

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS

FÁBIO DONATO SOARES LAROTONDA

DESENVOLVIMENTO DE BIOFILMES
A PARTIR DA FÉCULA DE MANDIOCA

Florianópolis, Fevereiro de 2002.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS

DESENVOLVIMENTO DE BIOFILMES
A PARTIR DA FÉCULA DE MANDIOCA

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos.

Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos da Indústria de Alimentos

FÁBIO DONATO SOARES LAROTONDA

Orientador: Prof. Dr. João Borges Laurindo

Co-orientador: Prof. Dr. Valdir Soldi

Florianópolis, 25 de Fevereiro de 2002.

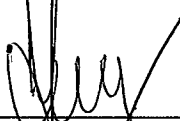
Desenvolvimento de Biofilmes a Partir da Fécula de Mandioca

Fábio Donato Soares Larotonda

Dissertação julgada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia de Alimentos**, área de **Desenvolvimento de Processos da Indústria de Alimentos**, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.




Prof. Dr. João Borges Laurindo
Orientador



Prof. Dr. João Borges Laurindo
Coordenador do Programa de Pós-Graduação
Em Engenharia de Alimentos

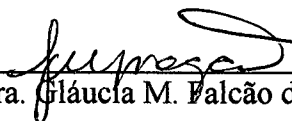
Banca Examinadora:



Prof. Dr. João Borges Laurindo



Prof. Dr. Valdir Soldi



Profa. Dra. Gláucia M. Falcão de Aragão



Prof. Dr. Carlos Henrique Ahrens

Florianópolis, 25 de Fevereiro de 2002

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar meus sinceros agradecimentos:

Ao meu orientador, Prof. Dr. João Borges Laurindo.

Ao meu co-orientador, Prof. Dr. Valdir Soldi.

Aos Professores Dra. Gláucia Maria Falcão de Aragão e Dr. Carlos Henrique Ahrens, por tomarem parte na banca examinadora.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

A todos os amigos do PROFI, Kátia, Bruno e Sabrina que não hesitaram em prestar auxílio.

A todos os amigos, colegas e professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos.

A todos os amigos do Departamento, em especial ao Luiz Henrique, Fabrício, Darlan, Fernanda.

A galera da República PPXTA® pela força e pelas festas.

A todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para com a realização desta pesquisa.

A toda minha família, em especial à minha mãe, Maria José.

*“Sonho que se sonha só,
é só um sonho que se sonha só.
Mas sonho que se sonha junto,
é realidade”.*

Raul Seixas

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	v
LISTA DE FIGURAS	vi
GLOSSÁRIO	viii
RESUMO	ix
ABSTRACT	x
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. Introdução	4
2.2. Panorama geral	4
2.3. Polímeros biodegradáveis	8
2.3.1. Definições	8
2.3.2. Classificação dos polímeros biodegradáveis	9
2.3.3. Biofilmes	10
2.3.4. Vantagens e desvantagens dos bioplásticos	11
2.4. Mandioca	12
2.5. Amido (Fécula)	14
2.6. Acetilação do amido	21
2.7. Gelatinização do amido	23
2.8. Polímeros biodegradáveis no Brasil e no mundo	25
3. MATERIAIS E MÉTODOS	28
3.1. Introdução	28
3.2. Acetilação do amido	28
3.2.1. Materiais	28
3.2.2. Acetilação do amido	29
3.2.3. Grau de substituição (GS)	30
3.2.4. Filme de acetato de amido	32
3.3. Gelatinização do amido	33
3.3.1. Materiais	33
3.3.2. Gelatinização do amido	33

3.3.2.1. Ensaio preliminares	33
3.3.2.2. Filmes de amido gelatinizados por termoprensagem	34
3.4. Ensaio mecânico	36
3.4.1. Acetato de amido	36
3.4.2. Filme de amido gelatinizado	37
3.5. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	37
3.5.1. Acetato de amido	37
3.5.2. Amido	37
3.6. Espectroscopia Infravermelho	38
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1. Introdução	39
4.2. Acetilação do amido	39
4.2.1. Acetato de amido	39
4.2.2. Obtenção de filmes de acetato de amido por espalhamento (“ <i>casting</i> ”)	40
4.2.3. Calorimetria Diferencial de Varredura	43
4.2.4. Espectroscopia Infravermelho	44
4.2.5. Grau de Substituição	48
4.2.6. Ensaio de tração	49
4.3. Filmes de amido gelatinizado	50
4.3.1. Ensaio preliminares	50
4.3.2. Filmes de amido gelatinizados por termoprensagem	52
4.3.3. Calorimetria Diferencial de Varredura	53
4.3.4. Ensaio de tração	54
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES	56
5.1. Acetato de amido	56
5.2. Sugestões	56
5.3. Filmes de amido gelatinizado	57
5.4. Sugestões	57
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Definições	8
Tabela 2.2 – Razão amilose:amilopectina de amidos comerciais	17
Tabela 2.3 – Intervalos de temperatura de gelatinização de alguns amidos	23
Tabela 3.1 – Materiais utilizados – Acetilação do Amido	28
Tabela 3.2 – Materiais utilizados – Gelatinização do Amido	33
Tabela 3.3 – Mistura amido-água-glicerol	34
Tabela 4.1 – Grau de substituição do acetato de amido	48

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Ciclo Teórico do Amido	7
Figura 2.2 – Produção de Mandioca	12
Figura 2.3 – Foto do Amido (Fécula) de Mandioca	15
Figura 2.4 – Estrutura do Amido	15
Figura 2.5 – Estrutura da Amilose	16
Figura 2.6 – Estrutura da Amilopectina	16
Figura 2.7 – Modelo da “micela franjada” para a estrutura cristalina-amorfa de polímeros parcialmente cristalinos	18
Figura 2.8 – Calorimetria diferencial de varredura idealizada mostrando as transições características de polímeros que mostram as curvas	19
Figura 2.9 – Fluxograma para a produção de fécula de mandioca	20
Figura 2.10 – Mecanismo de gelatinização do amido	24
Figura 2.11 – Talheres biodegradáveis produzidos a partir de amido	25
Figura 3.1 – Síntese do Acetato de Amido	29
Figura 3.2 – Esquema para a obtenção do acetato de amido	30
Figura 3.3 – Fluxograma para o método de determinação do grau de substituição	31
Figura 3.4 – Esquema para a obtenção de filme de acetato de amido por espalhamento	32
Figura 3.5 – Esquema para obtenção do filme de amido gelatinizado	35
Figura 3.6 – Princípio da obtenção de filmes por termoprensagem	35
Figura 3.7 – Esquema da preparação das amostras de papel impregnado em solução de acetato de amido para os ensaios de tração	36
Figura 4.1 – Foto do acetato de amido sintetizado em laboratório	40
Figura 4.2 – (a) Filme de acetato de amido obtido por espalhamento (“casting”) utilizando acetona como solvente. (b) Filme em detalhe	41
Figura 4.3 – (a) Filme de acetato de amido obtido por espalhamento (“casting”) utilizando clorofórmio como solvente. (b) Filme em detalhe	41
Figura 4.4 – (a) Filme de acetato de amido obtido por espalhamento (“casting”) utilizando THF como solvente. (b) Filme em detalhe	42
Figura 4.5 – Filme de acetato de amido obtidos por espalhamento com a adição de glicerol	42
Figura 4.6 – Calorimetria diferencial de varredura do acetato de amido sintetizado a 80°C.	43
Figura 4.7 – Infravermelho do amido e acetato de amido	44
Figura 4.8 – Espectro infravermelho do acetato de amido sintetizado a 50°C	45
Figura 4.9 – Espectro infravermelho do acetato de amido sintetizado a 60°C	45
Figura 4.10 – Espectro infravermelho do acetato de amido sintetizado a 80°C	46
Figura 4.11 – Espectro infravermelho do acetato de amido sintetizado a 90°C	46
Figura 4.12 – Espectro infravermelho do acetato de amido sintetizado a 95°C	47
Figura 4.13 – Espectros infravermelho das amostras de acetato de amido sintetizado a 50°C, 60°C, 80°C, 90°C e 95°C	47
Figura 4.14 – Influência da temperatura no Grau de Substituição (GS)	48
Figura 4.15 – Efeito da impregnação de amostras de papel em solução de acetato de amido nas propriedades de resistência à tração	49
Figura 4.16 – Filmes de amido gelatinizado obtidos nos ensaios preliminares	50
Figura 4.17 – (a) Filme de amido gelatinizado adicionado de fibras de celulose sobre superfície não lisa. (b) Filme em detalhe	51

Figura 4.18 – (a) Filme de amido gelatinizado sobre uma superfície não lisa. (b) Filme em detalhe	51
Figura 4.19 – Filmes de amido gelatinizado	52
Figura 4.20 – DSC – Gelatinização do Amido de Mandioca	53
Figura 4.21 – Efeito da variação da quantidade de plastificante (glicerol) na mistura amido-água-plastificante nos resultados de ensaios de tração. Valores são referentes ao ponto de ruptura das amostras	54
Figura 4.22 – Força aplicada x Deformação para as amostras com diferentes porcentagens de glicerol	55

GLOSSÁRIO

Biofilmes	Materiais finos e flexíveis produzidos a partir de biopolímeros.
Bioplásticos	Plástico biodegradável feito de biopolímeros.
Biopolímeros	Polímeros naturalmente encontrados na natureza. São derivados de recursos naturais como plantas (celulose, amido) e fermentação bacteriana (poliésteres).
Polímero	Substância que é formada por cadeias moleculares longas, formadas a partir da repetição de uma molécula menor básica, chamada mero.
Polímeros sintéticos	São aqueles produzidos comercialmente em grande escala e têm uma ampla faixa de propriedades e usos. Os materiais geralmente chamados de plásticos são polímeros sintéticos.
Polímeros biodegradáveis	São definidos como aqueles que passam por uma quebra da cadeia polimérica por microrganismos, levando à mineralização.
Polímeros naturais	Biopolímeros.
Plástico	Uma subdivisão dos polímeros. Trata-se de uma classe de materiais que apresentam grande facilidade de assumir qualquer formato. São geralmente sintéticos, apresentando moléculas de grande tamanho a base de carbono. Apresentam grande variedade de propriedades mecânicas e físicas.
PHB	Poli (3-hidroxibutirato)
PHBV	Poli (3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato)
PEA	Polietileno adipato
PCL	Policaprolactona
Termoplástico	Polímero que pode ser fundido e se dissolve em alguns solventes.
THF	Tetrahidrofurano
Waxy	Amido híbrido, que contém praticamente 100% de amilopectina.

RESUMO

O crescimento populacional e econômico teve como consequência um aumento enorme na produção de lixo. Dados estatísticos mostram que, no Brasil, são despejados de 240 a 300 mil toneladas diárias de resíduos sólidos urbanos no meio ambiente, dos quais cerca de 19% são de plásticos derivados de petróleo. Para contornar esses problemas estão sendo estudadas alternativas como a reciclagem de produtos constituídos de plásticos e a substituição dos plásticos convencionais por biodegradáveis. O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de alternativas para a obtenção de materiais biodegradáveis a partir da fécula de mandioca. Foram realizados estudos visando a obtenção de filmes plásticos a partir da fécula de mandioca. Duas alternativas foram investigadas, ou seja, a modificação do amido através de reação de acetilação e a obtenção de filmes de amido através de processo de gelatinização com adição de plastificantes. Na reação de acetilação, o amido reage em meio ácido, com ácido acético e anidrido acético em excesso, sendo transformado em um éster, o acetato de amido. Os filmes foram obtidos por solubilização do acetato de amido por acetona, clorofórmio e THF, seguida do espalhamento da solução em placa de vidro e evaporação do solvente. Os filmes resultantes mostraram-se transparentes, mas quebradiços, indicando a necessidade de aditivos plastificantes. Também foram realizados testes de impregnação do acetato de amido em papel, nos quais observou-se um aumento da resistência à tração nas amostras impregnadas. Os filmes de amido foram obtidos por gelatinização da mistura amido-água-plastificante em um prato de teflon, aquecido gradativamente até a temperatura de 80°C. Os filmes mostraram-se transparentes e muito resistentes à tração. No entanto, possuem baixa resistência ao rasgamento e à umidade direta. Apesar dessas restrições, esse material possui grande potencial de aplicação, as quais precisam ser desenvolvidas e avaliadas, e estudos devem ser realizados visando a melhoria de suas propriedades mecânicas e a diminuição de sua higroscopicidade.

ABSTRACT

The population and economic growth had as consequence an enormous increase in the garbage production. Statistical data show that, in Brazil, about 240 to 300 thousand tons of urban solid residues are poured daily in the environment, of which about 19% are plastics derived from oil. To resolve these problems, alternatives are being studied as the recycling of plastic products and the substitution of conventional plastics for biodegradable ones. The objective of this work is development of alternatives to the attainment of biodegradable materials from the cassava starch. Studies carried through aiming at the attainment of plastic films from the cassava starch. Two alternatives were investigated, the modification of the starch by acetylation reaction and the attainment of starch films by gelatinization process with addition of plasticizers. In the acetylation reaction, the starch reacts in acid way, with acetic acid and acetic anhydride in excess, being transformed into an ester, the starch acetate. The films were obtained by solubilization of starch acetate in acetone, chloroform and THF, followed of the casting of the solution in glass dishes and the solvent evaporation. The resultant films revealed transparent, but fragile, indicating the necessity of plasticizers additives. Also tests of impregnation of starch acetate were carried through in paper, in which observed an increase of resistance to the tensile strenght in the impregnated samples. The starch films were obtained by gelatinization of the starch-water-plasticizer mixture in a plate of teflon, warm gradual until the temperature of 80°C. The films revealed transparent and very resistant to the traction. However, they possess low resistance to the tearing and the direct humidity. Despite these restrictions, which need to be developed and evaluated, this material possess great potential of application and studies must be carried through aiming at the improvement of its mechanical properties and the reduction of its higroscopicity.

1. INTRODUÇÃO

Ao longo de sua história a humanidade explorou os recursos naturais sem quaisquer limites, a não ser os que derivavam da maior ou menor capacidade de, em cada época, extrairlos e processá-los. Igualmente sem limites parecia ser a capacidade da terra absorver e transformar os resíduos que resultavam da utilização desses recursos, nomeadamente os materiais. Com o tempo, e o aumento exponencial da população do planeta, a situação começou a alterar-se. A natureza dos materiais funcionais foi se modificando também. À pedra e à madeira seguiram-se a cerâmica, o vidro e os metais. A partir de meados do século XIX surgiram as borrachas e, 50 anos depois, os materiais plásticos, que tiveram um desenvolvimento explosivo durante o século XX (BERNARDO, 2001).

O crescimento populacional e econômico, na maioria dos países ocidentais, teve como consequência um aumento enorme na produção de lixo. Dados estatísticos mostram que, no Brasil, são despejados de 240 a 300 mil toneladas diárias de resíduos sólidos urbanos (RSU) no meio ambiente, dos quais cerca de 19% são plásticos. A produção anual de plásticos é de aproximadamente 2,2 milhões de toneladas, dos quais 40% destinam-se à indústria de embalagens. Futuramente, essa porcentagem estará nos aterros sanitários. Para contornar esses problemas estão sendo estudadas alternativas como a reciclagem de produtos constituídos de plásticos e a substituição dos plásticos convencionais por biodegradáveis (SOTERO, 2000).

A utilização de plásticos sintéticos possui como principais características o baixo custo, fácil processamento, alta aplicabilidade e durabilidade, sendo esta última característica o fator de maior desvantagem para a sua utilização. Por ser um material hidrofóbico, o plástico não permite a ação microbiana, demorando centenas de anos para se decompor (LEITE et al., 1999).

Nos últimos anos, vários países têm reconhecido a necessidade de se reduzir a quantidade de materiais plásticos desperdiçados e descartados. Estas ações são ainda complementadas com o aumento dos esforços visando a reciclagem destes materiais por meio de iniciativas que combinem praticidade e economia. Dentro deste contexto, deve-se considerar que é desejável que os processos de decomposição destes materiais resultem em subprodutos inertes ou assimiláveis pelo meio ambiente. O interesse pelo uso de matérias primas vegetais em processos industriais é uma consequência natural deste panorama e vem se intensificando nos últimos anos.

Entre as matérias primas vegetais que vêm recebendo considerável atenção no cenário dos recursos renováveis, encontra-se o amido, que é encontrado abundantemente na natureza,

possui caráter renovável, custo relativamente baixo, é uma grande fonte de exploração econômica, podendo ser convertido química, física e biologicamente em compostos úteis à indústria (DA RÓZ et al., 2001).

O amido é um carboidrato altamente polimerizado, composto principalmente por dois polímeros: amilose e amilopectina. A amilose consiste de cadeias lineares (com massa molar de $\approx 10^6$ DA), enquanto a amilopectina possui estrutura ramificada (massa molar $\approx 10^8$ DA). Amidos de diferentes fontes diferem em suas propriedades estruturais e químicas, no conteúdo de água e na razão amilose:amilopectina (CORRADINI et al., 2001).

Dentre as culturas agrícolas que produzem o amido, uma das mais utilizadas no Brasil é a mandioca, sendo o Brasil o segundo maior produtor mundial desta raiz, ficando somente atrás da Nigéria (FAO, 2001).

Cabe ressaltar também que poucos países possuem a capacidade de produzir amido (carboidratos de maneira geral) em larga escala como o Brasil. No entanto, ainda não se está aproveitando adequadamente esse potencial. No caso da mandioca, em diversas regiões do país, a mesma ainda é processada do mesmo modo como se fazia no século XIX. Ainda são poucos os grupos de pesquisa que se dedicam a gerar alternativas que contribuam para a resolução desses problemas. Além do CERAT – Botucatu-SP, cujos trabalhos têm servido de base para todos os pesquisadores da área, poucos grupos de pesquisa permanentes tem surgido.

A obtenção de embalagens biodegradáveis a partir de recursos renováveis une duas necessidades prementes: a criação de alternativas econômicas para a agricultura familiar brasileira e a diminuição dos impactos ambientais causados pelo uso intenso de embalagens originadas de derivados de petróleo (polietileno, poliestireno etc).

Neste trabalho foram estudadas duas alternativas de utilização da fécula de mandioca para a produção de materiais biodegradáveis. Uma delas foi a modificação do amido através de uma reação de acetilação. Experimentalmente, estudou-se a influência da temperatura de reação no grau de acetilação e o aumento da resistência à tração que o acetato de amido pode proporcionar às amostras de papel impregnadas pelo mesmo. A outra alternativa estudada foi a gelatinização do amido com adição de plastificante. Estudou-se a influência da concentração do plastificante sobre a resistência à tração dos filmes obtidos.

Este trabalho está estruturado em capítulos. No capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica abordando a obtenção de plásticos biodegradáveis a partir de fontes naturais. Neste capítulo também é apresentada uma revisão sobre a cultura da mandioca, o amido e suas aplicações e uma visão geral do que já foi desenvolvido no mundo e no Brasil na área de

materiais biodegradáveis. O capítulo 3, referente a Material e Métodos, descreve os detalhes dos experimentos realizados. Os resultados experimentais são apresentados e discutidos no capítulo 4. No capítulo 5 são apresentadas as conclusões e sugestões de trabalhos para a continuidade das pesquisas realizadas. A bibliografia referenciada no texto é apresentada no capítulo 6.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Introdução

Neste capítulo, apresenta-se um panorama geral sobre a obtenção e utilização dos polímeros biodegradáveis, suas definições, classificações, assim como as vantagens e desvantagens da sua utilização. Apresenta-se também uma revisão sobre a cultura da mandioca e a obtenção do amido, bem como uma revisão sobre o amido, suas aplicações na indústria, sua utilização como polímero biodegradável e modificações em sua estrutura como a acetilação e a gelatinização do amido, e também uma visão geral do que está sendo desenvolvido no mundo e no Brasil no que se diz respeito aos materiais biodegradáveis.

