

Caracterização de filamento de amido termoplástico obtido por extrusão reativa tratado termicamente

Characterization of thermoplastic starch filament obtained by heat-treated reactive extrusion

RESUMO

Alanne de Souza Aristides
alanearistides@gmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil

Márcia Silva de Araújo
araujo@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil

José Alberto Cerri
cerri@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil

O amido termoplástico (TPS) obtido por extrusão reativa possibilita a obtenção de filamentos. O objetivo deste trabalho é caracterizar as mudanças morfológicas do filamento de TPS, de modo a detectar os efeitos das concentrações de amido, glicerol e ácido cítrico e do tratamento térmico realizado a fim de acelerar a estabilidade dimensional. Para tanto foram realizados ensaios de espectroscopia na região do infravermelho, análise térmica e difração de raios X. Não foi notada qualquer diferença no espectro na região do infravermelho que possa ser atribuída ao tratamento térmico. O tratamento térmico só provocou aumento de cristalinidade na amostra com menor teor de glicerol sem ácido cítrico, que a temperatura ambiente tinha maior valor de transição vítrea (T_v) dentre as amostras. A presença de glicerol provocou uma diminuição de T_v , que foram aumentados com o tratamento. Na análise térmica não foi observada a expansão das amostras com ácido cítrico, apenas nas que não continham ácido cítrico, o que indica a formação de ligação cruzada entre o amido, o ácido cítrico e o glicerol, confirmada pelo pico exotérmico bem definido acima de 325 °C, na fase de decomposição do TPS.

PALAVRAS-CHAVE: Amido termoplástico. Tratamento térmico. Extrusão reativa.

ABSTRACT

Recebido: 19 ago. 2020.

Aprovado: 01 out. 2020.

Direito autoral: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



The TPS obtained by reactive extrusion makes it possible to obtain filaments. The objective of this work is to characterize the morphological changes of the TPS filament, in order to detect the effects of the concentrations of starch, glycerol and citric acid and of the heat treatment carried out in order to accelerate dimensional stability. For this purpose, spectroscopy tests were carried out in the infrared region, thermal analysis, and X-ray diffraction. There was no difference in the spectrum in the infrared region that can be attributed to heat treatment. The heat treatment only caused an increase in crystallinity in the sample with lower glycerol content without citric acid, which at room temperature had a higher temperature glass (T_g) value among the samples. The presence of glycerol caused a decrease in T_g which were increased with treatment. In the thermal analysis, the expansion of the samples with citric acid was not observed, only in those which didn't contain citric acid, which indicates the formation of a cross-link between starch, citric acid and glycerol, confirmed by the well-defined exothermic peak above 325 °C, in the TPS decomposition phase.

KEYWORDS: Starch thermoplastic. Thermal treatment. Reactive extrusion.



INTRODUÇÃO

Nos tecidos vegetais o amido está presente na forma de um grânulo insolúvel em água, composto por dois polissacarídeos principais a amilose, estrutura linear, e a amilopectina, estrutura ramificada que confere cristalinidade ao grânulo (FRANCO *et al.*, 2001), que podem se ordenar como estruturas cristalinas e birrefringentes (KEETELS; VLIET; WALSTRA, 1996; MILLES *et al.*, 1985; MORRIS, 1990).

O amido sofre alterações decorrentes do processamento e armazenamento. No cozimento, um processo irreversível de destruição da fase cristalina da amilose ocorre, com isso a temperatura de degradação passa a ser maior do que a de temperatura de fusão (KEETELS; VLIET; WALSTRA, 1996; HERMANSSON; SVERGMARK, 1996; CIACCO; CRUZ, 1987). Quando o amido gelatinizado é armazenado e mantido a temperatura ambiente, ele pode sofrer um fenômeno denominado retrogradação, que é a reassociação das moléculas de amido gelatinizadas (FRANCO *et al.*, 2001; FREDRIKSSON *et al.*, 1998). Esse processo afeta as propriedades mecânicas do amido, pois em sua forma pura o amido apresenta baixa resistência mecânica e térmica (MELO *et al.*, 2011), sendo sensível a água (SUGIH, 2008). Ao serem utilizadas técnicas de processamento (extrusão, injeção, moldagem por compressão e misturadores) em uma faixa de temperatura de 90° a 180 °C, na presença de plastificante, o amido perde sua estrutura granular e é transformado em TPS (CORRADINI *et al.*, 2007; AVEROUS; HALLEY, 2009).

