

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM PROCESSOS QUÍMICOS

GUILHERME LUIZ BRIZOLA

**AMIDO E SERICINA NA PRODUÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

APUCARANA  
2013

GUILHERME LUIZ BRIZOLA

## **AMIDO E SERICINA NA PRODUÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado como requisito para aprovação no Curso Superior de Tecnologia em Processos Químicos, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Me Patrícia Salomão Garcia

Co-orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Franciele Rezende Barbosa Turbiani

APUCARANA  
2013



Ministério da Educação  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Diretoria do *Campus* Apucarana  
Pró-Reitoria de Graduação e Educação Profissional  
Graduação em Tecnologia em Processos Químicos



## TERMO DE APROVAÇÃO

### AMIDO E SERICINA NA PRODUÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS

por  
GUILHERME LUIZ BRIZOLA

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi apresentada às 15 horas do dia 05 de abril de 2013 como requisito parcial para obtenção do título de TECNÓLOGO EM PROCESSOS QUÍMICOS, Programa de Graduação em Tecnologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Apucarana. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores: Me. Patrícia Garcia (orientadora), Pós-Doc. Joel Nicoleti e Me. Fernanda Seixas. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado desde que atendidas às recomendações mencionadas.

---

UTFPR- PROGRAD Rua Marcílio Dias, 635 86812-460 Apucarana – PR Brasil

Fone: +55 (43) 3425-6460

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus, por me fortalecer, abençoar e proteger em todos os momentos da minha vida, por me ajudar a concluir este trabalho e por estar sempre ao meu lado nas batalhas do cotidiano. Sem o Senhor eu nada seria, por isso toda honra e toda glória sejam dadas à Vós, Deus.

À minha Orientadora Patrícia Salomão Garcia, excelente pessoa com quem tive a alegria de trabalhar, pela enorme ajuda e orientação. Pela paciência e coragem de ser minha orientadora, por compartilhar seus conhecimentos comigo e por fornecer todo o material necessário para o desenvolvimento deste trabalho. Muito obrigado professora, sem sua ajuda eu não chegaria tão longe.

À minha Co-orientadora Franciele Rezende Barbosa Turbiani, outra excelente pessoa e profissional, por toda ajuda prestada. Por se dispor a me levar para Londrina para realizar os testes em laboratório, por instruir e fornecer os meios para a realização prática deste trabalho.

À minha amiga e colega Mariane Tavares, que passou comigo por todos os momentos bons e ruins da produção deste trabalho, por ter me apoiado e compartilhado seu tempo comigo durante vários dias.

À minha família, a meus pais Abel e Cleodete Brizola e à minha avó Maria. Vocês são a base sólida em que me apoio, obrigado por todo o amor e carinho, por me educar e me ensinar a viver.

Ao pessoal da UTFPR e da UEL que, diretamente ou indiretamente, ajudaram no desenvolvimento deste trabalho, aos alunos, professores e funcionários que foram de grande ajuda. Obrigado à todas as pessoas que possibilitaram esta realização.

## RESUMO

BRIZOLA, Guilherme Luiz. **Amido e Sericina na Produção de Filmes Biodegradáveis**. 2013. 44 p. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Apucarana, 2013.

A utilização de materiais plásticos de fontes petrolíferas geram incômodos ambientais. Nesse contexto, pesquisas sobre materiais biodegradáveis têm sido realizadas. Filmes biodegradáveis de amido de mandioca e Poli(Butileno Adipato co-Tereftalato), plastificados com glicerol, foram produzidos por extrusão-sopro em duas etapas (90-120-120-120-120°C e 100 rpm; 90-120-120-130-130°C e 40 rpm) utilizando sericina como agente reforçador em diferentes concentrações (0,5; 1,0 e 1,5% m/m). A espessura, o estiramento transversal e a opacidade aparente dos filmes variaram de 180 a 248  $\mu\text{m}$ , 310 a 343% e de 0,24 a 0,31%. $\mu\text{m}^{-1}$ , respectivamente. Sendo que, o filme com 1,0% (m/m) de sericina apresentou maior espessura, e menor estiramento transversal e opacidade aparente. Para a análise das propriedades mecânicas, os filmes foram condicionados em diferentes umidades relativas de equilíbrio (URE) (33, 53 e 75%). Em geral, a resistência à tração e o módulo de Young dos filmes aumentou à medida que a concentração de sericina foi aumentada. Em contrapartida, os valores de alongação sofreram redução com o aumento da concentração de sericina. Entretanto, devido à ação plastificante da água, os filmes condicionados a 75% de URE apresentaram-se mais flexíveis. A permeabilidade ao vapor de água dos filmes variou de 5,94 a 7,55  $\times 10^{-11}$  (g.(m.s.Pa)<sup>-1</sup>), e para esta variável o menor valor encontrado foi para o filme com 1,5% de sericina, que apresentou uma estrutura mais homogênea e compacta verificada pelas micrografias de fratura obtidas por MEV com aumento de 1600x. A análise de FT-IR demonstrou, pela redução na intensidade do pico referente à ligação de hidrogênio entre grupos hidroxila, na região de 3000-3500  $\text{cm}^{-1}$ , que existe uma interação entre as cadeias poliméricas de amido e sericina.

**Palavras-chave:** Filmes biodegradáveis. Amido. Sericina. Extrusão-sopro.

## ABSTRACT

BRIZOLA, Guilherme Luiz. **Starch and Sericin in the Production of Biodegradable Films**. 2013. 44 p. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Apucarana, 2013.

The using of plastic materials for oil sources generates environmental nuisances. In this context, researches about biodegradable materials have been performed. Biodegradable films of cassava starch and Poly(Butylene Adipate co-Terephthalate), plasticized with glycerol, were produced by extrusion-blowing in two steps (90-120-120-120-120°C and 100 rpm; 90-120-120-130-130°C and 40 rpm) using sericin as the reinforcing agent in different concentrations (0.5; 1.0 and 1.5% m/m). The thickness, the transverse stretching and the apparent opacity of the films ranged from 180 to 248 $\mu\text{m}$ , 310 to 343% and from 0.24 to 0.31%. $\mu\text{m}^{-1}$ , respectively. Since the film with 1.0% (m/m) of sericin showed greater thickness, and lower transverse stretching and apparent opacity. For the analysis of mechanical properties, the films were conditioned at different equilibrium relative humidities (RH) (33, 53 and 75%). In general, the tensile strength and Young's modulus of the films increased as the concentration of sericin was increased. On the other hand, the elongation values were reduced with the increasing concentration of sericin. However, due to the plasticizing action of water, the films conditioned at 75% of RH were more flexible. The water vapor permeability of the films ranged from 5.94 to 7.55  $\times 10^{-11}$  (g.(m.s.Pa) $^{-1}$ ), and to this variable the lowest value was found for the film with 1.5% of sericin, which presented a more homogenous and compact structure verified by fracture micrographs obtained by SEM with increase of 1600x. The FT-IR analysis demonstrated, by the reduction in the intensity of the peak related to hydrogen bonding between hydroxyl groups, in the region of 3000-3500  $\text{cm}^{-1}$ , that there is an interaction between the polymeric chains of starch and sericin.

**Keywords:** Biodegradable films. Starch. Sericin. Extrusion-blowing.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Estrutura Parcial da: (a) Amilose e (b) Amilopectina.....	13
Figura 2 – Estrutura química do PBAT (Ecoflex®).....	14
Figura 3 – Casulos de Bombyx Mori.....	15
Figura 4 – Corte Transversal do Fio de Seda Natural.....	16
Figura 5 – Estrutura Química do Glicerol.....	17
Figura 6 – Fotos: (a) da Produção de <i>Pellets</i> no Extrusor Dupla-rosca, (b) Extrusor Mono-rosca e (c) Filmes por Extrusão-sopro (Extrusores que Serão Utilizados na Obtenção dos Filmes Deste Trabalho).....	19
Figura 7 – Micrografias de fratura (1600x) dos filmes: (a) C, (b) 0,5 SER, (c) 1,0 SER e (d) (1,5 SER).....	33
Figura 8 – Espectros de FT-IR dos filmes: (a) C, (b) 0,5 SER, (c) 1,0 SER e (d) 1,5 SER.....	35
Figura 9 – Fragmento de proteína com formação de ligação peptídica (ligação amida).....	36

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Concentração de glicerol e sericina nos filmes produzidos por extrusão-sopro.....	23
Tabela 2 – Propriedades dos filmes produzidos por extrusão.....	27
Tabela 3 – Propriedades mecânicas dos filmes de amido/PBAT/glicerol/sericina produzidos com extrusão-sopro.....	29
Tabela 4 – Comparação dos resultados de propriedades mecânicas.....	31
Tabela 5 – Permeabilidade ao vapor d'água dos filmes produzidos por extrusão.....	32

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>9</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>11</b>
2.1	OBJETIVO GERAL .....	11
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	11
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>12</b>
3.1	POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS PARA PRODUÇÃO DE PLÁSTICOS.....	12
3.2	O AMIDO .....	12
3.3	POLI(BUTILENO ADIPATO CO-TEREFTALADO) .....	14
3.4	A SERICINA.....	15
3.5	PLASTIFICANTE: GLICEROL .....	17
3.6	PRODUÇÃO DOS FILMES .....	18
3.7	PROPRIEDADES DOS FILMES.....	20
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>21</b>
4.1	MATERIAIS.....	21
4.2	MÉTODOS.....	21
4.2.1	Extração e Precipitação da Sericina.....	21
4.2.2	Liofilização da Sericina.....	22
4.2.3	Produção dos Filmes.....	22
4.2.4	Caracterização dos Filmes .....	23
4.2.4.1	Espessura .....	23
4.2.4.2	Opacidade Aparente.....	23
4.2.4.3	Estiramento Transversal.....	24
4.2.4.4	Propriedades Mecânicas .....	24
4.2.4.5	Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA).....	25
4.2.4.6	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	25
4.2.2.7	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier .....	26
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>27</b>
5.1	CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS FILMES .....	27
5.2	PROPRIEDADES MECÂNICAS .....	28
5.3	PERMEABILIDADE AO VAPOR DA ÁGUA (PVA) .....	31
5.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	32
5.5	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER .....	34
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>37</b>
<b>7</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>38</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>39</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O destino de embalagens plásticas preocupa a sociedade mundialmente. Os materiais plásticos são responsáveis por grande parte dos resíduos que se acumulam na natureza, com consequência direta na poluição ambiental. Nos últimos anos, surgiu um grande interesse na pesquisa e desenvolvimento de materiais de embalagens biodegradáveis, no sentido de reduzir o acúmulo de resíduos plásticos.