2.2. Panorama Geral

Os produtos produzidos com os polímeros sintéticos convencionais são considerados inertes ao ataque imediato de microrganismos. Essa propriedade faz com que esses materiais apresentem um tempo longo de vida e, conseqüentemente, provoquem sérios problemas ambientais, visto que, após o seu descarte, demoram centenas de anos para se decomporem totalmente, aumentando assim a quantidade de lixo plástico descartado no ambiente (ROSA et al., 2001).

A utilização de plásticos sintéticos possui como principais características o baixo custo, fácil processamento, alta aplicabilidade e durabilidade, sendo esta última característica o fator de maior desvantagem para a sua utilização. Por ser um material hidrofóbico, o plástico não permite a ação microbiana, demorando centenas de anos para se decompor (LEITE et al., 1999).

Os polímeros sintéticos mais utilizados em embalagens e recipientes descartáveis são:

- Poliestireno (PS) e Poliestireno Alto Impacto (PSAI);
- Polipropileno (PP);
- Polietileno de Alta Densidade (PEAD);
- Polietileno de Baixa Densidade (PEBD);
- Polietileno Linear (PEL).

Uma solução paliativa usada nas últimas décadas, tem sido o “retrabalho” desses materiais após sua utilização, que aproveita as embalagens já usadas, depois de trituradas, como matéria prima para novos artefatos. Porém, o retrabalho é restrito a alguns segmentos (exemplo: sacos para lixo), devido à qualidade inferior do material retrabalhado. O mercado de embalagens para alimentos, que é um grande consumidor destes polímeros sintéticos, não pode usar produtos de retrabalho, pelas possibilidades de contaminação (LEITE et al., 1999).

Como solução para este problema, surgem os polímeros biodegradáveis que são materiais que se degradam completamente ao ataque dos microrganismos do meio ambiente. Os microrganismos, quando em contato com os plásticos biodegradáveis, secretam enzimas que quebram o material em segmentos cada vez menores, facilitando a sua degradação (SOTERO, 2000).

Novas leis ambientais, responsabilidades sociais, e um crescimento da consciência ambiental em todo o mundo desencadearam a busca por novos produtos e processos que sejam compatíveis com o meio ambiente. Sustentabilidade, ecologia industrial e química verde são os novos princípios que estão guiando o desenvolvimento da nova geração de produtos e processos. O impacto dos recursos naturais usados na fabricação de um produto e o último destino (descarte) do mesmo, quando ele entra na cadeia do lixo, têm sido considerados no desenvolvimento dos produtos. O uso de polímeros naturais, um recurso renovável, e a biodegradabilidade ou reciclabilidade do produto está se tornando um importante critério de desenvolvimento. Isto abre novas oportunidades de mercado para o desenvolvimento de produtos com maior valor agregado baseados em fontes de polímeros naturais (NARAYAN, 2000).

Nos últimos anos, tem havido um interesse crescente, em nível mundial, em relação aos polímeros biodegradáveis, principalmente quando se considera o desenvolvimento de novos produtos que provoquem menor impacto ambiental. No entanto, devido ao seu alto custo, quando comparados com polímeros convencionais, para a maioria das empresas, a utilização de tais polímeros ainda é inviável. Como exemplo, pode-se citar o polietileno de baixa densidade (PEBD), utilizado em muitos produtos do nosso cotidiano como em embalagens, entre outros artefatos, cujo preço gira em torno de 1 dólar o quilo, enquanto que o quilo de um polímero biodegradável custa, em média, 5 a 8 dólares (ROSA et al., 2001).

Como uma solução para a questão do alto custo desses materiais, emerge a necessidade de desenvolvimento de misturas poliméricas biodegradáveis que consistam numa mistura física de dois ou mais tipos de materiais poliméricos ou copolímeros que não são ligados por ligações covalentes (ROSA et al., 2001).

A idéia de utilizar o amido dentro de matrizes poliméricas sintéticas surgiu na década de 70. Os primeiros estudos eram baseados na introdução do amido na matriz polimérica em quantidades menores do que 10%, mantendo a estrutura granular intacta. Neste caso, o amido é somente um enchimento susceptível à degradação enzimática, mas incapaz de afetar as propriedades mecânicas do material final. Uma segunda abordagem, foi o uso de misturas poliméricas. Para a obtenção destas misturas, a estrutura granular do amido deve ser modificada (geralmente por extrusão) para permitir uma mistura completa dos α -glucanos com o polímero sintético (LOURDIN et al., 1995).

Existem várias patentes americanas que abordam a obtenção de materiais biodegradáveis a partir do amido. Dentre elas pode-se citar a obtenção de produtos biodegradáveis com amido expandido (ROESSER et al., 2000; TSAI et al., 1998; LACOURSE e ALTIERI, 1989), a obtenção de folhas e filmes a partir do amido para moldagem de produtos biodegradáveis (ANDERSEN et al., 2001), e a obtenção de produtos biodegradáveis elaborados com amido termoplástico, como uma mistura de amido termoplástico e um polímero biodegradável hidrofóbico (LOERCKS et al., 2001; LORCKS et al., 2001b), amido termoplástico incorporando um componente particulado como enchimento (ANDERSEN e HODSON al., 2001), fibras biodegradáveis feitas de amido termoplástico (LORCKS et al., 2001a).

Outras alternativas para a produção de plásticos biodegradáveis utilizando o amido vêm sendo estudadas como sua modificação química. A formação do acetato de amido é uma dessas modificações, onde as hidroxilas do amido reagem com reagentes acetilantes, e do polímero resultante, um plástico biodegradável pode ser produzido (GROSSI et al., 199-). Outras modificações como a obtenção de éteres, ésteres e carbamatos de amido também são encontradas em patentes para a elaboração de materiais biodegradáveis (MARCK et al., 2001).

O interesse pelo amido como matéria prima para a produção de materiais biodegradáveis deve-se ao fato do mesmo ser encontrado abundantemente na natureza, possuir caráter renovável, custo relativamente baixo, e ser uma grande fonte de exploração econômica, podendo ser convertido química, física e biologicamente em compostos úteis à indústria (DA RÓZ et al., 2001). O amido é uma matéria prima abundante que permite o desenvolvimento de produtos recicláveis. Quando biodegradado ou incinerado este material libera CO_2 para a atmosfera (ROSA et al., 2001).

A figura 2.1 mostra o ciclo fechado teórico do amido, ou seja, a partir da mandioca se obtém o amido (fécula). Este amido é transformado em embalagens biodegradáveis que após utilização são descartadas e levadas à compostagem. Durante sua biodegradação, o composto liberará CO_2 para a atmosfera e servirá como substrato para a planta da mandioca que irá produzir o amido, fechando assim o ciclo.

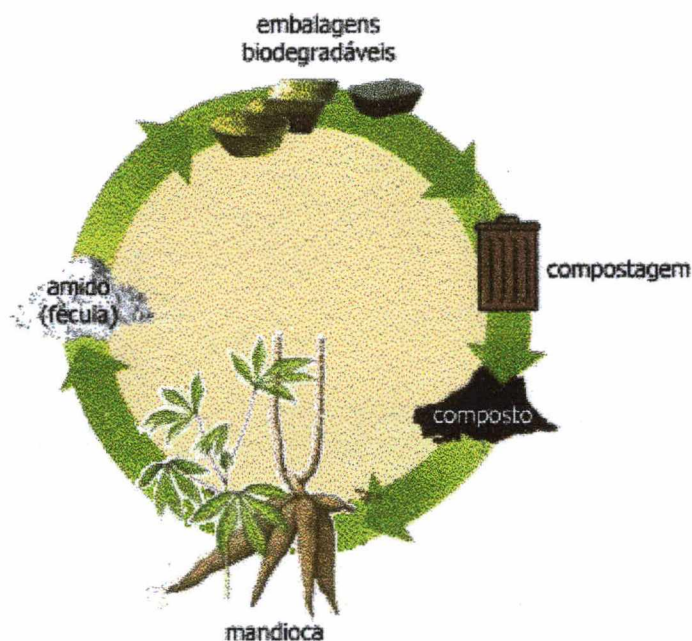


Figura 2.1 – Ciclo Teórico do Amido

O Brasil é um país que possui enorme potencial de produção de amido em grande escala. Dentre as matérias primas que produzem o amido, uma das mais utilizadas no Brasil é a mandioca. Pode se creditar isso ao fato de o Brasil ser o segundo maior produtor mundial de mandioca, ficando somente atrás da Nigéria (FAO, 2001). Sendo assim, a geração de alternativas tecnológicas para a utilização industrial da mandioca deve ser de interesse da agroindústria nacional.

2.3. Polímeros biodegradáveis

2.3.1. Definições

Biodegradação é um processo natural pelo qual compostos orgânicos do meio ambiente são convertidos em compostos mais simples, mineralizados e redistribuídos através de ciclos elementares como o do carbono, nitrogênio e enxofre. A biodegradação pode ocorrer somente dentro da biosfera onde os microrganismos têm um papel principal no processo (CHANDRA e RUSTGI, 1998).

Os polímeros biodegradáveis são definidos como aqueles que passam por uma quebra da cadeia polimérica por microrganismos, levando à mineralização. Por exemplo, o amido é biodegradável porque pode ser metabolizado por um grande número de organismos (NAYAK, 1999).

Na tabela 2.1, FEIL (1995) fornece definições de biodegradação, degradação biológica, degradabilidade biológica e mineralização.

Tabela 2.1 – Definições

Biodegradação	O processo irreversível pelo qual o material passa por mudanças físicas, químicas, e/ou bioquímicas levando ao aumento da entropia como definido pela segunda lei da termodinâmica.
Degradação biológica	Degradação catalisada pela atividade biológica, levando à mineralização e biomassa.
Degradabilidade biológica	Extensão pela qual a degradação biológica leva à mineralização e biomassa.
Mineralização	A conversão da matéria (orgânica), que ocorre naturalmente, em gases e elementos inorgânicos.

2.3.2. Classificação dos polímeros biodegradáveis

Segundo NAYAK (1999), os polímeros e plásticos biodegradáveis são classificados de maneira geral em três categorias: (1) polímeros naturais biodegradáveis, (2) polímeros sintéticos biodegradáveis, e (3) polímeros naturais modificados biodegradáveis.

Os polímeros naturais biodegradáveis são geralmente produzidos na natureza por todos os organismos vivos, sem interferência humana. Estes materiais são derivados de recursos naturais como plantas e fermentação bacteriana (SYSTEMMUD, 2001). Os polímeros naturais mais difundidos são os polissacarídeos, como a celulose e o amido. Outras categorias importantes de polímeros naturais são os poliésteres, tais como os polihidroxialcanoatos, as proteínas e outros (NAYAK, 1999).

Uma variedade de compostos sintéticos de baixo peso molecular são biodegradáveis, entretanto muito poucos compostos poliméricos sintéticos são biodegradáveis. Dentro dos polímeros sintéticos, os poliésteres alifáticos são geralmente conhecidos por serem susceptíveis ao ataque biológico. Polietileno adipato (PEA) e policaprolactona (PCL) são degradados por *Pencillium* spp., e poliésteres alifáticos e alicíclicos como os poliuretanos e copoliésteres são hidrolisados por várias lipases e esterases (NAYAK, 1999).

Como exemplo dos polímeros naturais modificados biodegradáveis, temos as misturas poliméricas de polímeros naturais e polímeros sintéticos. Várias misturas plásticos-polissacarídeos têm sido testadas, na maioria contendo amido, celulose, e seus derivados como polissacarídeos. Mais recentemente, houve um substancial interesse nas misturas plásticos-polissacarídeos, que são um pouco biodegradáveis. Estas misturas sugerem uma desejável alternativa aos plásticos não degradáveis. Os principais materiais degradáveis são as misturas de amido e polietileno (NAYAK, 1999).

2.3.3. Biofilmes

Biofilmes são materiais finos e flexíveis produzidos a partir de biopolímeros. Podem ser filmes comestíveis ou não e atuar como coberturas (revestimentos) de alimentos (SOBRAL, 2001).

Os principais biopolímeros usados na elaboração de biofilmes são polissacarídeos e proteínas (LOURDIN et al., 1995; GARCIA et al., 1998; SOBRAL, 2000).

O uso desses materiais em embalagens para alimentos depende, além de parâmetros como custo e disponibilidade, de suas propriedades funcionais: mecânicas (resistência e flexibilidade), ópticas (cor e opacidade), de barreira (permeabilidades ao vapor de água, ao O₂ e ao CO₂), solubilidade em água e propriedades sensoriais. Essas propriedades dependem do biopolímero usado (conformação, peso molecular, distribuição de cargas, polaridade), das condições de fabricação (pH, tratamento térmico da solução, tipo e teor de aditivos, como os plastificantes) e das condições ambientais (temperatura e umidade relativa), importantes por causa da natureza higroscópica dos biopolímeros e dos plastificantes usados (SOBRAL, 2000).

As fracas propriedades mecânicas destes filmes constituem um dos maiores problemas ainda não solucionados. (LOURDIN et al., 1995).

Os filmes obtidos a partir do amido são conhecidos por exibirem baixa permeabilidade ao oxigênio. Entretanto, as propriedades de barreira dos filmes de amido são significativamente afetadas pela umidade do ar. Para polímeros sintéticos, um aumento na sua cristalinidade ocasiona um aumento das propriedades de barreira do material. Isto também pode ocorrer para os filmes de amido (RINDLAV et al., 1997).

Quando se quer utilizar um material como barreira, as propriedades de formação de filme do amido podem ser aplicadas, e suas propriedades mecânicas podem ser controladas pela adição de plastificantes tais como o glicerol. Uma das vantagens do uso de filmes hidrofílicos comestíveis como os de amido para a proteção de alimentos é a sua capacidade de atuar como barreira ao oxigênio (FORSSELL et al., 2002).

Nos biofilmes baseados no amido, uma variedade de propriedades mecânicas mostram-se dependentes de sua composição ou dos parâmetros de processo. Alguns exemplos destes parâmetros que afetam as propriedades mecânicas de amidos plasticizados são a fonte do amido, os teores de água e de plastificante durante a formação do filme. Uma desvantagem dos plásticos baseados no amido é a sua sensibilidade à água e o envelhecimento. Variações do teor de água do material como uma função de mudanças na umidade relativa do ar

ambiente leva a mudanças na temperatura de transição vítrea (T_g) ou na cristalização da amilose e da amilopectina. Estes efeitos causam mudanças (incontroláveis) nas propriedades mecânicas (HULLEMAN et al., 1999).

Filmes hidrofílicos e revestimentos, tais como os de proteína e polissacarídeos, possuem, sob certas condições de umidade relativa e temperatura, uma boa barreira ao O_2 e ao CO_2 , mas uma fraca barreira ao vapor de água. Em produtos embalados (frutas), a barreira ao O_2 e ao CO_2 levam à redução na taxa de respiração, limitando a exposição ao ambiente com oxigênio e aumentando internamente o nível de dióxido de carbono, e com isso, retardando o amadurecimento. A fraca barreira ao vapor de água permite o movimento de vapor de água através do filme, e com isso impede a condensação da água que pode favorecer o crescimento de microrganismos contaminantes (GARCIA et al., 1998).

A amilose é a responsável pela capacidade de formação de filmes do amido. Outro importante componente dos biofilmes é o agente plastificante, utilizado para deixar os filmes menos quebradiços e melhorar sua flexibilidade e extensibilidade. Os plastificantes reduzem as forças intermoleculares e aumentam a mobilidade das cadeias dos polímeros. Eles são mais compatíveis com os polímeros formadores de filmes. Compostos hidrofílicos como os polióis (glicerol, sorbitol, polietilenoglicol) e ácido láctico são comumente utilizados em formulações de filmes hidrofílicos (GARCIA et al., 1998).

Segundo MAHMOND & SAVELLO (1992) e CUQ et al. (1996), citados por SOBRAL (2000), outro parâmetro que influencia as propriedades dos biofilmes é a espessura, que geralmente não é considerada em diversos estudos. O controle da espessura dos biofilmes é difícil, sobretudo no processo de produção do tipo “*casting*” (SOBRAL, 2000).

2.3.4. Vantagens e desvantagens dos bioplásticos

Uma desvantagem dos bioplásticos é o fato de eles serem, exceto os plásticos obtidos a partir do amido, mais caros do que os plásticos sintéticos como o polietileno (FEIL, 1995). Os bioplásticos são geralmente também sensíveis à água (FEIL, 1995; HULLEMAN et al., 1999).

Por outro lado, os bioplásticos não somente se assemelham aos plásticos sintéticos, como também têm propriedades similares, o que os faz adequados para o processamento em maquinário convencional. Aliado a isso, o preço do material bruto é favorável. Por isso a substituição parcial dos plásticos sintéticos por plásticos obtidos a partir de vegetais aparenta

ser atrativa. Para a agricultura pode ser uma excelente solução. Significaria um aumento necessário nas vendas dos produtos agrícolas em termos de produção adicional e aumento do valor agregado (FEIL, 1995).

A substituição dos plásticos sintéticos por alternativas renováveis, baseadas nos vegetais, leva à redução do uso de combustíveis fósseis. Os bioplásticos são degradados rapidamente e não precisam ser incinerados. O lixo destes plásticos pode ser compostado, onde são mineralizados a baixas temperaturas por microrganismos. O dióxido de carbono, que é liberado quando os plásticos são degradados, é consumido pelas plantas que o utilizam para a síntese dos biopolímeros. Por isso não há liberação de dióxido de carbono para a atmosfera. Isto mostra que os bioplásticos podem aumentar significativamente a qualidade do composto (FEIL, 1995).

2.4. Mandioca

Originária da América do Sul, a mandioca se constitui em um dos principais alimentos energéticos para cerca de 500 milhões de pessoas, sobretudo nos países em desenvolvimento, onde é cultivada em pequenas áreas com baixo nível tecnológico. Mais de 80 países produzem mandioca, sendo que o Brasil participa com cerca de 14% da produção mundial (EMBRAPA, 2001).

A figura 2.2 mostra os principais países produtores de mandioca, segundo a FAO (2001).

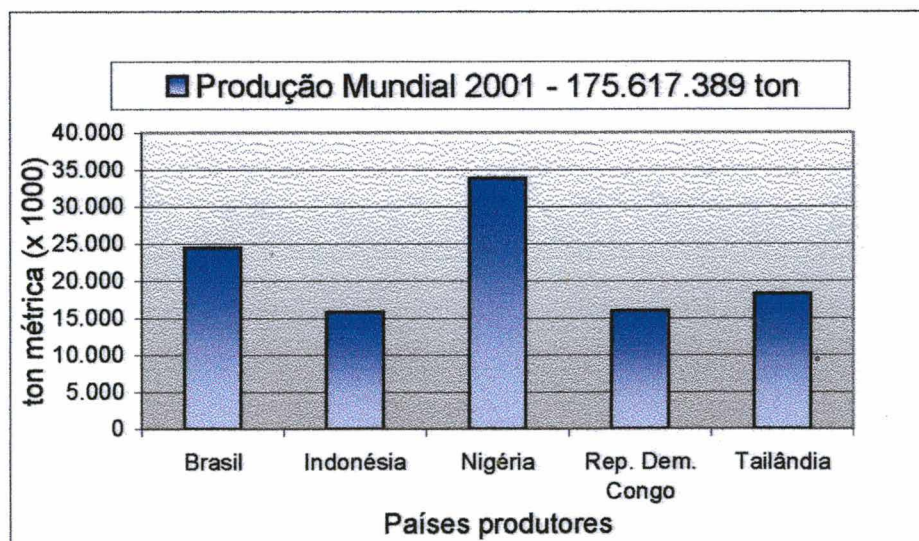


Figura 2.2 – Produção de Mandioca (FAO, 2001)

De fácil adaptação, a mandioca é cultivada em todos os estados brasileiros, situando-se entre os nove primeiros produtos agrícolas do País, em termos de área cultivada, e o sexto em valor de produção.

Além da destacada importância na alimentação humana e animal, as raízes de mandioca são também utilizadas como matéria-prima em inúmeros produtos industriais.

