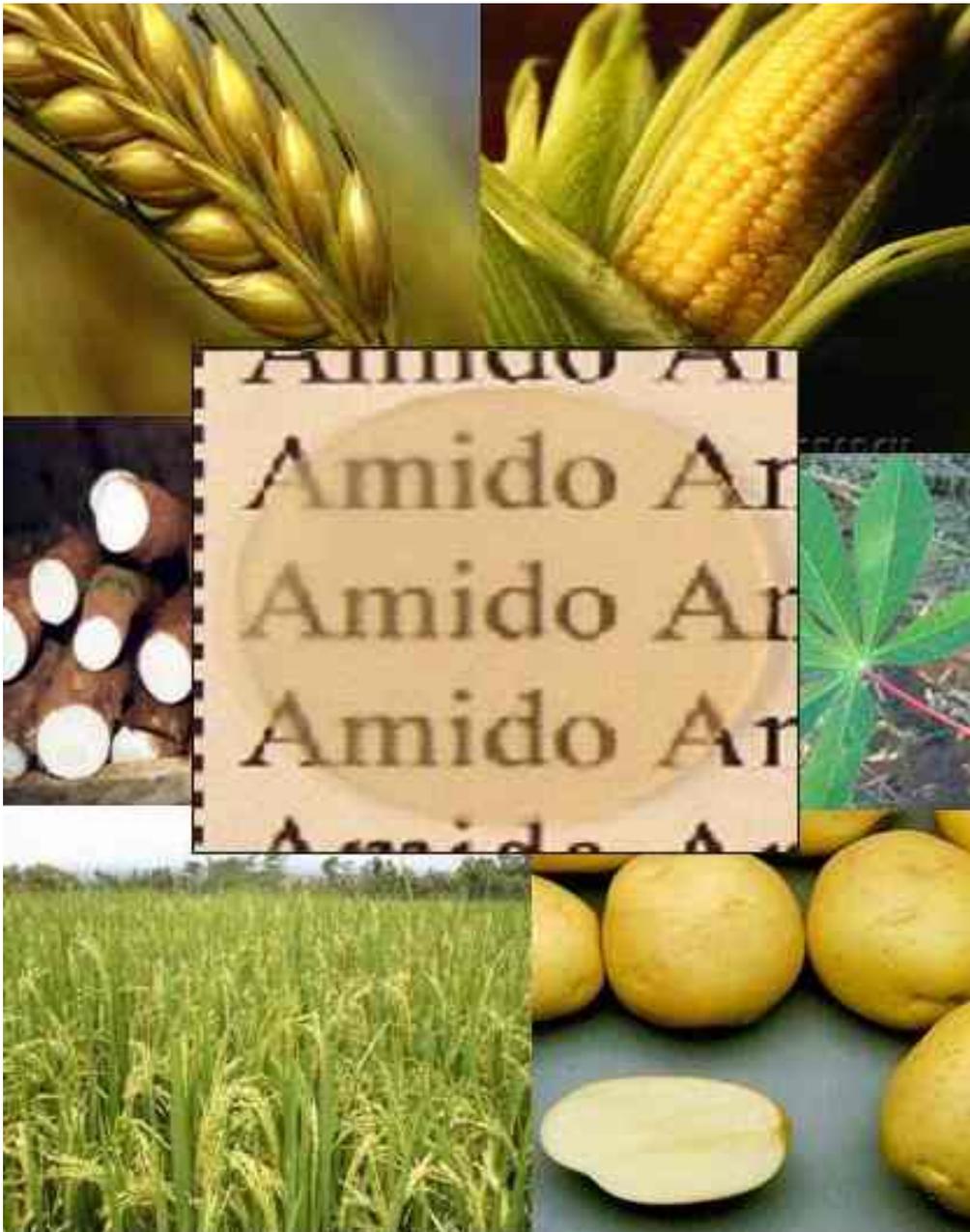


Amido Termoplástico



ISSN 1518-7179

Novembro, 2007

*Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Instrumentação Agropecuária
Ministério da Agricultura e do Abastecimento*

Documentos 30

Amido Termoplástico

**Elisângela Corradini
Eliangela de Moraes Teixeira
José Augusto Marcondes Agnelli
Luiz Henrique Capparelli Mattoso**

Embrapa Instrumentação Agropecuária
São Carlos, SP
2007

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Instrumentação Agropecuária

Rua XV de Novembro, 1452
Caixa Postal 741
CEP 13560-970 - São Carlos-SP
Fone: (16) 3374 2477
Fax: (16) 3372 5958
www.cnpdia.embrapa.br
E-mail: sac@cnpdia.embrapa.br

Comitê de Publicações da Unidade

Presidente: Dr. Carlos Manoel Pedro Vaz
Membros: Dra. Débora Marcondes Bastos Pereira Milori,
Dr. João de Mendonça Naime,
Dr. Washington Luiz de Barros Melo
Valéria de Fátima Cardoso
Membro Suplente: Dr. Paulo Sérgio de Paula Herrmann Junior

Supervisor editorial: Dr. Victor Bertucci Neto
Normalização bibliográfica: Valéria de Fátima Cardoso
Tratamento de ilustrações: Valentim Monzane
Foto montagem da capa: Elisângela Corradini
Editoração eletrônica: Valentim Monzane

1ª edição

1ª impressão (2007): tiragem 300

Todos os direitos reservados.

**A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte,
constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).**

**CIP-Brasil. Catalogação-na-publicação.
Embrapa Instrumentação Agropecuária**

C823a Corradini, Elisângela

Amido Termoplástico. / Elisângela Corradini, Eliangela de Moraes Teixeira,
José Augusto Marcondes Agnelli, Luiz Henrique Capparelli Mattoso. - São
Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2007.

27 p. - (Embrapa Instrumentação Agropecuária. Documentos,
ISSN 1518-7179; 30).

1. Amido termoplástico. 2. Amido termoplástico Propriedades mecânicas.
3. Polímero natural. I. Teixeira, Eliangela de Moraes. II. Agnelli, José Marcondes.
III. Mattoso, Luiz Henrique Capparelli. IV. Título. V. Série.

CDD 21 ED 620.198

© Embrapa 2007

Autores

Elisângela Corradini

Química, Dra, Depto. de Engenharia de
Materiais da UFSCar, C.P.676,
CEP 13565-905, São Carlos(SP)
elisangela@cnpdia.embrapa.br

Eliangela de Moraes Teixeira

Química, Dra, Embrapa Instrumentação
Agropecuária,C.P.741,
CEP 13560-970, São Carlos (SP)
eliangela@cnpdia.embrapa.br

José Augusto Marcondes Agnelli

Eng. de Materiais, Dr, Depto. de Engenharia
de Materiais da UFSCar, C.P.676,
CEP 13565-905, São Carlos(SP)
agnelli@power.ufscar.br

Luiz Henrique Capparelli Mattoso

Eng. de Materiais, Dr, Embrapa Instrumentação
Agropecuária,C.P.741,
CEP 13560-970, São Carlos (SP)
mattoso@cnpdia.embrapa.br

Apresentação

A Embrapa Instrumentação Agropecuária tem hoje no desenvolvimento de novos usos para produtos e subprodutos agrícolas, uma das suas mais produtivas e promissoras linhas de pesquisa.

Com essa expectativa são trabalhadas novas possibilidades tecnológicas para o uso do amido que, além de largamente empregado, no presente, nas indústrias de alimentos, de cosméticos, farmacêutica, de papel e têxtil, constitui ainda um dos materiais mais promissores conhecidos para a produção de plásticos biodegradáveis, com grande potencial para novas aplicações e conseqüentes impactos positivos, econômicos e ambientais.

Devido a sua biodegradabilidade, baixo custo e alta disponibilidade, o amido nativo é uma alternativa viável para essa rota, posto que, quando tratado sob as técnicas adequadas, transforma-se rapidamente em um composto denominado amido termoplástico (TPS), amido desestruturado ou, ainda, amido plastificado. Considerando que persistem limitantes tecnológicas para seu uso em processos industriais, como a alta sensibilidade à umidade e as fracas propriedades mecânicas do material, discutem-se aqui os principais fatores que afetam o processamento do amido termoplástico.

Álvaro Macedo da Silva
Chefe Geral

Sumário

Introdução	9
Amido natural: características gerais	9
Amido Termoplástico	11
Obtenção do amido termoplástico e comportamento reológico	11
Efeito do plastificante	13
Efeito da temperatura e taxa de cisalhamento	14
Efeito da natureza do amido	15
Propriedades dos Amidos Termoplásticos e Fatores que Influenciam	
na - Performance Final do TPS	16
Efeito do glicerol e do ambiente de condicionamento	16
Cristalinidade	19
Aplicações do Amido Termoplástico	22
Referências	24

Amido Termoplástico

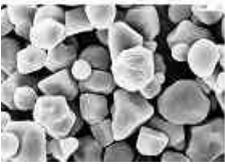
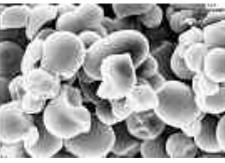
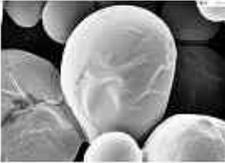
Elisângela Corradini
Eliângela de Moraes Teixeira
José Augusto Marcondes Agnelli
Luiz Henrique Capparelli Mattoso

Introdução

1 Amido natural: características gerais

O amido constitui, juntamente com a celulose, uma das mais abundantes fontes de carboidratos. Ele é armazenado nas plantas na forma de grânulos e, as variações de tamanho, forma, associações e composição (-glicosídeos, umidade, proteínas, lipídeos, proteínas e minerais) são dependentes de sua origem botânica (VALDEJÃO e JANSON, 1996; TESTER e KARKALAS, 2001) conforme está exemplificado na Tabela 1. Os grânulos são compostos principalmente (98 a 99%, base seca), por dois tipos de polissacarídeos: a amilose e a amilopectina, cuja proporção é também variável em função da origem vegetal do amido. A maioria dos amidos nativos, tais como o de milho, de trigo e de batata, contém 20-30% de amilose. Existem amidos com um conteúdo de amilose alterado, como o amido "waxy", com conteúdo de amilose maior que 99%, extraído de cereais modificados (JEROEN et al., 1997). Proteínas e lipídeos (<0,6%) podem ser encontrados na superfície granular. Há também a presença de pequenas quantidades de elementos (<0,4%) tais como cálcio, magnésio, potássio, fósforo e sódio.