O amido é uma matéria-prima abundante, renovável, de ocorrência natural e destaca-se por suas propriedades de formação de filmes plásticos para as mais variadas aplicações.

Os filmes confeccionados exclusivamente com amidos são quebradiços e pouco flexíveis, se comparados aos plásticos convencionais. Este inconveniente pode ser superado pela adição de plastificantes, sob condições específicas, como elevada temperatura e cisalhamento, originando um material plástico deformável. Os plastificantes são capazes de interferir na associação entre as cadeias poliméricas, conferindo melhor manuseabilidade e distensibilidade aos filmes. O amido plastificado é denominado de amido termoplástico (ATp).

Entre os polímeros utilizados para a produção de filmes biodegradáveis, destacam-se os polissacarídeos, como amido e celulose, e as proteínas, como gelatina e sericina.

A sericina é uma proteína obtida a partir dos casulos do bicho da seda, sendo descartada como resíduo pela indústria, durante o processo de degomagem. Produz filmes com propriedades desejáveis (sob determinadas condições de temperatura e na presença de plastificante), como boa resistência à tração e baixa solubilidade em água, além de beneficiar o meio ambiente devido ao seu aproveitamento.

Durante muitos anos, a técnica de *casting* foi a mais empregada e discutida na pesquisa de filmes biodegradáveis a base de amido. Devido à sua simplicidade, a técnica de *casting* é amplamente utilizada em escala laboratorial, consistindo basicamente em uma etapa de solubilização da macromolécula em solvente, e outra etapa em que a solução é vertida para um recipiente, para posterior secagem e

desprendimento.

Atualmente, a maior parte da produção de filmes plásticos é feita por extrusão, um processo contínuo e versátil, de baixo custo, fácil operação e alta produtividade sem geração de efluentes.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Produzir e caracterizar filmes obtidos a partir da mistura de amido/sericina e Poli(Butileno Adipato co-Tereftalato) - PBAT, plastificados com glicerol.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Produzir, por extrusão-sopro, filmes de amido de mandioca e PBAT utilizando sericina como agente reforçador;
- Observar o efeito de diferentes concentrações de sericina na produção de filmes de amido de mandioca e PBAT;
- Avaliar o efeito de diferentes concentrações de sericina nas propriedades mecânicas, estruturais, morfológicas e de barreira ao vapor de água dos filmes produzidos por extrusão-sopro;
- Avaliar o efeito da água como plastificante nas propriedades mecânicas dos filmes de amido/PBAT/glicerol/sericina, condicionados em diferentes umidades relativas de equilíbrio.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS PARA PRODUÇÃO DE PLÁSTICOS

Os plásticos apresentam diversas vantagens como a obtenção de peças com diferentes formas, tamanhos e cores, porém a popularização dos plásticos tem gerado um grande inconveniente ambiental, como o acúmulo de sacolas plásticas, que fazem parte da chamada “poluição branca”, as quais abarrotam aterros sanitários, tornando-se uma incômoda visão nas vias urbanas.

Há de se considerar ainda que a conscientização ambiental, aliada ao elevado custo de materiais biodegradáveis à base de petróleo tem incentivado o desenvolvimento de materiais biodegradáveis de fontes renováveis (XIAOFEI et al., 2009).

Entre os polímeros naturais utilizados para obtenção de materiais biodegradáveis, destacam-se os polissacarídeos, como amido (MALI et al., 2004; MALI et al., 2006; THUNWALL et al., 2008; GARCIA et al., 2011) e celulose (LI, ZHANG & XU, 2012) e proteínas, como gelatina (AL-HASSAN & NORZIAH, 2012) e sericina (TURBIANI, 2011).

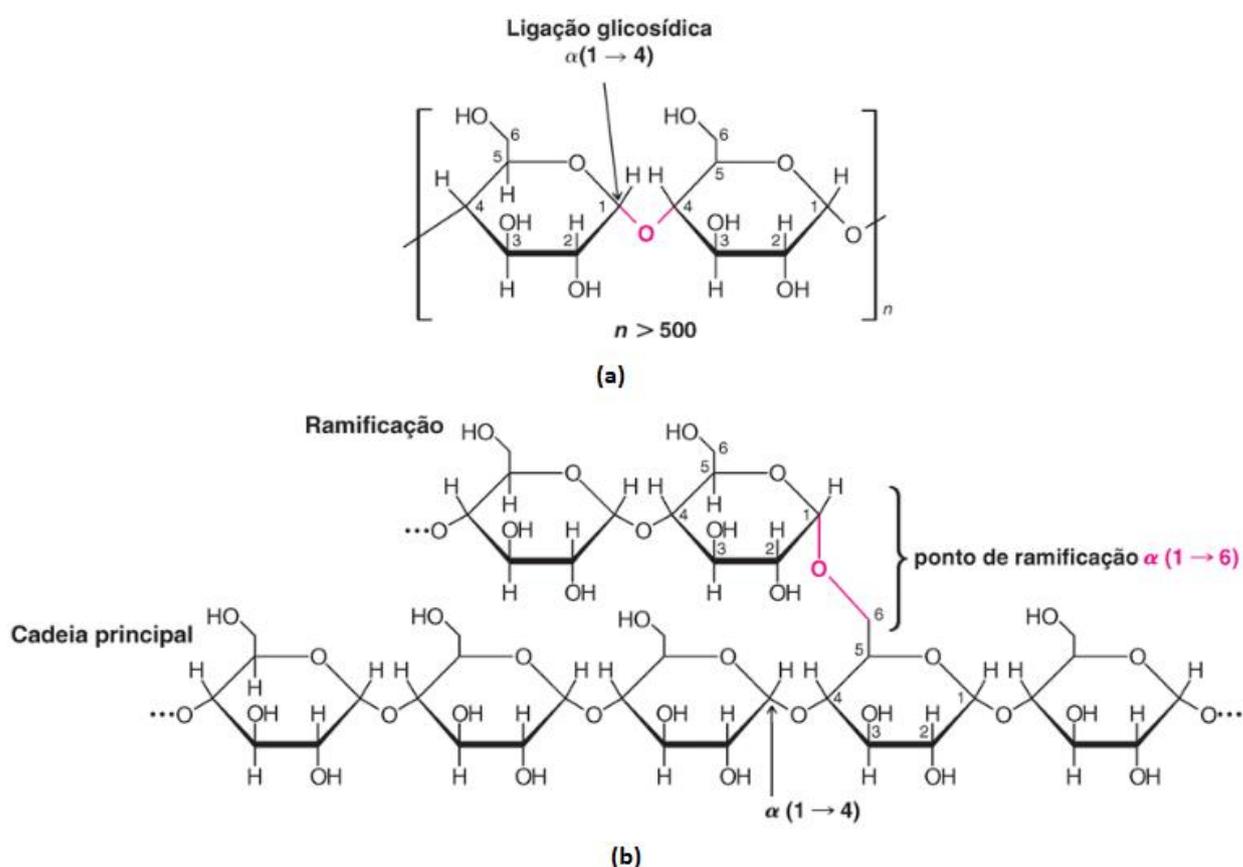
Al-Hassan & Norziah (2012) observaram que a adição da gelatina de peixe na solução de amido de sagu resultou em filmes com menor resistência à tração e maior permeabilidade ao vapor de água. Por outro lado, o aumento do conteúdo de proteína nas amostras de filmes de amido com glicerol e sorbitol como plastificantes, mostrou uma redução na resistência à tração, embora não tenha sido observada uma tendência na alongação na ruptura e na permeabilidade ao vapor d’água do material.

#### 3.2 O AMIDO

O amido recebe especial atenção, devido a seu baixo custo, disponibilidade e renovabilidade. De acordo com Ladislau (2009), os primeiros estudos sobre o uso

do amido em embalagens biodegradáveis, nos anos 70, foram baseados na substituição parcial da matriz polimérica sintética por amido.

O amido é um homopolissacarídeo de glicose que se apresenta na forma de grânulos sendo utilizado como reserva energética em células vegetais. O amido é composto de amilose (Figura 1a) com estrutura essencialmente linear, formada por unidades de glicose unidas por ligações glicosídicas  $\alpha$ -1,4 e amilopectina (Figura 1b) com uma estrutura altamente ramificada, constituída por ligações glicosídicas  $\alpha$ -1,4 na cadeia principal e  $\alpha$ -1,6, nos pontos de ramificações (CAMPBELL, 2000; LEHNINGER, 2006).



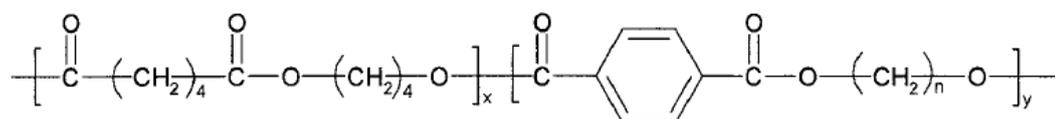
**Figura 1 – Estrutura Parcial da: (a) Amilose e (b) Amilopectina**  
 Fonte: SOLOMONS & FRYHLE (2012).

A amilose é normalmente mencionada como a maior responsável pela capacidade formadora de filmes de amido (MATTA JUNIOR, 2009; LIU & HAN, 2005). Entretanto filmes confeccionados exclusivamente com amido são frágeis e quebradiços. Portanto, para obter um termoplástico à base de amido, é necessário

destruir a estrutura semicristalina original dos grânulos. Para isso, o amido nativo deve ser aquecido, em temperaturas entre 90 e 180°C, na presença de plastificante originando uma matriz polimérica homogênea e essencialmente amorfa (SOUZA & ANDRADE, 2000; CORRADINI et al., 2005).

### 3.3 POLI(BUTILENO ADIPATO CO-TEREFTALADO)

O PBAT (Figura 2), comercializado pela BASF e conhecido como Ecoflex®, é um copoliéster alifático-aromático biodegradável, de natureza hidrofóbica. Tem se mostrado um valioso aditivo em produtos a base de amido, devido às suas interessantes propriedades térmicas e mecânicas. Além disso, o Ecoflex® supera as vantagens de muitos materiais alifáticos, combinando propriedades de uso do material com biodegradabilidade (WITT *et al.*, 2001; RAQUEZ *et al.*, 2008).



**Figura 2 – Estrutura química do PBAT (Ecoflex®)**  
**Fonte: AVÉROUS (2004).**

O poli(butileno adipato co-tereftalado) é um copoliéster flexível que pode ser degradado completamente em poucas semanas, por enzimas naturalmente encontradas no ambiente (REN et al. 2009).

Costa (2007) observou que a incorporação de 10% de PBAT em relação ao ATp já é o suficiente para melhorar a processabilidade e as propriedades mecânicas e de barreira de filmes de amido.