A cultura da mandioca é uma das mais importantes fontes de carboidratos para os consumidores de renda mais baixa em países tropicais da América Latina. A mandioca é produzida principalmente por produtores de pequeno porte, com pouco ou nenhum uso de tecnologia moderna, especialmente agroquímicos.

A parte aérea da mandioca pode ser consumida pelos animais na forma "in natura", sob forma de silagem, feno ou peletizada, pura ou misturada com outros alimentos (EMBRAPA, 2001).

A mandioca apresenta potencialidades para participar de outros mercados alternativos. Por ser a mandioca rica em amido, este é o principal produto obtido a partir dela, pois dele obtém-se o maior número de aplicações e sub-produtos. O amido acumula-se nas raízes e funciona como um depósito de reservas para os períodos de crescimento e dormência das plantas. Ele é usado nas indústrias química, alimentícia, metalúrgica, papelreira, têxtil, farmacêutica, plástica, em lamas para perfuração de poços de petróleo, lavanderias, etc. Pode ser modificado através de processos físico-químicos e apresenta certa estabilidade em água fria (ABAM, 2001; EMBRAPA, 2001).

Segundo a EMBRAPA (2001), o uso de derivados de amido para uso alimentar se justifica pelas seguintes razões:

- 1) é provido de atributos funcionais que os amidos nativos, normalmente, não possuem. Na mistura para pudim, o amido provê a capacidade espessante, uma textura suave e capacidade de atuar de forma instantânea;
- 2) o amido é uma matéria-prima abundante e fácil de se obter;
- 3) a utilização do amido pode representar uma vantagem econômica quando comparado com outros polímeros como as gomas, que são de alto custo.

2.5. Amido (Fécula)

Fécula e amido são sinônimos. Entretanto, costuma-se chamar de amido à fração amilácea encontrada nos órgãos aéreos, tais como grãos e frutos, e de fécula, à encontrada nas raízes e tubérculos. A diferença de denominação indica uma diferença não de composição química, mas sim a origem do produto amiláceo e uma diferenciação funcional e tecnológica (CEREDA et al., 1994).

O amido de mandioca (fécula) natural possui um sabor suave e pasta clara. Os amidos, nativos ou modificados, podem ser usados para diversos fins industriais.

Na indústria de alimentos como:

- Espessante, utiliza as propriedades de gelatinização em cremes, tortas, pudins, sopas, alimentos infantis, molhos, caldos, etc;
- Recheio, aumento do teor de sólidos em sopas enlatadas, sorvetes, conservas de frutas, preparados farmacêuticos, etc;
- Ligante, impede a perda de água durante o cozimento em salsichas, carne enlatada, etc;
- Estabilizante, capacidade de retenção de água em sorvetes, fermento em pó, etc;
- Utilizado também para produtos de panificação na elaboração de pães, biscoitos, extrusados e outros.

Na Indústria Têxtil:

- Engomagem dos tecidos, para reduzir ruptura e desfibramento nos teares;
- Estamparia, para espessar os corantes e agir como suporte das cores.

Na Indústria de Papel: para dar corpo, aumenta a resistência a dobras; no acabamento, melhora a aparência e a resistência; goma, para sacos comuns de papel, papel laminado, ondulado e caixas de papelão (EMBRAPA, 2001).

O amido pode sofrer modificações físicas, químicas ou enzimáticas, dando-lhe características próprias para aplicações industriais específicas: polvilho doce, polvilho azedo, amidos modificados, amido pré-gelatinizado, amido modificado por ácidos, amido fosfatado, amido oxidado por hipocloreto de sódio, amido inter cruzado ou amido com ligação cruzada, glicose e xarope de glicose (EMBRAPA, 2001).

O amido é formado por grânulos microscópicos e quando puro é branco, insípido e inodoro. É insolúvel em água, na qual forma uma suspensão leitosa, separando-se após repouso. Seco ao ar, é higroscópico. Nesta forma granular é chamado amido nativo (CEREDA et al., 1994; IQSC, 2001).

A figura 2.3 mostra uma foto da fécula de mandioca.



Figura 2.3 – Foto do Amido (Fécula) de Mandioca.

O amido é obtido a partir de fontes renováveis, sendo biossintetizado e estocado pelas plantas na forma de grânulos de tamanhos variáveis, que dependem da fonte (SOUZA e ANDRADE, 2000).

O amido é um homopolímero constituído de repetições de unidades de anidroglicose (IQSC, 2001). Sua estrutura química está representada na figura 2.4.

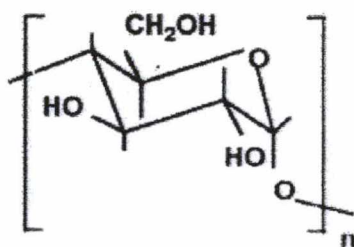


Figura 2.4 – Estrutura do amido (CHANDRA e RUSTGI, 1998)

O amido é formado por dois tipos de polímeros: a amilose e a amilopectina (BOBBIO e BOBBIO, 1995; DA RÓZ et al., 2001; CORRADINI et al., 2001).

A amilose é formada por unidades de anidroglicose ligadas por ligações α -1,4 resultando num polímero não ramificado (BOBBIO e BOBBIO, 1995; BULÉON et al., 1998; DA RÓZ et al., 2001; IQSC, 2001). A estrutura química da amilose está representada na figura 2.5.

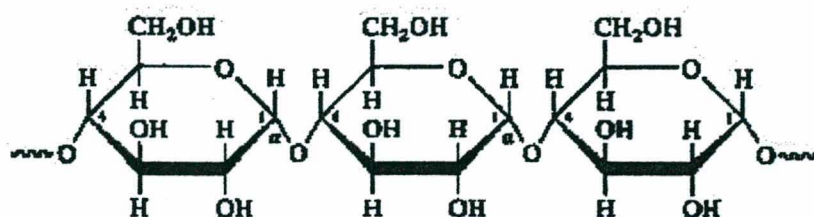


Figura 2.5 – Estrutura da Amilose.

A amilopectina é constituída de unidades de anidroglicose também ligadas umas às outras por ligações α -1,4. Ela se distingue da amilose por apresentar cerca de 4-5% das unidades de anidroglicose unidas entre si por ligações α -1,6 resultando num polímero ramificado (BOBBIO e BOBBIO, 1995; BULÉON et al., 1998; DA RÓZ et al., 2001; IQSC, 2001). A estrutura química da amilopectina está representada na figura 2.6.

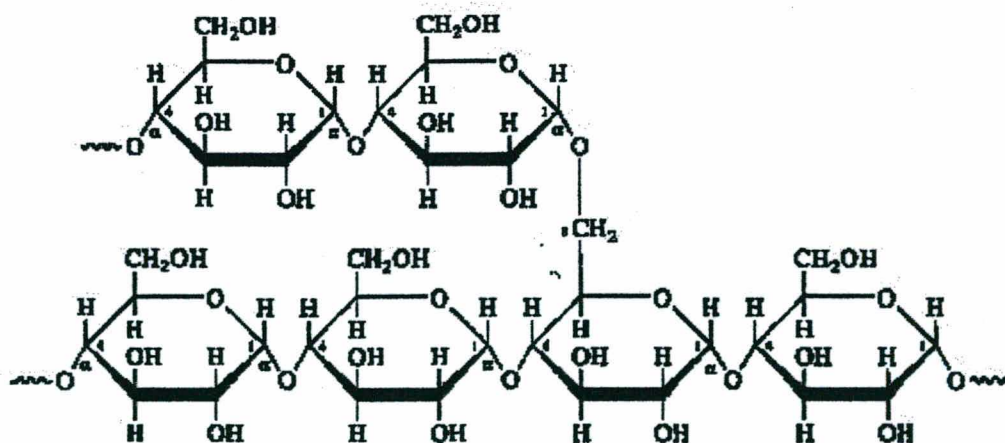


Figura 2.6 – Estrutura da Amilopectina.

Amidos de diferentes fontes diferem em suas propriedades estruturais e químicas, no conteúdo de água e na razão amilose/amilopectina. A maioria dos amidos nativos apresentam de 20-30% de amilose (CORRADINI et al., 2001). Em geral, a amilose compõe 20% em peso do grânulo, e a amilopectina o restante. (CHANDRA e RUSTGI, 1998). O amido de mandioca apresenta cerca de 17-18% de amilose (BOBBIO e BOBBIO, 1995; IQSC, 2001).

A tabela 2.2 mostra a composição para diversas fontes comerciais de amido, no que diz respeito à razão amilose/amilopectina.

Tabela 2.2 – Razão amilose/amilopectina de amidos comerciais

Fonte de Amido	% Amilose	% Amilopectina
Arroz	30	70
Batata	20	80
Mandioca	17	83
Milho	27	73
Trigo	25	75
Waxy	0 - 1	99 - 100
Alta amilose	70	30

Fonte: IQSC, 2001

Os grânulos de amido apresentam birrefringência quando observados em microscópio óptico sob luz polarizada, o que indica um certo grau de organização molecular. A parte linear das moléculas de amilopectina forma estruturas helicoidais duplas, estabilizadas por pontes de hidrogênio entre grupamentos hidroxila. São elas que dão origem às regiões cristalinas dos grânulos. A região amorfa é composta pelas cadeias de amilose e pelas ramificações da amilopectina (SOUZA e ANDRADE, 2000). Por possuir regiões cristalinas e amorfas o amido é considerado um polímero parcialmente cristalino (SOEST et al., 1996; CORRADINI et al., 2001).

SLADE e LEVINE (1987) citados por LAI e KOKINI (1991) usaram o modelo da micela franjada (figura 2.7) para conceituar a rede tridimensional do amido, composta por regiões microcristalinas ligadas por ligações cruzadas às regiões amorfas de segmentos de cadeia flexível.



Figura 2.7 – Modelo da “micela franjada” para a estrutura cristalina-amorfa de polímeros parcialmente cristalinos (LAI e KOKINI, 1991).

Para um polímero parcialmente cristalino como o amido, há três transições características possíveis: uma transição vítrea a T_g para os componentes amorfos, uma transição de fase a T_m para os componentes cristalinos, e uma transição de cristalização a T_d para os componentes completamente amorfos, mas cristalizáveis (LAI e KOKINI, 1991), como mostra a análise de calorimetria diferencial de varredura, na figura 2.8.

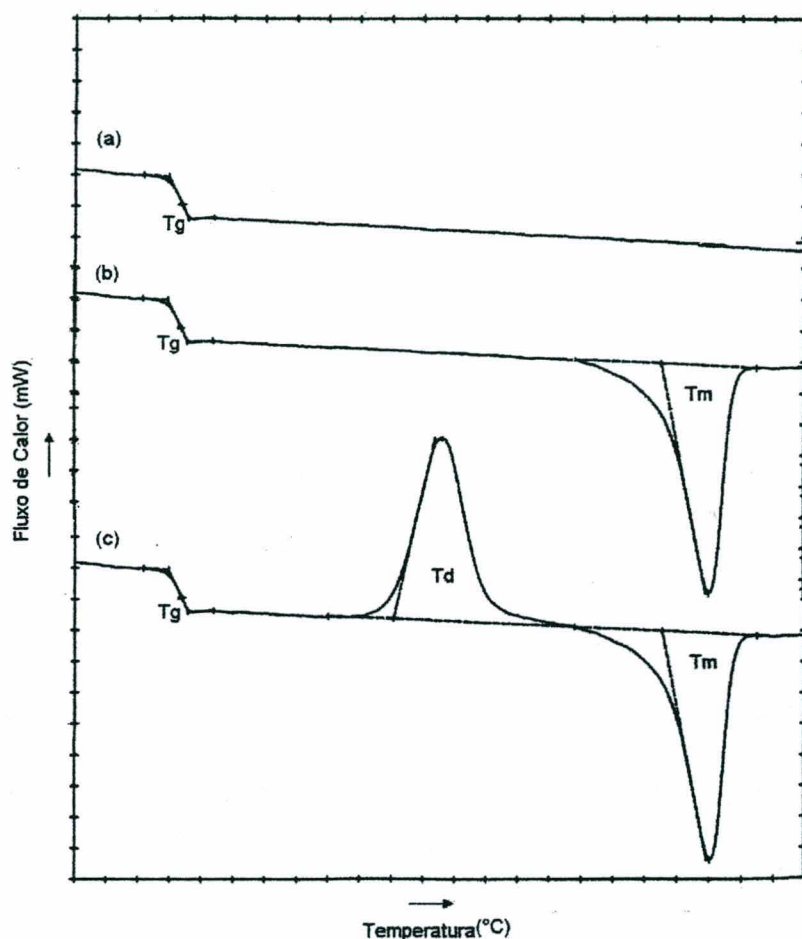


Figura 2.8 – Calorimetria diferencial de varredura idealizada mostrando as transições características de polímeros que mostram as curvas (a) T_g para um material amorfo; (b) T_g e T_m para um material parcialmente cristalino; e (c) T_d entre T_g e T_m para um material amorfo, mas cristalizável.

O amido de mandioca é obtido através das raízes de mandioca devidamente limpas, descascadas, trituradas, desintegradas, purificadas, peneiradas, centrifugadas, concentradas, desidratadas e secadas. É extremamente versátil e alcança uma eficiência incomparável em todas as suas aplicações. Quanto mais clara a cor, melhor é a qualidade do amido. A cor indica se a mandioca utilizada é velha ou não, como também a limpeza com que o amido é processado (ABAM, 2001). Na figura 2.9, é mostrado um fluxograma representando o processamento das raízes de mandioca para a obtenção da fécula.

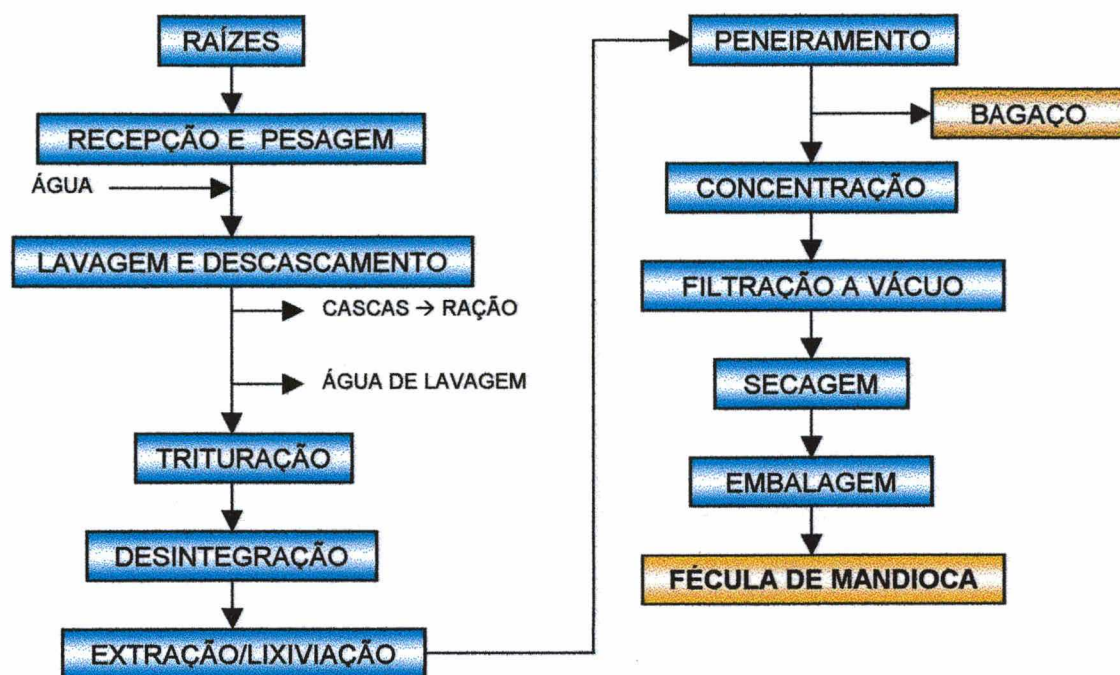


Figura 2.9 – Fluxograma para a produção de fécula de mandioca.

Atualmente, vários métodos de obtenção de plásticos biodegradáveis a partir do amido vêm sendo testados, como mistura de amido termoplástico com alginato de sódio (SOUZA e ANDRADE, 2001), misturas de amido com PCL, PHB e PHBV (ROSA et al., 2001), misturas de amido e lignossulfonato (MORAIS et al., 2001), amidos plastificados com glicóis (DA RÓZ et al., 2001), revestimento de alimentos com amido plasticizado (GARCIA et al., 1998; VICENTINI et al., 1999), misturas de polietileno e polipropileno com amido granular (FEIL, 1995; CHANDRA e RUSTGI, 1998), misturas de amido e polímeros sintéticos como o amido-g-caprolactona (NAYAK, 1999), amidos termoplásticos (FRINGANT et al., 1996; DA RÓZ et al., 2001; MORAIS et al., 2001) e misturas de amido e compósitos (CARVALHO et al., 2000).

Devido a suas propriedades físicas e químicas, diferentes métodos são usados para processar o amido em materiais para embalagem: extrusão, moldagem por injeção, moldagem por sopro e solidificação por termoprensagem (FEIL, 1995; LOURDIN et al., 1997; HOFMANN et al., 1998).

O amido pode ser usado em vários setores da indústria química, e com a introdução de grupos substituintes, no lugar de suas hidroxilas, pode sofrer alterações em sua estrutura e em

conseqüência suas áreas de aplicação podem ser totalmente modificadas. A formação do polímero acetato de amido é uma destas modificações (GROSSI, 199-).

CEREDA et al. (1994) cita algumas vantagens da utilização da fécula como plástico biodegradável:

- a fécula permite trabalhar a uma temperatura inferior aquela do amido de milho;
- a fécula é mais facilmente degradada por enzimas e por microrganismos;
- os filmes de amido são mais transparentes.

2.6. Acetilação do amido

A natureza hidrofílica do amido é a principal limitação no desenvolvimento de materiais baseados no amido. De fato, tais produtos são altamente sensíveis à água, e suas propriedades dependem da umidade ambiente. A derivação química há muito tempo tem sido estudada como uma maneira de resolver este problema e produzir materiais à prova d'água. Dependendo da natureza dos substituintes e do grau de substituição (GS), as propriedades do amido modificado podem variar de uma maneira bem ampla (FRINGANT et al., 1998).

A modificação química do amido mais interessante é a acetilação. Esta reação permite a preparação de um material termoplástico e hidrofóbico (FRINGANT et al., 1996).

A acetilação do amido é uma modificação química que é conhecida há mais de um século. No amido modificado, parte dos grupos hidroxila dos monômeros de glicose é convertida em grupos -O-(etanoato) (GRAAF et al., 1995), ou seja, a acetilação do amido é a esterificação dos grupos hidroxila da unidade de anidroglicose da molécula de amido (TOMKA, 2000).

A formação do acetato de amido é uma das modificações químicas que o amido pode sofrer para aumentar sua área de aplicação pela indústria. O plástico produzido a partir do acetato de amido tem grande potencial de uso, pois é biodegradável, e pode ajudar a reduzir a poluição causada pelos plásticos tradicionais derivados do petróleo (GROSSI et al., 199-).

O acetato de amido tem aplicações que são reguladas por suas características, tais como, o grau de acetilação (ou grau de substituição, (GS)) e peso molecular, entre outras. Estas características determinam se o acetato de amido pode ser, por exemplo, usado em alimentos, aplicação na qual o FDA (Food and Drug Administration – USA) recomenda um grau de substituição abaixo de 2,5%. Por outro lado, as características plásticas do polímero dependem do seu peso molecular (GROSSI et al., 199-).

A modificação dos grupos hidroxila do amido por esterificação química para formar ésteres de amido com grau de substituição apropriado (1.5 a 3.0 GS) confere termoplasticidade e resistência à umidade (TREADWAY, 1946; NARAYAN, 2000). A resistência à umidade de ésteres de amido é significativamente maior do que a do amido não modificado (NARAYAN, 2000).

