

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS  
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

LIVEA GRANDE ZANON

**FILMES BIODEGRADÁVEIS DE ZEÍNA E POLI (ÁLCOOL VINÍLICO)  
UTILIZANDO ÁCIDO CÍTRICO COMO COMPATIBILIZANTE**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LONDRINA

2016

LIVEA GRANDE ZANON

**FILMES BIODEGRADÁVEIS DE ZEÍNA E POLI (ÁLCOOL  
VINÍLICO) UTILIZANDO ÁCIDO CÍTRICO COMO  
COMPATIBILIZANTE**

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentado à disciplina Trabalho de Conclusão de Curso 2, do Curso Superior de Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Londrina para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientadora: Profa. Dra. Elisângela Corradini

LONDRINA

2016



---

## TERMO DE APROVAÇÃO

### FILMES BIODEGRADÁVEIS DE ZEÍNA E POLI (ÁLCOOL VINÍLICO) UTILIZANDO ÁCIDO CÍTRICO COMO COMPATIBILIZANTE

Por

LIVEA GRANDE ZANON

Trabalho de conclusão de curso apresentado no dia 25 de maio de 2016 ao Curso Superior de Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Londrina. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

---

Prof. Dr. Fábio Cezar Ferreira  
(UTFPR)

---

Profa. Dra. Lyssa Setsuko Sakanaka  
(UTFPR)

---

Profa. Dra. Elisângela Corradini  
(UTFPR)  
Orientador

---

Prof. Dr. Odney Carlos Brondino  
Responsável pelo TCC do Curso de Eng. De Materiais

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus por ter me enviado esta missão tão grandiosa e que hoje consegui conquistá-la.

Agradeço em especial à minha orientadora Elisângela Corradini que acreditou em meu potencial, sempre esteve presente e por me permitir obter conhecimentos através de sua grandiosa experiência.

Agradeço aos professores que fizeram parte de minha graduação transmitindo seus ensinamentos.

Agradeço ao técnico Filippe por sempre estar à disposição e auxílio.

Agradeço aos meus pais Elenice e Ismael por me proporcionar oportunidades e educação, por sempre apoiarem minhas decisões e pelo amor e carinho com que sou retribuída.

Agradeço ao meu namorado Fernando que sempre me apoiou, acreditou na nossa cumplicidade e união e deu forças nos momentos mais difíceis da graduação.

Agradeço em memória de minha avó Maria Nilsa que mostrou a mim o melhor exemplo de humildade e generosidade e por sempre estar presente em minha vida.

Agradeço aos meus familiares que sempre acreditaram em mim.

Agradeço às minhas amigas Laiza, Maria e Nicole por me mostrarem o verdadeiro sentimento de amizade e me fortalecer nas situações mais desesperadoras.

Agradeço a todos os meus amigos e colegas da graduação por me proporcionarem momentos felizes.

## RESUMO

ZANON, L. G; 2016. 62 folhas. Trabalho de Conclusão de Curso. Filmes Biodegradáveis de Zeína e Poli (álcool vinílico) Utilizando Ácido Cítrico como Compatibilizante – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2016.

O trabalho descrito apresenta um estudo realizado para a obtenção de blendas poliméricas de proteína do milho (zeína) e poli (álcool vinílico) nas proporções massa/massa% Z100 (100% zeína plastificada), Z75/P25 (75% zeína plastificada + 25% poli (álcool vinílico) plastificado), Z50/P50 (50% zeína plastificada + 50% poli (álcool vinílico) plastificado), Z25/P75 (25% zeína plastificada + 75% poli (álcool vinílico) plastificado) e P100 (100% poli (álcool vinílico) plastificado) com a utilização dos plastificantes glicerol e ácido oleico na concentração de 22 gramas/ massa (100 gramas) dos polímeros. A proporção Z50/P50 foi fixada para analisar o comportamento do compatibilizante ácido cítrico nas porcentagens 0,5, 1, 3 e 5% em relação a soma das massas dos polímeros. As blendas foram processadas por mistura termomecânica em um misturador interno (Haake) e moldadas por compressão a quente a uma temperatura de 150°C. As propriedades das blendas foram avaliadas por análise térmica TG, ensaios de tração, caracterização por infravermelho (FTIR) e ensaio de permeabilidade ao vapor d'água. As blendas com maior teor de zeína apresentaram um aumento no módulo de elasticidade e na resistência à tração e diminuição da deformação, e também maior estabilidade térmica. As blendas com ácido cítrico não apresentaram grandes mudanças nos valores do módulo de elasticidade, tensão máxima na ruptura e alongação, e a estabilidade térmica das blendas continuaram semelhantes independente da quantidade de compatibilizante utilizada. O compatibilizante não proporcionou misturas homogêneas nas concentrações variadas, pois não ocorreu uma melhora nas propriedades mecânicas das blendas poliméricas.

**Palavras-chave:** Propriedades mecânicas. Polímeros biodegradáveis. Permeabilidade ao vapor d'água. Termogravimetria.

## ABSTRACT

ZANON, L. G; 2016. 62 folhas. Trabalho de Conclusão de Curso. Biodegradable films Zein and Polyvinyl Alcohol Using Citric Acid as Compatibilizer – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2016.

The work described has a study conducted to obtain polymer blends of corn protein (zein) and poly (vinyl alcohol) in the weight proportions / mass% Z100 (100 % plasticized zein ), Z75 / P25 (75 % zein plasticized + 25% poly ( vinyl Alcohol) plasticized ) Z50 / P50 (50 % zein plasticized + 50% poly ( vinyl Alcohol) plasticized ), Z25 / P75 (75 % zein plasticized + 25% poly ( vinyl Alcohol) plasticized ) and P100 (100 % poly ( vinyl Alcohol ) plasticized ) with the use of the plasticizers glycerol and oleic acid in concentration of 22 grams / weight ( 100 grams) of polymer. The proportion Z50 / P50 was set to examine the compatibilizer citric acid behavior in percentages 0.5, 1, 3 and 5% from the sum of the masses of the polymers. The blends were processed by thermomechanical mixing in an internal mixer (Haake) and compression molded hot to a 150°C temperature. The properties of the blends were evaluated by TG thermal analysis, tensile testing, characterization by infrared (FTIR) and test permeability to water vapor. Blends with higher zein content showed an increase in modulus and tensile strength and decreased deformation, and also higher thermal stability. The blends with citric acid showed no major changes in the values of elastic modulus, maximum stress and elongation at break and thermal stability of the blends remained similar regardless of the amount of compatibilizer used. The compatibilizer did not provide homogeneous mixtures in varying concentrations , as there was an improvement in the mechanical properties of polymer blends.

**Key-words:** Mechanical properties. Biodegradable polymers . Permeability to water vapor . Thermogravimetry .

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Classificação de alguns polímeros biodegradáveis de acordo com sua fonte de obtenção.....	12
Figura 2: Fonte renovável para extração da zeína.....	13
Figura 3: Grânulos de um PHA no interior de bactérias.....	14
Figura 4: Esterificação do ácido láctico.....	14
Figura 5: Polimerização da policaprolactona.....	15
Figura 6: Ciclo de vida ideal dos polímeros biodegradáveis.....	16
Figura 7: Anatomia do grão de milho e suas partes.....	18
Figura 8: Estrutura química do poli (álcool vinílico) obtido através da hidrólise alcalina do poli (acetato de vinila).....	22
Figura 9: Estrutura molecular do ácido cítrico.....	25
Figura 10: Misturador intensivo Haake.....	32
Figura 11: Esquema prensagem a quente.....	33
Figura 12: Ciclo de moldagem a quente dos materiais.....	33
Figura 13: Filmes de zeína e PVAI sem compatibilizante (A) e de zeína e PVAI com compatibilizante (Z50/P50AC0,4) (B).....	34
Figura 14: Sistema garra e célula de carga.....	35
Figura 15: Curvas de torque em função do tempo de mistura para as blendas de zeína com PVAI plastificadas com glicerol e ácido oleico.....	38
Figura 16: Curvas de torque em função do tempo de mistura para as composições com ácido cítrico.....	39
Figura 17: Termograma das blendas de zeína e PVAI sem o compatibilizante ácido cítrico.....	40
Figura 18: Termograma das blendas de zeína e PVAI com a variação de ácido cítrico.....	41
Figura 19: Variação do módulo de elasticidade (E,Mpa) em relação à concentração de zeína (%)......	43
Figura 20: Variação da tensão de ruptura ( $\sigma$ ,Mpa) em relação à concentração de zeína (%)......	44
Figura 21: Variação do alongamento ( $\epsilon$ ,%) em relação à concentração de zeína (%)......	44
Figura 22: Espectro FTIR obtido para as blendas de zeína e PVAI.....	45

Figura 23: Espectro FTIR obtido para as blendas de zeína e PVAI e ácido cítrico.....	46
Figura 24: Ganho de massa (g) em função do tempo (min.) para cada amostra. .....	48



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Aminoácidos constituintes da zeína. ....	19
Tabela 2: Propriedades gerais da $\alpha$ -zeína. ....	20
Tabela 3: Composição das blendas sem compatibilizante. ....	31
Tabela 4: Composição das blendas com compatibilizante. ....	31
Tabela 5: Propriedades mecânicas das amostras. ....	43
Tabela 6: Valores da PVA das amostras analisadas. ....	48
Tabela 8: Cronograma de Atividades .....	55

## LISTA DE SIGLAS

AAc	Monômero de Ácido Acrílico
CNPDIA	Embrapa Instrumentação Agropecuária
DAEMA	Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais
DMA	Análise Dinâmico Mecânica
DSC	Calorimetria Diferencial Exploratória
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier
LD	Londrina
P100	100% poli (álcool vinílico) + 22% glicerol
PCL	Policaprolactona
PEAD	Poliétileno de Alta Densidade
PEBD	Poliétileno de Baixa Densidade
PET	Politereftalato de Etileno
PGA	Ácido Poliglicólico
PHAs	Polihidroxialcanoatos
PHB	Poli(3-hidroxi-butirato)
PHBV	Poli(hidroxi-butirato-co-valerato)
PLA	Poli (ácido láctico)
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PVA	Polivinilacetato
PVA	Permeabilidade ao Vapor d'água
PVAI	Poli (álcool vinílico)
PVC	Policloreto de Vinila
PVP	Polivinilpirrolidona
Tg	Temperatura de transição Vítreá
TGA	Termogravimetria
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Z100	100% zeína + 22% ácido oleico

Z25/P75	25% zeína + 75% poli (álcool vinílico) + 5,5% ácido oleico + 16,5% glicerol
Z50/P50	50% zeína + 50% poli (álcool vinílico) + 11% ácido oleico + 11% glicerol
Z50/P50AC0,4	50% zeína + 50% poli (álcool vinílico) + 11% ácido oleico + 11% glicerol + 0,4% ácido cítrico
Z50/P50AC0,8	50% zeína + 50% poli (álcool vinílico) + 11% ácido oleico + 11% glicerol + 0,8% ácido cítrico
Z50/P50AC2,3	50% zeína + 50% poli (álcool vinílico) + 11% ácido oleico + 11% glicerol + 2,3% ácido cítrico
Z50/P50AC3,7	50% zeína + 50% poli (álcool vinílico) + 11% ácido oleico + 11% glicerol + 3,7% ácido cítrico
Z75/P25	75% zeína + 25% poli (álcool vinílico) + 16,5% ácido oleico + 5,5% glicerol

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\epsilon_{\text{Máx}}$	Alongamento máximo
E	Módulo de elasticidade
$\sigma_{\text{Máx}}$	Tensão máxima

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	8
1.1	JUSTIFICATIVA.....	10
1.2	OBJETIVO GERAL.....	10
1.3	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	10
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	12
2.1	POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS.....	12
2.2	BIODEGRADAÇÃO.....	16
2.2.1	Hidrólise Biológica.....	16
2.2.2	Oxidação Biológica.....	17
2.3	ZEÍNA.....	17
2.4	POLI (ÁLCOOL VINÍLICO) - PVAI.....	21
2.5	BLENDAS POLIMÉRICAS E COMPATIBILIZANTES.....	23
2.5.1	Ácido cítrico.....	24
2.6	FILMES BIODEGRADÁVEIS.....	25
2.6.1	Filmes Biodegradáveis de Zeína.....	26
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	30
3.1	MATERIAIS.....	30
3.2	MÉTODOS.....	30
3.2.1	Formulação das Blendas Poliméricas.....	30
3.2.2	Mistura Termomecânica.....	31
3.2.3	Processamento das Blendas.....	32
3.2.4	Caracterização dos Filmes.....	34
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	37
4.1	CURVAS DE TORQUE OBTIDAS DURANTE O PROCESSAMENTO DOS MATERIAIS.....	37
4.2	ANÁLISE TÉRMICA.....	39
4.2.1	Termogravimetria (TG).....	39
4.3	PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	41
4.3.1	Ensaio de Tração.....	41
4.4	Caracterização estrutural das blendas.....	45
4.4.1	Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	45
4.5	PROPRIEDADES FUNCIONAIS DAS BLENDS.....	47
4.5.1	Permeabilidade ao Vapor d'Água (PVA).....	47
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	49
<b>6</b>	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	50

<b>7</b>	<b>APÉNDICE.....</b>	<b>55</b>
----------	----------------------	-----------

## 1 INTRODUÇÃO

O mercado mundial, atualmente, necessita da utilização de materiais que sejam processáveis em equipamentos convencionais, possuam propriedades específicas para cada aplicação, sejam menos agressivo possível ao meio ambiente e sejam obtidos a um custo viável.

Os plásticos convencionais são leves, resistentes, produzidos a baixo custo e fáceis de moldar. Muitas vezes, eles substituem com vantagem o ferro, alumínio e a madeira em muitas aplicações. Por este motivo a porcentagem de plásticos presentes nos resíduos sólidos acumulados é elevada, o que os tornam um ponto negativo para o meio ambiente (MAGRINI et al., 2012).

Os plásticos convencionais são utilizados nos setores mais variados de produtos. O setor de embalagem responde por cerca de 40% do consumo de todo o planeta (PLASTICS EUROPE, 2010). A construção civil é a recordista de utilização dos plásticos, seguida, em menor proporção, pelos setores de transportes, agricultura e eletroeletrônico (MAGRINI et al., 2012).

