

NANOCOMPÓSITOS TERNÁRIOS DE AMIDO TERMOPLÁSTICO E POLI(BUTADIENO MALEATADO)

Regina F. Ó* e Cristina T. Andrade

Instituto de Macromoléculas Profa. Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, CP 68525, 21945-970 Rio de Janeiro - RJ, Brasil

Recebido em 9/9/11; aceito em 18/1/12; publicado na web em 30/4/12

TERNARY NANOCOMPOSITES OF THERMOPLASTIC STARCH AND MALEATED POLYBUTADIENE. Liquid polybutadiene (PBLH) was modified with maleic anhydride (MA). The material (PBLHM) was characterized and used to prepare hybrid materials by blending with glycerol-plasticized cassava starch (TPS) and an organophilic clay at 5 wt% content. Processing was performed by extrusion under mild conditions and led to TPS/PBLHM/clay hybrids, at 95/5 to 85/15 TPS/PBLHM compositions, which were characterized by contact angle measurements, X-ray diffraction and mechanical analysis. The results revealed a reduction in the hydrophilicity and the reinforcement of the hybrid materials. Biodegradability tests showed that the addition of clay and of PBLHM led to materials with high biodegradability.

Keywords: starch; hydroxyl-terminated polybutadiene; organoclay.

INTRODUÇÃO

Os materiais poliméricos têm substituído os materiais convencionais, como madeira, metal e vidro, devido às suas propriedades, como baixa densidade, dureza, resistência à corrosão e facilidade no processamento. Essas propriedades permitem a fabricação de produtos de baixo custo em várias cores, tamanhos e formas.¹ No entanto, os baixos valores de permeabilidade ao vapor d'água e, sobretudo, ao fato de serem não biodegradáveis têm gerado sérios problemas ambientais.^{2,3} Na perspectiva de desenvolvimento sustentável ou de *eco-design*, vários polímeros biodegradáveis foram sintetizados.^{4,6} No entanto, o alto custo de produção e a alta cristalinidade desses polímeros têm dificultado sua aplicação comercial.

Há alguns anos, o amido tem merecido a atenção de pesquisadores e de empresas como matéria-prima para a obtenção de bioplásticos.⁷ Totalmente biodegradável, encontrado em abundância e a baixo custo praticamente em todos os países, o amido pode ser processado por métodos convencionais, como os demais polímeros. Entretanto, há algumas limitações, como as propriedades mecânicas e a baixa resistência à umidade, que desfavorecem o seu uso em alguns setores. Assim, a modificação química e o desenvolvimento de misturas e compósitos surgem como soluções para o desenvolvimento desses materiais.⁸ A modificação é geralmente conseguida por meio de reações de modificação química, como a eterificação, esterificação, reticulação e graftização ou por tratamento térmico.⁹ Tais modificações são capazes de alterar as propriedades físico-químicas dos amidos granulares, podendo aumentar ou diminuir o caráter hidrofílico e introduzir grupamentos ionizáveis a esses materiais.¹⁰

Os nanocompósitos poliméricos são sistemas bifásicos, que consistem de matriz polimérica reforçada com cargas de elevada área superficial. Muitos estudos têm sido realizados sobre a preparação e caracterização de nanocompósitos polímero sintético/argilas.^{11,12} Quando incorporadas ao polímero, o seu caráter de reforço deve-se às restrições da mobilidade das cadeias poliméricas em contato com suas partículas. Além do reforço, foram reportadas melhorias nas propriedades de barreira e resistência à flamabilidade, propriedades eletro-ópticas e bactericidas, relacionadas com a dispersão e as interações interfaciais polímero-argila.^{13,14}

O uso do poli(butadieno líquido hidroxilado) (PBLH), polímero de baixa massa molar e que possui grupamentos hidroxilados capazes de reagir quimicamente, tem sido incentivado como matéria-prima para a obtenção de outros materiais.¹⁵ Como a maioria dos polímeros sintéticos, o PBLH não é compatível com polímeros hidrofílicos. Além disso, a sua baixa viscosidade não favorece seu uso em misturas com polímeros de alta massa molar e viscosidade elevada. Assim, para ser usado em misturas com o amido, faz-se necessário promover modificações na estrutura de sua cadeia, com a inserção de grupos polares, que também levem a produtos de maior viscosidade no estado fundido.¹⁶