A esterificação com ácidos orgânicos (do ácido acético aos ácidos graxos) é conhecida por resultar em material termoplástico e hidrofóbico, quando o GS é alto o suficiente. A acetilação do amido tem sido estudada com essa finalidade (FRINGANT et al., 1998).

O amido acetilado possui muitas vantagens como uma fibra estrutural ou um polímero formador de filmes quando comparado ao amido nativo. A acetilação do amido é uma reação bem conhecida e é relativamente fácil de realizá-la. O acetato de amido é consideravelmente mais hidrofóbico do que o amido e tem-se mostrado ter melhor retenção de propriedades de tensão em meios aquosos. Outra vantagem que o acetato de amido tem é o aumento da solubilidade em solventes simples para a formação de filmes em comparação ao amido. O grau de acetilação é facilmente controlado pela transesterificação, permitindo que os polímeros sejam produzidos numa faixa de hidrofobicidade (CHANDRA e RUSTGI, 1998).

O Grau de Substituição (GS) indica o número médio de substituições por unidade de anidroglicose no amido. O maior GS possível é 3 porque existem três grupos hidroxila (OH) disponíveis por unidade de anidroglicose (MILADINOV e HANNA, 2001).

Acetatos de amido com alto grau de substituição não são biodegradáveis. RIVARD et al (1992) citado por NARAYAN et al. (1999) mostraram que sobre condições anaeróbicas, os ésteres de amido com grau de substituição acima de 1,7 não são biodegradáveis.

Um melhor balanço das propriedades mecânicas, resistência à umidade, processabilidade e taxa de biodegradação se encontra preferencialmente na faixa de 1,2 a 1,7 do grau de substituição (NARAYAN et al., 1999).

Os produtos de acetato de amido obtidos por métodos convencionais para uso em alimentos e em plásticos são descoloridos e são caracterizados por terem menos do que 10% do peso molecular dos carboidratos. Isto se deve porque o amido é despolimerizado durante uma rápida reação exotérmica, catalisada por ácido sulfúrico (FEUER, 1998).

Existem várias patentes abordando a modificação química do amido, principalmente a esterificação química do amido, onde são descritos vários métodos para a obtenção dos ésteres de amido. O método mais utilizado envolve a utilização de uma mistura acetilante composta de ácido acético glacial e anidrido acético (FEUER, 1998; ELION, 1993; LOHMAR, 1953; TREADWAY, 1946; MURRAY, 1945; LINDSAY e HEIGHTS, 1944) na

presença de uma mistura catalisadora, geralmente contendo ácido sulfúrico (MURRAY, 1945). Outras patentes utilizam outros compostos na mistura acetilante como a piridina (PACSU e MULLEN, 1945) e a formamida (CARSON, 1952).

2.7. Gelatinização do amido

Apesar da maioria das recentes pesquisas estarem focadas na conversão do amido em material termoplástico por um processo de extrusão, outros métodos de preparação de filmes, a partir de solução ou gel, têm sido usados como uma alternativa interessante (RINDLAV et al., 1997).

Alguns fenômenos afetam as propriedades dos amidos. Um deles é a gelatinização, o processo de transformação do amido granular em pasta viscoelástica. Durante o aquecimento de dispersões de amido em presença de excesso de água, inicialmente ocorre o inchamento de seus grânulos até temperaturas nas quais ocorre o rompimento dos mesmos, com destruição da ordem molecular e mudanças irreversíveis nas suas propriedades. A temperatura na qual ocorre este tipo de transformação é chamada de temperatura de gelatinização. Por outro lado, quando o amido é aquecido em presença de pequenas quantidades de água, o fenômeno que indica o rompimento de seus grânulos é conhecido como fusão (SOUZA e ANDRADE, 2000).

A tabela 2.3 mostra as temperaturas de gelatinização de alguns amidos.

Tabela 2.3 – Intervalos de temperatura de gelatinização de alguns amidos.

Amido	Intervalo de Temperatura de Gelatinização (°C)
Batata	56 – 66
Mandioca	58 – 70
Milho	62 – 72
Sorgo	68 – 75
Trigo	52 – 63
Arroz	61 – 77
Milho Ceroso	63 – 72

Fonte: BOBBIO e BOBBIO, 1995.

WANG et al. (1991) citado por LAI e KOKINI (1991) define uma umidade acima de 63% como excesso de umidade. Isto resulta em uma razão mínima requerida para a completa gelatinização de 14 moléculas de água para uma unidade de anidroglicose. Durante a gelatinização, a água penetra primeiro na região amorfa, iniciando o inchamento do grânulo de amido e resultando num decréscimo da birrefringência. Com o aumento da temperatura, o movimento térmico das moléculas e a solvatação por forças do inchamento levam a um decréscimo da ordem e perturbação das regiões cristalinas com desenrolamento das dupla-hélices até a estrutura granular ser perturbada completamente e um *sol* é obtido, como mostra a figura 2.10.

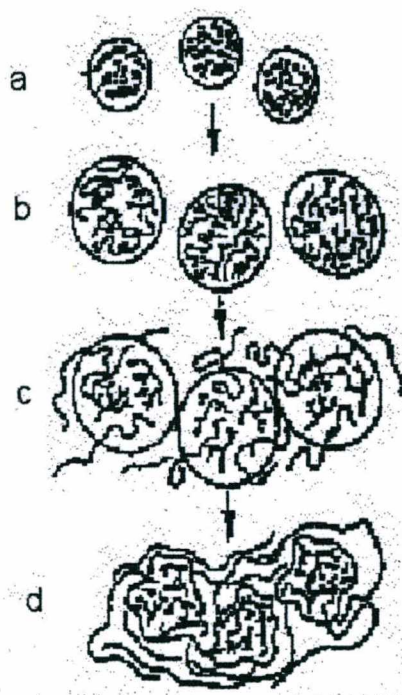


Figura 2.10 – Mecanismo de gelatinização do amido (LAI e KOKINI, 1991).

A figura 2.10 mostra o mecanismo de gelatinização do amido, onde (a) são os grânulos de amido feitos de amilose (linear) e amilopectina (ramificada); (b) com a adição de água há uma quebra na cristalinidade da amilose e os grânulos incham; (c) a adição de calor e mais água causam um maior inchaço, a amilose começa a se difundir para fora do grânulo; (d) os grânulos, agora compostos na maior parte por amilopectina, sofrem um colapso e são mantidos em uma matriz de amilose formando um gel (LAI e KOKINI, 1991).

Acredita-se que a expansão do amido em água depende do seu grau de gelatinização. Temperatura e teor de umidade são os principais fatores que influenciam a gelatinização e, portanto a expansão do amido. A gelatinização é um processo endotérmico, que começa com

a transição vítrea. A transição vítrea do amido ocorre a uma temperatura específica (T_g) que depende da origem do amido. A maioria dos materiais plásticos tem transições vítreas similares antes de fundirem. Esta temperatura pode ser influenciada pela presença de aditivos (MILADINOV e HANNA, 2001).

A gelatinização do amido pode ser acompanhada por vários métodos como o de digestão enzimática, medindo mudanças na viscosidade e por calorimetria diferencial de varredura (DSC). O DSC é amplamente utilizado para caracterizar a conversão induzida termicamente de amidos como uma função do teor de umidade. Os resultados obtidos são interpretados como sendo relacionados como a quebra das pontes de hidrogênio da ligação amido-amido em favor das ligações amido-água, com aumento da entropia (LAI e KOKINI, 1991).

2.8. Polímeros biodegradáveis no Brasil e no mundo

Talheres, sacos de lixo, filmes para proteger alimentos, escovas de dente e até brinquedos já estão sendo feitos de plástico biodegradável. Mas isso é raro. No mundo, até 1998, apenas 27 empresas tinham unidades dedicadas à fabricação desse tipo de material: 10 na Europa, 10 nos Estados Unidos e 7 na Ásia (IBAÑEZ, 1998).

A figura 2.11 mostra produtos biodegradáveis (talheres) produzidos a partir do amido utilizados em restaurantes *fast-food* da Europa e Estados Unidos.



Figura 2.11 – Talheres biodegradáveis produzidos a partir de amido (BIOCORP, 2001).

Um dos plásticos biodegradáveis mais promissores é o polihidroxibutirato (PHB). Ele é produzido por uma grande variedade de organismos, cuja função, basicamente, é substância de reserva. Isto quer dizer que, para diversos organismos, principalmente bactérias do solo, o PHB é sintetizado quando existe grande oferta de alimentos, em geral açúcar, gorduras e álcoois, e consumido quando falta. No Brasil, o início das pesquisas com o PHB surgiu de uma parceria entre a Cooperativa dos Produtores de Cana, Açúcar e Álcool do Estado de São Paulo (Copersucar) com várias instituições de pesquisa e desenvolvimento (SOTERO, 2000).

Os campos de aplicação em desenvolvimento para o PHB envolvem embalagens para defensivos agrícolas, vasilhames e filmes para alimentos, produtos injetados, tais como, brinquedos e material escolar, materiais descartáveis, tais como pentes, escovas e barbeadores e embalagens para produtos de uso agrícola. Esse novo material dura mais de quatro anos em prateleiras e armários e leva menos de seis meses para se transformar em água e gás carbônico quando depositados em ambientes ricos em bactérias, como os aterros sanitários (SOTERO, 2000).

Entre os produtos biodegradáveis já à venda no mercado europeu, por exemplo, há sacos para embalar mudas de plantas que são absorvidos no contato com a terra, permitindo que as raízes novas fiquem protegidas até ganhar forças. Nos Estados Unidos, algumas indústrias oferecem brinquedos feitos de plástico não apenas descartável, mas também comestível, com uma mistura de amido e corantes não tóxicos (IBAÑEZ, 1998).

No Brasil, existe um investimento por parte de grupos de pesquisa para obter plásticos biodegradáveis por outros meios. A PVD, empresa exportadora de cera, desenvolveu uma mistura de pó de carnaúba e a fécula de mandioca para a produção de copos de plástico biodegradável. A Khel, empresa de São Carlos (SP), patenteou, no final de 1997, um novo composto feito à base de óleo de mamona e amido que substitui o “isopor” (poliestireno expandido) tradicional. A substituição do “isopor”, subproduto do petróleo, evitará o uso industrial do clorofluorcarbonato (CFC), que prejudica a camada de ozônio. O Centro de Raízes e Amidos Tropicais (CERAT), da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, em Botucatu (SP), utiliza o amido e o farelo de mandioca na fabricação de pratos tipo “isopor”, papel e papelão para caixas de ovos (SOTERO, 2000).

Nos últimos anos, surgiram alguns grupos de pesquisa na área de biofilmes e polímeros biodegradáveis no Brasil, dentre os quais podemos citar algumas universidades como UNICAMP, USP, UNESP (CERAT), UFSCar, UEPG, UEL e institutos de pesquisa como o IPEN (SOBRAL, 2001).

Na UFSC, na área de biofilmes e biopolímeros, existe o Laboratório de Polímeros do Departamento de Química, com destaque para os filmes produzidos a partir da caseína. No Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos existe o Laboratório de Engenharia Bioquímica (ENGEBIO), com a produção de PHB, e o Laboratório de Propriedades Físicas de Alimentos (PROFI), na área de biofilmes a partir do amido e do farelo de mandioca.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Introdução

Os experimentos realizados com o amido de mandioca seguiram duas metodologias, a modificação do amido por uma reação de acetilação (esterificação) e a obtenção de filmes através da gelatinização do amido de mandioca.

Este capítulo descreve, em uma primeira etapa, os procedimentos experimentais envolvidos na esterificação do amido e as análises complementares que auxiliaram na caracterização dos materiais obtidos. Numa segunda parte, o capítulo descreve os procedimentos experimentais envolvidos na obtenção dos filmes gelatinizados com adição de plastificante, e também as análises complementares que auxiliaram na caracterização dos materiais obtidos.

3.2. Acetilação do Amido

3.2.1. Materiais

A tabela 3.1 mostra os materiais utilizados para a síntese do acetato de amido e para a obtenção dos filmes de acetato de amido, bem como para a impregnação em papel.

Tabela 3.1 – Materiais utilizados – Acetilação do Amido

MATERIAIS
Amido (produzido e fornecido pela AMIFAR IND. COM., Deodápolis, MS)
Reagentes químicos:
Ácido acético glacial P.A.
Anidrido acético P.A.
Ácido sulfúrico concentrado
Álcool etílico absoluto P.A.
Acetona P.A.
Clorofórmio P.A.
THF (Tetrahidrofolato)

3.2.2. Acetilação do amido

A síntese do acetato de amido foi baseada parcialmente na patente americana nº 5.710.269 de 20 de Janeiro de 1998, de autoria de Bernice L. Feuer e depositado por Hoescht Celanese Corp., Somerville, Nova Jersey (FEUER, 1998), que descreve um método de síntese do acetato de amido contendo ao menos 20% do peso molecular de carboidratos, com uma alteração que é a substituição do agente catalisador ácido metano sulfônico (MSA) por ácido sulfúrico concentrado.

O uso do ácido sulfúrico como catalisador é justificado por ser mais disponível e viável comercialmente (MURRAY, 1945).

A figura 3.1 descreve esquematicamente a reação de síntese do acetato de amido utilizando o ácido acético e o anidrido acético como mistura acetilante, e o ácido sulfúrico como catalisador.

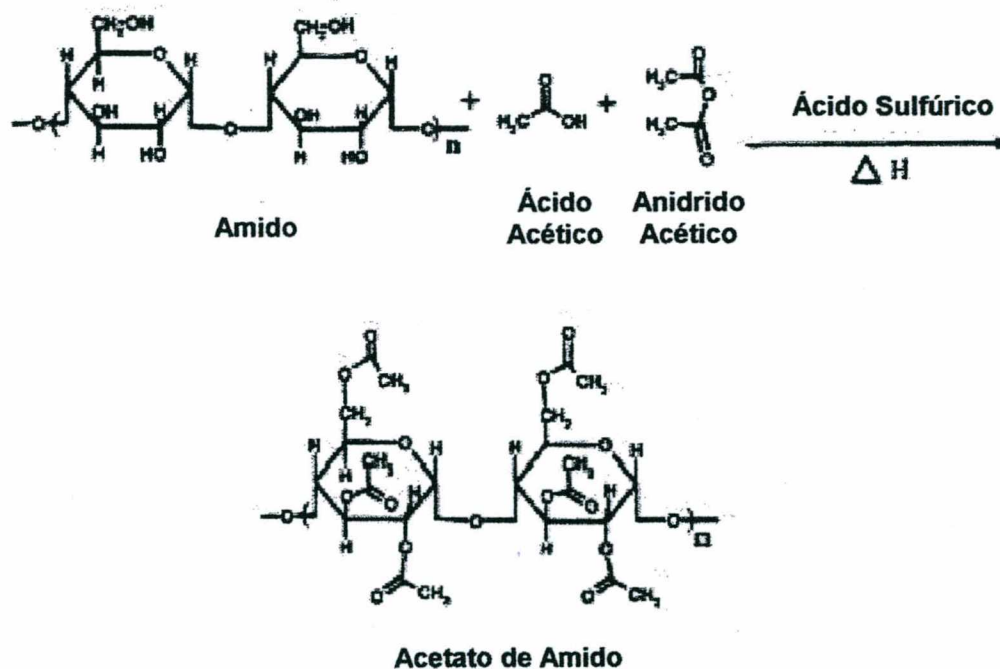


Figura 3.1– Síntese do Acetato de Amido (LEPENIOTIS e FEUER, 1997)

Em um béquer de 1000 ml colocou-se 75 g de amido seco, 135 ml de ácido acético glacial e 138 ml de anidrido acético (mistura acetilante). A solução foi aquecida a 40°C com agitação para assegurar uma mistura completa. Após atingir a temperatura desejada (40°C), retirou-se a mistura do aquecimento e foi adicionada cuidadosamente e gradualmente, em banho de gelo com agitação durante os 10 primeiros minutos de reação, a mistura catalisadora (1,05 ml de ácido sulfúrico concentrado e 12,45 ml de ácido acético glacial). Em seguida, a solução foi aquecida até atingir a temperatura de reação desejada (50°C, 60°C, 80°C, 90°C e 95°C), mantendo-se a agitação durante 2 horas.

Após as 2 horas de reação, foi adicionado, com agitação, aproximadamente 250 ml de água destilada gelada (5-6°C), para a precipitação do acetato de amido. Após a decantação do precipitado, o sobrenadante foi retirado e descartado. O precipitado foi filtrado em funil de Büchner lavando-o com água destilada.

O filtrado foi seco em estufa a 60°C por 8 horas.

A figura 3.2 mostra esquematicamente o procedimento utilizado para a obtenção do acetato de amido.

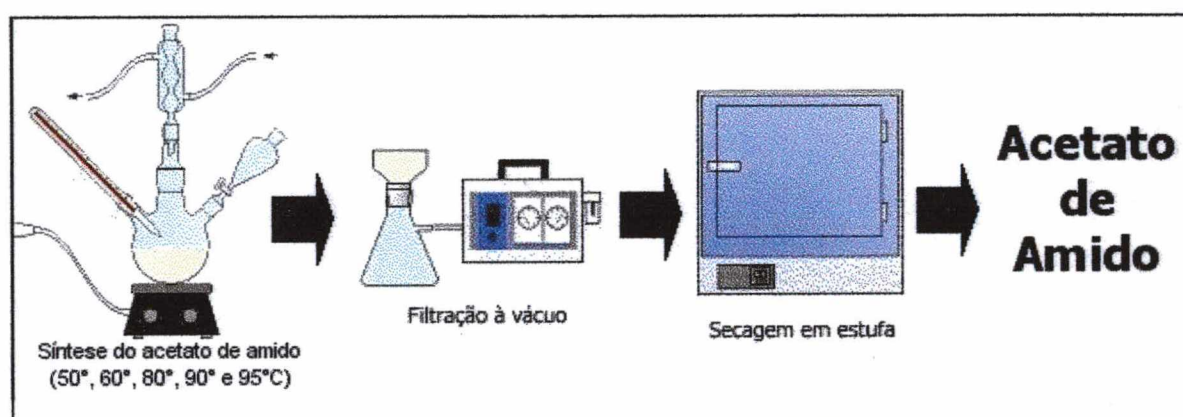


Figura 3.2 – Esquema para a obtenção do acetato de amido.

3.2.3. Grau de Substituição (GS)

Os acetatos de amido sintetizados foram avaliados em relação ao seu grau de substituição (GS) (ou grau de acetilação).

O método utilizado para avaliar o grau de acetilação foi baseado em WURZBURG (1964), citado por GROSSI (199-), que desenvolveu a seguinte metodologia: uma amostra de 1,00 g do polímero é hidratada por fervura em 50 ml de uma solução alcoólica (75% v/v) e o polímero é saponificado com 40 ml de hidróxido de sódio (NaOH) 0,5N, então o excesso de NaOH é titulado com ácido clorídrico (HCl) 0,5N. A figura 3.3 mostra a seqüência de passos seguidos para a medida do grau de acetilação.

