

Produção e caracterização de filmes plásticos a base de amido de milho e álcool polivinílico, com diferentes plastificantes

Ingrid Crepaldi¹ · Emerson Colonetti²

Resumo A crescente utilização de plástico em diversos setores industriais, ocasionou uma preocupação e pesquisas por matérias primas renováveis. A biodegradação de materiais poliméricos é uma alternativa tecnológica em que possibilita a degradação de materiais em condições ambientais após seu período de utilização. Entre os biopolímeros, o amido ganha destaque devido seu baixo custo, fontes disponíveis e diversificadas. O presente trabalho teve como objetivo produzir e caracterizar filmes plásticos a partir de amido de milho e álcool polivinílico pelo método *casting*. Plastificantes como glicerol, polietilenoglicol 400 e propilenoglicol foram adicionados a mistura, com percentual em peso de 15%, 20% e 30%. As amostras foram caracterizadas por análise térmica (TG), teste de absorção de água, e teste de resistência à tração. A quantidade e tipo de plastificante não afetou as características visuais dos filmes. O aumento da concentração de plastificantes na composição causou diminuição do módulo de elasticidade e aumento da deformação dos filmes. Os valores de resistência à tração e módulo de elasticidade dos filmes obtidos ficaram semelhantes aos de polietileno de baixa densidade. O plastificante gerou ainda maior perda de massa em função da temperatura quando usado em maiores quantidades. Os biofilmes de amido apresentaram maior absorção de água para concentrações de plastificantes mais elevadas, e grande potencial de substituição para polímeros de fontes não renováveis.

Palavras-chave Biopolímeros · Filme Plástico · Amido Termoplástico · Plastificantes

✉ ¹ingrid.crepaldi@hotmail.com

✉ ²emersonc@unesb.net

1 Introdução

As questões ambientais são discutidas em todas as áreas. Na indústria de plástico o elevado consumo e descarte inadequado de embalagens geram grandes problemas ao meio ambiente. Os polímeros (plásticos) utilizados atualmente não biodegradáveis possuem elevada resistência a degradação, demorando anos para

se decompor completamente, permanecendo em aterros sanitários por décadas [1]. Soluções como coleta seletiva e reciclagem apresentam entraves, visto que necessitam da conscientização dos consumidores, além dos polímeros possuírem uma diversidade de resinas empregadas, dificultando o processo de separação e reaproveitamento. Diante deste cenário, materiais biodegradáveis que disponham de características adequadas para serem utilizados em embalagens plásticas são alvo de diversas pesquisas.

Os polímeros biodegradáveis estão sendo estudados como alternativa para a redução da utilização excessiva de plásticos provenientes de fontes petrolíferas. Cientistas do mundo inteiro estão motivados a buscar novas alternativas de substituições de plásticos convencionais, visando o uso de fontes naturais renováveis devido à grande necessidade de se preservar o meio ambiente [2].

Um dos biopolímeros naturais mais promissores é o amido, devido ao seu baixo custo e grande disponibilidade. Porém, os produtos à base de amido apresentam algumas desvantagens, como fragilidade, forte caráter hidrofílico e propriedades mecânicas baixas que limitam suas aplicações [3].

O amido é formado por amilose e a amilopectina, dois tipos de polímeros de glicose com estruturas e funcionalidade diferentes. A amilose é um polímero linear com unidades de D-glicose ligadas por ligações α -(1→4). A amilopectina é um polímero altamente ramificado, com unidades de D-glicose ligadas através de ligações α -(1→4), porém nos pontos de ramificações ocorrem ligações α -(1→6). A amilopectina é a cadeia menos hidrossolúvel deste carboidrato [4]. A aplicação do amido na produção de filmes se baseia nas propriedades químicas, físicas e funcionais da amilose para formar géis e na sua capacidade para formar filmes. As moléculas de amilose quando estão em solução tendem a se orientar paralelamente devido à sua linearidade, se aproximando o suficiente para que se formem ligações de hidrogênio entre as hidroxilas dos polímeros adjacentes. Como resultado, a afinidade do polímero por água é reduzida, favorecendo a formação de pastas opacas e filmes resistentes [5].

