



JENNY LUIS NHALIGUANGUE BOANE

**DESENVOLVIMENTO DE BIOCMPÓSITO À
BASE DE AMIDO ADICIONADO DE TiO_2 E
ARGILA PARA APLICAÇÃO EM CÉLULA
FOTOVOLTAICA**

LAVRAS – MG

2015

JENNY LUIS NHALIGUANGUE BOANE

**DESENVOLVIMENTO DE BIOCMPÓSITO À BASE DE AMIDO
ADICIONADO DE TiO_2 E ARGILA PARA APLICAÇÃO EM CÉLULA
FOTOVOLTAICA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação de Física, Área de Concentração em Física de Matéria Condensada, para a obtenção do título de Mestre.

Orientador

Dr. Joaquim Paulo da Silva

Coorientadora

Dra. Kelen Cristina dos Reis

LAVRAS – MG

2015

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Boane, Jenny Luis Nhaliguangue.

Desenvolvimento de Biocompósito à base de amido de milho
adicionado de TiO_2 e Argila para aplicação em célula fotovoltaica
/ Jenny Luis Nhaliguangue Boane. – Lavras : UFLA, 2015.

93 p. : il.

Dissertação (mestrado acadêmico)–Universidade Federal de
Lavras, 2015.

Orientador(a): Joaquim Paulo da Silva.

Bibliografia.

1. Célula Solar. 2. Biocompósito. 3. Amido de Milho. I.
Universidade Federal de Lavras. II. Título.

JENNY LUIS NHALIGUANGUE BOANE

**DESENVOLVIMENTO DE BIOCMPÓSITO À BASE DE AMIDO
ADICIONADO DE TIO₂ E ARGILA PARA APLICAÇÃO EM CÉLULA
FOTOVOLTAICA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação de Física, Área de Concentração em Física de Matéria Condensada, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 26 de Fevereiro de 2015.

Dr. Juliano Elvis de Oliveira	UFLA
Dra. Ângela Dayana Barreira de Brito	UFLA
Dra. Lívia Elisabeth V. de S. Brandão	UFLA
Dr. Helvécio G. Fagnoli	UFLA

Dr. Joaquim Paulo da Silva
Orientador

Dra. Kelen Cristina dos Reis
Coorientadora

LAVRAS – MG

2015

DEDICO

Aos meus pais, pela vida e por tudo que fizeram para proteger-me incansavelmente, transmitindo valores morais para viver em sociedade, incentivando-me sempre a seguir os meus estudos e que, por muitas vezes, deixaram de fazer as suas vontades e realizar seus sonhos para que me vissem realizar os meus sonhos everem-me formada.

Em especial, a minha tia, pelo apoio, carinho e conselhos.

Obrigada, por tornarem possível o término de mais uma etapa de formação em minha vida.

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela força e saúde, por me guiar e iluminar em toda minha caminhada, pelas oportunidades que me tem concedido até agora e por colocar pessoas de bem em meu caminho.

Aos meus pais, pela força que me tem dado, para não desistir dos meus sonhos.

Aos familiares e amigos, pela força e apoio que sempre me deram, para não desistir nunca daquilo que acredito.

À Universidade Federal de Lavras (UFLA) e ao Departamento de Física (DFI), pela oportunidade que me foi concedida para obtenção deste título.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de estudos.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à (FAPEMIG), pelas parcerias no uso de laboratórios.

Aos professores do Departamento de Física da UFLA, UNIFAL e UFSJ, pela transmissão de conhecimentos e convivência harmônica.

Ao professor Dr. Joaquim Paulo da Silva, pela orientação, confiança, paciência e dedicação mostradas na elaboração deste trabalho.

À professora Dra. Kelen Cristina dos Reis, coorientadora, pelo incentivo, paciência e colaboração no desenvolvimento do projeto.

A Ana Carolina Cortez, pela amizade e apoio no desenvolvimento deste trabalho e sempre disposta a ajudar.

A Thaís Ferreira, pela ajuda e paciência na elaboração dos filmes.

A Paula Mangoba, pela amizade e suas ideias compartilhadas que culminaram, em parte, neste trabalho.

Ao Aurélio, pela amizade e pelo incentivo, sempre do meu lado, apoiando-me.

Ao Departamento de Fitopatologia da UFLA (Aline) e ao CETEC – FIEMG (Jean e Arley), pela execução das análises de Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Dispersão de Energia (MEV-EDS).

Ao CDTN, pela análise de Gap óptico.