Tabela 1. Características de alguns amidos comerciais. Adaptado de GUINESI et al., 2006.

Fonte	Forma do grânulo	Diametro (m)	Amilose (%)	Amilopectina (%)
Milho		5-26	28	72
Arroz		3-8	30	70
Mandioca		5-30	14-18	86-82
Batata		15-100	18-20	82-80

A amilose e a amilopectina apresentam diferentes estruturas e propriedades. A amilose é uma molécula, essencialmente linear, constituída por unidades de -1,4-D-glicopiranosose. A massa molar da amilose é da ordem de 10^5 a 10^6 g/mol e o seu grau de polimerização médio é de 324 a 4920 (COULTATE, 2002; TESTER et al., 2004). A representação de sua estrutura química pode ser verificada através da Figura 1.

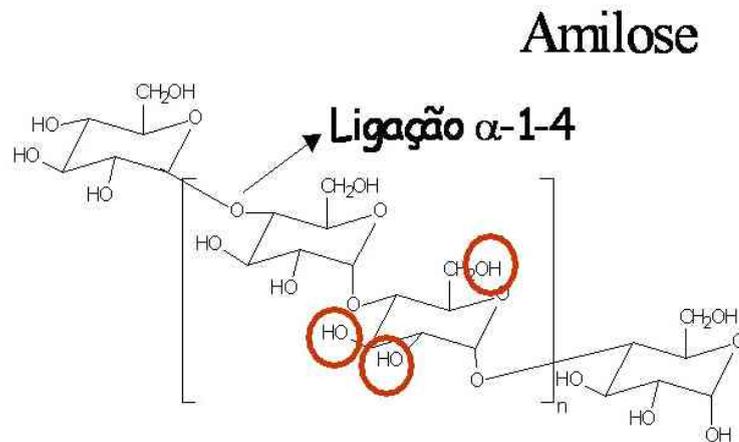


Fig. 1 - Representação da estrutura química da amilose

A amilopectina (Fig. 2) é uma molécula muito maior que a amilose com sua massa molar é na ordem de 10^6 a 10^9 g/mol (BULÉON et. al., 1998, COULTATE, 2002; TESTER, KARKALAS e QI, 2004) e grau de polimerização em torno de 8×10^3 a 13×10^3 (TESTER et al., 2004). Ela é o componente do amido mais ramificado e é formado por cadeias contendo ligações -1,4, mas que apresentam ramificações (5 a 6%) através de ligações -1,6. Estas ramificações possuem um comprimento de 20 a 25 cadeias (COULTATE, 2002).

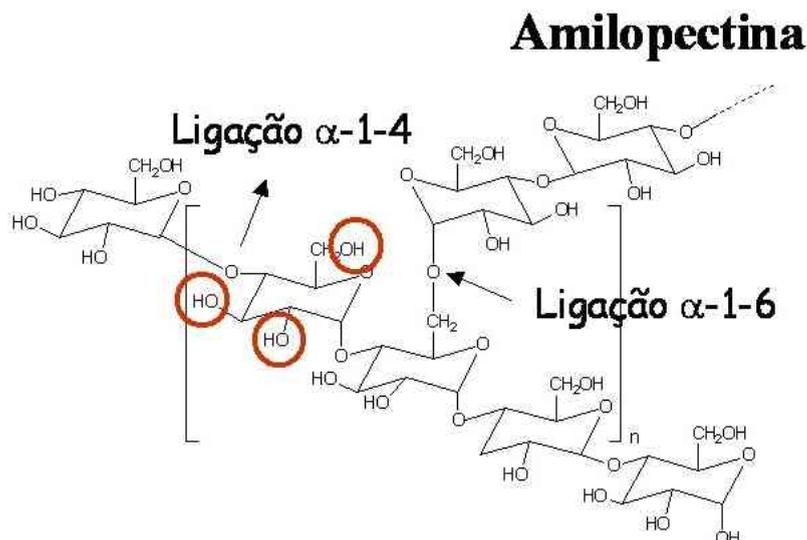


Fig. 2 - Representação da estrutura química da amilopectina.

A cristalinidade do grânulo de amido se deve basicamente à molécula de amilopectina. A amilose, embora linear, não é responsável pela cristalinidade do amido, provavelmente devido ao fato de se conformar na forma de hélice, o que dificulta sua associação regular com outras cadeias (BLANSHARD, 1987). Conforme se verifica tanto na Figura 1 como na Figura 2 a presença dos grupos hidroxila acarreta uma natureza altamente hidrofílica ao amido. A insolubilidade do grânulo em água fria é devida às fortes ligações de hidrogênio que mantêm as cadeias de amido unidas. Entretanto, na presença de água e aquecimento,

a água é incorporada na estrutura do grânulo e componentes mais solúveis como a amilose, se dissociam e difundem-se para fora do grânulo. Este processo é conhecido como *gelatinização* e a temperatura de ocorrência deste processo é chamada de temperatura de gelatinização (T_{gel}) a qual é também dependente da origem botânica do amido (entre 60°C a 75°C). Com a gelatinização, há um aumento da viscosidade do meio a qual atinge o seu máximo na T_{gel} e os grânulos são totalmente quebrados e as regiões cristalinas desaparecem (COULTATE, 2002; PENG et al., 2007).

2. Amido termoplástico

O amido granular não possui característica termoplástica. No entanto, quando submetido à pressão, cisalhamento, temperaturas na faixa de 90-180°C e na presença de um plastificante como água e/ou glicerol, o amido se transforma em um material fundido. Nesse fundido, as cadeias de amilose e amilopectina estão intercaladas, e a estrutura semicristalina original do grânulo é destruída. Esse material é denominado amido termoplástico (TPS) ou amido desestruturado ou amido plastificado (AVÉROUS, 2004).

A estrutura morfológica do amido natural e do TPS pode ser visualizada na Figura 3. Nota-se que com o processamento ocorre completa destruição da estrutura granular do amido dando origem a uma fase totalmente contínua.

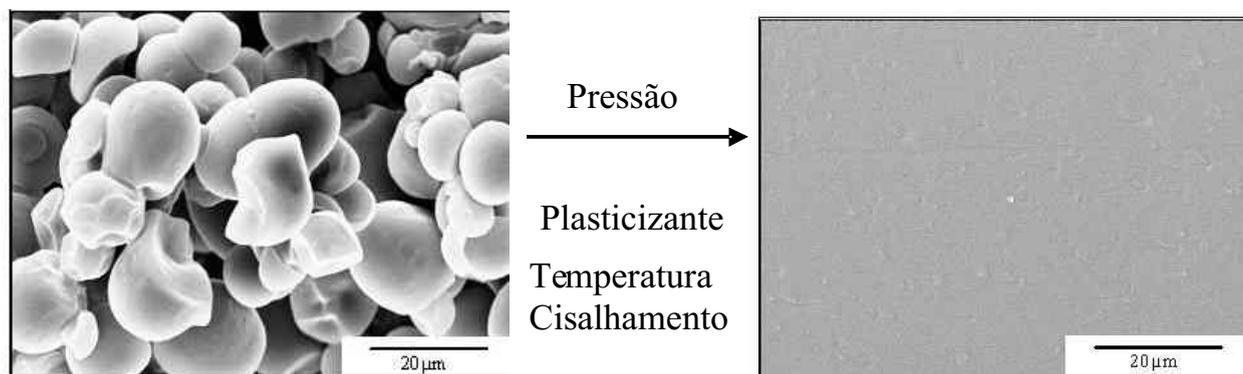


Fig. 3 - Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície do amido granular (a) e do Amido TPS com grãos desestruturados(b).

Em seguida, são descritos com mais detalhes a obtenção do TPS e a influência dos principais fatores envolvidos neste processo.

2.1 Obtenção do amido termoplástico e comportamento reológico

Para obtenção do TPS, várias técnicas industriais de processamento de plásticos podem ser utilizadas, tais como extrusão, injeção e moldagem por compressão, ou mesmo em misturadores internos. Um exemplo é misturador de câmara interna Haake que está mostrado na Fig. 4. Este misturador consiste de dois rotores que giram em contra-rotação na câmara de mistura. Ele requer uma pequena quantidade de material que é inserida no interior da câmara através de um alimentador superior. O misturador é conectado a um reômetro de torque permitindo analisar o comportamento reológico do material (o qual está relacionado à viscosidade do material fundido).

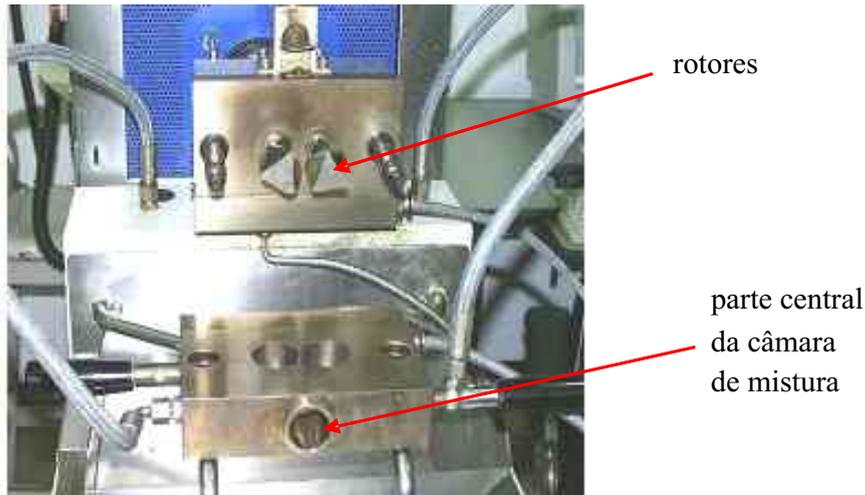


Fig. 4 - Misturador de câmara interna Haake.