Na sua forma granular, o amido não é um material termoplástico, para adquirir esta característica é necessário que ocorra a desestruturação granular formando assim uma fase contínua. Os fenômenos que

possibilitam a destruição da organização dos grânulos de amido são a gelatinização e a fusão. A gelatinização é a transformação do amido granular em uma pasta viscoelástica, com a presença de excesso de água ocorre a destruição da cristalinidade e da ordem molecular do grânulo, pois acontece o rompimento das ligações de hidrogênio que, inicialmente, mantinham a integridade deste. Por outro lado, quando o amido é aquecido com pequenas quantidades de água, o fenômeno que indica o rompimento dos seus grânulos é conhecido como fusão, e exige temperaturas bem maiores para acontecer quando comparado ao processo de gelatinização [6]. Então o amido quando combinado com plastificantes, por exemplo água e glicerol, torna-se amido termoplástico (TPS), adquirindo propriedades químicas e físicas superiores ao amido, pois o amido puro possui uma temperatura de processamento acima da sua temperatura de degradação, tornando o processo sem a presença de plastificantes inviável [7].

Os filmes formados exclusivamente de amido são pouco flexíveis e quebradiços, o que impede a utilização dos filmes no processo convencional de produção de embalagens plásticas. Deste modo a questão do baixo potencial de flexibilidade pode ser resolvida através da adição de plastificantes, que melhoram as propriedades mecânicas dos filmes [4]. Nos anos 90 houve um aumento na pesquisa e desenvolvimento de materiais termoplásticos a base de amido com a adição de plastificantes para melhorar as propriedades mecânicas dos mesmos [8]. A utilização da mistura de amido com outros polímeros degradáveis sintetizados reduzem as fraquezas dos produtos à base de amido. Neste sentido, misturas com álcool polivinílico (PVOH) são adequadas para melhorar a resistência e flexibilidade, como resultado da resistência química, propriedades físicas e ópticas, boa capacidade de formação de filme e solubilidade em água [3].

Outra maneira de superar as deficiências dos materiais de amido, é através da mistura de amido com outros polímeros, especialmente com polímeros biodegradáveis, visto que a questão ambiental é de forte importância. Com a mistura as propriedades físicas podem ser eficientemente melhoradas. Por exemplo, as misturas de amido com poli (ácido láctico), poli (butileno succinato), policaprolactona, que exibem melhores propriedades mecânicas e resistência à água [9].

O álcool polivinílico sendo um tipo de material biodegradável, tem sido amplamente utilizado como matéria prima de embalagem por suas excelentes propriedades de barreira ao oxigênio, propriedades mecânicas, resistência química, boa capacidade de formação de filme, solubilidade em água [9]. As

misturas de amido e PVOH possuem grande potencial de uso em embalagem descartáveis devido a abundância e baixo custo do produto.

Diferentes plastificantes já foram estudados para misturas de amido e álcool polivinílico. Em trabalhos realizados por TIAN et al [9], filmes compostos pela mistura de amido e álcool polivinílico foram plastificados com ureia e formamida. Estes filmes foram preparados através de processamento de fusão na presença de água, e a razão de plastificante, ureia e formamida foi estudada.

Os plastificantes mais empregados em filmes a base de amido são os polióis, como glicerol e sorbitol, pois interagem com as cadeias de amido, aumentando a mobilidade molecular e, conseqüentemente, a flexibilidade dos filmes, porém os efeitos provocados pelo glicerol são mais acentuados que os provocados pelo sorbitol [10]. Os plastificantes possuem a capacidade de reduzir as forças intermoleculares e aumentar a mobilidade das cadeias dos polímeros, com diminuição de possíveis descontinuidades e zonas quebradiças, resultando assim em materiais com menores temperaturas de transição vítrea (T_g) [6]. A redução da T_g facilita a transição do material do estado vítreo para um estado borrachento/gomoso, ou seja, de um estado com menor mobilidade molecular entre as cadeias do polímero e uma maior rigidez, para o estado de maior mobilidade molecular e conseqüentemente, maior flexibilidade.