Ao professor Dr. Mário Cesar Guerreiro e Priscila (Departamento de Química da UFLA), pelo apoio na realização da análise de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR).

Ao professor Dr. Júlio Ugucioni (UFLA), pelo apoio na realização das análises de Difração de Raios – X e Espectroscopia Ramam.

A Isabel (Laboratório de Biomateriais – UFLA), pela disponibilidade na realização das Análises Termogravimétricas (TG) e Análise Exploratória Diferencial (DSC).

Enfim, a todos os amigos, colegas e professores do curso, pela amizade e simpatia e a todos que, direta ou indiretamente, ajudaram no desenvolvimento deste trabalho.

“Nossa pretensão é de uma sociedade não racial...Estamos lutando por uma sociedade em que o povo deixará de pensar em termos de cor ...Não é uma questão de raça; é uma questão de ideias”.

Nelson Mandela

RESUMO

Biocompósitos à base de amido, por serem biodegradáveis têm sido estudados em várias áreas para vários fins, com ênfase na área alimentícia. A adição de plastificantes, de partículas de óxido de titânio (TiO_2) e de argila montmorilonita (MMT) melhoram as propriedades térmicas e físicas dos biocompósitos. Conduziu-se este estudo, com o objetivo de desenvolver, preparar e caracterizar biocompósitos (amido + glicerina + montmorilonita (MMT) + TiO_2 com diferentes tamanhos de partículas (0,5 μm ; 250 nm e <100 nm); avaliar a eficiência dos biocompósitos obtidos. Foram preparadas sete misturas: por meio da técnica de evaporação de solvente (*casting*): 1 – biocompósito amido + glicerol, 2 – biocompósito amido + TiO_2 0,5 μm , 3 – biocompósito amido + TiO_2 250 nm, 4 – biocompósito amido + TiO_2 <100 nm, 5 – amido + MMT + TiO_2 0,5 μm , 6 – biocompósito amido + MMT + TiO_2 250 nm, 7 – biocompósito amido + MMT + TiO_2 <100 nm, as amostras foram caracterizadas por meio das análises térmicas (DSC e TG), morfológicas (MEV), físico-químicas (refletância difusa (Gap), FT-IR) e elétricas (resistência, resistividade e eficiência). Nas amostras que contém TiO_2 não se observou homogeneidade, nem boa dispersão das partículas de TiO_2 na mistura. Esse resultado deve-se à incompatibilidade das partículas de TiO_2 com o amido, por outro lado, observou-se boa intercalação da MMT na matriz do amido, relacionado ao grupo hidroxila e ao grupo amina presentes no amido. Conclui-se que as misturas feitas com a finalidade de aplicação em células solares não foram eficientes, em razão da incompatibilidade dos compósitos com a matriz de amido, sugerindo-se, desse modo, a sua aplicação em outras áreas tecnológicas.

Palavras – chave: Células Solares. Biocompósitos. Amido de milho.

ABSTRACT

Starch-based biocomposites, being biodegradable, have been studied in various fields for many purposes, with emphasis in the food industry. The addition of plasticisers, titanium oxide (TiO₂) particles and montmorillonite (MMT) clay improve the thermal and physical properties of biocomposites. This study was conducted with the objective of developing, preparing and characterizing biocomposites (starch + glycerin + montmorillonite (MMT) + TiO₂ with different particle size (0.5 μm; 250 nm and < 100 nm); assessing the efficiency of the biocomposites obtained. We prepared seven mixtures: by means of the solvent evaporation technique (casting): 1 – starch biocomposite + glycerol, 2 - starch biocomposite + TiO₂ 0.5 μm, 3 - starch biocomposite + TiO₂ 250 nm, 4 - starch biocomposite + TiO₂ < 100 nm, 5 - starch + MMT + TiO₂ 0.5 μm, 6 – starch biocomposite + MMT + TiO₂ 250 nm, 7 – starch biocomposite + MMT + TiO₂ < 100 nm. The samples were characterized by thermal (DSC and TGA), morphological (SEM), physical-chemical (diffuse reflectance (Gap), FT-IR) and energy (strength, resistivity and efficiency) analyses. In the samples containing TiO₂, we did not observe homogeneity or good dispersion of the TiO₂ particles in the mixture. This result is due to the incompatibility of the TiO₂ particles with starch, on the other hand, there is good intercalation of MMT in the starch matrix, related to the hydroxyl group and the amino group present in the starch. We concluded that the mixtures made with the purpose of application in solar cells were not efficient in virtue of incompatibility of the composites with the starch matrix, therefore suggesting its application in other technological areas.