### 3.4 A SERICINA

Além do amido, a sericina, uma proteína natural, encontrada nos casulos de *Bombyx Mori* (popularmente conhecido como bicho da seda) também pode ser utilizada para produção de filmes biodegradáveis (TURBIANI, 2011). De acordo com a distribuição geográfica, o bicho da seda é identificado como de origem Japonesa, Chinesa, Europeia ou Indiana. A seda é uma fibra natural secretada pelo inseto, com a finalidade de protegê-lo dentro do casulo durante a sua transformação em pupa e subsequentemente em mariposa (TURBIANI, 2011). O Brasil é o quinto produtor mundial de fios de seda, atrás apenas da China, Índia, Japão e ex-URSS, com uma participação de 2,7% no mercado mundial (OLIVEIRA, 2012). Por serem impróprios para usos industriais, casulos de segunda qualidade normalmente são descartados como resíduos, podendo então ser reaproveitados para outros fins.



**Figura 3 – Casulos de Bombyx Mori**  
Fonte: ROCHA (2011).

A seda é constituída principalmente de três componentes protéicos: a fibroína, a sericina e a P25. A fibroína é o principal componente do fio de seda, e a sericina (25 a 30%) é uma proteína que possui propriedades adesivas, fundamental para manter as fibras de fibroínas unidas. A P25 é uma glicoproteína que tem um papel importante na manutenção da integridade do fio de seda. No fio da seda ainda

encontramos gordura e cera (0,5 a 1%), carboidratos (1 a 1,5%), corantes e outros (1 a 1,5%) (ZHANG, 2002).

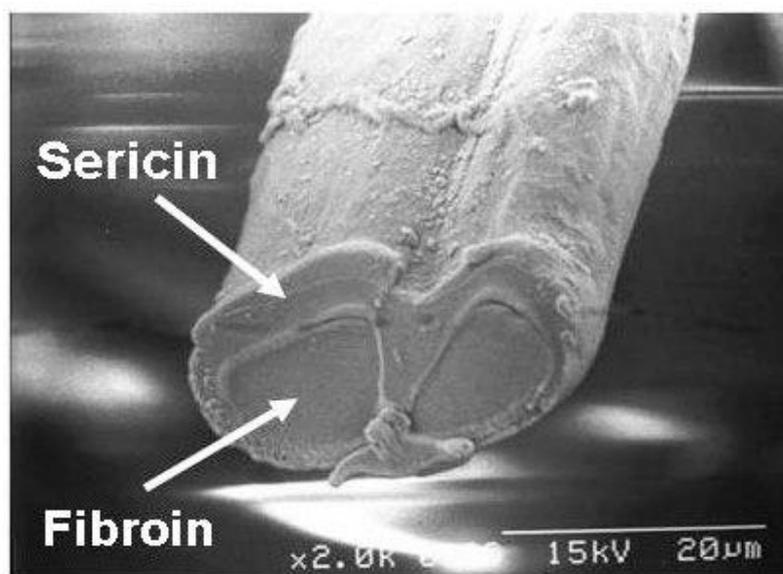


Figura 4 – Corte Transversal do Fio de Seda Natural  
Fonte: KATO (2012).

A extração ou remoção da sericina dos casulos, também conhecida como degomagem, é feita por via física ou química. No primeiro caso, os processos são bem conhecidos e baseiam-se principalmente na solubilidade dessa proteína em água. Os métodos de degomagem que utilizam enzimas como agentes são mais eficazes e envolvem economia em termos de água, energia, produtos químicos e no tratamento de efluentes. Entretanto, o alto custo das enzimas tem limitado a sua aplicação industrial (LAMOOLPHAK et al., 2008 in TURBIANI, 2011).

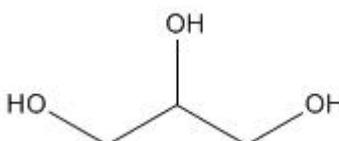
Kurioka et al. (2004) estudou a formação espontânea de géis após a extração ácida e a extração alcalina, constatando que na extração ácida os géis foram estáveis enquanto que na extração alcalina não houve a formação de gel. A solubilidade da sericina em água está relacionada à sua estrutura e diminui quando as suas moléculas adquirem o estado cristalino característico da estrutura de folha- $\beta$  (KWEON et al., 2000). A sericina possui ainda propriedade de gelificação dependente da temperatura, a qual se deve à mudança da sua estrutura de aleatória randômica para a estrutura organizada de folha- $\beta$ . Desse modo, a sericina dissolve-se facilmente a 50-60 °C e gelifica reversivelmente com o abaixamento da

temperatura (PADAMWAR et al., 2005).

Para a produção de biofilmes de amido e/ou sericina, com melhor processabilidade e manuseabilidade, é necessário adicionar um agente plastificante, que normalmente é compatível com o biopolímero em questão. Em geral, os mais usados pertencem à família dos polióis, com maior destaque para o glicerol (CHANG, KARIM, SEOW, 2006; LAOHAKUNJIT; MALI et al., 2005; MATTA JUNIOR, 2009; NOOMHORM, 2002; SHIMAZU, MALI, GROSSMANN, 2007; ZHANG; HAN, 2006).

### 3.5 PLASTIFICANTE: GLICEROL

Plastificantes são substâncias líquidas, como glicerol ou água, ou sólidas, como sorbitol, pouco voláteis, não tóxicas, com um ponto de ebulição elevado, miscíveis, que quando adicionadas a outro material alteram suas propriedades físicas e/ou mecânicas (CANEVAROLO, 2006).



**Figura 5 – Estrutura Química do Glicerol**

Em proporções adequadas (geralmente de 10 a 60g/100g de matéria seca), dependendo do grau de rigidez do material, os plastificantes aumentam a flexibilidade e o caráter hidrofílico dos filmes (GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1993; GAUDIN et al., 2000; NING et al., 2007).

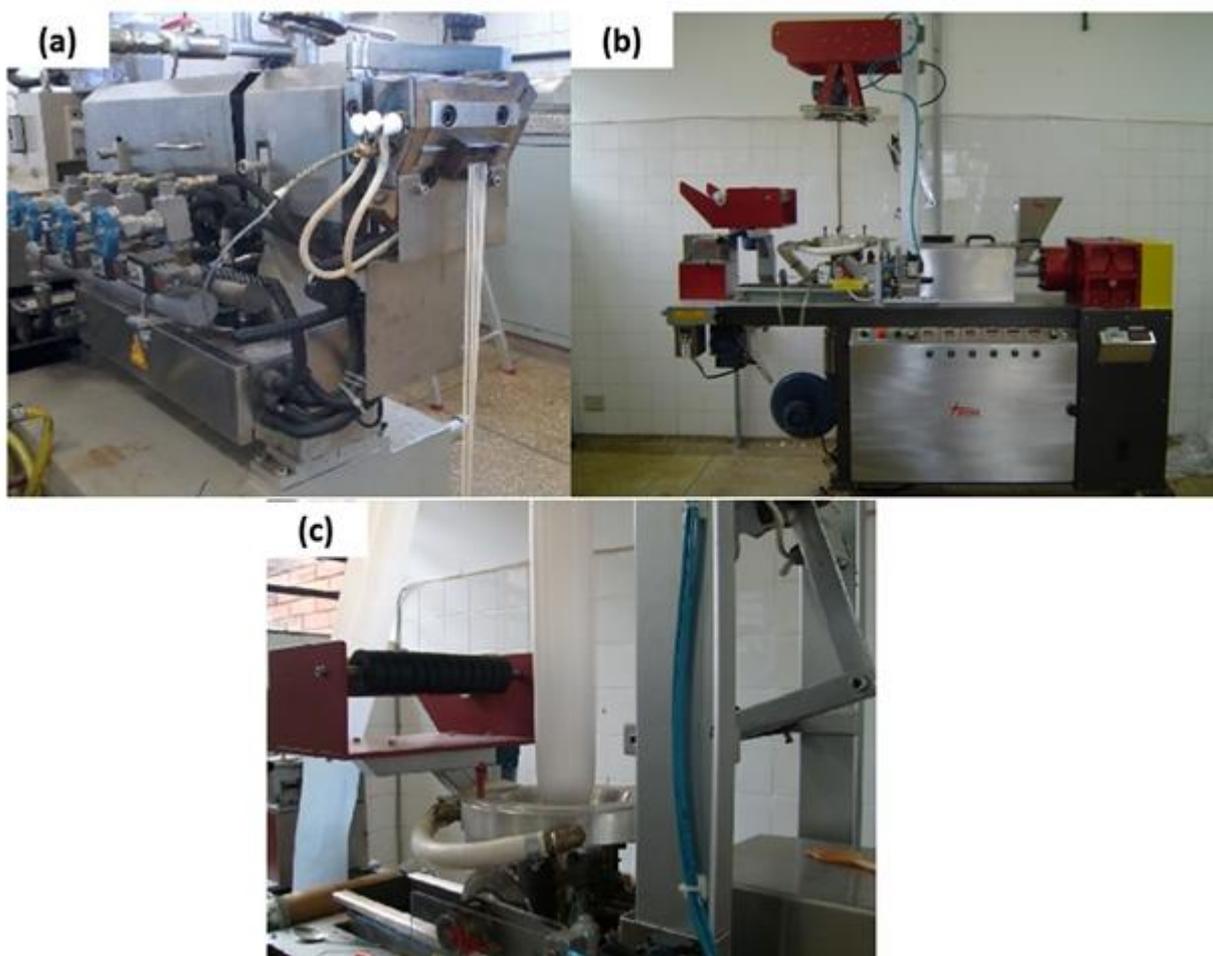
Os plastificantes são moléculas pequenas, que se alojam facilmente entre as cadeias poliméricas reduzindo ligações de hidrogênio intermoleculares, provocando um aumento da mobilidade molecular do polímero (BODMEIER e PAERATAKUL, 1997).

### 3.6 PRODUÇÃO DOS FILMES

Durante os últimos anos, a técnica de *casting* foi a mais empregada e discutida na pesquisa de filmes biodegradáveis a base de amido, mostrando bons resultados dentro do âmbito laboratorial (MALI et al., 2010). Devido à sua simplicidade e podendo ser realizada com equipamentos comuns, a técnica de *casting* ainda é amplamente utilizada.

Porém, para a produção industrial o processo de extrusão é mais viável (FISHMAN et al., 2000), devido as suas vantagens de rapidez e menores custos de produção. Outro fator importante a ser considerado é que este processo já é empregado na produção de embalagens sintéticas convencionais, como as de polietileno (PE), polipropileno (PP), polietileno tereftalato (PET), e outras (FISHMAN et al., 2000).