No presente trabalho, o tratamento térmico foi utilizado a fim de acelerar as mudanças morfológicas que o TPS sofre após processamento e atingir estabilidade dimensional, desta forma foram caracterizados de modo a detectar os efeitos das concentrações de amido, glicerol e ácido cítrico e do tratamento térmico.

MATERIAIS E MÉTODOS

O amido de milho da empresa Cargill do tipo híbrido regular com 30% de amilose e 70% de amilopectina foi usado como matéria-prima para obtenção do TPS juntamente com glicerol bidestilado e ácido cítrico anidro analíticos da Biotec.

O amido com 9% de umidade e o ácido cítrico foram misturados ao glicerol com a ajuda de um agitador mecânico a 1000 rpm, até a obtenção de uma mistura uniforme, nas proporções apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição das amostras

Ácido Cítrico	3%	AM01	AM08	AM06
	1,5%		AM03	
		AM09	AM04	
		AM05		
0%		AM02		AM07
	Glicerol	15%	20%	25%

FONTE: Aatoria própria (2020).

O amido termoplástico foi obtido por meio de processo de extrusão reativa com a utilização de uma extrusora monorosca BGM EL-25. O perfil de temperatura da extrusora foi fixado em 70 °C, 85 °C, 100 °C e 115 °C, e a extrusão foi conduzida a velocidade de rotação da rosca de 42 a 51 rpm e resfriado ao ar. Após extrusão o material foi granulado e re-extrudado nas mesmas condições, com o propósito de obter um filamento de TPS mais homogêneo.

Cada uma das amostras armazenadas em filme plástico foi submetida a tratamento a 60 °C com auxílio de uma estufa. As amostras de referência foram mantidas a temperatura controlada de 23 ± 2 °C.

Os ensaios de caracterização realizados nas amostras tratadas a 60 °C e as mesmas amostras mantidas a temperatura ambiente foram:

Espectroscopia na Região do Infravermelho: os espectros foram gerados em faixa de leitura compreendida entre 4000 a 650 cm⁻¹, utilizando resolução na medida de 4 cm⁻¹ com um número de 32 varreduras, por meio de um espectrofotômetro FTIR Varian, do modelo 640-IR, com o acessório de Reflectância Total Atenuada da marca Pike do modelo Miracle com cristal de ZnSe.

Análise Térmica Diferencial: realizado no equipamento RB-3000-20 da BP Engenharia de 50 a 350 °C com rampa de aquecimento de 10 °C/min.

Difratometria de Raios X: realizada à temperatura ambiente, no intervalo angular 2θ de 5 a 100 graus em um difratômetro Shimadzu modelo XRD7000 com anodo de Cu operando a 30 kV e 30 mA, a uma velocidade de 2,0°/min. O ensaio por difração de raios X (DRX) foi utilizado para mensurar a cristalinidade, para efeito de cálculos, o grau de cristalinidade (%C) das amostras foi determinado utilizando o método empregado por Salmoria *et al.* (2008), por meio da Eq. (1). Sendo Ac a área sob a curva relativa aos picos cristalinos e Aa a área do halo amorfo.

$$C(\%) = \frac{Ac}{(Ac+Aa)} \times 100 \quad (1)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os ensaios de caracterização química, física e térmica do TPS sem e com tratamento térmico foram analisadas segundo as composições, de modo a compreender o efeito do processo de cristalização nas propriedades mecânicas.