Keywords: Solar Cells. Biocomposites. Corn starch.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Estrutura de uma célula fotovoltaica.....	19
Figura 2	Princípio de funcionamento da célula fotovoltaica (exemplo de uma célula fotovoltaica).....	20
Figura 3	A massa de ar depende do ângulo zenital do sol	22
Figura 4	Evolução da eficiência dos dispositivos fotovoltaicos, desde 1975 até 2015.....	29
Figura 5	Fórmula estrutural e conformação espacial da Amilose.....	33
Figura 6	Fórmula estrutural da amilopectina.....	34
Figura 7	Representação esquemática da Montmorilonita (MMT).....	43
Figura 8	Estrutura molecular da glicerina	44
Figura 9	Estruturas cristalinas do rutilo e anatásio	47
Figura 10	Estrutura cristalina da broquita.	48
Figura 11	Curva representativa de DSC	52
Figura 12	Representação esquemática do método de preparação dos biocompósitos.....	58
Figura 13	Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos biocompósitos (a) Amido/Glicerol, (b) Amido/TiO ₂ 0,5 μm, (c) Amido/TiO ₂ <100nm, (d) Amido/TiO ₂ 250nm.....	62
Figura 14	Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos biocompósitos (e) Amido/MMT/TiO ₂ 250 nm, (f) Amido/MMT/TiO ₂ <100 nm, (g) Amido/MMT/TiO ₂ 0,5 μm	63
Figura 15	Análise Termogravimétrica dos biocompósitos (-) Amido/Glicerina, (-) Amido/TiO ₂ 0,5 μm, (-) Amido/TiO ₂ 250 nm, (-) Amido/TiO ₂ <100 nm, (-) Amido/MMT/TiO ₂ 0,5 μm, (-) Amido/MMT/TiO ₂ 250 nm, (-) Amido/MMT/TiO ₂ <100 nm ...	64

Figura 16	Análise Termogravimétrica dos biocompósitos (-) Amido/Glicerol, (-) Amido/TiO ₂ 0,5 μm, (-) Amido/TiO ₂ 250nm, (-) Amido/TiO ₂ <100 nm, (-) Amido/MMT/TiO ₂ 0,5μm, (-) Amido/MMT/TiO ₂ 250nm, (-) Amido/MMT/TiO ₂ <100nm	65
Figura 17	Curvas DSC dos biocompósitos (-) Amido/Glicerol, (-) Amido/TiO ₂ 0,5 μm, (-) Amido/TiO ₂ 250 nm, (-) Amido/TiO ₂ <100 nm, (-) Amido/MMT/TiO ₂ 0,5 μm (-) Amido/MMT/TiO ₂ 250 nm, (-) Amido/MMT/TiO ₂ <100 nm	67
Figura 18	Espectros do Infravermelho dos biocompósitos (a) Amido/Glicerol, (b) Amido/MMT/TiO ₂ 250nm, (c) Amido/TiO ₂ 0,5μm, (d) Amido/MMT/TiO ₂ <100nm, (e) Amido/TiO ₂ <100 nm, (f) Amido/MMT/TiO ₂ 0,5μm, (g) Amido/TiO ₂ 250nm.....	71
Figura 19	Gráfico da refletância difusa dos biocompósitos (-) Amido/Glicerol, (-) Amido/TiO ₂ 0,5 μm, (-) Amido/TiO ₂ 250 nm, (-) Amido/TiO ₂ <100 nm, (-) Amido/MMT/TiO ₂ 0,5 μm (face lisa), (-) Amido/MMT/TiO ₂ 0,5 μm (face rugosa), (-) Amido/MMT/TiO ₂ 250 nm, (-) Amido/MMT/TiO ₂ <100nm	73
Figura 20	Gráfico da refletância difusa dos biocompósitos (-) Amido/Glicerol, (-) Amido/TiO ₂ 0,5 μm, (-) Amido/TiO ₂ 250 nm, (-) Amido/TiO ₂ <100 nm, (-) Amido/MMT/TiO ₂ 0,5 μm (face lisa), (-) Amido/MMT/TiO ₂ 0,5 μm (face rugosa), (-) Amido/MMT/TiO ₂ 250 nm, (-) Amido/MMT/TiO ₂ <100nm.....	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Proporção dos reagentes usados para preparação dos biocompósitos.....	58
Tabela 2	Resultados dos intervalos de temperaturas de degradação dos biocompósitos em função da perda de massa do primeiro evento térmico e temperatura de início do segundo evento térmico	66
Tabela 3	Resultados da DSC referentes ao intervalo de temperaturas do primeiro evento térmico	68
Tabela 4	Resultado da Energia do gap dos biocompósitos.....	74