Na Figura 5 está ilustrada a variação do torque exercido pela amostra sobre os rotores, durante a mistura de um material polimérico em um misturador de câmara interna. O primeiro pico ocorre no carregamento do material, correspondendo ao aumento da resistência à livre rotação dos rotores devido à introdução do material. Quando esta resistência é superada, o torque necessário para que os rotores possam girar diminui e atinge rapidamente um estado estacionário. O torque aumenta rapidamente devido ao processo de fusão (ou amolecimento) do material e em seguida é atingido um novo estado estacionário, podendo ocorrer a diminuição do torque, indicando a degradação ou aumento do torque, indicando reticulação do material. Na prática a diferença de tempo entre o primeiro e o segundo estágio é pequena e raramente observada (BOUSMINA et al., 1999).

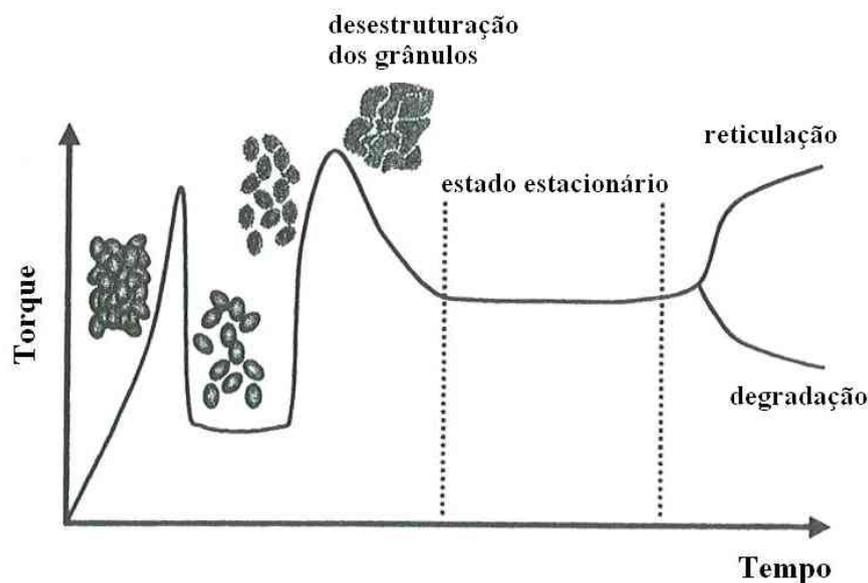


Fig. 5 - Variação típica do torque da amostra em função do tempo de mistura em um misturador de câmara interna (BOUSMINA et al., 1999).

Na Figura 6 está mostrado uma foto do amido termoplástico de mandioca com 30% de glicerol processado no Haake e submetido à moldagem por compressão a quente em prensa hidráulica para se obter um filme. O filme foi cortado em forma circular foi colocado sobre um papel para mostrar boa propriedade de transparência.

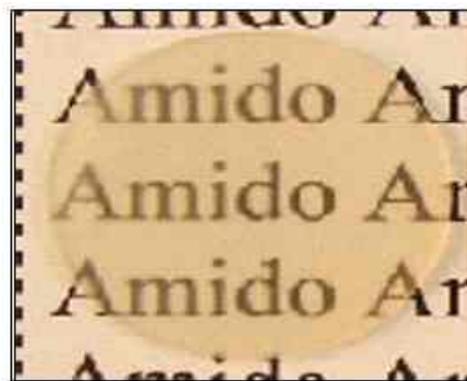


Fig. 6 - Filme de TPS de amido de mandioca após seu processamento no Haake e moldagem por compressão. Espessura igual a 2mm (TEIXEIRA, 2007).

O teor de plastificante, temperatura de processo, velocidade de rotação dos rotores, bem como a natureza do amido exerce grande influência no comportamento reológico durante o processamento do amido, conforme é relatado a seguir.

2.2 Efeito do plastificante

Os plastificantes são geralmente, moléculas pequenas, pouco voláteis e são adicionados aos polímeros de alto peso molecular para amolecê-los ou abaixar seu ponto de fusão durante o processamento, ou para lhe adicionar uma flexibilidade ou extensibilidade semelhante a da borracha (MATHEW e DUFRESNE, 2002). O amido natural apresenta ponto de fusão acima de sua temperatura de degradação, sendo necessário adicionar um plastificante para diminuir sua temperatura de fusão para realizar seu processamento. Os plastificantes mais usados para o amido são: a água e o glicerol (DA RÓZ et al., 2006; MATHEW e DUFRESNE, 2002). O efeito do glicerol nas propriedades reológicas do amido de milho regular (28% de amilose, 72% de amilopectina) é mostrado na Figura 7. Inicialmente, o torque atinge um máximo e posteriormente diminui para um valor estável indicando a fusão dos grânulos de amido e a sua plastificação. Observa-se através da Figura 7 que o aumento da quantidade de glicerol de 22 para 30 e para 40% causa redução nos valores de estabilização de torque de 26, para 11 e para 4 Nm, respectivamente, indicando que a destruição da estrutura cristalina dos grânulos de amido e a plastificação é facilitada com o aumento do teor de glicerol. Após o processo de desestruturação e plastificação do amido não ocorreram mudanças nos valores de torque, indicando que não ocorreram processos de degradação e reticulação nas condições utilizadas para o processamento.

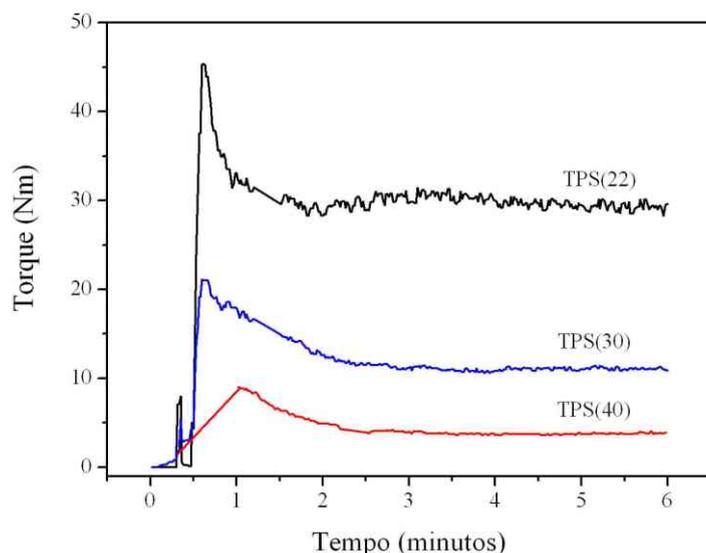


Fig. 7 - Efeito do conteúdo de glicerol nas propriedades reológicas do amido de milho regular durante o processamento em um misturador interno Haake com vários teores de glicerol (indicado entre parênteses na figura). As condições de processamento foram: temperatura de 160°C, velocidade de rotação dos rotores de 50rpm, tempo de mistura de 6 minutos (CORRADINI, 2004).

2.3 Efeito da temperatura e taxa de cisalhamento

Estudos realizados por Lai e Kokini (1990) mostraram que o grau de desestruturação (ruptura dos grânulos) do amido é controlado pelo conteúdo de plastificante e também pela energia térmica e mecânica envolvidas no processamento. Nas Figuras 8a e 8b são mostradas as curvas de torque para amido de milho regular (28% de amilose e 72% de amilopectina), processado com 20% de glicerol em temperaturas de 110°C e 150°C e em velocidade de rotação dos rotores de 30, 50 e 70 rpm. Pode ser verificado que o aumento da temperatura e da velocidade dos rotores facilita o processamento, já que os valores de torque de estabilização são menores.

