



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTACATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**ESTABILIDADE TÉRMICA DE FILMES BIODEGRADÁVEIS
PRODUZIDOS A BASE DE PROTEÍNA DE SOJA E AMIDO DE MILHO**

FERNANDA FABIANE SCREMIN

FLORIANÓPOLIS, NOVEMBRO DE 2004.



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

FERNANDA FABIANE SCREMIN

**ESTABILIDADE TÉRMICA DE FILMES BIODEGRADÁVEIS
PRODUZIDOS A BASE DE PROTEÍNA DE SOJA E AMIDO DE MILHO**

Monografia de estágio supervisionado apresentada
como requisito para a disciplina QMC5510-Estágio
Supervisionado – Curso Graduação em Química -
Departamento de Química – Universidade Federal
de Santa Catarina

ORIENTADOR: PROF. DR. VALDIR SOLDI

FLORIANÓPOLIS, NOVEMBRO DE 2004.

*Aos meus pais,
Joventino Scremin e Eliete,
à Micheline e à Laurinha,
Por todo amor e dedicação e por
Nunca deixarem que eu desistisse.*

“Tudo é Possível àquele que crê.”

(MT 9,23)

AGRADECIMENTOS

- A Deus, em primeiro lugar, por me dar forças para que eu vencesse todos os obstáculos e chegasse até aqui;
- Ao professor Dr. Valdir Soldi por acreditar no meu trabalho, pela orientação, pelo carinho e força nos momentos difíceis;
- A toda a minha família pelo incentivo e compreensão constantes, principalmente a meus pais Joventino Scremin e Eliete que sempre acreditaram no meu potencial;
- Ao Marcelo pela grande paciência, dedicação e carinho incondicional;
- Aos amigos do laboratório POLIMAT pela ajuda e carinho;
- À doutoranda Rosane, pela dedicação freqüente, paciência e por acreditar sempre no sucesso do meu trabalho dando todo o apoio necessário;
- À doutoranda Alexandra, pela grande e presente amizade, e ajuda nos momentos primordiais;
- Ao doutorando Vanderlei pela ajuda nas análises de degradação térmica;
- Às amigas: Ana Cristina, Jaqueline, Maia, Michele e Solange pela gratificante amizade e por me incentivarem nos momentos difíceis;

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	
1.1 – Polímeros	1
1.2 – Biopolímeros	1
1.3 – Blendas Poliméricas	2
1.4 – Proteína de Soja	4
1.5 – Amido de Milho	6
1.6 – Análise Térmica	7
1.7 – Espectroscopia na Região do Infravermelho	10
1.8 – Justificativa	10
CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS	
2.1 – Objetivos Gerais	12
2.1.1 – Objetivos Específicos	12
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS	
3.1 – Materiais	13
3.1.1 – Polímeros	13
3.2 – Métodos	14
3.2.1 – Preparo dos filmes	14
3.2.2 – Análise Térmica	14
3.2.3 – Espectroscopia no Infravermelho	15
CAPÍTULO 4 – DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	
4.1 – Termogravimetria e Parâmetros Cinéticos	16
4.2 – Espectroscopia de Infravermelho	20
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÃO	25
CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	27

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Representação gráfica das estruturas primária, secundária, terciária e quaternária das proteínas	5
Figura 2 – Representação da estrutura de amilose (a) e amilopectina (b)	6
Figura 3 – Esquema de curvas termogravimétricas típicas: (A) única perda de massa e (B) várias perdas de massa	8
Figura 4 – Representação da estrutura do amido em amilose (a) e amilopectina (b)	13
Figura 5 – Estrutura do plastificante: glicerol	13
Figura 6 – Curvas termogravimétricas para filmes de amido puro e proteína pura e suas blendas a uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$	16
Figura 7 – Curvas de TG(—) e DTG (----) para (A) amido puro, (B) 70/30 amido/proteína, (C) 50/50, (D) 30/70 amido/proteína, (E) proteína pura	17
Figura 8 – Gráfico de Energia de Ativação versus a fração de perda de massa para os filmes puros de amido e proteína e sua blendas (70/30, 50/50, 30/70).	19
Figura 9 – Espectro de FTIR do resíduo sólido do filme de amido puro (A), blenda 50/50 (B), e proteína pura (C) a diferentes temperaturas	21
Figura 10 – Espectro de FTIR dos produtos gasosos da degradação térmica dos filmes puros e da blenda 50/50 em diferentes temperaturas	23

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros termogravimétricos e cinéticos para os filmes puros de proteína de soja e amido de milho e suas blendas	18
---	----

RESUMO

Filmes de proteína de soja e amido de milho foram preparados em diferentes proporções e submetidos à análise de estabilidade térmica e parâmetros cinéticos por reação de degradação em atmosfera inerte. Os resíduos sólidos e produtos de decomposição gasosa foram identificados por espectroscopia de infravermelho. O filme de amido de milho é menos estável termicamente que o filme de proteína de soja. A mistura dos componentes reduziu a estabilidade térmica do filme quando comparado aos biopolímeros puros. O mecanismo de degradação térmica do amido parece ocorrer em uma só etapa, o que pode ser observado pelo valor constante da energia de ativação. Já a proteína pura e suas misturas, apresentaram um aumento da energia de ativação. O espectro dos resíduos sólidos para a proteína a diferentes temperaturas, apresentou, principalmente, bandas relacionadas com o estiramento C=O, deformação angular de N-H e deformação C-H. Para o amido, foram observadas absorções relativas aos estiramentos O-H e N-H livres e ligados, estiramento C=O de CO₂, CO e compostos carbonílicos. Para a blenda 50/50 observou-se a presença das bandas relativas a proteína de soja, e ao amido de milho. O produto gasoso para a proteína de soja, apresentou bandas de absorção características de CO₂, CO, C=O, NH₃ e ainda estiramentos C-H. Já o amido de milho puro apresentou absorções relacionadas ao estiramento O-H de álcool, C=O de CO₂, CO e compostos carbonílicos. A blenda 50/50 mostrou as mesmas características que a proteína de soja e o amido de milho puros.

1. INTRODUÇÃO

1.1 - Polímeros

A palavra polímero é derivada do grego, onde “poli” significa muitos e “mero”, partes ou unidades. Entende-se por polímeros a classe de materiais que consiste na repetição de átomos ou grupos de átomos (monômeros), que podem ser ligados uns aos outros formando cadeias longas de maneira que mudanças na massa molar por acréscimo ou remoção de unidades monoméricas não alteram as propriedades gerais.⁽¹⁾ Neste contexto, macromolécula é o termo mais geral que enquadra todas as moléculas de tamanho elevado, sendo polímero, o termo específico utilizado para moléculas grandes formadas por repetições de estruturas pequenas.⁽²⁾

Uma segunda definição, de acordo com a IUPAC (*International Union for Pure and Applied Chemistry*) relata ser o polímero “uma substância composta por moléculas caracterizada por repetição múltipla de uma ou mais espécies de átomos ou grupo de átomos (unidades constitucionais) ligadas umas nas outras em quantidades suficientes para prover uma série de propriedades que não variam marcadamente com a adição ou remoção de uma ou de poucas unidades constitucionais”.⁽³⁾

No entanto, as duas definições acima descritas concordam com o fato de que estas moléculas ou macromoléculas podem se apresentar em diferentes arranjos macromoleculares, dependentes do tipo do monômero utilizado e das variações térmicas sofridas por estes materiais.⁽⁴⁾

1.2 –Biopolímeros como formadores de filmes

O crescente acúmulo de lixo não biodegradável, aliado à dificuldade de reciclagem da maioria das embalagens sintéticas disponíveis na atualidade, tem lançado um desafio à comunidade científica mundial no sentido de incrementar as propriedades das embalagens atuais e/ou de desenvolver materiais biodegradáveis com características que permitam a sua utilização em embalagens. Nesta procura, surgiu o conceito de biofilmes, que são filmes flexíveis e formados a partir de macromoléculas biológicas, como as proteínas e os polissacarídeos.⁽⁵⁾

Biopolímeros como polissacarídeos e proteínas, têm despertado interesse como matérias primas para embalagens comestíveis e/ou biodegradáveis. Com propriedades físicas semelhantes às dos plásticos convencionais, os biopolímeros (plásticos biodegradáveis), obtidos a partir destas fontes de carbono renováveis, apresentam a característica única de se degradarem em ambientes ricos em microrganismos no período de seis meses a um ano. ⁽⁶⁾

A aplicação comercial para esses materiais são as embalagens descartáveis, o que garante por si só, a justificativa para o presente trabalho. Outra aplicação igualmente promissora, tanto pelo aspecto inovador como por vantagens comparativas em relação a outros materiais, são as aplicações envolvendo a liberação controlada de fármacos. ⁽⁷⁾