Neste trabalho, foram desenvolvidos e caracterizados materiais baseados em amido de mandioca e polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH). O polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH) foi previamente maleatado e misturado ao amido termoplástico (TPS). O anidrido maleico (MA) é amplamente usado para a modificação de materiais poliméricos, com o objetivo de melhorar as propriedades físicas e a compatibilidade de misturas poliméricas em geral.¹⁷ Os materiais resultantes foram caracterizados quanto à hidrofiliidade, cristalinidade, propriedades mecânicas e biodegradabilidade.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiais

O amido de mandioca, com teor de umidade de 12%, foi fornecido por Indústrias Granfino S.A. (Rio de Janeiro, RJ, Brasil). O glicerol grau técnico e o anidrido maleico P.A. foram fornecidos pela Vetec Química Fina Ltda (Rio de Janeiro, RJ, Brasil), e foram utilizados como recebidos. A argila organofílica Cloisite®15A (C15A) foi produzida pela Southern Clay Products, Inc. (Gonzales, TX, USA). O poli(butadieno líquido hidroxilado) (PBLH), com funcionalidade de 2,3, foi fornecido pela Petroflex S.A. (Rio de Janeiro, RJ, Brasil).

Preparação e caracterização de polibutadieno maleado (PBLHM)

O PBLHM foi preparado em câmara de mistura modelo Rheomix 600, equipada com rotores tipo *roller*, e acoplada ao reômetro de torque Rheocord 9000 (Haake, Karlsruhe, Germany). O PBLH reagiu com 13% p/p de anidrido maleico e 10% p/p de peróxido de benzoíla

*e-mail: reginafelippe@yahoo.com.br

em relação ao peso de anidrido maleico, a 110 °C e 50 rpm por 7 e 30 min. Os produtos foram caracterizados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) como pastilhas de KBr, em espectrofotômetro Excalibur Series, model 3100 (Varian Inc., Palo Alto, CA, USA), e por análise termogravimétrica (TGA), em equipamento modelo Q500 (TA Instruments, New Castle, DE, USA).

Obtenção das pré-misturas

O glicerol foi utilizado como plastificante com teor de 20% em relação à massa de amido granular seco (i.e., após se descontar o teor de umidade de 12%). O amido *in natura*, com 12% de umidade, e o glicerol foram pré-misturados em um misturador convencional (IKA Works, Wilmington, NC, USA) por 5 min, e mantidos em sacos hermeticamente fechados por 24 h a 4 °C. Após a moagem, o PBLHM foi adicionado à pré-mistura amido/glicerol, nos teores de 5, 10 e 15% (p/p). A argila organofílica C15A, com teor de 5% (p/p) em relação à massa total, foi adicionada à pré-mistura pouco antes do início do processamento.

Processamento

As amostras foram processadas em um sistema Haake Rheocord 9000 (Karlsruhe, Germany), equipado com uma extrusora dupla-rosca contrarrotacional. A velocidade de rotação foi mantida em 100 rpm e as temperaturas das zonas de aquecimento foram 60, 100, 100 e 100 °C. A alimentação ocorreu manualmente.

Medidas de ângulo de contato

As amostras foram acopladas ao goniômetro Ramé-Hart, modelo NRL A-100-00 (Mountain Lakes, MN, USA), com sistema de análise de imagens, operado em ar e a temperatura ambiente. As amostras posicionadas no goniômetro receberam uma gota de 2 mL de água em sua superfície, oriunda de uma seringa com agulha. Foram realizadas 10 medidas/s.

Difração de raios-X (XRD)

As amostras foram analisadas em difratômetro de raios-X modelo Miniflex (Rigaku Corporation, Japan), equipado com uma fonte de radiação gerada a 30 kV e 15 mA, o qual opera no comprimento de onda de 1,542 Å, correspondente à banda CuK α e no difratômetro de raios-X modelo Ultima IV (Rigaku Corporation, Japan). Os difratogramas foram obtidos no modo de reflexão na faixa angular de 2 a 36° (2 θ) e de 0,6 a 6° (2 θ), respectivamente.

Ensaio de tração

As propriedades mecânicas das amostras foram medidas em Máquina Universal de Ensaio da marca Instron, modelo 4204 (Canton, OH, USA). O equipamento possui garras pneumáticas para tensão com distância de 60 mm e velocidade de separação entre elas de 20 mm/min com célula de carga de 1 kN. Os corpos de provas foram obtidos através do material prensado e cunhado. O tipo usado foi o retangular, de acordo com a Norma ASTM D-882.¹⁸ Cada amostra deu origem a, no mínimo, 5 corpos de prova para a obtenção dos dados. Dentre os valores encontrados, os valores menores e os maiores foram desprezados, somente os medianos foram considerados.