As resinas mais utilizadas no setor de embalagens são o polietileno de baixa densidade (PEBD), o polipropileno (PP), o poli (cloreto de vinila) (PVC), o polietileno de alta densidade (PEAD), o poli (tereftalato de etileno) (PET) e o poliestireno (PS) (MAGRINI et al., 2012).

O setor de embalagens é responsável por cerca de 30% do lixo gerado em uma cidade, ou seja, é a parcela mais significativa do impacto ambiental resultante do pós-consumo dos materiais plásticos, pois as embalagens são comercializadas no setor de bebidas, alimentos e também como envoltório de produtos inorgânicos complexos, como computador, geladeira e televisão (MAGRINI et al., 2012).

O tempo de degradação do plástico convencional descartado no meio ambiente é muito longo, em cerca de 40 a 200 anos. Isso pode ocasionar sérios danos à natureza, pois o plástico jogado no lixo pode obstruir galerias de água e esgoto, o que irá ocasionar enchentes, além de ser uma grande ameaça para os animais marinhos, pois muitos plásticos acabam ao mar e

sendo ingeridos por esses animais, ou até mesmo os asfixiando (CANGEMI, 2005).

A escassez de recursos não renováveis como o petróleo, é um problema relevante para a obtenção de grande maioria dos polímeros, e o elevado tempo de degradação desses materiais foram motivos precursores para que novas alternativas fossem necessárias (MAGRINI et al., 2012).

A reciclagem é uma das soluções possíveis para a diminuição dos impactos ambientais, porém muitas vezes não é viável, como por exemplo a reciclagem de pneus, que é dificultada e os custos não são retornados com o produtos reciclados, além de que a reciclagem de plásticos possui um ciclo limitado, pois quanto maior o número de reciclagem feita em um produto, menor é a sua qualidade (LEITE DO CANTO, 1995).

Além da reciclagem, outra alternativa é a utilização de polímeros biodegradáveis, os quais se degradam em tempos significativamente menores em relação aos polímeros convencionais. Alguns destes polímeros são produzidos a partir de matéria-prima de fontes renováveis, os quais contribuem de forma 100% eficaz ao meio ambiente, pois além de não utilizar as fontes fósseis, todo CO<sub>2</sub> emitido à atmosfera é reabsorvido durante a colheita de sua matéria-prima (MAGRINI, et al., 2012).

A empresa BASF, com uma visão direcionada ao tempo de degradação dos polímeros, desenvolveu um plástico a base de amido de milho que se decompõe completamente em até 180 dias, em oposição ao prazo de decomposição dos polímeros tradicionais (ATTA SCHLEMMER, ANDREANI e FONSECA VALADARES, 2014).

Neste trabalho pretende-se unir as propriedades da zeína e do poli (álcool vinílico) para produzir materiais compatíveis e com propriedades melhoradas. Este projeto está estruturado em quatro partes. A primeira consiste além desta introdução, da delimitação dos objetivos e justificativa do estudo. A segunda parte trata da revisão da literatura bibliográfica, no qual são levantados conceitos relevantes ao tema do estudo. Na terceira e quarta parte são apresentadas as metodologias que serão utilizadas e os resultados que são esperados ao término do trabalho, respectivamente. O cronograma de atividades será apresentado junto ao apêndice, mostrando todas as fases concluídas na pesquisa.



## 1.1 JUSTIFICATIVA

Devido aos grandes problemas já citados sobre a utilização de polímeros convencionais não biodegradáveis, atualmente, a produção de plásticos biodegradáveis vem sendo uma alternativa para a preservação do meio ambiente.

A produção de filmes a partir da zeína e do poli (álcool vinílico) permite que a fonte de obtenção, no caso o milho, seja renovável e todo o gás carbônico gerado reabsorvido, fechando um ciclo de vida ideal.

A principal utilidade dos filmes é voltada para o setor de embalagens, o qual gera a maior quantidade de resíduos acumulados nas cidades. A substituição destes por filmes biodegradáveis resultará em um menor tempo de degradação, poupando o meio ambiente e reduzindo significativamente o acúmulo de lixo.

## 1.2 OBJETIVO GERAL

Obter filmes biodegradáveis de zeína e poli (álcool vinílico) pelas técnicas de processamento convencional para materiais poliméricos, unindo as propriedades de processamento e flexibilidade do poli (álcool vinílico) e as propriedades de barreira ao vapor d'água da zeína.

## 1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Processar as blendas com várias proporções PVAI/zeína em um misturador interno.
- Desenvolver filmes por moldagem (compressão).
- Caracterizar os filmes quanto à permeabilidade ao vapor d'água; resistência mecânica, propriedades térmicas e FTIR.

- Avaliar o efeito do ácido cítrico nas propriedades dos filmes.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

Os polímeros biodegradáveis são degradados devido à ação de organismos vivos, como bactérias, fungos e algas. Estes micro-organismos atuam no material através da ação enzimática, podendo ser consumidos em semanas ou meses sob condições favoráveis de biodegradação. Uma grande vantagem é que além da ação enzimática, eles também podem se degradar por processos não enzimáticos, como a fotólise e hidrólise (MARTINS FRANCHETTI e MARC, 2006).

A classificação dos polímeros biodegradáveis pode ser dada de acordo com a origem de sua matéria prima, como mostra a Figura 1 (BRITO, 2011).

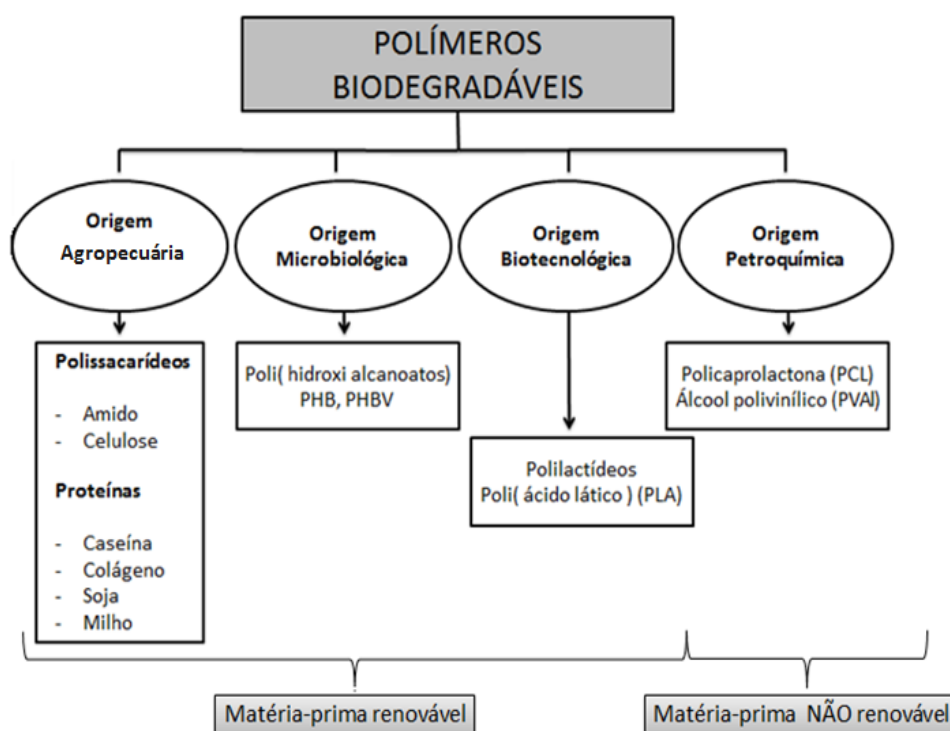
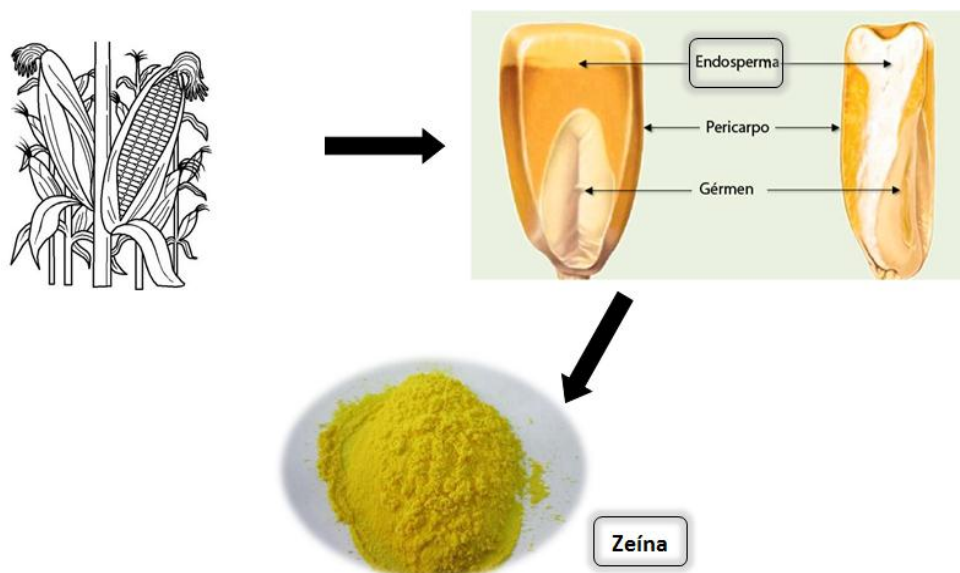


Figura 1: Classificação de alguns polímeros biodegradáveis de acordo com sua fonte de obtenção.

Fonte: Adaptado de BRITO, 2011.

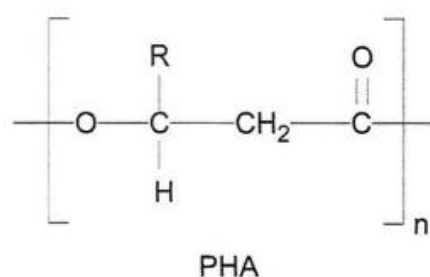
De acordo com suas fontes de obtenção (Figura 1), existem quatro tipos de classificação: agrícola, microbiológica, biotecnológica e petroquímica (BRITO, 2011).

Os polímeros biodegradáveis de origem agrícola são aqueles extraídos diretamente da biomassa, ou seja, são produzidos a partir de matérias-primas de fontes renováveis de origem vegetal ou animal como, milho, cana-de-açúcar, quitina e outros, e não possuem o processo de polimerização para a sua síntese. Como exemplo tem-se os polissacarídeos, proteínas e lipídeos. Na Figura 2 é possível observar a fonte de obtenção da zeína, que é uma proteína proveniente do grão de milho (BRITO, 2011).



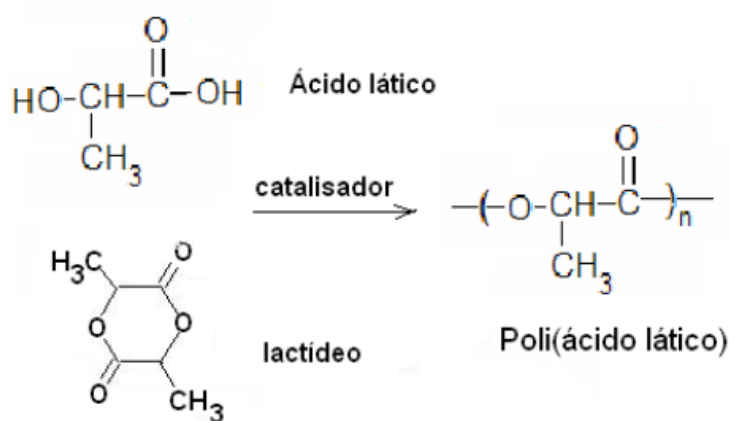
**Figura 2: Fonte renovável para extração da zeína.**

Dentre os polímeros biodegradáveis obtidos a partir de microorganismo, têm-se como exemplo os polihidroxicanoatos (PHAs) (Figura 3). Os PHAs são constituídos por poliésteres produzidos por bactérias através da biossíntese direta de carboidratos da cana de açúcar e do milho ou de óleos vegetais (SABOYA, 2013).



**Figura 3: Grânulos de um PHA no interior de bactérias.**  
 Fonte: (SABOYA, 2013).

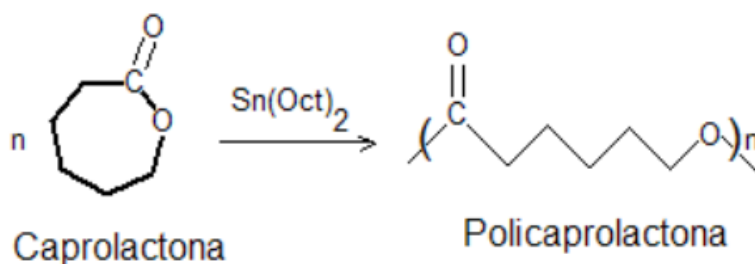
Polímeros biodegradáveis de origem biotecnológica são obtidos a partir da fermentação. O poli(ácido láctico) (PLA) é um exemplo dessa classificação, é um poliéster proveniente da esterificação do ácido láctico produzido por fermentação ou a partir do lactídeo (Figura 4) (SABOYA, 2013).



**Figura 4: Esterificação do ácido láctico.**  
 Fonte: (SABOYA, 2013).

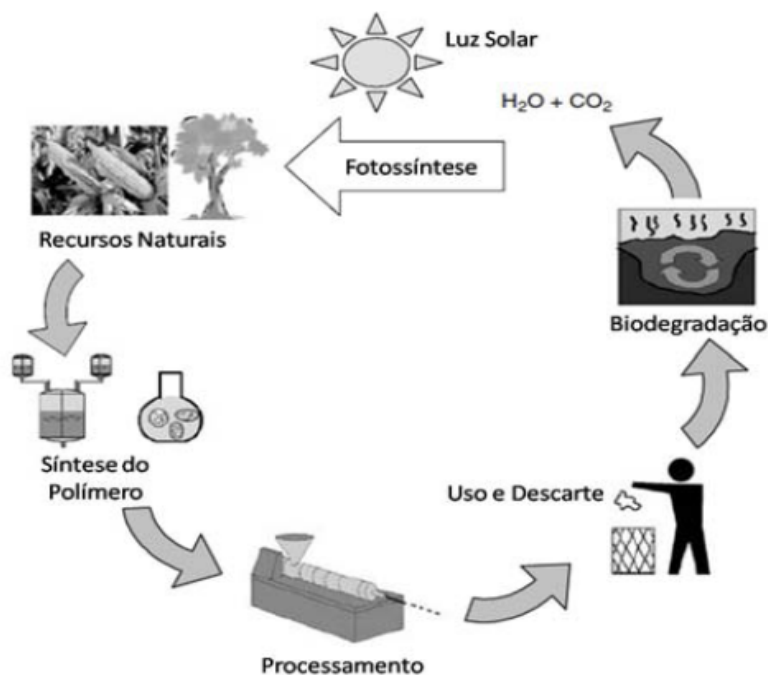
Os polímeros biodegradáveis obtidos a partir de fontes petroquímicas são aqueles sintetizados a partir de fontes fósseis, como exemplo as

policaprolactonas (PCL), que são obtidas a partir da nafta do petróleo, através da polimerização da caprolactona utilizando octanoato de estanho como catalisador (Figura 5) (SABOYA, 2013).