Os objetivos do presente trabalho foram estudar o efeito plastificante do glicerol, polietilenoglicol 400 e do propilenoglicol em filmes plásticos obtidos pela mistura de amido de milho com PVOH. Os filmes produzidos foram caracterizados quanto as suas propriedades de absorção de água, propriedades mecânicas e térmicas em função da concentração e do tipo de plastificante.

2 Materiais e métodos

2.1 Materiais

Amido de milho convencional contendo 28% de amilose e 72% de amilopectina foi adquirido da empresa Ingredion Brasil. Glicerina, polietilenoglicol 400, propilenoglicol e água destilada estavam disponíveis no laboratório de química da UNESC. O álcool polivinílico (PVOH) de peso molecular médio (MW) 88000 MW e grau de hidrólise 88% foi adquirido da empresa Acrôs Orgânico. Todos os reagentes foram utilizados conforme recebidos.

2.2 Preparação dos filmes de Amido-PVOH

A técnica *casting*, é utilizada para produção de filmes plásticos em escala laboratorial. Os filmes são preparados a partir da solubilização do amido em um solvente, geralmente água, ocorre a formação de uma solução filmogênica que, em seguida, é aplicada sobre um suporte e passa pelo processo de secagem, onde ocorre a evaporação do solvente. [6]

Para avaliar a influência de diferentes plastificantes na formação de filmes de amido, três tipos de plastificantes foram utilizados durante o estudo: glicerol, propilenoglicol e polietilenoglicol 400 cujas estruturas moleculares estão ilustradas na Figura 1.

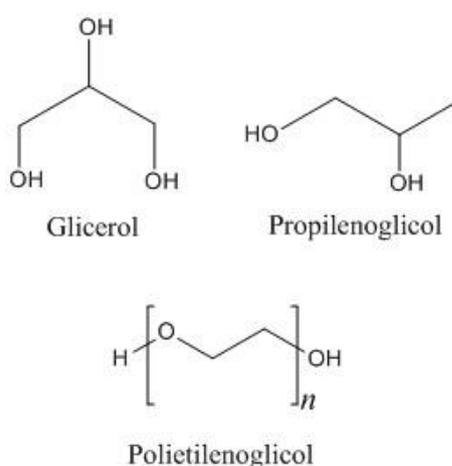


Fig 1. Estrutura molecular dos plastificantes, adaptado de [11].

Os plastificantes foram escolhidos com o intuito de avaliar a influência do grupo hidroxila –OH na plastificação do amido. Entre os três plastificantes, o glicerol é o que possui mais grupos –OH por carbono, seguido pelo propilenoglicol; o polietilenoglicol 400 possui apenas um –OH para uma cadeia com 9 carbonos, sendo o menos hidroxilado.

Uma solução contendo de 10% de PVOH foi preparada com água deionizada a 80°C. O PVOH foi adicionado a água sobre agitação mecânica até a completa dissolução, aproximadamente 1,5 horas. Em seguida a água evaporada foi repostada afim de manter a solução com 10% de PVOH. O grau Brix foi medido a 25°C, confirmando a concentração de 10%.