Apesar das proteínas de origem vegetal serem mais amplamente estudadas, provavelmente devido à sua abundância e baixo custo nos países desenvolvidos, estudos recentes demonstraram que as proteínas animais possuem excelente capacidade formadora de biofilmes. De modo geral, os biofilmes formados com essas proteínas apresentam propriedades funcionais interessantes. ⁽⁵⁾ Neste âmbito, as proteínas apresentam a vantagem de possuírem na sua estrutura até 20 monômeros (aminoácidos) diferentes, permitindo um alto potencial de ligações intermoleculares. ⁽⁸⁾

Há, ainda, uma classificação geral baseada na natureza do material usado para a sua produção. Filmes a base de proteínas, polissacarídeos, lipídeos e compósitos são os biopolímeros capazes de formarem filmes. Dentro desta classe encontram-se: proteínas do soro de leite, gelatina, caseína, zeína de milho, proteínas de clara de ovo, polissacarídeos como os derivados hidrossolúveis de celulose (metilcelulose, hidroxipropilmetilcelulose, hidroxipropilcelulose), goma gelana, goma xantana, pectina, lipídeos e finalmente a proteína de soja e o amido. ⁽⁹⁾

1.3- Blendas Poliméricas e a formação de filmes

O desenvolvimento de novos polímeros, na maioria das vezes, visa obter determinado material polimérico, para satisfazer uma ou mais propriedades específicas. Entretanto, para algumas utilizações o material deveria apresentar uma propriedade diferente, como por exemplo, maior rigidez, brilho, flexibilidade. Neste caso a adição de outro componente pode levar a obtenção de uma mudança na propriedade específica em relação ao polímero puro. ⁽¹⁰⁾

As misturas físicas de dois ou mais polímeros de alta massa molar em conjunto com um plastificante e um solvente tem se mostrado eficiente para a obtenção destes novos materiais poliméricos denominado blendas poliméricas. A mistura polimérica freqüentemente exibe propriedades superiores quando comparadas às propriedades de cada componente polimérico individualmente.⁽¹⁰⁾

Além da mistura, também a presença de plastificantes pode ser requerida visando o melhoramento da solubilidade dos componentes formadores do filme e em solvente comum, bem como sua elasticidade. Um requisito básico para o plastificante é que seja miscível com o polímero e possuir solubilidade semelhante no solvente.⁽¹¹⁾

Um plastificante é uma substância não volátil, com um ponto de ebulição alto, miscível e quando adicionado a outro material altera suas propriedades físicas e ou mecânicas. Conforme McHugh e Krochta, os polióis como sorbitol, glicerol, polietilenoglicol são plastificantes efetivos devido a suas habilidades em reduzir as ligações de hidrogênio internas ao mesmo tempo em que aumentam os espaços intermoleculares.⁽¹²⁾

Com relação à miscibilidade entre os componentes, uma blenda polimérica é considerada miscível quando as moléculas ou segmentos de moléculas estão homogeneamente misturados constituindo uma única fase e a variação da energia livre de Gibbs de mistura (ΔG_m) é menor que zero. Assim, ΔG_m demonstra a espontaneidade para a obtenção de blendas miscíveis, definida na equação 1, onde ΔH_m é a variação da entalpia da mistura,

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1)$$

ΔS_m é a variação de entropia da mistura e T a temperatura. Para a mistura de polímeros, devido à sua massa molar elevada, a ΔS_m é geralmente muito baixa, não sendo muito significativa na Equação 1. Portanto o termo responsável para que a miscibilidade ocorra na presença de interações específicas é ΔH_m .⁽¹³⁾

Em geral, para se obter uma blenda miscível, normalmente é necessário que exista uma interação específica entre os componentes da blenda, como ligação de hidrogênio, dipolo-dipolo, transferência de carga ou complexação ácido base.⁽¹⁴⁾

Os produtos da mistura polímero-polímero, polímero – copolímero ou copolímero – copolímero, podem ser tanto miscíveis quanto imiscíveis. É importante salientar que a aplicabilidade de blendas imiscíveis não é perdida ou desprezada, ou seja, a maioria das

blendas imiscíveis são utilizadas como materiais de engenharia. As blendas imiscíveis podem ainda sofrer uma modificação na interface e/ou na morfologia, obtendo-se as blendas compatíveis, que apresentam propriedades mecânicas diferentes dos componentes puros, devido às interações interfaciais que possam existir. ⁽¹⁴⁾

1.4 – Proteína de Soja

As proteínas de origem vegetal estão entre os maiores biopolímeros encontrados na natureza. Há muitas aplicações para as proteínas tais como: material, fibras e plásticos são produzidos de proteínas como caseína e zeína. Dentre estas proteínas, a proteína de soja tem a vantagem de ser economicamente competitiva, biodegradável e de fácil disponibilidade, ⁽⁵⁾ além de o Brasil ser o maior exportador de soja do mundo.

Muito da pesquisa em proteína de soja foi conduzida na década de 1940. A partir desta década, a proteína de soja foi bastante usada como recheio ou extensor para diminuir o custo dos plásticos derivados do petróleo. Hoje é usada como recheio nos plásticos derivados do petróleo para aumentar a biodegradabilidade. ⁽⁵⁾

Assim como outras importantes macromoléculas de origem biológica, a proteína de soja é formada por moléculas menores. Mas, ao contrário dos ácidos nucléicos, as proteínas não apresentam estruturas regulares e uniformes. Isto se deve ao fato de que os vinte aminoácidos presentes nas proteínas apresentam propriedades físicas e químicas muito distintas. ⁽⁵⁾

As proteínas apresentam quatro níveis de organização estrutural (primária, secundária, terciária e quaternária), o que confere uma classificação em termos de organização. A estrutura primária refere-se a seqüência de vinte aminoácidos nas ligações peptídicas. Proteínas ou polipeptídeos são polímeros de aminoácidos ligados por ligações peptídicas. A preponderância de polaridade e hidrofobicidade dos aminoácidos conferem usualmente alta solubilidade em água para as proteínas das plantas. ⁽⁵⁾

A alta solubilidade da proteína de soja é um desafio para usá-la como um biomaterial. Em outras aplicações industriais e alimentícias, a solubilidade é um atributo importante. ⁽⁵⁾

A estrutura secundária se refere à extensão ou conformação (arranjo) das cadeias polipeptídicas. A estrutura terciária descreve o desdobramento dos elementos estruturais secundários e especifica as posições de cada átomo da proteína, incluindo as das cadeias

laterais. A estrutura quaternária se refere a como as subunidades de polipeptídeos são organizadas espacialmente.⁽⁵⁾

A Figura 1, refere-se a estrutura primária, secundária, terciária e quaternária de uma proteína.

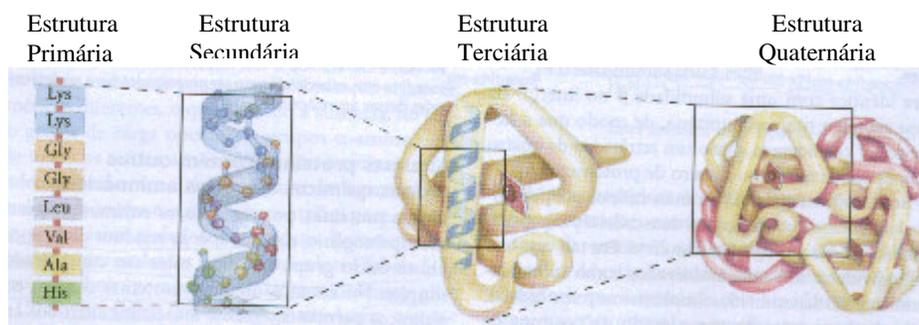


Figura 1 – Representação gráfica das estruturas primária, secundária, terciária e quaternária das proteínas.