Os resultados de espectroscopia na região do infravermelho estão apresentados na Tabela 2. Comparando-os não se nota diferença que possa ser atribuída ao tratamento térmico. A banda de absorção entre 3300 e 3414 cm⁻¹ corresponde ao estiramento dos grupos OH, essa amplitude da banda indica a presença de ligação de hidrogênio intermolecular (LIU *et al.*, 2009). A diminuição nas absorbâncias observada, próximo a 3290 cm⁻¹, acompanha a esterificação nas amostras (AVILÉS, 2005). Ao ser adicionado glicerol a interação dos grupos hidroxilas aumenta devido a plastificação, ocorre inchamento do grânulo e posteriormente a desestruturação granular, na qual as ligações de hidrogênio assumem novo padrão no processo de cristalização de amilose e/ou recristalização de amilopectina (HALPERN *et al.*, 2014). O efeito mais importante do ácido cítrico sobre o amido termoplástico é a hidrólise ácida das macromoléculas do amido, que leva a redução da massa molar e em consequência à redução da viscosidade do

fundido. Contudo, pode ocorrer também a esterificação do amido e do glicerol durante o processo de extrusão. O pico em torno de 2925 e 2930 cm^{-1} corresponde as vibrações de extensão C-H. Em 1650 cm^{-1} se encontra uma banda de flexão de OH de água, o que nos indica a higroscopicidade do polímero. O ombro desta banda aparece nas amostras AM01, AM04 e AM06, porém não é mais evidente nas amostras AM02 e AM07, sem ácido cítrico. A 1459 e 1350 cm^{-1} estão as vibrações correspondentes a flexão C-H (LIU *et al.*, 2009). Entre 1022 e 1155 cm^{-1} se observa uma forte banda com três picos, a qual é característica dos polissacarídeos e é atribuída às deformações de tensão do C-O-C e a flexão do OH (ABURTO *et al.*, 1999), pois de acordo com Liu *et al.* (2009), a estrutura do amido apresenta interações C-O com diferentes ambientes químicos (C-O-C, CH_2OH e COH). O pico em 1078 cm^{-1} tem sua intensidade alterada de acordo com a cristalinidade da amostra, sendo a banda próxima a 1010 cm^{-1} uma característica do amido amorfo (MENDES *et al.*, 2016).

Tabela 2 - Valores observados no FT-IR

Amido	Amostra/Absorbâncias em números de onda (cm^{-1})									
	Temperatura Ambiente					Tratamento 60 °C				
	AM01	AM02	AM04	AM06	AM07	AM01	AM02	AM04	AM06	AM07
3387	3291	3297	3327	3291	3291	3291	3291	3311	3283	3293
2930	2922	2924	2921	2922	2923	2921	2923	2921	2925	2919
1646	1645	1648	1643	1645	1649	1648	1640	1648	1648	1643
1408	1364	1329	1363	1364	1335	1363	1360	1329	1367	1235
1022	1079	1071	1100	1075	1017	1075	1074	1094	1075	1015
929	925	921	922	922	925	921	924	925	921	921
855	852	856	857	860	857	855	856	855	855	847
596	648	655	663	656	654	659	654	656	667	658

FONTE: A autoria própria (2020).

Os eventos que aparecem na análise térmica diferencial (ATD) das amostras estão resumidas na Tabela 3. A princípio, a finalidade do ensaio era determinar a faixa de fusão das amostras, com a finalidade de previsão dos filamentos que melhor se encaixavam para realização das tentativas de impressão 3D. Os valores da T_v apresentados estão muito próximos da temperatura de início do ensaio, a temperatura ambiente, na qual a sensibilidade do termopar do tipo K é menor. O resultado que se apresentou mais próximo da literatura foi a diminuição da T_v à medida que aumenta a quantidade de glicerol nas amostras sem tratamento térmico, pois uma das funções dos plastificantes é diminuir a T_v deixando o material mais plástico (LIU; YI; FENG, 2001). Entretanto, nas amostras submetidas ao tratamento térmico a 60 °C não se observa um comportamento similar, houve apenas aumento de T_v nas amostras AM04 e AM07 em relação a amostra não tratada termicamente.

O TPS apresenta temperatura de fusão na faixa entre 110 – 115 °C (CORRADINI *et al.*, 2007). Todas as amostras apresentaram um primeiro pico endotérmico entre 100 e 215 °C e um segundo pico endotérmico entre 240 – 322 °C, entretanto com exceção das amostras AM02 e AM07, que não contêm ácido cítrico, não é possível observar um pico exotérmico bem definido acima de 325 °C, na fase de

decomposição do TPS, que parece estar relacionado a presença de ligação cruzada que estabiliza o material.