O amido de milho, seco em estufa, foi dissolvido em água a 75°C, para formar uma mistura de 50% com o PVOH, e permaneceu sobre agitação mecânica durante 1 hora. Em seguida foi adicionado a solução 10% de PVOH e plastificante conforme a Tabela 1, agitou-se por mais 15 min. Após a agitação as misturas ficaram em banho ultrassônico durante 8 min, a vibração do equipamento auxilia na eliminação de bolhas de ar que dificultam a formação de filmes transparentes. Em

qualquer líquido sempre existem minúsculas partículas de poeira ou gases dissolvidos que atuam como zonas de nucleação, com a presença das ondas ultrassônicas ocorre o fenômeno de cavitação onde as bolhas de gás são colapsadas. [12]

Além dos filmes feitos a partir de mistura de amido e PVOH, filmes de amido puro foram produzidos para analisar a influência da solução de álcool polivinílico no processo de plastificação

Para cada mistura, 25 g foram adicionados a placas de Petri de polipropileno e mantidas a 60°C em estufa por 12 horas, para que ocorresse a secagem completa. Os filmes prontos, foram armazenados em um dessecador com sílica gel.

Tabela 1. Composição e identificação dos plastificantes.

Plastificante	Quantidade (%)	Identificação
	30	AMIDO+GLIC30*
Glicerol	20	GLIC20
	15	GLIC15
Polietilenoglicol 400	20	PEG20
	15	PEG15
	30	PROP30
Propilenoglicol	20	PROP20
	15	PROP15

*Solução de amido puro e plastificante, sem adição de PVOH.

2.3 Ensaio de Absorção de água.

Os filmes obtidos por *casting* foram cortados em tamanhos de 10 mm X 10 mm. A espessura dos filmes obtidos foi medida com micrômetro externo digital Mitutoyo, os valores de espessura ficaram próximos a 0,055 mm. Os filmes foram secos a 80°C até atingirem peso constante. As amostras foram condicionadas em recipientes herméticos a 25 ± 2°C com a presença de soluções saturadas de carbonato de potássio (K₂CO₃), nitrato de magnésio hexahidratado ((Mg(NO₃)₂).6H₂O), e cloreto de sódio (NaCl), mantendo a umidade relativa do ar em 43,5%, 53%, 75%, respectivamente. O procedimento de condicionamento e a escolha das umidades relativas foram realizados de acordo com a norma ASTM E 104 [13].

A quantidade de água absorvida pelas amostras foi determinada pesando-as periodicamente, até que uma massa constante fosse atingida. A absorção de água (W) foi determinada pela equação 1

$$W = \frac{M_t - M_0}{M_0} \times 100 \quad (1)$$

onde M_t é a massa no tempo t , e M_0 é a massa inicial. O ensaio foi realizado em triplicata para obter resultados mais precisos.

2.4 Análise térmica – Termogravimetria

A análise térmica foi realizada com o analisador térmico simultâneo Netzsch STA 449 F3 Jupiter. As amostras foram cortadas em pequenos pedaços com massa igual a 30 ± 2 mg. As medições foram realizadas sob fluxo de nitrogênio, de 25°C a 300°C , a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

2.5 Ensaio de Tração

As amostras dos filmes foram cortadas em formato de haltere, de acordo com a norma ASTM D638-14 [14]. Todas as amostras foram condicionadas à temperatura ambiente em um dessecador com UR de 53%, durante sete dias.

Os testes de tração foram realizados em uma máquina universal de ensaios de tração Emic DL10000, e operada a uma velocidade de $50\text{ mm}/\text{min}$. Seis amostras de cada produto foram testadas e o valor médio foi calculado.

3. Resultados e Discussão

Todos os filmes de amido de milho e PVOH com 20% e 15% de plastificante se mostraram contínuos, sem fraturas ou rupturas após a secagem. Para os filmes com 30% de plastificantes apenas o PROP plastificou a mistura, os restantes formaram filmes heterogêneos, com visíveis aglomerados de amido. Para os filmes sem álcool polivinílico, somente os filmes de AMIDO+GLIC30 puderam ser utilizados, a mistura com os outros plastificantes se mostraram frágeis e quebradiças.