O processo de extrusão consiste em alimentar o funil da extrusora com o material moído ou granulado, o qual é transportado por uma rosca dentro de um cilindro aquecido por resistências elétricas, parte desse calor é provido pelo atrito do próprio material com as paredes do cilindro (RODA, 2012). Quando alcança a matriz, o material adquire a forma do produto final. A partir desse ponto o processo segue um rumo diferente de acordo com o produto a ser fabricado, podendo ser a produção de filmes, de frascos soprados, perfis, tubos, revestimentos de fios elétricos, granulados e etc. (RODA, 2012).



**Figura 6 – Fotos: (a) da Produção de *Pellets* no Extrusor Dupla-rosca, (b) Extrusor Mono-rosca e (c) Filmes por Extrusão-sopro (Extrusores que Foram Utilizados na Obtenção dos Filmes Deste Trabalho)**

Vários autores utilizaram o processo de extrusão para a produção de filmes biodegradáveis, a partir de amido (MOAD, 2011; SOUZA, ANDRADE, 2000; THUNWALL et al. 2008; XIE et al. 2006).

A flexibilidade e a eficiência de extrusoras são notórias (XIE et al. 2006), devido à sua vasta gama de condições de processamento, em relação à temperatura, pressão, tempo de residência e grau de mistura (DUIN, MACHADOZ, COVAS, 2001). Além disso, as extrusoras são mencionadas por alguns autores como reatores químicos que permitem que polímeros de alta viscosidade sejam manejados na ausência de solventes (Xie et al., 2006).

Extrusoras dupla-rosca, em particular, podem ser utilizadas para modificar amido em um processo contínuo, com uma qualidade mais consistente. As extrusoras também exibem boa transferência de calor e características de fluxo.

Variações no design da rosca permitem adição ou remoção de reagentes e aditivos, como aux. de processamento e estabilizantes, durante o processo (MOAD, 2011).

### 3.7 PROPRIEDADES DOS FILMES

As propriedades mecânicas de filmes flexíveis estão associadas com o desempenho mecânico desses materiais durante o processamento, manuseio e estocagem. As propriedades de tração são úteis para identificação e caracterização de filmes flexíveis, com aplicação no desenvolvimento, na especificação e na avaliação da qualidade desses materiais (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

A capacidade de uma embalagem de resistir à absorção ou à evaporação de gases e vapores, resistir à permeação de lipídios e à passagem de luz é definida como barreira. A determinação da quantidade máxima de umidade que pode permear através de uma embalagem é fundamental para a especificação de embalagens para produtos sensíveis ao ganho de umidade (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

Filmes com diferentes características podem ser produzidos pela variação de sua composição (concentração/tipo de polímero, concentração de plastificantes e/ou outros aditivos) e de seu processo de produção. O tipo de aplicação do produto originado depende, principalmente, de suas propriedades óticas, mecânicas e de barreira.

Quando se seleciona polímeros para obtenção de uma blenda, é essencial o estudo das características morfológicas do produto final, uma vez que a maioria das propriedades desse filmes, especialmente as mecânicas e as de barreira, dependem dessas características (MATZINOS et al., 2002) e esse estudo pode ser feito através da microscopia eletrônica de varredura.

A interação de polímeros pode ser identificada por espectros de FT-IR (Infravermelho com Transformada de Fourier). Se dois polímeros são compatíveis, uma interação distinta existe entre suas cadeias provocando mudanças no espectro de FT-IR da blenda obtida em relação aos seus componentes individuais, portanto a investigação sobre possíveis mudanças estruturais nos filmes é uma ferramenta importante para interpretação de outras propriedades.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAIS

Os filmes foram produzidos utilizando amido de mandioca (Indemil, Paranaíba, Brasil) e PBAT (Polí(Butileno Adipato co-Tereftalato)), comercialmente conhecido como Ecoflex® (BASF, Alemanha). O plastificante empregado foi o glicerol (Dinâmica, São Paulo). A sericina (agente reforçador) foi extraída dos casulos do bicho da seda, doados pela empresa Fiação de Seda Bratac (Mandaguaçu, Brasil).

### 4.2 MÉTODOS

#### 4.2.1 Extração e Precipitação da Sericina

A sericina foi extraída a partir dos casulos do bicho da seda, *Bombyx mori*. Os casulos foram cortados em pequenos pedaços e em seguida colocados em erlenmeyers, onde ficaram imersos em 1000 mL de água destilada na proporção 3:100 (m/v). Em seguida os erlenmeyers foram fechados com papel filtro e levados em autoclave a temperatura de 120°C correspondente à pressão manométrica de 1kgf/cm<sup>2</sup> durante 40 minutos. Após a retirada da pressão da autoclave vertical (CS-Prismatec), o material foi resfriado em temperatura ambiente por um período de 24 horas.

A solução de sericina após o processo de extração em autoclave foi armazenada em garrafas PET e congelada em freezer vertical (Copacabana - Continental), onde foram mantidas a -20°C durante 24 horas para alcançar precipitação.

#### 4.2.2 Liofilização da Sericina

Para o processamento por extrusão, a sericina foi previamente liofilizada com auxílio de um liofilizador (CHRIST ALPHA 2-4 LD PLUS). A sericina extraída dos casulos do bicho da seda foi acondicionada em recipientes plásticos, congelada e então colocada no liofilizador onde permaneceu sob vácuo de 0,040 mbar e temperatura de -50°C por 24 horas até completa secagem. A sericina liofilizada foi armazenada em refrigerador sob 4°C até a sua utilização para produção dos filmes. O processo de liofilização foi realizado na Universidade Estadual de Londrina (UEL).

#### 4.2.3 Produção dos Filmes

Os filmes foram produzidos em duas etapas, nos laboratórios da UEL. Os pellets foram obtidos utilizando-se uma extrusora de laboratório com dupla-rosca (BGM-D20, D = 20 mm, L = 25D). Glicerol, sericina liofilizada, PBAT e amido (nesta ordem) foram manualmente misturados e pelletizados com perfil de temperatura de 90-120-120-120-120 °C e rotação da rosca de 100 rpm, utilizando uma matriz de seis furos com 2 mm de diâmetro. Então, os pellets produzidos foram processados empregando-se uma extrusora de laboratório com rosca única (BGM-EL-25, D = 25 mm, L = 25D) para obtenção dos filmes. O perfil de temperatura usado foi de 90-120-120-130°C para as quatro zonas de aquecimento e 130°C na matriz de formação do filme com diâmetro de 50 mm com ar interno para a formação do balão. A rotação da rosca para a produção dos filmes foi mantida em 40 rpm. A concentração de PBAT foi mantida constante (26% m/m) para todas as formulações. Em testes preliminares, os filmes produzidos com amido e sericina, nas mesmas condições operacionais de temperatura e rotação da rosca, apresentaram-se aderentes, sugerindo que a sericina possa atuar como agente plastificante. Neste contexto, para a produção de novos filmes, a concentração de sericina adicionada foi descontada da concentração de glicerol presente a fim de manter a concentração de plastificante constante (13%

m/m em relação à mistura total) para todas as formulações. Uma formulação controle, sem adição de sericina, foi preparada (Tabela 1).

**Tabela 1 – Concentração de glicerol e sericina nos filmes produzidos por extrusão-sopro.**

Formulação	Concentração (% m/m) <sup>a</sup>	
	GLI	SER
C	13,0	-
0,5SER	12,5	0,5
1,0SER	12,0	1,0
1,5SER	11,5	1,5

**Notas:**

(1) C: Controle; GLI: Glicerol; SER: Sericina;

(2)<sup>a</sup> Em relação a massa total da mistura, os 87% restante correspondem ao amido de mandioca e PBAT na proporção de 70:30.

(3) A concentração de plastificante em relação ao amido foi mantida em 21% (m/m) para todas as formulações.

#### 4.2.4 Caracterização dos Filmes

##### 4.2.4.1 Espessura

A espessura é um parâmetro importante que interfere diretamente nas propriedades dos filmes (principalmente mecânicas e de barreira). A determinação da espessura dos filmes foi realizada com auxílio do micrometro digital (ZAAS, Externo – 0 a 25 mm). O resultado final, expresso em média  $\pm$  desvio padrão, foi determinado como uma média aritmética calculada a partir de 10 pontos sobre a área total do filme.

##### 4.2.4.2 Opacidade Aparente

A opacidade aparente foi determinada com auxílio de um colorímetro (BYK Gardner-USA) com ângulo de 10° e iluminante D65 (luz do dia). A opacidade aparente (Y) foi calculada como uma razão entre a opacidade da amostra colocada sobre um padrão branco (Y<sub>b</sub>) e a opacidade da amostra sobre um padrão preto (Y<sub>p</sub>), conforme indicado na Equação 1.

$$Y = (Y_b/Y_p) \times 100 \quad (1)$$

Os resultados de opacidade (Y) foram expressos com relação a espessura, usando uma escala arbitrária (0 a 1 %. $\mu\text{m}^{-1}$ ). As determinações foram realizadas em triplicata.

#### 4.2.4.3 Estiramento Transversal

O estiramento transversal (E.T.) dos filmes produzidos por extrusão-sopro foi calculado conforme a Equação 2:

$$E.T. (\%) = \frac{d_{filmes}}{d_{matriz}} \times 100 \quad (2)$$

Onde  $d_{filmes}$  é o diâmetro dos filmes obtidos por extrusão sopro,  $d_{matriz}$  é o diâmetro da matriz circular (50mm). O resultado final, expresso em média $\pm$ desvio padrão, foi uma média aritmética obtida a partir de 5 pontos ao longo do filme produzido.

#### 4.2.4.4 Propriedades Mecânicas

Um texturômetro modelo TA.TX2 plus (Stable Micro Systems, Inglaterra) foi utilizado para realizar os testes de tração segundo método da ASTM D882-02 (2002). As propriedades avaliadas foram resistência à tração ( $\sigma$  – MPa), alongação na ruptura ( $\varepsilon$  - %) e módulo de Young (MPa). Dez corpos de prova de cada formulação foram cortados no sentido longitudinal (50 mm x 20 mm). A velocidade do ensaio foi 0,83 mm/s e a distância inicial entre as garras de 30 mm. Antes da realização do teste de tração os filmes foram previamente condicionados a  $25 \pm 2^\circ\text{C}$  por 48 horas em três umidades relativas de equilíbrio (URE) diferentes:  $33 \pm 2\%$  de URE (solução saturada de cloreto de magnésio,  $\text{MgCl}_2$ ),  $53 \pm 2\%$  (solução saturada de nitrato de magnésio,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ) e  $75 \pm 2\%$  (solução saturada de cloreto de sódio, NaCl). Os testes de propriedades mecânicas foram realizados nos laboratórios da Universidade Estadual de Londrina (UEL).