Experimentos recentes mostram que a proteína de soja sozinha ou misturada com outros biopolímeros, como o amido por exemplo, pode ser moldada como constituinte dos plásticos como embalagens descartáveis, utensílios, e brinquedos. Os plásticos moldados demonstram propriedades mecânicas e resistência a água adequados para muitos produtos disponíveis comercialmente. Depois de consumidos, os materiais usados podem ser coletados, processados e utilizados como ração animal ou adubo para o solo, o que compete uma completa utilização do material e soluciona os problemas de poluição ambiental.⁽⁵⁾

Os filmes produzidos a partir de proteína de soja têm demonstrado boa barreira para o oxigênio e bloqueador – UV. O filme de proteína de soja, portanto, é usado com material em embalagens, protegendo as mercadorias da luz UV que induz a oxidação e a deterioração das mesmas. Os filmes de proteína de soja são ideais para adubos do solo e outros usos na agricultura e na horticultura.⁽⁵⁾

Como é biodegradável, inflamável e com propriedades não-eletrostáticas, os plásticos feitos a base de proteína de soja têm características únicas e atrativas. Portanto a proteína de soja é uma fonte renovável para a produção de plásticos, apresentando além de outras propriedades um valor agregado bastante competitivo.⁽⁵⁾

1.5–Amido de Milho

Alimentos com amido sempre tiveram importância na dieta das pessoas. Cerca de 70 a 80% das calorias consumidas pelos humanos provêm do amido. Não é surpreendente que outras aplicações para este material natural abundante tenham sido desenvolvido cedo na história do homem. ⁽⁵⁾

O amido é a mais abundante reserva de carboidratos contida nas plantas. Contém geralmente 20% de uma fração solúvel em água, a amilose (Figura 5a) e 80% de uma fração insolúvel em água, a amilopectina (Figura 5b). A amilose e a amilopectina são constituídas de unidades de D-(+)-glicose, além de corresponderem a carboidratos de alto peso molecular e fórmula $(C_6H_{10}O_5)_n$, mas diferem em tamanho e estrutura molecular. ⁽⁷⁾

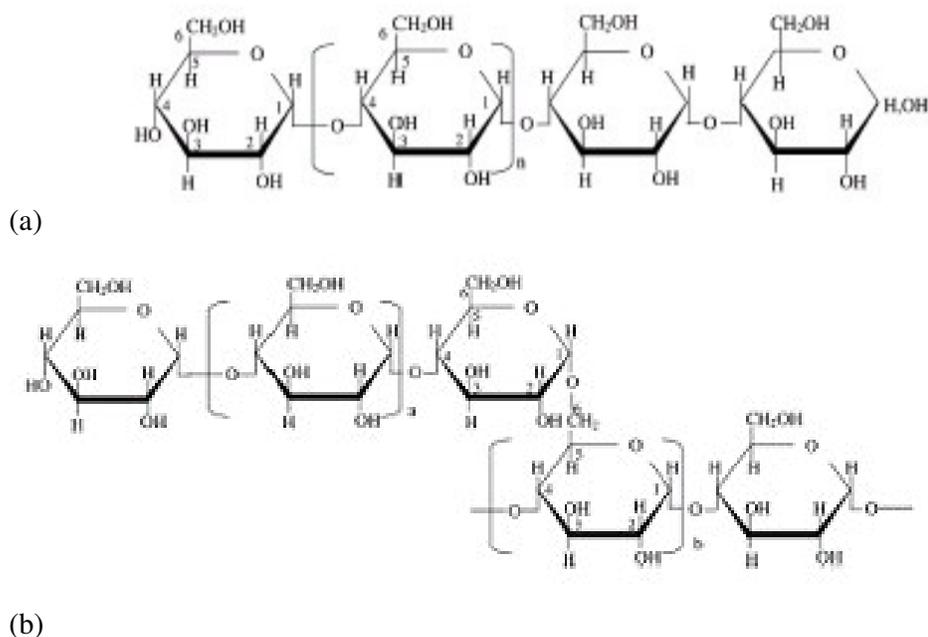


Figura 2 - Estrutura da amilose (a) e da amilopectina (b).

A amilose é uma molécula relativamente longa e pode ser definida como uma molécula linear composta por unidades α -D-glicopiranosil, unidas por ligações α (1→4) (Figura 5b). Possui poucas ramificações unidas através de ligações α (1→6). A amilose diferencia-se da amilopectina através da massa molecular, grau de polimerização e também pela quantidade relativa de componentes minoritários associados a esta molécula,

já que a molécula de amilose apresenta-se complexada com lipídios presentes no grânulo do amido.⁽¹⁶⁾

A amilopectina é uma molécula mais longa que a amilose e é formada de aproximadamente 95% de ligações α (1 \rightarrow 4) e 5% de ligações α (1 \rightarrow 6) (figura 5a). Da mesma forma que a amilose, a amilopectina varia seu peso molecular, estrutura e propriedades de acordo com sua origem botânica.⁽¹⁶⁾

O amido possui uma cristalinidade relativa entre 15 e 45%. A gelatinização é usada para descrever a expansão e hidratação dos grânulos de amido quando estes são aquecidos na presença de água. Este processo é seguido pelo rompimento da ordem molecular dos grânulos e conseqüentemente perda da cristalinidade.⁽¹⁷⁾ O amido de milho possui a temperatura de gelatinização em torno de 65°C e uma variação de entalpia de gelatinização (ΔH) de aproximadamente 14 J/gm.s.⁽¹⁸⁾

1.6– Análise Térmica

Análise térmica é o conjunto de técnicas, através das quais uma propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura, enquanto uma substância é submetida a uma programação controlada de temperatura.⁽²⁾ Podemos destacar entre elas, a termogravimetria (TG) a qual foi utilizada neste trabalho.

A termogravimetria consiste na utilização de uma balança sensível, na qual observa-se a perda de massa de uma amostra em função da temperatura a uma taxa constante de aquecimento. A taxa de aquecimento é geralmente escolhida em função da resolução desejada no experimento ou da produtividade de cada situação específica. Em polímeros, as aplicações da termogravimetria compreendem desde análises de estabilidade térmica, decomposição térmica, informações a respeito da seqüência monomérica, como também a identificação de impurezas e água.⁽¹⁹⁾

A Figura 3 mostra dois tipos característicos de curvas termogravimétricas possíveis, onde se observa uma única perda de massa (A) e uma outra onde a perda de massa ocorre em várias etapas (B).⁽²⁰⁾

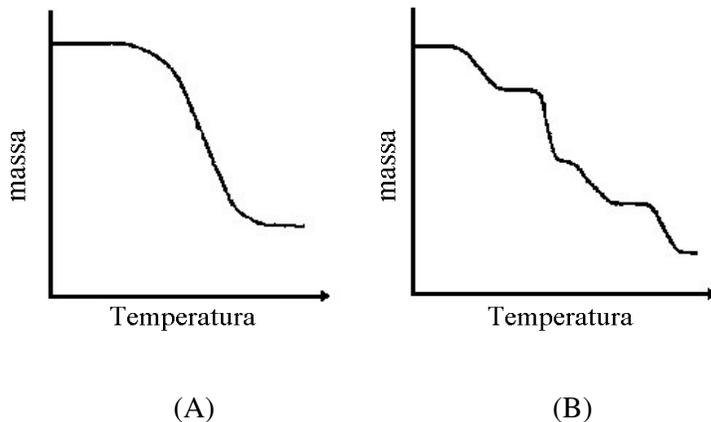


Figura 3 – Esquema de curvas termogravimétricas típicas: (A) única perda de massa e (B) várias perdas de massa.

Vários são os fatores experimentais e instrumentais que afetam os resultados da termogravimetria. Entre eles, podemos citar a velocidade de aquecimento, atmosfera do forno e geometria do cadinho. A velocidade de aquecimento afeta decisivamente a temperatura de decomposição, sendo mais elevada quanto maior a velocidade de aquecimento.⁽²⁰⁾

As análises termogravimétricas (TG) podem ser relacionadas com a degradação térmica dos polímeros, assumindo-se uma reação de “pseudo ordem n^{th} ” para as equações cinéticas onde n é a ordem de reação, e cujo valor é tipicamente igual a unidade ou zero. Na maioria dos processos cinéticos de degradação, a velocidade da reação pode ser expressa como o produto de uma função dependente da temperatura $k(T)$, e de um termo dependente da concentração ou conversão, $f(X)$, conforme a Equação 2, onde T é a temperatura absoluta, X é conversão

$$r = \frac{dX}{dt} = k(T) f(X) \quad (2)$$

representada pela razão entre o peso do polímero volatilizado e o peso inicial do polímero e r a velocidade de conversão ou composição por unidade de tempo(t). O termo $k(T)$ expressa a constante de velocidade que pode ser definida pela usual equação de Arrhenius (Equação 3), onde E_a é a energia de ativação do processo cinético,

$$k(T) = A \exp (-E_a/RT) \quad (3)$$

A é o fator pré-exponencial e R a constante universal dos gases. Assumindo uma relação cinética de orden n^{th} , o termo dependente da conversão pode ser definido pela Equação 4.

$$f(X) = (1-X)^n \quad (4)$$

A quantidade $(1-X)$ pode ser substituída por W , a fração de massa remanescente na curva de TGA conforme as Equações 5 e 6.

$$r = \frac{dX}{dt} = AW^n \exp (-E_a/RT) \quad (5)$$

$$\ln r = \ln (-dW/dt) = \ln A + n \ln W - E_a/RT \quad (6)$$

Uma das maneiras mais usuais para determinar os parâmetros cinéticos é a utilização de múltiplas curvas de TGA obtidas usando diferentes velocidades de aquecimento. Na mesma conversão o termo $n \ln W$ é constante e então a Equação 6 pode ser reescrita:

$$\ln r = -E_a(-1/RT) + (\ln A + n \ln W) = E_a (-1/RT) + \text{cte} \quad (7)$$

Um dos métodos mais utilizados para a determinação dos parâmetros cinéticos e com base na Equação 7 é o de Osawa, onde o gráfico de $\ln r$ versus $[-1/(RT)]$ deve ser linear com inclinação igual a E_a .