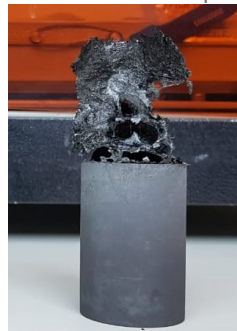
Tabela 3 - Dados obtidos a partir da análise térmica diferencial

	Amostra	T _v	Pico endotérmico 1		Pico endotérmico 2		Pico exotérmico	
			ΔT1 (°C)	Pico (°C)	ΔT2 (°C)	Pico (°C)	ΔT3 (°C)	Pico (°C)
Temperatura ambiente	AM01	46,1	107,5-215,0	142,3	259,0-302,5	288,5	302,5-352,3	317,8
	AM02	46,5	105,7-200,5	134,7	273,2-280,0	276,6	286,8-	-
	AM04	43,3	108,7-208,2	142,8	257,9-312,7	295,3	312,7-356,5	326,3
	AM06	44,2	108,1-200,1	140,2	254,0-299,5	290,7	299,5-352,4	319,5
	AM07	42,8	111,4-202,4	139,3	261,0-278,6	274,0	282,8-	-
	AM09	-	106,6-224,4	143,6	246,8-323,0	301,7	323,0-372,2	334,9
Tratamento 60°C	AM01	43,7	99,8-203,5	137,2	251,1-300,4	291,1	300,4-359,9	316,6
	AM02	42,9	106,6-195,4	138,1	266,0-282,5	277,9	289,4-	-
	AM04	50,1	107,9-199,3	144,0	255,0-312,3	294,1	312,3-381,2	326,3
	AM06	42,6	108,1-205,3	143,0	255,0-307,8	294,0	307,8-338,5	323,2
	AM07	45,5	110,0-206,2	140,0	263,8-278,6	275,4	282,3-	-
	AM09	-	105,3-215,4	141,8	248,5-317,4	298,7	317,4-375,7	333,5

FONTE: Autoria própria (2020).

Após a análise térmica foi possível observar que as amostras AM02 e AM07 sem e com tratamento térmico a 60 °C expandiram e tiveram evaporação de gases provavelmente devido à ebulição do glicerol que ocorre a 290 °C nas amostras sem ácido cítrico, diferentemente das amostras com ácido cítrico, como pode ser visto na Figura 1.

Figura 1 - Amostra com expansão



FONTE: Autoria própria (2020).

Os picos em 318 °C e 324 °C presentes nas amostras com mais ácido cítrico e tratamento térmico a 60 °C indicam uma relação direta entre esses dois fatores e a quantidade de ligações cruzadas. A amilose se degrada a uma temperatura menor por se apresentar como uma estrutura mais linear. Entre as moléculas de amido e glicerol existe uma interação física devido ao fato que ambos são álcoois que não relacionam entre si, a menos que estejam em meio ácido (LIU *et al.*, 2009).

Os resultados obtidos a partir do DRX para o grau de cristalinidade estão apresentados na Tabela 4. Observa-se que em temperatura ambiente as amostras com menor quantidade de glicerol (AM01 e AM02) em sua composição são as que também apresentam um valor ligeiramente maior de apenas 1 ou 2% de

cristalinidade. Entretanto, ao sofrer tratamento a 60 °C é possível observar que apenas a amostra AM02 sem ácido cítrico apresenta cristalinidade significativamente superior às demais e em relação a sua referência à temperatura ambiente.

Tabela 4 - Grau de cristalinidade das amostras

Amostras	Grau de Cristalinidade (%)						
	AM01	AM02	AM04	AM06	AM07	AM08	AM09
Temperatura ambiente	24	23	22	21	22	22	21
Tratamento a 60 °C	25	27	24	21	22	23	23

FONTE: A autoria própria (2020).

Foi possível obter filamentos com todas as composições estudadas, entretanto, as amostras com maiores quantidades de glicerol e menores quantidades de ácido cítrico se apresentaram mais flexíveis. A amostra com melhores características físicas, flexibilidade e homogeneidade, foi a AM09.

