1/2}/L$ , para a amostra de TPS plasticizada com glicerina está apresentada na Figura 19.

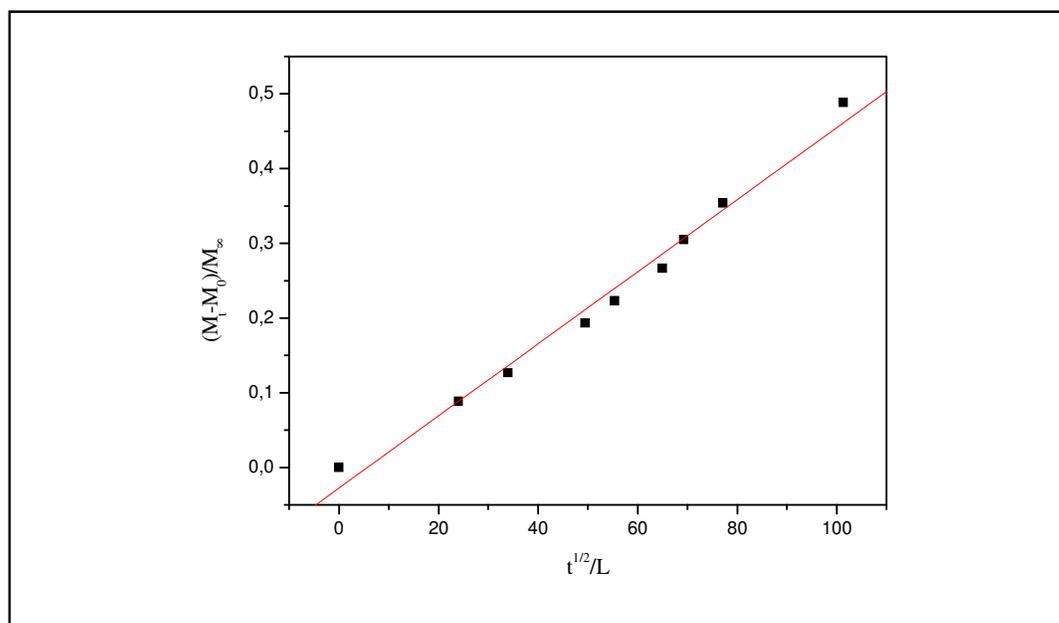


Figura 19. Exemplo de gráfico  $(M_t - M_0)/M_\infty$  em função de  $(t^{1/2})/L$  utilizado para calcular o coeficiente angular da equação 2.

Na figura 20 é possível observar que o coeficiente de difusão de água nas amostras de amido termoplástico diminuiu com a adição de látex para todos os TPS analisados. Nos casos em que a adição de látex foi de 10 % houve uma diminuição de aproximadamente 10 % no coeficiente de difusão de água apresentado pelos TPS com relação à matriz sem látex, assim observados: TPS de mandioca processados a 120°C apresentaram queda de 15,9 % coeficiente de difusão de água apresentado pela matriz; TPS de mandioca processados a 150°C apresentaram queda de 18,6 % no coeficiente de difusão de água apresentado pela matriz; TPS de milho processados a 120°C apresentaram queda de 21,9 % no coeficiente de difusão de água apresentado pela matriz; TPS de milho processados a 150°C apresentaram queda de 17,8 % no coeficiente de difusão de água apresentado pela matriz.

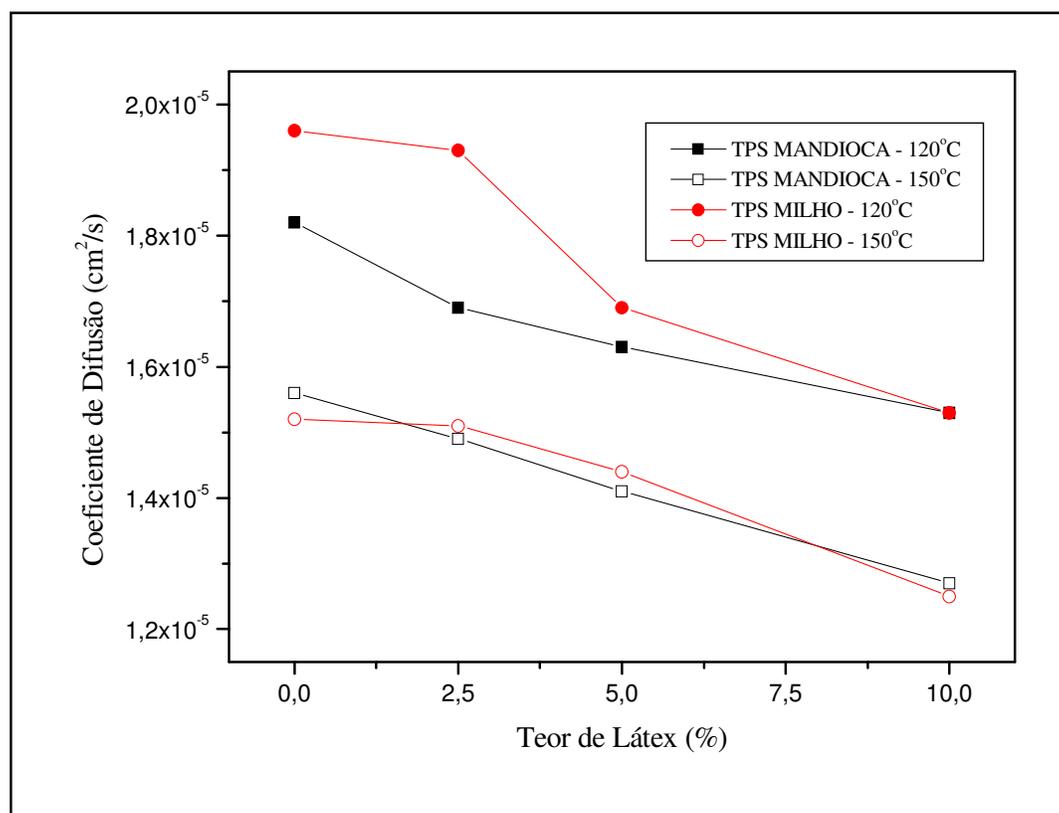


Figura 20. Coeficiente de difusão de água em função do teor de látex para diferentes TPS plasticizados com glicerina.

A diminuição linear na absorção máxima de água no equilíbrio, assim como a diminuição nos valores de coeficiente de difusão de água apresentada pelos TPS, causada pela adição de látex, observada neste trabalho, pode estar associada a hidrofobicidade de seu principal constituinte, a borracha natural, a qual confere um menor caráter hidrofílico ao material formado, propiciando assim, uma maior resistência à absorção de umidade.

#### **4.1.6 Análise Morfológica**

A Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) foi empregada no estudo da superfície e morfologia das superfícies dos amidos termoplásticos que foram submetidas à fratura frágil (em nitrogênio líquido).

As micrografias do amido plasticizado nas diferentes condições de processamento estão apresentadas nas figuras 21 a 24, com um aumento de 1000 vezes.

Na micrografia do TPS de mandioca plasticizado à 120°C sem a adição de látex (figura 21A) percebeu-se que a superfície onde ocorreu a fratura mostrou-se homogênea, com presença de pequenas unidades de material parcialmente desestruturado. Por outro lado, a adição de látex (figuras 21B, C e D) resultou em superfícies de fratura levemente rugosa, apresentando a presença de partículas de formato circular ou elipsoidal, além de algumas lacunas muito pequenas (figura 21B e D). Foi possível observar também que para o TPS com 10 % de látex (figura 21 D) além da presença de partículas circulares, a superfície desta amostra revelou um padrão de fratura estratificada, com ranhuras, permeada por fratura frágil. Estas partículas observadas provavelmente devem ser partículas de borracha aglomeradas como proposto por Carvalho e colaboradores (2003).

A diminuição linear na absorção máxima de água no equilíbrio, assim como a diminuição nos valores de coeficiente de difusão de água apresentada pelos TPS, causada pela adição de látex, observada neste trabalho, pode estar associada a hidrofobicidade de seu principal constituinte, a borracha natural, a qual confere um menor caráter hidrofílico ao material formado, propiciando assim, uma maior resistência à absorção de umidade.

#### **4.1.6 Análise Morfológica**

A Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) foi empregada no estudo da superfície e morfologia das superfícies dos amidos termoplásticos que foram submetidas à fratura frágil (em nitrogênio líquido).

As micrografias do amido plasticizado nas diferentes condições de processamento estão apresentadas nas figuras 21 a 24, com um aumento de 1000 vezes.

Na micrografia do TPS de mandioca plasticizado à 120°C sem a adição de látex (figura 21A) percebeu-se que a superfície onde ocorreu a fratura mostrou-se homogênea, com presença de pequenas unidades de material parcialmente desestruturado. Por outro lado, a adição de látex (figuras 21B, C e D) resultou em superfícies de fratura levemente rugosa, apresentando a presença de partículas de formato circular ou elipsoidal, além de algumas lacunas muito pequenas (figura 21B e D). Foi possível observar também que para o TPS com 10 % de látex (figura 21 D) além da presença de partículas circulares, a superfície desta amostra revelou um padrão de fratura estratificada, com ranhuras, permeada por fratura frágil. Estas partículas observadas provavelmente devem ser partículas de borracha aglomeradas como proposto por Carvalho e colaboradores (2003).

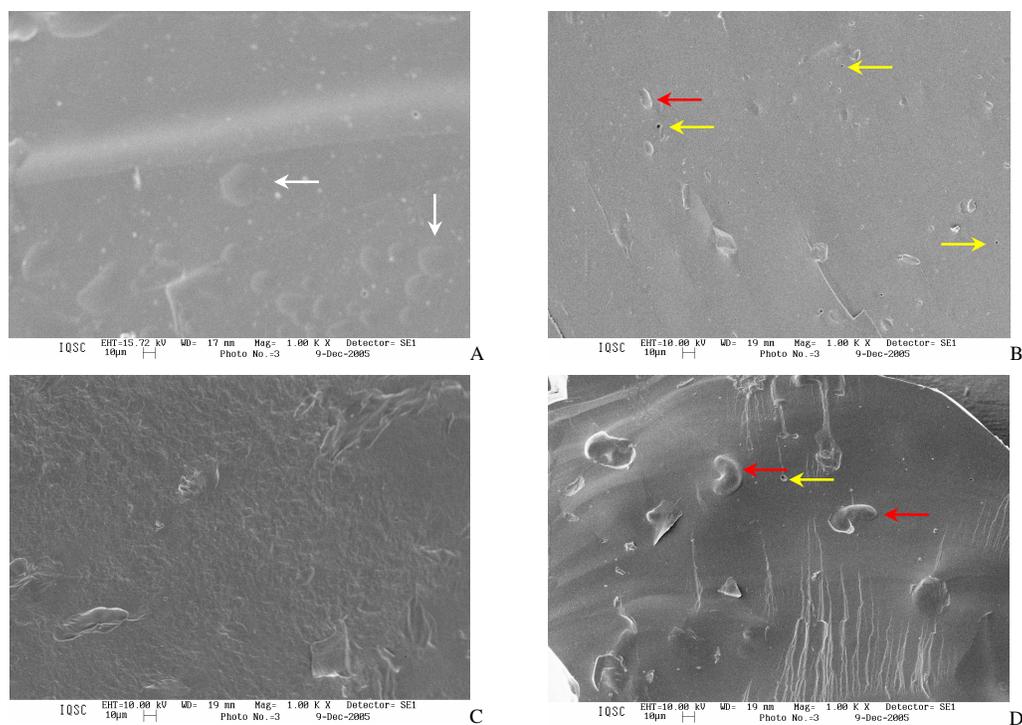


Figura 21. Micrografias obtidas por SEM da superfície de fratura frágil realizada em nitrogênio líquido dos TPS de mandioca processados à 120°C, sem a adição de látex (A) e com a adição de 2,5 % (B), 5,0 % (C) e 10,0 % (D) de látex. Aumento de 1000 vezes. As setas amarelas indicam as lacunas e as setas vermelhas indicam as partículas circulares ou os aglomerados.

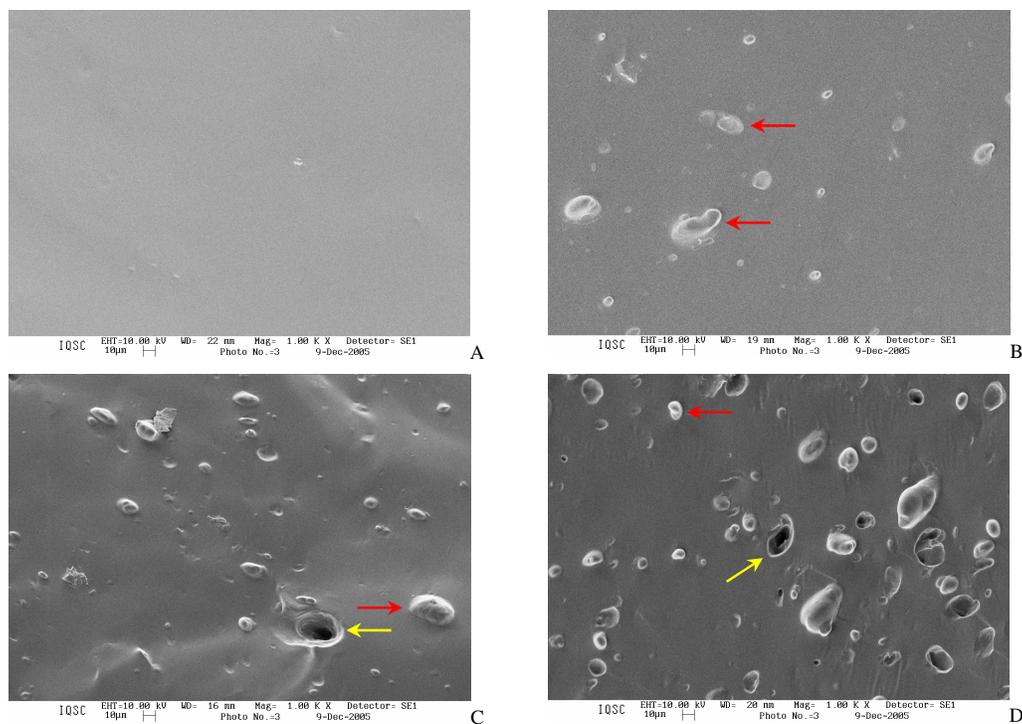


Figura 22. Micrografias obtidas por SEM da superfície de fratura frágil realizada em nitrogênio líquido dos TPS de mandioca processados à 150°C, sem a adição de látex (A) e com a adição de 2,5 % (B), 5,0 % (C) e 10,0 % (D) de látex. Aumento de 1000 vezes. As setas amarelas indicam as lacunas e as setas vermelhas indicam as partículas circulares ou os aglomerados.

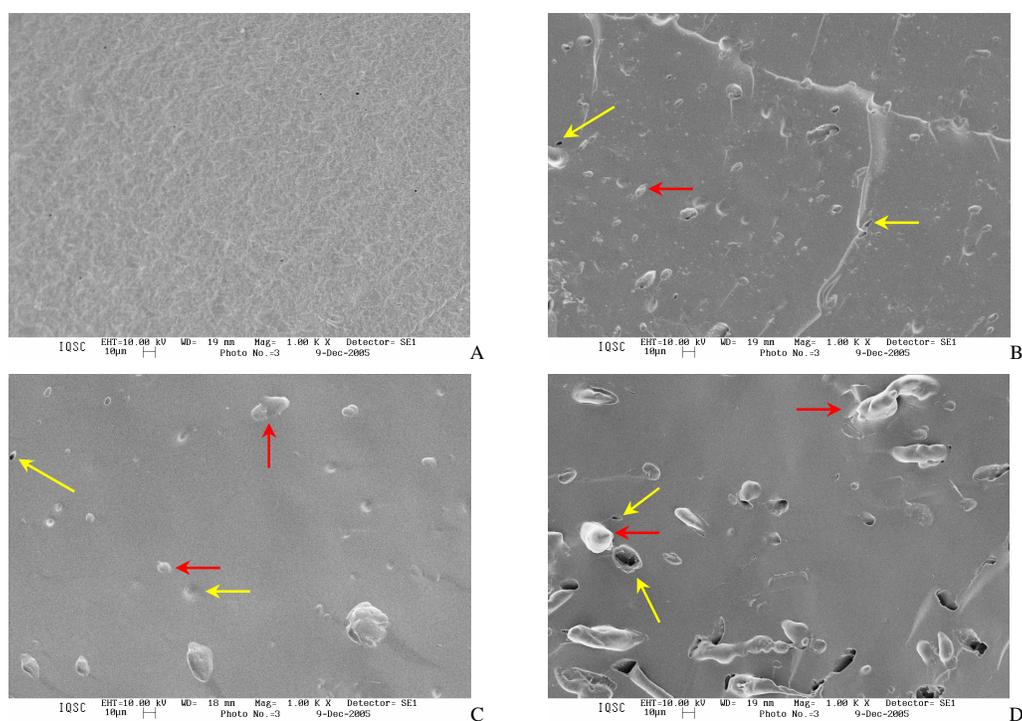


Figura 23. Micrografias obtidas por SEM da superfície de fratura frágil realizada em nitrogênio líquido dos TPS de milho processados à 120°C, sem a adição de látex (A) e com a adição de 2,5 % (B), 5,0 % (C) e 10,0 % (D) de látex. Aumento de 1000 vezes. As setas amarelas indicam as lacunas e as setas vermelhas indicam as partículas circulares ou os aglomerados.