#### 4.2.4.5 Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA)

A permeabilidade ao vapor d'água foi determinada gravimetricamente, segundo o método da ASTM E-96-(00) (2000) com algumas modificações. O filme, previamente condicionado a  $25 \pm 2^\circ\text{C}$  por 48 horas em URE de  $53 \pm 2\%$  (solução saturada de nitrato de magnésio ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ )), foi fixado na abertura circular (30 mm de diâmetro) da cápsula de permeabilidade. O interior da cápsula foi parcialmente preenchido com cloreto de magnésio ( $\text{MgCl}_2$ ) –  $33 \pm 2\%$  (URE), e o sistema foi introduzido no dessecador contendo solução saturada correspondente a uma URE maior que a do interior da cápsula ( $75,3 \pm 2\%$  URE – cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ )), criando um gradiente de URE para a passagem de vapor d'água para o interior da cápsula. Foram realizadas sete pesagens sucessivas, em intervalos de tempo de 24 horas. O ganho de massa ( $m$ ) foi grafificado em função do tempo ( $t$ ), e então o coeficiente angular ( $m/t$ ) e a taxa de permeabilidade ao vapor d'água (TPVA) foi determinada conforme a Equação 3:

$$TPVA = \frac{m}{t} \times \frac{1}{A} \quad (3)$$

Onde **A** é a área de permeação do corpo de prova ( $\text{m}^2$ ).

A permeabilidade ao vapor d'água foi obtida pela Equação 4:

$$PVA = \frac{(TPVA \times e)}{p_s \times (UR_1 - UR_2)} \quad (4)$$

Onde **e** é a espessura média do corpo de prova (m), **p<sub>s</sub>** pressão de saturação de vapor à temperatura do ensaio (Pa), **UR<sub>1</sub>** é a umidade relativa no interior do dessecador e **UR<sub>2</sub>** é a umidade relativa no interior da cápsula.

#### 4.2.4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise de microestrutura dos filmes foi realizada por microscopia

eletrônica de varredura (MEV). As amostras foram imersas em nitrogênio líquido para congelamento rápido, fraturadas com auxílio de pinças de aço inoxidável e introduzidas em dessecador com cloreto de cálcio ( $\approx 0\%$  URE), para secar, durante 48 horas, antes do revestimento com ouro com um Sputter Coater BAL-TEC SCD 050. Um microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 200 foi utilizado para obtenção das micrografias. As imagens de fratura foram obtidas com aumento de 1600x. As análises de microscopia foram feitas nos laboratórios da UEL.

#### 4.2.2.7 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

Para obtenção dos espectros de Infravermelho com Transformada de Fourier para os filmes de amido e sericina produzidos por extrusão, foi utilizado um espectrofotômetro (Thermo Scientific Nicolet iS10 FT-IR), com acessório de refletância total atenuada (ATR) e janela de Ge. O número de scans foi de 60 com resolução  $4\text{ cm}^{-1}$  e número de onda de  $400\text{ a }4000\text{ cm}^{-1}$ . Para a análise, as amostras foram previamente condicionadas em Cloreto de Cálcio ( $\text{CaCl}_2$  -  $\approx 0\%$  URE) por 1 semana. Os testes de espectroscopia foram realizados nos laboratórios da UEL.

#### 4.2.2.8 Análise Estatística

Análise de Variância (ANOVA) seguido de Teste Tukey ( $p \leq 0,05$ ) foram utilizados para comparar os resultados de espessuras, opacidade aparente, estiramento transversal, propriedades mecânicas e permeabilidade ao vapor de água, empregando o software STATISTICA versão 8.0 (StatSoft, Inc. Tulsa, USA).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS FILMES

Os filmes de amido-PBAT com e sem sericina produzidos por extrusão apresentaram, em geral, boa manuseabilidade, flexibilidade e homogeneidade, com superfície lisa, livre de bolhas e com baixa aderência. Os valores de espessura, opacidade aparente e estiramento transversal dos filmes produzidos estão apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2 – Propriedades dos filmes produzidos por extrusão.**

Formulação	e ( $\mu\text{m}$ )	ET (%)	Y ( $\% \cdot \mu\text{m}^{-1}$ )
C	180,40 $\pm$ 8,16 <sup>c</sup>	342,80 $\pm$ 4,38 <sup>a</sup>	0,30 $\pm$ 0,01 <sup>a</sup>
0,5SER	219,87 $\pm$ 9,35 <sup>a,b</sup>	312,40 $\pm$ 10,14 <sup>b</sup>	0,27 $\pm$ 0,01 <sup>a,b</sup>
1,0SER	247,67 $\pm$ 6,31 <sup>a</sup>	310,00 $\pm$ 2,00 <sup>b</sup>	0,24 $\pm$ 0,01 <sup>b</sup>
1,5SER	188,40 $\pm$ 26,76 <sup>b,c</sup>	309,60 $\pm$ 2,61 <sup>b</sup>	0,31 $\pm$ 0,03 <sup>a</sup>

**Notas:**

(1) C: controle; SER: sericina.

(2) e: espessura; ET: estiramento transversal; Y: opacidade aparente.

(3) Resultados expressos em (média  $\pm$  desvio padrão).

(4) <sup>a,b,c</sup> Diferentes letras na mesma coluna indicam diferenças significativas ( $p \leq 0,05$ ) de acordo com o teste Tukey.

O filme 1,0 SER apresentou maior espessura quando comparado com os demais, diferindo-se significativamente ( $p \leq 0,05$ ) dos filmes C (controle) e 1,5 SER.

Os valores de estiramento transversal para o filme C, sem adição de sericina, foi significativamente maior ( $p \leq 0,05$ ) quando comparado aos filmes contendo sericina. Não houve diferenças significativas ( $p \geq 0,05$ ) nos valores desta variável para as formulações com diferentes concentrações de sericina.

Conforme observado na Tabela 2, a diminuição nos valores de espessuras dos filmes acompanhou o aumento dos valores de estiramento transversal. A pressão do ar inserido no interior do filme para a formação do balão tem interferência direta nestas duas variáveis. Quanto maior o volume de ar introduzido, maior o estiramento transversal e menor a espessura. No presente trabalho os valores de

estiramento transversal para os filmes com adição de sericina variou de 309,9 a 312,4%.

Pelissari et al. (2011) utilizaram uma extrusora mono rosca para produção filmes de amido (77% m/m), quitosana (5% m/m) e glicerol (18% m/m) variando as condições de processo (rotação da rosca e temperatura da matriz) e observaram que os filmes apresentaram valores de estiramento transversal entre 51,4 e 126,1%.

O filme 1,0 SER apresentou menor valor de opacidade aparente, diferindo-se significativamente ( $p \leq 0,05$ ) do filme C e 1,5 SER. Os filmes produzidos por extrusão são biorientados (estirados no sentido longitudinal e transversal) de maneira que o material final apresenta determinada cristalinidade. Entretanto, de maneira geral, a adição de sericina parece interferir na associação entre as cadeias poliméricas de amido e PBAT, favorecendo a formação de uma estrutura com menor grau de empacotamento entre as cadeias poliméricas e possivelmente menos cristalina.

Pelissari et al. (2011) observaram valores de opacidade aparente que variaram de 0,45 a 0,67 para os filmes de amido/quitosana/glicerol produzidos por extrusão. No presente trabalho, os filmes com adição de sericina apresentam valores de opacidade aparente entre 0,24 a 0,31, inferiores aos valores encontrados por Pelissari et al (2011), portanto, filmes de amido com sericina aparentemente são mais transparentes (menos opacos).

## 5.2 PROPRIEDADES MECÂNICAS

As propriedades mecânicas, em diferentes URE dos filmes de amido/PBAT plastificados com glicerol, sem e com sericina produzidos por extrusão-sopro estão apresentadas na Tabela 3.

De maneira geral, nas três URE em que os filmes foram analisados, as formulações contendo sericina apresentaram maiores valores de resistência à tração em relação ao controle (sem sericina). Os resultados de alongação na ruptura, estão de acordo com o esperado, e apresentaram uma redução a medida que a concentração de sericina foi aumentada. Com exceção do ensaio à 75% de URE, os resultados de módulo de Young apresentaram um aumento acompanhando o

aumento na concentração de sericina. De acordo com o apresentado na Tabela 3, para todas as URE (exceto 75%), os maiores valores de Módulo de Young foram observados para os filmes 1,5 SER. Tal fato pode ser justificado pela formação de uma estrutura mais homogênea e compacta observada nas micrografias de fratura (Figura 7). À medida que a URE foi aumentada, foi possível observar um aumento nos valores de alongação na ruptura. A água é uma molécula pequena que interfere nas ligações de hidrogênio intermoleculares, assim ela pode atuar como plastificante aumentando a mobilidade molecular e a flexibilidade do material. Em contrapartida, os filmes condicionados em URE maiores tornaram-se menos rígidos.

**Tabela 3 – Propriedades mecânicas dos filmes de amido/PBAT/glicerol/sericina produzidos com extrusão-sopro.**

UR (%)	Formulação	$\sigma$ (MPa)	$\epsilon$ (%)	$E_0$ (MPa)
33	C	12,17 $\pm$ 0,77 <sup>c</sup>	4,51 $\pm$ 0,67 <sup>a</sup>	425,99 $\pm$ 34,52 <sup>c</sup>
	0,5SER	13,89 $\pm$ 0,76 <sup>b</sup>	3,69 $\pm$ 0,44 <sup>b</sup>	479,09 $\pm$ 11,25 <sup>b</sup>
	1,0SER	15,16 $\pm$ 0,72 <sup>a</sup>	3,79 $\pm$ 0,33 <sup>b</sup>	497,67 $\pm$ 21,91 <sup>b</sup>
	1,5SER	15,96 $\pm$ 0,81 <sup>a</sup>	3,79 $\pm$ 0,39 <sup>b</sup>	536,94 $\pm$ 24,52 <sup>a</sup>
53	C	4,76 $\pm$ 0,16 <sup>c</sup>	252,22 $\pm$ 18,13 <sup>a</sup>	18,64 $\pm$ 2,44 <sup>d</sup>
	0,5SER	5,75 $\pm$ 0,16 <sup>b</sup>	95,49 $\pm$ 16,24 <sup>b</sup>	66,33 $\pm$ 4,54 <sup>c</sup>
	1,0SER	6,41 $\pm$ 0,31 <sup>a</sup>	83,05 $\pm$ 29,95 <sup>b</sup>	90,88 $\pm$ 10,58 <sup>b</sup>
	1,5SER	6,59 $\pm$ 0,28 <sup>a</sup>	45,79 $\pm$ 16,02 <sup>c</sup>	132,71 $\pm$ 12,97 <sup>a</sup>
75	C	3,61 $\pm$ 0,21 <sup>a</sup>	688,48 $\pm$ 48,50 <sup>a</sup>	12,21 $\pm$ 0,64 <sup>a</sup>
	0,5SER	2,80 $\pm$ 0,16 <sup>c</sup>	237,45 $\pm$ 41,01 <sup>c</sup>	10,03 $\pm$ 0,66 <sup>b</sup>
	1,0SER	3,16 $\pm$ 0,19 <sup>b</sup>	404,20 $\pm$ 49,05 <sup>b</sup>	9,95 $\pm$ 0,63 <sup>b</sup>
	1,5SER	3,79 $\pm$ 0,11 <sup>a</sup>	368,56 $\pm$ 22,09 <sup>b</sup>	12,07 $\pm$ 0,56 <sup>a</sup>

**Notas:**

(1) UR: umidade relativa; C: controle; SER: sericina.