1.7- Espectroscopia na Região do Infravermelho

A radiação infravermelha situa-se no espectro da radiação eletromagnética na faixa aproximada de 10.000 a 100 cm^{-1} . A interação dessa radiação com matéria pode originar absorção, quando o comprimento de onda da mesma coincide com uma frequência natural de oscilação, originada pelos modos vibracionais. Além disso, há o requerimento de que o modo vibracional considerado leve a variações do momento dipolar para que tal absorção origine bandas na região do espectro vibracional. Estas vibrações são quantizadas dando origem ao espectro vibracional, que costuma aparecer como uma série de bandas características das ligações químicas e grupos funcionais presentes no composto.⁽²¹⁾

Através da análise dos espectros na região do infravermelho pode-se caracterizar polímeros e também blends poliméricas, através da detecção de grupos funcionais, como também identificar a presença de interações moleculares, tais como: ligações de hidrogênio, interações dipolares e complexação.⁽²¹⁾

A caracterização pode ser feita através de deslocamentos, variações de intensidade, alargamento ou aparecimento de novas bandas. Deslocamentos nas bandas de absorção dos grupos $-\text{OH}$, na região entre 3000 e 3600 cm^{-1} , $-\text{NH}$, na região entre 3300 e 3500 cm^{-1} , $-\text{CN}$, entre 2100 e 2400 cm^{-1} , e em estiramentos de grupos carbonílicos na faixa de 1720 à 1780 cm^{-1} , entre outros, podem ser observados quando ocorrem algum tipo de interação em sistemas poliméricos.⁽²²⁾

As modificações observadas no espectro podem então ser correlacionadas com as interações denominadas de intramolecular (no próprio polímero) e também intermolecular, consideradas entre dois polímeros constituintes de uma blenda qualquer, o que torna esta técnica uma das principais ferramentas no estudo da interação em misturas poliméricas.⁽²²⁾

1.8 – Justificativa

As aplicações e formulações de biofilmes e coberturas comestíveis em alimentos são diversas. Filmes comestíveis ou biodegradáveis são produzidos a partir dos polímeros de origem biológica (biopolímeros) capazes de formar uma matriz contínua e a aplicação destes filmes como embalagem ou cobertura de alimentos ou qualquer outro produto, depende do conhecimento e da caracterização das propriedades físico-químicas dos filmes.

Como a funcionalidade de filmes de biopolímeros é geralmente afetada pela estrutura do polímero, composição do filme, plastificante utilizado e umidade relativa do ambiente⁽²³⁾, o estudo das propriedades ligadas com o comportamento e característica da molécula é primordial.

O estudo da interação polímero – plastificante, características físico-químicas do biofilme e conhecimento de propriedades térmicas como a degradação, são de grande interesse, pois estas propriedades determinam o comportamento do material durante o processamento, a manipulação o armazenamento e o consumo. Acrescenta-se a este fato, a redução do uso de materiais oriundos de fontes não renováveis, o que aliado aos parágrafos anteriores, vem justificar a realização deste trabalho.

2. OBJETIVOS

2.1 - Objetivos Gerais:

- Preparar e estudar as propriedades térmicas de filmes biodegradáveis produzidos a base de proteína de soja e amido de milho.

2.1.1 - Objetivos Específicos:

- Preparar filmes de amido de milho, proteína de soja e suas misturas nas seguintes proporções: 100/0 (proteína pura), 70/30, 50/50, 30/70, 0/100 (amido puro) com adição de plastificante;
- Avaliar o comportamento térmico dos filmes formados através de técnicas de termogravimetria;
- Avaliar as propriedades térmicas dos filmes formados, bem como de seus componentes no estado sólido e gasoso, através das técnicas espectroscópicas na região do infravermelho (FTIR);
- Avaliar os parâmetros cinéticos, tais como energia de ativação (E) e fator pré-exponencial (A) utilizando o método descrito por Osawa;

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

3.1.1- Polímeros

A proteína de soja SUPRO 500 E foi gentilmente cedida pela Solae.

O amido de milho foi obtido junto à Sigma Aldrich. A Figura 4 (a e b) apresenta a fórmula estrutural do amido de milho.

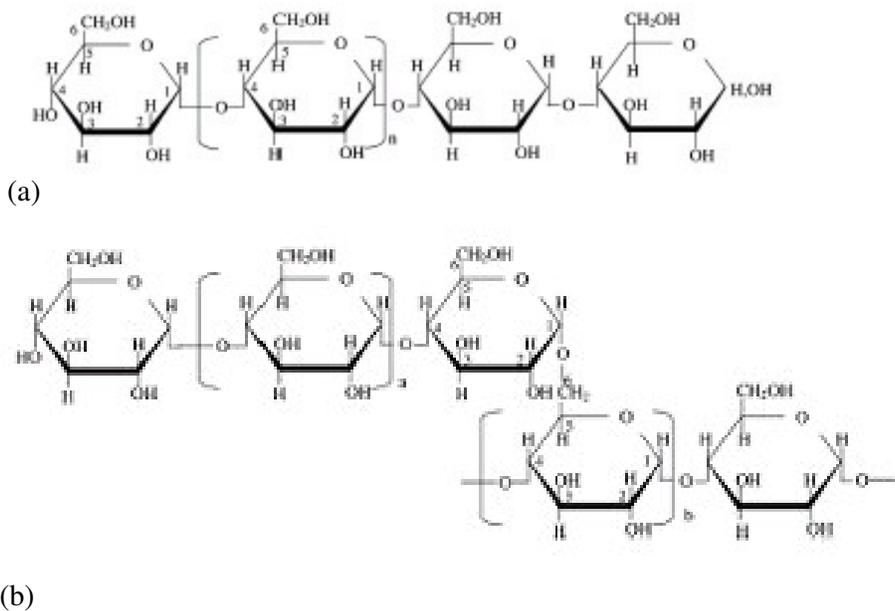


Figura 4 - Estrutura da amilose (a) e da amilopectina (b)

O glicerol (Nuclear), foi o plastificante usado para a obtenção dos filmes.

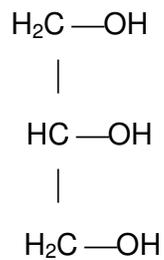


Figura 5 - Estrutura do plastificante glicerol

Os reagentes e polímeros utilizados neste trabalho foram utilizados sem prévia purificação.

3.2 Métodos

3.2.1 - Preparo dos filmes

Os filmes foram preparados pela mistura de soluções a diferentes porcentagens em mol de proteína de soja e amido de milho, usando água como solvente e 20% de plastificante para cada filme. Para a proteína de soja o pH das soluções foi 10. As soluções foram então misturadas por agitação e aquecidas até 70 °C. Após atingir a temperatura desejada, as soluções foram retiradas e mantidas sob agitação durante o resfriamento. Após duas horas de agitação, a mistura foi vertida sobre uma placa de poliestireno (15 cm de diâmetro). Após a evaporação do solvente à temperatura ambiente, os filmes foram secos sob vácuo à temperatura ambiente durante dois dias, antes de serem realizadas as análises.

3.2.2 - Análise Térmica

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas inicialmente com o objetivo de avaliar a estabilidade térmica (temperatura de decomposição) dos componentes puros e das blendas.

A degradação dos filmes foi analisada em um aparelho de análise termogravimétrica Shimadzu 50 com fluxo de nitrogênio (50 mL.min⁻¹). Os experimentos não-isotérmicos foram executados na faixa de temperatura entre 25 a 600°C com taxas de aquecimento de 10, 20 e 40 °C min⁻¹. Os parâmetros cinéticos foram obtidos usando o método de Osawa e a energia de ativação aparente e o fator pré-exponencial foram determinadas usando o software associado ao TGA – 50.