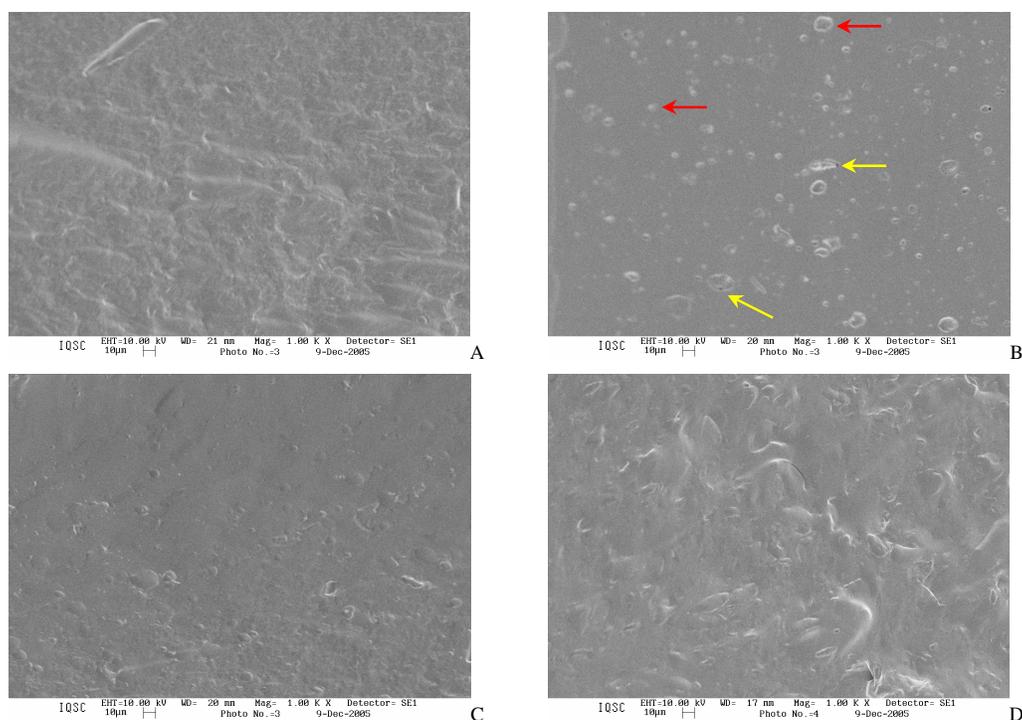


Figura 24. Micrografias obtidas por SEM da superfície de fratura frágil realizada em nitrogênio líquido dos TPS de milho processados à 150°C, sem a adição de látex (A) e com a adição de 2,5 % (B), 5,0 % (C) e 10,0 % (D) de látex. Aumento de 1000 vezes. As setas amarelas indicam as lacunas e as setas vermelhas indicam as partículas circulares ou os aglomerados.

Deve-se notar que a micrografia da figura 21A apresenta formas circulares, semelhantes a bolhas (setas brancas), na superfície do corpo-de-prova observado. Estas formas são resultantes da incidência do feixe de elétrons do equipamento sobre o material, degradando, assim, o amido termoplástico que é um material termicamente sensível, sua formação se dá após poucos segundos da incidência do feixe de elétrons.

Na micrografia do TPS de mandioca plasticizado à 150°C sem a adição de látex (figura 22A) foi observado que a superfície onde ocorreu a fratura apresentou-se lisa, sem a presença de vazios visíveis, mostrando-se homogênea. Com a adição de látex as superfícies de fratura apresentaram algumas lacunas, além da presença de partículas circulares e/ou elipsoidais supostamente de borracha (figura 22B, C e D). A presença de lacunas e destas supostas partículas de borracha nos TPS com adição de látex sugere uma adesão fraca entre os componentes destas misturas.

Para TPS de milho plasticizado à 120°C sem a adição de látex foi observado que a superfície onde ocorreu a fratura apresentou-se homogênea, porém levemente rugosa (figura 23A). Com a adição de látex as superfícies de fratura apresentaram algumas lacunas, tanto maiores quanto maior o teor de látex presente, além da presença de partículas circulares de dimensões e quantidades tanto maiores quanto maior o teor de látex nos TPS (figuras 23B, C e D), sugerindo uma adesão fraca entre os componentes da mistura.

O TPS de milho processado à 150°C sem adição de látex resultou em superfícies de fratura rugosa, sem a presença de vazios visíveis, apresentando-se como uma massa homogênea (figura 24A). Com a adição de 2,5 % de látex (figura 24B) as superfícies de fratura apresentaram algumas lacunas, muito pequenas, além da presença de pequenas partículas circulares uniformemente distribuídas sobre a superfície. Para o TPS com adição de 5 % de látex (figura 24C) foi possível observar uma fase dispersa como

partículas homogeneamente distribuídas sobre a matriz de TPS, sem a presença de vazios visíveis. Entretanto para a adição de 10,0 % de látex foi observado que a superfície onde ocorreu a fratura apresentou-se homogênea, porém levemente rugosa, sem a presença de vazios visíveis, mostrando uma boa dispersão entre os constituintes da mistura (figura 24D).

Os resultados obtidos pela análise morfológica dos TPS através de sua superfície de fratura frágil apresentados neste trabalho são semelhantes aos de Carvalho e colaboradores (2003). Segundo esses autores, o processo de mistura desempenha uma função importante na morfologia destes compósitos, assim, considerando o fato que o misturador de batelada utilizado trabalha com reduzida força de cisalhamento, a dispersão de látex na matriz de TPS foi satisfatória na maioria dos casos aqui estudados. Entretanto, os TPS de milho apresentaram uma melhor dispersão das partículas de látex que os de mandioca.

Estes resultados vêm a corroborar com os demais resultados apresentados neste trabalho, uma vez que justificam através da morfologia do material, ou seja, da homogeneidade da dispersão entre os constituintes das misturas, um dos principais motivos que levam os TPS de milho a apresentarem os melhores resultados das propriedades analisadas quando comparados aos de mandioca.

A qualidade destas dispersões foi uma consequência da utilização de látex ao invés de borracha sólida, uma vez que o primeiro apresenta a presença de proteínas, aminoácidos, carboidratos, lipídeos e ácidos nucléicos na superfície das partículas de borracha presentes no látex, atuando como um compatibilizante entre o amido, uma matriz polar, e a borracha, um material não-polar (Carvalho et al., 2003).

De acordo com Greve (1993), o tamanho médio das partículas de látex está compreendido entre 0,15  $\mu\text{m}$  e 3,0  $\mu\text{m}$ , o que não permite dizer que as partículas que

aparecem nas micrografias apresentadas sejam partículas individuais do látex original, porém, segundo Carvalho e colaboradores (2003), estas partículas elementares podem sofrer uma aglomeração, gerando maiores domínios de borracha na matriz de TPS. Baseando-se nestes fatos, poder-se-ia sugerir que aquelas partículas observadas nas micrografias aqui apresentadas seriam, provavelmente, aglomerados de partículas de borracha.

Entretanto, somente através da análise destas micrografias não seria possível sustentar esta sugestão, embora a mesma fosse facilmente induzida pela composição das misturas: amido, glicerina e látex de borracha natural. É necessário, entretanto, lembrar que o látex *in natura* como utilizado neste trabalho, possui além do poliisopreno (borracha natural) outros constituintes, como por exemplo, proteínas, aminoácidos, carboidratos, lipídeos e ácidos nucleicos, os quais poderiam estar gerando as partículas observadas. No entanto, para tentar resolver este problema seria necessária a utilização de outra técnica que permitisse uma análise química pontual, como por exemplo, a técnica de EDX.

Assim, a Microscopia Eletrônica de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) foi empregada no estudo da composição química das partículas aglomeradas observadas nas microscopias das figuras 21 a 24. Para tanto, procedeu-se de forma semelhante àquela realizada para a análise de microscopia eletrônica de varredura (item **3.2.6**).

O intuito era verificar a presença ou não do elemento oxigênio sobre as estruturas aglomeradas, pois se as mesmas fossem partículas de borracha, não iriam apresentar em sua constituição o elemento oxigênio, enquanto que se fossem partículas de amido, proteínas, aminoácidos, carboidratos, lipídeos ou ácidos nucleicos apresentariam teor elevado deste elemento.

Na figura 25 estão mostradas as micrografias EDX para um filme de látex obtido por secagem da emulsão de látex em estufa à pressão reduzida e para o TPS de milho processado à 150°C com a adição de 2,5 % de látex. O filme de borracha foi utilizado como um padrão para comparação dos valores obtidos para o teor de oxigênio nos vários pontos sobre a superfície de fratura frágil das amostras de TPS. Não serão mostradas as micrografias EDX para as demais amostras de TPS, uma vez que os resultados foram todos semelhantes como discutido a seguir.

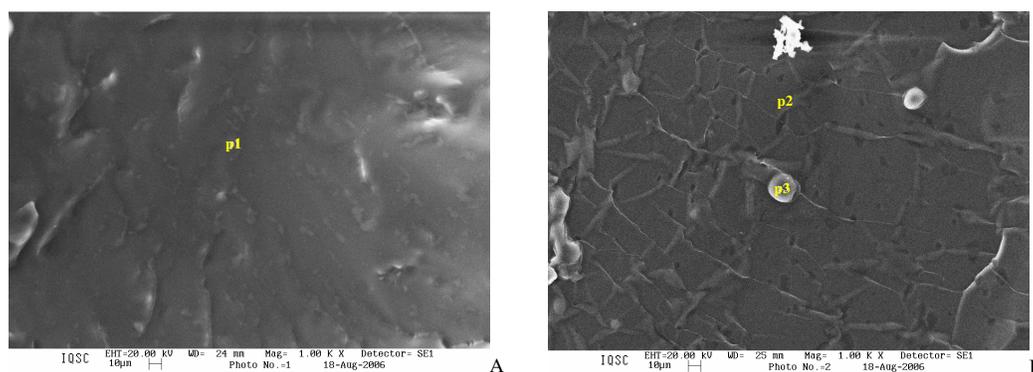


Figura 25. Micrografias obtidas por EDX da superfície de fratura frágil realizada em nitrogênio líquido. (A) Filme de borracha obtido por secagem da emulsão de látex. (B) TPS de milho plasticizado com glicerina, processado à 150°C, com a adição de 2,5 % de látex. Aumento de 1000 vezes. As indicações p1, p2 e p3 indicam os pontos da superfície analisada por EDX.

Os resultados das análises de EDX mostraram que o teor do elemento oxigênio sobre a superfície de fratura frágil do padrão de borracha foi de aproximadamente 12 %, tendo em vista a presença de proteínas, aminoácidos, carboidratos, lipídeos e ácidos nucleicos na constituição do látex. Já para os TPS sem a adição de látex, apresentaram teores de oxigênio em torno de  $36 \pm 2\%$ . Para os vários TPS preparados com a adição de látex, pelo menos duas regiões foram analisadas, uma delas sobre as partículas ou aglomerados (representado por p3 na figura 25B), e outra sobre a matriz (representado por p2 na figura 25B). Os valores obtidos para p2 ficaram entre  $35 \pm 2\%$ , e os para p3 entre  $11 \pm 2\%$ . Estes resultados indicam que as partículas observadas, nas várias micrografias mostradas nas figuras de 21 a 25, são formadas por aglomerados de

borracha natural, confirmando assim o proposto nos estudos de Carvalho e colaboradores (2003).

## 4.2 ESTUDO DOS TPS PLASTICIZADOS COM ETILENOGLICOL E COM PROPILENOGLICOL

### 4.2.1 Processamento dos TPS

Os amidos de mandioca e de milho foram plasticizados tanto com etilenoglicol e com propilenoglicol (sem e com a adição de látex) em um misturador intensivo acoplado a um reômetro de torque Haake, sob temperatura de processamento de 150°C.

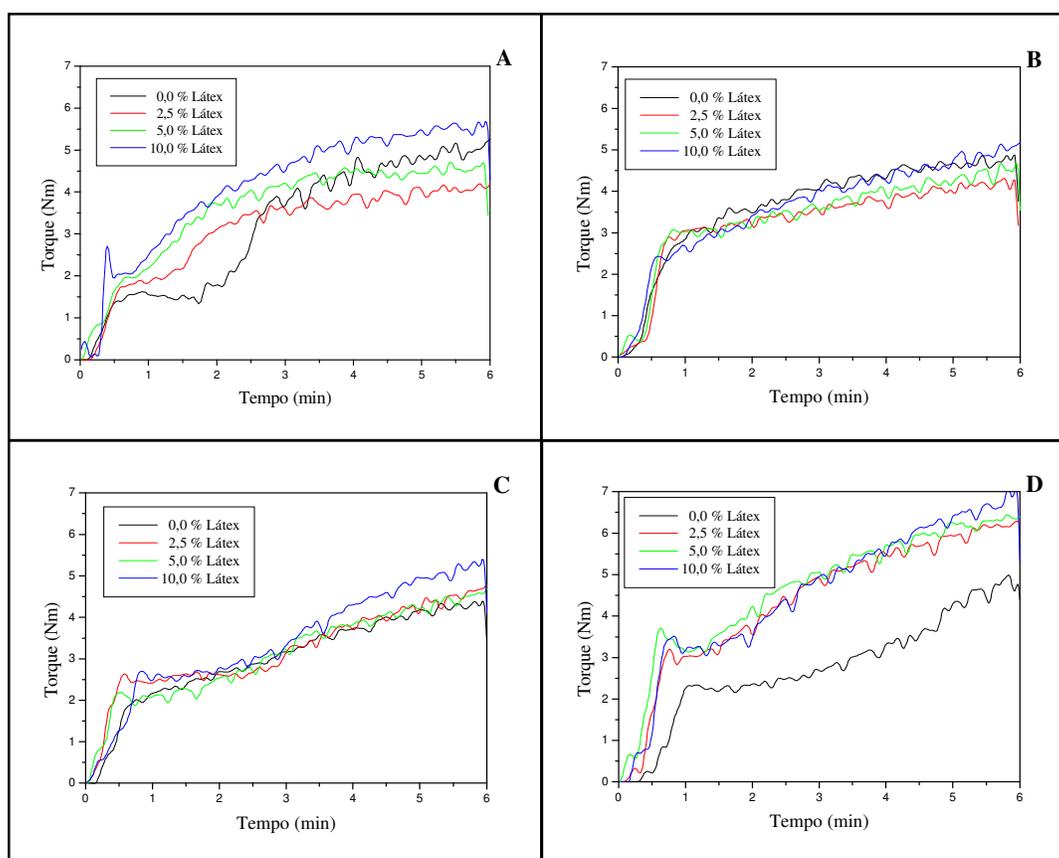


Figura 26. Curvas de torque em função do tempo de processamento para as amostras de TPS. (A) Amido de mandioca plasticizado com etilenoglicol; (B) amido de mandioca plasticizado com propilenoglicol; (C) amido de milho plasticizado com etilenoglicol; (D) amido de milho plasticizado com propilenoglicol.

borracha natural, confirmando assim o proposto nos estudos de Carvalho e colaboradores (2003).

#### 4.1 ESTUDO DOS TPS PLASTICIZADOS COM ETILENOGLICOL E COM PROPILENOGLICOL

##### 4.2.1 Processamento dos TPS

Os amidos de mandioca e de milho foram plasticizados tanto com etilenoglicol e com propilenoglicol (sem e com a adição de látex) em um misturador intensivo acoplado a um reômetro de torque Haake, sob temperatura de processamento de 150°C.