A aparência dos filmes homogêneos não foi afetada pelos diferentes teores de plastificante, no geral, os filmes se apresentaram transparentes, incolores e com textura similar aos plásticos convencionais. A manuseabilidade dos filmes foi boa em sua maioria, com exceção dos filmes de glicerol, onde houve uma pequena dificuldade em destaca-los dos suportes sem rasgar. Isto pode ser devido a uma maior adesividade dos filmes de amido plastificados com glicerol, observado também por outros pesquisadores. [10]

3.1 Absorção de água

As embalagens plásticas têm inúmeras funções, dentre as quais, a de proteger o alimento contra danos físicos, gases, luz, vapor de água e odores. A capacidade de absorver água é uma propriedade importante para aplicação dos filmes em embalagens. Um material com

boa absorção de água poderá ser indicado para embalagens de vegetais frescos, enquanto um filme com pouca absorção poderá ser indicado para produtos desidratados. Entretanto, a alta absorção de água da maioria dos filmes biodegradáveis impõe limitações de aplicação destes materiais [15]

A cinética da absorção de água apresentou um aumento típico com o decorrer do tempo, seguido de um declínio e estabilização até que o equilíbrio fosse atingido. Os dados correspondentes à absorção final de água são apresentados na Tabela 2. Como esperado, estes valores aumentaram com o aumento do teor de umidade atmosférica.

Para todos os filmes, a absorção de água no equilíbrio aumentou com o teor de plastificante. Em análise geral os filmes a partir de PROP e PEG absorveram maior quantidade de água em comparação aos filmes de GLIC. Embora o glicerol apresente mais grupos hidroxilas para interagir com a água que o propilenoglicol, as moléculas de PROP são menores, apresentando maior facilidade de penetração e associação com grupamentos hidrofílicos na matriz polimérica [15]. Outros autores observaram o mesmo comportamento para o plastificante glicerol. A presença de glicerol reduz a absorção de água. O glicerol tem muitas hidroxilas que podem formar ligações de hidrogênio com as hidroxilas do amido, desta forma os locais de ligação para água estão ocupados pelo glicerol [16].

Tabela 2. Valores de absorção de água em diferentes umidades relativas dos filmes produzidos.

Amostras	Absorção de água (%)		
	43,5 UR	53 UR	75 UR
PROP30	5,9 ± 1,4	11,6 ± 0,3	10,2 ± 3,5
PROP20	3,6 ± 1,6	5,7 ± 1,9	12,8 ± 3,4
PROP15	2,5 ± 0,6	4,7 ± 1,8	7,2 ± 0,8
PEG20	3,3 ± 0,5	7,9 ± 2,0	11,8 ± 4,2
PEG15	2,2 ± 1,6	7,1 ± 3,1	9,4 ± 2,6
GLIC20	2 ± 0,4	3,4 ± 1,0	7,7 ± 1,9
GLIC15	3,7 ± 1,4	5,8 ± 0,7	7,7 ± 0,6
AMIDO+GLIC30	1,7 ± 2,6	2,1 ± 1,5	6,0 ± 4,9

3.2 Termogravimetria (TG)

As curvas termogravimétricas são representadas na Figura 2, onde é possível analisar a variação da massa das amostras dos filmes em função da temperatura. Consta-se que até 150°C nenhuma amostra sofreu alteração. Acima desta temperatura as amostras começam a decompor.

Observa-se que a quantidade de plastificante influencia na perda de massa das amostras. Para todos os filmes a perda de massa é maior em concentrações maiores de plastificantes, com exceção do PROP, onde a perda de massa foi maior com 15% do que em 20% de plastificante. Pode-se afirmar que os três plastificantes são mais sensíveis ao aumento da temperatura do que o amido em si, isto porque os plastificantes são materiais voláteis com ponto de ebulição menor que do amido de milho.

A Tabela 3 apresenta os valores da variação da massa em 200°C e 250°C. Os filmes em que o glicerol foi utilizado como plastificante, foram os que ocorreram maior perda de massa nas temperaturas avaliadas, chegando a 7,9% com GLIC20. Os filmes mais resistentes a temperatura foram os de PEG15, que em 250 °C, perderam apenas 1,3% de sua massa inicial.