3.2.3 – Espectroscopia no Infravermelho

As análises de infravermelho (FTIR) foram realizadas em um espectrofotômetro com transformada de Fourier Perkin Elmer 16 PC, com uma resolução de 4 cm^{-1} , na faixa de $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$. No processo de degradação térmica foram obtidos espectros de FTIR dos resíduos sólidos e produtos gasosos formados a partir de amostras submetidas ao aquecimento num forno tubular com temperatura controlada. Amostras de aproximadamente 100mg (para resíduos sólidos e gases envolvidos) foram aquecidas sob atmosfera de nitrogênio (50cm^{-1}) com uma taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} . Os resíduos sólidos foram resfriados à temperatura ambiente, e o espectro foi obtido usando-se um suporte de KBr. Para as análises de FTIR dos produtos gasosos envolvidos, estes foram coletados em uma célula para a obtenção de espectro infravermelho de gases durante a degradação das amostras em um forno tubular.

4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 – Termogravimetria e parâmetros cinéticos

Os termogramas de análise termogravimétrica e suas respectivas derivadas para os filmes de amido e proteína puros e suas respectivas blendas, estão apresentadas na Figura 6 e Figura 7, respectivamente.

Na Figura 6, observa-se tanto nos filmes puros, quanto nas blendas, um comportamento semelhante no primeiro estágio de perda de massa. Este primeiro estágio, observado aproximadamente entre 50°C e 150°C, está relacionado com a perda de água ligada e a perda de água livre e não foi considerado para a determinação dos parâmetros cinéticos. O segundo e o terceiro estágio (quando presente) de perda de massa, o qual está associado com a degradação do filme, foi analisado em maior detalhe para se determinar os parâmetros cinéticos dos filmes puros de amido de milho e proteína de soja, bem como as blendas.

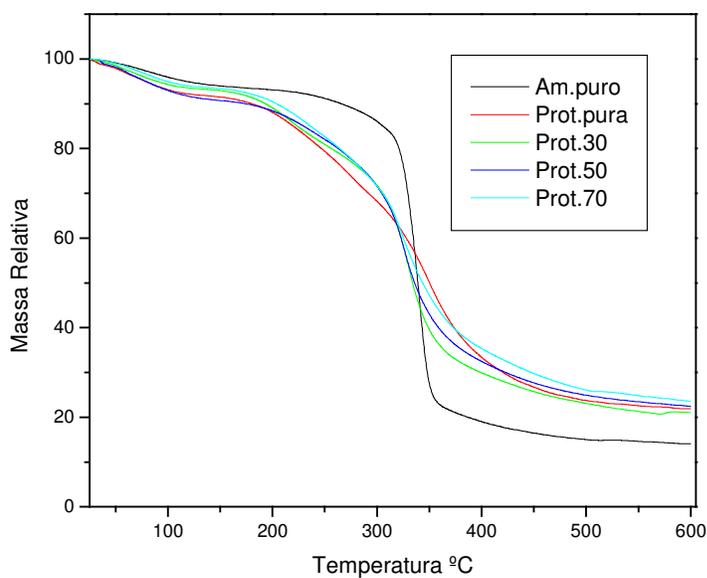


Figura 6 – Curvas termogravimétricas para filmes de amido puro, proteína pura e suas blendas (70/30 proteína/amido, 50/50 proteína/amido, 30/70 proteína/amido), com taxa de aquecimento de 10°Cmin⁻¹.

De acordo com a Figura 7A, observa-se que a degradação do amido puro inicia em aproximadamente 320.89°C e tem sua degradação máxima em 340.10 °C. A degradação da proteína pura (Figura 7E), parece ocorrer em duas etapas, sendo que a segunda etapa tem seu pico de degradação máxima em aproximadamente 349.80 °C.

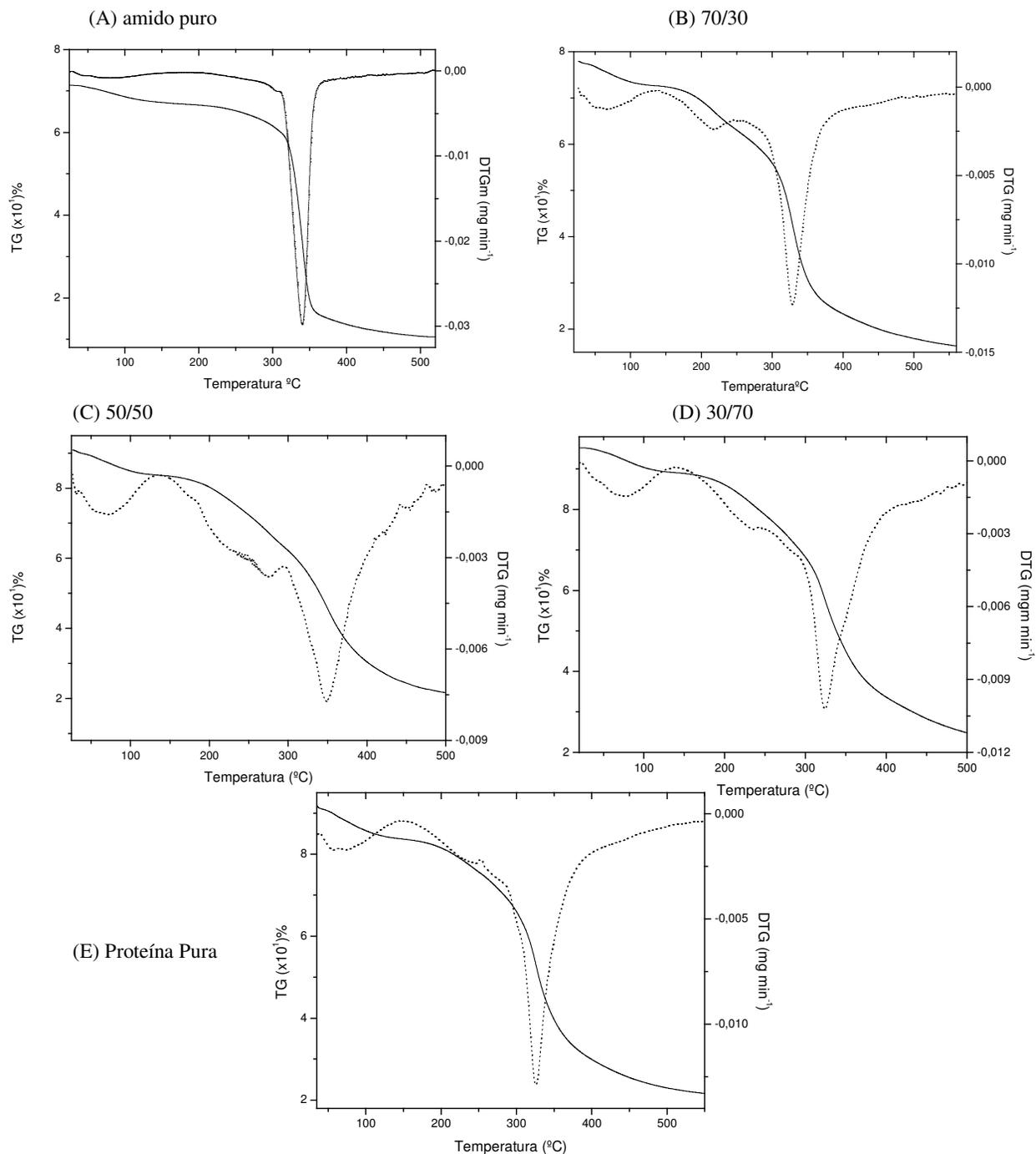


Figura 7 – Curvas de TG(—) e DTG (----) para: (A) amido puro, (B) 70/30 amido/proteína (C) 50/50, (D) 30/70 amido/proteína, (E) proteína pura.

Quando se comparam as misturas a proteína de soja pura (Tabela 1), observa-se que, com a adição de amido, a temperatura de degradação inicial diminui, e também há uma diminuição na temperatura de degradação máxima. Isto pode ser a indicação da diminuição na estabilidade térmica das blendas em relação à proteína de soja pura.

Tabela 1 - Parâmetros termogravimétricos e cinéticos para os filmes puros de proteína de soja e amido de milho e suas misturas.

Filme	T _i (°C)	T _{máx.} (°C)	T _{final} (°C)	E (KJ mol ⁻¹)	Resíduo (%)
Proteína pura	320.89	349.80	351.91	120.43	32.16
70/30	311.32	324.12	378.37	133.69	27.54
50/50	284.72	325.42	352.34	116.34	30.32
30/70	297.35	328.78	368.44	137.00	26.28
Amido puro	302.39	340.10	357.45	116.64	16.65

O decréscimo na estabilidade térmica dos sistemas está ligado aparentemente a mudanças na estrutura da proteína provocada pela adição do amido. Esta mudança na estrutura da proteína pode promover a ruptura das ligações intermoleculares de baixa energia que mantêm a conformação da proteína e interrompe a continuidade da matriz protéica induzindo, assim, um decréscimo nas estruturas termicamente estáveis.⁽²⁴⁾

Durante o aquecimento, a estrutura ordenada inicial dos filmes e suas blendas são gradualmente destruídas. Isto pode ser possível após a quebra das ligações de hidrogênio inter- e intramolecular as quais são responsáveis pela manutenção do ordenamento da matriz polimérica nos filmes protéicos.⁽²⁵⁾

Em relação à massa residual (%) após o aquecimento a 600°C, os valores situam-se entre 16 – 32% para todos os sistemas estudados. As blendas apresentam as massas residuais similares, o que deve ser atribuída à estrutura protéica idêntica presente em todos os filmes. Estes resíduos por sua vez, são compostos inorgânicos remanescentes da degradação térmica majoritariamente grupos fosfato e ou, ainda, compostos provenientes da purificação destes compostos.