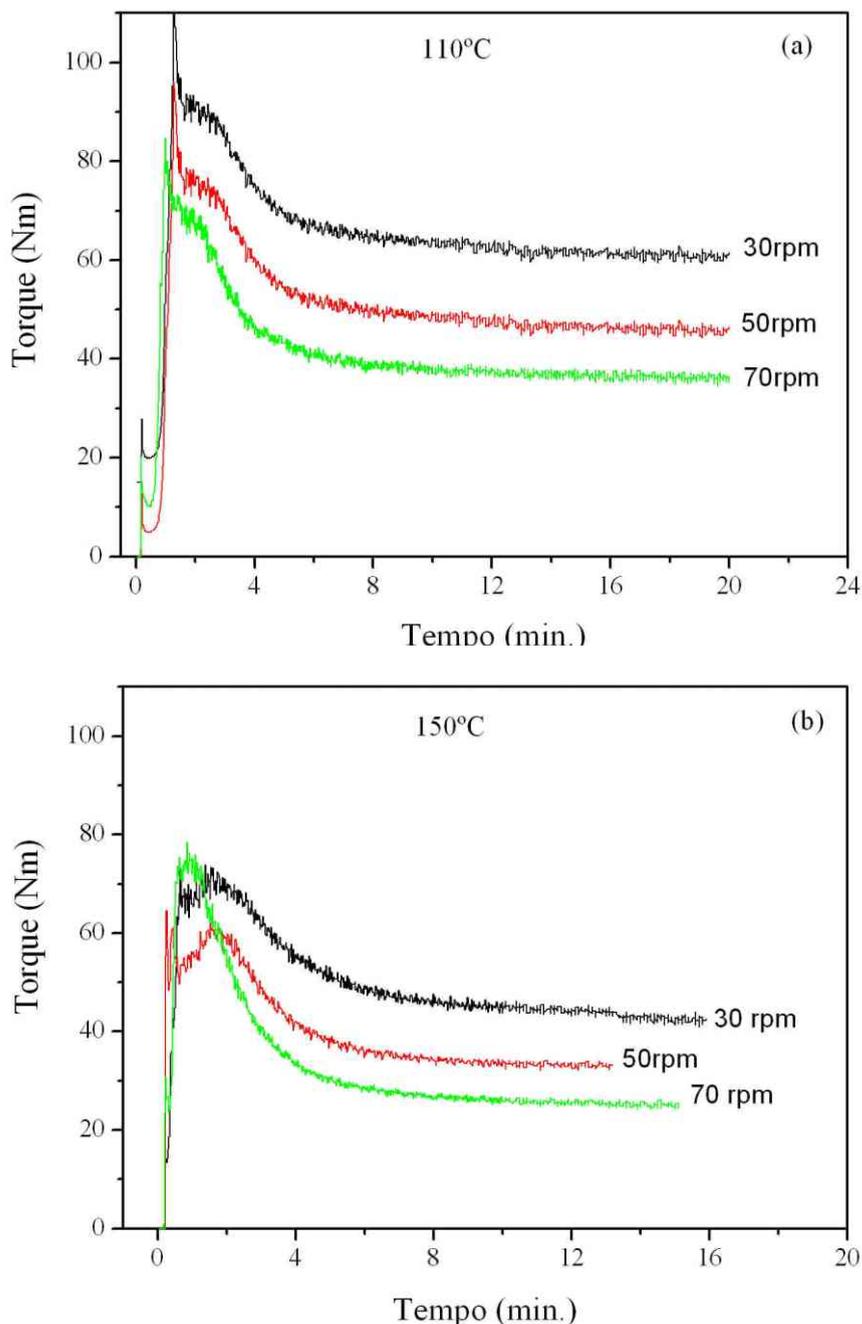


Fig. 8 - Efeito da temperatura e da velocidade de rotação dos rotores (indicada na figura) no comportamento reológico do amido regular processado com 20% de glicerol em um misturador interno Haake.

2.4 Efeito da natureza do amido

Na Figura 9 são apresentadas curvas de torque para as misturas de amido de milho regular (28% de amilose, 72% de amilopectina) e amido de milho ceroso (100% de amilopectina) plastificadas com 30% de glicerol.

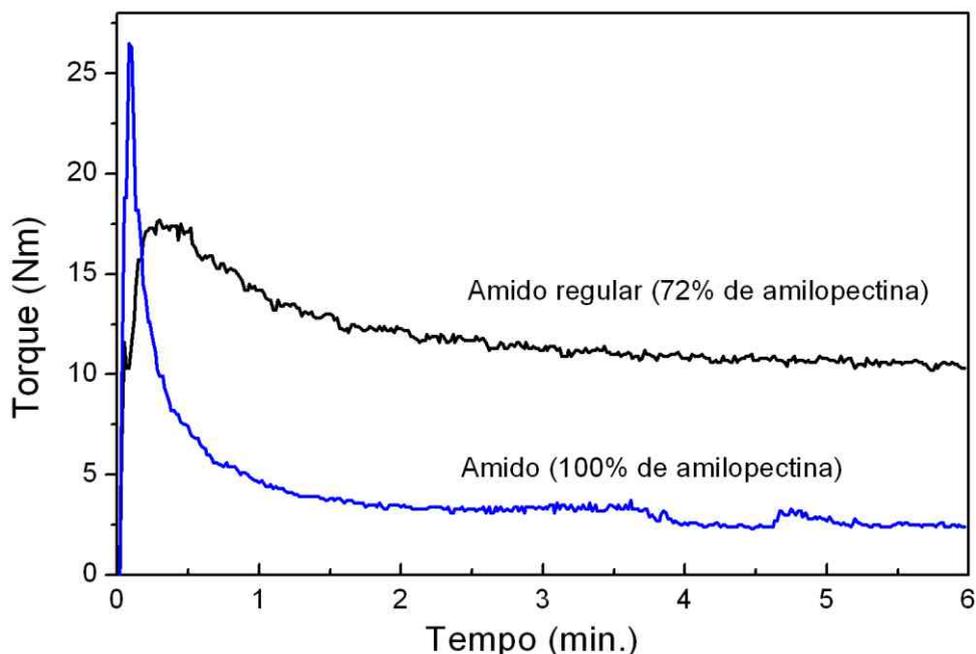


Fig. 9 - Efeito do teor da composição química no comportamento reológico do amido regular (72% de amilose, 28% de amilopectina) amido ceroso (100% de amilopectina) processados com 30% de glicerol em um misturador interno Haake. As condições de processamento foram: temperatura de 160°C, velocidade de rotação dos rotores de 50rpm, tempo de mistura de 6 minutos (CORRADINI et al., 2005).

Observa-se que o torque desenvolvido em ambos os casos permaneceu constante após 2 minutos. Entretanto, o valor do torque de estabilização foi maior para o amido regular (12 Nm) em relação ao amido ceroso (5 Nm). Em geral, as propriedades reológicas dos polímeros são influenciadas pela massa molar e sua distribuição, presença de ramificações nas macromoléculas, etc. Com relação à massa molar, quanto maior o seu valor, maior é a oposição ao fluxo viscoso, devido ao aumento no grau de emaranhamento e nos pontos de contato entre as cadeias. Por outro lado, quanto mais larga a distribuição de massa molar, menor a probabilidade de ocorrerem emaranhados e menor será a viscosidade. O efeito das ramificações no comportamento reológico depende do tamanho das cadeias macromoleculares. Polímeros ramificados com cadeias longas propiciam a formação de emaranhados e, conseqüentemente, apresentam uma viscosidade maior que polímeros ramificados de cadeias curtas (HAN, 1976). Apesar de o amido ceroso apresentar maior massa molar, sua viscosidade é menor que a observada para o amido regular, pois a amilopectina, seu constituinte principal, é uma macromolécula altamente ramificada, formada por cadeias curtas com aproximadamente 15 unidades de glicose, o que reduz sua habilidade para formar emaranhados. Enquanto que, as cadeias lineares de amilose são formadas de longos segmentos compostos de 40 a 60 unidades de glicose formando duplas hélices, o que propicia a formação de um grande número de emaranhados (DELLA VALLE et al., 1996; DELLA VALLE et al., 1998) e, conseqüentemente, favorece um aumento na viscosidade do amido regular em relação ao amido ceroso.

3. Propriedades dos amidos termoplásticos e fatores que influenciam na performance final do TPS

Os TPS apresentam fracas propriedades mecânicas e alta sensibilidade à umidade, as quais são os principais fatores limitantes na sua aplicação. As propriedades dos TPS são afetadas principalmente pelas condições de processamento, pelo teor de plastificante e pela cristalinidade. A seguir são apresentados alguns resultados dos nossos estudos sobre o efeito do glicerol e da cristalinidade nas propriedades mecânicas, termo dinâmico-mecânica, e de absorção de água dos TPS.

3.1 Efeito do glicerol e do ambiente de condicionamento

O efeito do glicerol nas propriedades mecânicas do amido termoplástico pode ser avaliado através de ensaios de tração. Este tipo de ensaio consiste em tracionar a uma velocidade constante um corpo de prova de dimensões padronizadas. O corpo de prova é aprisionado entre duas garras sendo que uma delas é fixa e a outra movimenta-se com a velocidade do ensaio. O registro dos dados é feito através de um sistema de detecção simultânea do alongamento e da carga aplicada à amostra e um software apropriado converte-os para uma curva tensão-deformação (CANTO e PESSAN, 2003). A partir da curva tensão-deformação é possível calcular os seguintes parâmetros:

- *Módulo de elasticidade (E)*: é a razão entre a tensão e a deformação abaixo do limite de proporcionalidade do material;
- *Resistência a tração (σ)*: é a máxima tensão de tração suportada pelo material durante o ensaio de tração;
- *Alongamento na ruptura (ϵ)*: é o valor da deformação medida no ponto de ruptura do material.

Na Figura 10 estão apresentadas as curvas tensão-alongamento obtidas através de ensaios de tração para TPS de amido de mandioca com vários teores de glicerol e condicionados em ambiente com 53,2% de umidade relativa (u.r.)

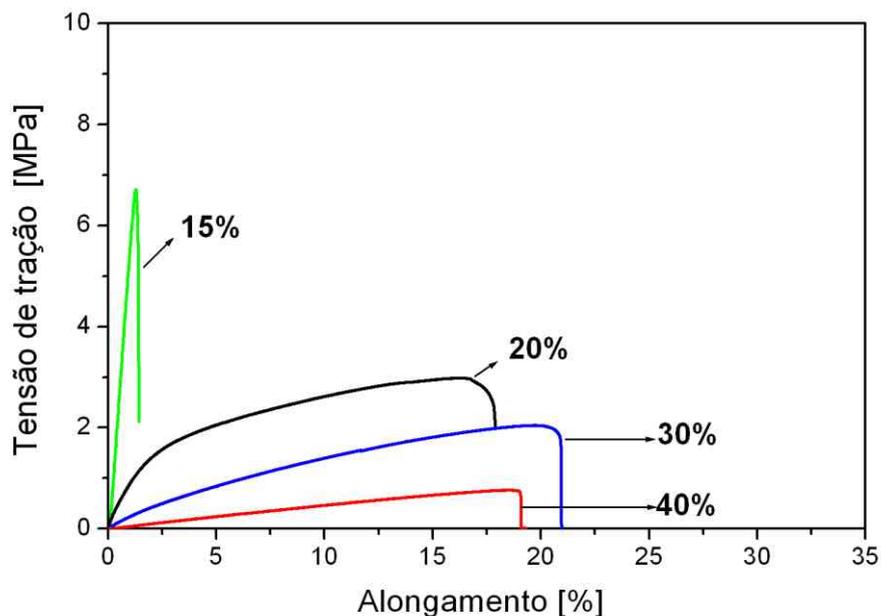


Fig. 10 - Curvas de tensão-alongamento para o TPS de amido de mandioca processados com diferentes teores de glicerol, os quais estão indicados na figura. Os amidos termoplásticos foram condicionados em ambiente de 53,2% u.r. (TEIXEIRA, 2007).