LISTA DE SÍMBOLOS

η	Eficiência de conversão das células solares
FF	Fator de preenchimento
I_{SC}	Corrente de curto-circuito
V_{OC}	Potencial de circuito aberto
P_{max}	Potência da radiação incidente
R	Refletância difusa absoluta
k	Coefficiente de absorção
s	Coefficiente de espalhamento
n	Expoente
α	Coefficiente de absorção
$h\nu$	Coefficiente de absorção em função da energia do fóton
E_{Gap}	Energia de <i>gap</i> óptico
$F(\mathbf{R})$	Remissão ou função de Kubelka-Munk
A	Constante

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	Objetivos	17
1.1.1	Objetivo Geral	17
1.1.2	Objetivos Específicos	17
2	REVISÃO DA LITERATURA	18
2.1	Células Solares	18
2.1.1	Classificação de Células Solares	23
2.1.2	Desenvolvimento das células fotovoltaicas	26
2.2	Filmes de Amido	31
2.3	Biocompósitos de amido	36
2.4	Argilomineral Montmorilonita	41
2.5	Glicerina	44
2.6	Dióxido de Titânio (TiO₂)	46
2.7	Métodos/Técnicas de Caracterização dos Biocompósitos	48
3	MATERIAIS E MÉTODOS	57
3.1	Materiais	57
3.2	Métodos	57
3.3	Caracterização dos Biocompósitos	59
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
4.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	61
4.2	Análise Termogravimétrica (TGA)	63
4.3	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	67
4.4	Espectroscopia na Região do Infravermelho (FT-IR)	69
4.5	Refletância Difusa	72
5	CONCLUSÃO	77
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	78
	REFERÊNCIAS	79

1 INTRODUÇÃO

Com a progressiva preocupação com o meio ambiente, pesquisadores têm buscado alternativas para a redução do uso de energias não renováveis, como exemplo, o petróleo e dando origem às consideradas energias novas e renováveis ou limpas. Dentre a fonte de energia considerada limpa, podemos destacar a energia solar, eólica, advinda da biomassa, entre outras (CARVALHO, 2010). Importa aqui fazer-se o estudo da energia solar que é a energia obtida através da conversão direta da luz solar em eletricidade (efeito fotovoltaico), que constitui uma das alternativas promissoras para solucionar o problema da queima de combustíveis fósseis, da poluição e da falta de energia em algumas regiões.

O processo de conversão da luz em eletricidade de uma forma economicamente viável é um trabalho complicado. Os fenômenos físicos, ligados ao processo de conversão, contêm perdas de eficiência, diminuindo o rendimento do dispositivo e tornando mais cara a energia gerada. Apesar dos grandes avanços científicos e tecnológicos, ao longo dos anos, a questão de como se fazer células solares de baixo custo e com alta eficiência continua sendo um desafio (ARAUJO, 2012). O custo da energia solar ainda é uma ordem de grandeza maior do que o custo convencional da eletricidade gerada. No entanto, não há dúvida de que a energia solar vai desempenhar um papel crescente fora das regiões que são abrangidas pela rede elétrica, que será usada como componente de construção, que oferece desenhos e expressões arquitetônicas desejadas hoje (GRANQVIST, 2007). Segundo Ereno e Oliveira (2011), as maiores dificuldades para o Brasil e outros países aumentarem a participação nesse tipo de energia é o alto preço dos painéis solares e os demais equipamentos, associados à falta de domínio da tecnologia e de fábricas. Desse modo, faz-se necessário o desenvolvimento de novas técnicas e a utilização de

novos materiais que podem reduzir o custo da produção de células solares. O interesse nesses dispositivos de polímeros tem aumentado significativamente e, em decorrência de esforços de investigação consideráveis, dispositivos de escala laboratorial agora atingem eficiências de ~9-10% (HE et al., 2012; LIAO et al., 2013), na conversão de energia.