Testes de biodegradabilidade

As amostras extrusadas foram moldadas por compressão e

cortadas em quadruplicata com formato uniforme (25 x 25 x 1 mm). Após a identificação, foram pesadas e enterradas em solo adubado (solo natural comercial). A terra foi previamente analisada em termos de pH, umidade, carbono total e massa orgânica. A cada 15 dias, as amostras eram retiradas do meio, limpas com escova macia e pesadas. O teor de umidade foi mantido ao longo dos 90 dias do ensaio, por meio de borrifamento de água. A taxa de biodegradação foi determinada por meio da perda de massa em relação à massa da amostra original. A perda de massa foi quantificada a cada 15 dias e convertida em porcentagem de perda de massa.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização do PBLHM por espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR)

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) foi usada para caracterizar a estrutura do material sólido resultante (PBLHM) do processamento realizado com diferentes tempos em câmara de mistura. Por meio dessa técnica, os grupos funcionais presentes na cadeia polimérica puderam ser identificados. A Figura 1 mostra os espectros obtidos para a amostra de PBLH (Figura 1a), para os produtos PBLHM obtidos a partir do processamento durante 7 min (Figura 1b) e durante 30 min (Figura 1c). Pode-se observar que todos os espectros apresentam picos característicos de deformação de grupamentos –CH₂ e –CH. Embora as absorções a 1650 e 1440 cm⁻¹ sejam típicas do isômero *cis*, a presença de grupos terminais vinila (deformação de grupamento C–H fora-do-plano a 990 e 900 cm⁻¹) e de *trans*-1,4-polibutadieno (deformação de C–H fora-do-plano a 970 cm⁻¹) revelam o caráter não estereorregular do PBLH.¹⁹

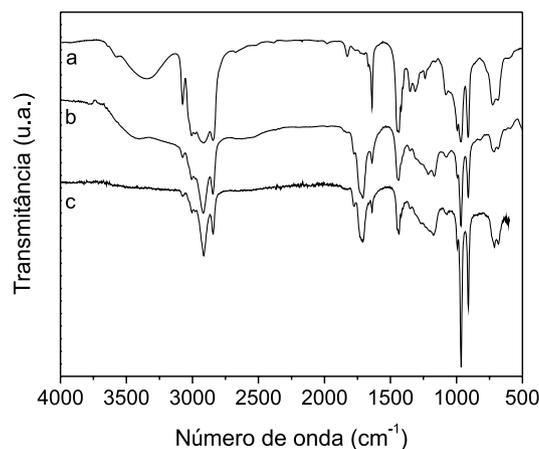


Figura 1. Espectros de absorção no infravermelho para amostra de PBLH (a) e para amostra de PBLHM processada durante: (b) 7 e (c) 30 min em câmara de mistura

Para o PBLH, a Figura 1a mostra um pico largo em torno de 3360 cm⁻¹, característico da vibração axial do grupamento –OH. A reação com o anidrido maleico por 30 min (Figura 1c) leva ao desaparecimento do pico a 3360 cm⁻¹ e à redução da intensidade do pico a 1440 cm⁻¹, atribuído à deformação de grupamentos –OH. Novas absorções podem ser observadas a 1780 cm⁻¹ (característica de vibração axial de grupo C=O de anidrido cíclico), a 1720 cm⁻¹ (característica de vibração axial de grupamento éster, formado após a hidrólise parcial do grupo anidrido),²⁰ outra na região 1220-1180 cm⁻¹ (característica de vibração axial de C–C(=O)–O–C(=O)–C de anidridos cíclicos).²¹ A redução do tempo de processamento para 7 min levou ao decréscimo da conversão, o que pode ser evidenciado pela presença da absorção larga e de menor intensidade a 3360 cm⁻¹

(Figura 1b). Levando-se em conta o objetivo de compatibilização da blenda amido/PBLH, a presença de grupos hidroxila residuais na cadeia do PBLHM, parcialmente substituídos com o anidrido maleico, a formação de ligações de hidrogênio entre os componentes não estaria prejudicada. Desse modo, o tempo reacional de 7 min foi escolhido para a preparação do PBLHM usado nas misturas poliméricas. De acordo com a literatura, a presença de picos característicos da carbonila de éster indica, mesmo que a baixas conversões, a modificação química do polímero.²⁰