**Figura 5: Polimerização da policaprolactona.**  
Fonte: (SABOYA, 2013).

Os polímeros produzidos de fontes renováveis, denominados de biopolímeros, causam menor impacto ambiental em relação aos polímeros biodegradáveis provenientes do petróleo (policaprolactonas, poliésteramidas, copoliésteres alifáticos, copoliésteres aromáticos), devido ao balanço positivo de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) após compostagem e a possibilidade de formação de um ciclo de vida fechado (Figura 6) (BRITO, 2011).



**Figura 6: Ciclo de vida ideal dos polímeros biodegradáveis.**  
 Fonte: Adaptado de (G. F. BRITO, 2011).

## 2.2 BIODEGRADAÇÃO

Os polímeros biodegradáveis possuem esta definição por possuir mecanismos específicos de degradação, suas cadeias são quebradas e sua estrutura modificada. O tipo de mecanismo a ocorrer nos polímeros dependerá da sua natureza e o meio inserido. Os dois principais mecanismos são a hidrólise biológica e a oxidação biológica (MARTINS FRANCHETTI e MARC, 2006).

### 2.2.1 Hidrólise Biológica

Este tipo de mecanismo ocorre em polímeros com cadeias hidrolisáveis. A hidrólise é catalisada por enzimas hidrolases. As enzimas proteolíticas (proteases) catalisam a hidrólise de ligações peptídicas e outras catalisam a hidrólise de ligações éster, seguido pela oxidação biológica das

cadeias poliméricas (catalisada pelas oxigenases), onde ocorre a quebra das mesmas, gerando cadeias menores e bioassimilação destas pelos microorganismos. Os grupos ésteres destes polímeros são facilmente hidrolisáveis pela ação enzimática das esterases de fungos (MARTINS FRANCHETTI e MARC, 2006).

### 2.2.2 Oxidação Biológica

Os polímeros susceptíveis a este tipo de degradação são os polímeros de cadeia carbônica. A oxidação biológica ocorre pela reação de oxidação na presença de oxigênio, com introdução de grupos peróxidos nas cadeias carbônicas, por ação de enzimas, quebra das cadeias e bioassimilação de produtos de baixa massa molar, como ácidos carboxílicos, aldeídos e cetonas (MARTINS FRANCHETTI e MARC, 2006).

O controle da degradação pode ser feito pelo uso adequado de antioxidantes. A bioassimilação começa tão logo forem formados produtos de baixa massa molar no processo de peroxidação (MARTINS FRANCHETTI e MARC, 2006).

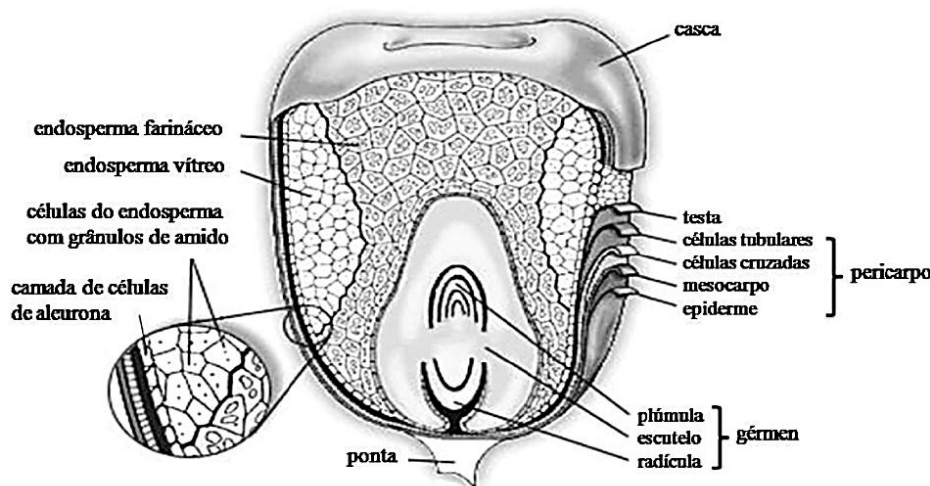
## 2.3 ZEÍNA

O cultivo do milho é um dos setores da agricultura responsável por grande parte da economia brasileira. Além de ser uma das commodities, o milho é matéria prima para a extração de substâncias importantes para a fabricação de materiais biodegradáveis para a indústria de embalagens alimentícias e farmacêuticas (XIMENES RIBEIRO, 2014).

Uma das proteínas derivadas do endosperma dos grãos de milho é a zeína, a qual é classificada como prolamina, possui alto teor de aminoácidos apolares, conferindo sua estrutura molecular hidrofóbica, e solúvel em soluções alcoólicas de 60-95% de etano (XIMENES RIBEIRO, 2014).



O grão do milho é formado por quatro estruturas físicas: endosperma, gérmen, pericarpo (casca) e ponta (Figura 7), estas estruturas diferem em composição química e na disposição interna do grão. O endosperma representa aproximadamente 83% do peso seco do grão, consiste principalmente de grânulos de amido, em média 88% e 8% consiste nas proteínas de reserva (zeínas). O endosperma é classificado em dois tipos: farináceo e vítreo. No endosperma vítreo do grão de milho, encontra-se a maior concentração de zeína, em comparação com o endosperma farináceo. As zeínas estão localizadas no exterior dos grânulos de amido, em estruturas circulares, com a região central rica em delta e gama zeína, circundada por alfa zeína (DA SILVA PAPALIA e MEDIANEIRA GRIGOLETTO LONDERO, 2015).

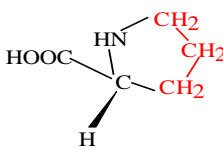
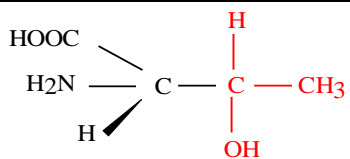
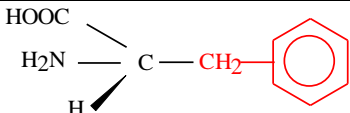
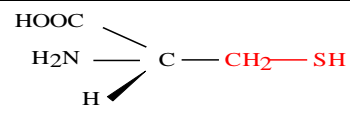
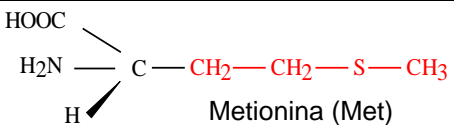
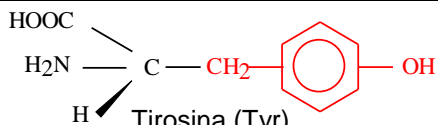
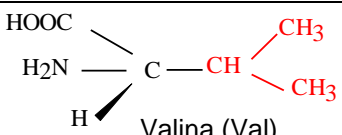
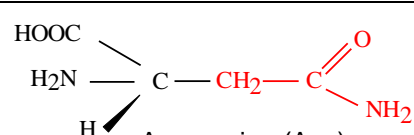
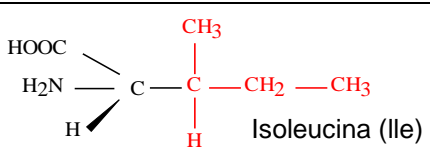
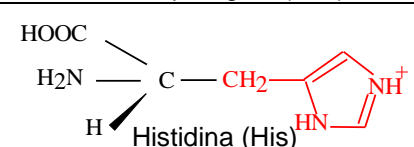
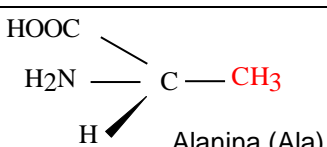
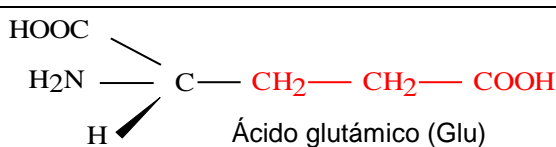
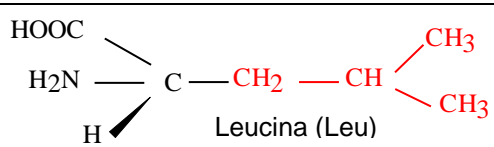
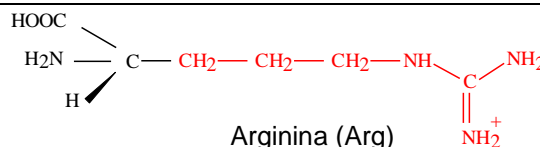
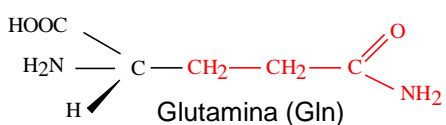
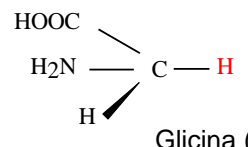


**Figura 7: Anatomia do grão de milho e suas partes.**

Fonte: Adaptado de BRITANNICA (1996) (DA SILVA PAPALIA e MEDIANEIRA GRIGOLETTO LONDERO, 2015).

A zeína é constituída de 17 aminoácidos, tais como: fenilalanina, leucina, alanina e prolina. Entre os aminoácidos polares, a glutamina está presente em maior quantidade. Na Tabela 1 são apresentados os aminoácidos que compõe a zeína e suas respectivas estruturas químicas (CORRADINI, 2004).

Tabela 1: Aminoácidos constituintes da zeína.

Aminoácidos com grupos R apolares	Aminoácidos com grupos R polares
 <p>Prolina (Pro)</p>	 <p>Treonina (Thr)</p>
 <p>Fenilalanina (Phe)</p>	 <p>Cisteína (Cys)</p>
 <p>Metionina (Met)</p>	 <p>Tirosina (Tyr)</p>
 <p>Valina (Val)</p>	 <p>Asparagina (Asn)</p>
 <p>Isoleucina (Ile)</p>	 <p>Histidina (His)</p>
 <p>Alanina (Ala)</p>	 <p>Ácido glutâmico (Glu)</p>
 <p>Leucina (Leu)</p>	 <p>Arginina (Arg)</p>
	 <p>Glutamina (Gln)</p>
	 <p>Glicina (Gly)</p>

Fonte: (CORRADINI, 2004).

Existem variados métodos utilizados para a extração da zeína contida nos grãos de milho, porém, atualmente no Brasil, o método utilizado é descrito por FORATO et al. (2013). De acordo com estes autores, a zeína obtida a partir do glúten do milho é tratada inicialmente com hexano em extrator

Soxhlet por 24 horas para a remoção de gorduras; seguida de agitação em solução de cloreto de sódio por 6 horas (para remoção das outras proteínas presentes no grão: albuminas, glutelina e globulinas). Por fim, as zeínas são obtidas com solvente etanol a 70% por 24 horas e precipitadas em evaporação, seguida por liofilização (DA SILVA PAPALIA e MEDIANEIRA GRIGOLETTO LONDERO, 2015).

A zeína é classificada por três diferentes frações, as quais se diferem por sua solubilidade e massa molar. Essas frações são chamadas de  $\alpha$ -,  $\beta$ - e  $\gamma$ -zeína. A  $\alpha$ -zeína corresponde a aproximadamente 80% do total da prolamina presente no milho, já as frações de  $\beta$ - e  $\gamma$ -zeína correspondem a 10-15% e 5-10%, respectivamente, dependendo do genótipo do grão (CORRADINI, et al., 2014).

A zeína comercial é composta de  $\alpha$ -zeína e tende a ser de alta qualidade e pureza, podendo ser obtida a partir dos produtos industrializados dos grãos de milho ou por moagem úmida, com formação de glúten, mas os rendimentos ainda são considerados baixos em ambos os métodos, inferiores a 50%, havendo a necessidade de contínua pesquisa para novos tipos de tratamentos e solventes (DA SILVA PAPALIA e MEDIANEIRA GRIGOLETTO LONDERO, 2015). A Tabela 2 mostra as principais propriedades da  $\alpha$ -zeína.

**Tabela 2: Propriedades gerais da  $\alpha$ -zeína.**

Forma física	Pó amorfo
Temperatura de transição vítrea	165 °C
Temperatura de degradação térmica	280 °C
Peso molecular	21-25 KDa
Grau de polimerização	210-245
Ponto isoelétrico	pH 6.2
Volume específico parcial	0,771

**Fonte: Adaptada de (CORRADINI et al., 2014).**

As cadeias poliméricas da zeína possuem grupos funcionais hidrofóbicos e hidrofílicos, garantindo a obtenção de materiais com diferentes hidrofobicidades por mistura com outras porções (polimérico ou não), e também para obtenção de derivados com propriedades diferentes (CORRADINI, et al., 2014).

Devido à presença de grupos hidrocarbonetos nas laterais das cadeias, a zeína é insolúvel em água, mas é solúvel em misturas de água com álcoois alifáticos, por exemplo, etanol e isopropanol, e também em outros solventes orgânicos contendo hidroxilas, carbonilas, aminas e outros grupos polares (CORRADINI, et al., 2014).

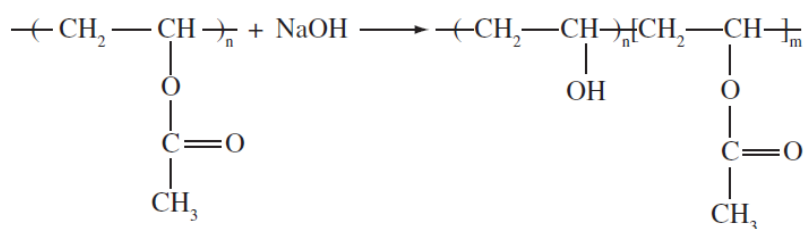
A proteína zeína é capaz de formar filmes semelhantes ao plástico, devido ao seu alto grau de polimerização e caráter hidrofóbico, os quais mantêm a integridade dos alimentos, pois potencializam barreiras à umidade, transporte de oxigênio, dióxido de carbono e demais compostos voláteis (DA SILVA PAPALIA e MEDIANEIRA GRIGOLETTO LONDERO, 2015).