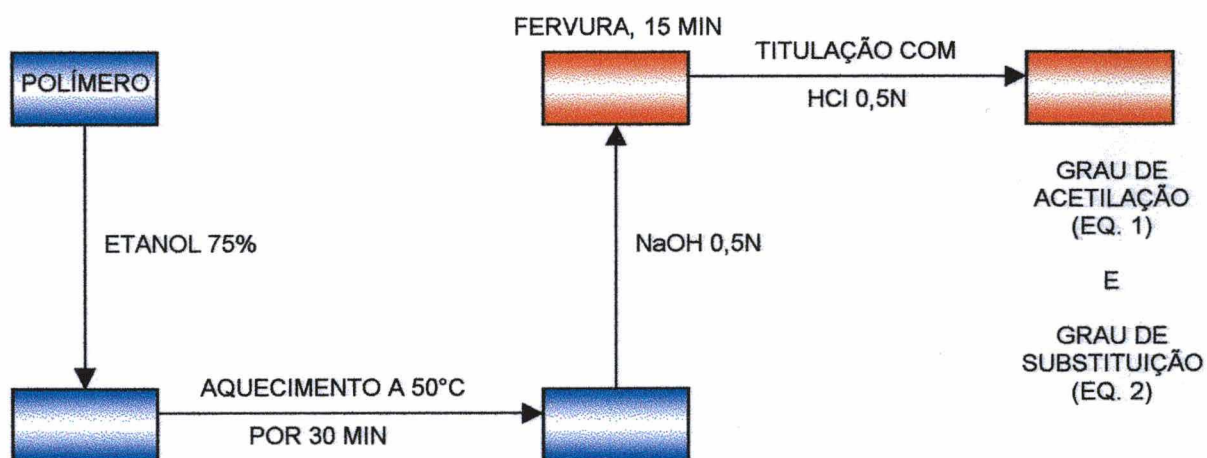


Figura 3.3 – Fluxograma para o método de determinação do grau de substituição

O grau de acetilação é calculado usando a equação 1:

$$\%Acetilação = \frac{(V_0 - V_P) \times N_{HCl} \times 43}{\text{peso} \cdot \text{da} \cdot \text{amostra} \cdot \text{do} \cdot \text{polímero} \cdot (g)} \times 100 \quad (1)$$

onde: V_0 = volume de HCl gasto na ausência do polímero

V_P = volume de HCl gasto na presença do polímero

N_{HCl} = normalidade do HCl

43 = peso molecular do grupo acetil

O grau de substituição (GS) é calculado do grau de acetilação usando a equação 2:

$$GS = \frac{\%Acetilação \times 3}{100} \quad (2)$$

3.2.4. Filme de acetato de amido

Os filmes de acetato de amido foram obtidos utilizando-se a técnica de espalhamento (“*casting*”).

Os solventes testados para a preparação da solução filmogênica foram: água, álcool etílico, acetona, clorofórmio e THF.

A solução foi preparada solubilizando o acetato de amido em um dos solventes na proporção de 1:5. Após preparada a solução, a mesma é espalhada em uma placa de vidro. A espessura do filme é controlada de acordo com a altura da solução filmogênica sobre a placa de vidro.

A figura 3.4 mostra o procedimento utilizado para a obtenção dos filmes de acetato de amido.

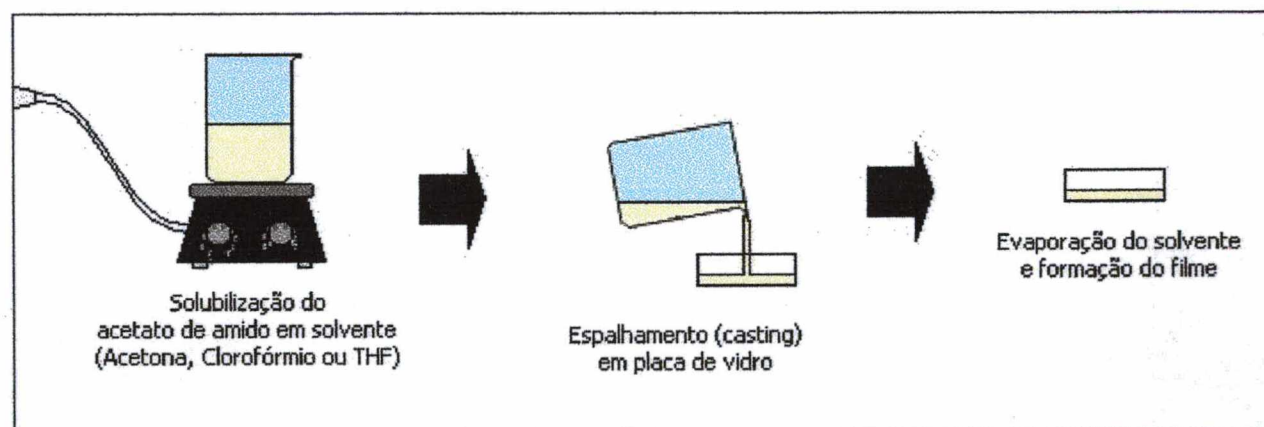


Figura 3.4 – Esquema para a obtenção de filme de acetato de amido por espalhamento.

3.3. Gelatinização do Amido

3.3.1. Materiais

A tabela 3.2 mostra os materiais utilizados para a obtenção dos filmes de amido gelatinizado.

Tabela 3.2 – Materiais utilizados – Gelatinização do Amido

MATERIAIS
Amido (produzido e fornecido pela AMIFAR IND. COM., Deodápolis, MS)
Glicerol (com pureza de cerca de 95%)

3.3.2. Gelatinização do amido

3.3.2.1. Ensaios Preliminares

Foram realizados ensaios preliminares para a gelatinização do amido que consistiam em preparar uma solução amido-água na proporção de 1:5. A solução foi aquecida até aproximadamente 55°C, temperatura próxima à temperatura de gelatinização do amido de mandioca, com agitação. Em seguida, a solução foi espalhada sobre um prato de teflon que foi submetido a aquecimento até a completa gelatinização da solução amido-água, ou seja, até quando a solução se tornava transparente. Após a gelatinização da solução, o prato de teflon foi retirado do aquecimento e levado à estufa a 40°C para a secagem do filme.

A adição de plastificante (glicerol) e fibras de celulose também foram testadas, durante a preparação da solução amido-água.

Os ensaios foram realizados sobre uma superfície lisa (prato de teflon), e também sobre uma superfície não lisa, para testar a moldabilidade do filme.

3.3.2.2. Filmes de amido gelatinizados por termoprensagem

Foi preparada a mistura amido-água-glicerol, variando-se a quantidade de glicerol (0%, 5%, 10% e 20%) em relação à quantidade de amido na mistura, como mostra a tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Mistura amido-água-glicerol

AMOSTRA	AMIDO (g)	ÁGUA (g)	GLICEROL (g)
0%	10,0	20,0	0,0
5%	10,0	20,0	0,5
10%	10,0	20,0	1,0
20%	10,0	20,0	2,0

Depois de preparadas as misturas, as mesmas foram submetidas a aquecimento e agitação, através de um agitador magnético com aquecimento FISATOM – 753A, até a temperatura de 55°C, temperatura próxima à temperatura de gelatinização do amido.

Ao atingir a temperatura de 55°C, a mistura foi transferida para um prato de teflon com uma guia e levada à termoprensagem em uma prensa hidráulica comercial, com sistema de controle de temperatura e pressão. A termoprensagem foi realizada a uma temperatura de 80°C e aplicando-se uma pressão de 3 toneladas por 5 minutos. Decorridos os 5 minutos, a guia sobre o prato de teflon foi retirada e a seguir feita outra termoprensagem, a 80°C por 5 minutos, aplicando-se uma pressão de 3 toneladas. Foi escolhida a temperatura de 80°C para a termoprensagem, pois pôde-se garantir uma completa gelatinização das amostras e obteve-se um filme com boas características.

Após este procedimento, o filme formado sobre o prato de teflon foi colocado a temperatura ambiente para secagem.

A figura 3.5 ilustra o esquema para obtenção dos filmes de amido gelatinizado.

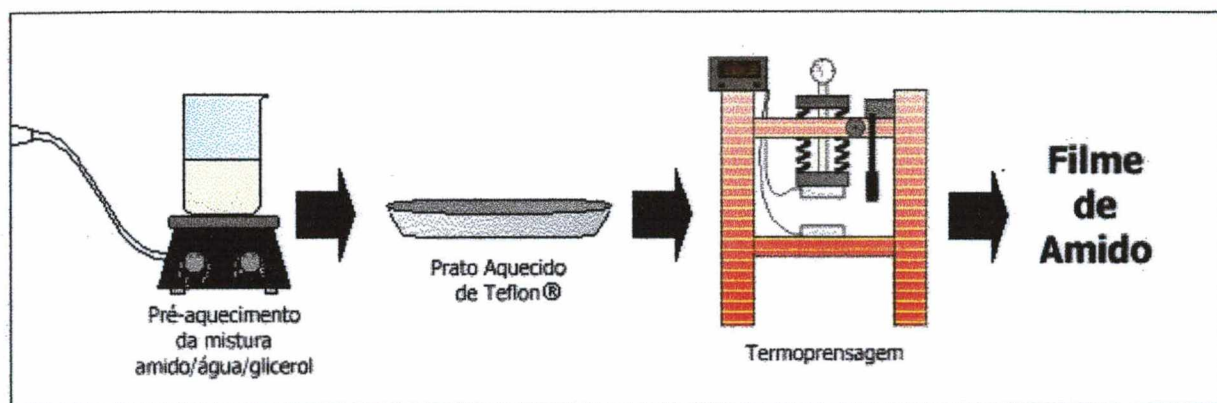


Figura 3.5 – Esquema para obtenção do filme de amido gelatinizado.

A figura 3.6 mostra o princípio para a obtenção dos filmes por termoprensagem.

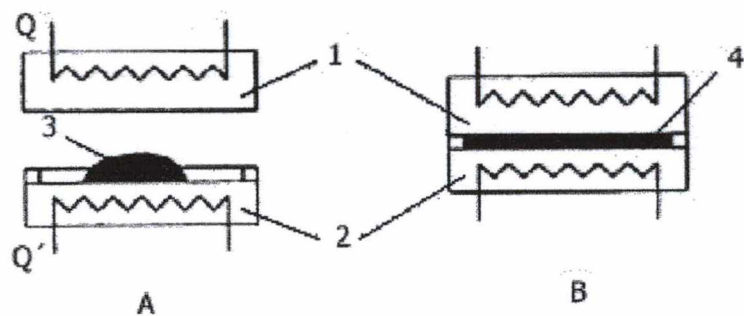


Figura 3.6 – Princípio da obtenção de filmes por termoprensagem (A: molde aberto; B: molde fechado; 1: molde superior aquecido; 2: molde inferior aquecido; 3: suspensão; 4: formação do filme).

3.4. Ensaios Mecânicos

Os ensaios de tração foram realizados de acordo com a Norma ASTM-D-882-95a em uma Máquina Universal de Ensaios, modelo DL2000, marca EMIC, para ensaios mecânicos de tração, utilizando a célula de carga R2797 (500 N).

Nesses ensaios, verificou-se as propriedades de resistência à tração e alongamento na ruptura.

3.4.1. Acetato de Amido

Para os ensaios de tração com o acetato de amido, as amostras foram preparadas solubilizando o acetato de amido em clorofórmio na proporção 1:5 e impregnando amostras de papel de dimensões 2,5x10,0 mm, com gramatura de 75g/m². Foram realizados ensaios de tração também para as amostras de papel sem impregnação com a solução de acetato de amido, para verificar a influência do acetato de amido na resistência à tração.

A figura 3.7 ilustra a preparação das amostras de papel impregnado com solução de acetato de amido.

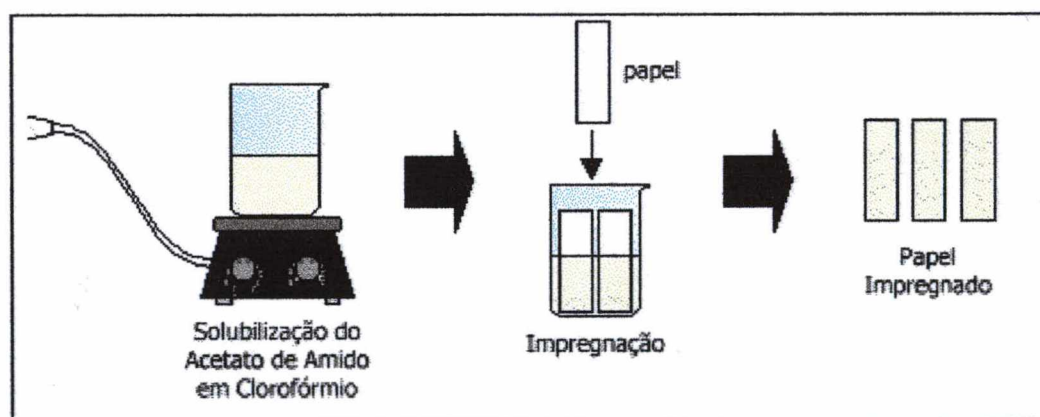


Figura 3.7 – Esquema da preparação das amostras de papel impregnado em solução de acetato de amido para os ensaios de tração.

3.4.2. Filme de amido gelatinizado

Os corpos de prova de amido gelatinizado foram preparados por termoprensagem, como descrito no item 3.3.2, e cortados em uma guilhotina nas dimensões 2,5x10,0 mm.

3.5. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Foi utilizado um Calorímetro Diferencial de Varredura, modelo DSC50, marca SHIMADZU, com painéis de alumínio e atmosfera de nitrogênio, sendo utilizada uma panela vazia como referência. As análises foram realizadas no Laboratório de Polímeros do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

3.5.1. Acetato de Amido

Para a análise de calorimetria diferencial de varredura do acetato de amido, visando obter as temperaturas de transição (T_g e T_m), pesou-se uma amostra de 14,20 mg e deu-se início a varredura com uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto. A amostra foi analisada a partir da temperatura ambiente ($\pm 25^\circ\text{C}$) até 380°C.

3.5.2. Amido

Para a análise de calorimetria diferencial de varredura do amido, visando verificar o intervalo da temperatura de gelatinização, foi preparada uma dispersão contendo 200 mg de amido em 1 ml de água destilada. Pesou-se uma alíquota desta suspensão (17,80 mg) e deu-se início à varredura com uma taxa de aquecimento de 5°C por minuto. A amostra foi analisada a partir da temperatura ambiente ($\pm 25^\circ\text{C}$) até 100°C.

3.6. Espectroscopia Infravermelho

Espectros do Infravermelho das amostras de acetato de amido e do amido foram obtidos num espectrofotômetro FT PERKIN ELMER 16 PC com sistema de registro computadorizado, na região de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$. Os espectros foram obtidos das amostras em pastilhas de KBr (1,0%; amostra/KBr). As análises foram realizadas na Central de Análises do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Introdução

Este capítulo tem como objetivo apresentar e discutir os resultados dos experimentos de acetilação do amido, dos experimentos de gelatinização do amido para a obtenção dos biofilmes e as análises realizadas.

4.2. Acetilação do amido

4.2.1. Acetato de amido

O acetato de amido, obtido nas reações de acetilação, apresentou-se como um pó branco e mostrou-se solúvel em solventes orgânicos como a acetona, clorofórmio e THF. Segundo FEUER (1998), o acetato de amido sintetizado segundo a patente americana nº 5.710.269 é caracterizado por ser um pó branco e solúvel em acetona.

Foi observado, no decorrer da reação, que a mistura reagente, inicialmente uma solução branca não muito viscosa, tornou-se uma solução de coloração âmbar, translúcida e viscosa. Ao término do tempo da reação, quando foi adicionada a água gelada, ocorreu a precipitação de partículas brancas. As mesmas observações foram feitas por TREADWAY (1946) na patente americana de sua autoria que descreve um processo de preparação de acetato de amido.

A figura 4.1 mostra o acetato de amido sintetizado em laboratório.

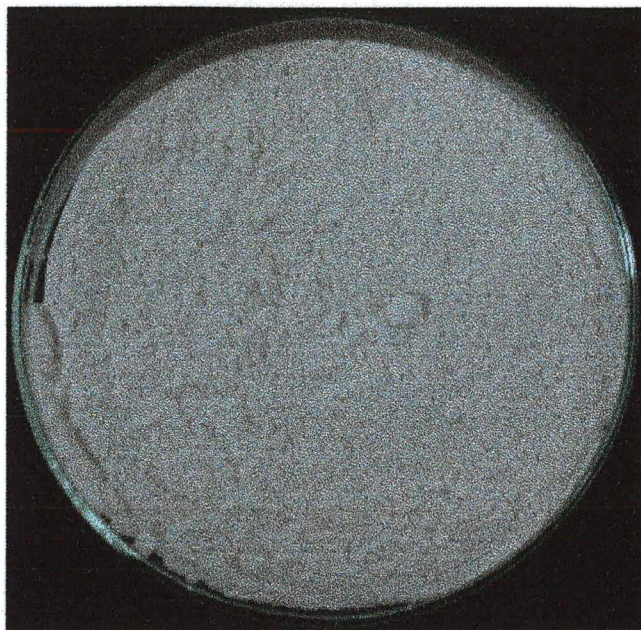


Figura 4.1 – Foto do acetato de amido sintetizado em laboratório.

4.2.2. Obtenção de filmes de acetato de amido por espalhamento (*casting*)

Foram realizados testes com o objetivo de se obter filmes de acetato de amido utilizando-se a técnica de espalhamento. Foram testados como solventes para a solubilização do acetato de amido: a água, álcool etílico, acetona, clorofórmio e THF.

A água e o álcool etílico não solubilizaram o acetato de amido, formando uma massa branca. Após secagem (evaporação do solvente), não houve formação de filme.

O acetato de amido mostrou-se solúvel em acetona, clorofórmio e THF, formando filmes transparentes, mas muito quebradiços, como se pode verificar nas figuras 4.2, 4.3 e 4.4 respectivamente.

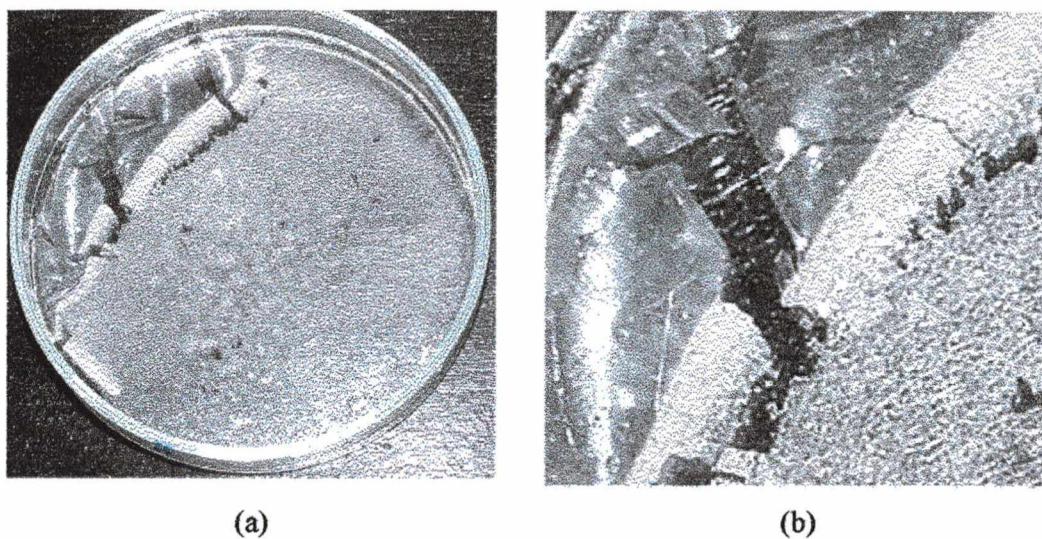


Figura 4.2 – (a) Filme de acetato de amido obtido por espalhamento (*“casting”*) utilizando acetona como solvente. (b) Filme em detalhe.