Análise termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica dos materiais poliméricos é geralmente estudada por análise termogravimétrica. Por meio dessa técnica, a perda de massa devida à formação de compostos voláteis após a degradação da amostra a altas temperaturas é monitorada em função da temperatura.²² A Figura 2 mostra os termogramas obtidos para o PBLH e a Figura 3, para o PBLHM com as suas respectivas derivadas. A faixa de temperatura estudada variou entre 25 e 700 °C. O termograma da Figura 2 mostra perda de massa praticamente total em duas etapas e a temperaturas elevadas (na faixa entre 300 e 480 °C), o que confirma a alta estabilidade térmica do PBLH.^{23,24} A primeira etapa ocorreu a 366 °C e pode ser atribuída à degradação de oligômeros de menores massas molares, presentes em menores teores. Na segunda etapa, a perda de massa ocorreu devido à degradação térmica da grande maioria de moléculas de PBLH. A decomposição máxima para essa etapa ocorreu a 449 °C.

Para o produto PBLHM, a etapa de perda de massa em torno de 366 °C não foi observada. No entanto, a curva da derivada mostra dois picos, um a 438 °C e outro a 449 °C. Esse resultado corrobora a

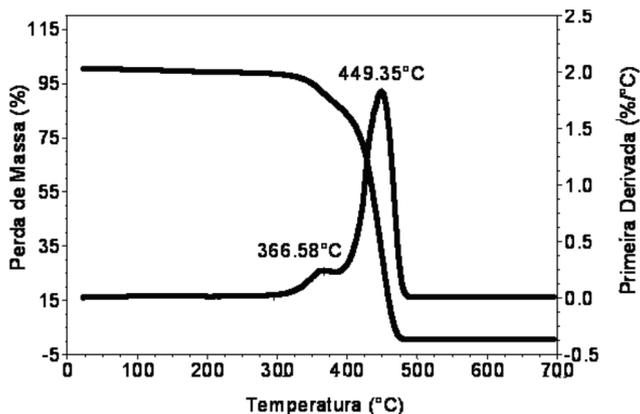


Figura 2. Termogramas para PBLH

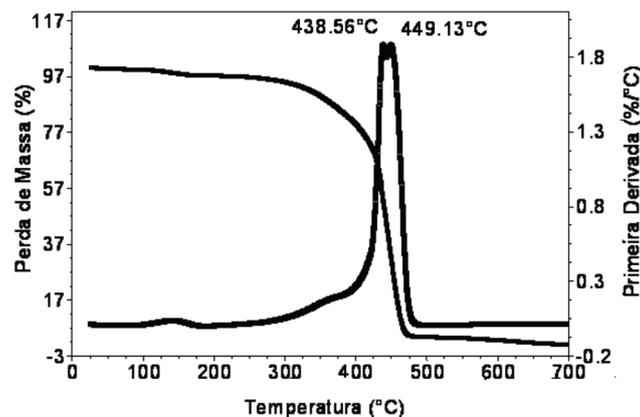


Figura 3. Termogramas para PBLHM após processamento em câmara de mistura

modificação química do polímero. A redução da estabilidade térmica pode ser explicada pela presença de resíduos do peróxido usado na reação de modificação química do PBLH. Uhl e colaboradores²⁵ estudaram o efeito da estabilidade térmica do polibutadieno reticulado com diversos dióis e verificaram o decréscimo da estabilidade térmica das amostras reticuladas em comparação com a amostra original não modificada.

Medidas de ângulo de contato

As medidas de ângulo de contato foram realizadas com o objetivo de avaliar o decréscimo da hidrofobicidade da mistura polimérica em relação ao amido termoplástico. A Figura 4 mostra a evolução do ângulo de contato em função do tempo para TPS, TPS/C15A e TPS/PBLHM/C15A com teores de 5, 10 e 15% de PBLHM e 5% de argila C15A, após o processamento em extrusora dupla-rosca. Em relação ao TPS, a adição da argila organofílica e do PBLHM levou a aumentos significativos no ângulo de contato para todos os tempos analisados. Porém, esse aumento no ângulo de contato não foi proporcional ao teor de PBLHM adicionado. Os valores mais elevados de ângulo de contato foram observados para o material obtido com a adição de C15A e de 10% de PBLHM. A adição de teores maiores de PBLHM levou ao decréscimo dos valores de ângulo de contato. Esse resultado pode ser associado à presença de microcavidades, as quais contribuem para o aumento da rugosidade na superfície do material e, assim, para a maior absorção de água.^{26,27} Rouilly e colaboradores²⁸ observaram que a adição do látex de borracha natural e do látex modificado a dispersões de amido de arroz gelatinizado levou a filmes mais resistentes à água e com valores mais elevados de ângulo de contato.