Os estudos de processos de produção, separação e armazenamento das fontes energéticas são de grande importância e, nessas etapas, o uso de filmes poliméricos associados a materiais orgânicos e inorgânicos, além de outros aditivos, é bastante importante e promissor (CARVALHO, 2010). Entre os polímeros naturais, atualmente o amido é considerado promissor para o desenvolvimento de materiais sustentáveis, por apresentar uma atraente combinação de preço, abundância e comportamento termoplástico, além da sua completa biodegradabilidade, reciclabilidade e renovabilidade (MALI et al., 2008). Filmes biodegradáveis, à base de amido, apresentam limitações nas propriedades mecânicas se comparadas aos filmes convencionais, além da alta permeabilidade ao vapor de água. Uma forma de melhorar as propriedades dos filmes de amido para uso desse biopolímero em aplicações de células solares, consiste na adição de nanoargilas, de partículas/nanopartículas e plastificantes para o desenvolvimento de um novo material compósito ou biocompósito (FARIA; VERCELHEZE; MALI, 2012; GALDEANO et al., 2009; MOHANTY et al., 2005; YU; DEAN; LI, 2006).

Os filmes de amido têm sido fabricados por diversas técnicas e para diversos fins. Neste trabalho, objetivou-se, principalmente, desenvolver biocompósitos, a partir do amido de milho, adicionando nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2) e um argilomineral e estudar suas propriedades, abordando uma discussão sobre a possível aplicação desse material em células solares.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Conduziu-se este trabalho, com o objetivo de produção, desenvolvimento e caracterização de biocompósitos à base de amido de milho, elaborados por meio da técnica de evaporação de solvente, utilizando nanopartículas de TiO_2 e argila como reforço e glicerol, como plastificante, para aplicação em células solares.

1.1.2 Objetivos Específicos

Para alcançar o objetivo geral, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- a) Preparar biocompósitos de amido de milho.
- b) Caracterizar biocompósitos, através da Microscopia Eletrônica de Varredura, Análises Termogravimétricas, Refletância Difusa (Gap), Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR).

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Células Solares

A utilização de energia tem sido importante para o desenvolvimento da sociedade humana, ao ajudá-la a controlar e a adaptar-se ao meio ambiente, sendo a energia fundamental em qualquer sociedade (na indústria, no desenvolvimento de recursos energéticos tem se tornado essencial, na agricultura, transportes, tecnologia de informação, telecomunicações, entre outras), que são indispensáveis para uma sociedade moderna (FERREIRA, 2015).

O desenvolvimento econômico e os altos padrões de vida são processos complexos que compartilham um denominador comum: a disponibilidade de um abastecimento adequado e confiável de energia (HINRINCHS; KLEINBACH; REIS, 2014).

Uma célula solar é um dispositivo que tem seu funcionamento fundamentado no efeito fotovoltaico, que consiste na conversão direta de uma radiação eletromagnética em energia elétrica, ou seja, existe emissão de elétrons da banda de valência para banda de condução de um semicondutor, em razão da incidência de fótons, resultando no desenvolvimento de tensão elétrica entre dois elétrons (CENTRO DE REFERÊNCIA PARA ENERGIA SOLAR E EÓLICA SÉRGIO DE SALVO BRITO- CRESCEB, 2014; LUQUE; HEGEDUS, 2003). A célula é o menor elemento do sistema fotovoltaico, produzindo tipicamente potências elétricas da ordem de 1,5 W, que são correspondentes a uma tensão de 0,7 V e uma corrente típica de 3 A (PINA, 2013). Na Figura 1, representa-se um exemplo esquemático de uma célula.

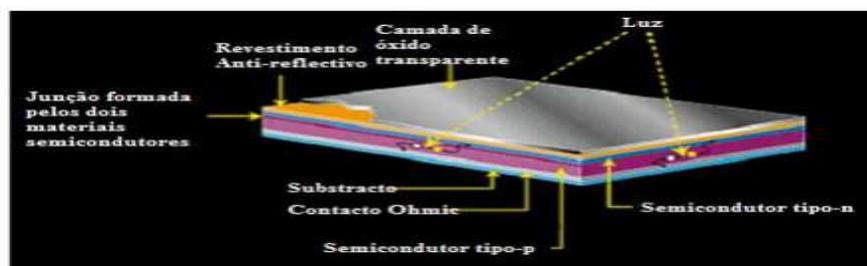


Figura 1 Estrutura de uma célula fotovoltaica

Fonte: Pina (2013)