CONCLUSÕES

Não foi notada qualquer diferença no espectro na região do infravermelho que possa ser atribuída ao tratamento térmico. Em termos de composição, as amostras analisadas sem ácido cítrico AM02 e AM07 apresentaram diferenças em relação as outras amostras, devido ao fato de não sofrerem reticulação associada ao ácido cítrico, mantendo o efeito plastificante atribuído ao glicerol. A AM01 e AM02, sem e com ácido cítrico, respectivamente, e menor teor de glicerol, apresentaram menores valores de T_v a temperatura ambiente, porém após tratamento apenas as AM04 com menor teor de ácido cítrico e AM07 sem ácido cítrico apresentaram aumento significativo de T_v . Na análise térmica foi observada a expansão das amostras sem ácido cítrico devido à ebulição do glicerol, o que indica a formação de ligação cruzada entre o amido o ácido cítrico e o glicerol nas outras amostras, confirmada pelo pico exotérmico bem definido acima de 325 °C, na fase de decomposição do TPS. O aumento significativo de cristalinidade após tratamento só foi observado para a amostra AM02. Foi possível obter filamentos com todas as composições estudadas. As amostras com maiores quantidades de glicerol e menores quantidades de ácido cítrico se apresentaram mais flexíveis e com tendência a formar bolhas durante o processo de extrusão. A amostra com melhores características físicas, flexibilidade e homogeneidade, foi a AM09. Após tratamento térmico todas adquiriram maior rigidez, com exceção das amostras com alto teor de ácido cítrico e sem glicerol, que já se apresentavam rígidas logo após a extrusão e que ao passarem pelo tratamento se apresentaram ainda mais rígidas. Indica-se para trabalhos futuros o teste de composições próximas a AM09, com variações de 1,25% e 1,75% de ácido cítrico com 15 a 20% de glicerol, ambos com tratamento térmico a 60 °C com a finalidade de estudar possíveis melhoras nas propriedades do material.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Alexandre do Laboratório Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais pela realização dos testes de difratometria de raios X, à Rúbia Bottini, do Laboratório Multiusuários de Análises Químicas pelos testes de espectroscopia na região do infravermelho, ambos da UTFPR campus Curitiba.

REFERÊNCIAS

ABURTO, J.; ALRIC, I.; THIEBAUD, S.; BORREDON, E.; BIKIARIS, D.; PRINOS, F.; PANAYIOTOU, C. Synthesis characterization and biodegradability of fatty-acid esters of amilose and starch. **Journal of Applied Polymers Science**, v. 74, p. 1440-1452, 1999. Disponível em:

[https://doi.org.ez48.periodicos.capes.gov.br/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19991107\)74:6<1440::AID-APP17>3.0.CO;2-V](https://doi.org.ez48.periodicos.capes.gov.br/10.1002/(SICI)1097-4628(19991107)74:6<1440::AID-APP17>3.0.CO;2-V). Acesso em: 02 set. 2020.

AVEROUS, L.; HALLEY, P. J. Biocomposites based on plasticized starch. **Society of Chemical Industry and John Wiley & Sons**, p. 329-343, 2009. Disponível em:

<https://doi.org.ez48.periodicos.capes.gov.br/10.1002/bbb.135>. Acesso em: 02 set. 2020.

AVILÉS, G. R. **Polímeros biodegradables a partir del almidón de yuca**, 2005. Tese (Magíster en Ingeniería de Procesamiento de Polímeros) Universidad EAFIT, Medellín, 2005. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10784/7364>. Acesso em: 02 set. 2020.

CIACCO, C. F.; CRUZ, R. **Tecnologia agroindustrial: fabricação de amido e sua utilização**. São Paulo, v. 7, 152 p., 1987.

CORRADINI, E.; CARVALHO, A. J. F.; CURVELO, A. A. S.; AGNELLI, J. A. M.; MATTOSO, L. H. C. Preparation and characterization of thermoplastic starch/zein blends. **Materials Research**, v. 10, n. 3, p. 227-231, 2007. Disponível em:

<http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392007000300002>. Acesso em: 02 set. 2020.

FRANCO, C. M. L.; DAIUTO, E. R.; DEMIATE, I. M.; CARVALHO, L. J. B.; LEONEL, M.; CEREDA, M. P.; VILPOUX, O. F.; SARMENTO, S. B. S. **Propriedades gerais do amido**. Campinas: Fundação Cargill, 2001, 224p. (Série Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas, v. 1).