Para que a zeína apresente eficiência em sua aplicação de filmes, durante o seu processamento, é necessário o uso de plastificantes que melhoram a sua propriedade viscoelástica. Além de ser um polímero amorfo, apresenta viscoelasticidade quando aquecida acima de sua temperatura de transição vítrea, em torno de 165°C (zeína pura), e proporcionalmente com a quantidade de plastificante adicionado, sua Tg reduz, o que permite o seu processamento em equipamentos comuns a polímeros sintéticos. Para que o plastificante seja efetivo, deve possuir grupos polares e apolares, como o trietil glicol, ácido oléico e dibutil tartarico. Filmes de zeína são também misturados com polímeros sintéticos para melhorar sua processabilidade (CORRADINI, 2004).

Outra propriedade relevante da zeína é a sua biocompatibilidade e biodegradabilidade. Pode ser aplicada na área biomédica, farmacêutica e no acondicionamento de alimentos (CORRADINI et al., 2014).

## 2.4 POLI (ÁLCOOL VINÍLICO) - PVAI

O poli (álcool vinílico) (PVAI) é um polímero semicristalino solúvel em água com cadeia carbônica obtido industrialmente através da hidrólise alcalina do poli(acetato de vinila) em solução (Figura 8) (GUERRINI, BRANCIFORTI e ROSÁRIO, 2006).



**Figura 8: Estrutura química do poli (álcool vinílico) obtido através da hidrólise alcalina do poli (acetato de vinila).  
Fonte: (GUERRINI, BRANCIFORTI e Rosário, 2006).**

As propriedades básicas do PVAI dependem do grau de polimerização e do grau de hidrólise. Os PVAIs utilizados na produção de fibras e como estabilizantes para polimerização são em grande parte parcialmente hidrolisados (88%) ou altamente hidrolisados (98-99%). Estes polímeros possuem excelente resistência química, resistência à tração, compressão e abrasão (GUERRINI, BRANCIFORTI e ROSÁRIO, 2006).

O PVAI possui excelente propriedade adesiva, boa resistência a solventes, óleos e graxas e sua resistência a passagem de oxigênio é superior a de qualquer polímero conhecido. Devido às suas boas características interfaciais e mecânicas, este tem sido usado em processamento de papel e fibras e como estabilizante de emulsão, além de ser importante como matéria-prima para filmes. A obtenção do polímero vem sendo estudada para que haja um controle da cristalinidade e, pela introdução de grupos funcionais, para melhorar ou conferir propriedades específicas. O poli(álcool vinílico) é usado principalmente em solução. A solubilidade em água depende do grau hidrólise, do grau de polimerização e da temperatura da solução (ARANHA e LUCAS, 2001).

No PVAI completamente hidrolisado, o elevado número de hidroxilas leva à formação de fortes ligações de hidrogênio entre grupos hidroxilas intra- e intermoleculares, impedindo sua solubilização em água. Isto explica a insolubilidade do PVAI completamente hidrolisado a frio. Por outro lado, os grupos acetato residuais no PVAI parcialmente hidrolisado são essencialmente hidrófobos e enfraquecem as ligações intra- e intermoleculares dos grupos hidroxila vizinhos. Portanto, a presença de grupos

acetato aumenta a solubilidade em água, a frio. A solubilização do PVAI (100% hidrolisado) em água requer temperaturas elevadas devido à alta energia associada à dissolução da fase cristalina. Após a dissolução, o PVA mantém-se em solução aquosa mesmo em temperatura ambiente (ARANHA e LUCAS, 2001).

As aplicações do PVAI são amplas, pode ser utilizado em fibras, adesivos, emulsificantes, em aplicações na indústria têxtil e de papel, como protetor de colóide, na obtenção de membranas anfifílicas para imobilização de enzimas e na obtenção do poli(vinil butiral). Atualmente, o PVAI vem sendo utilizado como carreador de medicamento, devido às suas propriedades de degradabilidade e não toxidez. Algumas aplicações têm o objetivo de alterar a permeabilidade a gases, aumentar a processabilidade e a resistência térmica, a capacidade de estabilização de dispersões, a biocompatibilidade, a permeabilidade e a biodegradabilidade (ARANHA e LUCAS, 2001).

## 2.5 BLENDA POLIMÉRICAS E COMPATIBILIZANTES

A necessidade de plásticos com melhores propriedades funcionais foi a causa da origem das blendas poliméricas, as quais são provenientes da mistura entre dois ou mais polímeros que, muitas vezes, oferece melhores propriedades quando comparadas a cada polímero individualmente. O intuito das blendas é que seja possível conseguir um material com alto desempenho, sem que seja necessário um investimento significativo para a sua síntese (CORRADINI, 2004).

Existem dois fatores de grande importância que para a produção de blendas poliméricas devem ser levados em conta, a miscibilidade e a compatibilidade (GARCIA, 2014).

A miscibilidade está associada ao contato íntimo entre as cadeias poliméricas, e é dependente de três fatores: interação química entre os componentes, da proporção relativa em que os componentes estão na mistura e das condições de processamento (CORRADINI, 2004). O contato entre as cadeias é fortemente favorecido pela formação de ligações de

hidrogênio, e no caso de interações intermoleculares moderadas ou fracas, a miscibilidade dos polímeros é limitada e, então, dependente da temperatura e da composição da blenda. Este fator determina muitas das propriedades finais das blends (GARCIA, 2014).

O termo compatível é utilizado quando as misturas poliméricas apresentam melhores propriedades físicas que seus componentes puros (CORRADINI, 2004). Quando as blends poliméricas apresentam incompatibilidade e separação entre as fases poliméricas com polaridades diferentes, elas podem exibir propriedades mecânicas pouco desejáveis, gerando baixa adesão interfacial. Portanto não são quaisquer polímeros que podem ser misturados entre si (GARCIA, 2014).

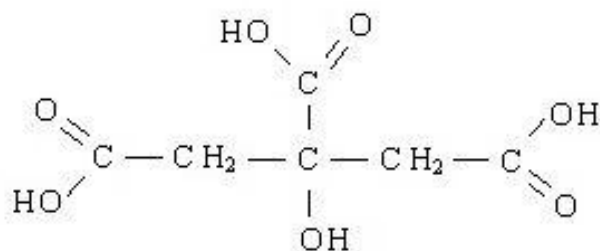
A compatibilidade pode ser melhorada com a utilização de compatibilizantes que estabilizam a interface entre as fases das misturas imiscíveis controlando as propriedades. Os compatibilizantes, muitas vezes moléculas orgânicas pequenas, devem apresentar dois ou mais grupos funcionais capazes de reagir e modificar no mínimo um dos polímeros inicialmente presentes na mistura e devem estar localizados na interface entre os domínios de fase da mistura imiscível. Os compatibilizantes mais utilizados pertencem às funções orgânicas ácidos carboxílicos (GARCIA, 2014).

### 2.5.1 Ácido cítrico

O ácido cítrico por ser uma molécula pequena com a presença de grupos hidrofóbicos e hidrofílicos, foi empregado como compatibilizante em biofilmes à base de amido, melhorando as propriedades mecânicas e a resistência ao vapor de água (GARCIA, 2014).

O ácido cítrico também é conhecido por citrato de hidrogênio, e sua principal aplicação é na indústria alimentícia e de bebidas, pois possui propriedades antioxidantes, acidulantes, flavorizantes, sequestrantes e reguladoras de acidez (APLICAÇÕES DO ÁCIDO CÍTRICO NA INDÚSTRIA DE ALIMENTOS, 2014).

O ácido cítrico é um ácido orgânico tricarbóxico fraco, que pode ser encontrado nos cítricos. Está presente na maioria das frutas, principalmente em cítricos como o limão e a laranja (APLICAÇÕES DO ÁCIDO CÍTRICO NA INDÚSTRIA DE ALIMENTOS, 2014).



**Figura 9: Estrutura molecular do ácido cítrico.**  
Fonte: (SILVA DA SILVA).

Desde a descoberta do ácido cítrico, vários estudos demonstram o melhor meio para sua síntese, porém atualmente, a síntese mais utilizada é a por via fermentativa, principalmente o processo submerso, a partir de melaços de cana-de-açúcar e de beterraba, empregando o fungo filamentosso *Aspergillus niger*. Esse processo é responsável por mais de 90% da produção, uma vez que é mais econômico e simples do que a via química (APLICAÇÕES DO ÁCIDO CÍTRICO NA INDÚSTRIA DE ALIMENTOS, 2014).

## 2.6 FILMES BIODEGRADÁVEIS

Os filmes biodegradáveis são membranas que possuem a função de inibir ou reduzir a migração de umidade, oxigênio, dióxido de carbono, lipídios, aromas, dentre outros, para promover a barreira semipermeável. Além disso, podem apresentar compostos ativos como: antioxidantes, antimicrobianos e flavorizantes, e/ou melhorar a integridade mecânica ou as características de manuseio do alimento (FAKHOURI, et al., 2007).

A elaboração do filme envolve diversos componentes: agente formador de filme (macromoléculas, polímeros de alta massa molecular), solvente (água, etanol, água/etanol, entre outros), plastificante (glicerol e



sorbitol), e agente ajustador de pH (como ácido acético e hidróxido de amônia) (DA SILVA PAPALIA e MEDIANEIRA GRIGOLETTO LONDERO, 2015).

As proteínas (gelatina, caseína, ovoalbumina, glúten de trigo, zeína e proteínas miofibrilares), os polissacarídeos (amido e seus derivados, pectina, celulose e seus derivados, alginato e carragena) e os lipídios (monoglicerídeos acetilados, ácido esteárico, ceras e ésteres de ácido graxo), são utilizados para a fabricação de filmes e coberturas comestíveis (FAKHOURI, et al., 2007).

A utilização de filmes e coberturas comestíveis tem como objetivo fornecer ao alimento maior tempo de vida na prateleira, barreira contra gases e microorganismos, conferindo melhor qualidade ao produto (FAKHOURI, et al., 2007).

#### 2.6.1 Filmes Biodegradáveis de Zeína

A formação de película da zeína depende da sua massa molecular, grau de polimerização e estrutura química. Ela ocorre por meio de uma rede tridimensional da zeína estabilizada por interações de hidrogênio, interações hidrofóbicas e de ligações dissulfeto entre as cadeias da proteína. Filmes de zeína são produzidos por dois processos tecnológicos: um processo úmido com base na solubilização; e um processo em seco com base nas propriedades termoplásticas da zeína, sob condições de umidade muito baixa. Filmes de zeína são preparados por meio de um processo por via úmida por dissolução em uma solução de álcoois alifáticos e a evaporação do solvente em superfícies inertes. Estes filmes são rígidos, frágeis, resistentes e geralmente exigem a adição de plastificantes para ajustar algumas propriedades (EMMAMBUX, 2007).

O comportamento viscoelástico acima da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e a estabilidade térmica permitem que a zeína seja processada (processo por via seca) em equipamento correntemente utilizado para

polímeros sintéticos, na presença de um plastificante adequado (CORRADINI, et al., 2014).

Vários estudos vêm sendo realizados a fim de classificar os plastificantes mais adequados para a obtenção dos filmes de zeína. Os plastificantes mais eficazes são aqueles que têm grupos polares e não polares, tais como o trietileno-glicol, ácido oleico e tartarato de dibutilo (CUQ, GONTARD e GUILBERT, 1998).

Devido à sua propriedade de formação de película, a zeína atraiu grande interesse na área comercial alimentícia para a produção de um revestimento para proteger os alimentos e materiais a fim de evitar desperdícios. Filmes de zeína podem substituir agentes de revestimento comerciais, como cera de carnaúba e goma-laca, no interior dos pacotes de alimentos. As propriedades dos filmes, tais como biodegradabilidade, propriedades mecânicas, a absorção de água, propriedades de barreira, em grande parte, dependem da interação entre proteínas existentes nos locais, plastificantes e outros grupos funcionais (CORRADINI, et al., 2014).

Os estudos realizados por Subramanian et al. (2007), indicaram as possibilidades de utilização da zeína como um revestimento protetor e impermeável para embalagens de alimentos, que em diferentes condições, tais como superfícies hidrofílicas e hidrofóbicas, pode ser necessário para armazenar materiais comestíveis (SUBRAMANIAN e SAMPATH, 2007).

Arcan et al. (2011), publicaram um trabalho descrevendo as propriedades antioxidantes e antibactericidas sobre filmes de zeína após a incorporação de diferentes ácidos fenólicos (ácido gálico, p-hidroxi ácido benzóico ou ácidos ferúlico) ou flavonóides (catequina, flavona ou quercetina). A adição destes compostos também eliminou problemas de fragilidade e de flexibilidade clássicos associados com a zeína crua. Esses autores enfatizaram que tais resultados abriam uma nova perspectiva para o uso em embalagens de zeína bioativa flexível (ARCAN e YEMENICIOGLU, 2011).

Segundo FORATO, et al. (2013), filmes de zeínas sem plastificante mostraram-se muito frágeis, mas a adição de 1 e 2% em massa de ácido oleico proporcionou um significativo aumento do módulo de elasticidade, segundo análise realizada por Análise Dinâmico Mecânica (DMA). A presença de plastificante introduz também irregularidades superficiais e leva a uma

perda das características hidrofóbicas dessas proteínas. Filmes processados na relação de 4,0% de zeínas e 1,0% de ácido oleico (porcentagens em massa) apresentaram as melhores propriedades mecânicas.

PENA-SERNA e LOPES-FILHO (2013), prepararam filmes de zeína em solução aquosa de etanol com ácido oleico e glicerol como plastificantes. Verificou-se que a diminuição do teor de glicerol e o aumento da concentração da solução de etanol favoreceram a diminuição dos valores de permeabilidade em água e da opacidade.

CHEN, YE e LIU (2014), pesquisaram a obtenção de filmes de zeína, a partir de soluções alcólicas com diferentes concentrações de etanol e isopropanol, usando glicerol como plastificante. As propriedades de hidrofobicidade, propriedades mecânicas e de superfície dos filmes de zeína foram avaliadas durante o processo de plastificação. A resistência à tração dos filmes aumentou nas maiores concentrações de etanol e isopropanol, atingindo um valor máximo (74,2 MPa e 57,5MPa, respectivamente). Além disso, os resultados de ângulo de contato da água, permeabilidade ao vapor de água, absorção de água e transmissão indica que a hidrofobicidade do filme preparado por etanol era substancialmente melhor do que preparado por isopropanol.