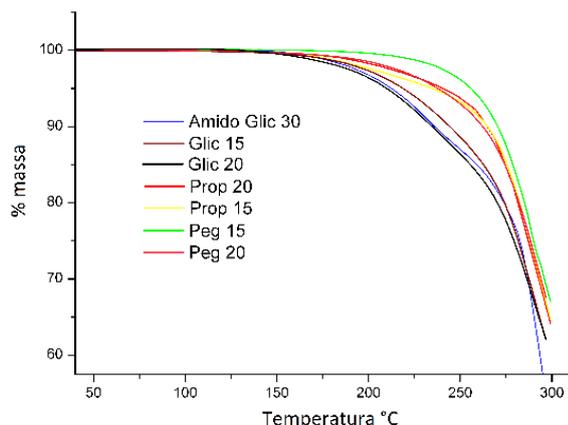


Fig 2. Curvas termogravimétricas dos filmes de amido.

3.3 Ensaio de Tração

Os dados correspondentes para o módulo de elasticidade (E), tensão de tração na ruptura (σ) e deformação na ruptura (ϵ) são apresentados na Tabela 3. A tensão X deformação foi linear para baixos valores de tensão, retratando o comportamento típico de materiais semicristalinos, característico dos polímeros.

Para todos os filmes, menores percentuais de plastificante usado, resultou em maior módulo de elasticidade, exceto para o PROP, pois apresenta valor menor em 20% do que em 30%. Foi utilizado a quantidade 30% em peso para todos os três

plastificantes, porém o PEG e GLIC não plastificaram o amido e formaram filmes heterogêneos e, com aspecto quebradiço. Com essa análise, é possível dizer que menores quantidades de plastificantes são mais adequadas para formar filmes com menor flexibilidade, ou seja, maior módulo de elasticidade. Neste estudo a concentração inicial de plastificante foi de 30%, porém com o surgimento dos problemas de plastificação do amido, as concentrações foram diminuídas e a menor avaliada foi de 15%, concentrações inferiores não foram estudadas.

A tensão de tração e a deformação também são inversamente proporcionais a quantidade de plastificantes, exceto novamente para o PROP. Deste modo, menores quantidades de plastificantes formam filmes capazes de suportar maiores tensões. É observado que a deformação é maior para os filmes plastificados com glicerina, atingindo valor máximo de 116%. Os filmes de amido puro (AMIDO+GLIC30), apresentaram menor deformação quando comparado aos filmes da mistura de amido e PVOH, mostrando a influência do PVOH na formação de filmes flexíveis e com maior elasticidade.

Dentre os diversos tipos de polímeros, cada material possui valores tabelados para suas propriedades físicas e químicas, como exemplo o módulo de elasticidade. Comparando os resultados obtidos com o módulo de elasticidade e limite de resistência a tração de polímeros já conhecidos. Os resultados para os filmes produzidos se assemelham com o polietileno de baixa densidade, $E = (170 - 280)$ MPa e $\sigma = (8,3 - 31,4)$ MPa. [17]. Consequentemente os filmes apresentam grande potencial para substituição de polímeros provenientes de fontes fósseis. Biopolímeros de amido são capazes de substituir parcialmente o polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno de baixa densidade (PEBD), polipropileno (PP), e o poliestireno (PS) [1]. Todos os polímeros citados acima, são matérias primas para a indústria de embalagens plásticas rígidas e flexíveis, ambas utilizadas em produtos alimentícios, sendo assim, a substituição mesmo que parcial de polímeros provenientes do petróleo por biopolímeros, melhora a degradabilidade do material, reduzindo o tempo para novamente ser assimilado pela natureza.