O amido processado com 15% de glicerol apresentou maior valor de tensão na ruptura e menor deformação, caracterizando como um material mais rígido e mais frágil. Com o aumento do conteúdo de glicerol para 20% e 30%, ocorre diminuição das forças de interação entre as cadeias do amido e conseqüentemente a mobilidade aumenta, resultando em diminuição nos valores de tensão na ruptura e aumento da deformação. Esperar-se ia que com o aumento do teor de glicerol de 30% para 40%, ocorresse um aumento ainda maior no alongamento, porém foi observada uma diminuição. Uma explicação para este comportamento é que com o aumento do teor do glicerol acima de 30%, ocorreu uma plastificação mais intensa, causando a diminuição drástica nas forças intermoleculares entre as cadeias do amido, diminuindo a coesão do material. Assim, o material se rompe mais facilmente. Este comportamento foi verificado em outros trabalhos envolvendo outros amidos plastificados com glicerol (CORRADINI et al., 2006; TEIXEIRA, 2007).

O efeito do teor de glicerol na performance dos TPS, pode também ser avaliado através da técnica de análise térmico dinâmico mecânica (DMTA), a qual avalia o comportamento viscoelástico do material. O amido termoplástico, como a maioria dos polímeros apresenta comportamento viscoelástico, ou seja, são materiais que possuem características intermediárias entre sólidos elásticos e fluidos viscosos (CANEVAROLO JÚNIOR, 2003). Quando um esforço senoidal (ex. deformação) é aplicado a um material, em uma dada frequência, há uma resposta também senoidal que poderá estar em fase ou fora de fase com o estímulo, dependendo do material analisado. Se o material for elástico então a resposta é simultânea e em fase com o estímulo, enquanto que para materiais viscoelásticos a resposta não é simultânea ao estímulo aplicado sendo, portanto, defasada de um ângulo cuja tangente, ($\tan \delta$), que equivale à razão entre a energia perdida por ciclo (E''), dissipada na forma de calor e a energia armazenada por ciclo (E'), totalmente recuperável. O valor de $\tan \delta$ também denominado de amortecimento é um indicativo do quanto longe está o material do comportamento elástico ideal (CANEVAROLO JÚNIOR, 1991). Esta técnica é muito sensível às transformações (ou movimentos) que ocorrem em nível molecular e uma das utilizações mais comuns é determinação da temperatura de fusão e da temperatura de transição vítrea (T_g). A T_g está associada à região amorfa dos polímeros e representa a temperatura em que mobilidade das cadeias, devido à rotação de grupos laterais em torno de ligações primárias, se torna restrita pela coesão molecular. Abaixo da T_g , desaparece a mobilidade das cadeias macromoleculares, e o material torna-se mais rígido (MANO, 1996). Essas temperaturas de transição podem ser definidas através de máximos nas curvas $\tan \delta$ em função da temperatura. Esse tipo de transição é influenciado pela presença de cargas e/ou reforços, plastificantes, cristalinidade, reticulação, composição etc. (LOTTI e CANEVAROLO JÚNIOR, 1998)

Na Figura 11 está apresentado o comportamento termodinâmico-mecânico, através de E' e $\tan \delta$ para os TPS processados com 22, 30 e 40% de glicerol.

Observa-se que na faixa de temperatura de 25°C até 60°C, o módulo de E' diminui com o aumento do teor de glicerol. Como o módulo de E' é uma medida da rigidez do sistema diminuindo-se o teor de glicerol, há um aumento no valor do módulo de armazenamento, indicando se tratar de materiais mais rígidos quando processados com baixo teor de plastificante.

Duas transições são observadas para o amido com diferentes teores de glicerol, caracterizadas por um máximo nas curvas $\tan \delta$ associadas a uma diminuição nas curvas de

Log E' . A primeira é uma transição é referente ao glicerol (plastificante) e ocorre em temperatura próximas (em torno de -50°C) para os amidos com diferentes teores de glicerol. A segunda transição é referente à transição vítrea (T_g) do amido termoplástico. Observa-se que a temperatura foi deslocada para temperatura menores com o aumento do teor de plastificante, devido ao aumento da mobilidade dos segmentos das macromoléculas em função do teor de plastificante.

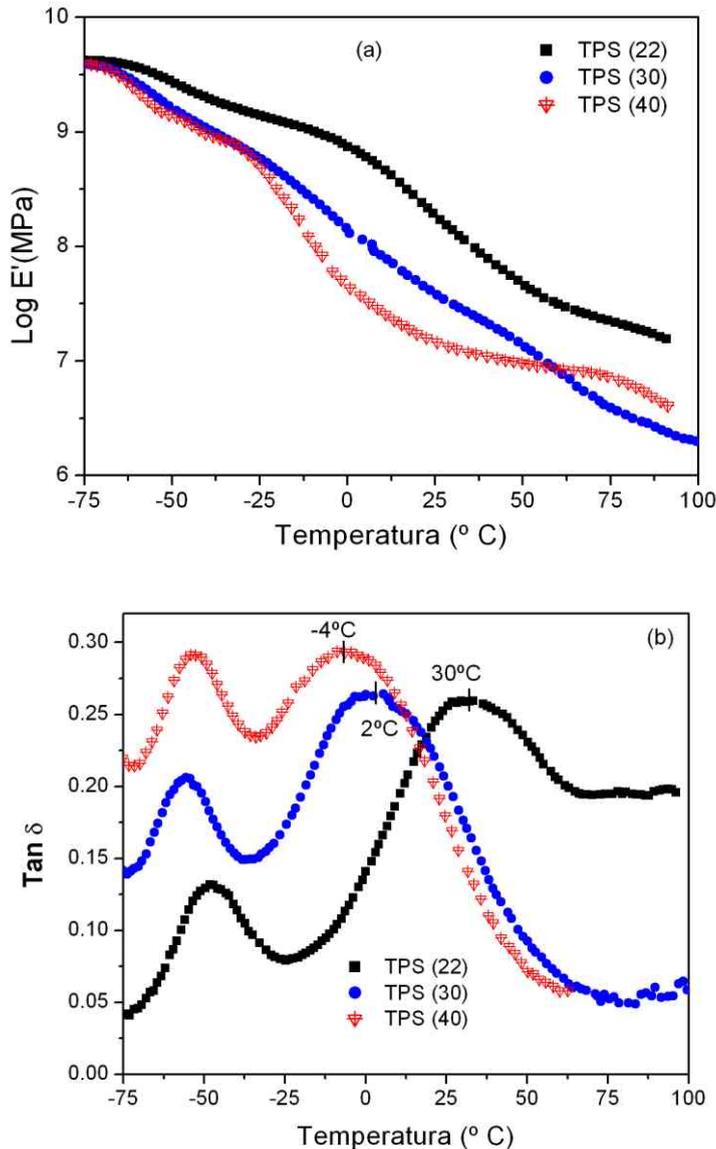


Fig. 11 - Curvas obtidas por DMTA: $\text{Log } E'$ (a) e $\text{Tan } \delta$ (b) em função da temperatura para o amido de milho regular plastificado com diferentes teores de glicerol, conforme indicado entre parênteses na figura. (CORRADINI, 2004).

O efeito do teor de glicerol e do condicionamento dos TPS de amido de milho regular em ambientes com diferentes graus de umidade são apresentados na Figura 12. As propriedades de absorção de água dos TPS são determinadas principalmente, pelos caracteres de alta hidrofílicidade do amido e do plastificante. Nota-se que o aumento no teor de glicerol provoca um aumento na absorção de umidade do TPS e que os valores máximos de absorção aumentaram significativamente com o aumento dos valores de umidade relativas dos ambientes de condicionamento.