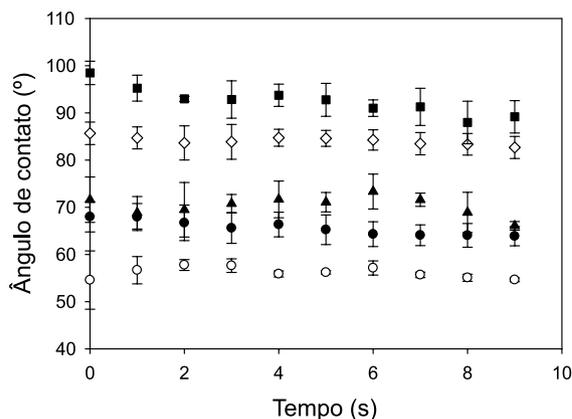


Figura 4. Variação do ângulo de contato em função do tempo para TPS (○), TPS/C15A (●) e para TPS/PBLHM/C15A com: (◇) 5%, (■) 10% e (▲) 15% de PBLHM e 5% C15A, após processamento em extrusora dupla-rosca

Difração de raios-X (XRD)

A técnica de difração de raios-X foi usada para a caracterização dos materiais quanto à cristalinidade. O amido de mandioca *in natura* mostra a presença de quatro picos cristalinos; o primeiro a 15,7°, dois picos no intervalo 16° a 18° e a 23,7° (2θ), característicos da cristalinidade do tipo A.²⁹ Após o processamento, o TPS apresenta perda da estrutura cristalina nativa. Todos os picos tiveram redução na intensidade; no entanto, surge um novo pico em 19,6° (2θ). De acordo com a literatura, esse pico é atribuído à cristalinidade do tipo V_H, resultante da agregação de hélices simples de amilose.^{8,30} Resultado semelhante pôde ser observado para a amostra do composto TPS/C15A e para as misturas poliméricas. Na amostra com 5% de PBLHM, houve um aumento na intensidade desse pico,

provavelmente devido à contribuição do pico de difração a 20° (2θ) observado no difratograma da argila. Misturas com maiores teores de PBLHM apresentaram picos de menor intensidade, atribuídos à cristalinidade do tipo V_H .

Para se verificar a intercalação das moléculas de polímero na estrutura lamelar da argila, as amostras de TPS/C15A e de TPS/PBLHM/C15A com 5, 10 e 15% de PBLHM e 5% de C15A foram analisadas por difração de raios-X na região $0,6^\circ$ a 6° (2θ) (Figura 5). O difratograma para a argila C15A foi incluído na Figura (traço V) e mostra um pico cristalino de alta intensidade em torno de $2,6^\circ$ ($2q$), correspondente a um espaçamento basal (d_{001}) de 3,4 nm.

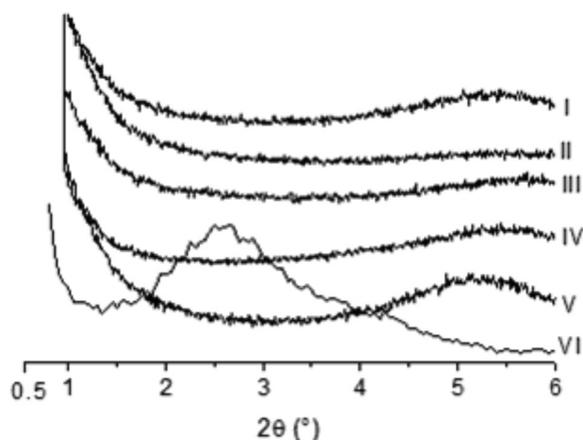


Figura 5. Difratogramas de raios-X para TPS/C15A(a) e para TPS/PBLHM/C15A com: (b) 5%, (c) 10% e (d) 15% de PBLHM e 5% de carga e (e) argila C15A