Tabela 3. Resultados do módulo de elasticidade, tensão e deformação, perda % de massa no ensaio de TG a 200°C e 250°C e

Amostra	Quantidade de plastificante (%)	E (MPa)	σ (MPa)	ϵ (%)	%massa	
					200°C	250°C
PROP	30	316 ± 42	12 ± 1	29 ± 5	-	-
	20	259 ± 76	14 ± 2	44 ± 9	1,6	3,3
	15	372 ± 163	21 ± 4	27 ± 20	2,5	4,1
PEG	20	159 ± 26	11 ± 1	53 ± 9	1,9	3,3
	15	285 ± 20	16 ± 1	55 ± 11	0,3	1,3
GLIC	20	132 ± 32	12 ± 1	116 ± 42	3,8	7,9
	15	286 ± 16	19 ± 2	80 ± 39	2,8	5,6
AMIDO+GLIC	30	46 ± 18	4 ± 1	35 ± 5	3,3	7,5

4. Conclusão

Os filmes biodegradáveis são alvo de pesquisas e importantes trabalhos no processo de produção, caracterização e aplicação destes materiais. Há boas possibilidades de aplicação dos biopolímeros em embalagens biodegradáveis de amido, porém existem dificuldades na adequação da produção em escala industrial, do estudo da estabilidade ao armazenamento, e falta melhorias nas propriedades físico-químicas destes materiais.

Os biofilmes obtidos a partir de amido de milho, álcool polivinílico e diferentes plastificantes apresentaram boa plastificação pelo método *casting*.

As propriedades mecânicas dos filmes foram afetadas pela concentração de plastificantes, sendo que menores quantidades dos mesmos, apresentaram melhor resistência à tração. Os resultados do ensaio de tração para os filmes obtidos pela mistura de amido de milho e PVOH são similares aos valores descritos na bibliografia para o polietileno de baixa densidade, polímero usado em grande escala nas indústrias de embalagens.

A absorção de água também foi afetada pelo percentual de plastificantes utilizado, bem como, filmes com menores quantidades de plastificantes absorveram menos água em todas as umidades relativas estudadas.

As análises térmicas mostraram que em geral, menores quantidades de plastificantes formaram filmes mais resistentes ao aumento da temperatura, no qual o processo de decomposição inicia-se próximo a 150 °C.

Ao fim das caracterizações e estudo dos resultados, conclui-se que os filmes produzidos a base

de amido de milho e PVOH são uma opção biodegradável para substituição parcial de polímeros como PEAD, PEBD, PP e PS, principais matérias primas para as indústrias de embalagens plásticas para alimentos. Essa substituição por biopolímeros resulta em menor impacto ambiental na hora do descarte, e redução no consumo de polímeros provenientes de fontes fósseis, colaborando assim, para um desenvolvimento sustentável.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem à UNESC, ao Iparque, ao IDT, ao Laboratório de Química, e aos funcionários pela infraestrutura e apoio para realização desta pesquisa, além dos familiares e amigos que de alguma forma foram responsáveis pela realização deste trabalho.

6. Referências

- [1] BRITO, G. F. et al. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, Campina Grande, v. 6, n. 2, p.127-139, 31 set. 2011. Disponível em: <<http://www2.ufcg.edu.br/revista-remap/index.php/REMAP/article/download/222/204>>. Acesso em: 25 fev. 2018.
- [2] TESE, Eliangela de Moraes Teixeira. Utilização de amido de mandioca na preparação de novos materiais termoplásticos. 2007. 201 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência (físico-química), Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