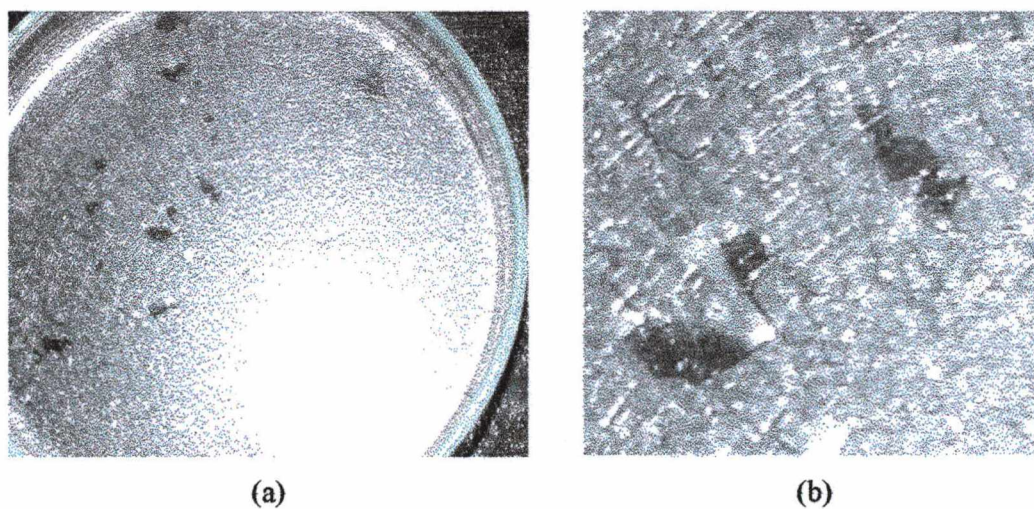


Figura 4.3 – (a) Filme de acetato de amido obtido por espalhamento (*“casting”*) utilizando clorofórmio como solvente. (b) Filme em detalhe.

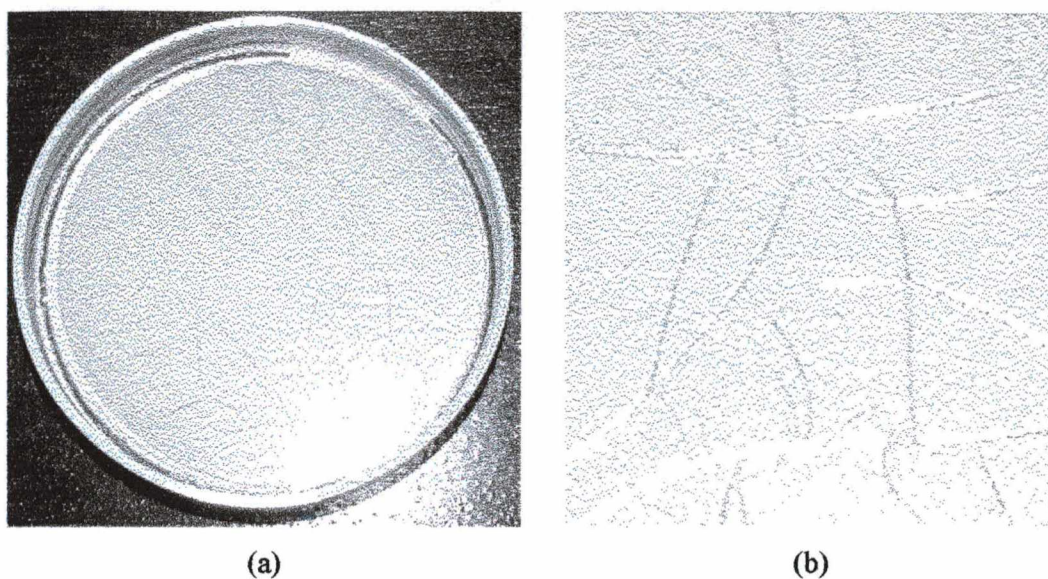


Figura 4.4 – (a) Filme de acetato de amido obtido por espalhamento (“*casting*”) utilizando THF como solvente. (b) Filme em detalhe.

Também foi testada a adição de plastificante na elaboração dos filmes de acetato de amido. O plastificante utilizado foi o glicerol.

Os filmes obtidos mostraram-se quebradiços, menos transparentes e com uma higroscopicidade significativamente superior à dos filmes sem plastificante. A figura 4.5 mostra o filme de acetato de amido aditivado com glicerol.



Figura 4.5 – Filme de acetato de amido obtidos por espalhamento com a adição de glicerol.

4.2.3. Calorimetria Diferencial de Varredura

O resultado obtido pela calorimetria diferencial de varredura para a amostra de acetato de amido está na figura 4.6. A temperatura de transição vítrea (T_g) foi obtida na faixa de 129,97°C (início da transição) e 154,87°C (fim da transição), com a temperatura de 142,66°C como ponto médio, e temperatura de fusão (T_m) na faixa de 220,09°C (início da fusão) e 239,75°C (fim da fusão), com o pico de 230,08°C.

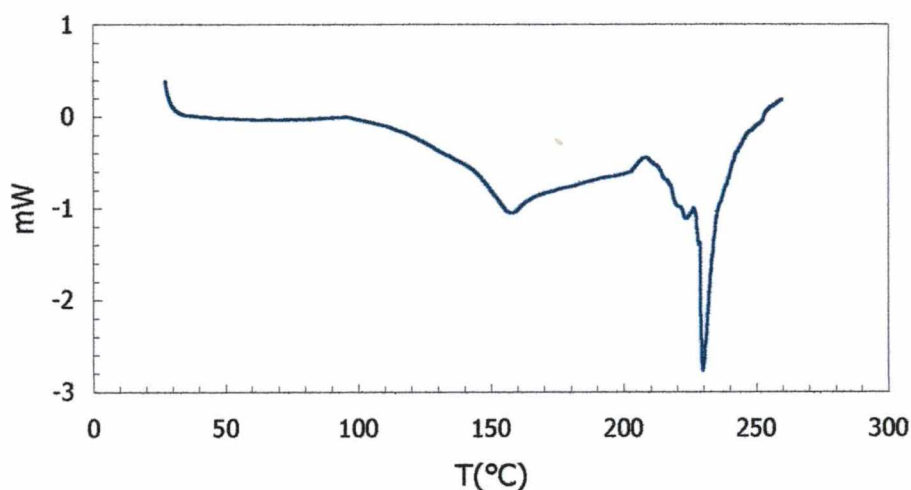


Figura 4.6 - Calorimetria diferencial de varredura do acetato de amido sintetizado a 80°C.

MILADINOV e HANNA (2001) obtiveram para amostras de acetato de amido antes e depois de extrusão, temperaturas de transição vítrea (T_g) na faixa entre 162-168°C, e temperaturas de fusão (T_m) na faixa entre 262-273°C. A amostra analisada, por MILADINOV e HANNA, de acetato de amido antes da extrusão possuía grau de substituição (GS) igual a 3.

A comparação é difícil, levando em consideração que as condições e métodos utilizados para a síntese do acetato de amido não terem sido as mesmas. Além disso, o grau de substituição (GS) do acetato de amido foi 1,50. Pode-se também concluir com esta análise que a acetilação do amido ocorreu de fato, pois o perfil da curva obtida se assemelha à obtida por MILADINOV e HANNA.

4.2.4. Espectroscopia Infravermelho

A análise por espectroscopia de infravermelho foi realizada para verificar se o amido estava realmente sendo acetilado. Os resultados obtidos confirmaram a acetilação e também mostraram a influência da temperatura de reação no grau de substituição (GS) das amostras analisadas.

A figura 4.7 mostra o espectro de infravermelho realizado para as amostras de amido e de acetato de amido. Pôde-se confirmar que realmente houve a acetilação do amido observando as bandas de 3500 cm^{-1} , que é relativa ao grupo OH, e a de 1750 cm^{-1} , relativa ao grupo C=O. Na reação de acetilação, ocorre a substituição dos grupos OH do amido através de uma esterificação química, observa-se que houve uma diminuição do pico na banda de 3500 cm^{-1} , confirmando esta substituição. Pode se observar na banda de 1750 cm^{-1} o deslocamento e aumento do pico relativo ao grupo C=O, o que também confirma a acetilação.

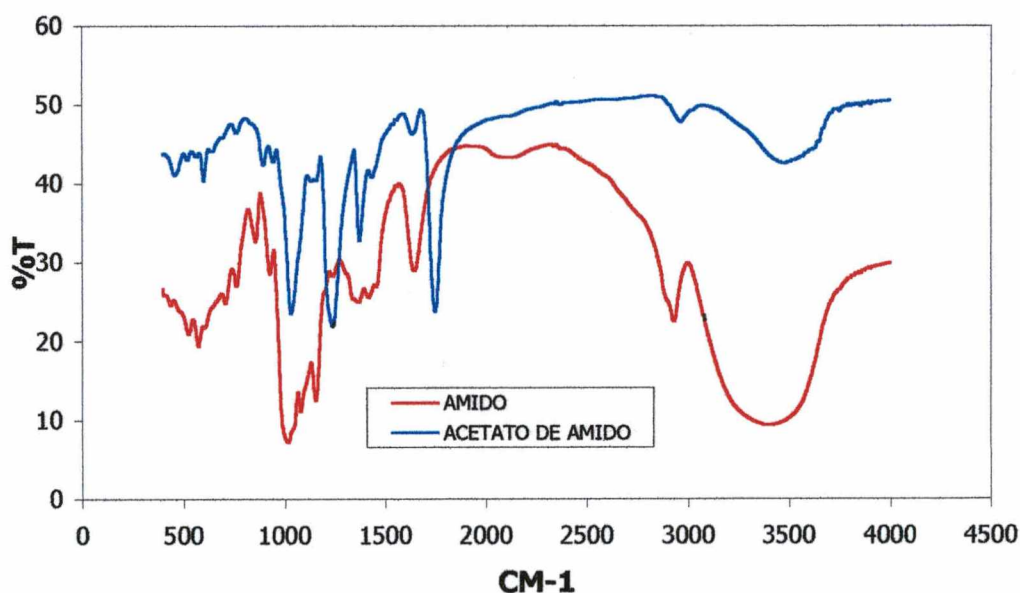


Figura 4.7 – Infravermelho do amido e acetato de amido.

As figuras 4.8 a 4.12 mostram as análises dos espectros de infravermelho realizadas nas amostras de acetato de amido sintetizadas a diferentes temperaturas. Esses espectros são caracterizados, segundo FRINGANT et al. (1996), pela presença de três importantes bandas:

uma banda a 1750 cm^{-1} relativa ao grupo $\text{C}=\text{O}$; uma banda a 1375 cm^{-1} relativa ao grupo $-\text{CH}_3$; e uma banda a 1240 cm^{-1} relativa ao grupo $\text{C}-\text{O}$.

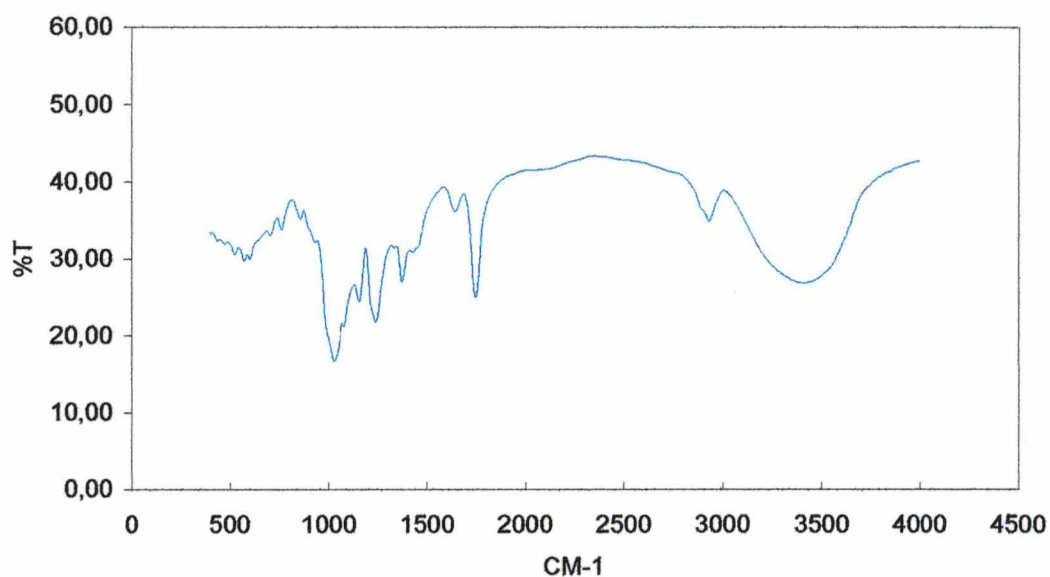


Figura 4.8 – Espectro infravermelho do acetato de amido sintetizado a 50°C .

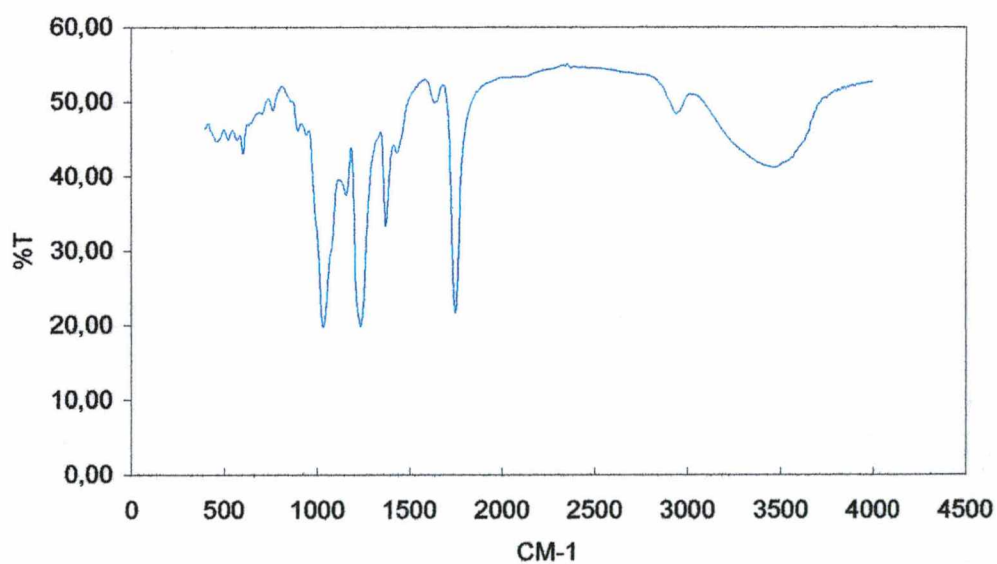


Figura 4.9 – Espectro infravermelho do acetato de amido sintetizado a 60°C .

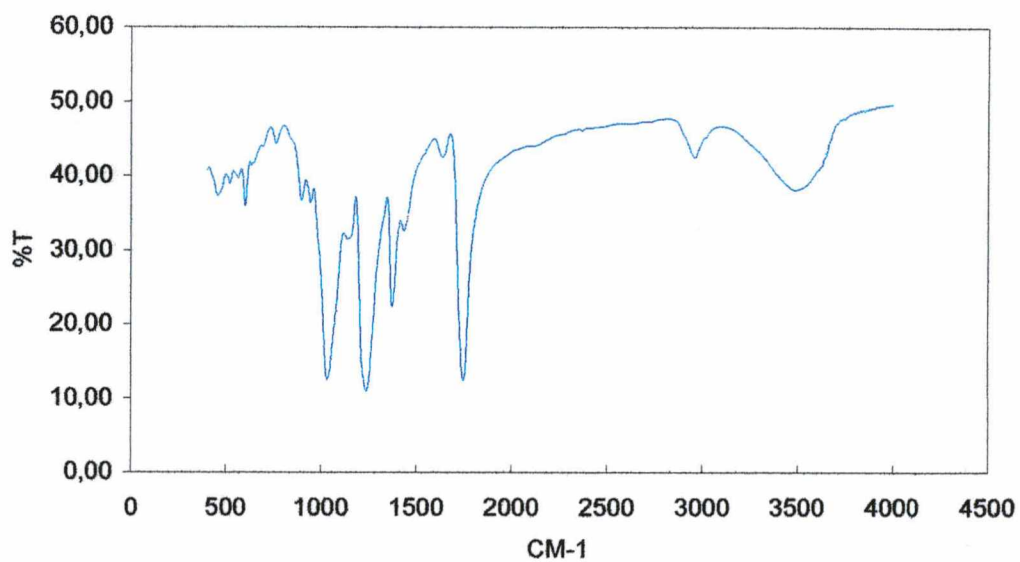


Figura 4.10 – Espectro infravermelho do acetato de amido sintetizado a 80°C.

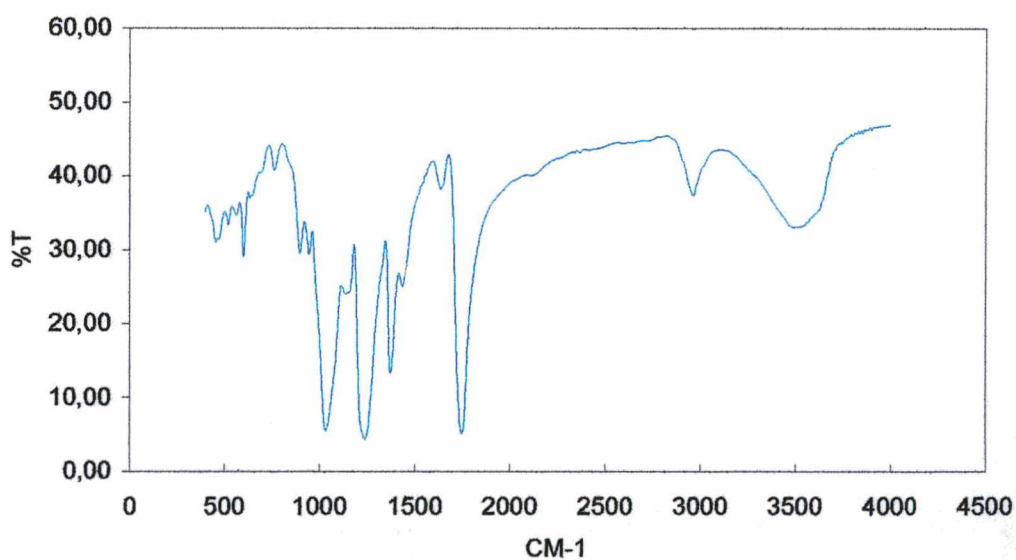


Figura 4.11 – Espectro infravermelho do acetato de amido sintetizado a 90°C.

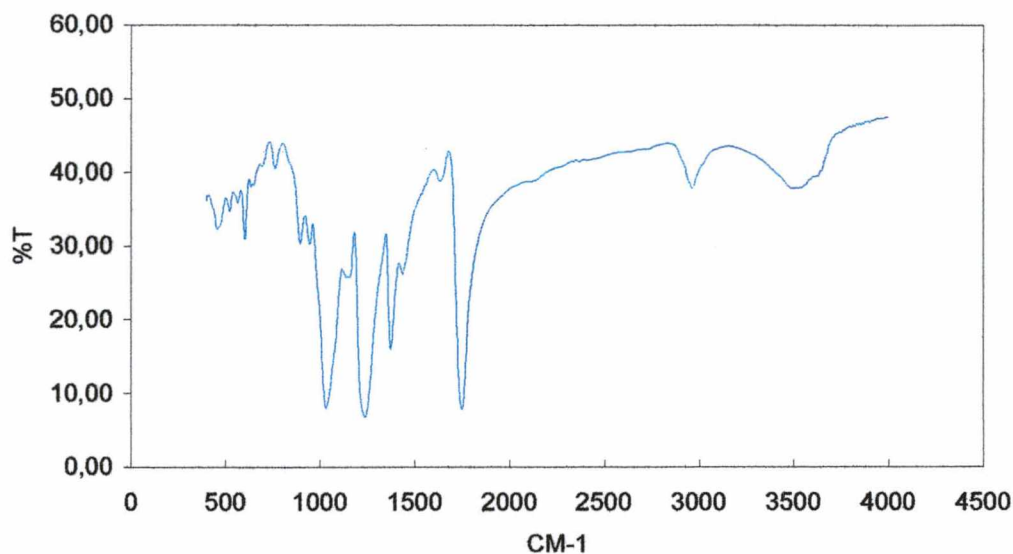


Figura 4.12 – Espectro infravermelho do acetato de amido sintetizado a 95°C.

Como se pode observar pela comparação dos espectros obtidos, figura 4.13, na faixa da banda de 3500 cm^{-1} , há uma diminuição do pico relativo ao grupo OH com o aumento da temperatura de síntese do acetato de amido, o que indica um aumento no grau de substituição (GS) das amostras analisadas.