Para as misturas poliméricas, o pico cristalino da argila não foi observado. Esse resultado pode ser explicado como devido ao elevado grau de dispersão e esfoliação da argila, e corrobora os dados de medidas de ângulo de contato, pois as lamelas de argila são responsáveis pelas propriedades de barreira, uma das características de nanocompósitos.^{11,12} Com baixos teores de argila, é razoável supor-se que quantidades maiores de polímero penetrem nas galerias, o que resultaria no aumento ainda maior das distâncias interplanares, em faixa angular fora da sensibilidade da técnica de XRD. Os vários métodos usados para preparar nanocompósitos à base de amido causam dispersão diferenciada e graus variados de esfoliação das camadas de argila. No entanto, a extrusão consiste de método recomendado não só por ser realizada na ausência de solvente, como também por possibilitar a ruptura da estrutura compacta da argila e a difusão do polímero fundido para o espaço entre as lamelas.³¹

Ensaio de tração

As propriedades mecânicas das amostras após o processamento em extrusora dupla-rosca foram investigadas por meio de testes sob tração. A Figura 6 apresenta a curva de tensão versus deformação para as amostras de TPS, TPS/C15A e TPS/PBLHM/C15A com 5, 10 e 15% de PBLHM e 5% C15A após o processamento em extrusora dupla-rosca. A adição da argila e do PBLHM alterou as propriedades mecânicas das misturas, assim como os resultados de ângulo de contato. As amostras com teores de até 10% de PBLHM e 5% de C15A apresentaram um aumento considerável do valor do módulo de Young e um decréscimo no valor de alongamento na ruptura. O módulo está relacionado com a rigidez da composição polimérica. No presente caso, a adição de 15% de PBLHM levou à redução do valor do módulo e do valor do alongamento na ruptura. De modo geral, a

adição da argila contribuiu para o aumento na rigidez dos materiais, o que pode ser evidenciado pelo aumento dos valores de módulo de Young. O fenômeno da esfoliação é conveniente somente em termos de melhorias significativas nas propriedades, principalmente nas propriedades mecânicas. Outros autores também observaram uma melhoria significativa nas propriedades mecânicas de misturas de amido e borracha natural, decorrente da boa dispersão e da melhor interação interfacial entre os componentes da mistura, com a adição de argila.³²

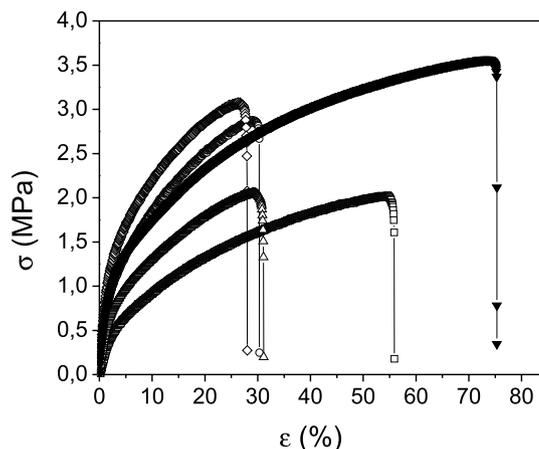


Figura 6. Curvas de tensão versus deformação para amido de mandioca termoplástico (□), compósito TPS/C15A (▼) e para as misturas de amido com teor de: 5% (○), 10% (◇) e 15% (△) de PBLHM com 5% de argila C15A após processamento em extrusora dupla-rosca

Testes de biodegradação

Segundo estabelecido pela ASTM-D-883,³³ polímeros biodegradáveis são polímeros degradáveis, nos quais a degradação resulta primariamente da ação de microrganismos, tais como bactérias, fungos e algas de ocorrência natural. Vários métodos para a avaliação e quantificação da biodegradabilidade de diversos plásticos degradáveis, como também biodegradáveis, têm sido desenvolvidos.

Neste trabalho, a avaliação da biodegradabilidade das amostras foi realizada por meio do percentual de perda de massa. A Figura 7 mostra a perda de massa em função do tempo, durante 90 dias, para as amostras de TPS, TPS/C15A e para TPS/PBLHM/C15A com 5, 10 e 15% de PBLHM e 5% C15A. A curva relacionada ao PBLHM é mostrada como referência, já que não sofreu degradação.