(2)  $\sigma$ : resistência a tração;  $\epsilon$ : alongação na ruptura;  $E_0$ : módulo de Young.

(3) Resultados expressos em (média  $\pm$  desvio padrão).

(4) <sup>a,b,c,d</sup> Diferentes letras na mesma coluna indicam diferenças significativas ( $p \leq 0.05$ ) de acordo com o teste Tukey.

À 33% de URE, conforme indicado pela Tabela 3, os filmes contendo sericina apresentaram maiores valores de resistência à tração quando comparados ao controle. Na quantidade empregada, a sericina parece atuar como agente reforçador mesmo sendo um polímero. Para esta mesma URE (33%), o filme C

apresentou maior valor de alongação na ruptura, enquanto que o filme 1,5 SER foi significativamente mais rígido (maior módulo de Young).

Na condição de 53% de URE, os filmes 1,0 SER e 1,5 SER foram significativamente mais resistentes e rígidos (maiores valores de  $\sigma$  e  $E_0$ ) quando comparados aos filmes C e 0,5 SER, embora não tenham diferido significativamente entre si quanto à resistência a tração. Esse aumento nos valores de resistência à tração foi acompanhado da redução dos valores de alongação na ruptura.

À 75% de URE, o filme 1,5 SER apresentou valores de resistência à tração significativamente maiores se comparado aos demais filmes produzidos com sericina, não houve diferença significativa ( $p \geq 0,05$ ) entre essa formulação e o controle. Essa tendência pode também ser observada para os valores de Módulo de Young. Com relação ao parâmetro de alongação na ruptura, os filmes 1,0 SER e 1,5 SER não diferiram significativamente ( $p \leq 0,05$ ) entre si, mas apresentaram valores significativamente maiores que o filme 0,5 SER. O filme C, à 75% de URE, apresentou maior flexibilidade.

De acordo com o observado na Tabela 3, a concentração ótima de sericina para melhorias significativas na resistência à tração e módulo de Young, no entanto sem comprometer a alongação do material, parece ser 1,0% m/m, visto que uma embalagem para fins alimentícios deve apresentar além de boa resistência alta flexibilidade, e considerando que a formulação 1,5 SER não apresentou ganhos significativos quanto às propriedades mecânicas se comparado ao filme 1,0 SER. Levando em conta o método de extração e obtenção de sericina liofilizada, o emprego de menor quantidade desta proteína acarretaria em menor custo para o produto final viabilizando assim o processo.

Empregando a técnica de casting, Al-Hassan & Norziah (2012), produziram filmes de amido de sagu e gelatina de peixe nas proporções de 5:1 (polissacarídeo:proteína), plastificados com glicerol. Para o teste de tração, os filmes foram condicionados à 30°C por 48h em dessecador à 56% de URE. Os resultados obtidos por esses autores estão apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4 – Comparação dos resultados de propriedades mecânicas.**

Propriedade	Al-Hassan & Norziah (2012)	Presente trabalho
$\sigma$ (MPa)	1,67 $\pm$ 0,12	6,59 $\pm$ 0,28
$\varepsilon$ (%)	93,11 $\pm$ 12,34	45,79 $\pm$ 16,02
$E_0$ (MPa)	1,80 $\pm$ 0,20	132,71 $\pm$ 12,97

**Notas:**

(1)  $\sigma$ : resistência a tração;  $\varepsilon$ : alongação na ruptura;  $E_0$ : módulo de Young.

(2) Resultados expressos em (média  $\pm$  desvio padrão).

Conforme apresentado, os filmes de amido de mandioca e sericina produzidos por extrusão foram mais resistentes e rígidos se comparados aos filmes de amido de sagu e gelatina de peixe produzidos por Al-Hassan & Norziah (2012). Em contrapartida, os filmes produzidos com amido e sericina apresentaram valores de alongação na ruptura inferiores aos resultados obtidos por Al-Hassan & Norziah (2012).

Há ainda que se considerar, que os filmes de amido e gelatina foram desenvolvidos pela técnica *casting*, enquanto que os filmes de amido e sericina foram processados por extrusão, onde foi empregado o polímero sintético Poli(Butileno Adipato co-Tereftalto), o qual interfere positivamente nas propriedades mecânicas dos filmes, uma vez que trata-se de um co-poliéster flexível e com excelentes propriedades de barreira.

### 5.3 PERMEABILIDADE AO VAPOR DA ÁGUA (PVA)

Os valores de PVA dos filmes de amido-PBAT-glicerol-sericina produzidos por extrusão é apresentada na Tabela 5. A permeabilidade do material produzido variou de 5,94 a 7,55  $\times 10^{-11}$  g(Pa.m.s)<sup>-1</sup>.

**Tabela 5 – Permeabilidade ao vapor d'água dos filmes produzidos por extrusão.**

Formulação	PVA ( $\times 10^{-11}$ [g(Pa.m.s) <sup>-1</sup> ])
C	7,55 $\pm$ 0,72 <sup>a</sup>
0,5SER	6,80 $\pm$ 0,56 <sup>a,b</sup>
1,0SER	6,91 $\pm$ 0,67 <sup>a,b</sup>
1,5SER	5,94 $\pm$ 0,21 <sup>b</sup>

**Notas:**

(1) C: controle; SER: sericina.

(2) PVA: permeabilidade ao vapor da água.

(3) Resultados expressos em (média  $\pm$  desvio padrão).

(4) <sup>a,b</sup> Diferentes letras na mesma coluna indicam diferenças significativas ( $p \leq 0,05$ ) de acordo com o teste Tukey.

Não houve diferenças significativas ( $p \leq 0,05$ ) para os valores de PVA entre os filmes produzidos com sericina, embora o filme 1,5 SER tenha apresentado valor de permeabilidade significativamente menor em relação ao filme controle, resultado este coerente com a estrutura mais homogênea e compacta observada para este filme conforme apresentado na micrografia de fratura da Figura 7.

Há de se considerar ainda que, a sericina, por ser uma proteína é constituída de aminoácidos, de maneira que as cadeias laterais de tais aminoácidos apresentam grupos de átomos capazes de estabelecer ligações de hidrogênio com os grupos hidroxila do amido, indisponibilizando-os para formação de ligações de hidrogênio com água e conseqüentemente reduzindo a permeabilidade ao vapor de água dos filmes.

Os filmes de amido de sagu e gelatina de peixe, produzidos por Al-Hassan & Norziah (2012) apresentaram valores de PVA entre 4,99 a 6,93 ( $\times 10^{-11}$ g(Pa.m.s)<sup>-1</sup>). Os autores também não encontraram diferenças significativas nos valores de PVA dos filmes de amido/gelatina em diferentes proporções (de 20 a 50% de proteína), entretanto, o filme composto apenas por amido de sagu apresentou um valor de PVA maior que os outros.

#### 5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

O controle da morfologia de blendas poliméricas é a chave para produção de

novos materiais que apresentem melhores propriedades que aquelas dos materiais individuais que constituem a blenda (QUENTAL et al., 2010). A estrutura morfológica é uma característica muito importante e determina muitas das propriedades de materiais poliméricos, como as propriedades mecânicas e de barreira (MA et al., 2008; MA, YU, ZHAO, 2006).

As micrografias de fratura dos filmes de amido-PBAT-sericina plastificados com glicerol estão apresentadas na Figura 7.

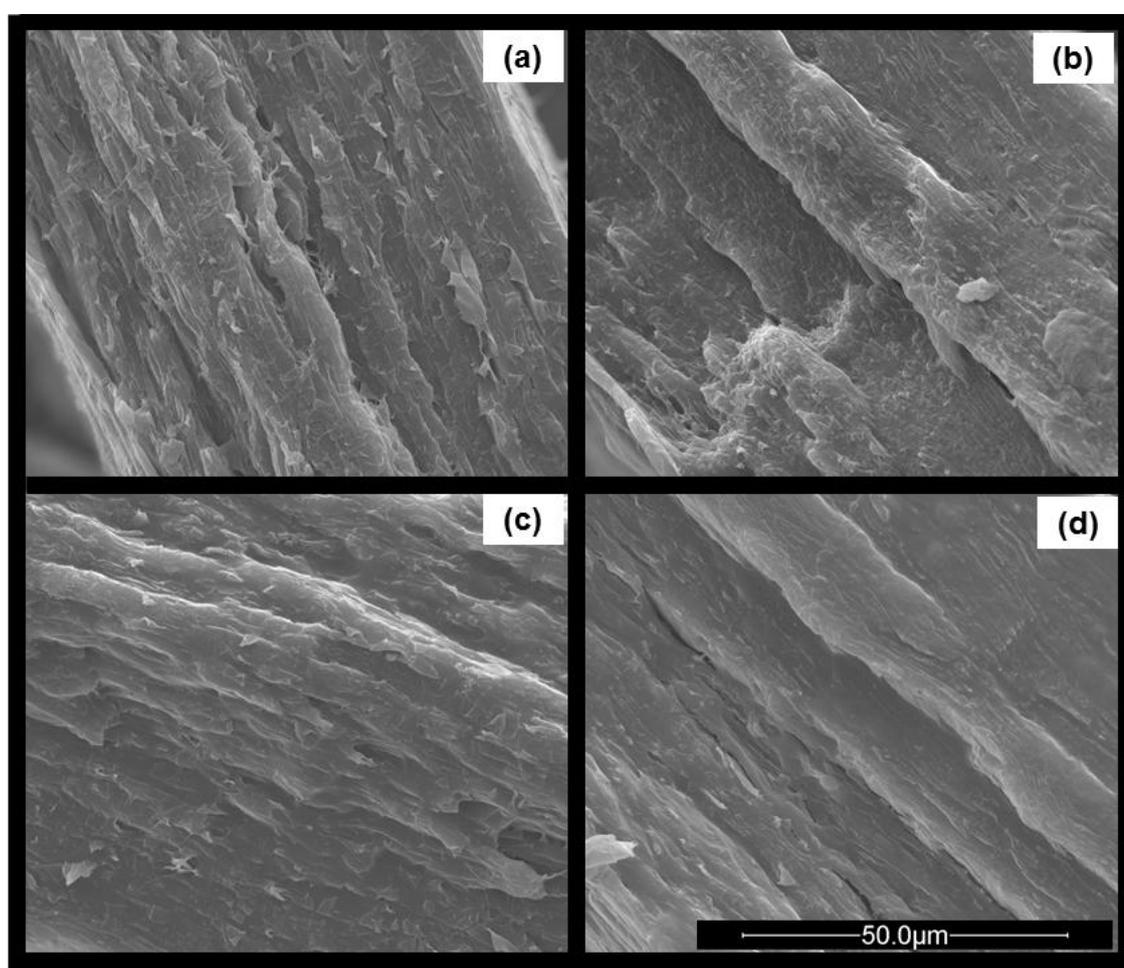


Figura 7 – Micrografias de fratura (1600x) dos filmes: (a) C, (b) 0,5 SER, (c) 1,0 SER e (d) (1,5 SER)

Conforme observado nas micrografias de fratura apresentadas na Figura 7, a adição de sericina parece aumentar a homogeneidade. À medida que a concentração de sericina foi aumentada, observou-se a formação de uma estrutura mais compacta, que pode responder pelos maiores valores de resistência à tração e

Módulo de Young, bem como a redução nos valores de permeabilidade ao vapor de água dos filmes produzidos com sericina quando comparados ao controle (sem sericina).