As energias de ativação (E_a) para a degradação térmica dos sistemas estudados foram determinadas utilizando-se o método de Osawa. Os valores de E_a versus a fração de perda de massa (α) são apresentados na Figura 8.

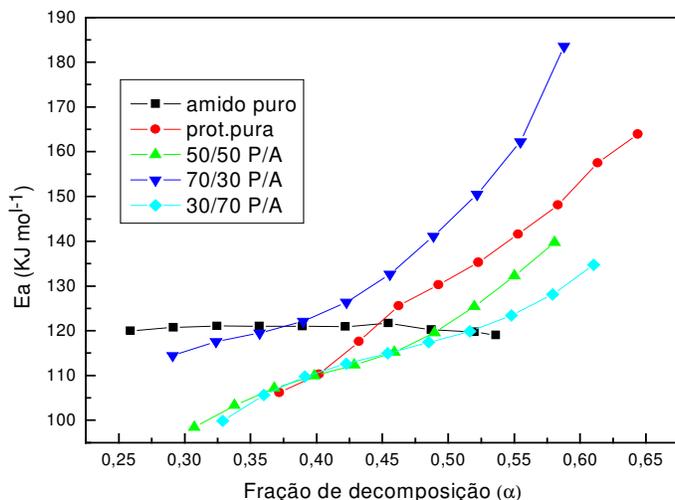


Figura 8 – Gráfico de Energia de Ativação (E_a) versus a fração de perda de massa (α) para os filmes de amido e proteína puros e sua blends (70/30, 50/50, 30/70).

Como pode ser observado ocorre um aumento significativo dos valores de energia de ativação (E_a), para a degradação térmica das misturas e da proteína pura, quando a fração de perda de massa é superior a $\alpha \approx 0,5$. Neste caso, o aumento da energia pode estar relacionado à presença de ligações químicas cruzadas (crosslinking), como é descrito na literatura para proteínas concentradas e gelatinas⁽²⁴⁾. Grupos reativos de aminoácidos nas proteínas (como grupos hidroxilas, grupos carbonila, grupos sulfídricos e grupos aminos) são responsáveis pelas reações de crosslinking durante o aquecimento.⁽²⁵⁾

Para as misturas de proteína e amido (70/30), foi observado um efeito sinérgico quando comparado aos polímeros puros. Este comportamento sinérgico pode estar relacionado a mudanças no mecanismo de degradação.^{(26) (27)} Para as demais misturas (50/50 e 30/70 (proteína/amido)), foi observado um efeito aditivo entre os compostos, proporcional a sua quantidade na mistura.

A variação da energia de ativação (E_a) está relacionada às variações no mecanismo de degradação para os filmes estudados, e geralmente alterações em um mecanismo de

reação são um reflexo da presença de múltiplas e competitivas etapas na degradação do polímero.⁽²⁸⁾

Como se observa no gráfico, os valores de energia de ativação para os sistemas estudados estão no intervalo de 100-190 kJ mol⁻¹ até uma fração de perda de massa $\alpha \approx 0,65$. Considerando que a cisão de ligações químicas fracas está associada com valores de energia menores que 100 kJ mol⁻¹, os resultados apresentados sugerem que a presença da proteína nos filmes faz com que o processo de degradação térmica ocorra via cisão randômica de ligações químicas fortes na cadeia protéica, e que houve uma alteração no mecanismo de degradação com fração de perda de massa.⁽²⁹⁾

4.2 – Espectroscopia de infravermelho

O espectro de FTIR de produtos gasoso e resíduo sólidos é formado quando as amostras são aquecidas em determinadas temperaturas de modo a relacionar o mecanismo de degradação térmica (produtos da reação) com os resultados termogravimétricos.

A Figura 9 apresenta os espectros de FTIR dos resíduos sólidos para os filmes puros de amido e proteína e para a blenda 50/50 a diferentes temperaturas de degradação. As temperaturas para análise de FTIR foram definidas usando-se as curvas de TGA e também a temperatura de degradação máxima do filme, como apresentado na Tabela 1.

Como se pode notar na figura, os espectros dos resíduos a temperaturas mais elevadas apresentam uma banda larga por volta de 3400cm⁻¹ indicando a presença de água. Porém sua procedência não é resultado da degradação dos polímeros, pois estes se tratam de resíduos sólidos obtidos a temperaturas elevadas (bem acima do ponto de ebulição da água). De acordo com Severgnini et al., o espectro de KBr utilizado na preparação das pastilhas apresenta a mesma banda observada nos espectros citados acima. No entanto, se for levada em conta a ampliação da escala de transmitância que se refere anteriormente, percebe-se que a quantidade de água presente é mínima e pode ser decorrente de erros experimentais ocorridos no preparo das amostras.⁽³⁰⁾

Para a proteína de soja pura, (Figura 9(A)), à temperatura ambiente foram observadas bandas relacionadas com o estiramento C=O em 1630 cm⁻¹ (amida I), deformação angular de N-H em 1530 cm⁻¹ (amida II) e deformação C-H em aproximadamente 1450cm⁻¹. A banda de absorção em aproximadamente 1230 cm⁻¹ é

atribuída ao estiramento C-N e a banda vibracional de N-H (amida III). A banda em aproximadamente 1100 cm^{-1} é aparentemente formada por diferentes grupos tais como deformação angular fora do plano de C-H (de estruturas primárias) e PO^{2-} ou estiramentos P-OH de grupos éster fosfato, ⁽³¹⁾ os quais estão presentes em quantidade significativa na proteína de soja pura e em outras proteínas.