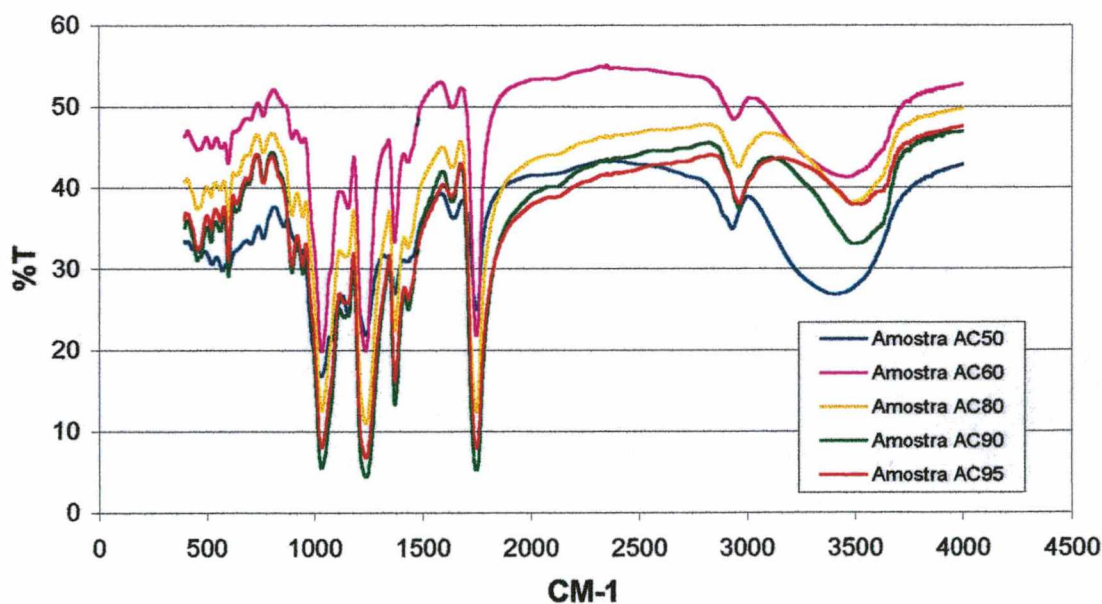


Figura 4.13 – Espectros infravermelho das amostras de acetato de amido sintetizado a 50°C, 60°C, 80°C, 90°C e 95°C.

4.2.5. Grau de Substituição

O grau de substituição foi medido em duplicata, fornecendo boa reprodutibilidade. A média dos valores está mostrada na tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Grau de substituição do acetato de amido.

Amostra	$m_{\text{polímero}}$ (g)	ΔV_{HCl} (ml)	% Acetilação	Grau de Substituição
50° C'	1,00	14,65	30,90	0,93
60° C'	1,00	19,20	40,50	1,22
80° C'	1,00	23,65	50,00	1,50
90° C'	1,00	24,65	51,96	1,56
95° C'	1,00	24,10	52,90	1,59

Observa-se através da tabela 4.1 e da figura 4.14 que o grau de substituição (GS) do acetato de amido aumentou com a temperatura. GROSSI et al. (199-), LEPENIOTIS e FEUER (1997) obtiveram a mesma conclusão em seus experimentos.

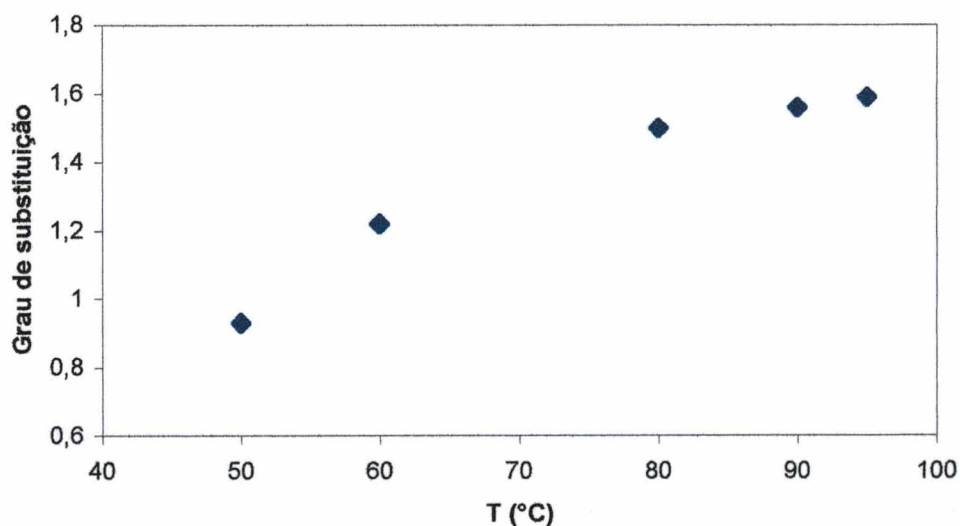


Figura 4.14 – Influência da temperatura no Grau de Substituição (GS).

Os resultados obtidos, no que diz respeito ao grau de substituição, foram muito satisfatórios pois segundo NARAYAN et al. (1999), um melhor balanço das propriedades mecânicas, resistência à umidade, processabilidade e taxa de biodegradação se encontra preferencialmente na faixa de 1,2 a 1,7 do grau de substituição. Para as sínteses à temperatura

de 60°C, 80°C, 90°C e 95°C, com os graus de substituição foram de 1,22, 1,50, 1,56 e 1,59, respectivamente.

4.2.6. Ensaio de tração

Os resultados obtidos nos ensaios de tração para o papel impregnado com acetato de amido são mostrados na figura 4.15, que representa a tensão de ruptura para as duas amostras. É possível observar que as amostras impregnadas com a solução de acetato de amido suportaram tensões de ruptura cerca de 1,5 vez maior do que as amostras não impregnadas. Pode-se creditar isso à interação que houve entre o acetato de amido e o papel durante a impregnação, com o preenchimento dos poros do papel pelo acetato de amido, aumentando assim sua resistência à tração.

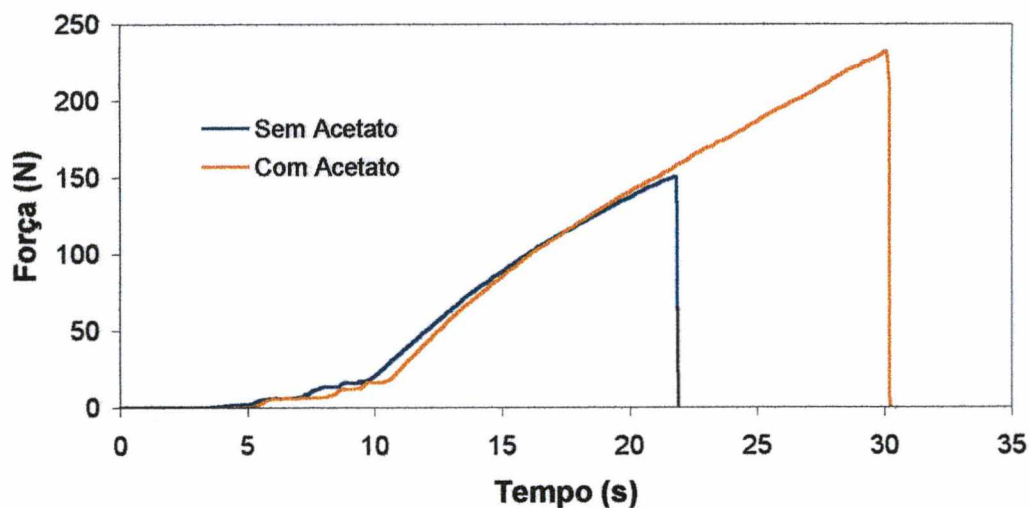


Figura 4.15 – Efeito da impregnação de amostras de papel em solução de acetato de amido nas propriedades de resistência à tração.

4.3. Filmes de amido gelatinizado

4.3.1. Ensaio preliminares

Os filmes de amido obtidos nos ensaios preliminares mostraram transparência e resistência. O controle da espessura destes filmes não foi realizado, resultando assim em filmes com espessura de aproximadamente 2 mm, por isso os filmes se mostraram bastante rígidos. A figura 4.16 mostra os filmes de amido gelatinizado obtidos nos ensaios preliminares.

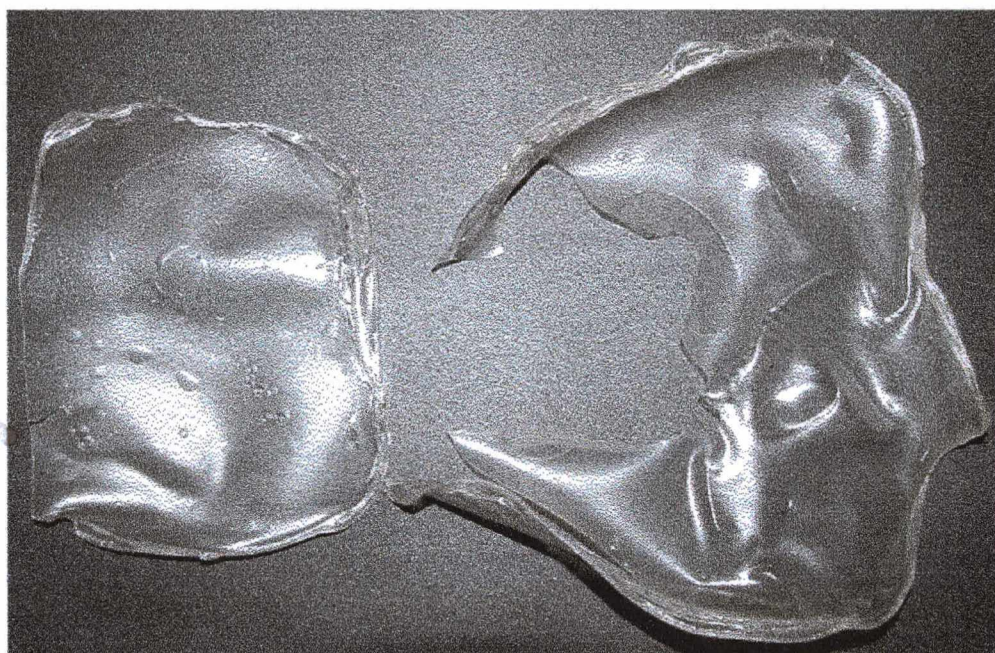


Figura 4.16 – Filmes de amido gelatinizado obtidos nos ensaios preliminares.

A adição do glicerol à solução filmogênica deixou os filmes mais maleáveis, como já era esperado.

Os filmes obtidos com a adição de fibras de celulose mostraram-se menos transparentes, mas continuaram resistentes. Observou-se que os filmes perderam um pouco a sua característica plástica. A figura 4.17(a) mostra foto do filme obtido com a adição de fibras de celulose. A figura 4.17(b) mostra o detalhe do filme obtido onde pode –se observar a interação entre as fibras de celulose e o filme gelatinizado.

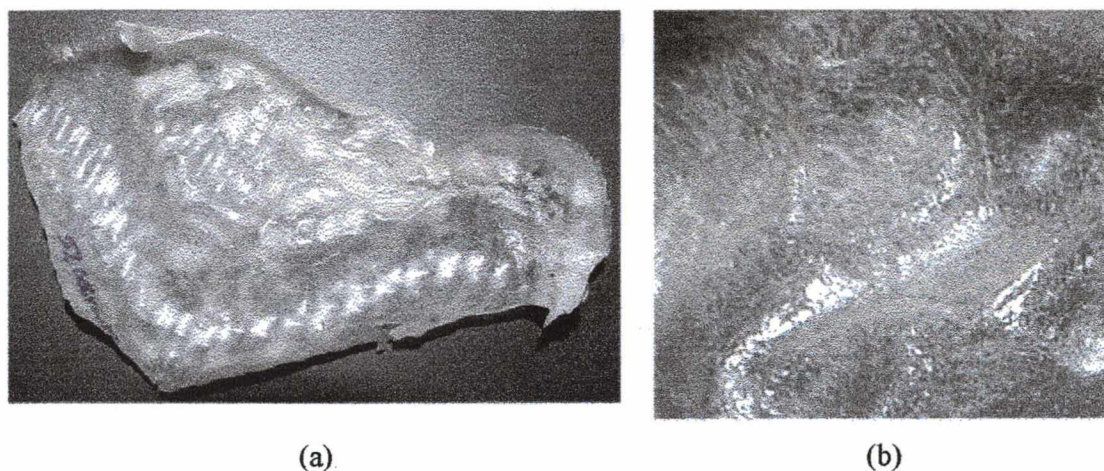


Figura 4.17 – (a) Filme de amido gelatinizado adicionado de fibras de celulose sobre superfície não lisa. (b) Filme em detalhe.

Os ensaios realizados para a obtenção dos filmes de amido gelatinizado sobre uma superfície não lisa foram bastante satisfatórios, pois o filme obtido se moldou à superfície do prato (suporte), como se pode observar na figura 4.18.

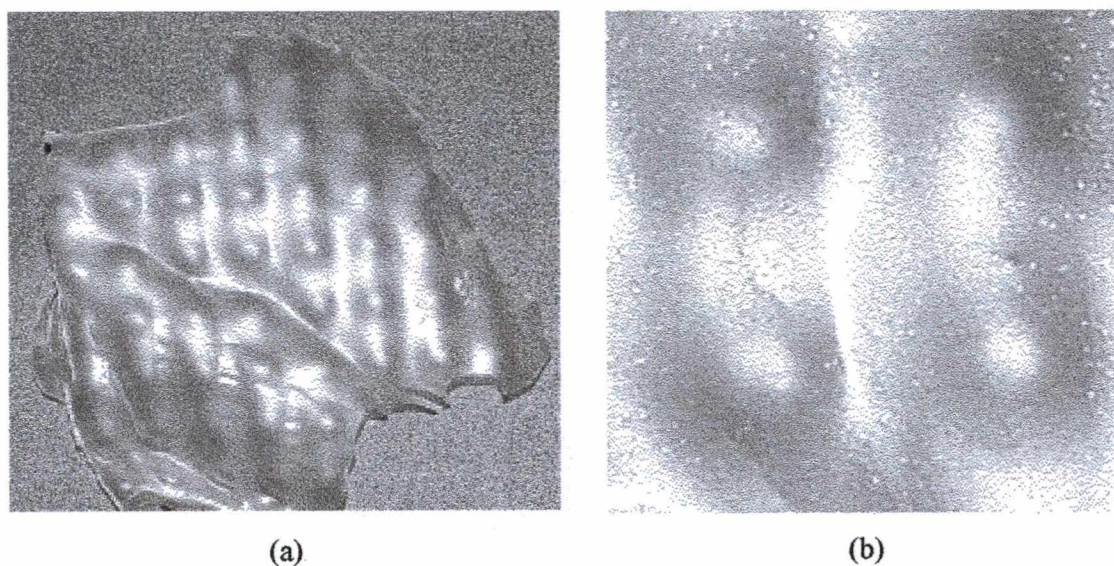


Figura 4.18 – (a) Filme de amido gelatinizado sobre uma superfície não lisa. (b) Filme em detalhe.

4.3.2. Filmes de amido gelatinizados por termoprensagem

Os filmes de amido gelatinizado obtidos por termoprensagem apresentaram algumas características próximas do esperado, sendo transparentes e resistentes à tração. No entanto, possuem baixa resistência ao rasgamento e à umidade direta.

A figura 4.19 mostra foto dos filmes de amido gelatinizado.



Figura 4.19 – Filmes de amido gelatinizado.

A adição de glicerol aos filmes obtidos deixou os filmes mais maleáveis como era esperado. A maleabilidade aumentou de acordo com o aumento da quantidade de glicerol adicionado.

4.3.3. Calorimetria Diferencial de Varredura

O resultado obtido pela calorimetria diferencial de varredura para a gelatinização do amido está na figura 4.20. A temperatura de gelatinização foi obtida na faixa de 55,12°C (início da transição) e 74,17°C (fim da transição), com o pico na temperatura de 64,96°C. Esta transição térmica envolveu um ΔH de 2,55 J/g.

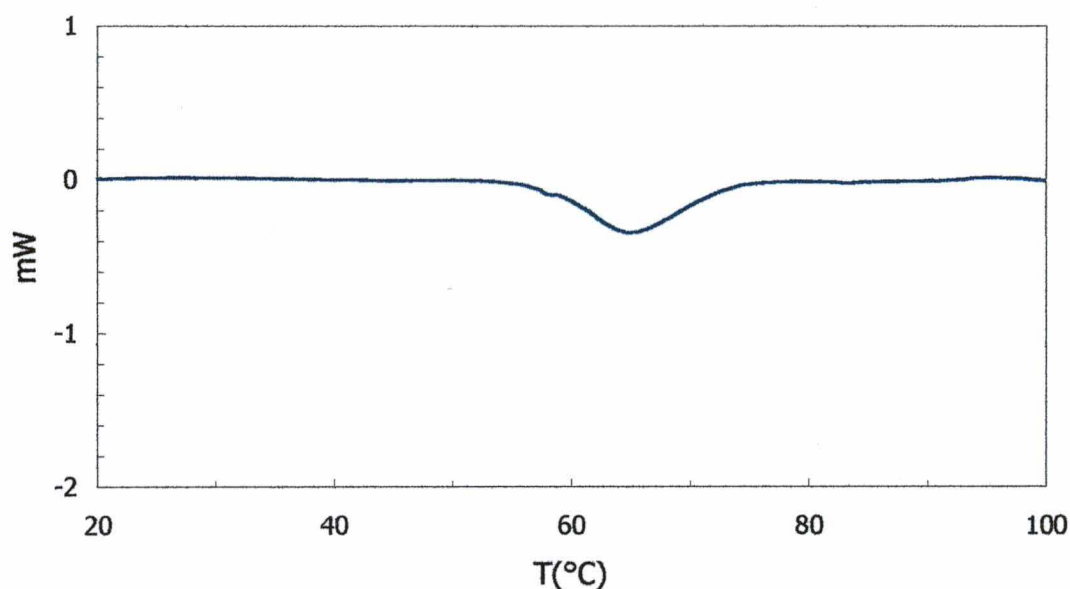


Figura 4.20 – DSC – Gelatinização do Amido de Mandioca.

BOBBIO e BOBBIO (1995) publicaram que o intervalo de temperatura de gelatinização para o amido de mandioca está entre 58°C e 70°C, o que mostra que a análise de calorimetria diferencial de varredura para a gelatinização do amido de mandioca utilizado está entre os valores encontrados na literatura.

4.3.4. Ensaio de tração

Como pode ser observado no gráfico da figura 4.21, a amostra contendo 0% de glicerol apresenta valor de tensão na ruptura de 316,3 MPa e 3,68% de alongamento na ruptura. Aumentando-se a quantidade de glicerol na mistura, os valores de tensão na ruptura e alongamento na ruptura diminuem, exceto na quantidade de 5% de glicerol, onde o alongamento na ruptura tem o valor de 3,83%, que não é um aumento muito significativo se comparado com o valor de 0% de glicerol. Pode-se observar também que, para a amostra contendo 20% de glicerol, o valor da tensão na ruptura diminuiu 2,2 vezes e o valor do alongamento na ruptura diminuiu cerca de 2,6 vezes.