VALDERRAMA SOLANO e ROJAS (2014), estudaram a obtenção de filmes a base de zeína utilizando-se dois polióis diferentes como plastificantes, glicerol e sorbitol. Os resultados mostraram que as películas plastificadas com sorbitol tiveram melhores propriedades mecânicas e menos afinidade para a água do que aquelas plastificadas com glicerol. As películas plastificadas por sorbitol não perderam a sua integridade quando imersas em água, além de apresentarem melhor adesão entre as fases, e uma estrutura compacta.

Existem atualmente estudos que comprovam a obtenção de compósitos com a utilização da zeína, como filmes capazes de fornecer melhores características aos produtos. Segundo CHENG, WANG e WENG (2015), a preparação de películas compósitas de zeína e quitosana obteve propriedades mecânicas e barreira contra o vapor de água melhoradas. Os filmes compósitos podem exercer múltiplas funções, incluindo a propriedade antioxidante e atividades antimicrobianas. Nas aplicações práticas, o filme

pode ser usado quer como filmes comestíveis ou coberturas comestíveis para melhorar a qualidade e segurança dos alimentos.

A combinação da zeína com outros polímeros é uma alternativa interessante para o desenvolvimento de filmes biodegradáveis. A natureza anfifílica da zeína possibilita que ela seja combinada com polímeros hidrofílicos e hidrofóbicos para a produção de um material compatível com propriedades melhores dos que os polímeros puros. Na literatura foram publicados alguns estudos sobre blendas de zeína com polímeros sintéticos convencionais, como polietileno, nylon e polivinilpirrolidona (PVP), e com polímeros biodegradáveis (natural ou sintético) como amido, policaprolactana (PCL), e poli (álcool vinílico) (PVAI) (CORRADINI, et al., 2007).

SENNÁ et al. (2014) prepararam blendas de zeína e poli (álcool vinílico) por *casting*. Os ensaios de tração mostraram que a adição de PVAI aumentou a flexibilidade das blendas. Os autores estudaram o efeito da radiação gama e grafitação por copolimerização com diferentes proporções de monômero de ácido acrílico (AAc) para determinar se houve um aumento da compatibilidade entre os polímeros. As micrografias eletrônicas indicaram que a radiação gama e a grafitação por copolimerização reduziram a tensão interfacial entre as fases das blendas e uma dispersão melhorada dos polímeros, aumentando assim a compatibilidade das blendas de zeína/PVAI.

Neste estudo, serão produzidos filmes biodegradáveis a partir de blendas de zeína com poli (álcool vinílico), utilizando etilenoglicol como plastificante e ácido cítrico como compatibilizante. Os filmes serão processados por mistura termomecânica em um misturador interno (Haake) e moldados por compressão. As propriedades de permeabilidade e resistência à tração dos filmes serão analisadas em função da composição do filme.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAIS

Para a formulação das blendas foram utilizados os seguintes materiais:

- Materiais poliméricos: zeína extraída do milho e poli (álcool vinílico) comercial.
- Plastificante: ácido oleico e glicerol.
- Compatibilizante: ácido cítrico.

#### 3.2 MÉTODOS

##### 3.2.1 Formulação das Blendas Poliméricas

Blendas de zeína com PVAI (zeína/PVAI) foram preparadas nas proporções 0/100, 25/75, 50/50, 75/25 e 100/0 (% em massa). Os plastificantes usados foram ácido oleico e glicerol. O ácido oleico por apresentar característica hidrofóbica é um plastificante primário para zeína (LAWTON, 2002). O glicerol, uma molécula hidrofílica, é considerado um plastificante secundário para a zeína que tem efeito limitado quando usado sozinho devido a sua incompatibilidade com a zeína (LAWTON, 2002). Porém, tem boa interação com o PVAI, o qual diminui sua temperatura de fusão facilitando seu processamento. Os teores de glicerol e ácido oleico foram adicionados de acordo com a quantidade de PVAI e zeína na blenda, respectivamente. O teor total de plastificante foi mantido em 22 % em relação à massa total dos polímeros (massa seca).

Para a formulação das composições das blendas poliméricas com compatibilizante (ácido cítrico), a massa de zeína e PVAI foi fixada na

proporção de 50/50 (% em massa) e a porcentagem de plastificante fixada em 22% em relação às massas dos polímeros. A massa do compatibilizante foi calculada nas porcentagens de 0,5, 1, 3 e 5% em relação à massa total dos polímeros. As Tabelas 3 e 4 mostram as quantidades utilizadas de cada componente para todos os experimentos, a porcentagem de ácido cítrico na Tabela 4 foi calculada em relação à massa total dos polímeros mais a massa dos plastificantes.

**Tabela 3: Composição das blendas sem compatibilizante.**

Nomenclatura da formulação	Zeína (%)	PVAI (%)	Ácido oleico (%)	Glicerol (%)
P100	0	100	0	22%
Z100	100	0	22	0
Z75/P25	75	25	16,5	5,5
Z50/P50	50	50	11	11
Z25/P75	25	75	5,5	16,5

**Tabela 4: Composição das blendas com compatibilizante.**

Nomenclatura da formulação	Zeína (%)	PVAI (%)	Ácido oleico (%)	Glicerol (%)	Ácido cítrico (%)
Z50/P50	50	50	11	11	0
Z50/P50AC0,4	50	50	11	11	0,4
Z50/P50AC0,8	50	50	11	11	0,8
Z50/P50AC2,3	50	50	11	11	2,3
Z50/P50AC3,7	50	50	11	11	3,7

### 3.2.2 Mistura Termomecânica

O processamento das misturas foi realizado no Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio, Embrapa/CNPDI. Cada uma das composições das Tabelas 3 e 4 foi misturada em um béquer para uma melhor homogeneização e foi processada em um misturador interno Haake – sistema Rheomix 600 conectado a um reômetro de torque, o qual possuía rotores “roller”. A temperatura utilizada para a mistura foi de 135°C a uma velocidade de rotação de 50 rpm e a um tempo de mistura de seis minutos.



**Figura 10: Misturador intensivo Haake.**

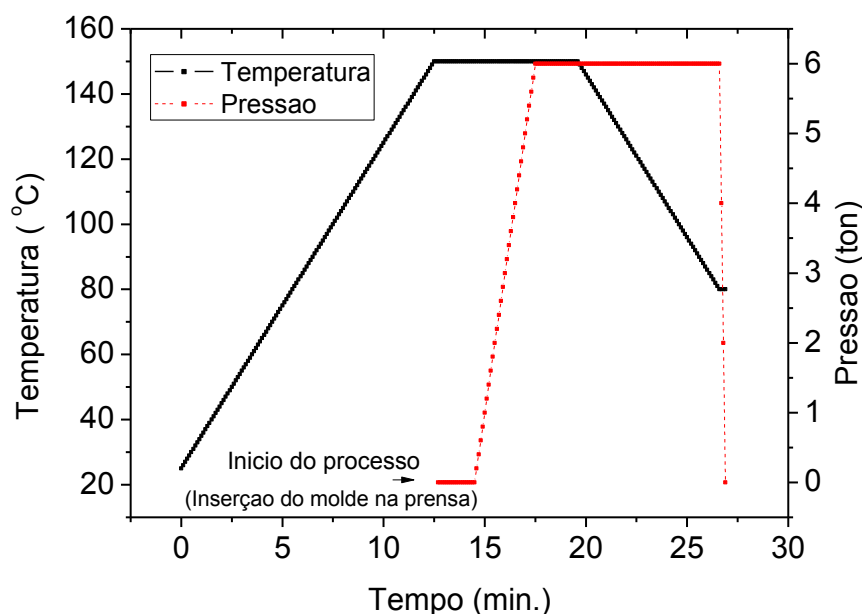
### 3.2.3 Processamento das Blendas

As misturas obtidas no equipamento Haake foram processadas a quente em uma prensa hidráulica, marca Marconi, modelo MA098/A para a obtenção de corpos de provas das amostras para os ensaios de tração, e filmes para os ensaios de permeabilidade ao vapor d'água.

Primeiramente, a granulometria da mistura foi diminuída manualmente para a prensagem dos corpos de prova. A mistura foi colocada sobre o molde entre duas placas metálicas (Figura 11). O molde com o material foi prensado a 150 °C, durante cinco minutos, após a temperatura decair para 80 °C, e os corpos de prova retirados do molde. Os corpos de prova foram lixados para a retirada de rebarbas e numerados. Para cada amostra foi obtido no mínimo cinco corpos de prova. O esquema a seguir explica as etapas para a prensagem a quente (Figura 11).



**Figura 11: Esquema prensagem a quente.**



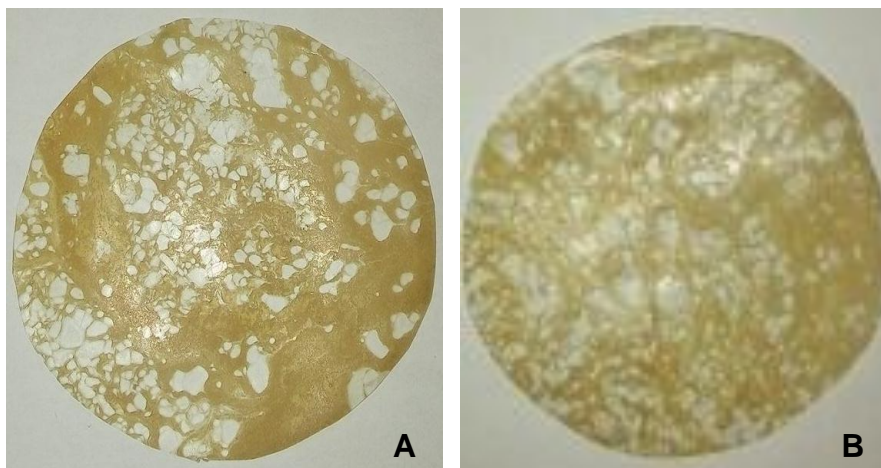
**Figura 12: Ciclo de moldagem a quente dos materiais.**

A espessura e a largura dos corpos de prova foram medidas para posterior ensaio de tração.

Para a prensagem dos filmes, utilizou-se um moinho de facas Fortinox tipo Willye modelo STAR FT 50 para que a granulometria ficasse ainda menor, e fosse possível a obtenção de filmes mais finos e homogêneos. Os parâmetros utilizados foram os mesmos para a obtenção dos corpos de



prova, porém não utilizou-se o molde, somente as placas de aço inoxidável. A Figura 13 mostra dois dos filmes obtidos. Observa-se que os filmes apresentaram separação de fase. A fase amarela é relativa à zeína, e a fase mais clara é relativa ao PVAI.



**Figura 13: Filmes de zeína e PVAI sem compatibilizante (A) e de zeína e PVAI com compatibilizante (Z50/P50AC0,4) (B).**

### 3.2.4 Caracterização dos Filmes

#### 3.2.4.1 Análise Térmica

A análise de termogravimetria (TG) foi realizada no equipamento TGA-51 da marca Shimadzu em atmosfera de nitrogênio, com fluxo de gás de 30 mL/min e com rampa de aquecimento de 10 °C/min até 800 °C, com uma massa aproximada de seis miligramas para cada amostra. O experimento foi realizado no laboratório de caracterização térmica do DAEMA/UTFPR-LD.

### 3.2.4.2 Propriedades Mecânicas

Antes de submetidos aos ensaios de tração, os corpos de prova foram condicionados a  $52\% \pm 2$  de umidade relativa por aproximadamente sete dias até que fosse atingido o equilíbrio de absorção. Os ensaios foram realizados na máquina de ensaio universal, marca Shimadzu, modelo WDW 100, com célula de carga de 50 Kgf (Figura 14). Os corpos de prova foram confeccionados de acordo com a norma ASTM D882. Para cada composição, foram testadas, pelo menos cinco amostras a uma velocidade de dois mm/min. O ensaio de tração foi realizado no Laboratório de Ensaios do DAEMA-UTFPR-LD.



Figura 14: Sistema garra e célula de carga.

### 3.2.4.3 Caracterização por FTIR

Para a caracterização por FTIR, as amostras foram colocadas em estufa a  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  no dia anterior à realização da análise. As amostras foram preparadas com KBr, e foram feitas as pastilhas. O equipamento utilizado foi da marca Perkin Elmer® modelo Spectrum Two com sistema óptico com janelas de KBr permitindo coletar dados através de uma faixa ampla, de 7800

a  $370\text{ cm}^{-1}$ , com resolução de  $0,5\text{ cm}^{-1}$ . As análises foram realizadas dentro da região do espectro de  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$

#### 3.2.4.4 Permeabilidade ao Vapor D'água

A permeabilidade ao vapor d'água (PVA) dos filmes das composições P100, Z100 e Z50/P50 foi determinada gravimetricamente utilizando os métodos padrão ASTM E-96-0. As amostras de cada filme foram seladas em células de permeação hermeticamente fechadas contendo aproximadamente 45 a 50 gramas de dessecante (sílica gel) em seu interior. O sistema foi pesado em intervalos de tempos iguais durante três dias consecutivos, a massa, a temperatura e umidade relativa no início e final de cada pesagem eram anotadas para posterior análise de dados. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Polímeros do DAEMA-UTFPR-LD.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 CURVAS DE TORQUE OBTIDAS DURANTE O PROCESSAMENTO DOS MATERIAIS

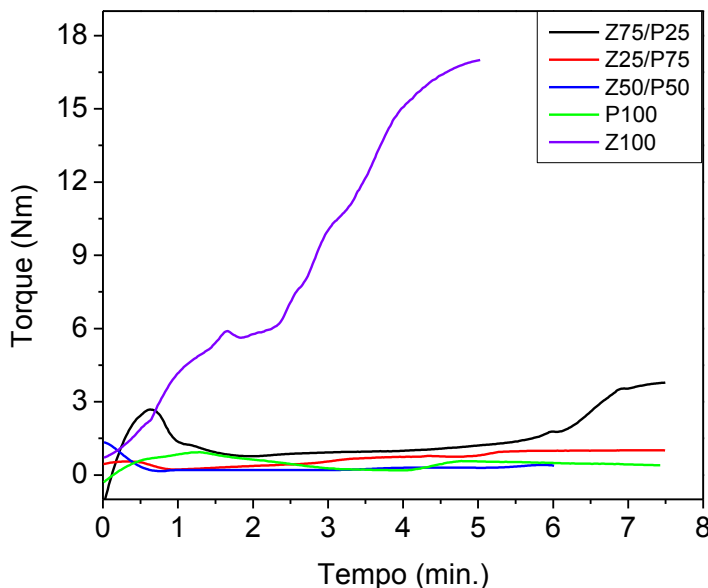
A Figura 15 apresenta as curvas de torque obtidas durante o processamento das blendas de zeína e PVAI. Para a mistura de PVAI com plastificante (P100), o torque aumentou imediatamente para um máximo e diminuiu para um valor estável de  $0,3 \pm 0,1$  Nm, devido a fusão e plastificação do PVAI. O glicerol atua nas ligações intermoleculares, fazendo com que elas enfraqueçam, diminuindo a rigidez do material e a cristalinidade, requerendo assim, uma menor energia para alcançar o estado fundido (ZANELA, 2013). Verifica-se que nenhuma mudança foi observada após a plastificação. Isto indica que não ocorreu formação de ligação cruzada ou degradação durante o processamento.