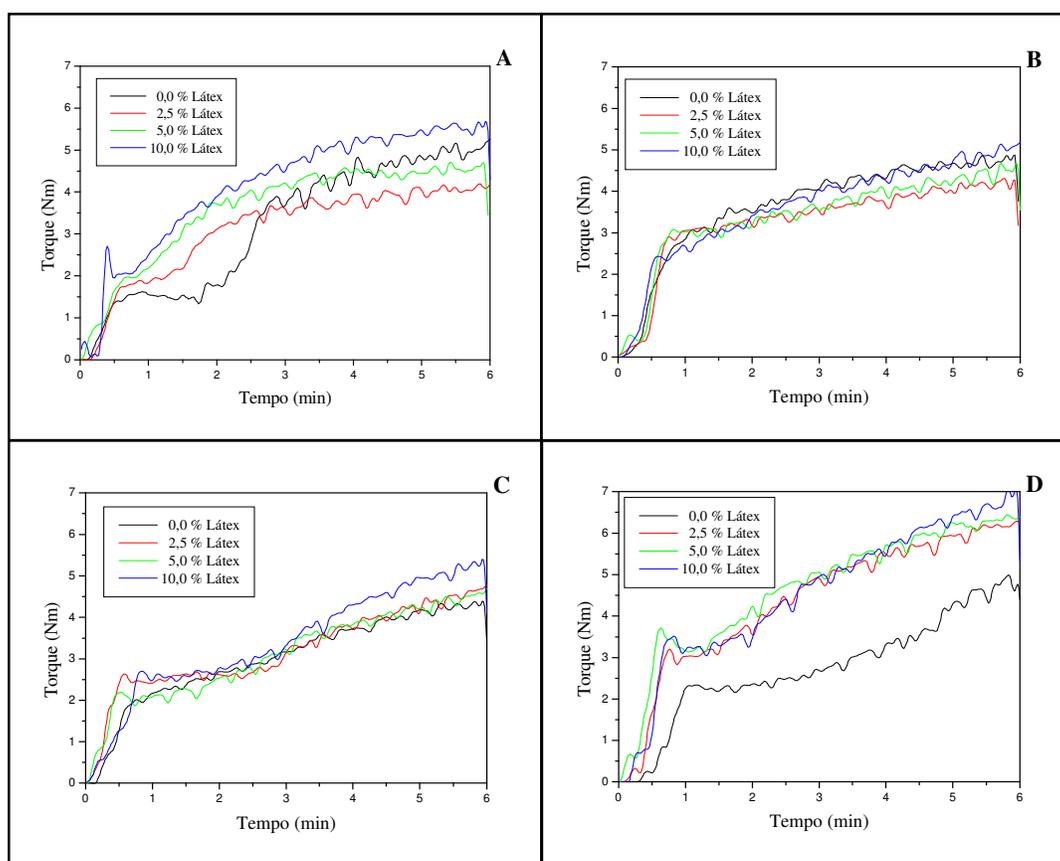


Figura 26. Curvas de torque em função do tempo de processamento para as amostras de TPS. (A) Amido de mandioca plasticizado com etilenoglicol; (B) amido de mandioca plasticizado com propilenoglicol; (C) amido de milho plasticizado com etilenoglicol; (D) amido de milho plasticizado com propilenoglicol.

Na figura 26 estão apresentadas as curvas de torque em função do tempo de processamento para as várias composições.

Através da figura 26, é possível observar que os valores de torque apresentaram uma grande oscilação, o que se justifica pela necessidade de abertura do êmbolo da câmara de mistura, devido à alta pressão de vapor gerado pela água presente nos constituintes das misturas. Observa-se também que os valores de torque máximo necessário para a mistura das diferentes amostras não apresentaram diferenças consideráveis, nem com a variação do tipo de amido, da temperatura de processamento ou do teor de látex das amostras. Indicando que o processamento dos materiais ocorreu sem dificuldades, uma vez que em nenhum dos casos o valor de torque excedeu a 7 Nm. Estes resultados foram muito semelhantes àqueles obtidos com os TPS plasticizados com glicerina.

#### **4.2.2 Análise de Cristalinidade**

Os materiais plasticizados com etilenoglicol e com propilenoglicol também foram analisados através da técnica de difração de Raios-X para determinar as mudanças de cristalinidade após o processamento em misturador intensivo, bem como após o condicionamento em ambiente de umidade relativa controlada, o que é de fundamental importância para a interpretação dos resultados de análises de resistência a tração.

As amostras de TPS foram condicionadas em diferentes ambientes, um deles sem umidade (designado “Sem Umidade”), e outro com 53 % de umidade relativa (designado “Com Umidade”). Os materiais condicionados em ambiente seco apresentaram valores elevados de cristalinidade do tipo  $V_a$  e pequenos índices de

cristalinidade do tipo  $V_h$  e B (tabela 8). Os TPS condicionados na presença de umidade mostraram uma pequena diminuição nos valores de  $I_{cr} V_a$ , acompanhada de pequeno incremento nos valores de  $I_{cr} V_a$  e B, quando comparados àqueles condicionados em ambiente seco. Estas tendências se mostraram mais intensas para os TPS plasticizados com propilenoglicol.

Os índices de cristalinidade para as amostras plasticizadas com etilenoglicol e com propilenoglicol estão apresentados na tabela 8, assim como os seus difratogramas são apresentados na figura 27.

Tabela 9. Índice de cristalinidade ( $I_{cr}$ ) para as amostras condicionadas em ambiente sem umidade e com umidade relativa de 53%. TPS plasticizados com etilenoglicol e com propilenoglicol.

AMOSTRAS			CONDICIONAMENTO					
AMIDO	PLASTICIZANTE	TEOR DE LÁTEX (%)	SEM UMIDADE			COM UMIDADE		
			$I_{cr} B$	$I_{cr} V_h$	$I_{cr} V_a$	$I_{cr} B$	$I_{cr} V_h$	$I_{cr} V_a$
M A N D O	ETILENOGLICOL	0	0,09	0,08	0,78	0,08	0,06	0,53
	ETILENOGLICOL	10	0,07	0,08	0,63	0,05	0,12	0,31
	PROPILENOGLICOL	0	n.d.	0,06	0,49	n.d.	0,33	0,08
	PROPILENOGLICOL	10	n.d.	0,04	0,53	n.d.	0,25	0,12
M I L H O	ETILENOGLICOL	0	0,21	0,14	0,80	0,18	0,07	0,68
	ETILENOGLICOL	10	0,09	0,12	0,73	0,09	0,12	0,56
	PROPILENOGLICOL	0	0,07	0,10	0,65	n.d.	0,50	0,25
	PROPILENOGLICOL	10	0,06	0,07	0,64	n.d.	0,39	0,19

Analisando-se o comportamento cristalográfico das amostras com relação à adição de látex, observa-se que nenhuma mudança significativa ocorre com relação ao tipo de padrão de cristalinidade (figura 27), tanto para materiais condicionados em ambiente sem ou com umidade.

Em relação aos valores de  $I_{cr}$  (tabela 9) é possível observar uma tendência na diminuição de seus valores com a adição de 10 % de látex, exceto para o TPS de mandioca plasticizado com propilenoglicol, que apresenta maior  $I_{cr} V_a$  com a adição de látex. Esta tendência pode estar relacionada, com já mencionado anteriormente, à

presença de látex que pode estar complexando-se, de alguma maneira, com as moléculas de plasticizante, causando assim um impedimento na movimentação das cadeias de amilose.

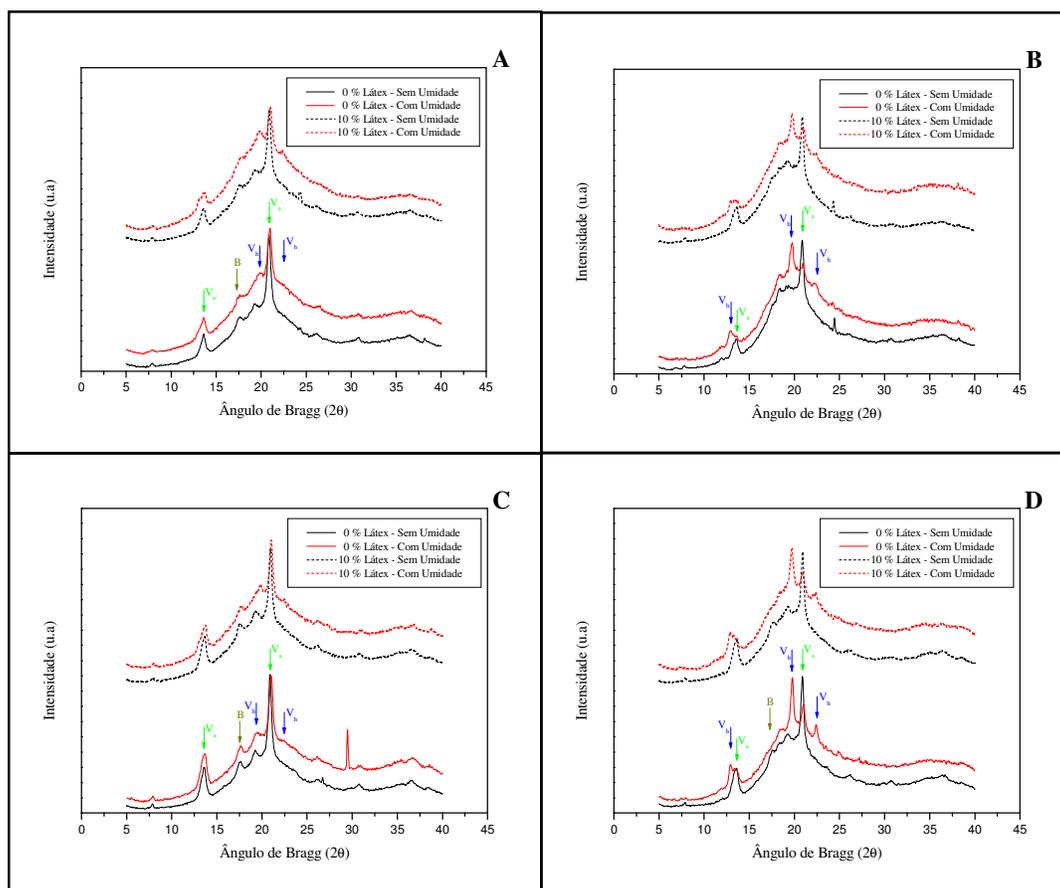


Figura 27. Difratogramas dos TPS preparados e condicionados em diferentes condições. (A) TPS de mandioca plasticizados com etilenoglicol. (B) TPS de mandioca plasticizados com propilenoglicol. (C) TPS de milho plasticizados com etilenoglicol. (D) TPS de mandioca plasticizados com propilenoglicol. (São mostrados os picos relativos aos padrões de cristalinidade: em azul o padrão tipo  $V_a$ , em amarelo o padrão tipo B e em verde o padrão tipo  $V_h$ ).

Os valores de  $I_{cr}$  obtidos neste trabalho mostraram-se menores que aqueles obtidos por Da Róz e colaboradores (2006) que relataram  $I_{cr} B = 0,83$ ;  $I_{cr} V_h = 0,94$  e  $I_{cr} B = 0,80$ ;  $I_{cr} V_h = 0,94$ , para amido de milho plasticizado com 30 % de etilenoglicol e de propilenoglicol, respectivamente. Entretanto, os valores aqui obtidos ficaram mais próximos daqueles com 15 % dos plasticizantes relatados pelos mesmos autores.

Com relação à fonte de amido empregado, pode-se concluir que dentre os TPS analisados, os de milho apresentaram maiores valores de  $I_{cr}$  do tipo V, quando comparados com os de mandioca em todas as condições analisadas. Isto pode ser explicado em virtude do amido de milho apresentar maior teor de amilose (28 %) do que o de mandioca (18%), como detectado com glicerina (Van Soest e Essers, 1997; Bastioli, 1998).

### 4.2.3 Estabilidade Térmica

Os TPS plasticizados com etilenoglicol e com propilenoglicol foram analisados através da técnica de análise termogravimétrica (TG) visando avaliar sua estabilidade térmica, para conhecer a temperatura máxima de utilização sem que sofram degradação ou perda de suas características.

Tabela 10. Temperaturas da etapa principal de degradação para os TPS plasticizados com etilenoglicol ( $T_e = 197^\circ\text{C}$ ) e propilenoglicol ( $T_e = 187^\circ\text{C}$ ).

AMOSTRAS			TEMPERATURAS DE DEGRADAÇÃO		
AMIDO	PLASTICIZANTE	TEOR DE LÁTEX (%)	INICIAL (°C)	MÁXIMA (°C)	FINAL (°C)
M A N D I O C A	ETILENOGLICOL	0	304	344	380
	ETILENOGLICOL	2,5	293	339	382
	ETILENOGLICOL	5	289	338	385
	ETILENOGLICOL	10	283	335	390
	PROPILENOGLICOL	0	306	341	385
	PROPILENOGLICOL	2,5	295	341	386
	PROPILENOGLICOL	5	292	338	390
	PROPILENOGLICOL	10	288	336	392
M I L H O	ETILENOGLICOL	0	309	339	375
	ETILENOGLICOL	2,5	305	338	377
	ETILENOGLICOL	5	300	337	379
	ETILENOGLICOL	10	292	337	385
	PROPILENOGLICOL	0	310	341	368
	PROPILENOGLICOL	2,5	307	341	373
	PROPILENOGLICOL	5	303	339	378
	PROPILENOGLICOL	10	298	335	384

Na tabela 10, são apresentadas as temperaturas da etapa principal de degradação para os TPS de mandioca e milho, plasticizados com diferentes plasticizantes, bem como as curvas TG destas amostras são mostradas na figura 28.

Através da tabela 10 é possível observar que os valores de temperatura inicial de decomposição diminuíram, enquanto que os valores de temperatura final de degradação aumentaram com o aumento do teor de látex. Isto evidencia que a estabilidade térmica dos TPS sofreu uma ligeira diminuição com o aumento da adição de látex.

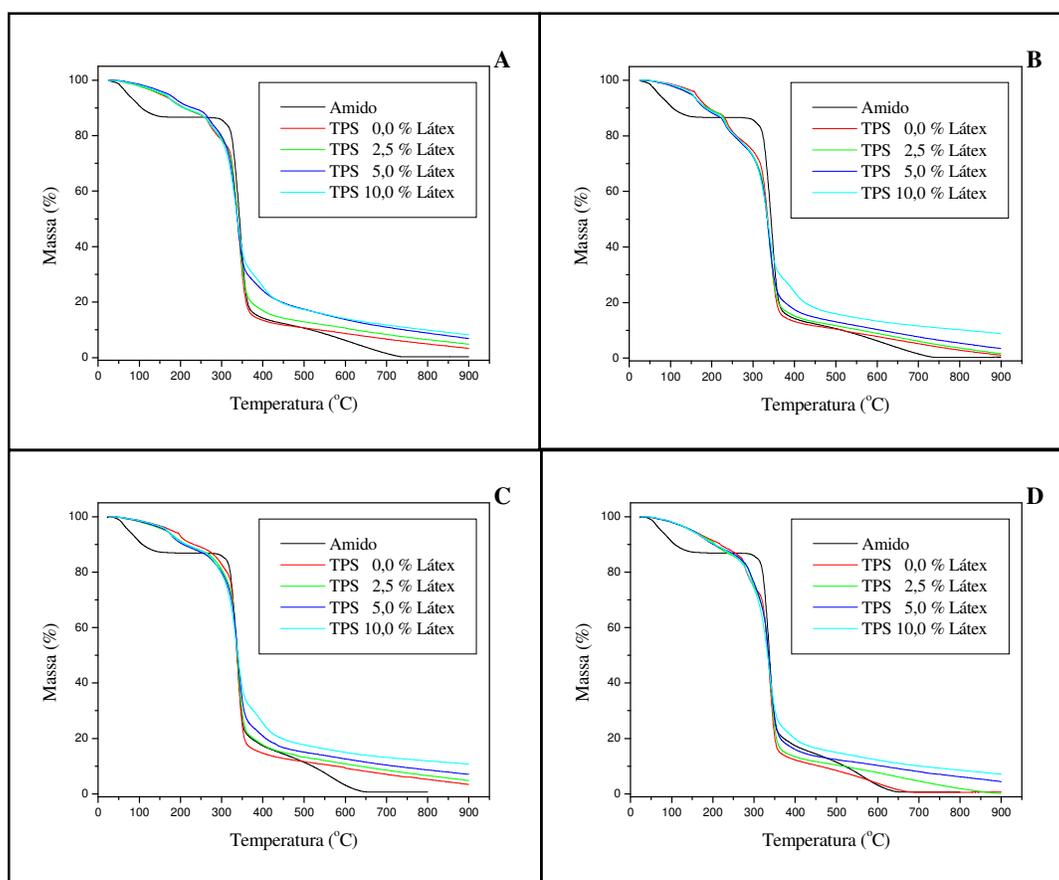


Figura 28. Curvas TG para os TPS. Amido de mandioca plasticizado com etilenoglicol (A) e com propilenoglicol (B); e amido de milho plasticizado com etilenoglicol (C) e com propilenoglicol (D). Análises realizadas sob fluxo de nitrogênio de  $20\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  com razão de aquecimento de  $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Nas curvas TG das amostras de TPS de mandioca plasticizadas com etilenoglicol (figura 28A) observou-se que a estabilidade térmica destas amostras foi semelhante sem

e com a presença de látex, sendo possível detectar duas etapas de perda de massa. A etapa inicial apresentou perda de massa gradual, com uma pequena inflexão entre 170°C e 270°C, relativa à perda de água e plasticizante, não se distinguindo um patamar entre esta e a etapa seguinte. Uma segunda etapa, considerada como a etapa principal de degradação, apresentou perda de massa intensa, ocorrendo entre 283°C e 390°C (tabela 10). Não foi observada nenhuma etapa de degradação adicional, sendo o final do evento térmico lento e gradual. A estabilidade térmica dos TPS sem e com a adição de látex foi semelhante e não diferiu significativamente do amido de partida, exceto pela perda de massa na fase inicial.