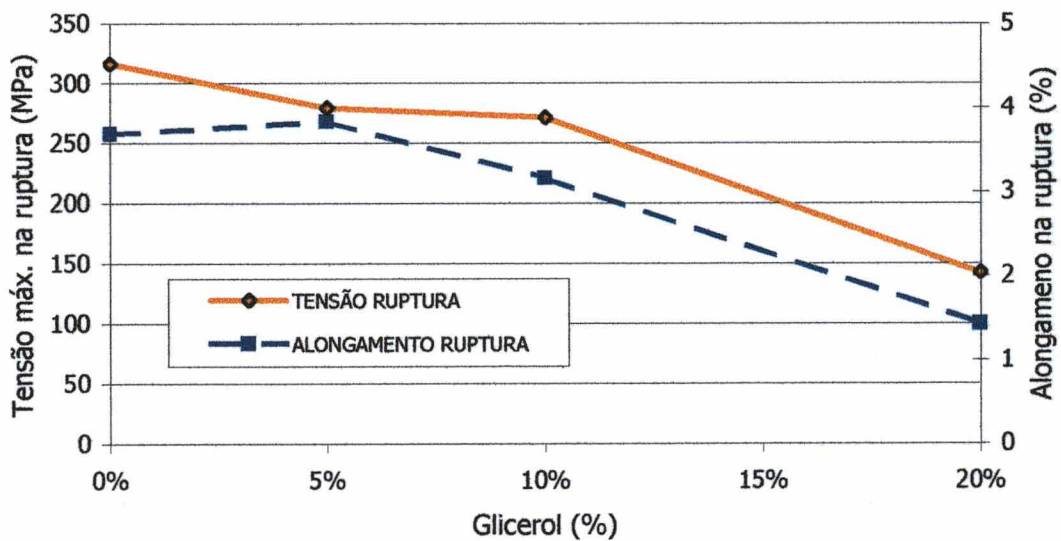


Figura 4.21 – Efeito da variação da quantidade de plastificante (glicerol) na mistura amido-água-plastificante nos resultados de ensaios de tração. Valores são referentes ao ponto de ruptura das amostras.

A figura 4.22 mostra as curvas que relacionam a força (tensão) aplicada sobre a amostra e a deformação sofrida pela mesma. Observa-se que as amostras contendo 0%, 5% e 10% de glicerol são as que suportam as maiores tensões, sendo que as amostras com 0% e 5% de glicerol sofreram as maiores deformações.

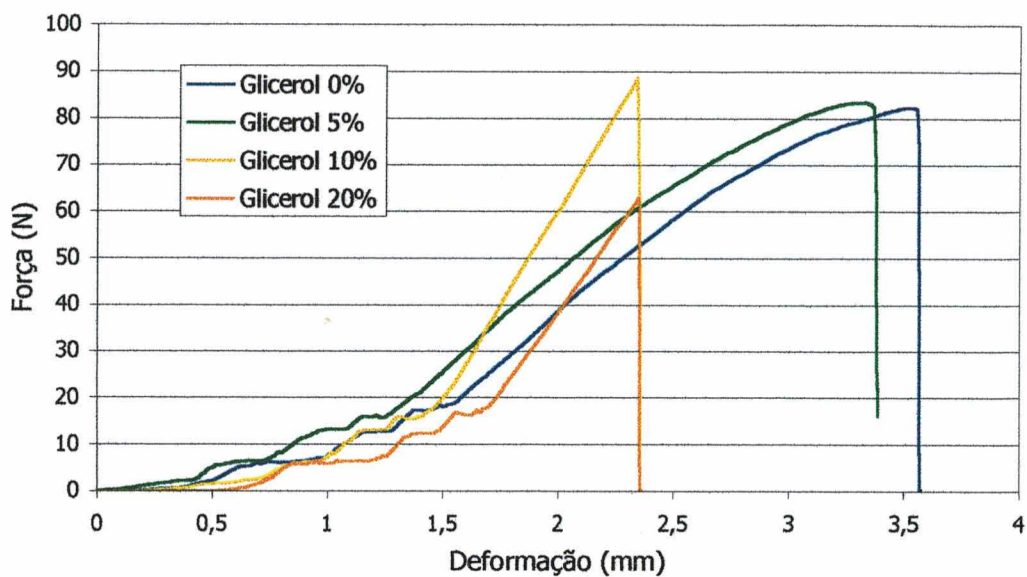


Figura 4.22 – Força aplicada x Deformação para as amostras com diferentes porcentagens de glicerol.

Os resultados obtidos nos ensaios de tração servem de parâmetro para se quantificar a quantidade ideal de plastificante a ser adicionada na mistura, para que se possa obter um filme com boas propriedades mecânicas, assim como para testar diferentes plastificantes.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1. Acetato de amido

Através dos experimentos realizados, observou-se que o acetato de amido é de simples obtenção, não necessitando de muitos recursos para sintetizá-lo. Os filmes obtidos pela técnica de espalhamento (“*casting*”) apresentaram-se transparentes e muito quebradiços.

A influência da temperatura de reação sobre o grau de substituição do acetato de amido foi observada nos experimentos realizados, onde verificou-se que há um aumento do grau de substituição com o aumento da temperatura. A partir destes resultados pôde-se concluir que a temperatura de síntese do acetato de amido deve estar na faixa de 60-90°C para que se obtenha um produto com boas propriedades de resistência à umidade e degradabilidade. Nesta faixa de temperatura os graus de substituição obtidos encontram-se na faixa de 1,22 a 1,56.

A impregnação em papel mostrou-se uma alternativa interessante para a utilização do acetato de amido. Nos ensaios de resistência à tração realizados, observou-se um aumento de 50% nas propriedades de resistência à tração nas amostras impregnadas com acetato de amido.

5.2. Sugestões

Sugere-se para trabalhos futuros a realização da síntese do acetato de amido a novas temperaturas, obtendo assim um maior conhecimento sobre o grau de substituição do material obtido, bem como a realização de testes com diferentes solventes para a obtenção de filmes.

Estudos são necessários para verificar como é o comportamento do papel impregnado com acetato de amido em relação à absorção de água e à permeabilidade a gases (vapor d'água, O₂, CO₂).

5.3. Filmes de amido gelatinizado

Os filmes de amido gelatinizado obtidos possuem boas características de transparência e resistência à tração.

Foi demonstrado que a adição do glicerol como agente plastificante não melhorou as características mecânicas dos filmes. Deve-se salientar que os filmes produzidos com pouca e nenhuma quantidade (5% e 0%) de glicerol parecem promissores, dependendo da aplicação a que se destinem.

Quanto a higroscopicidade, os filmes de amido gelatinizado mostraram-se higroscópicos, residindo aqui uma das limitações para sua utilização.

Os filmes obtidos apresentaram pouca resistência ao rasgamento, sendo a principal limitação para a sua utilização.

Apesar dessas restrições, esse material possui grande potencial de aplicação, as quais precisam ser desenvolvidas e avaliadas, e estudos devem ser realizados visando a melhoria de suas propriedades mecânicas e a diminuição de sua higroscopicidade.

5.4. Sugestões

A adição de fibras celulósicas pode ser uma opção a ser estudada em detalhes para a melhoria das características mecânicas e de higroscopicidade dos filmes de amido.

A realização de testes com diferentes plastificantes também é uma opção a ser estudada.

Outros estudos a serem realizados são a utilização de processos de extrusão e de injeção de amido termoplástico para a obtenção de materiais biodegradáveis e o estudo de misturas (“blendas”) com outros polímeros naturais e sintéticos.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABAM, Associação Brasileira dos Produtores de Amido de Mandioca. Disponível em: <<http://www.abam.com.br/producao.html>>. Acesso em: 19/12/2001.
- ANDERSEN, P. J.; HODSON, S. K. Thermoplastic starch compositions incorporating a particulate filler component – **USA Patent nº 6.231.970** – 2001.
- ANDERSEN, P. J.; ONG, S.; CHRISTENSEN, B. J.; HODSON, S. K. Compositions and methods for manufacturing starch-based compositions – **USA Patent nº 6.168.857** – 2001.
- BERNARDO, C. A. Os materiais plásticos e o ambiente. Disponível em: <www.dep.uminho.pt/dep_port/seminario00/sem_cab.htm>. Acesso em: 25/01/2001.
- BIOCORP, Biocorp Products. Disponível em: <<http://www.biocorpusa.com/html/products.html>>. Acesso em: 20/06/2001.
- BOBBIO, F. O; BOBBIO, P. A. Introdução à química dos alimentos – 2ª. Edição – Livraria Varela – São Paulo, SP, 1995.
- BULÉON, A.; COLONNA, P.; PLANCHOT, V; BALL, S. Starch granules: structure and biosynthesis – **International Journal of Biological Macromolecules** – Vol. 23 – pp. 85-112, 1998.
- CARSON, J. F. Acylation of polysaccharides in formamide – **USA Patent nº 2.589.226** – 1952.
- CARVALHO, A. J. F.; CURVELO, A. A. S.; AGNELLI, J. A. M. Thermoplastic starch composites – **Proceedings from Third International Symposium on Natural Polymers and Composites and Workshop o Progress in Production and Processing of Cellulosic Fibres and Natural Polymers** – São Pedro, SP, 2000.

- CEREDA, M. P.; VEIGA, P.; VILPOUX, O. Possíveis usos da fécula de mandioca: Critérios de qualidade. **Boletim Técnico n° 3** – CERAT – UNESP – Botucatu – SP, 1994.
- CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradable Polymers – **Prog. Polym. Sci**, Vol. 23, pp. 1273-1335, 1998.
- CORRADINI, E.; LOTTI, C. L.; JOB, A. E., CARVALHO, A. J. F.; CURVELO, A. A. S., MATTOSO, L. H. C. Propriedades térmicas e cristalinidade de amido de milho e de mandioca - **Anais do 6° Congresso Brasileiro de Polímeros** – Gramado, RS, 2001.
- CUQ, B.; GONTARD, N.; CUQ, J. L.; GUILBERT, S. Functional properties of myofibrillar protein-based biopackaging as affected by film thickness – **Journal of Food Science** – Vol. 61, n° 3, pp. 580-584, 1996.
- DA RÓZ, A.L.; CARVALHO, A. J. F.; MORAIS, L. C.; CURVELO, A. A. S. Comportamento térmico e de absorção de umidade de amidos plastificados com glicóis – **Anais do 6° Congresso Brasileiro de Polímeros** – Gramado, RS, 2001.
- ELION, G. R. Agricultural Biodegradable Plastics – **USA Patent n° 5.205.863** – 1993.
- EMBRAPA, **Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária**. Disponível em: <<http://www.cnpmf.embrapa.br/mandioca.htm>>. Acesso em: 19/12/2001.
- FAO, **Food and Agriculture Organization of the United Nations**. Disponível em: <<http://apps.fao.org/page/collections>> - atualizado em 07/11/2001. Acesso em: 19/12/2001.
- FEIL, H. Biodegradable plastics from vegetable raw materials – **Agro-Food-Industry Hi-Tech** – Julho/Agosto, 1995.
- FEUER, B. I. Method of making starch acetate using an acid catalyst – **USA Patent n° 5.710.269** – 1998.

- FORSSELL, P.; LAHTINEN, R.; LAHELIN, M.; MYLLÄRINEN, P. Oxygen permeability of amylose and amylopectin films – **Carbohydrate Polymers** – Vol. 47, pp. 125-129, 2002.
- FRINGANT, C.; RINAUDO, M.; FORAY, M. F.; BARDET, M. Preparation of mixed esters of starch or use of an external plasticizer: two different ways to change the properties of starch acetate films – **Carbohydrate Polymers** – Vol. 35, pp. 97-106, 1998.
- FRINGANT, C.; DESBRIÈRES, J.; RINAUDO, M. Physical properties of acetylated starch-based materials: relation with their molecular characteristics – **Polymer** – Vol. 37, n° 13, pp. 2663-2673, 1996.
- GARCIA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Plasticized starch-based coatings to improve strawberry (*Fragaria x Ananassa*) quality and stability – **J. Agric. Food Chem.** – Vol. 46, pp. 3578-3767, 1998.
- GRAAF, R. A.; BROEKROELOFS, G. A.; JANSSEN, L. P. B. M.; BEENACKERS, A. A. C. M. The kinetics of the acetylation of gelatinised potato starch – **Carbohydrate Polymers** – Vol. 28, pp. 137-144, 1995.
- GROSSI, R. C.; MAZIERO, F. L.; RIBEIRO, F. L.; MOREIRA, M. G.; MORAES, F. F. Production of biodegradable plastic from cassava starch – 199-.
- HOFMANN, T.; LINKE, L.; TSIAPOURIS, A.; ZIEMS, A. Porous materials made from starch – **Chem. Eng. Technol.** – Vol. 21, pp. 580-584, 1998.
- HULLEMAN, S. H. D.; KALISVAART, M. G.; JANSSEN, F. H. P.; FEIL, H.; Vliegenthart, J. F. G. Origins of b-type crystallinity in glycerol-plasticised, compression-moulded potato starches – **Carbohydrate Polymers** – Vol. 39, pp. 351-360, 1999.
- IBAÑEZ, M. Em busca da vida curta: indústria investe na pesquisa de plásticos biodegradáveis para atenuar o problema do lixo – **Revista Época** – n° 31, 1998.

IQSC, Instituto de Química de São Carlos - USP. Disponível em:
<http://www.iqsc.sc.usp.br/pet/sem_amido.htm>. Acesso em: 19/10/2001.

LACOURSE, N. L.; ALTIERI, P. A. Biodegradable packaging material and the method of preparation thereof – **USA Patent n° 4.863.655** – 1989.

LAI, L.S.; KOKINI, J. L. Physicochemical changes and rheological properties of starch during extrusion (a review) – **Biotechnol. Prog.** – Vol. 7, pp. 251-266, 1991.

LEITE, P. J. F.; LIMA, A. A. G.; LIMA, A. M. F.; NASCIMENTO, F. R. Poliestireno biodegradável para embalagens descartáveis: desenvolvimento da blenda pela incorporação de amido de mandioca – **TECBAHIA Revista Baiana de Tecnologia** – Vol. 14, n° 1, pp126-130, 1999.

LEPENIOTIS, S.; FEUER, B. I. Synthesis of starch acetate: statistical designed experiments to optimize the reaction conditions – **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems** – Vol. 36, pp. 229-243, 1997.

LINDSAY, W. N.; HEIGHTS, J. Method of acetylating starch – **USA Patent n° 2.362.282** – 1944.

LOERCKS, J.; POMMERANZ, W.; SCHMIDT, H; TIMMERMANN, R.; GRIGAT, E.; SCHULZ-SCHLITTE, W. Biodegradable polymeric mixtures based on thermoplastic starch – **USA Patent n° 6.235.815** – 2001.

LOHMAR, R. L. Activation and esterification of amylaceous polysaccharides – **USA Patent n° 2.627.516** – 1953.

LORCKS, J; POMMERANZ, W.; SCHMIDT, H. Biodegradable fibers manufactured from thermoplastic starch and textile products and other articles manufactured from such fibers – **USA Patent n° 6.218.321** – 2001a.

LORCKS, J; POMMERANZ, W.; SCHMIDT, H. Compositions and methods for manufacturing thermoplastic starch blends – **USA Patent n° 6.235.816** – 2001b.

- LOURDIN, D.; VALLE, G. D.; COLONNA, P. Influence of amylose content on starch films and foams – **Carbohydrate Polymers** – Vol. 27 – pp. 261-270, 1995.
- MAHMOUD, R.; SAVELLO, P. A. Mechanical properties of water vapor transferability through whey protein films – **Journal of Dairy Science** – Vol. 75, n° 4, pp. 942-946, 1992.
- MARCK, J. E.; PETERSON, B. Z.; EMAN, B.; BAHAR, I.; KLOCZKOWSKI, A. High performance biodegradable materials from oriented starch derivatives – **USA Patent n° 6.218.532** – 2001.
- MILADINOV, V.D.; HANNA, M. A. Temperatures and ethanol effects on the properties of extruded modified starch – **Industrial Crops and Products** – Vol. 13, 2001.
- MORAIS, L. C.; CARVALHO, A. J. F.; DA RÓZ, A. L.; CURVELO, A. A. S. Preparação e caracterização de termoplásticos a partir de lignossulfato e amido – **Anais do 6º Congresso Brasileiro de Polímeros** – Gramado, RS, 2001.
- MURRAY, J. D. Acetylation process and product - **USA Patent n° 2.376.378** – 1945.
- NARAYAN, R. Starch based biodegradable plastics & products – **Proceedings from Third International Symposium on Natural Polymers and Composites and Workshop on Progress in Production and Processing of Cellulosic Fibres and Natural Polymers** – São Pedro, SP, 2000.
- NARAYAN, R.; BLOEMBERGEN, S.; LATHIA, A. Method of preparing biodegradable modified-starch moldable products and films - **USA Patent n° 5.869.647** – 1999.
- NAYAK, P. L. Biodegradable polymers: opportunities and challenges – **J.M.S. – Rev. Macromol. Chem. Phys.**, C39(3), pp. 481-505, 1999.
- PACSU, E.; MULLEN, J. M. Method of preparing starch derivatives – **USA Patent n° 2.372.337** – 1945.

- RINDLAV, A.; HULLEMAN, S. H. D.; GATENHOLM, P. Formation of starch films with varying crystallinity – **Carbohydrate Polymers** – Vol. 34, pp. 25-30, 1997.
- ROESSER, D. S.; NEVLING, J.; RAWLINS, D. C.; BILLMERS, R. L. Biodegradable expanded starch products and the method of preparation – **USA Patent nº 6.107.371** – 2000.
- ROSA, D. S.; FRANCO, B. L. M.; CALIL, M. R. Biodegradabilidade e propriedades mecânicas de novas misturas poliméricas – **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Vol. 11, Nº 2, 2001
- SLADE, L.; LEVINE, H. Polymer-chemical properties of gelatin in foods – **Advances in Meat Research**, Vol. 4, 1987.
- SOBRAL, P. J. A. Estado da arte da tecnologia de filmes comestíveis no Brasil – 4º **Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos** – Campinas, SP, 2001.
- SOBRAL, P. J. A. Influência da espessura de biofilmes feitos à base de proteínas miofibrilares sobre suas propriedades funcionais – **Pesq. Agropec. Bras.** – Vol. 35, nº 6, pp. 1251-1259, 2000.
- SOEST, J. J. G; BEZEMER, R. C.; WIT, D.; VLIEGENTHART, J. F. G. Influence of glycerol on the melting of potato starch – **Industrial Crops and Products** – Vol. 5 – pp. 1-9, 1996.
- SOTERO, A. P. Plásticos biodegradáveis trazem melhoria ambiental. Disponível em: <<http://www.uniemp.br/labjor/newsagosto2000.htm#Plásticosbiodegradáveis>> – Acesso em: 23/03/2001.
- SOUZA, R. C. R.; ANDRADE, C. T. Processing and properties of thermoplastic starch and its blends with sodium alginate – **J. Appl. Polym. Sci** – *in press*, 2001.

SOUZA, R. C. R.; ANDRADE, C. T. Investigação dos processos de gelatinização e extrusão de amido de milho – **Polímeros: Ciência e Tecnologia** – Vol. 10, nº 1, pp. 24-30, 2000.

SYSTEMMUD, Química dos polímeros e aplicações – Atualidades Fluidos e Cia - **System Mud** **Produtos** **Químicos.** Disponível em:
<http://www.systemmud.com.br/atualidade_fluido_cia_03.htm> - Acesso em
19/12/2001.

TOMKA, I. Thermoplastic processable starch or starch derivative polymer mixtures – **USA Patent nº 6.117.925** – 2000.

TREADWAY, R.H. Process for preparing starch acetate – **USA Patent nº 2.399.455** – 1946.

TSAI, J.; KULP, C. L.; MALICZYSZYN, W.; ALTIERI, P. A.; RAWLINS, D. C. Starch foam products with improved flexibility/compressibility and the method of preparation of thereof – **USA Patent nº 5.756.556** – 1998.

VICENTINI, N. M.; CEREDA, M. P.; CÂMARA, F. L. A. Revestimentos de fécula de mandioca, perda de massa e alteração da cor de frutos de pimentão – **Sci. Agric.** – Vol. 56, nº 3, 1999.

WANG, S. S.; CHIANG, W. C.; ZHAO, B. L.; ZHENG, X. Z.; KIM, I. H. Experimental analysis and computer simulation of starch-water interaction during phase transition – **Journal of Food Science** – Vol. 56, pp. 121-124, 1991.

WUZBURG, O. B. Acetylation – **Methods in Carbohydrate Chemistry** – Vol. 4, 1964.