A formação de uma estrutura mais homogênea e compacta está de acordo com o esperado, uma vez que a possível ação plastificante da sericina permite maior dispersão e interação entre as fases poliméricas presentes (amido-PBAT).

Conforme observado por Al-Hassan & Norziah (2012), os filmes de amido de sagu e gelatina de peixe plastificados com glicerol, apresentaram poros que foram relacionados à formação de canais. Estes poros também podem ser observados na microestrutura do filme 0,5 SER, o que explicaria os maiores valores de PVA para este filme, embora sem diferença significativa quando comparado ao filme 1,5 SER, o qual apresentou uma estrutura mais homogênea e compacta (Figura 7).

## 5.5 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

Os espectros de Infravermelho com Transformada de Fourier para os filmes de amido-PBAT-glicerol-sericina estão apresentados na Figura 8.

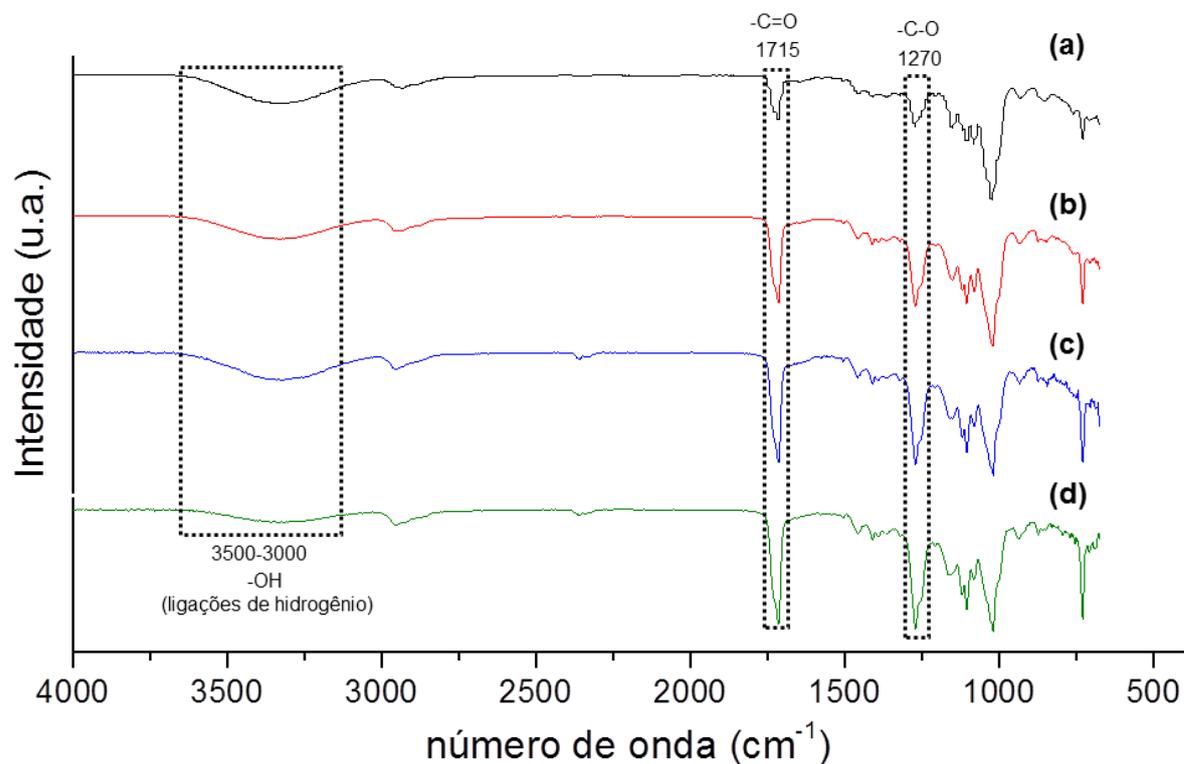


Figura 8 – Espectros de FT-IR dos filmes: (a) C, (b) 0,5 SER, (c) 1,0 SER e (d) 1,5 SER

Na região de  $3500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ , referente à presença de grupos hidroxila (OH) é possível observar um alargamento no pico à medida que a concentração de sericina é aumentada. Tal fato está coerente com os comentado anteriormente, uma vez que a estrutura protéica da sericina sugere um aumento nas ligações de hidrogênio com amido e/ou PBAT. Jun (2000) sugeriu que uma redução na intensidade relativa das bandas referentes à absorção de grupos hidroxilas (OH) possa ser um indicativo da interação de alguns grupos OH do amido com os outros grupos funcionais.

Em todas as formulações foi utilizado o PBAT (Figura 2), portanto o pico à  $1715\text{ cm}^{-1}$  pode ser observado em todas as formulações, uma vez que é referente ao estiramento da ligação  $\text{-C=O}$  do grupo carbonila de éster conjugada com grupo aromático, conforme descrito por Pavia, Lampman & Kriz (2001).

Entretanto, à medida que a concentração de sericina é aumentada, observa-se um aumento na intensidade do pico referente ao estiramento da ligação  $\text{-C=O}$  na região de  $1715\text{ cm}^{-1}$ . Tal fato pode estar relacionado ao aumento do número de

grupos carbonila  $-C=O$  na estrutura do filme, uma vez que a sericina como uma proteína, é formada por ligações peptídicas entre aminoácidos, originando grupos amida, caracterizados pela presença de um grupo amino ( $-NH_2$ ) diretamente ligado ao grupo  $-C=O$  (Figura 9).

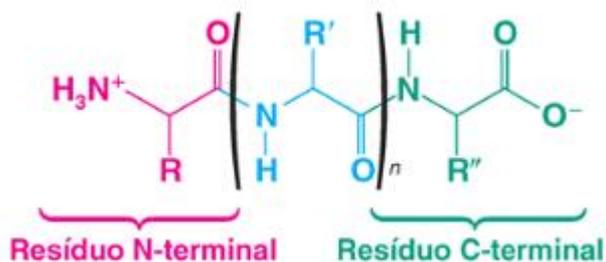


Figura 9 – Fragmento de proteína com formação de ligação peptídica (ligação amida)  
Fonte: SOLOMONS & FRYHLE (2012).

## 6 CONCLUSÃO

A extrusão-sopro mostrou-se uma técnica eficiente na produção de filmes de amido de mandioca/PBAT plastificados com glicerol empregando sericina como agente reforçador de estrutura. A adição de concentrações crescentes de sericina não comprometeu o processamento para obtenção dos filmes por extrusão-sopro. O processo manteve-se em estado estacionário, pois o material, incluindo o controle, não apresentou variações drásticas nos valores de espessura e estiramento transversal.

De maneira geral, a resistência e a rigidez dos filmes de amido/PBAT plastificados com glicerol aumentaram com o acréscimo da concentração de sericina, enquanto que a alongação na ruptura diminuiu. O efeito da água como plastificante pode ser observado pelos maiores valores de alongação na ruptura dos filmes de amido-PBAT-sericina condicionados em maiores URE.

A permeabilidade dos filmes de amido/PBAT apresentou redução significativa com a adição de sericina, embora as formulações contendo sericina não tenham apresentado diferenças significativas.

Com base nos resultados de propriedades mecânicas e de barreira, foi possível observar que a concentração ótima de sericina, para estas condições, é aparentemente de 1,0% m/m. Uma vez que o processo de extração e liofilização da sericina pode aumentar o custo do produto final, a concentração de 1,0% de sericina parece viabilizar o processo, já que adição de 1,5% de sericina não apresentou ganhos significativos no desempenho mecânicos dos filmes. Além disso, há de se considerar a dificuldade de solubilização da sericina no glicerol, uma vez que embora presente em pequenas concentrações, a massa de sericina para cada formulação foi relativamente elevada, assim, o volume de glicerol utilizado parece ser insuficiente para solubilizar a sericina, o que comprometeria o processo.

A análise morfológica dos filmes mostrou que existe uma possível compatibilidade entre as fases poliméricas de amido e sericina, uma vez que a medida que a concentração de sericina foi aumentada, uma estrutura mais homogênea e compacta foi observada.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Uma vez que o glicerol é utilizado para solubilizar a sericina, uma proposta para trabalhos futuros seria não liofilizar a sericina, tentando obtê-la por filtração da forma mais seca possível e assim retirar uma etapa do processo e reduzir os custos do produto final;
- Testes preliminares, em que a concentração de sericina foi de 2 e 5% (m/m), os filmes apresentaram-se aderentes possivelmente em razão do excesso de plastificante, pois a sericina pode atuar como tal. Para os filmes do presente trabalho, a concentração de sericina e a de glicerol foram reduzidas e a quantidade de sericina adicionada foi descontada da de glicerol, visando manter uma proporção de 21% de plastificante em relação ao amido. Assim, é possível que utilizando uma concentração menor de sericina não se faça necessária à redução na concentração de glicerol.
- Além da caracterização morfológica (MEV) e estrutural (FTIR), uma análise térmica pode ser empregada para melhor caracterização do material.

## REFERÊNCIAS

AL-HASSAN, A. A.; NORZIAH, M. H. Starch and gelatin edible films: Water vapor Permeability and mechanical properties as affected by plasticizers. **Food Hydrocolloids**, v. 26, p. 108-117, 2012.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting** – D-882-02. In: Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia: ASTM, 2002.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test methods for water transmission of material** – E-96-00. In: Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia: ASTM, 2000.