Quando os TPS de mandioca foram plasticizados com propilenoglicol estes apresentaram estabilidade térmica muito semelhante àqueles plasticizados com etilenoglicol (figuras 28A e B), embora a inflexão entre 160°C e 235°C tenha sido mais intensa que aquela apresentada pelos TPS plasticizados com etilenoglicol, e os valores de temperatura de degradação dos mesmos sejam um tanto diferente (tabela 10). Os TPS plasticizados com etilenoglicol apresentaram temperaturas iniciais e finais de degradação menores, quando comparados com àqueles plasticizados com propilenoglicol. Isto indicou que a utilização de propilenoglicol como plasticizante aumentou a estabilidade térmica dos TPS de mandioca, independente da adição de látex.

Para as amostras de amido de milho plasticizadas com etilenoglicol (figura 28C) observou-se um comportamento muito semelhante àquelas processadas com amido de mandioca e o mesmo plasticizante, sendo igualmente detectado duas etapas de perda de massa. Neste caso, os TPS de milho também sofreram um ligeiro decréscimo em sua estabilidade térmica com a adição crescente de látex (tabela 10), porém apresentaram-se mais estáveis termicamente que àqueles de mandioca plasticizados com etilenoglicol.

Os TPS de milho plasticizados com propilenoglicol apresentaram um comportamento semelhante aos de mandioca com o mesmo plasticizante no que se refere às etapas de perda de massa nas curvas TG (figura 28D), embora não tenham apresentado nenhuma inflexão na etapa inicial de perda de massa, e à estabilidade térmica frente ao teor de látex (Tabela 10). Comparando-se a estabilidade térmica destas amostras de TPS de milho plasticizadas com propilenoglicol com as demais, pode-se dizer que foram mais estáveis que os TPS de milho plasticizados com etilenoglicol e que os TPS de mandioca plasticizados com ambos os plasticizantes.

Estes resultados obtidos estão de acordo com os dados relatados por Da Róz (2004) com relação à estabilidade térmica dos TPS de milho plasticizados com etilenoglicol e com propilenoglicol.

Comparando-se estes resultados com os obtidos com a plasticização utilizando glicerina, pode-se verificar uma tendência da estabilidade térmica com relação ao tipo de plasticizante empregado, demonstrando que há uma maior estabilidade com o uso do propilenoglicol e uma menor estabilidade com o uso da glicerina. Esta dependência pode ser assim representada:

PROPILENOGLICOL > ETILENOGLICOL > GLICERINA

Pela análise das curvas TG pode-se observar que, de maneira geral, todos os TPS apresentam estabilidade térmica similares à apresentada pelo amido puro, evidenciando que a plasticização não alterou significativamente a estabilidade térmica do amido de partida. Todas as amostras apresentaram menor estabilidade térmica quando consideradas temperaturas inferiores a etapa de degradação principal, devido a saída de plasticizante, evidenciando que seu processamento deve seguir um controle rigoroso de

temperatura para que não ocorra possível degradação das amostras e a perda de plasticizante durante o processamento.

Com este estudo pode-se, mais uma vez, definir que a temperatura de processamento na preparação e posterior moldagem dos TPS não deve ser muito superior aos 150°C, para que o mesmo não degrade e nem ocorra saída de plasticizante, e conseqüente perda de características de termoplasticidade, qualquer que seja o plasticizante utilizado.

#### **4.2.4 Análise de Resistência à Tração**

Objetivando conhecer as propriedades mecânicas dos materiais obtidos após o processamento térmico dos componentes, ensaios de tração foram realizados para verificar a resistência dos TPS plasticizados com etilenoglicol e com propilenoglicol.

Como já discutido anteriormente, as medidas de tensão-deformação e a interpretação dos resultados obtidos a partir das análises das propriedades mecânicas do amido termoplástico são complexas, pois são materiais em que coexistem fases amorfa e cristalina, regiões de maior concentração de amilose e amilopectina, onde há variação da razão amilose/amilopectina e da massa molecular, etc (Calleja, et al., 1999; Van Soest e Essers, 1997; Van Soest et al., 1996).

Os resultados de módulo elástico (módulo), resistência à tração ( $\sigma_r$ ) e alongamento máximo que os corpos-de-prova suportaram ( $\epsilon_r$ ) estão apresentados na tabela 11.

Os valores de módulo elástico (tabela 11) obtidos a partir dos ensaios mecânicos de tensão x deformação mostraram tendências opostas em relação à adição de látex às matrizes de TPS, para os dois tipos diferentes de amidos empregados (figura 29). Para

os TPS de mandioca, houve uma tendência modesta em aumentar o valor de módulo com a adição de látex, independente do tipo de plasticizante utilizado. Para os TPS de milho, a tendência apresentou-se no sentido de diminuir o valor do módulo com a adição de látex, também independente do tipo de plasticizante empregado. Estes valores de módulo elástico para as matrizes de TPS mostraram-se muito menores que aqueles citados por Da Róz e colaboradores (2006), quando do estudo de TPS de milho os valores de módulo foram  $126 \pm 23$  MPa e  $158 \pm 88$  MPa, respectivamente, para plasticização com 30 % de etilenoglicol e 30 % de propilenoglicol.

Tabela 11. Valores obtidos do ensaio de tração e seus respectivos desvios padrões para os diversos amidos termoplásticos, plasticizados com etilenoglicol e propilenoglicol.

AMOSTRAS			ENSAIO DE TRAÇÃO		
AMIDO	PLASTICIZANTE	TEOR DE LÁTEX (%)	MÓDULO (MPa)	$\epsilon_r$ (%)	$\sigma_r$ (MPa)
M A N D I O C A	ETILENOGLICOL	0	$2,5 \pm 0,3$	$149,5 \pm 7,1$	$0,95 \pm 0,07$
	ETILENOGLICOL	2,5	$3,4 \pm 0,3$	$129,8 \pm 16,3$	$0,92 \pm 0,07$
	ETILENOGLICOL	5	$3,3 \pm 0,7$	$132,6 \pm 12,8$	$0,90 \pm 0,06$
	ETILENOGLICOL	10	$2,9 \pm 0,8$	$116,4 \pm 13,4$	$0,81 \pm 0,17$
	PROPILENOGLICOL	0	$4,0 \pm 1,3$	$122,2 \pm 23,9$	$0,83 \pm 0,14$
	PROPILENOGLICOL	2,5	$3,3 \pm 1,2$	$126,9 \pm 11,1$	$0,76 \pm 0,17$
	PROPILENOGLICOL	5	$5,0 \pm 2,8$	$124,5 \pm 17,8$	$0,80 \pm 0,17$
	PROPILENOGLICOL	10	$4,9 \pm 0,7$	$97,2 \pm 3,2$	$0,67 \pm 0,08$
M I L H O	ETILENOGLICOL	0	$27,4 \pm 6,7$	$64,8 \pm 11,5$	$1,80 \pm 0,16$
	ETILENOGLICOL	2,5	$27,2 \pm 2,2$	$44,0 \pm 11,8$	$1,65 \pm 0,25$
	ETILENOGLICOL	5	$22,7 \pm 3,8$	$34,5 \pm 5,6$	$1,29 \pm 0,23$
	ETILENOGLICOL	10	$15,1 \pm 2,7$	$31,4 \pm 8,5$	$1,02 \pm 0,22$
	PROPILENOGLICOL	0	$16,2 \pm 2,1$	$84,5 \pm 18,3$	$1,36 \pm 0,16$
	PROPILENOGLICOL	2,5	$13,7 \pm 3,8$	$75,0 \pm 2,5$	$1,17 \pm 0,09$
	PROPILENOGLICOL	5	$3,5 \pm 1,4$	$65,8 \pm 17,5$	$0,73 \pm 0,15$
	PROPILENOGLICOL	10	$3,1 \pm 1,6$	$36,2 \pm 5,2$	$0,44 \pm 0,08$

Com relação ao alongamento apresentado pelos corpos-de-prova durante os ensaios de tensão x deformação, é possível notar (figura 29) uma tendência em diminuir os valores desta propriedade com a adição de látex, embora esta diminuição não siga uma dependência linear com o aumento do conteúdo de látex, principalmente para os

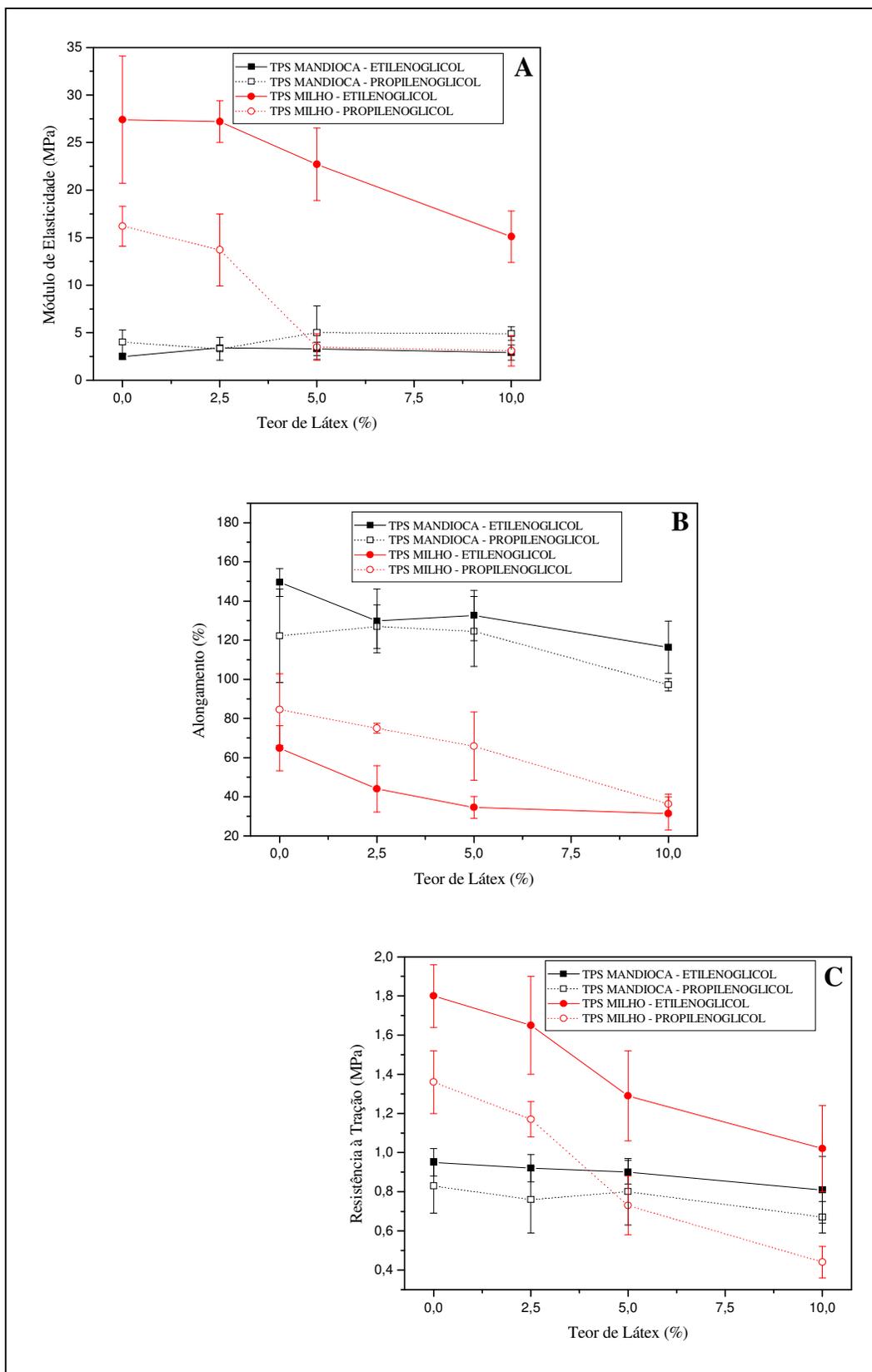


Figura 29. Gráficos obtidos a partir de dados dos ensaios de tração para os diversos amidos termoplásticos em função do teor de látex. (A) Módulo elástico. (B) Alongamento. (C) Resistência à tração.

TPS de mandioca, independentemente do tipo de plasticizante utilizado. Os valores de alongamento para as matrizes de TPS mostraram-se maiores que aqueles citados por Da Róz e colaboradores (2006), quando do estudo de TPS de milho os valores de alongamento foram  $47 \pm 7$  MPa e  $38 \pm 8$  MPa, respectivamente, para plasticização com 30 % de etilenoglicol e 30 % de propilenoglicol.

Os valores de resistência à tração, apresentados pelos TPS de milho (tabela 11) também mostram uma tendência em diminuir com a adição de látex às matrizes de TPS, de maneira semelhante àquela apresentada pelos dados de módulo elástico (figura 29). Para os TPS de mandioca não foi possível observar nenhuma variação significativa. Mais uma vez, os valores de resistência à tração para as matrizes de TPS mostraram-se diferentes daqueles relatados por Da Róz e colaboradores (2006) quando estudaram o efeito de diferentes plasticizantes na preparação de TPS de milho, os valores citados pelos autores foram  $3,3 \pm 0,5$  MPa e  $3,7 \pm 0,9$  MPa, respectivamente, para plasticização com 30 % de etilenoglicol e 30 % de propilenoglicol.

Independente da adição de látex, os valores de módulo e resistência à tração mostraram-se maiores para os TPS de milho (figura 29). Já os valores de alongamento apresentaram-se maiores para os TPS de mandioca.

Comparando-se os dois tipos de plasticizantes, pode-se observar que os TPS plasticizados com etilenoglicol apresentaram os maiores valores de resistência à tração para ambas as fontes de amido; apresentaram, também, maiores valores de alongamento para os TPS de mandioca; e maiores valores de módulo de elasticidade para os TPS de milho.

Ao comparar estes resultados com os obtidos para a plasticização com glicerina, é possível observar que uma maior resistência à tração foi medida para aqueles TPS plasticizados com glicerina, com exceção aos TPS de milho plasticizados com

etilenoglicol. Com relação ao alongamento na ruptura, foram os TPS plasticizados com glicerina os quais apresentaram os menores valores. Os valores de módulo elástico apresentaram-se dependentes do tipo de fonte de amido, assim, para os TPS de mandioca os maiores valores foram mostrados para a plasticização com glicerina, enquanto que para os TPS de milho foram mostrados os para a plasticização com etilenoglicol.

#### **4.2.5 Absorção de Água e Coeficiente de Difusão**

Os TPS plasticizados com etilenoglicol e propilenoglicol também foram caracterizados através de ensaios de absorção de água com o intuito de se verificar a estabilidade dos mesmos frente à água do ambiente, e ainda o possível processo de exudação dos plastificantes empregados.

Todas as amostras foram condicionadas em ambiente com umidade relativa (UR) de 53 %, acompanhando-se o ganho de massa através da absorção de água. Na figura 30 são mostradas as curvas de absorção de água em função do tempo de condicionamento para os TPS plasticizados tanto com etilenoglicol e quanto com propilenoglicol.

As diferentes amostras de TPS, quando submetidas ao ambiente de umidade relativa controlada, apresentaram ganho de massa crescente em função do tempo, em um comportamento assintótico, sendo que a absorção de água pelos corpos-de-prova ocorreu mais rapidamente nos primeiros dias de condicionamento, tornando-se mais lenta à medida que o equilíbrio se aproximava. As amostras condicionadas apresentaram apenas um único regime de crescimento assintótico.