Para a zeína plastificada com ácido oleico (Z100), o torque aumentou progressivamente com o tempo. O torque atingiu  $16,7 \pm 0,3$  Nm em 5 minutos de mistura, obtendo-se uma massa polimérica bastante rígida e o experimento foi interrompido. O aumento do torque sugere que durante o aquecimento e sob cisalhamento pode ter ocorrido a formação de ligações cruzadas entre as cadeias de zeína e/ou a formação de interações entre a zeína e ácido oleico (GERRARD, 2002). Para as blendas, observa-se que as curvas de torque apresentaram comportamento similar ao obtido para o PVAI. Os resultados mostram que a presença do PVAI e glicerol reduziu a viscosidade do estado fundido das misturas. Desta forma, facilitando o processamento das blendas com zeína.

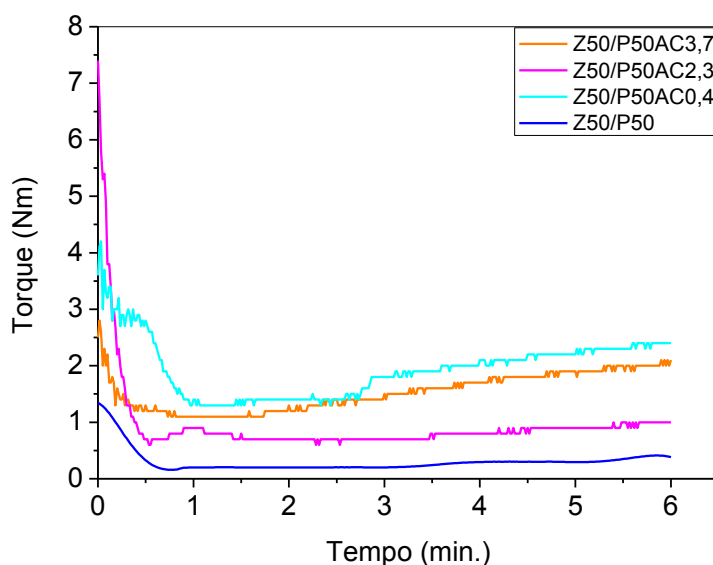
Observa-se que aproximadamente após dois minutos de mistura para todas as composições, o torque tornou-se constante. Na Figura 16 estão apresentadas as curvas das blendas de zeína e PVAI com ácido cítrico.

Observa-se que o torque desenvolvido durante o processo de mistura para todas as composições com ácido cítrico foi maior que para as amostras sem ácido cítrico (Z50/P50), embora não há uma correlação linear entre o

aumento do torque e o aumento da quantidade de ácido cítrico. O ácido cítrico pode agir de três formas diferentes: agente reticulante, plastificante e/ou pode causar a acidólise (SHI et al, 2008) (ZANELA, 2013). Os resultados indicam que dependendo da quantidade de ácido cítrico utilizada, uma das três funções pode ser predominante. O possível efeito predominante para a composição Z50/P50AC0,4 seria como agente reticulante, pois a menor quantidade de ácido cítrico pode ter favorecido a reticulação com a proteína, apresentando o maior valor de torque quando comparado aos valores de torque das composições com ácido cítrico. A composição Z50/P50AC2,3 apresentou o menor valor de torque dentre as composições, este comportamento pode ser explicado pela possível função plastificante do ácido cítrico. Já para a composição Z50/P50AC3,7, o compatibilizante pode ter causado predominantemente a acidólise além da plastificação, pois apresentou valor de torque intermediário apesar de conter maior porcentagem de compatibilizante.



**Figura 15: Curvas de torque em função do tempo de mistura para as blendas de zeína com PVAI plastificadas com glicerol e ácido oleico.**



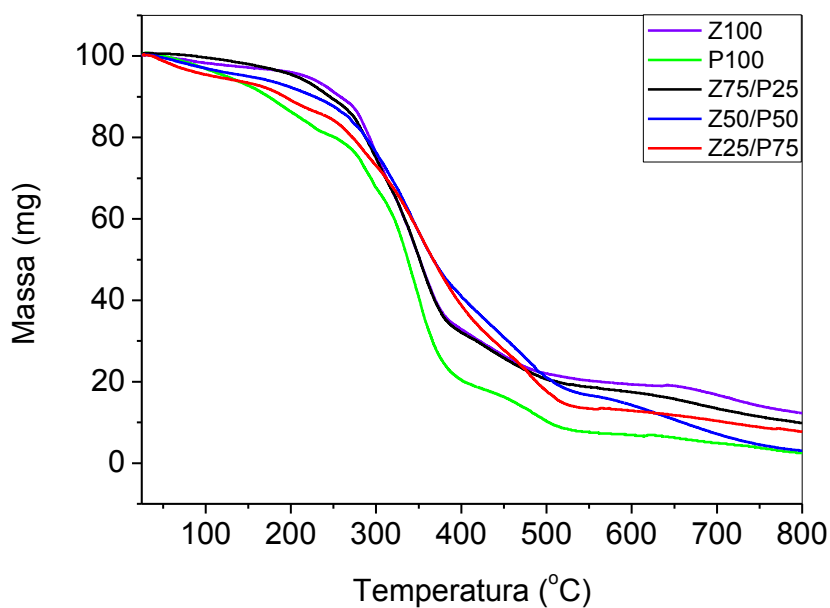
**Figura 16:** Curvas de torque em função do tempo de mistura para as composições com ácido cítrico.

## 4.2 ANÁLISE TÉRMICA

### 4.2.1 Termogravimetria (TG)

Progressiva perda de massa ocorre desde 50°C até 600°C. Na faixa de 50°C até aproximadamente 120°C ocorre perda de massa devido à evaporação de água. A evaporação do glicerol ocorre na faixa de 110 até 270°C. (Mendes, 2009). A temperatura de ebulição do ácido oleico é de 222°C (CETESB, 2014). O início da degradação térmica da zeína pura ocorre em 230°C (MAGOSHI, 1992) e para o PVAI puro em torno de 300°C (MOHSIN, 2011). Observa-se na Figura 17 que ocorre a superposição dos picos relacionados à degradação térmica dos polímeros e daqueles relativos à evaporação dos plastificantes, não sendo possível diferenciá-los pelas curvas DTG. A adição de plastificante reduz a estabilidade térmica do polímero. Observa-se também que a estabilidade térmica das blendas de zeína/PVAI foi intermediária com relação aos polímeros puros.

A Figura 18 apresenta as curvas obtidas para as composições com ácido cítrico. Como é observado, não houve grandes variações entre as curvas TG para as diferentes composições. A evaporação do ácido cítrico começa a partir de 175°C (APLICAÇÕES DO ÁCIDO CÍTRICO NA INDÚSTRIA DE ALIMENTOS, 2014). O aumento do teor de ácido cítrico não favoreceu a uma melhoria na estabilidade térmica das blendas.



**Figura 17: Termograma das blendas de zeína e PVAI sem o compatibilizante ácido cítrico.**

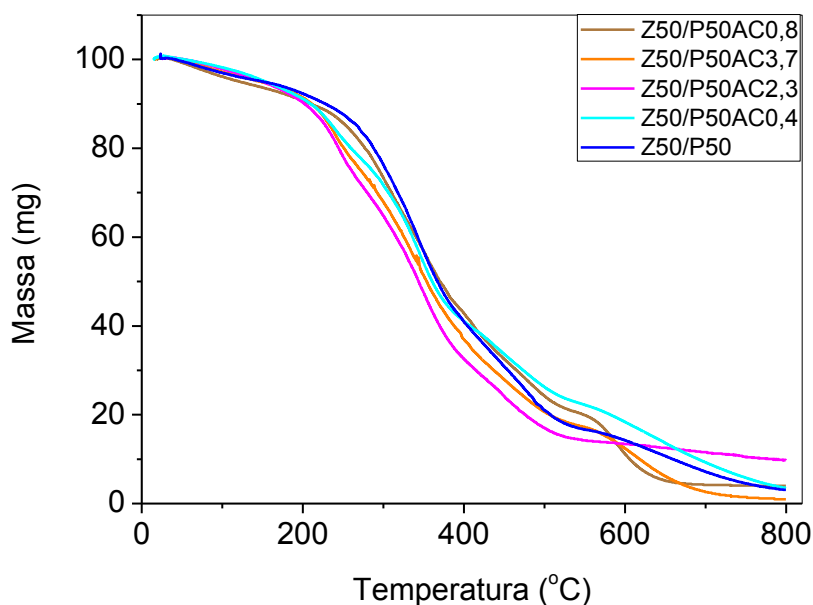


Figura 18: Termograma das blendas de zeína e PVAI com a variação de ácido cítrico.

### 4.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS

#### 4.3.1 ENSAIO DE TRAÇÃO

Na Tabela 5 são apresentados os valores médios de Módulo de Elasticidade ( $E$ ), Tensão máxima ( $\sigma_{Máx}$ ) e alongamento máximo ( $\varepsilon_{Máx}$ ) obtidos nos ensaios de tração através da construção dos gráficos de tensão *versus* deformação para cada amostra, os corpos de prova possuíam espessura média de 2,35 mm. Os valores médios de  $E$ ,  $\sigma_r$  e  $\varepsilon_r$  foram plotados em função do teor de zeína na blenda e são mostrados nas Figuras 19, 20 e 21.

A zeína plastificada (Z100) apresentou maiores valores de  $E$  e  $\sigma_{Máx}$  e menor valor de  $\varepsilon$ , enquanto que o PVAI plastificado (P100) apresentou menores valores de  $E$  e  $\sigma_{Máx}$  e maior  $\varepsilon_{Máx}$ . Isto indica que a zeína apresenta um comportamento mais frágil que o PVAI. Para as blendas zeína/PVAI, observa-se que em geral, o aumento do teor de zeína causa um aumento do



módulo de elasticidade e diminuição no alongamento do corpo de prova durante o ensaio de tração, resultando em redução no percentual de deformação plástica até que a estrutura polimérica fosse rompida. Isso indica que a adição de zeína aumenta a rigidez da blenda. A curva de  $\sigma_{M\acute{a}x}$  em função do teor de zeína apresenta uma forma de U, a qual indica que os polímeros formadores da blenda apresentam baixa interação entre as fases (DEANIN, 1987).

As composições com ácido cítrico não apresentaram grandes variações, porém a composição Z50/P50AC0,4, a qual possui a menor quantidade de compatibilizante (0,4%), apresentou maior Módulo de Elasticidade, pois a estrutura multicarboxílica do ácido cítrico, aliada às possíveis reações de esterificação com a proteína e/ou os outros componentes, pode levar à formação de ligações cruzadas, que tornam o material mais resistente à tração e menos flexível (GARCIA, GROSSMANN, MALI, 2009).

As amostras contendo ácido cítrico, exceto a amostra Z50/P50AC0,4, não apresentaram grandes diferenças quando comparadas à amostra Z50/P50. Este efeito sobre a elongação pode ser explicado considerando que, provavelmente, o ácido cítrico não aumentou a adesão interfacial entre as duas cadeias poliméricas (GARCIA, 2014).

A adição de ácido cítrico nas proporções estudadas não melhorou de forma significativa as propriedades mecânicas. Isso indica que não atuou como compatibilizante melhorando a adesão interfacial das blendas, pois apesar de proporcionar a formação de ligações cruzadas que resultam em melhores propriedades, este pode proporcionar reações de acidólise, ou seja, a acidez do ácido cítrico pode provocar a fragmentação dos grânulos/cadeias do polímero, diminuindo a resistência dos filmes com o aumento da concentração (ZANELA, 2013).

As condições de processamento das blendas pode ser outro fator que interferiu na eficácia do compatibilizante, pois estudos anteriores (ZANELA, 2013) mostraram que as extrusoras são empregadas como reatores químicos nas estratégias de compatibilização, e a esterificação entre o ácido cítrico e a proteína pode ser favorecida por elevadas temperaturas e baixas umidades que são proporcionadas por este processo (GARCIA, 2010).

Tabela 5: Propriedades mecânicas das amostras.