AVÉROUS, L.. Biodegradable Multiphase Systems Based in Plasticized Starch: A Review. **Journal of Macromolecular Science**, v.C44, n. 3, p. 231-274, 2004.

BODMEIER, R., PAERATAKUL, O. Plasticizer uptake by aqueous colloidal polymer dispersions used for the coating of solid dosage forms. **International Journal of Pharmaceutics, Amsterdam**, v.152, p.17-26, 1997.

BROWN, S. B.; ORLANDO, C. M. **Reactive extrusion**. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, v.14, Wiley, New York, p.169-170. 1988.

CAMPBELL, Mary K. **Bioquímica**; tradução Henrique Bulselmeyer Ferreira et al. 3ª ed. - Porto Alegre: Artmed, 2000.

CANEVAROLO, S. V.. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo: Artible Editora, 2ªed, 277 p., 2006.

CHANG, Y. P.; KARM, A. A.; SEOW, C. C. Interactive plasticizing-antiplasticizing effects of water and glycerol on the tensile properties on tapioca starch films. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 20, n. 1, p.1-8, 2006.

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.

COSTA, D. L. M. G. **Produção por extrusão de filmes de alto teor de amido termoplástico de mandioca com poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT)**. 2007. 90f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007.

DENARDIN, Cristiane Casagrande. **Influência do teor de amilose e beneficiamento do arroz na resposta biológica de ratos**. 2008. 162 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS.

DUIN, M. V.; MACHADOZ, A. V.; COVAS, J. A look inside the extruder: Evolution of chemistry, morphology and rheology along the extruder axis during reactive processing and blending. **Macromol. Symp.** v.170, 29-39. 2001.

GARCIA, P.S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F.; MALI, S.; DALL'ANTONIA, L. H.; BARRETO, W. Citric Acid as multifunctional agent in blowing films of starch/PBAT. **Química Nova**, v.34, p. 1507-1510, 2011.

GAUDIN, S.; LOURDIN, D.; FORSELL, P. M.; COLONNA, P. Antiplasticisation and oxygen permeability of starchsorbitol films. **Carbohydrate Polymers**, v.43, p.33-37, 2000.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. L. Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. **Journal of Food Science**, v.58, n.1, p.206-211, 1993.

JUN, H. L. Reactive Blending of Biodegradable Polymers:PLA and Starch. **Journal of Polymer and Environment**, v.8, n.1, p.33-37, 2000.

KATO, Norihisa. **The succinate “Umami” inhibits the proliferation of cancer cells**. 2003-2012 - Hiroshima University. Disponível em: <[http://www.hiroshima-u.ac.jp/en/top/research\\_HU/researchnow/no18/](http://www.hiroshima-u.ac.jp/en/top/research_HU/researchnow/no18/)>. Acesso em: 01 out. 2012.

KESTER, J. J., FENNEMA, O. R. Edible films and coatings: a review. **Food Technology**, v. 40, n. 12, p. 47-59, 1986.

KURIOKA, A., KURIOKA, F., YAMAZAKI, M. Characterization of Sericin Powder Prepared from Citric Acid-degraded Sericin Polypeptides of the Silkworm, Bombyx Mori. **Bioscience, Biotechnology and Biochemistry**, v. 68, n. 4, p.774-780, 2004.

KWEON, H. Y., YEO, J. H., LEE, K. G., PARK, Y. H., HAHM, J. H., CHO, C. S. Effects of poloxamer on the gelation of silk sericin. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 21, p. 1302-1305, 2000a.

LADISLAU, Décio Escobar Oliveira. **Biofilmes de diferentes fontes de amido**. Jul. 2009. Disponível em: <<http://bioplasticnews.blogspot.com.br/2009/07/biofilmes-de-diferentes-fontes-de-amido.html>>. Acesso em: 01 out. 2012.

LADISLAU, Décio Escobar Oliveira. **História do plástico**. Ago. 2009. Disponível em: <<http://bioplasticnews.blogspot.com.br/2009/08/historia-do-plastico.html>>. Acesso em: 01 out. 2012.

LAOHAKUNJIT, N.; NOOMHORM, A. Effect of plasticizer on mechanical and barrier properties of rice starch film. **Starch/ Starke**, Weinheim, v. 56, p. 348-356, 2002.

LEHNINGER, Albert Lester. **Princípios de Bioquímica**; coordenação da tradução Arnaldo Antônio Simões, Wilson Roberto Navega Lodi. 4ª ed. - São Paulo: Sarvier, 2006.

LIU, Z.; HAN, J.H. Film-forming characteristics of starch. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 70, n. 1, p. 31-36, 2005.

LI, R.; ZHANG, L.; XU, M. Novel regenerated cellulose films prepared by coagulating with water: Structure and properties. **Carbohydrate Polymer**, v. 86, p.-95-100, 2012.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; GARCÍA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. **Carbohydrate Polymers**, v.56, p.129-135, 2004.

MALI, S. GROSSMANN, M. V. E.; GARCÍA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources. **Journal of Food Engineering**. v. 75. p. 453-460. 2006.

MALI, S., GROSSMANN, M. V. E., GARCIA, M. A., MARTINO, M. M., ZARITZKY, N. E. Mechanical and thermal properties of yam starch films. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 19, n. 1, p.157-164, 2005.

MALI, S., GROSSMANN, M., YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 31, n.1, p. 137-156, jan/mar 2010.

MATTA JUNIOR, Manoel Divino da. **Caracterização de biofilmes obtidos a partir do amido de ervilha (*Pisum sativum*) associado à goma xantana e glicerol**, 113 p. Universidade de São Paulo – USP – Tese de Mestrado em Ciências, Piracicaba, 2009.

MATZINOS, P.; TSERKI, V.; Kontoyiannis, A.; Panayiotou, C.. Processing and characterization of starch/polycaprolactone products. **Polymer Degradation and Stability**. v.77, p.17-24, 2002.

McHUGH, T. H., KROCHTA, J. M. Milk-protein-based edible films and coating. **Food Technology**, v. 48, n. 1, p. 97-103. 1994.

MOAD, G. Chemical modification of starch by reactive extrusion. **Progress in Polymer Science**, v.36, p.218-237. 2011.

NING, W.; JIUGAO, Y.; XIAOFEI, M.; YING, W.. The influence of citric acid on the properties of thermoplastic starch/linear low-density polyethylene blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 67, p. 446-453, 2007.

OLIVEIRA, Maria Helena de. **Seda, um tecido nobre**. Disponível em: <[http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes\\_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/setorial/is11seda.pdf](http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/setorial/is11seda.pdf)>. Acesso em: 01 out. 2012

PADAMWAR, M. N.; PAWAR, A. P.; DAITHANKAR, A.V.; MAHADIK, K.R. Silk Sericin as a moisturizer: an in vivo study. **Journal of Cosmetic Dermatology**, v.4, p. 250-257, 2005.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G.S.. **Introduction to Spectroscopy**. 3 ed., Estados Unidos da América: Brooks/Cole, 579p. 2001.

PELLISSARI, F. M.; YAMASHITA, F. & GROSSMANN, M. V. E.. Extrusion parameters related to starch/chitosan active films properties. **International Journal of Food Science and Technology**, 46, 702-710. 2011.

RAQUEZ, J-M.; NABAR, Y.; SRINIVASAN, M.; SHIN, B-Y; NARAYAN, R.; DUBOIS, P. Maleated thermoplastic starch by extrusion reactive. **Carbohydrate Polymers**,

v.74, p.159-169, 2008.

REN, J.; FU, H.; REN, T.; YUAN, W. Preparation, characterization and properties of binary and ternary blends with thermoplastic starch, poly(lactic acid) and poly(butylene adipate co-terephthalate). **Carbohydrate Polymers**, v.77, p.576-582, 2009.

ROCHA, Joel. **2007 a.C.: A seda na China – História dos Tecidos – Idade Antiga**. Indústria Textil e do Vestuário. Dez. 2011. Disponível em: <<http://textileindustry.ning.com/forum/topics/historia-dos-tecidos-idade-antiga>>. Acesso em: 01 out. 2012.

RODA, Daniel Tietz. **A extrusora e o processo de extrusão**. Jun. 2012. Disponível em: <<http://www.tudosobreplasticos.com/processo/extrusao.asp>>. Acesso em: 01 out. 2012.

SARANTÓPOULOS, C. 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: CETEA/ITAL, 2002.

SHIMAZU, A. A.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. Efeitos plastificante e antiplastificante do glicerol e do sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca. **Semina: Ciências Agrárias**. Londrina, v. 28, n. 1, p.79-88, 2007.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química orgânica**. 10. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2012. 2v.

SOUZA, R. C. R.; ANDRADE, C. T.. Investigação dos processos de gelatinização e Extrusão de Amido de Milho. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 10, n. 1, p. 24-30, 2000.

Statistica for Windows (STATSOFT). 2004. Computer program manual. Tulsa: Statsoft Inc.

THUNWALL, M.; KUTHANOVÁ, V.; BOLDIZAR, A.; RIGDAHL, M.. Film blowing of thermoplastic starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 71, p. 583-590, 2008.

TURBIANI, Franciele Rezende Barbosa. **Desenvolvimento e caracterização de filmes biodegradáveis de sericina e pva reticulados com dimetiloluréia**. Universidade Estadual de Maringá – UEM – Tese de Doutorado em Engenharia

Química. Maringá 2011.

WITT, U.; EINIG, T.; YAMAMOTO, T.; KLEEBERG, I.; DECKWER, W. D.; MULLER, R. J.. Biodegradation of aliphatic-aromatic copolyesters: evaluation of the final biodegradability and ecotoxicological impact of degradation intermediates. **Chemosphere**, v. 44, p. 289-299, 2001.

XIAOFEI, M.; CHANG, P. R.; JIUGAO, Y.; STUMBORG, M. Properties of biodegradable citric acid–modified granular starch/thermoplastic pea starch composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 75, p. 1-8, 2009.

XIE, F.; YU, L.; LIU, H.; CHEN, L.. Starch modification using reative extrusion. **Starch/Starke**, v.58, p.131-139, 2006.

ZHANG, Y. Q., TAO, M. L., SHEN, W. D., MAO, J. P., CHEN, Y. Aplication of natural silk protein sericin in biomaterials. **Biotechnology Advances**, v. 20, p. 91-100, 2002.

ZHANG, Y.; HAN, J.H. Mechanical and thermal characteristics of pea starch fims plasticized with monosaccharides and polyols. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 71, n. 2, p. 109-118, 2006a.