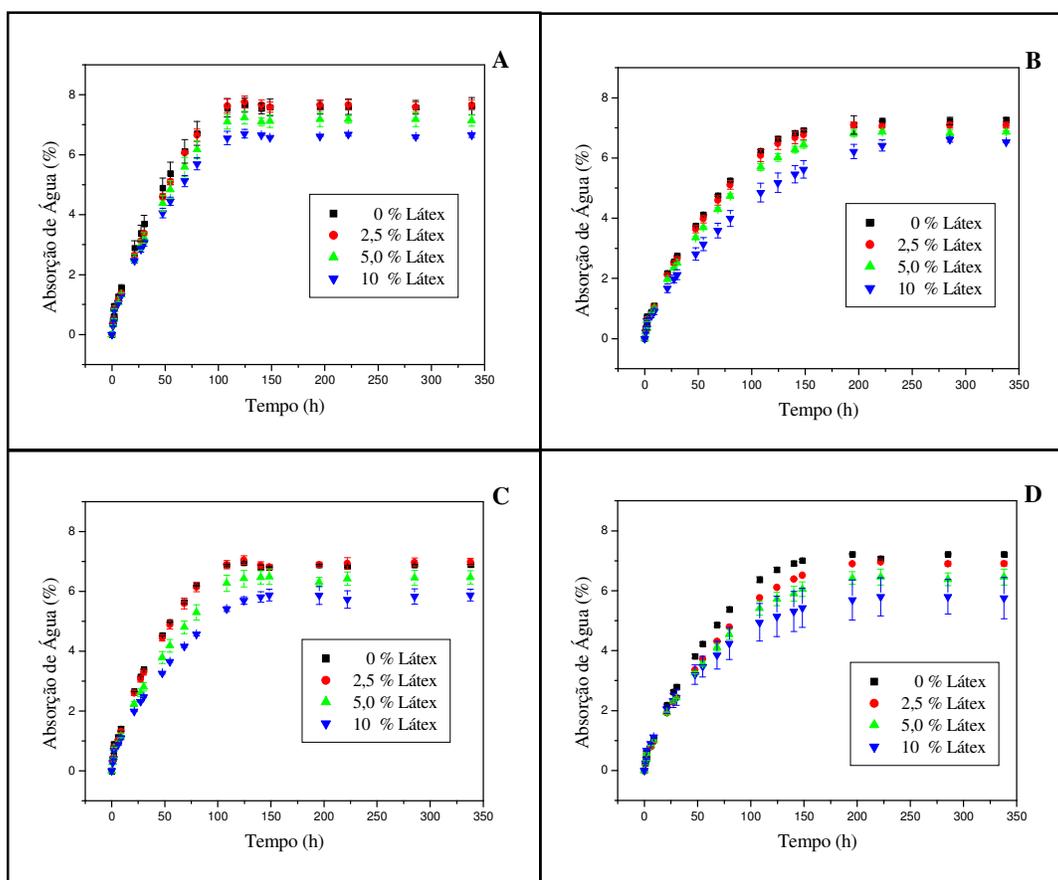


Figura 30. Gráfico de absorção de água em função do tempo de condicionamento para as diferentes amostras de TPS em ambiente com 53 % de umidade relativa. (A) TPS de mandioca plasticizados com etilenoglicol. (B) TPS de mandioca plasticizados com propilenoglicol. (C) TPS de milho plasticizados com etilenoglicol. (D) TPS de mandioca plasticizados com propilenoglicol.

Os valores de absorção máxima de água no equilíbrio para os TPS plasticizados com etilenoglicol e com propilenoglicol estão apresentados na tabela 12.

Na figura 31 é possível observar que a absorção de água no equilíbrio diminuiu com a adição de látex para todos os TPS analisados. Nos casos em que houve a adição de 10 % de látex ocorreu uma diminuição no máximo de água absorvido pelos TPS com relação à matriz sem látex, assim observados: TPS de mandioca plasticizados com etilenoglicol apresentaram queda de 14,3 % no máximo de água absorvido pela matriz; TPS de mandioca plasticizados com propilenoglicol apresentaram queda de 11,0 % no máximo de água absorvido pela matriz; TPS de milho plasticizados com etilenoglicol

apresentaram queda de 15,7 % no máximo de água absorvido pela matriz; TPS de milho plasticizados com propilenoglicol apresentaram queda de 19,4 % no máximo de água absorvido pela matriz.

Tabela 12. Valores de absorção máxima de água e do coeficiente de difusão de água obtidos para os TPS plasticizados com etilenoglicol e com propilenoglicol.

AMOSTRAS			ABSORÇÃO DE ÁGUA (%)	COEFICIENTE DE DIFUSÃO ( $10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ )
AMIDO	PLASTICIZANTE	TEOR DE LÁTEX (%)		
M A N D I O C A	ETILENOGLICOL	0	7,7	1,08
	ETILENOGLICOL	2,5	7,6	1,01
	ETILENOGLICOL	5	7,2	0,96
	ETILENOGLICOL	10	6,6	0,91
	PROPILENOGLICOL	0	7,3	0,68
	PROPILENOGLICOL	2,5	7,1	0,67
	PROPILENOGLICOL	5	6,7	0,65
	PROPILENOGLICOL	10	6,5	0,58
M I L H O	ETILENOGLICOL	0	7,0	1,13
	ETILENOGLICOL	2,5	6,9	1,08
	ETILENOGLICOL	5	6,5	0,89
	ETILENOGLICOL	10	5,9	0,84
	PROPILENOGLICOL	0	7,2	0,73
	PROPILENOGLICOL	2,5	7,0	0,70
	PROPILENOGLICOL	5	6,5	0,69
	PROPILENOGLICOL	10	5,8	0,61

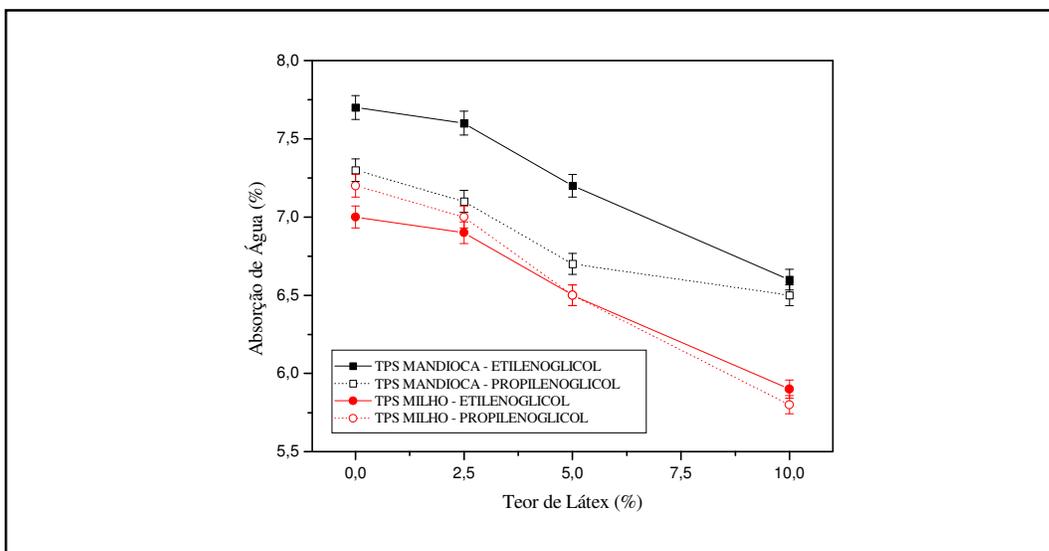


Figura 31. Absorção máxima de água no equilíbrio em função do teor de látex para diferentes TPS plasticizados com etilenoglicol e com propilenoglicol.

Analisando os resultados obtidos e comparando-os com a literatura (Da Róz et al, 2006) foi possível verificar uma discrepância muito grande com relação aos valores de absorção máxima de água no equilíbrio. Os valores aqui descritos para 30 % dos plasticizantes etilenoglicol e propilenoglicol correspondem a valores da literatura para concentrações de 15 % destes plasticizantes.

Comparando-se os dados de absorção de água obtidos pelos TPS plasticizados por diferentes agentes plasticizantes, pode-se concluir que a adição de látex diminuiu a absorção de água de forma mais intensa para os TPS de milho plasticizados com propilenoglicol. A dependência da diminuição da absorção de água em função do tipo de plasticizante pode ser assim representada:

PROPILENOGLICOL > ETILENOGLICOL > GLICERINA

O coeficiente de difusão  $D$  corresponde à capacidade da água se difundir pelo material, sendo esta capacidade dependente das propriedades como transições vítreas e do grau de cristalinidade, pois estas afetam o volume livre do material e, portanto, a mobilidade molecular (Mathew;Dufresne 2002).

Os coeficientes de difusão de água ( $D$ ) dos amidos plasticizados com glicerina e aditivados com látex estão apresentados na tabela 13.

Na figura 32 é possível observar que o coeficiente de difusão de água diminuiu com a adição de látex para todos os TPS plasticizados com etilenoglicol e com propilenoglicol analisados. Nos casos em que a adição de látex foi de 10 % houve uma diminuição no coeficiente de difusão de água apresentado pelos TPS com relação à matriz sem látex, assim observados: TPS de mandioca plasticizados com etilenoglicol apresentaram queda de 15,7 % coeficiente de difusão de água apresentado pela matriz; TPS de mandioca plasticizados com propilenoglicol apresentaram queda de 14,7 % no

coeficiente de difusão de água apresentado pela matriz; TPS de milho plasticizados com etilenoglicol apresentaram queda de 25,7 % no coeficiente de difusão de água apresentado pela matriz; TPS de milho plasticizados com propilenoglicol apresentaram queda de 17,8 % no coeficiente de difusão de água apresentado pela matriz.

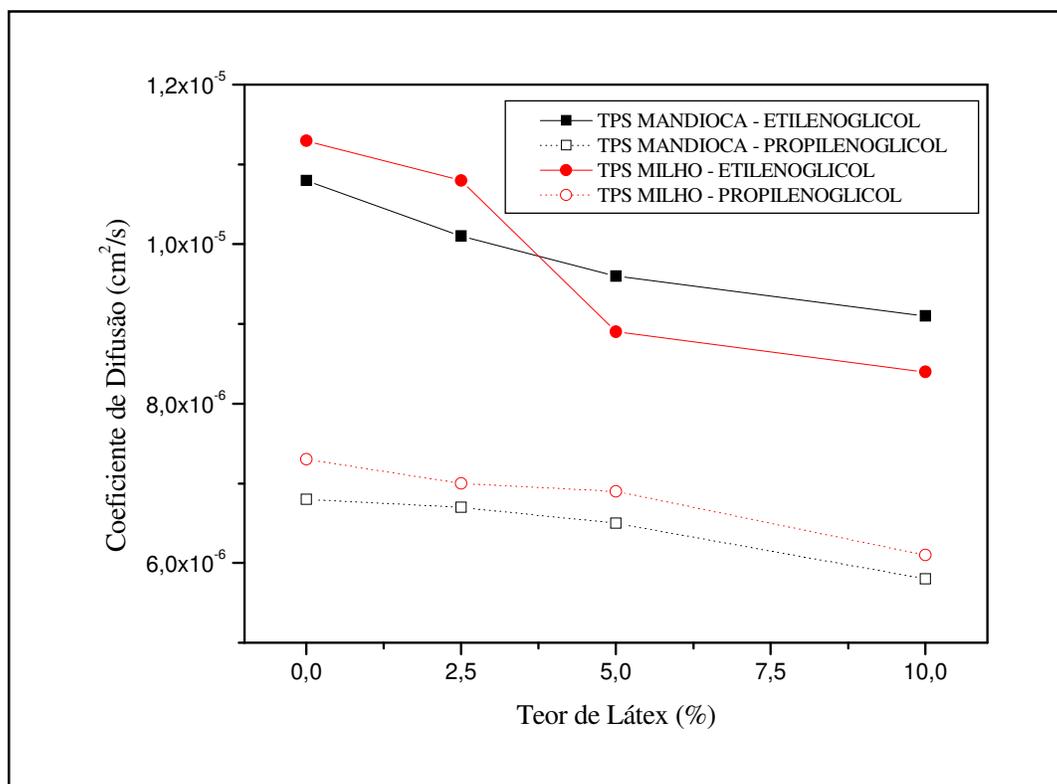


Figura 32. Coeficiente de difusão de água em função do teor de látex para os TPS plasticizados com etilenoglicol e com propilenoglicol.

A diminuição linear na absorção máxima de água no equilíbrio, assim como a diminuição nos valores de coeficiente de difusão de água apresentada pelos TPS, causada pela adição de látex, foi observada para todas as amostras independentemente do tipo de plasticizante utilizado.

Através da comparação dos valores do coeficiente de difusão de água apresentados pelos TPS plasticizados com os diferentes agentes plasticizantes, concluiu-

se que os TPS de milho plasticizados com etilenoglicol apresentaram uma diminuição mais intensa destes valores com a adição de látex.

#### **4.2.6 Análise Morfológica**

A Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) foi empregada no estudo da superfície e morfologia das superfícies dos TPS com os plasticizantes etilenoglicol e propilenoglicol, que foram submetidas à fratura frágil (em nitrogênio líquido). As micrografias obtidas estão apresentadas nas figuras 33 a 36, com um aumento de 1000 vezes.

se que os TPS de milho plasticizados com etilenoglicol apresentaram uma diminuição mais intensa destes valores com a adição de látex.

#### 4.2.6 Análise Morfológica

A Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) foi empregada no estudo da superfície e morfologia das superfícies dos TPS com os plasticizantes etilenoglicol e propilenoglicol, que foram submetidas à fratura frágil (em nitrogênio líquido). As micrografias obtidas estão apresentadas nas figuras 33 a 36, com um aumento de 1000 vezes.

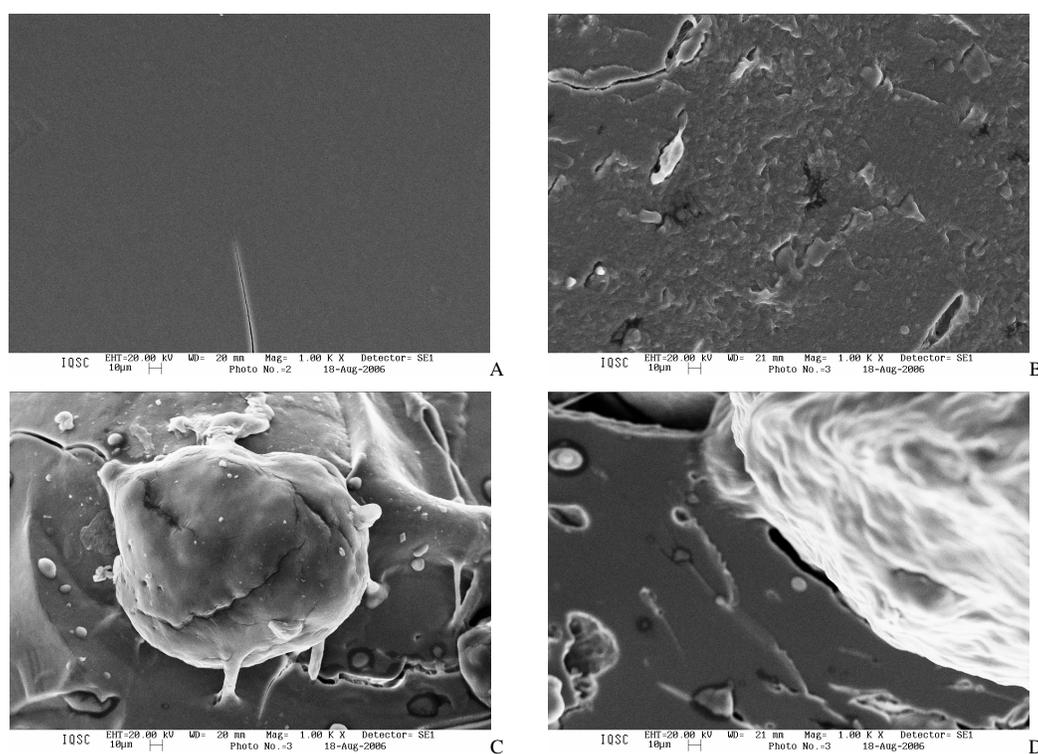


Figura 33. Micrografias obtidas por SEM da superfície de fratura frágil realizada em nitrogênio líquido dos TPS de mandioca plasticizados com etilenoglicol, sem a adição de látex (A) e com a adição de 2,5 % (B), 5,0 % (C) e 10,0 % (D) de látex. Aumento de 1000 vezes.