FREDRIKSSON, H.; SILVERIO, J.; ANDERSSON, R.; ELIASSON, A. C.; AMAM, P. The influence of amylose and amylopectin characteristics on gelatinization and retrogradation properties of different starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 35, n. 119-134, 1998. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(97\)00247-6](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(97)00247-6). Acesso em: 02 set. 2020.

HALPERN, J. M.; URBANSKI, R.; WEINSTOCK, A. K.; IWIG, D. F.; MATHERS, R. T.; RECUM, H. A biodegradable thermoset polymer made by esterification of citric acid and glycerol. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 102A, p. 1467-1477, mai. 2014. Disponível em: <https://doi.org.ez48.periodicos.capes.gov.br/10.1002/jbm.a.34821>. Acesso em: 02 set. 2020.

HERMANSSON, A. M.; SVERGMARK, K. Developments in the understanding of starch functionality. **Trends in Food Science & Technology**, v. 7, nov. 1996. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0924-2244\(96\)10036-4](https://doi.org/10.1016/S0924-2244(96)10036-4). Acesso em: 02 set. 2020.

KEETELS, C. J. A. M.; VLIET, T. van; WALSTRA, P. Gelation and retrogradation of concentrated starch systems: 1 gelation. **Food Hydrocolloids**, v. 10, p. 343-353, 1996. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0268-005X\(96\)80012-9](https://doi.org/10.1016/S0268-005X(96)80012-9). Acesso em: 02 set. 2020.

LIU, H; XIE, F.; YU, L.; CHEN, L.; LI, L. Thermal processing of starch-based polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 34, p. 1348-1368, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.07.001>. Acesso em: 02 set. 2020.

LIU, Z. Q.; YI, X. S.; FENG, Y. Effects of glycerin and glycerol monostearate on performance of thermoplastic starch. **Journal of Materials Science**, n. 36, p. 1809-1815, 2001. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1023%2FA%3A1017589028611>. Acesso em: 02 set. 2020.

MELO, C. P. B.; GROSSMANN, M. V.E.; YAMASHITA, F.; YOUSSEF, E. Y.; DALL'ANTONIA, L. H.; MALI, S. Effect of manufacturing process and xanthan gum addition on the properties of cassava starchs films. **Journal of Polymers and the Environment**, p. 739-749, 2001. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10924-011-0325-1>. Acesso em: 02 set. 2020.

MENDES, J. F.; PASCHOALIN, R.T.; CARMONA, V.B.; SENA NETO, A. R.; MARQUES, A. C. P.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C.; MEDEIROS, E. S.; OLIVEIRA, J. E. Biodegradable polymer blends based on corn starch and thermoplastic chitosan processed by extrusion. **Carbohydrate Polymers**, v. 137, p. 452-458, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.10.093>. Acesso em: 02 set. 2020.

MILLES, M. J.; MORRIS, V. J.; ORFORD, P. D.; RING, S. G. The roles of amylose and amylopectin in the gelation and retrogradation of starch. **Carbohydrate**

Research, v. 135, p. 271-281, 1985. Disponível em:

[https://doi.org/10.1016/S0008-6215\(00\)90778-X](https://doi.org/10.1016/S0008-6215(00)90778-X). Acesso em: 02 set. 2020.

MORRIS, V. J. Starch gelation and retrogradation. **Trends in food Science & Technology**, v. 1, jul. 1990. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0924-2244\(90\)90002-G](https://doi.org/10.1016/0924-2244(90)90002-G). Acesso em: 02 set. 2020.

SALMORIA, G. V.; AHRENS, C. H.; VILLAMIZAR, A. Y.; NETTO, A. C. S. Influência do desempenho térmico de moldes fabricados com compósito epóxi/alumínio nas propriedades de PP moldado por injeção. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, n. 3, p. 262-269, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0104-14282008000300013>. Acesso em: 02 set. 2020.

SUGIH, A. K. Synthesis and properties of starch cased biomaterial. **University Medical Center Groningen**, 2008. Disponível em: <https://www.rug.nl/research/portal/files/14485141/thesis.pdf>. Acesso em: 02 set. 2020.