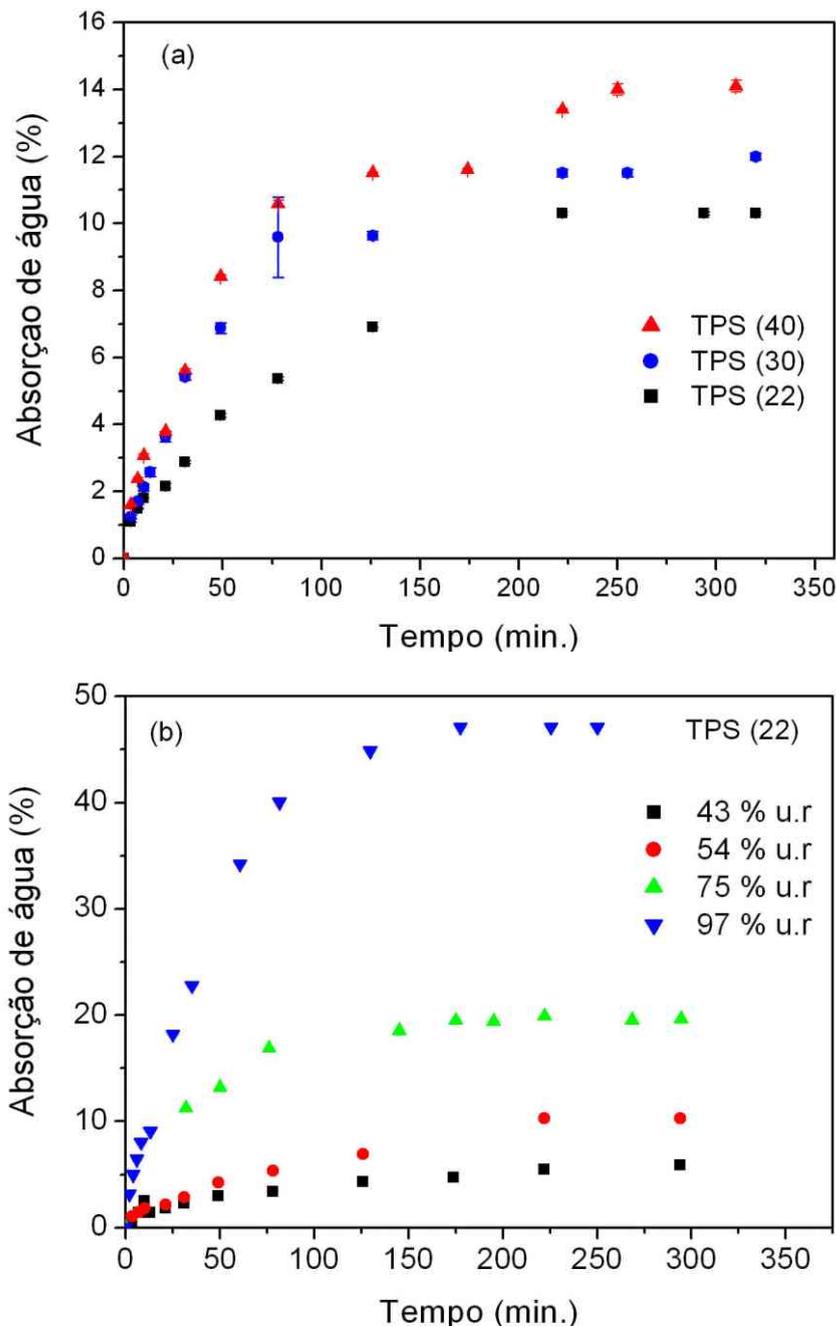


Fig. 12 - Curvas de absorção de água em função do tempo para amidos TPS com 22, 30 e 40% de glicerol, os quais foram condicionados em ambiente de 542 % de u.r. (a) e para o TPS com 22% de glicerol condicionado ambientes com 432%, 542%, 872% e 972% de umidade relativa (b).

3.2 Cristalinidade

Outro fator que afeta as propriedades do amido termoplástico é a cristalinidade residual do mesmo devido à incompleta desestruturação do amido granular (rompimento dos grânulos). Isto pode gerar materiais com baixa resistência mecânica devido à presença de uma interface entre o grânulo intacto e a fase termoplástica. Um outro tipo de cristalinidade associada ao TPS ocorre pela rápida recristalização da estrutura da amilose durante o resfriamento, após o processamento, ou então pela armazenagem do material processado. As principais estruturas cristalinas observadas são do tipo V e B (VAN SOEST et al., 1996;

VAN SOEST e ESSER, 1997). O tipo V de cristalinidade é causado pela cristalização da amilose com lipídios e/ou polióis. A estrutura cristalina do tipo B era associada à cristalização da amilose, devido à sua estrutura linear. No entanto, estudos realizados por Van Soest e Esser (1997) indicaram que a amilopectina na presença de glicerol e em temperaturas acima de sua transição vítrea, é a principal responsável por esse padrão cristalino, através da sua recristalização. A formação desse tipo de estrutura devido a amilopectina, é favorecida pela estocagem em longos períodos (VAN SOEST e ESSER, 1997; CARVALHO, 2000). Na Figura 13 estão apresentados os difratogramas de raios-X para o TPS de amido de milho regular (28% de amilose, 72% de amilopectina) (TPS1) e TPS de amido de milho ceroso (100% de amilopectina) (TPS2) após o processamento com 30% de glicerol e armazenamento durante os períodos de 2 e 6 semanas em ambiente de 54,2% u.r e 25°C. Os dados de índice de cristalinidade foram calculados a partir do difratogramas de raios X de acordo com a metodologia proposta por Hulleman et al. (1999) e estão mostrados na Tabela 2.

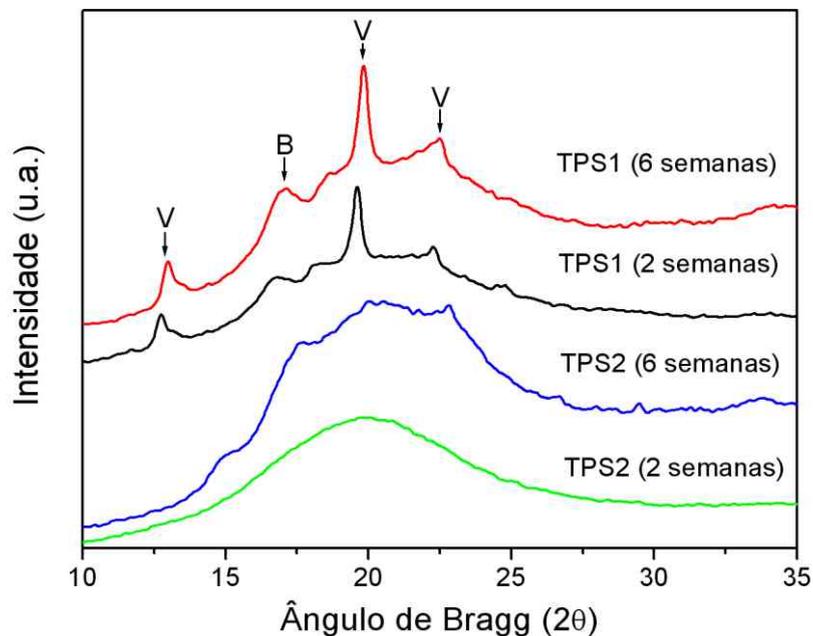


Fig. 13 - Difratogramas de raios-X obtidos para o TPS1 (72% de amilopectina) e TPS2 (100% de amilopectina). (CORRADINI et al., 2005).

Tabela 2. Índice de cristalinidade (X_c) para o TPS1 e TPS2 calculado a partir dos difratogramas de raios X, após 2 e 6 semanas de armazenamento (CORRADINI et al., 2005).

Índice de Cristalinidade								
Ângulo de Bragg, 2θ								
	12,9 °		16,8 °		19,6 °		22,4 °	
Material	2s	6s	2s	6s	2s	6s	2s	6s
TPS1	0,37	0,37	0,13	0,18	0,31	0,31	0,10	0,16
TPS2	0	0	0	0,13	0	0,05	0	0

Após 2 semanas de armazenamento, foi verificado que o TPS1, contendo 72% de amilopectina, apresentou estruturas cristalinas, com picos de difração correspondentes aos ângulos de Bragg (2θ) em 12,9°; 19,6° e 22,4°; os quais são relativos a cristalinidade do

tipo V e em $16,8^\circ$ (tipo B). Enquanto que o TPS2, contendo 100% de amilopectina, apresentou estrutura amorfa. Após 6 semanas ocorreu um aumento da cristalinidade do TPS1 e ocorreu o aparecimento de picos relativos a estruturas cristalinas em $16,8^\circ$ e $19,6^\circ(2)$ no difratograma de raios-X obtido para o TPS2. Portanto, o amido contendo maior quantidade de amilose apresentou maior facilidade em cristalizar-se em função do tempo de estoque.

O processo de recristalização da amilose com o tempo de estoque é conhecido como retrogradação. Este fenômeno acarreta uma instabilidade estrutural de géis e filmes de amido. Segundo SWINKELS (1985), os amidos de batata e mandioca apresentam menor tendência a retrogradação.

A Figura 14 mostra curvas tensão-deformação foram obtidas por meio de ensaios de tração para os TPS1 e TPS2 após duas semanas de armazenamento.

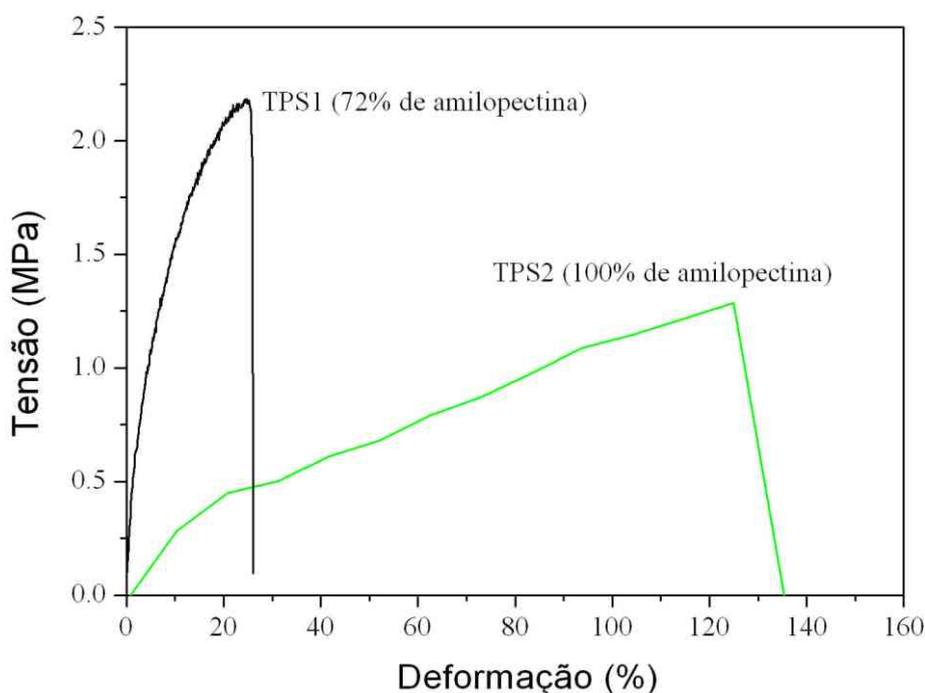


Fig. 14 - Curva tensão-deformação dos amidos termoplásticos: TPS1 (72% de amilopectina) e TPS2 (100% de amilopectina), condicionados durante 2 semanas em ambiente com $53 \pm 2\%$ u.r. a temperatura de $25 \pm 3^\circ\text{C}$ (CORRADINI et al., 2005).