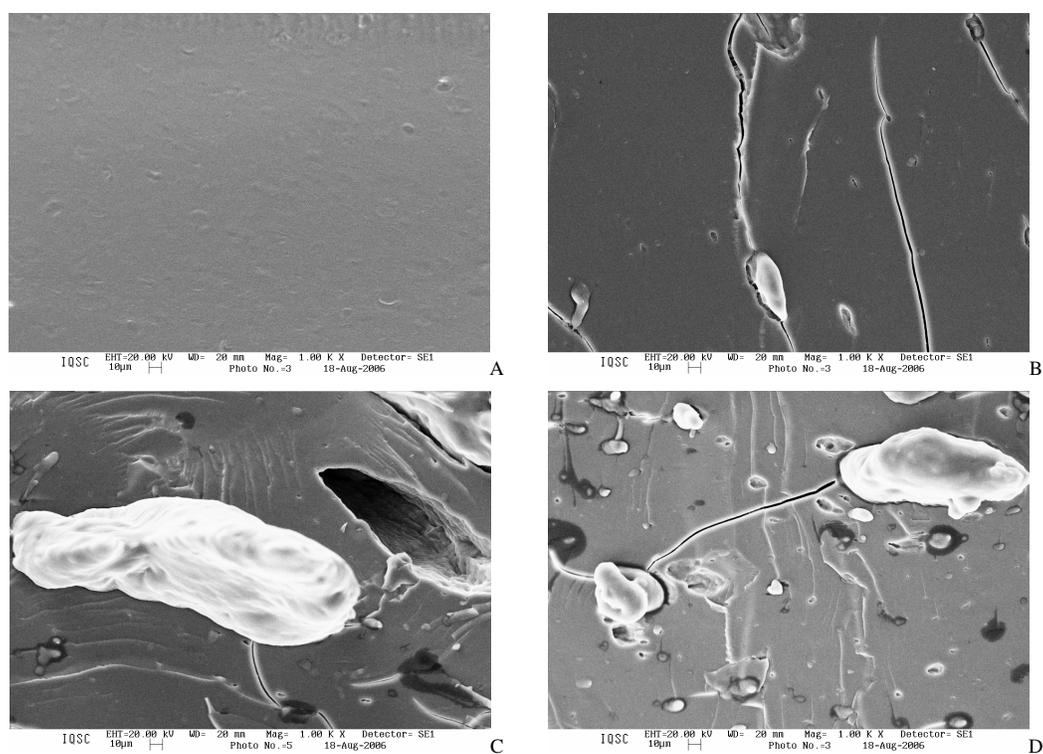


Figura 34. Micrografias obtidas por SEM da superfície de fratura frágil realizada em nitrogênio líquido dos TPS de mandioca plasticizados com propilenoglicol, sem a adição de látex (A) e com a adição de 2,5 % (B), 5,0 % (C) e 10,0 % (D) de látex. Aumento de 1000 vezes.

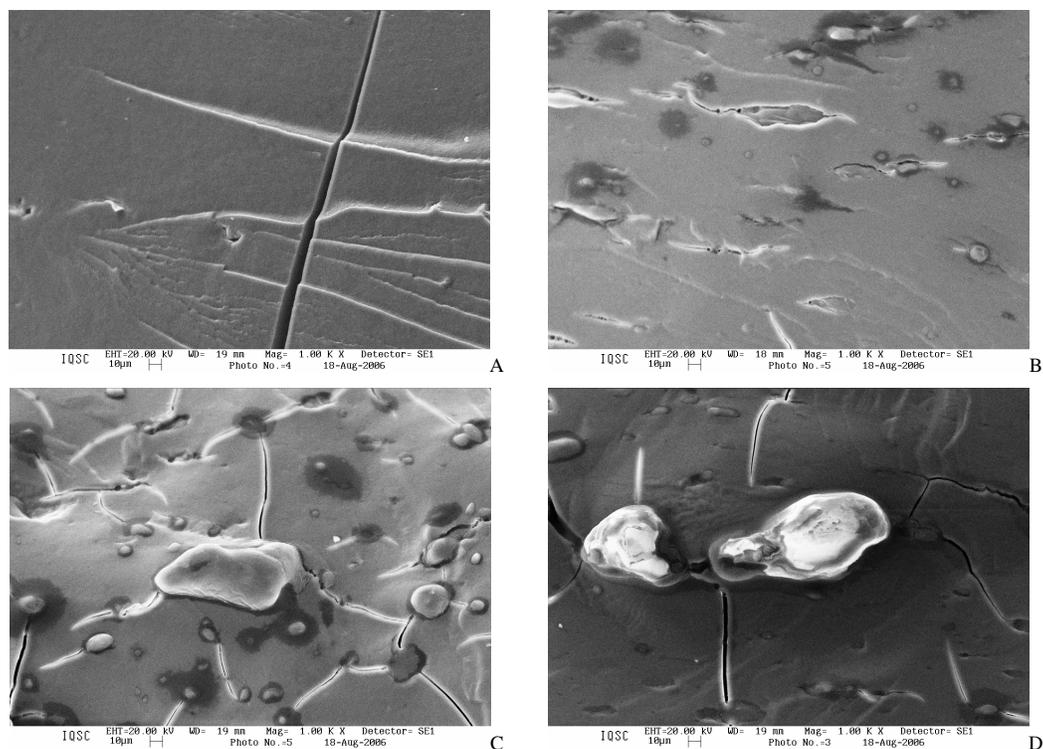


Figura 35. Micrografias obtidas por SEM da superfície de fratura frágil realizada em nitrogênio líquido dos TPS de milho plasticizados com etilenoglicol, sem a adição de látex (A) e com a adição de 2,5 % (B), 5,0 % (C) e 10,0 % (D) de látex. Aumento de 1000 vezes.

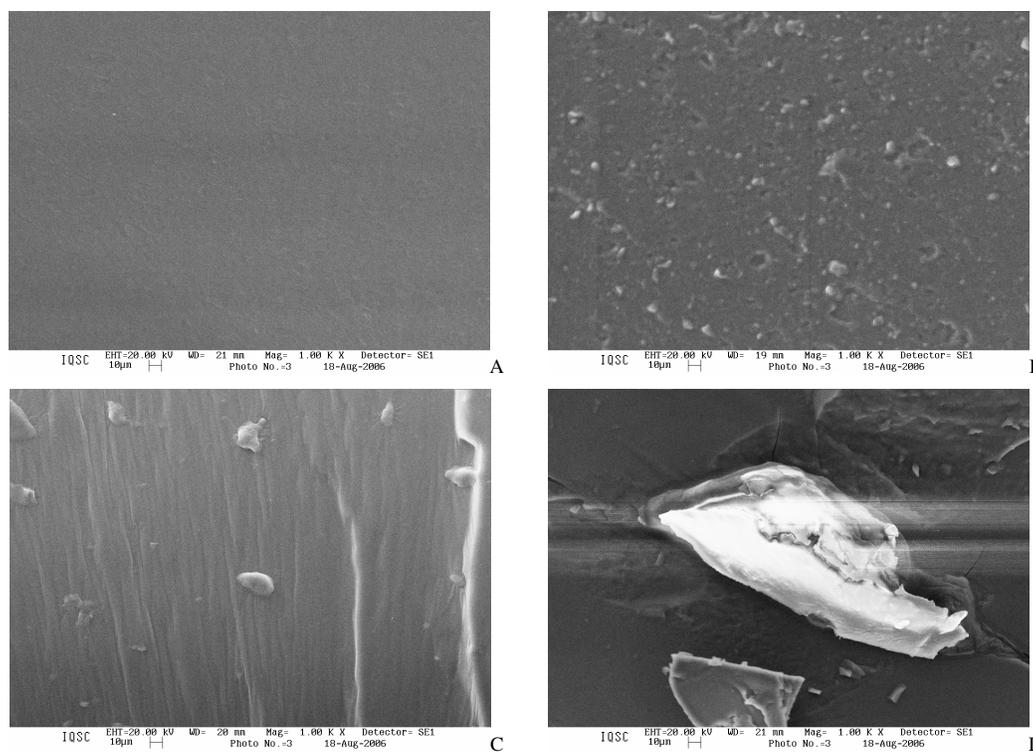


Figura 36. Micrografias obtidas por SEM da superfície de fratura frágil realizada em nitrogênio líquido dos TPS de milho plasticizados com propilenoglicol, sem a adição de látex (A) e com a adição de 2,5 % (B), 5,0 % (C) e 10,0 % (D) de látex. Aumento de 1000 vezes.

De forma semelhante ao que foi realizado com os TPS plasticizados com glicerina, utilizou-se a Microscopia Eletrônica de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) no estudo da composição química das partículas aglomeradas observadas nas microscopias das figuras 33 a 36. Para tanto, procedeu-se de forma semelhante àquela realizada para a análise de microscopia eletrônica de varredura (item 3.2.6).

Na figura 37 estão mostradas as micrografias EDX para os TPS de milho plasticizados com etilenoglicol e com propilenoglicol, com a adição de 2,5 % de látex. Não serão mostradas as micrografias EDX para as demais amostras de TPS, uma vez que os resultados foram todos semelhantes como discutido a seguir.

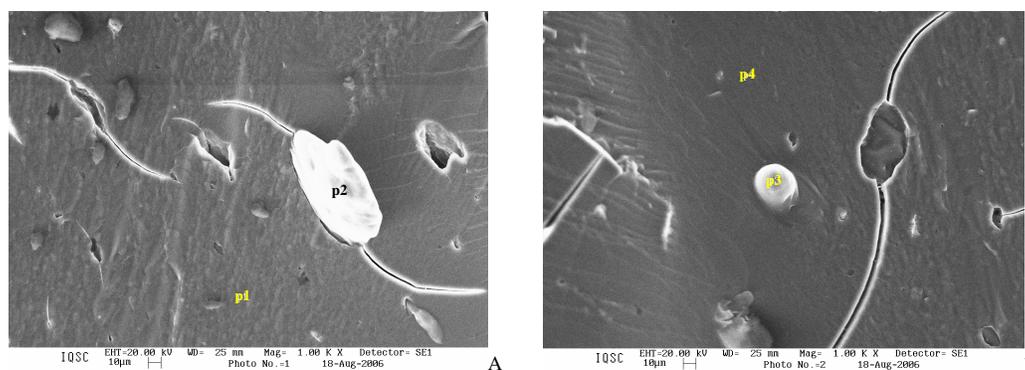


Figura 37. Micrografias obtidas por EDX da superfície de fratura frágil realizada em nitrogênio líquido. (A) TPS de milho plasticizado com etilenoglicol, com a adição de 2,5 % de látex. (B) TPS de milho plasticizado com propilenoglicol, com a adição de 2,5 % de látex. Aumento de 1000 vezes. As indicações p1, p2, p3 e p4 indicam os pontos da superfície analisada por EDX.

Os resultados das análises de EDX mostraram que o teor do elemento oxigênio sobre a superfície de fratura frágil dos TPS sem a adição de látex, apresentaram teores de oxigênio em torno de  $33 \pm 2\%$ , para ambos os plasticizantes. Para os vários TPS preparados com a adição de látex, pelo menos duas regiões foram analisadas, uma delas sobre as partículas ou aglomerados (representado por p2 e p3 na figura 37), e outra sobre a matriz (representado por p1 e p4 na figura 37). Os valores obtidos para p1 e para p4 ficaram entre  $32 \pm 2\%$ , e os para p2 e para p3 entre  $11 \pm 2\%$ . Estes resultados são muito semelhantes àqueles obtidos para os TPS plasticizados com glicerina, indicando que as partículas observadas, nas várias micrografias mostradas nas figuras de 33 a 37, também são formadas por aglomerados de borracha natural, confirmando assim o proposto nos estudos de Carvalho e colaboradores (2003).

## V – CONCLUSÕES

As blendas de TPS e borracha natural, obtidos a partir dos amidos de mandioca e milho, plasticizadas com diferentes tipos de plasticizantes (glicerina, etilenoglicol e propilenoglicol) e aditivadas com látex de borracha natural utilizado diretamente como extraído da seringueira, sem nenhum tipo de tratamento prévio, foram facilmente processadas em misturador intensivo (Haake), não apresentando diferenças consideráveis em função nem da fonte de amido, nem da temperatura de processamento, nem do tipo de plasticizante, nem mesmo do teor de látex da mistura.

As amostras de TPS condicionadas em ambiente sem umidade apresentaram padrão de cristalinidade tipo  $V_a$ , porém quando o condicionamento foi realizado em ambiente com 53 % de U.R. o padrão de cristalinidade das amostras sofreu uma transição nítida para o tipo  $V_h$ , evidenciando uma alteração no processo de recristalização, favorecido pela presença do plasticizante em condições de elevada U.R. Estes efeitos, sobre tudo, foram mais evidentes quando o plasticizante utilizado foi a glicerina.

O comportamento dos TPS não apresentou nenhuma mudança significativa com a adição de látex, quando levado em consideração o tipo de padrão de cristalinidade. Entretanto, em relação ao  $I_{cr}$  foi verificada uma pequena tendência na redução de seus valores com a adição de látex, provavelmente, devido a algum tipo de interação entre as moléculas de látex e de plasticizante, que cause maiores dificuldades para a movimentação das cadeias de amilose, impedindo assim, o processo de recristalização.

Com relação à estabilidade térmica, os TPS mostraram-se dependentes tanto do tipo de amido utilizado, quanto do tipo de plasticizante, da temperatura de

processamento e do teor de látex presente. Estas dependências foram assim relacionadas:

- a adição de látex diminui a estabilidade térmica dos TPS;
- o tipo de plasticizante empregado alterou a estabilidade térmica de acordo com a ordem observada: PROPILENOGLICOL > ETILENOGLICOL > GLICERINA;
- o aumento da temperatura de processamento diminui a estabilidade térmica dos TPS;
- os TPS de milho apresentam maior estabilidade térmica, frente aos de mandioca.

Através deste estudo de estabilidade térmica, pode-se concluir que a temperatura de processamento na preparação e posterior moldagem dos TPS não deve ser muito superior aos 150°C, para que o mesmo não degrade e nem ocorra saída de plasticizante, e conseqüente perda de características de termoplasticidade.

Quanto à resistência mecânica, embora seja conhecido que os amidos de uma maneira geral formam TPS com baixa resistência à tração, mais uma vez o TPS de milho se mostrou mais resistente que o de mandioca, tendo a temperatura pouca influência sobre os resultados. Com relação à adição de látex, foi evidenciado que a resistência mecânica dos TPS não sofreu nenhuma melhora significativa com os teores de látex adicionados, exceto um pequeno aumento nos valores de alongamento à ruptura.

Comparando os diferentes plasticizantes observou-se uma maior resistência à tração para os TPS plasticizados com glicerina, com exceção aos TPS de milho plasticizados com etilenoglicol. Com relação ao alongamento na ruptura, foram os TPS plasticizados com glicerina os quais apresentaram os menores valores. Os valores de módulo elástico apresentaram-se dependentes do tipo de fonte de amido, assim, para os

TPS de mandioca os maiores valores foram mostrados para a plasticização com glicerina, enquanto que para os TPS de milho foram mostrados os para a plasticização com etilenoglicol.

A absorção máxima de água pelos TPS no equilíbrio diminuiu com a adição de teores crescentes de látex, sendo que para uma concentração de 10 % de látex a queda na absorção máxima de água foi de aproximadamente 10 % para amostras plasticizadas com glicerina, e de aproximadamente 15 % para amostras plasticizadas com etilenoglicol ou com propilenoglicol. Entretanto, esses valores de absorção de água não apresentaram dependência significativa nem da temperatura de processamento, nem do tipo de amido empregado.

A diminuição linear na absorção máxima de água no equilíbrio, assim como a diminuição nos valores de coeficiente de difusão de água apresentada pelos TPS, causada pela adição de látex, observada neste trabalho, pode estar associada à hidrofobicidade de seu principal constituinte, a borracha natural, a qual confere um menor caráter hidrofílico ao material formado, propiciando assim, uma maior resistência à absorção de umidade.

Com relação à análise morfológica pode-se concluir que o processo de mistura desempenha uma função importante na morfologia destas blendas, assim, considerando o fato que o misturador intensivo utilizado trabalha com reduzida força de cisalhamento, a dispersão de látex na matriz de TPS foi satisfatória na maioria dos TPS plasticizados com glicerina, sendo que os TPS de milho apresentaram uma melhor dispersão das partículas de látex que os de mandioca. Entretanto, para os TPS plasticizados com etilenoglicol e com propilenoglicol não houve uma boa dispersão das partículas dos componentes das misturas.

Através das análises das superfícies de fratura frágil realizadas pela técnica de EDX foi possível concluir que as partículas observadas nas micrografias dos TPS contendo látex são formadas por aglomerados de borracha natural, corroborando com o proposto na literatura.

A qualidade destas dispersões foi uma consequência da utilização de látex ao invés de borracha sólida, uma vez que o primeiro apresenta a presença de proteínas e lipídeos na superfície das partículas de borracha presentes no látex, atuando como um compatibilizante entre o amido, uma matriz polar, e a borracha, um material não-polar.

Apesar das dificuldades encontradas na caracterização das diferentes propriedades mecânicas e químicas dos materiais obtidos, este trabalho permitiu ampliar o conjunto de informações até então conhecidas para sistemas amido-plasticizante-latex e deverá servir de base para futuros trabalhos e para o desenvolvimento de novas aplicações desta classe de polímeros biodegradáveis.