- Disponível em:
<<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75131/td-e-25102007-164338/pt-br.php>>. Acesso em: 04 abr. 2018.
- [3] AYDİN, Ahmet Alper; ILBERG, Vladimir. Effect of different polyol-based plasticizers on thermal properties of polyvinyl alcohol:starch blends. Elsevier: Carbohydrate Polymers. Istanbul, p. 441-448. 20 jan. 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861715008413?via=ihub>>. Acesso em: 15 mar. 2018.
- [4] SHIMAZU, Angélica Aimoto; MALI, Suzana; GROSSMANN, Maria Victória Eiras. Plasticizing and antiplasticizing effects of glycerol and sorbitol on biodegradable cassava starch films. Semina: Ciências Agrárias. Londrina, p. 79-88. jan. 2007. Disponível em: <http://www.uel.br/proppg/portal/pages/arquivos/pesquisa/semina/pdf/semina_28_1_19_10.pdf>. Acesso em: 03 abr. 2018.
- [5] WURZBURG, O. B. Modified starches: properties and uses. Boca Raton: CRC Press, 1986. p. 41-53.
- [6] MALI, Suzana; GROSSMANN, Maria Victória Eiras; YAMASHITA, Fábio. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. Semina: Ciências Agrárias, Londrina, v. 31, n. 1, p.137-156, jan. 2010. Disponível em: <<http://www.uel.br/revistas/uel/index.php/semagrarias/article/download/4898/4363>>. Acesso em: 09 mar. 2018.
- [7] OLIVEIRA, Camila Fernanda de Paula. Obtenção e caracterização de amido termoplástico e de suas misturas com polipropileno. 2015. 199 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015. Disponível em: <www.teses.usp.br/.../Camila_Fernanda_de_Paula_Oliveira_PPGEMet_Corrigida_2015.p...>. Acesso em: 03 abr. 2018.
- [8] SHIMAZU, Angélica Aimoto; MALI, Suzana; GROSSMANN, Maria Victória Eiras. 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, jan. 2007. Disponível em: <http://www.uel.br/proppg/portal/pages/arquivos/pesquisa/semina/pdf/semina_28_1_19_10.pdf>. Acesso em: 03 abr. 2018.
- [9] TIAN, Huafeng et al. Fabrication and properties of polyvinyl alcohol/starch blend films: Effect of composition and humidity. Elsevier: International Journal of Biological Macromolecules. Beijing, p. 518-523. fev. 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813016317500>>. Acesso em: 10 abr. 2018.
- [10] MALI, S.; SAKANAKA, L. S.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M. V. E. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. Carbohydrate Polymers, Barking, v.60, p.283-289, 2005.
- [11] PubChem. PubChem Open Chemistry Database. 2018. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>>. Acesso em: 04 maio 2018.
- [12] LUCAS, Alan Victor. Ultrassom na Engenharia Química. Utilização Industrial, pesquisas e perspectivas para o futuro. 2015. 47 f. Monografia (Especialização) - Curso de Engenharia Química, Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2015. Disponível em: <<https://sistemas.eel.usp.br/bibliotecas/monografias/2015/MEQ15002.pdf>>. Acesso em: 12 maio 2018.
- [13] ASTM E104-02(2012), Standard Practice for Maintaining Constant Relative Humidity by Means of Aqueous Solutions, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012, www.astm.org
- [14] ASTM D638-14, Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014, www.astm.org
- [15] GALDEANO, Melicia Cintia. Filmes e laminados biodegradáveis de amido de aveia com diferentes plastificantes, produzidos por *casting* e extrusão. 2007. 170 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência de Alimentos, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007. Disponível em: <http://bdt.ibict.br/vufind/Record/UEL_cfdb76855466935271c515d8ec294a3c>. Acesso em: 22 abr. 2018.
- [16] FOLLAIN, N. et al. Properties of starch based blends. Part 2. Influence of poly vinyl alcohol addition and photocrosslinking on starch based materials mechanical properties. Carbohydrate Polymers, [s.l.], v. 60, n. 2, p.185-192, maio 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.12.003>.

Disponível em:
<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861704004795>>. Acesso em: 10 jun. 2018.

[17] CALLISTER JUNIOR, William D.. Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Abordagem Integrada. 2. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2006. 702 p. Tradução de Sérgio Murilo Stamile Soares, M.Sc..