Amostra	Módulo de Elasticidade (MPa)	Tensão na ruptura (MPa)	Alongamento (%)
P100	53,5 ( $\pm 2,1$ )	4,4 ( $\pm 0,4$ )	9,5 ( $\pm 0,2$ )
Z100	533,2 ( $\pm 79,8$ )	10,7 ( $\pm 1,3$ )	2,1 ( $\pm 0,2$ )
Z75/P25	333,9 ( $\pm 3,3$ )	7,1 ( $\pm 0,2$ )	2,4 ( $\pm 0,1$ )
Z50/P50	149,2 ( $\pm 20,9$ )	4,1 ( $\pm 0,3$ )	3,7 ( $\pm 0,4$ )
Z25/P75	72,3 ( $\pm 2,4$ )	2,3 ( $\pm 0,2$ )	3,76 ( $\pm 0,2$ )
Z50/P50AC0,4	222,9 ( $\pm 27,1$ )	3,2 ( $\pm 0,1$ )	1,77 ( $\pm 0,2$ )
Z50/P50AC0,8	133,9 ( $\pm 6,4$ )	2,5 ( $\pm 0,6$ )	2,56 ( $\pm 0,9$ )
Z50/P50AC2,3	139,6 ( $\pm 12,1$ )	2,2 ( $\pm 0,1$ )	2,06 ( $\pm 0$ )
Z50/P50AC3,7	149,5 ( $\pm 26,7$ )	3,2 ( $\pm 0,7$ )	2,01 ( $\pm 0,1$ )

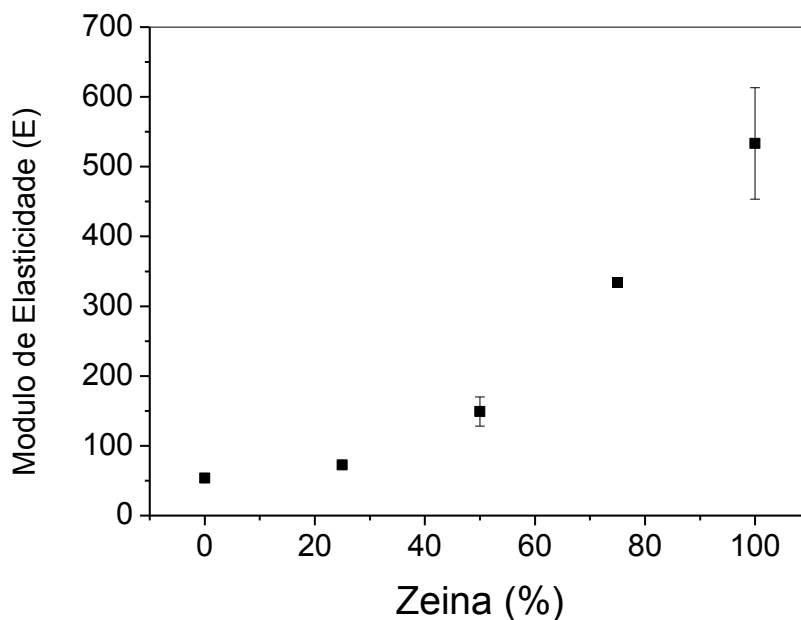


Figura 19: Variação do módulo de elasticidade (E, Mpa) em relação à concentração de zeína (%).

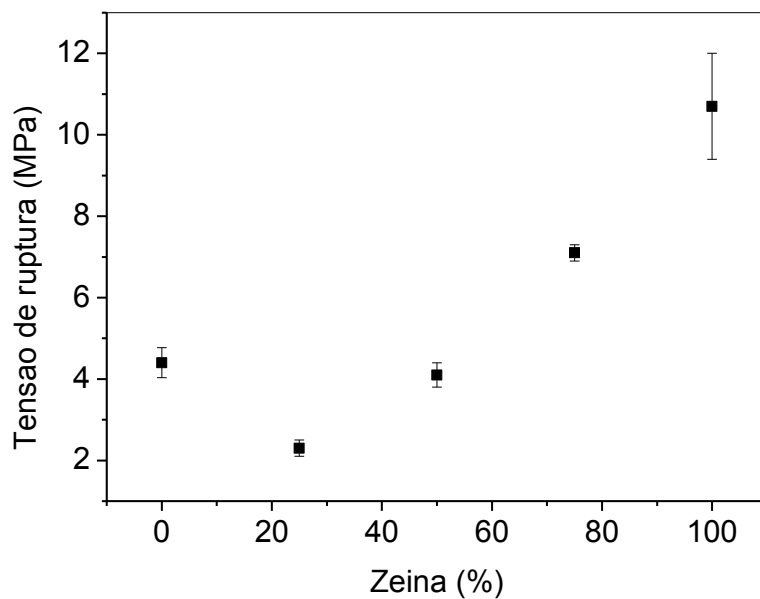


Figura 20: Variação da tensão de ruptura ( $\sigma$ , Mpa) em relação à concentração de zeína (%).

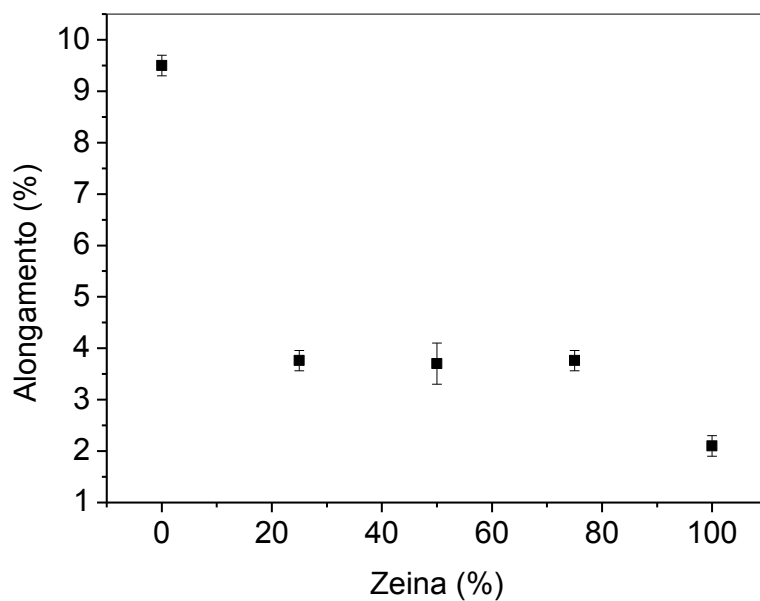
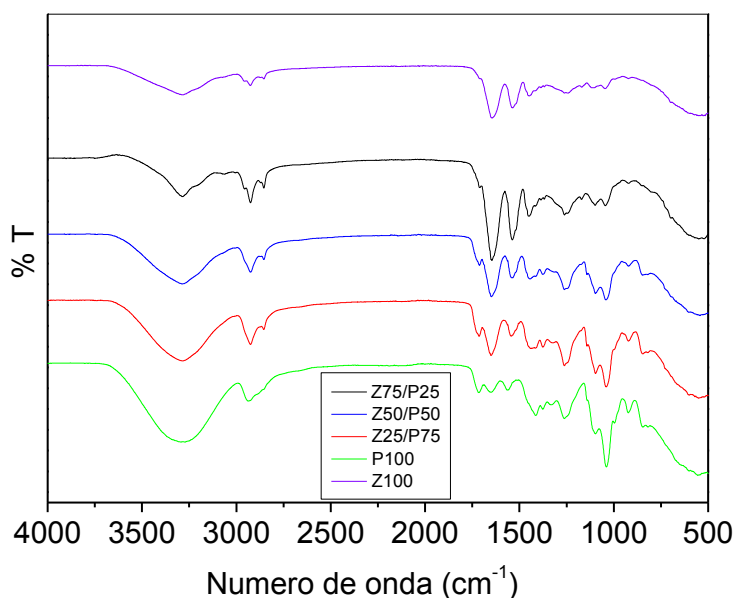


Figura 21: Variação do alongamento ( $\epsilon$ , %) em relação à concentração de zeína (%).

## 4.4 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DAS BLENIDAS

### 4.4.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 22, são apresentados os espectros de FTIR obtidos para as blendas de zeína e PVAI, nas diferente proporções.



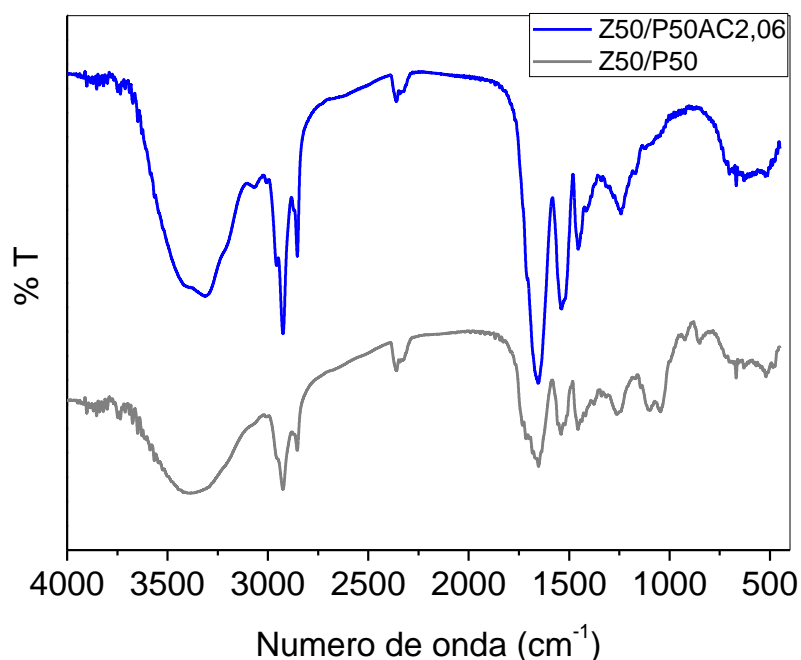
**Figura 22: Espectro FTIR obtido para as blendas de zeína e PVAI.**

O espectro de FTIR obtido para a zeína plastificada exibe quatro bandas características de proteínas (Forato et al., 1998; Magoshi et al., 1992) apud (Corradini, 2004). Entre 2900 a 3400  $\text{cm}^{-1}$  observa-se uma banda relativa aos estiramentos das ligações N-H e O-H dos aminoácidos das proteínas, a qual é denominada amida A. Em 1659  $\text{cm}^{-1}$ , aparece outra banda relativa ao estiramento da carbonila (C=O) do grupo amida, pertencente ao grupo peptídico (amida I). A banda em 1543  $\text{cm}^{-1}$  é denominada de amida II e

é relativa às vibrações de deformação angular da ligação N-H, e a banda em  $1244\text{ cm}^{-1}$  é relativa às vibrações de deformação axial da ligação C-N.

No espectro do PVAI está apresentada uma grande banda de absorção na região de  $3440\text{ cm}^{-1}$ , a qual representa as hidroxilas que participam de ligações de hidrogênio inter e intramoleculares. Na região de  $1730\text{ cm}^{-1}$ , representa o estiramento dos grupos carbonila presentes nos grupos acetatos residuais do PVA (ZANELA,2013).

Um pequeno deslocamento das bandas foi também observado no intervalo de números de onda de  $1700\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$  em relação aos polímeros puros. Essas mudanças sugerem uma possível interação química específica entre zeína e PVAI . Interações entre zeína e PVAI pode ocorrer através da formação de ligações de hidrogênio . O -OH , -NH<sub>2</sub> e grupos C = O da zeína são capazes de formar ligações de hidrogênio com -OH do PVAI . Porém o grau de interação entre os polímeros (zeína - PVAI) pode ter sido reduzida pelas fortes interações polímero plastificante.



**Figura 23:** Espectro FTIR obtido para as blendas de zeína e PVAI e ácido cítrico.

A Figura 23 mostra o espectro obtido para a blenda Z50/P50 e da blenda Z50/P50AC2,06. É possível observar que houve pouco deslocamento do pico correspondente à região de 2900 a 3400  $\text{cm}^{-1}$  relativa aos estiramentos das ligações N-H e O-H dos aminoácidos das proteínas, e o deslocamento dos outros picos é mínimo, mostrando que não houve uma boa interação do compatibilizante com os polímeros.

## 4.5 PROPRIEDADES FUNCIONAIS DAS BLENIDAS

### 4.5.1 Permeabilidade ao Vapor d'Água (PVA)

A Tabela 6 e a Figura 24 apresentam os valores de PVA e ganho de massa durante os três dias de ensaio. O filme de zeína plastificada apresentou o menor valor da permeabilidade ao vapor d'água (PVA). A zeína possui temperatura de transição vítrea maior (CORRADINI, 2004) que a do PVAI (ANTUNES, 2005) o que diminui a mobilidade entre as cadeias do polímero à temperatura no local, ou seja, a difusão ocorre pela movimentação do permeante através de espaços vazios que se formam no polímero, devido à ação de um gradiente de pressão ou concentração (SARANTÓPOULOS et al, 2002). Devido a menor mobilidade das cadeias da zeína, a quantidade de formação desses espaços vazios é diminuída.

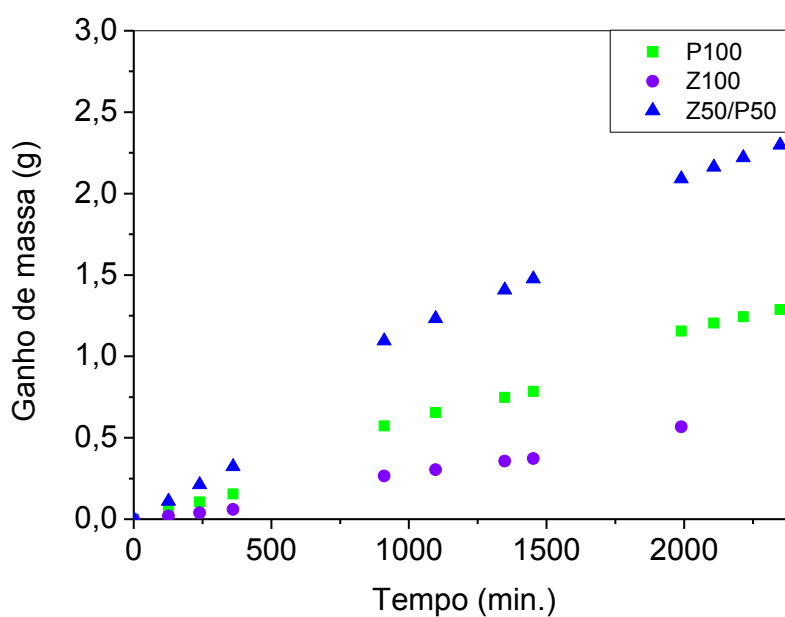
A zeína possui caráter hidrofóbico o qual potencializa a propriedade de barreira à umidade, sendo que a água possui caráter polar. O PVAI possui boas propriedades de barreira a gases devido a sua estrutura cristalina monoclinica pequena e densamente empacotada (ZANELA, 2013), porém quando esta propriedade é relacionada ao vapor d'água comparada ao filme de zeína, a água terá comportamento de plastificante (ZANELA, 2013), possibilitando maior mobilidade das cadeias, o que resulta em um valor maior da PVA.

A blenda Z50/P50 apresentou maior valor de PVA, pois como não houve boa interação do compatibilizante com os polímeros, os filmes

apresentaram separação das fases, e nessas regiões havia espaços vazios que facilitaram a permeação. Não foi possível realizar os testes de permeabilidade das amostras contendo ácido cítrico, pois os filmes apresentaram muitas imperfeições na superfície.