**VI – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- ACHORN, P. J.; PERRILLO, R. Comparison of thermal techniques for glass transition measurements of polystyrene and cross-linked acrylic polyurethane films. *Journal of Applied Polymer Science*, v.54, p.2033-2044, 1994.
- AGGARWAL, P.; DOLLIMORE, D. A thermal analysis investigation of partially hydrolyzed starch. *Thermochimica Acta*, v. 319, p. 17-25, 1998.
- AGGARWAL, P.; DOLLIMORE, D.; HEON, K. Comparative thermal analysis study of two biopolymers, starch and cellulose. *Journal of Thermal Analysis*, v. 50, p.7-17, 1997.
- ALLINGER, N. L.; CAVA, M. P.; JONGH, D. C.; JOHNSON, C. R.; LEBEL, N. A.; STEVENS, C. L. *Química Orgânica*. Trad. de Ricardo Bicca de Alencastro. 2.ed. Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1978. 961p.
- AMASS, W.; AMASS, A.; TIGHE, B. A Review of biodegradable polymers: Uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies. *Polym. Internat.* **47**: 89-144, 1998.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. D638M/89. Standard test method tensile properties of plastics (metric). Philadelphia, ASTM, 1997. (CD ROM).
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. E1356/91. Standard test method for glass transition temperatures by differential scanning calorimetry or differential thermal analysis. Philadelphia, ASTM, 1997. (CD ROM).
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. D2572/87. Standard test method for isocyanate groups in urethane materials prepolymers. Philadelphia, ASTM, 1997. p.377-378.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL D570. Standard test method for water absorption of plastics. Philadelphia, ASTM, 1988. (CD ROM).
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. E 104. Practice for Maintaining constant Relative Humidity by means of aqueous solutions. Philadelphia, ASTM, 1985. (CD ROM).
- ANGLES, M. N.; DUFRESNE, A. Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites. 1. structural analysis. *Macromolecules*, v. 33, p. 8344-8353, 2000.
- ANGELLIER, H.; MOLINA-BOISSEAU, S.; DUFRESNE, A. Mechanical properties of waxy maize starch nanocrystal reinforced natural rubber. *Macromolecules*. **38**: 9161-9170, 2005-a.

- ANGELLIER, H.; MOLINA-BOISSEAU, S.; LEBRUN, L; DUFRESNE, A. Processing and structural properties of waxy maize starch nanocrystal reinforced natural rubber. *Macromolecules*. **38**: 3783-3792, 2005-b.
- ARVANITOYANNIS, I; KOLOKURIS, I; NAKAYAMA, A; AIBA, S. Preparation and study of novel biodegradable blends based on gelatinized starch and 1,4-trans-polyisoprene (gutta percha) for food packaging or biomedical applications. *Carbohydrate Polymers*. **34**: 291-302, 1997.
- ASTM D 638 M. STANDARD Test Method for Tensile Properties of Plastic (Metric). In. ASTM. Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia, 1990.
- ASTM D 5338. DETERMINING Aerobic Biodegradation of Plastics Materials Under Controlled Composting Conditions. In. ASTM. Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia, 1998.
- ASTM D 6400. STANDARD Specification for Compostable Plastics, In. ASTM. Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia, 1999.
- ASTM E 104. STANDARD Practice for Maintaining Constant Relative Humidity by Means of Aqueous Solutions. In. ASTM. Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia, 1985.
- AVEROUS, L.; MORO, L.; DOLE, P.; FRINGANTE, C. Properties of thermoplastic blends: starch-polycaprolactone, *Polymer*. **41**: 4157-4167, 2000.
- AVEROUS, F.; BOUQUILLON, N. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviors. *Carbohydrate Polymers*, v.56, n.2, p.111-122, 2004.
- AVEROUS, L.; MARTIN, O. Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems. *Polymer*, v.42, p.6209-6219, 2001.
- AVEROUS, L.; FAUCONNIER, N.; MORO, L.; FRINGANT, C. Blends of thermoplastic starch and polyestiramide: processing and properties. *Journal of Applied of Polymer Science*, v.76, p. 1117-1128, 2000.
- BACKUS, J. K.; KROSCWITZ, J. I.; MARK, H. F. Polyurethanes. In: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. 2.ed. New York, John Wiley & Sons, 1988. v.13, p. 243-265.
- BASTIOLI, C. Properties and application of Mater-Bi starch-based materials. *Polym. Degrad Stabil.* **59**: 263-272, 1998.
- BILIADERIS, C. G. Structure and phase transitions of starch in food systems. *Food Technology*, July, p.98-145, 1992.
- BLASS, A. *Processamento de polímeros*. Florianópolis, Ed. UFSC, 2 ed, 1988.

- BIZOT, H.; BAIL, P. LE; LEROUX, B.; DAVY, J.; ROGER, P.; BULEON, A. Calorimetric evaluation of glass transition in hydrated, linear and branched polyanhydroglycose compounds. *Carbohydrate Polymers*, v.32, n.1, p.33-50, 1997.
- BOLTON, J. Plant fibers in composites materials: a review of technical challenges and opportunities. Disponível em <<http://www.forestry.ubc.ca/burgess/bolton.html>>. Acesso em: 21 de maio de 2003.
- BRAUTLECHT, C. A. *Starch : its sources, production, and uses*. New York, Reinhold, 1953.
- CALLEJA, F. J. B.; RUEDA, D. R.; SECALL, T.; BAYER, R. K.; SCHLIMMER, M. Influence of processing methods on starch properties. *Journal of Macromolecular Science Physics B38*, n.4, p. 461-469, 1999.
- CANEVAROLO, S. V. Análise Dinâmico-Mecânica para sistemas poliméricos Parte1. O amortecimento (Tan delta). *ABPol*, boletim 6, p.36-40, 1991.
- CANEVAROLO, S. V. *Ciências dos Polímeros*. São Paulo, Artliber Editora Ltda, 2002. 183p.
- CANTO, E. L. *Plástico: bem supérfluo ou mal necessário?* São Paulo, Moderna. 1995, p. 88-90.
- CARVALHO, A. J. F.; ZAMBON, M. D.; CURVELO, A. A. S.; GANDINI, A. Size exclusion chromatography characterization of thermoplastic starch composites 1. Influence of elasticized and fiber content. *Polymer Degradation and Stability*, v. 79, p.133-138, 2003.
- CARVALHO, Antonio Felix de. *Compósitos de amido e fibras de celulose: preparação, caracterização e estudo do efeito dos teores de plastificante e reforço*. São Carlos, USP, 2002-a. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- CARVALHO A. J. F.; CURVELO, A. A. S; AGNELLI, J. A. M. wood pulp reinforced thermoplastic starch composites. *International Journal of Polymeric Materials*. **51**: 647-660, 2002-b.
- CARVALHO A. J. F.; CURVELO, A. A. S; GANDINI, A. surface chemical modification of themoplastic starch: reactions with isocyanates, epoxy functions and stearoyl chloride. *Industrial Croups and Products*. **21**: 331-336, 2005.
- CARVALHO A. J. F.; JOB, A. E.; ALVES, N.; CURVELO, A. A. S; GANDINI, A. Thermoplastic starch/natural rubber blends. *Carbohydrate Polymers*, **45**: 95-99, 2003.
- CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradable Polymers. *Prog. Polym. Sci* **23**: 1273-1335, 1998.

- CHEN, Y.;FRINGANT, C.; RINAUDO, M. Molecular characterization of starch by SEC: dependence of the performances on the amylopectin content. *Carbohydrate Polymers*, v.33, p.73-78, 1997.
- COFFIN, M. L. Mechanical properties of pectin starch films. In: FISHMAN, M. L.; FRIEDMAN, R. B.; HUANG, S. J. *Polymers from agricultural co products*. Washington, American chemical Society, p.82-92, 1994.
- COULTATE, T. P. *Food – The Chemistry of its Components*. 3 Ed. London, Royal Society of Chemistry Paperbacks, 1996. p.30-53.
- CUNNINGHAM, R. L.; GORDON, S. H.; FELKER, F. C.; ESKINS, K. Glycols in polyurethane foam formulations with a starch-oil composite. *Journal Applied the Polymer Science*, v. 69, n. 5, p.957-964, 1998.
- CURVELO, A. A. S.; CARVALHO, A. J. F.; AGNELLI, J. A. M. Thermoplastic starch-cellulosic fibers composites: preliminary results. *Carbohydrate Polymers*, v.45, p.183-188, 2001.
- DA RÓZ, A. L.; CARVALHO, A. J. F.; GANDINI, A.; CURVELO, A. A. S. The effect of plasticizers on thermoplastic starch compositions obtained by melt processing. *Carbohydrate Polymers*, v.63, p.417-424, 2006.
- DA RÓZ, A. L. Preparação e caracterização de amidos termoplásticos. São Carlos, 2004. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- DA RÓZ, Alessandra Luzia. Preparação e caracterização de novos materiais a partir de polpa celulósica. São Carlos, 2000. 110p. Dissertação (mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- DELVAL, F.; CRINI, G.; MORIN, N.; VEBREL, J.;BERTINI, S.; TORRI, G. The sorption of several types of dye on crosslinked polysaccharides derivatives. *Dyes and pigments*, v.53, p. 79-92, 2002.
- DELVILLE, J.; JOLY, C.; DOLE, P.; BLIARD, C. Solid state photocrosslinked starch films: a new family of homogeneous modified starches. *Carbohydrate Polymers*, v. 49, p.71-81, 2002.
- DIN 549000. Testing of the Compostability of Polymeric materials. Deutsches Institut Fur Normung E V. Berlin, DIN, 1997.
- DOANE, W. M.; SWANSON, C.; FANTA, G. Emerging polymeric materials based on starch. In: ROWELL, R. M.; SCHIETZ, T. P.; NARAYAN, R. *Emerging technologies for materials and chemicals from biomass*. Washington, American Chemical Society, 1992. p.469. (ACS Symposium Series 476).
- DUBOIS, I.; PICTON, L.; MULLER, G.; AUDIBERT-HAYET. Structure/rheological properties relations of crosslinked potato starch suspensions. *Journal of Applied Polymer Science*, v.81, p. 2480-2489, 2001.

- DONOVAN, J. W. Phase transitions of starch-water system. *Biopolymers*, v.18, p.263, 1978.
- DUFRESNE, A., DUPEYRE, D., VIGNON, M. R. Cellulose microfibrils from Potato Tuber Cells: Processing and Characterization of Starch-Cellulose Microfibril Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, v.76, p.2080-2092, 2000.
- DUFRESNE, A.;VIGNON, M. R. Improvement of Starch Film Performances Using Cellulose Microfibrils. *Macromolecules*, v.31, p.2693 – 2696, 1998.
- ECKERT, H.; FORSTER, B. Trifosgene, a crystalline phosgene substitute. *Angewandte Chemie International Edition in English*, v.16, n.9, p.894-895, 1987.
- ELGELMANN, G.; BONATZ, E.; BECHTHOLD, I.; RAFLER, G. Preparation of Starch carbamates in homogeneous phase using different mixing conditions, *Starch*, v.53, p.560-569, 2001.
- FANG, J. M., FOWLER, P. A., SAYERS, C., WILLIAMS, P. A., The chemical modification of a range of starches under aqueous reaction conditions, *Carbohydrate Polymers*, v.55, p. 283-289, 2004.
- FANTA, G. F.; DOANE, W. M. Grafted Starches In: WURZBURG, O. B. *Modified Starch: properties and uses*, Boca Raton, CRC Press, 1986. p. 277.
- FLECHE, G. Chemical modification and degradation of starch In: VAN BEYNUM, G. M. A.; ROELS, J. A. *Starch conversion technology*. New York, Marcel Dekker, 1985. p.73.
- FORSSSEL, P. M.; MIKKILA, J. M.; MOATES, G. K.; PARKER, R. Phase and glass transition behavior of concentrated barley starch-glycerol-water mixtures, a model for thermoplastic starch. *Carbohydrate Polymers*, v.34, p.275-282, 1997.
- FRENCH, D. Organization of starch granules. In: WHISTLER, R. L.; BEMILLER, J. N.; PASCHALL, E. F. *Starch: chemistry and technology*. 2.ed. San Diego, Academic Press, 1984. cap.8, p.249-274.
- GALLIARD, T.;BOWLER, P. Morphology and composition of starch. In: GALLIARD, T. *Critical Reports on Applied Chemistry*. Vol. 13: Starch: Properties and Potentials. Great Britain, John Wiley & Sons,1987. Cap 3.
- GANDINI, A.; HARIRI, S.; LE NEST, J. F. Furan-polyether-modified chitosans as photosensitive polymer electrolytes. *Polymer*, v.44, p. 7565-7572, 2003.
- GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. L. J. Food Sci. v.58, n.1, p.206, 1993. Apud: ANGLES, M. N.; DUFRESNE, A. Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites. 1. structural analysis. *Macromolecules*, v. 33, p. 8344-8353, 2000.

- GREVE, H. H. Natural rubber. In: ELVERS, B; HAWKINS, S; SCHULTZ, G. eds. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. Weinheim, VCH. 5<sup>th</sup> ed. **A23**: 225, 1993.
- GRIFFIN, G.J.L. *Synthetic resin sheet material*. Int. C1<sup>2</sup>C08J3/20. US 4,021,388. May 3, 1977.
- GRIFFIN, G.J.L. *Synthetic/resin based compositions*. Int. C1<sup>2</sup>C08L/00. US 4,125,495. November 14, 1978.
- GRIFFIN, G.J.L. Starch polymer blends. *Polymer Degradation and Stability*. **45**: 241-247, 1994.
- GUILLET, J. *Plastics and the environment, degradable polymers*. Edited by Gerald Scott and Dan Gilead. London. Chapman and Haal, 1995, p. 216-246.
- GUINESI L. S.; DA RÓZ, A. L.; CORRADINI, E; MATTOSO, L. H. C.; TEIXEIRA, E. M.; CURVELO, A. A. S. Kinetics of thermal degradation applied to starches from different botanical origins by non-isothermal procedures. *Thermochemica Acta*, v. 447, p. 190-196, 2006.
- HAWKINS, N. A.; GROVES, I. F.; LEVER, T. J. Dynamic Mechanical Analysis – a versatile technique for the viscoelastic characterization of materials. Disponível em <<http://www.tainst.com/new/newliterature.html>>. Acesso em: 15 de março de 2003.
- HOLLINGER, G.; KUNIAK, L.; MARCHESSAULT, R. H. Thermodynamic aspects of the gelatinization and swelling of crosslinked starch. *Biopolymers*, v.13, p. 879-890, 1974.
- HULLEMAN, S. H. D.; JANSSEN, F. H. P.; FEIL, H. The rule of water during plasticization of native starches. *Polymer*, v. 39, n. 10, p. 2043-2048, 1998.
- HULLEMAN, S. H. D.; KABISVAART, M. G.; JABSEN, F. H. P.; FEIL, H.; VLIAGENTHART, J. F. G. Origins of B-type crystallinity in glycerol plasticized, compression-molded potato starches. *Carbohydrate Polymers*, v. 39, p.351-360, 1999.
- IMBERTY, A.; BULION, A.; TRAN, V.; PÉREZ, S. Recent advances in knowledge of starch structure. *Starch*, v.43, n.10, p. 375-384, 1991.
- ISO 14851. *Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials in an aqueous medium – Method by measuring the oxygen demand in a closed respirometer*. International Organization for Standardization, Geneva, ISO, 1999.
- ISO 14852. *Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials in an aqueous medium – Method by analysis of evolved carbon dioxide*. International Organization for Standardization, Geneva, ISO, 1999.

- ISO 14855. *Determination of the ultimate aerobic biodegradability and disintegration of plastic materials under controlled composting conditions – Method by analysis of evolved carbon dioxide*. International Organization for Standardization, Geneva, ISO, 1999.
- JANE, J.; LIM, S.; PAETAU, I.; SPENCE, K.; WANG, S. Biodegradable plastics made from agricultural biopolymers. In: FISHMAN, M. L.; FRIEDMAN, R. B.; HUANG, S. J. *Polymers from agricultural co products*. Washington, American chemical Society, 1994. p.247.
- JANTAS, R. Synthesis and Characterization of acryloyloxystarch. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 65, p. 2123-2129, 1997.
- JAROWENKO, W. Starch Based Adhesives. In: SKEIST, I. *Handbook of Adhesives*. 2.ed. New York, Van Nostrand Reinhold Co., 1997. p.192-211.
- KALICHEVSKY, M.; BLANSHARD, J. M. V. The effect of fructose and water on the glass transition of amylopectin. *Carbohydrate Polymers*, v.22, p.107-113, 1993.
- KENNEDY, J. F.; CABRAL, J. M. S.; SÁ-CORREIA, J.; WHITE, C. A. Starch biomass: a chemical feedstock for enzyme and fermentation processes. In: GALLIARD, T. *Critical Reports on Applied Chemistry*. Vol. 13: Starch: Properties and Potentials. Great Britain, John Wiley & Sons, 1987.
- KERR, R. W. *Chemistry and industry of starch*. 2ed. New York, Academic Press Inc., 1950. 718p.
- KIM, M.; SUN-JA, L. Characteristics of crosslinked potato starch and starch-filled linear low-density polyethylene films. *Carbohydrate Polymers*, v.50, p.331-337, 2002.
- KIRK, R. E. *Encyclopedia of Chemical Technology*. New York, John Wiley, 1982, v.21.
- KROSCWITZ, J. I. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. 2.ed. New York, Wiley, 1990. v.13.
- KRUGER, L.; LACOURSE, N. Starch based adhesives. In: SKEIST, I. *Handbook of adhesives*. 3.ed. New York, Reinhold V. N., 1990. v.8, p.153.
- LAI, L. S.; KOKINI, J. L. Physicochemical changes and rheological properties of starch during extrusion (a review). *Biotechnology Progress*, v. 7, p.251-266, 1991.
- LAY, G.; REHM, J.; STEPTO, R. F.; THOMAS, M.; SACHETTO, J.P.; LENTZ, D. J.; SILBIGER, B. *Polymer compositions containing deconstructed starch*. Int. CI<sup>5</sup>C08L89/06. US 5,095,054. March 10, 1992.
- LIU, Z. Q.; YI, X. S.; FENG, Y. Effects of glycerol and glycerol monostearate on performance of thermoplastic starch. *Journal of Material Science*, v.36, p.1809-1815, 2001.