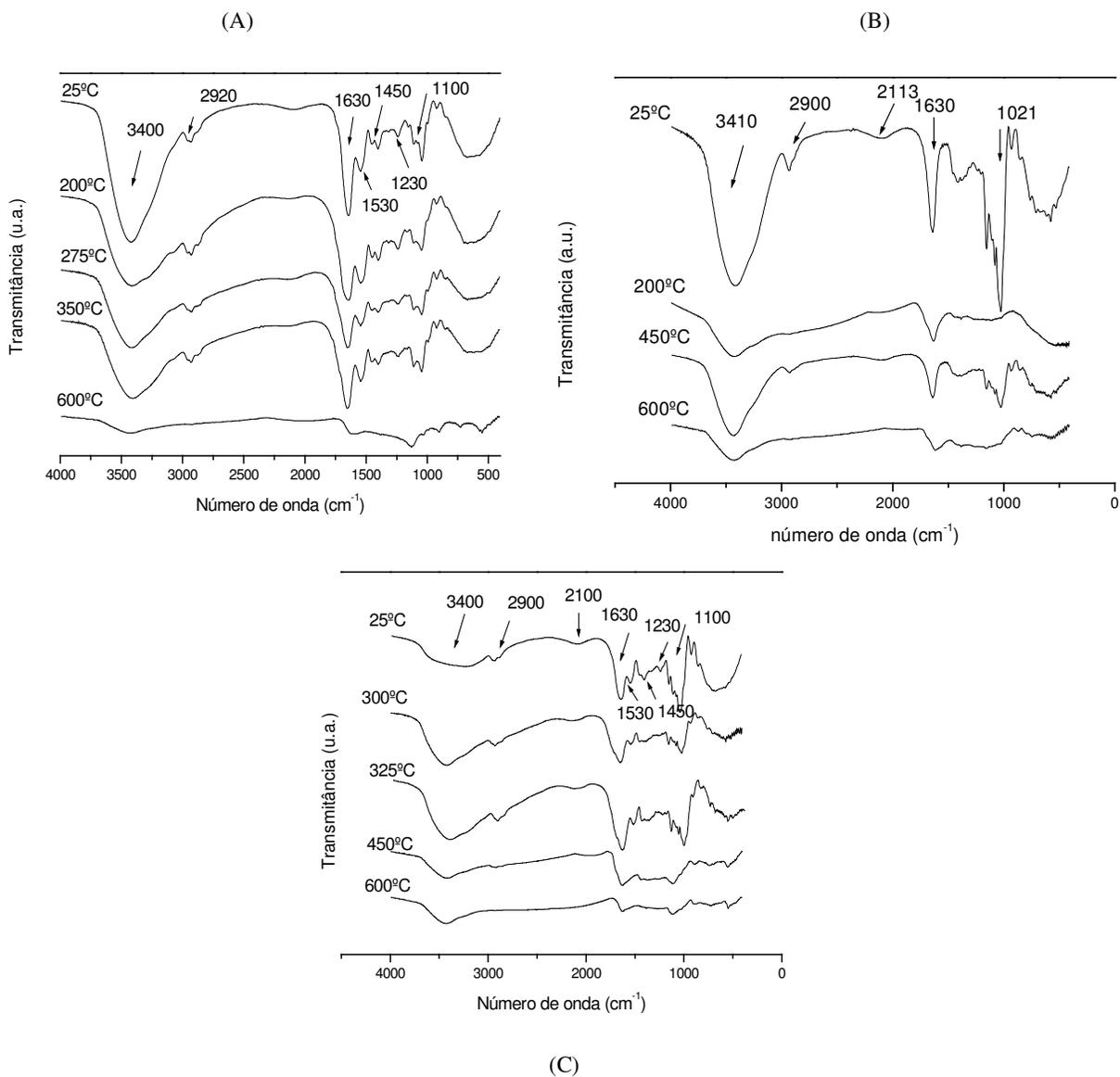


Figura 9 – Espectro de FTIR do resíduo sólido do filme de: (A) proteína pura, (B) amido puro e (C) blenda 50/50, a diferentes temperaturas.

A banda larga de absorção observada no intervalo $3600 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ é atribuída a grupos O-H e N-H livres e ligados. A presença de grupos O-H e N-H na proteína de soja, O-H no glicerol (plastificante) e O-H na água absorvida, é certamente capaz de formar ligações de hidrogênio inter e intramoleculares com grupos C=O de parte dos aminoácidos (grupos peptídicos e carbonílicos) na estrutura da proteína. À temperatura ambiente também há estiramentos de C-H de estruturas de grupos saturados de CH_2 e CH_3 , observados no intervalo de $2980\text{-}2850\text{cm}^{-1}$.⁽²¹⁾

Ainda para a proteína, a 200°C foi observado praticamente o mesmo espectro FTIR. Algumas alterações aconteceram com a banda a 3400cm^{-1} , relacionada aos grupos O-H e N-H, onde a banda diminuiu de intensidade. Aparentemente, com o aumento da temperatura, grupos O-H e N-H mais livres estavam presentes, o que faz sentido se for considerado que a água absorvida foi eliminada, diminuindo assim as ligações de hidrogênio na proteína.

A 275°C , a banda de 1530cm^{-1} (deformação angular de N-H), diminui sua intensidade quando comparada com a banda relacionada ao estiramento C=O a 1630cm^{-1} . A diminuição da intensidade da banda associada ao grupo N-H vai de encontro com a formação de NH_3 gasoso. O fato de que ambas as bandas aparecem em números de onda maiores sugerem a existência de algum efeito conformacional na molécula protéica, o qual seria esperado com o desaparecimento de ligações de hidrogênio inter- e intramoleculares. Este efeito foi mais acentuado a 350°C onde as bandas de 1530cm^{-1} e 1650cm^{-1} se tornam menos acentuadas.

Até 350°C as bandas de absorção associadas com o estiramento C-H no intervalo de $3000\text{-}2800\text{cm}^{-1}$, deformação C-H a 1450cm^{-1} e a banda em aproximadamente 1100cm^{-1} permaneceram no espectro, sugerindo que o mecanismo de reação de degradação térmica inclui primeiro a cisão de ligações mais fracas do tipo C-N, C(O)-NH, C(O)- NH_2 e $-\text{NH}_2$, os quais estão presentes em vários resíduos laterais de aminoácidos da molécula de proteína de soja. A 600°C , no entanto, praticamente nenhum resíduo sólido é observado, devido à quebra de ligações mais estáveis.⁽²¹⁾

Para o amido puro, (Figura 9(B)), à temperatura ambiente, foram observadas absorções relativas aos estiramentos O-H e N-H livres e ligados ($3750\text{-}3500\text{cm}^{-1}$), estiramento C=O de CO_2 , CO e compostos carbonílicos (2900 , 2113 e 1630cm^{-1} respectivamente).⁽²¹⁾

A 200°C há a diminuição da intensidade das bandas. Aparentemente, com o aumento da temperatura, grupos O-H e N-H mais livres estavam presentes, o que faz

sentido se for considerado que a água absorvida foi eliminada, diminuindo assim as ligações de hidrogênio no amido.

A 450°C foi observado praticamente o mesmo espectro FTIR que para a temperatura de 200°C, com apenas o aumento da intensidade da banda em 1630cm⁻¹(CO).

A 600°C, praticamente nenhum resíduo sólido é observado, devido à quebra de ligações mais estáveis. ⁽²¹⁾

Já para a blenda 50/50,(Figura 9(C)), observa-se a presença das bandas relativas a proteína de soja, e ao amido de milho. Porém o espectro da blenda tem mais similaridade com os espectros da proteína de soja. Isto se torna mais evidenciado pela presença das bandas 1530, 1450 e 1230cm⁻¹. que aparecem no espectro. Com o aumento da temperatura ocorre a diminuição da intensidade das bandas, o que já era esperado; como ocorrido para os espectros puros. A 600°C, praticamente nenhum resíduo sólido é observado devido a quebra de ligações mais estáveis. ⁽²¹⁾

Os espectros dos produtos gasosos liberados a partir da reação de degradação térmica dos filmes puros e para a blenda 50/50 são mostrados na Figura 10.

Para a proteína de soja, o produto gasoso foi obtido na temperatura de máxima degradação. Seu produto gasoso apresenta bandas de absorção características de CO₂ (2370, 2340 e 670cm⁻¹), CO (2200 – 2000cm⁻¹), C=O (1730cm⁻¹), NH₃ (970, 930 e 3335 cm⁻¹) e ainda estiramentos C-H (2950 – 2850 cm⁻¹; hidrocarbonetos saturados). A banda vibracional em aproximadamente 1625 (estiramento –NH₃) e a formação de hidrocarbonetos insaturados. ⁽²¹⁾

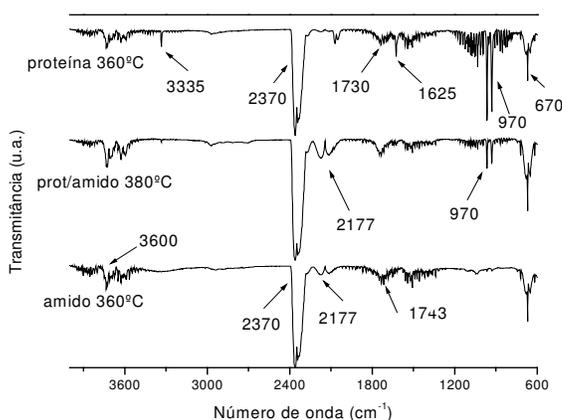


Figura 10 – Espectro de FTIR dos produtos gasosos da degradação térmica dos filmes puros e da blenda 50/50 em diferentes temperaturas

Para o amido de milho puro, o resíduo gasoso foi obtido na temperatura de máxima degradação. No espectro da Figura 10, são observadas absorções relacionadas ao estiramento O-H de álcool ($3500 - 3750 \text{ cm}^{-1}$), estiramento C=O de CO_2 , (2370 e 670 cm^{-1}), estiramento CO (2177 cm^{-1}) e compostos carbonílicos (1730 cm^{-1}). O amido, como já foi mencionado, tem uma única etapa de degradação com valores de energia entre $120-150 \text{ kJ mol}^{-1}$ o que reflete quebra de ligações fracas, como as ligações C-O. ⁽²¹⁾

Para a blenda 50/50, observa-se que o espectro para gases apresenta as mesmas bandas relativas à proteína de soja e o amido de milho puro. Isto se torna evidente nos estiramentos a 970 cm^{-1} (NH_3), porém com menor intensidade, o que é característico da proteína de soja. Já em 2177 cm^{-1} observa-se a presença de compostos carbonílicos com uma banda de maior intensidade, característica de amido de milho. ⁽²¹⁾

5. CONCLUSÃO

Comparando-se os polímeros puros, o filme de amido de milho é menos estável termicamente que o filme de proteína de soja. A mistura dos componentes reduziu a estabilidade térmica do filme quando comparado aos biopolímeros puros. Este decréscimo da estabilidade térmica parece estar relacionado a mudanças na estrutura da proteína provocadas pela adição do amido. Esta mudança, por sua vez, pode promover a ruptura das ligações intermoleculares de baixa energia que mantém a conformação da proteína e interrompe a continuidade da matriz protéica induzindo assim um decréscimo nas estruturas termicamente estáveis.