Pode-se observar que a taxa de biodegradação, para todas as

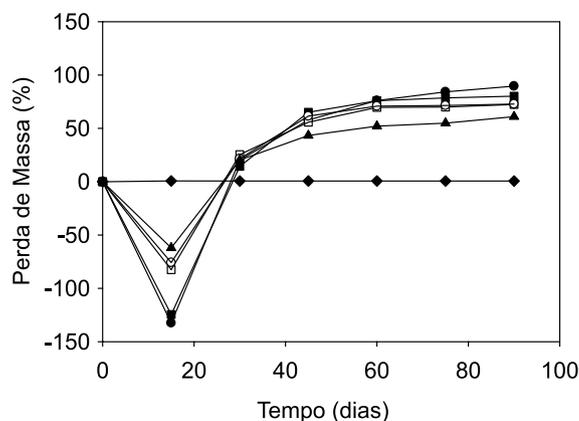


Figura 7. Comparação da média de perda de massa para as amostras de TPS (●), TPS/C15A (■), PBLHM (◆) e TPS/PBLHM/C15 com teor: (□) 5%, (○) 10% e (▲) 15% de PBLHM e 5% de C15A

amostras, nos primeiros 15 dias, foi nula. Nos primeiros dias de análise, a atividade microbiana no solo permaneceu baixa, o que limitou o contato do microrganismo com a matriz polimérica do amido. Esse efeito foi responsável pelo decréscimo da perda de massa e apenas o inchamento das amostras foi observado, o que pode ser atribuído à adaptação da população de microrganismos ao novo ambiente polimérico.³⁴ Nesse período inicial, pode ser observado que o inchamento das amostras ocorreu em ordem crescente de teor de amido na mistura, devido à sua alta hidrofiliabilidade. Após esse período, com exceção do PBLHM puro, todas as amostras perderam massa durante o tempo da análise. O amido é conhecido por ser um polímero totalmente biodegradável no solo e na água e por facilitar a biodegradação de polímeros não degradáveis, gerando misturas poliméricas ao menos parcialmente biodegradáveis.³⁵ Como esperado, o aumento da perda de massa ocorreu em ordem decrescente de teor de PBLHM. A amostra de PBLHM puro permaneceu com perda de massa nula durante todo o período da análise. Em misturas de TPS com policaprolactona e de TPS com poli(3-hidroxibutirato-3-hidroxivalerato), os autores observaram resultado semelhante.³⁶ No ensaio de biodegradabilidade, as condições de exposição do polímero como temperatura, umidade e pH do meio foram analisadas antes e durante todo o período de avaliação do material polimérico. Os valores de pH variaram de pH 8,5 a 5,2. Nesses casos, a variação do pH tem sido atribuída ao acúmulo de ácidos orgânicos causados pela degradação dos materiais orgânicos já contidos na terra, ou à degradação hidrolítica dos polímeros.³⁷

CONCLUSÃO

Amostras de TPS, TPS/C15A e TPS/PBLHM/C15A foram preparadas em extrusora dupla-rosca e caracterizadas por FTIT e TGA. Medidas de ângulo de contato revelaram que a adição da argila organofílica e do PBLHM, até 10%, levou ao decréscimo da hidrofiliabilidade dos materiais em relação ao amido termoplástico. Os resultados de XRD na faixa 2 a 35° (2 θ) mostraram uma redução da cristalinidade na fase de amido nos produtos processados. A ausência do pico característico da argila, em experimentos de XRD realizados na faixa 0,6 a 6° (2 θ), indica um alto grau de esfoliação da argila, o que é corroborado pela melhoria nas propriedades mecânicas dos materiais. Resultados das análises de biodegradação mostraram que a adição da argila não interferiu na taxa de biodegradação das misturas, e que a adição de argila e de PBLHM levou a materiais com alto grau de biodegradabilidade, em comparação com o TPS.

AGRADECIMENTOS

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e à FINEP (Projeto Encomenda Transversal FINEP/01.06.1208.00 Ref. 3733/06) pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. Khare, A.; Deshmukh, S.; *J. Plast. Film Sheeting* **2006**, *22*, 193.