- LOURDIN, D.; COIGNARD, L.; BIZOT, H.; COLONNA, P. 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, 1997.
- LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. *Caracterização de Polímeros*. Rio de Janeiro, e-papers, 2001. 366p.
- MAKOWSKI, H. S.; LUNDBURG, R. D.; SINGHAL, G. H. Flexible polymeric compositions comprising a normally plastic polymer sulfonated to about 0,2 to about 10 mole % sulfonate. /Patente Industrial n. 3,870,841. 11/03/75/
- MANI, R.; BHATTACHARYA, M. Properties of injection molded blends of starch and modified biodegradable polyesters. *European Polymer Journal*, v.37, p.515-526, 2001.
- MANI, R.; TANG, J.; BLATTACHARYA, .X. Synthesis and characterization of starch-graft-polycaprolactone compatibilizer for starch/polycaprolactone blends. *Macromolecular Rapid Communications*, v.19, p. 283-286, 1998.
- MANO, E. B. *Polímeros como materiais de engenharia*. São Paulo, Edgard Blucher Ltda, 1999. 197p.
- MANO, J. F.; REIS, R. L.; CUNHA, A. M. Effects of moisture in degradation time over the mechanical dynamical performance of starch-based biomaterials. *Journal of Applied Polymer Science*, v.78, p.2345-2357, 2000.
- MAROUSIS, S. N.; KARATHANOS, V. T.; SARAVACOS, G. D. J. Food Process. Preserv, v.15, p.183, 1991. apud: ANGLES, M. N.; DUFRESNE, A. Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites. 1. structural analysis. *Macromolecules*, v. 33, p. 8344-8353, 2000.
- MARSON, J. A. *Polymers blends and composites*. Plenum Press, New York, 1976, 515p.
- MATHEW, A. P.; DUFRESNE, A. Plasticized waxy maize starch: effect of polyols and relative humidity on material properties. *Biomacromolecules*, v.3, n.5, p.1101-1108, 2002.
- MILLARD, M.M., WOLF, W.J., DINTZIZ, F.R. E Willett, J.L. The hydrodynamic characterization of waxy maize amylopectin in 90% dimethyl sulfoxide-water by analytical ultracentrifugation, dynamic, and static light scattering. *Carbohydrate Polymers*, v. 39, p.315-320, 1999.
- MERCIER, C.; FEILLET, P. Modification of carbohydrate components by extrusion cooking of cereal products. *Cereal Chemistry*. **52**: 283-297, 1975.
- MRUÉ, F. Substituição do esôfago cervical por prótese biossintética de látex: estudo experimental em cães. Dissertação de Mestrado FMRP, USP, Ribeirão Preto, SP, 1996.

- MONTANARI, Suzelei. *Processo de Deslignificação Organossolve: Efeito da Concentração de Catalisador e do Tempo de Reação; Utilização de Ligninas na Preparação de Uretanas e Poliuretanas*. São Carlos, 1994. 169p. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- MORAIS, Luis Carlos. *Preparação e caracterização de novos materiais de amido e lignina*. São Carlos, 2003. 146p. Tese (doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- NAGDI, K. *Rubber as an engineering material: guide for users*. Munich, Hanser publ., 1993.
- NAKASON, C.; KAESAMAN, A.; EARDROD, K. Cure and mechanical properties of natural rubber-g-poly (methyl methacrylate) – cassava starch. *Materials Letters*. **59**: 4020-4025, 2005.
- NAKASON, C.; KAESAMAN, A.; SAINAMSAI, W.; KIATKAMJONWONG, S. Rheological behavior of reactive blending of epoxidized natural rubber with natural rubber and cassava starch. *J. of Appl. Polym. Sci.* **91**: 1752-1762, 2004.
- NAKASON, C.; KAESAMAN, A.; RUNGVICHANIWAT, A.; EARDROD, K.; KIATKAMJONWONG, S. Rheological and curing behavior of reactive blending. II. Natural rubber-g-poly (methyl methacrylate) – cassava starch. *J. of Appl. Polym. Sci.* **89**: 1453-1463, 2003.
- NICHOLSON, J. W. *The chemistry of polymers*. Cambridge, Royal Society of Chemistry, 1994. 174p.
- NOTHENBERG, M. Cresce o interesse pelo uso de fibras naturais. *Anuário Brasileiro do Plástico*, p.6-15, 1996.
- ORFORD, P. D.; PARKER, R.; RING, S. G.; SMITH, A. C. Effect of water as a diluent on the glass transition behavior of malto-oligosaccharides, amylose and amilopectin. *International Journal of Biological Macromolecules*, v.11, p. 91-96, 1989.
- OTAIGBE, J. U.; GOEL, H. BABCOCK, T; JANE, J. Processability and properties of biodegradable plastics made from agricultural biopolymers. *Journal of Elastomers and Plastics*, v.31, p. 56-71, 1999.
- OTEY, F. H.; DOANE, W. M. Chemicals from starch. In: WHISTLER, R. L.; BEMILLER, J.N.; PASCHALL, E.F. *Starch: Chemistry and technology*. San Diego, Academic Press, 1984. p.718p, cap.11.
- OTEY, F. H.; WESTHOFF, R. P. *Biodegradable film compositions prepared from starch and copolymers of ethylene and acrylic acid*. Int. C1<sup>2</sup>C08L3/00. US 4,133,784. January 9, 1979.

- OTÉY, F. H.; WESTHOFF, R. P. *Biodegradable starch-based blown films*. Int. C1<sup>3</sup>C08L3/02. US 4,337,181. June 29, 1982.
- OZAKI, S. Recent Advances in Isocyanate Chemistry. *Chemical Reviews*, v.72, n.5, p.457-496, 1971.
- POUCHERT, C. J. *The aldrich library of FT-IR spectra*. Milwaukee, Aldrich Chemical Company INC, 1985.
- POUCHERT, C. J. *The aldrich library of NMR spectra*. Milwaukee, Aldrich Chemical Company INC, 1983.
- POUTANEN, K.; FORSELL, P. Modification of starch properties with plasticizers. *Trend in Polymer Science*, v.4, p. 128-132, 1996.
- RABELO, M. *Aditivacão de polímeros*. São Paulo, Artliber Editora Ltda, 2000. 242p.
- RADLEY, J. A. *Starch and its derivatives*. 3. ed. New York, John Wiley & Sons, 1954.
- RINDLAV, A.; HULLEMAN, S. H. D.; GATENHOLM, P. Formation of starch films with varying crystallinity. *Carbohydrate Polymers*, v.34, p.25-30, 1997.
- RINDLAV-WESTLING, A.; STADING, M.; HERMANSSON, A. M.; GATENHOLM, P. Structure, mechanical and barrier properties of amylose and amylopectin films. *Carbohydrate Polymers*, v.36, p.217-224, 1998.
- ROUILLI, A.; RIGAL, L.; GILBERT, R. G. Synthesis and properties of composites of starch and chemically modified natural rubber. *Polymer*. **45**: 7813-7820, 2004.
- ROPER, H.; KOCH, H. The role of starch in biodegradable thermoplastic materials. *Starch*, v.42, n.4, p.123-130, 1990.
- RUCKERT, D.; CAZAUX, F.; COQUERET, X. Electron-beam processing of destructured allylurea-starch blends: immobilization of plasticizer by grafting. *Journal of Applied Polymer Science*, v.73, p.409-417, 1999.
- SAWADA, H. ISO Standard activities in standardization of biodegradability of plastics—development of test methods and definitions. *Polym. Degrad. Stabil.* **59**: 365-370, 1998.
- SADER, S. L.; COUTINHO NETO, J.; BARBIERI NETO, J.; MAZZETTO, S. A.; ALVES JR, P.; VANNI, J. C.; SADER, A. A. Substituição parcial de pericárdio de cães por membrana de látex natural. *Ver. Brás. CIR. Cardiovasc.* v.15, p. 338-344, 2000.
- SCHOENENBERGER, C.; LE NEST, J. F.; GANDINI, A. New polymer electrolytes based on modified polysaccharides. In: *The Chemistry and Processing of Wood and Plant Fibrous Materials*, London, Woodhead Publishers, 1996, p.369.

- SCHOENENBERGER, C.; LE NEST, J. F.; GANDINI, A. Polymer electrolytes based on modified polysaccharides. 2. polyether-modified cellulosics. *Eletrochimica Acta*, v.40, p. 2281-2287, 1995.
- SHOGREN, R. L.; FANTA, G.F.; DOANE, W.M. Development of starch based plastics – a reexamination of selected polymer systems in historical perspective. *Starch*, v.45, n.8, p.276-280, 1993.
- SHOGREN, R. L.; SWANSON, C. L.; THOMPSON, A. R. Extrudates of cornstarch with urea and glycols: structure/mechanical property relations. *Starch*, v. 44, p.335-338, 1992.
- SIMKOVIC, I.; HRICOVINI, M.; MENDICHI, R.; VAN SOEST, J. J. G. Cross-linking of starch with 1, 2, 3, 4-diepoxybutane or 1, 2, 7, 8-diepoxyoctane. *Carbohydrate Polymers*, v.55, p.299-305, 2004.
- SIMMONS, S.; THOMAS, E. Structural characteristics of biodegradable thermoplastic starch/ poly (ethylene vinyl alcohol) blends. *Journal Applied Science*, v. 58, p. 2258-2285, 1995.
- SIVAK, M. N.; PREISS, J. *Advances in food and nutrition research. Starch basic science to biotechnology*. v.41. Academic press, New York, 1990. p.163-170.
- SLADE, L.; LEVINE, H. Water relationships in starch transitions. *Carbohydrate Polymers*, v.21, p.105-131, 1993.
- SMITS, A. L. M.; KRUISKAMP, P. H.; VAN SOEST, J. J. G.; VLIEGENTHART, J. F. G. Interaction between dry starch and plasticizers glycerol or ethylene glycol, measured by differential scanning calorimetry and solid state NMR spectroscopy. *Carbohydrate Polymers*, v.53, p.409-416, 2003.
- SOLIMAN, A. A. A.; EL-SHINNAWY, N. A.; MOBARAK, F. Thermal behavior of starch and oxidized starch. *Thermochimica Acta*, v.296, p.149-153, 1997.
- SOUZA, R. C. R.; ANDRADE, C. T. Investigação dos processos de gelatinização e extrusão de amido de milho. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.10, n.1, p.24-30, 2000.
- SOUZA, R. C. R.; ANDRADE, C. T. Processing and properties of thermoplastic starch and its blends with sodium alginate. *Journal of Applied Polymer Science*, v.81, p. 412-420, 2001.
- SPERLING, L. H.; THOMAS, D. A. *Polymers blends*. Academic Press, New York, 1978.
- STEPTO, R. F. T. The processing of starch as a thermoplastic. *Macromolecular Symposia*, v.201, p.203-212, 2003.

- ST-PIERRE, B. D.; FAVIS, B. B.; RAMSAY, B. A.; RAMSAY, J. A.; VERHOOGT, H. Processing and characterization of thermoplastic starch/polyethylene blends. *Polymer*, v.38, n.3, p.647-655, 1997.
- TAKAHASHI, K.; SHIRAI, K.; WADA, K. Structural changes in starch granules of low moisture content during heating. *Agric. Boil. Chem.*, v.46, n.10, p.2505-2511, 1982.
- TEIXEIRA, E., M.; DA RÓZ, A. L.; CARVALHO, A. J. F.; CURVELO, A. A. S. Preparation and characterisation of thermoplastic starches from cassava starch, cassava root and cassava bagasse. *Macromolecular symposia*. **229**: 266-275, 2005.
- TREJO-O'REILLY, J. A.; CAVAILLE, J. Y.; GANDINI, A. The surface chemical modification of cellulosic fibers in view of their use in composite materials. *Cellulose*, v.4, p.305-320, 1997.
- VALDEJÃO, R. G.; JANSON, J. A. Propriedades dos amidos e suas aplicações básicas na indústria papeleira. *O papel*, agosto, p.50-61, 1996.
- VAN SOEST, J. J. G.; BENES, K.; DE WIT, D.; VLIEGENTHART, J. F. G. The influence of starch molecular mass on the properties of extruded thermoplastic starch. *Polymer*, v.37, n.16, p.3543-3552, 1996.
- VAN SOEST, J. J. G.; BORGER, D. B. Structure and properties of compression-molded thermoplastic starch materials from normal and high-amylose maize starches. *Journal of Applied Polymer Science*, v.64, n.4, p.631-644, 1997.
- VAN SOEST, J. J. G.; ESSERS, P. Influence of amylose-amylopectin ratio on properties of extruded starch plastics sheets. *J. M. S. Pure Appl. Chem.*, A34-9, p.1665-1689, 1997.
- VAN SOEST, J. J. G.; HULLEMAN, S. H. D.; WIT, D.; VLIEGENTHART, J. F. G. Crystallinity in starch bioplastics. *Industrial Crops and Products*, v.5, p.11-22, 1990.
- VAN SOEST; J. J. G.; VLIEGENTHART, J. F. G. Crystallinity in starch plastics: consequences for material properties. *Tibtech*, v.15, p.208-213, 1997.
- VERGNAUD, J. M. *Liquid transport processes in polymeric materials: modeling and industrial applications*. New Jersey, Prentice Hall Englewood Cliffs, 1991.
- VILAR, W. D. *Química e Tecnologia dos Poliuretanos*. 3. ed. Disponível em <<http://www.poliuretanos.com.br>>. Acesso em: 20 de maio de 2003.
- WANG, H., SUN X. AND SEIB, P. Strengthening blends of poly(lactic acid) and starch with methylenediphenyl diisocyanate, *Journal of Applied Polymer Science*, v.82, p. 1761-1767, 2001.

- WHISTLER, R. L.; BEMILLER, J. N.; PASCHALL, E. F. *Starch: chemistry and technology*. San Diego, American Press, 1984. 718p.
- WHISTLER, R. L.; DANIEL, J.R. Starch. In: KIRK, R. E. *Encyclopedia of chemical technology*. New York, John Wiley, 1982. v.21, p.492-507.
- WHITE, T. A. Starch. In: McGRAW H. *Encyclopedia of Science and Technology*. 5.ed. New York, McGraw Hill Book, 1982. v.13, p.61-62.
- WILLET, J. L.; JASBERG, B. K.; SWANSON, C. L. Melt rheology of thermoplastic starch. In: FISHMAN, M. L.; FRIEDMAN, R. B.; HUANG, S. J. *Polymers from agricultural co products*. Washington, American chemical Society, 1994. p.51-68.
- WITITSUWANNAKUL, D.; RATTANAPITTAYAPORN, A.; WITITSUWANNAKUL, R. Rubber biosynthesis by *Hevea* latex bottom-fraction membrane. *J. of Appl. Polym. Sci.* **87**: 90-96, 2003.
- WOLFF, I. A.; WATSON, P. R.; RIST, C. E. Polysaccharide Aryl Carbamates. IV. Partly substituted and cross-linked starch carbamates. *Journal of the American Chemical Society*, v.76, p. 757-759, 1954.
- WURZBURG, O. B. Converted starches In: WURZBURG, O. B. *Modified Starches-properties and uses*. 3 ed. Florida, CRC Press, 1997. Cap2. p.18.
- YOUNG, A. H. Fraction of starch. In: WHISTLER, R. L.; BEMILLER, J. N.; PASCHALL, E. F. *Starch: chemistry and technology*. 2.ed. San Diego, academic Press, 1984. cap.8, p.249-274.
- YURYEV, V. P.; NEMIROVSKAYA, I. E.; MASLOVA, T. D. Phase state of starch gels at different water contents. *Carbohydrate polymers*, v. 26, p. 43-46, 1995.
- ZHANG, L.; GAO, J.; TIAN, R.; JIUGAO, Y.; WANG, W. *Journal of Applied Polymer Science*, v.88, p. 146-152, 2003.