O mecanismo de degradação térmica do amido parece ocorrer em uma só etapa, o que pode ser observado pelo valor constante da energia de ativação. Já a proteína pura e suas misturas, apresentaram um aumento da energia de ativação o qual pode estar relacionado a variações no mecanismo de degradação o que reflete a presença de múltiplas e competitivas etapas de degradação da proteína e suas misturas.

Para as misturas de proteína e amido (70/30), foi observado um efeito sinérgico quando comparado aos polímeros puros. Este comportamento sinérgico pode estar relacionado a mudanças no mecanismo de degradação. Para as demais misturas (50/50 e 30/70 (proteína/amido)), foi observado um efeito aditivo entre os compostos, proporcional a sua quantidade na mistura.

O espectro dos resíduos sólidos para a proteína a diferentes temperaturas, apresentou, principalmente, bandas relacionadas com o estiramento C=O em 1630 cm^{-1} , deformação angular de N-H em 1530 cm^{-1} e deformação C-H em 1450 cm^{-1} . Para o amido, foram principalmente observadas absorções relativas aos estiramentos O-H e N-H livres e ligados ($3750\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$), estiramento C=O de CO_2 , CO e compostos carbonílicos (2900 , 2113 e 1630 cm^{-1} respectivamente). Para a blenda 50/50 observa-se a presença das bandas relativas a proteína de soja, e ao amido de milho. Porém o espectro da blenda tem mais similaridade com os espectros da proteína de soja.

O produto gasoso para a proteína de soja, apresentou bandas de absorção características de CO_2 (2370 e 2340 cm^{-1}), CO ($2200 - 2000\text{ cm}^{-1}$), C=O (1730 cm^{-1}), NH_3 (970 , 930 e 3335 cm^{-1}) e ainda estiramentos C-H ($2950 - 2850\text{ cm}^{-1}$; hidrocarbonetos saturados). Já o amido de milho puro apresentou absorções relacionadas ao estiramento O-H de álcool ($3500 - 3750\text{ cm}^{-1}$), estiramento C=O de CO_2 , (2370 cm^{-1}), estiramento CO

(2177 cm^{-1}) e compostos carbonílicos (1730 cm^{-1}). A blenda 50/50 mostrou as mesmas características que a proteína de soja e o amido de milho puro. Este comportamento tornou-se evidente nos estiramentos a 970 cm^{-1} (NH_3), o que é característico da proteína de soja. Já em 2177cm^{-1} observa-se a presença de compostos carbonílicos, característica de amido de milho.

O presente trabalho elucidou características inerentes à mistura de dois biopolímeros amplamente distribuídos na natureza. A formação de seus filmes apresentou características interessantes, o que permite a continuidade desta pesquisa em estudos posteriores. Cabe lembrar ainda que a realização deste trabalho permitiu o aprimoramento do aprendizado, o qual é necessário para o ingresso no âmbito científico.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. STEVENS, M. P. – **Polymer Chemistry, an introduction**, Oxford: Oxford University Press, 1999.
2. LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. – **Caracterização de Polímeros: Determinação de peso molecular e análise térmica**, Rio de Janeiro: E-papers, 2001.
3. ELIAS, H. G. – **Macromolecules**, 2ed. (New York) Plenum, 2v., 1984.
4. FLORY, P. J. – **Principles of Polymer Chemistry**, 11ed., London: Cornell University Press, 1981.
5. KAPLAN, David. **Biopolymers from renewable resources**. Berlin: Springer, 1998. 417p.
6. STEINBÜCHEL, A. **Biopolymers**. Weinheim: Wiley-VCH, c2002.
7. SANDHU, K. S.; SINGH, N.; KAUR, M. **Characteristics of different corn types and their grain fractions: physicochemical, thermal, morphological, and rheological properties of starches**. Journal of Food Engineering 64 (2004) 119-127
8. CREIGHTON, T. E. – **Proteins, Structures and Molecular Properties**, Ed. W. H. Freeman and Company. New York, USA 507 p., 1996.
9. KROCHTA, J. M.; BALDIWIN, E. A.; NISPEROS – CARRIEDO, M. O., **Edible Coatings and Films to Improve Food Quality**. Lancaster, Pennsylvania, USA, Techomic Publishing Co, 1994.
10. TEYSIÉ, Ph, FAYT, R and JEROME, R, **Macromol. Chem. Macromol.**, Symp, 16, 41-56, 1988.
11. BILLMEYER, F. W., JR, **Textbook of Polymer Science**. (New York) Wiley – Interscience Publication., 2º edição, p.3 – 5; 215, 1970.
12. MCHUGH, T. H.; KROCHTA, J. M. **Sorbitol – Vs. glycerol – plasticized whey protein edible films: integrated oxygen permeability and tensile property evaluation**. Journal for Agricultural and Food Chemistry, v. 42, n.4, p. 841-845., 1994
13. KUO, S. W.; LIN, C. L.; CHANG, F. C. - **The study of hydrogen bonding and miscibility in poly (vinylpyridines) with phenolic resin**, **Polymer**, v.43, n. 14, 3943 – 3949, 2002.
14. BIANCO, G. **Obtenção e caracterização de Blendas Pebax/novolak e Pebax/poliamida – 6/EPDM**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, p.7, 1997.

15. LEHNINGER, A. L., **Princípios de Bioquímica**, Ed. Sarvier, 3ª edição, p. 100, 2002.
16. TESTER, R. F.; KARKALAS, J.; QI, X. **Starch – composition, fine structure and architecture**. *Journal of Cereal Science*: 39 (2004) 151-165
17. _____. **Starch lipids: A reappraisal**. *Starch/Starke*, v.33, p. 408-410, 1981.
18. DUFFUS, C. M.; **Control of starch biosynthesis in developing cereal grains**. *Biochemistry of Plant Polyssaccharides*, v.20, p.13-18, 1992.
19. SCHIMIDT, V.; GIACOMELLI, C.; SOLDI, V., **Thermal Stability of films formed by soy protein isolate – sodium dodecyl sulfate**. *Journal of Polymer Degradation and Stability* 2004
20. GILBERTO, O. C. – **A influência de fatores experimentais nos resultados de análises termogravimétricas**, *Química Nova*, v.18, n.3, 1995
21. SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C. – **Spectrometric Identification of Organic Compounds**, 3 ed., New York: John Wiley & Sons, Inc., 1974.
22. CAVALHEIRO, E. T. G.; IONASHIRO, M.; BREVIGLIERI, S. T.; MARINO, G.; GODDU, R. F.; DELKER, D. A. – **Spectra-Structure correlations for the infrared region**, *Analytical Chemistry*, v. 32, 140-141, 1960
23. BANKER, G. S.; GORE, A. Y.; SWARBRICK, J., **Water vapor transmission properties of the polymer films**. *Journal of pharmaceutical sciences*, v.18, p. 457-466, 1966.
24. KAMINSKA, A. SIONKOWSKA, *A polymer degradation and Stability*, 65, p.87 – 90, 1999.
25. BARRETO, P. L. M., **Propriedades Físico – Químicas de soluções formadoras e de filmes de caseinato de sódio plastificados com sorbitol**, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.
26. MO, X. ,SUN X., **Termal and Mechanical properties of plastics molded from sodium dodecyl sulfate-modified soy bean protein isolates**. *Journal of Polymer Environment* 2000: 8(4): 161-6.
27. VILETTI, M. A.; CRESPO, J. S.; SOLDI, M. S.; PIRES, A. T. N.; BORSALI, R.; SOLDI, V., **Thermal degradation of natural polimers**. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 67 (2002) 295 – 303.
28. CHANG. J. H.; BALKE, S. T. **The thermal degradation kinetics of polypropylene: Part III. Thermogravimetric analysis**. *Polymer Degradation and stability* 1997; 57: 135

29. HATAKEYAMA, T.; QUINN, F. X.; **Thermal Analysis – Fundamental and Applications to Polymer Science**. Chichester, England, John Wiley and Sons, Inc. 1994.
30. SEVERGNINI, V. L. S.; **Estudo da Degradação Térmica do Poli (Cloreto de vinila – Co – acetato de vinila – Co – 2 – hidróxipropil acrilato) e seus homopolímeros**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.
31. BARRETO P. L. M., PIRES, A. T. N.; SOLDI, V. **Thermal degradation of edible films based on milk proteins and gelatin in inert atmosphere**. Journal of Polymer Degradation and Stability 2003: 79:147 – 52.