**Tabela 6: Valores da PVA das amostras analisadas.**

Amostra	PVA ( $10^{-11}$ g/m.Pa.dia)
P100	$0,2 \pm 0,04$
Z100	$0,1 \pm 0,06$
Z50/P50	$0,4 \pm 0,32$



**Figura 24: Ganho de massa (g) em função do tempo (min.) para cada amostra.**

## 5 CONCLUSÃO

A realização deste trabalho possibilitou a obtenção de blendas poliméricas de zeína e poli (álcool vinílico) em variadas composições através da mistura termomecânica no misturador Haake e moldagem por compressão, as quais são técnicas convencionais de processamento para polímeros.

O aumento no percentual de PVAI reduziu a viscosidade do estado fundido das misturas, facilitando o processamento das blendas com zeína.

As blendas que apresentaram maiores valores do módulo de elasticidade foram as que possuíam maior teor de zeína, pois a zeína apresenta maior rigidez comparada ao PVAI. As composições com ácido cítrico não apresentaram grandes mudanças nos valores das propriedades.

A estabilidade térmica da zeína e do PVAI foi diminuída pela presença dos plastificantes. As blendas apresentaram estabilidade térmica intermediária em relação a seus polímeros puros. As blendas com variação do teor de ácido cítrico apresentaram estabilidades térmicas muito próximas, portanto o aumento da quantidade de compatibilizante não favoreceu uma melhoria nas propriedades térmicas.

O ensaio de permeabilidade ao vapor d'água mostrou que a zeína apresentou menor valor de PVA que o PVAI, pois a zeína possui caráter hidrofóbico e menor flexibilidade das cadeias.

Os espectros de FTIR mostraram que não ocorreu muita interação entre os polímeros com a utilização do ácido cítrico, pois houve deslocamento insignificante entre os picos observados.



## 6 REFERÊNCIAS

ANTUNES, J. L. F. **Polímeros**. Escola Superior de Tecnologia de Tomar. Departamento de Arte, Conservação e Restauro, 2005. Disponível em: < [http://www.estt.ipt.pt/download/disciplina/2867\\_\\_q3-7-polimeros.pdf](http://www.estt.ipt.pt/download/disciplina/2867__q3-7-polimeros.pdf)>. Acesso em 16 maio 2016.

**APLICAÇÕES DO ÁCIDO CÍTRICO NA INDÚSTRIA DE ALIMENTOS**. Revista Food Ingredients Brasil, p. 96-103, 2014. ISSN 30.

ARCAN, I.; YEMENICIOGLU, A. **Incorporating phenolic compounds opens a new perspective to use zein films as flexible bioactive packaging materials**. Revista Food Res. Int., v. 44, p. 550–556, 2011.

ASTM D882-02. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting. **Annual Book of ASTM Standards**. Philadelphia: ASTM, 2000.

ASTM E96-00. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test methods for water transmission of material. **Annual Book of ASTM Standards**. Philadelphia: ASTM, 2000.

ATTA SCHLEMMER, D.; ANDREANI, L.; FONSECA VALADARES, L. Comunicado Técnico. **Biomateriais: Polímeros e Compósitos**, Brasília, DF, dezembro 2014. ISSN 2177-4447.

AVÉROUS, L. Polylactic Acid: Synthesis, **Properties and Applications**. Belgacem M. N.; Gandini A. Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources, Resources. Oxford: Revista Elsevier, 2008., 2008.

B. ARANHA, I.; F. LUCAS, E. **Poli(Álcool Vinílico) Modificado com Cadeias Hidrocarbônicas: Avaliação do Balanço Hidrófilo/Lipófilo**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, 11, 2001. 174-18.

BRITO G. F., P. A. E. M. A. T. J. A. M. **BIOPOLÍMEROS, POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS E POLÍMEROS VERDES**. Revista Eletrônica De Materiais E Processos, CAMPINA GRANDE, v. 6.2, p. 127-139, 2011. ISSN 1809-8797.

CANGEMI, J. M. . S. A. M. . N. S. C. Biodegradação: **Uma alternativa para minimizar os impactos decorrentes do resíduo plásticos**. Revista Química Nova na Escola, v. 22, 2005.

CHANDRA, R.; RUSTGI, R. **Biodegradable polymer**. 7. ed. [S.l.]: [s.n.], v. 23, 1998. 1273-1335 p.

CHEN, Y.; YE, R.; LIU, J. **Effects of different concentrations of ethanol and isopropanol on physicochemical properties of zein-based films**. *Revista Industrial Crops and Products*, v. 53, p. 140–147, 2014.

CHENG, S.-Y.; WANG, B.-J.; WENG, Y.-M. **Antioxidant and antimicrobial edible zein/chitosan composite films fabricated by incorporation of phenolic compounds and dicarboxylic acids**. *Revista LWT - Food Science and Technology*, p. 115-121, 2015.

Ciência dos materiais multimídia. **Livro online**. Disponível em: <<http://www.cienciadosmateriais.org/index.php?acao=exibir&cap=15&op=273>>. Acesso em: 7 outubro 2015.

CORRADINI, E. et al. **Mechanical, thermal and morphological properties of poly(epsilon-caprolactone)/zein blends**. *Polym. Adv. Technol.*, v. 15, p. 340-345, 2004.

CORRADINI, E. et al. **Preparation and Characterization of Thermoplastic Starch/Zein Blends**. *Mat. Res.*, v. 10, p. 227-231, 2007.

CORRADINI, E. **Desenvolvimento de blendas poliméricas de zeína e amido de milho**. Tese (Doutorado). Universidade de São Paulo. São Carlos. 2004.

CORRADINI, E. et al. **Recent Advances in Food-Packing, Pharmaceutical and Biomedical Applications of Zein and Zein-Based Materials**. *Revista Molecular Sciences*, v. 15, p. 22438-22470, dezembro 2014. ISSN 1422-0067.

CORRADINI, E. **Thermoplastic blends of corn gluten meal/starch (CGM/Starch) and corn glutenmeal/polyvinyl alcohol and corn gluten meal/poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) (CGM/PHB-V)**. *Revista Carbohydrate Polymers*, v. 83, p. 959-965, 2011.

CUQ, B.; GONTARD, N.; GUILBERT, S. **Proteins as agricultural polymers for packaging production**. *Revista Cereal Chemistry*, v. 75, p. 1-9, 1998.

DA SILVA PAPALIA, Í.; MEDIANEIRA GRIGOLETTO LONDERO, P. **Extração de zeína e sua aplicação na conservação dos alimentos**. *Revista Ciência Rural*, Santa Maria, 45, Fevereiro 2015. 552-559.

DEANIN R. D. **Compatibility and practical properties of polymer blends**. In: R. B. Seymour; H.F Mark. *Application of polymers*. London, Plenum Press, 1987, 53-63

EMMAMBUX, M. N. Stading, M. **In situ tensile deformation of zein films with plasticizers and filler materials.** Revista Food Hydrocoll, v. 21, p. 1245–1255, 2007.

FAKHOURI, F. M. et al. **Filmes e coberturas comestíveis compostas à base de amidos nativos e gelatina na conservação e aceitação sensorial de uvas Crimson.** Biofilmes e coberturas de amido e gelatina, Campinas, abril junho 2007. 369-375.

FORATO, L. A. et al. **Propriedades Mecânicas e Molhabilidade de Filmes de Zeínas Extraídas de Glúten de Milho.** Polímeros, São Carlos, v. 23, p. 42-48, 2013. ISSN 1.

GARCIA, P. S. **AÇÃO COMPATIBILIZANTE DE ÁCIDO CARBOXÍLICO, ANIDRIDO E SERICINA EM FILMES TUBULARES DE AMIDO E POLIÉSTER PRODUZIDOS POR EXTRUSÃO-REATIVA.** Tese (Doutorado). Londrina, 12 maio 2014.

GARCIA, P. S. GROSSMANN, M. V. E. MALI, S. **Propriedades Mecânicas E De Barreira De Filmes De Blendas De Amido E Poli (Butileno Adipato Cotereftalato) Compatibilizadas Com Ácido Cítrico.** Anais do 10<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Polímeros. Foz do Iguaçu, PR. Outubro/2009

GERRARD, J. A. **Trends food Sci. Technol.** 13. p 389-397. 2002

HABEYCH , E. et al. **Starch-zein blends formed by shear flow.**Revista Chem. Eng. Sci., v. 63, p. 5229-5238, 2008.

LACROIX , M. et al. **Radiation grafting on natural films.** Revista Rad Phys Chem, v. 94, p. 88-92, 2014.

LEHNINGER, A. L. Livro **Fundamentos de bioquímica.** São Paulo: Sarvier, 1980.

LEITE DO CANTO, E. **Livro Plástico: Bem supérfluo ou mal necessário?** 1. ed. São Paulo: Moderna, 1995.

M. GUERRINI, L.; C. BRANCIFORTI, M.; ROSÁRIO. **Eletrofiação do Poli(álcool vinílico) Via Solução Aquosa.** Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia, 16, 2006. 286-293.

MACÊDO FECHINE, G. J. **Polímeros biodegradáveis: tipos, mecanismos, normas e mercado mundial.** São Paulo: Mackenzie, v. 23, 2013.

MAGOSHI, J.; NAKAMURA, S.; MURAKAMI, K. I. **Structure and physical-properties of seed proteins.1. Glass-transition and crystallization of zein protein from corn.** Revista Appl. Polymer Sci., v. 45, p. 2043–2048, 1992.

MAGRINI, A. et al. **Impactos Ambientais causados pelos plásticos Uma discussão abrangente sobre os mitos e os dados científicos**. Rio de Janeiro: e-papers, 2012.

MARTINS FRANCHETTI, S. M.; MARC, J. C. **POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS – UMA SOLUÇÃO PARCIAL PARA DIMINUIR A QUANTIDADE DOS RESÍDUOS PLÁSTICOS**. Revista Química Nova, Rio Claro, v. 29, p. 811-816, março 2006. ISSN 4.

MOHANTY, A. K. et al. **Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites: An Introduction**. Livro Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites, 2005.

MOHSIN, M.HOSSIN, A. HAIK, Y. **Thermal and Mechanical Properties of Poly(vinyl alcohol) Plasticized with Glycerol**. Revista Applied Polymer Science, Vol. 122, 3102–3109, 2011.

PENA-SERNA, C.; LOPES-FILHO, J. F. **Influence of ethanol and glycerol concentration over functional and structural properties of zeineoleic acid films**. Revista Materials Chemistry and Physics, p. 580-585, July 2013.

RUDIN, A.; CHOI, P. **Livro Ciência e Engenharia de Polímeros**. Tradução de Arlete Simille Marques. 3ª. ed. Rio de Janeiro: ELSEVIER, 2015.

SABOYA, D. **VISÃO GERAL SOBRE POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS**. Apresentação Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano. Rio de Janeiro, 30 outubro 2013. Disponível em: <<http://www.ima.ufrj.br/wp-content/uploads/2013/11/30-13.45-Pol%C3%ADmeros-biodegrad%C3%A1veis.pdf>>. Acesso em: 20 outubro 2015.

SÃO PAULO. CETESB-Companhia Ambiental Do Estado De São Paulo. **Ficha De Informação De Produto Químico**. 2014.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L. OLIVEIRA, L. M. PADULA, M. COLTRO, L. ALVES, R. M. V. GARCIA, E. E. C. **Embalagens Plásticas Flexíveis: Principais Polímeros E Avaliação De Propriedades**. Campinas-SP. 2002.

SELLING , G.; BISWAS , A. **Blends of Zein and Nylon-6**. Revista Polym. Environ., v. 20, p. 631-637, 2012.

SENNA, M. M. et al. **Improving the Compatibility of Zein/Poly(vinyl alcohol) Blends by Gamma Irradiation and Graft Copolymerization of Acrylic Acid**. Revista Agricultural and Food Chemistry, v. 58, p. 4470-4476, 2010.

SESSA , D. et al. **Melt-processed blends of zein with polyvinylpyrrolidone**. Revista Ind Crop Prod, v. 33, p. 57-62, 2011.

SHI, R. BI, J. ZHANG, Z. ZHU, A. CHEN, D. ZHOU, X. ZHANG, L. TIAN, W. **The effect of citric acid on the structural properties and cytotoxicity of polyvinyl alcohol/starch films when molding at high temperature.** Carbohydrate Polymers. v. 74, p. 763-770, 2008.

SILVA DA SILVA, A. L. **Dosagem de ácido cítrico em sucos de frutos cítricos.** Info Escola. Disponível em: <<http://www.infoescola.com/quimica/dosagem-de-acido-citrico-em-sucos-de-frutos-citricos/>>.

SUBRAMANIAN, S.; SAMPATH, S. **Adsorption of zein on surfaces with controlled wettability and thermal stability of adsorbed zein films.** Revista Biomacromolecules, v. 8, p. 2120–2128, 2007.

VALDERRAMA SOLANO , A. C.; ROJAS, C. **Development of biodegradable films based on blue corn flour with potential applications in food packaging. Effects of plasticizers on mechanical, thermal, and microstructural properties of flour films.** Revista Cereal Science, p. 60-66, 2014.

WROBLEWITZ, S. et al. **Effect of rising atmospheric carbon dioxide concentration on the protein composition of cereal grain.** Revista Agric. Food Chem., p. 6616–6625, 2014.

XIMENES RIBEIRO, W. **CARACTERIZAÇÃO DE BIOFILME À BASE DE ZEÍNA E ÁCIDO OLÉICO ADICIONADO DE NANOCARBONATO.** Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual Paulista. São José do Rio Preto. 2014.

ZANELA, J. **DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAL BIODEGRADÁVEL A BASE DE AMIDO E POLI (VINIL ÁLCOOL).** Dissertação de pós-graduação. Universidade Estadual de Londrina. Londrina, 2013.

## 7 APÊNDICE

Tabela 7: Cronograma de Atividades

Atividades	8/15	9/15	10/15	11/15	12/15	1/16	2/16	3/16	4/16	5/16
1. Escolha do Orientador e Tema										
2. Revisão bibliográfica										
3. Elaboração do TCC										
4. Apresentação do TCC1										
5. Mistura Termomecânica										
6. Processamento das blendas										
7. Termogravimetria										
8. Ensaio de Tração										
9. Infravermelho-FTIR										
10. Ensaio de Permeabilidade ao Vapor d' água										
11. Análise e Tratamento de Dados										
12. Apresentação TCC2										