Os valores médios do módulo de elasticidade (E), resistência à tração na ruptura (σ_r) e deformação na ruptura (ϵ_r) estão apresentados na Tabela 3. O TPS1 apresentou maior valor de tensão na ruptura e menor deformação (Tabela 3), caracterizando-se como um material mais rígido que o TPS2. Essas diferenças no comportamento mecânico dos amidos com diferentes proporções de amilose/amilopectina podem ser explicadas pelo efeito da cristalinidade formada após o processamento e armazenamento dos amidos, ou seja, a regularidade da molécula de amilose proporciona a formação de regiões cristalinas no TPS1 e, conjuntamente com maior número de pontos de contato, contribui para um comportamento semelhante aos polímeros semicristalinos convencionais, i.e, maior módulo elástico, maior tensão de ruptura e menor deformação na ruptura. É conhecido na literatura que a formação de pequenas quantidades de cristalinidade do tipo B aumenta a rigidez e a resistência à tração e diminui a deformação do amido termoplástico (DELLA VALLE et al.,

1998). Portanto, os maiores valores de E e de σ_r e o menor valor de ϵ_r para o TPS1 estão relacionados com a presença de cristalinidade, como observado nos difratogramas de raios-X (Fig. 13). O TPS2, por outro lado, apresentou menor valor de tensão na ruptura e maior deformação na ruptura devido as macromoléculas de amilopectina exibirem estrutura totalmente amorfa (após 2 semanas de armazenamento) e também, por possuírem um número de ramificações grande e massa molar maior que a da amilose, causando um aumento na flexibilidade e favorecendo um aumento do alongamento.

Tabela 3: Módulo de elasticidade (E), tensão na ruptura (σ_r), alongamento na ruptura (ϵ_r) dos amidos termoplásticos: TPS1 (72% de amilopectina) e TPS2 (100% de amilopectina), condicionados durante 2 e 6 semanas em ambiente com 53 \pm 2 u.r. a temperatura de 25 $^\circ\text{C}$ (CORRADINI et al., 2005).

Material	E (MPa)	σ_r	ϵ_r
TPS1	38,6	2,1	26,7
TPS2	9,0	1,7	83,5

4. Aplicações do amido termoplástico

O uso dos plásticos convencionais tais como: polietileno, poliestireno, policloreto de vinila e polipropileno se torna cada vez mais freqüente. Leves, resistentes, produzidos a baixo custo e fáceis de processar, os plásticos, muitas vezes substituem com vantagem o ferro, alumínio e a madeira em muitas aplicações. Apesar da importância dos plásticos na sociedade moderna, eles representam uma ameaça ao meio ambiente, pois muitos deles levam mais de 100 anos para se degradar no meio ambiente. Para contornar estes problemas estão sendo estudadas alternativas tais como reciclagem de plásticos e a substituição dos plásticos convencionais por polímeros biodegradáveis.

Os polímeros biodegradáveis são materiais que se degradam completamente ao através da ação de microorganismos de ocorrência natural, tais como bactéria, fungos e algas (ASTM, 1999). Os polímeros biodegradáveis podem ser classificados em duas classes principais. Polímeros naturais, os quais são formados na natureza por alguns organismos envolvendo processos metabólicos complexos. Como exemplos os polissacarídeos com o amido e celulose, proteínas e poliésteres como (poli-hidroxi-butilato) (TEIXEIRA, 2007; CHANDRA e RUSTGI, 1998). A outra classe é a dos polímeros químico-sintéticos, os quais são sintetizados a partir de monômeros derivados de recursos renováveis, como o poli (ácido láctico) (PLA) ou de origem petroquímica, como poli(álcool vinílico) (PVA) e poli(caprolactona) (PCL). (TEIXEIRA 2007; AVÉROUS, 2004)

A utilização de polímeros biodegradáveis, como o amido termoplástico, é uma alternativa interessante para substituir parcialmente os polímeros sintéticos em aplicações que não se requer um tempo longo de uso tais como embalagens, potes para plantio, pratos e talheres descartáveis (WANG et al., 2003).

A vantagem do amido termoplástico em relação aos demais polímeros biodegradáveis é que o amido é proveniente de fontes renováveis, de baixo custo e de grande disponibilidade, biodegradável e pode ser processado em equipamentos comuns de plásticos convencionais (TEIXEIRA, 2007)

A literatura mostra que a pesquisa para busca de plásticos de amido teve início nos anos 70. O amido foi empregado como uma carga, na sua forma nativa em grânulos, em

matrizes poliméricas sintéticas (CURVELO et al., 2001). Essas misturas apresentaram fracas propriedades mecânicas devido a pobre adesão entre a carga e à matriz.

No início de 1990, foram feitas as primeiras referências ao amido termoplástico (TPS), e não como uma carga para outras matrizes poliméricas (RÖPER e KOCH, 1990; SHOGREN, et al., 1993). A utilização do amido como material plástico, apesar de ser promissora, é ainda limitada por sua baixa resistência à água, envelhecimento (retrogradação) do filme, e pelas variações nas propriedades mecânicas sob umidade. Neste sentido, muitas pesquisas têm sido realizadas para melhorar as propriedades do amido termoplástico.

Vários estudos foram realizados sobre modificações químicas do amido com o objetivo de reduzir sua afinidade pela água; porém, essas modificações comprometem a relação custo/benefício do material e sua biodegradabilidade (WILLET et al., 1997). Outros estudos, incluindo blendas de amido com polímeros sintéticos como policloreto de vinila, polietileno, polipropileno, etc, foram realizados por vários grupos de pesquisa (MANI e BHATTACHARYA, 1998; THAKORE et al., 2001). Essas blendas apresentaram melhores propriedades mecânicas e redução na sensibilidade à umidade em relação ao amido termoplástico puro. Entretanto, essas misturas não foram totalmente biodegradáveis.

A mistura do amido com outros polímeros sintéticos biodegradáveis é um dos seguimentos de grande importância para o desenvolvimento de novos materiais biodegradáveis. Normalmente, objetiva-se o aumento da velocidade de biodegradação do polímero sintético biodegradável e redução de custo, já que os polímeros biodegradáveis sintéticos são relativamente mais caros que até mesmo outros polímeros sintéticos mais convencionais e não biodegradáveis (TEIXEIRA, 2007). Algumas dessas misturas resultaram em materiais com boas propriedades mecânicas e maior resistência a umidade, sem perder suas características de biodegradabilidade (YU et al., 2006). Um exemplo é o plástico comercialmente disponível desenvolvido através da mistura de polímeros sintéticos biodegradáveis, tais como policaprolactona e álcool polivinílico com amido e/ou acetato de celulose e outros aditivos pela empresa italiana Novamont, denominado de "*Mater-Bi*". Outro exemplo é um produto baseado em amido modificado, cuja marca registrada é Cornpol, desenvolvido no Japão pela empresa Japan CornStarch. Pesquisadores australianos, da *CRC for International Food Manufacture and Packaging Science*, desenvolveram um material biodegradável a partir de amido de trigo para aplicação em embalagem. Esse material se degrada em até 60 dias. O produto pode ser utilizado em sacolas, para compras, aplicações na agricultura e jardinagem. Na tabela 4 são apresentados exemplos de alguns produtos comercialmente disponíveis em países desenvolvidos tais como Alemanha, Itália Japão. Nesses países o desenvolvimento de plásticos biodegradáveis está muito mais avançado que no Brasil e existe uma legislação restritiva às embalagens convencionais.

Tabela 4 - Alguns exemplos de materiais biodegradáveis baseados em amido e suas aplicações. Extraído de Riedel e Nickel, 2003).

Produtor	Marca registrada	Aplicacao	materiais
Biotec	Bioplast X	Filmes e chapas	Amido termoplastico
Novamont	MaterBi X	Mantas protetoras de plantacoes (Mulchs) e vasos	Amido/Policaprolatona (PCL)
Supol types	Supol	Mantas protetoras de plantacoes (Mulchs) e vasos	Amido de trigo e resina de oleo de linhaca
BSL	Sconacell	Filmes e vasos	Amido modificado
Basf/Corn Products International, Inc	Ecobras™	Filmes para agricultura, sacolas, embalagem	Ecoflex (copoliester)/amido

No Brasil várias universidades e centros de pesquisas têm realizado estudos voltados para o desenvolvimento de plásticos biodegradáveis baseados em amido termoplástico. Entretanto, a falta de leis que regulamentem o uso de biodegradáveis é um dos motivos pelos quais não houve ainda uma grande expansão da indústria nessa área.

A Embrapa Instrumentação Agropecuária de São Carlos possui uma linha de pesquisa voltada para o desenvolvimento de materiais biodegradáveis baseados em amido termoplásticos visando aplicação na agricultura, tais como tubetes e outros materiais de embalagem. Alguns estudos estão sendo realizados com o objetivo de melhorar o desempenho do amido termoplástico através da adição de proteínas provenientes do milho (glúten, zeína) e de fibras naturais (sisal, coco e juta). Os resultados obtidos mostraram que as incorporações das fibras na matriz favoreceram uma melhora nas propriedades mecânicas e na absorção de água dos materiais constituídos de amido e de proteína (glúten). Outros estudos envolvendo a obtenção de nanofibras celulósicas e incorporações das mesmas em matrizes poliméricas baseadas em amido termoplástico estão também sendo realizados.

Recentemente (2007), a *BASF* e a *Corn Product do Brasil Ltda* lançaram no mercado nacional o primeiro plástico biodegradável baseado em amido, o EcoBras, o qual consiste da mistura de amido de milho com Ecoflex (polímero biodegradável sintético produzido pela BASF). Este material pode ser aplicado como tubetes para reflorestamento, canetas, embalagens para cosméticos, entre outros.

Enfim, a utilização de polímeros provenientes da biomassa, tais como: amido, proteína, celulose etc, é uma alternativa vantajosa para o desenvolvimento de plásticos biodegradáveis, principalmente quando se considera a preocupação ambiental com o desenvolvimento de novas tecnologias para uso de produtos que não causem danos ambientais. O Brasil é um dos maiores produtores agrícolas do mundo: a produção de milho em 2006 foi estimada em aproximadamente 51 milhões de toneladas, e a de soja, cerca de 58 milhões de toneladas de acordo com os dados do IBGE/2008. A exploração destes recursos, de forma sistemática e visando um desenvolvimento sustentável, poderá trazer grandes benefícios sociais tanto na geração de empregos, como na produção de novos materiais com alto valor agregado.