2. Tharanathan, R. N.; *Food Sci. Technol.* **2003**, *14*, 71.
3. Parra, D. F.; Tadini, C. C.; Ponce, P.; Lugão, A. B.; *Carbohydr. Polym.* **2004**, *58*, 475.
4. Witt, V.; Müller, R. J.; Augusta, J.; Widdecke, H.; Deckwer, W. D.; *Makromol. Chem. Phys.* **1994**, *195*, 793.
5. Arvanitoyannis, I.; Nikolaou, E.; Yamamoto, N.; *Angew. Makromol. Chem.* **1994**, *221*, 67.
6. Choi, J.; Lee, S. Y.; *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2000**, *53*, 646.
7. Chiellini, E.; Cinelli, P.; Chiellini, F.; Imam, S. H.; *Macromol. Biosci.* **2004**, *4*, 218.
8. Singh, J.; Kaur, L.; Mccarthy, O.; *Food Hydrocol.* **2007**, *21*, 1.
9. Singh, N.; Chawla, D.; Singh, J.; *Food Chem.* **2004**, *86*, 601.
10. Sagar, A.; Merrill, E.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1995**, *58*, 1647.
11. Powell, C. E.; Beall, G. W.; *Curr. Opin. Solid State Mat. Sci.* **2006**, *10*, 73.
12. Paul, D. R.; Robeson, L. M.; *Polymer* **2008**, *49*, 3187.
13. Pavlidou, S.; Papaspyrides, C. D.; *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*, 1119.
14. Kumar, A. P.; Depan, D.; Tomer, N. S.; Singh, R. P.; *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 479.
15. Villar, W. D.; Mello, R. T.; *Br PI 200700460-A*, **2007**.
16. Coutinho, F. M. B.; Delpech, M. C.; Alves, T. L.; Ferreira, A. A.; *Polym. Degr. Stab.* **2003**, *81*, 19.
17. Choi, S. S.; Han, D.-H.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2007**, *78*, 58.
18. ASTM D882, *Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting*, 2010.
19. Hummel, D. O. In *Polymer Spectroscopy*; Hummel, D. O., ed.; Verlag Chemie: Weinheim, 1974, chap. 2.
20. Nakason, C.; Kaesaman, A.; Supasanthitkul, P.; *Polym. Test.* **2004**, *23*, 35.
21. Günzler, H.; Böck, H.; *IR Spektroskopie: eine Einführung*, 1st ed., Verlag Chemie: Weinheim, 1975.
22. Soares, R. M. D.; Lima, A. M. F.; Oliveira, R. V. B.; Pires, A. T. N.; Soldi, V.; *Polym. Degrad. Stab.* **2005**, *90*, 449.
23. Banu, P.; Radhakrishnan, G.; *Eur. Polym. J.* **2004**, *40*, 1887.
24. Andrade, J.; Frutuoso, A. G.; Iha, K.; Rocco, J. A. F. F.; Bezerra, E. M.; Matos, J. R.; Suárez-Iha, M. E. V.; *Quim. Nova* **2008**, *31*, 301.
25. Uhl, F. M.; Mckinney, M. A.; Wilkie, C. A.; *Polym. Degrad. Stab.* **2000**, *70*, 417.
26. Ishiaku, U.; Pang, W. W.; Lee, S.; Mohd, I.; *Eur. Polym. J.* **2002**, *38*, 393.
27. Thiré, R. M. S. M.; Simão, R. A.; Andrade, C. T.; *Carbohydr. Polym.* **2003**, *54*, 149.
28. Rouilly, A.; Rigal, L.; Gilbert, R. G.; *Polymer* **2004**, *45*, 7813.
29. Riley, C. K.; Adebayo, S. A.; Wheatley, A. O.; Asemota, H. N.; *Powder Technol.* **2008**, *185*, 280.
30. Magalhães, N. F.; Andrade, C. T.; *Carbohydr. Polym.* **2009**, *75*, 712.
31. Bousmina, M.; *Macromolecules* **2006**, *39*, 4259.
32. Liu, C.; Shao, Y.; Jia, D.; *Polymer* **2008**, *49*, 2176.
33. ASTM D883, *11 Standard Terminology Relating to Plastics*, 2011.
34. Iovino, R.; Zullo, R.; Rao, M. A.; Cassar, L.; Gianfreda, L.; *Polym. Degrad. Stab.* **2008**, *93*, 147.
35. Ray, S. S.; Bousmina, M.; *Prog. Mater. Sci.* **2005**, *50*, 962.
36. Rosa, D. S.; Franco, B. L.; Calil, M. R.; *Polímeros* **2001**, *11*, 82.
37. Scott, G.; *Polym. Degrad. Stab.* **2000**, *68*, 1.