Referências

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D-6400-99**: Specification for compostable plastics. Philadelphia, 1999.

AVÉROUS, L. Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: A review. **Journal of Macromolecular Science-Polymer**, [S. l.], v. C24, p. 231-274, 2004.

BLANSHARD, J. M. V. Starch granule structure and function: a physicochemical approach. In: GALLIARD, T. **Starch**: Properties and Potentials. Chichester: John Wiley, 1987. p. 16-54.

BOUSMINA, M.; AIT-KATI, A.; FAISANT, J. B. Determination of shear rate and viscosity from batch mixer data. **Journal of Rheology**, New York, v. 43, p. 415-433, 1999.

BULÉON, A.; COLONNA, P.; PLANCHOT, V.; BALL, S. Mini review: Starch granules: structure and biosynthesis. **International Journal of Biological Macromolecules**, Guildford, v. 23, p. 85-112, 1998.

CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. Análise térmica dinâmico-mecânica. In: CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. (Ed.). **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2003. p. 263- 284.

CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. Análise Termico Dinâmico-Mecânica para Sistemas Poliméricos: Parte I - O Amortecimento (tan). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 6, p. 36-40, 1991.

CANTO, L. B.; PESSAN, L. A. Resistência à tração, flexão e compressão. In: CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. (Ed.). **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2003. p. 341- 360.

CARVALHO, A.J.F. **Compósitos de amido termoplástico e fibras celulósicas: Preparação, caracterização e estudo do efeito dos teores de plastificação e reforço**. 2000.140 f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradable polymer. **Progress in Polymer Science**, Oxford, v.23, n. 7, p.1273-1335, 1998.

CORRADINI, E.; DE MEDEIROS, E. S.; CARVALHO, A. J. F.; CURVELO, A. A. S.; MATTOSO, L. H. C. Mechanical and morphological characterization of starch/zein blends plasticized with glycerol. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 101, p. 4133-4139, 2006.

CORRADINI, E. **Desenvolvimento de Blendas Poliméricas de Zeína e Amido de Milho**. 2004.132 f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

CORRADINI, E.; LOTTI, C.; MEDEIROS, E. S.; CARVALHO, A. J. F.; CURVELO, A. A. S.; MATTOSO, L. H. C. Estudo comparativo de amidos termoplásticos derivados do milho com diferentes teores de amilose. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 15, p. 268-273, 2005.

COULTATE, T. P. **Food: The chemistry of its components**. London: Royal Society of Chemistry, 2002. p. 43-45.

CURVELO, A. A.; CARVALHO, A.J.F.; AGNELLI, J.A.M. Thermoplastic starch-cellulosic fibers composites: preliminary results. **Carbohydrate Polymers**, [Birmingham], v. 45, p.183-188, 2001.

DA ROZ, A. L.; CARVALHO, A. J. F.; GANDINI, A.; CURVELO, A. A. S. The effect of plasticizers on thermoplastic starch compositions obtained by melt processing. **Carbohydrate Polymers**, [Birmingham], v. 63, p.417-424, 2006. confirmar título do periódico

DELLA VALLE, G.; BULEON, A.; CARREAU, P. J.; LAVOIE, P. A.; VERGNES, B. Relationship between structure and viscoelastic behavior of plasticized starch. **Journal of Rheology**, New York, v. 42, p. 507-525, 1998.

DELLA VALLE, G.; COLLANA, P.; PÁTRIA, A. Influence of amylose content on the viscous behavior of low hydrated molten starches. **Journal of Rheology**, New York, v. 40, p. 347-362, 1996.

GUINESI, L. S.; DA RÓZ, A. L.; CORRADINI, E.; MATTOSO, L. H. C.; TEIXEIRA, E. M. CURVELO, A. A. S. Kinetics of thermal degradation applied to starches from different botanical origins by non-isothermal procedures. **Thermochemica Acta**, Amsterdam, v. 447, p. 190-196, 2006.

HAN, C. D. **Rheology in Polymer Processing**. Londres: Academic Press, 1976. p. 76-80.

HULLEMAN, S. H. D.; KALISVAART, M. G.; JANSEN, F. H. P.; FEIL, H.; Vliegenthart, J. F. G. Origins of B-type crystallinity in glycerol-plasticised, compression-molded potato starches. **Carbohydrate Polymers**, [Birmingham], v. 39, p. 351-360, 1999.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Indicadores da Produção Agrícola** - Brasil 2007. Estatística da Produção Agrícola. Rio de Janeiro, RJ., 2008. p. 6-7. Disponível em: < <http://www.ibge.gov.br/home/default.php> . Acesso em 26 fev. 2008.

JEROEN, J. G.; VAN SOEST, J. J. G.; JOHANNES, F. G. V. Crystallinity in starch plastics: consequences for material properties. **Focus**, [S. l.], v. 15, p. 208, 1997.

LAI, L. S.; KOKINI, J. L. The effect of extrusion operating conditions on the on line apparent viscosity of 98% amylopectin (amioca) and 70% amylose (Hylon 7) corn starches during extrusion. **Journal of Rheology**, New York, v. 34, p. 1245-1266, 1990.

LOTTI, C.; CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. Temperature Calibration of a Dynamic-Mechanical Thermal Analyzer. **Polymer Testing**, Essex, v. 17, p. 523-530, 1998.

MANI, R.; BHATTACHARYA, M. Properties of injection molded starch/synthetic polymer blends IV. Thermal and morphology properties. **European Polymer Journal**, New York, v. 34, p. 1477-1487, 1998.

MANO, E. B. **Polímeros como materiais de engenharia**. São Paulo: Edgard Blücher, 1996. p. 25.

MATHEW, A. P.; DUFRESNE, A. Plasticized waxy Maize Starch: Effect of Polyols and Relative Humidity on Material Properties. **Biomacromolecules**, Washington, v. 3, p. 1101-1108, 2002.

PENG, L.; ZHONGDONG, L.; KENNEDY, J., F. The study of starch nano-unit chains in the gelatinization process. **Carbohydrate Polymers**, [Birmingham], v. 68, p. 360-366, 2007.

RIEDEL, U.; NICKEL, J. Applications of Natural Fiber Composites for Constructive Parts in Aerospace, Automobiles, and Other Areas. In: STEINBÜCHEL, A. (Ed.). **Biopolymers: General Aspects and Special Applications**. Weinheim, Germany: Willey, 2003. p. 10-11.

RÖPER, H.; KOCH, H. The role of starch in biodegradable thermoplastic materials. **Starke : internationale zeitschrift fur die erforschung, verarbeitung und verwendung von kohlenhydraten und deren derivaten = Starch : international journal for the investigation, processing and user of carbohydrates and their derivatives**, Weinheim, v. 42, p. 123-130, 1990.

SHOGREN, R. L.; FANTA, G. F.; DOANE, W. M. Development of starch based plastic- A reexamination of selected polymer system in historical perspective. **Starke : internationale zeitschrift fur die erforschung, verarbeitung und verwendung von kohlenhydraten und deren derivaten = Starch : international journal for the investigation, processing and user of carbohydrates and their derivatives**, Weinheim, v. 45, p. 276-280, 1993.

SWINKELS, J. J. M. Composition and properties of commercial native starches. **Starke : internationale zeitschrift fur die erforschung, verarbeitung und verwendung von kohlenhydraten und deren derivaten = Starch : international journal for the investigation, processing and user of carbohydrates and their derivatives**, Weinheim, v. 37, p. 1-5, 1985.

TEIXEIRA, E. M. **Utilização de amido de mandioca na preparação de novos materiais termoplásticos**. 2007. 201 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Carlos, São Carlos.

TESTER, F. R.; KARKALAS, J.; QI, X. Starch-composition, fine structure and architecture. **Journal of Cereal Science**, London, v. 39, p. 151-161, 2004.

TESTER, F. R.; KARKALAS, J. The effects of environmental conditions on the structural features and physico-chemical properties of starches. **Starke : internationale zeitschrift fur die erforschung, verarbeitung und verwendung von kohlenhydraten und deren derivaten = Starch : international journal for the investigation, processing and user of carbohydrates and their derivatives**, Weinheim, v. 53, p. 513-519, 2001.

THAKORE, I. M.; DESAI, S.; SARAWADE, D. B.; DEVI, S. Studies on biodegradability, morphology and thermomechanical properties of LDPE/modified starch blends. **European Polymer Journal**, New York, v. 37, p. 151-160, 2001.

VALDEJÃO, R. G.; JANSON, J. A. Propriedades dos amidos e suas aplicações básicas na indústria papeleira. **O Papel**, São Paulo, p. 50-61, Agosto, 1996.

VAN SOEST, J. J. G.; ESSER, P. Influence of amylose-amylopectin ration on properties of extruded starch plastic sheets. **Pure and Applied Chemistry**, Oxford, v. 34, n. 9, p. 1665-1689, 1997.

VAN SOEST, J.J.G.; DE WIT, D.; VLIEGENTHART, J.F.G. Mechanical properties of thermoplastic waxy maize starch. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v.61, p.1927-1937, 1996.

WANG, X. L.; YANG, K. K.; WANG, Y .Z. Properties of starch blends with biodegradable polymers. **Journal of Macromolecular Science-Polymer Reviews**, [S. l.], v. C43, p. 385-409, 2003.

WILLET, J.; MILLARD, M. M.; JASBERG, B. K. Extrusion of waxy maize starch: melt rheology and molecular weight degradation of amylopectin, **Polymer**, [S. l.], v. 38, p. 5983-5989, 1997.

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



Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

Embrapa Instrumentação Agropecuária

Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

Rua XV de Novembro, 1452 - Caixa Postal 741 - CEP 13560-970 - São Carlos - SP

Telefone: (16) 3374 2477 - Fax: (16) 3372 5958

www.cnpdia.embrapa.br - sac@cnpdia.embrapa.br

**Ministério da
Agricultura, Pecuária
e Abastecimento**