As células solares ou fotovoltaicas, consistem basicamente de duas camadas de material semicondutor, um tipo p e outro tipo n (BOYLE, 2004; CRESCER, 2014). O funcionamento de uma célula fotovoltaica pode ser explicado, recorrendo ao princípio de funcionamento de uma junção *p-n*. num semicondutor tipo n, o número de elétrons livres na camada de valência é maior que o número de lacunas, enquanto que, no semicondutor tipo p, o número de lacunas é maior que a de elétrons livres. Na junção semicondutora *p-n*, existe um deslocamento dos elétrons livres do lado n para o lado p, onde encontram buracos que os capturam. Em decorrência desse deslocamento existe uma acumulação de impurezas ionizadas negativamente no lado p e impurezas ionizadas positivamente do lado n, com formação de um campo elétrico na região da junção. Esse campo elétrico estabelece uma barreira de energia potencial, dificultando a passagem dos elétrons livres do lado n para o lado p e, assim, atingindo equilíbrio dinâmico.

Se uma junção *p-n* for exposta a fótons com energia maior que o *band gap*, ocorrerá a geração de pares elétron-lacuna, se isto acontecer na região onde o campo elétrico é diferente de zero, as cargas serão aceleradas, gerando, assim, uma corrente através da junção; esse deslocamento de cargas dá origem a uma diferença de potencial ao qual chamamos de Efeito Fotovoltaico. Se as duas extremidades da função forem conectadas por um fio, haverá uma circulação de

elétrons. Essa é a base do funcionamento das células fotovoltaicas (BOYLE, 2004; CRESCEB, 2014; HINRINCHS; KLEINBACH; REIS, 2014).

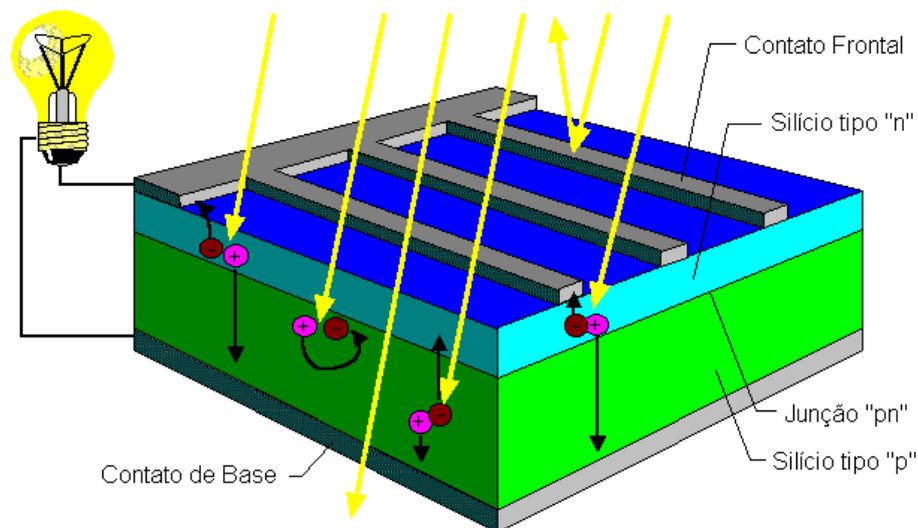


Figura 2 Princípio de funcionamento da célula fotovoltaica (exemplo de uma célula fotovoltaica)

Fonte: CRESCEB (2014).

Mesmo que a disponibilidade e toxicidade sejam duas considerações importantes na busca de materiais para a produção de células fotovoltaicas, o semicondutor deve cumprir vários critérios fundamentais adicionais, a fim de permitir uma alta eficiência de uma célula solar, tais como: absorção eficaz de fótons incidentes para gerar pares eletroburacos e a capacidade de absorver a carga dos fótons antes que haja recombinação (SCHUTZ, 2014).

A eficiência de conversão das células solares (η), é medida pela proporção da radiação solar incidente sobre a superfície da célula que é convertida em energia elétrica através da equação:

$$\eta = \frac{FF I_{sc} V_{oc}}{P_{max}} \quad (1)$$

Onde FF é o fator de preenchimento (definido como sendo a relação da potência máxima gerada pela célula dividida por $I_{sc}V_{oc}$), I_{sc} é a corrente de curto-circuito (a corrente gerada quando a resistência de carga é zero), V_{oc} é o potencial de circuito aberto (a voltagem gerada quando a resistência de carga é infinita), e P_{max} é a potência da radiação incidente.

Geralmente, os valores desses parâmetros para a maioria das células solares são diferentes e dependem da tecnologia usada: $V_{oc} = 0,5 - 3,014$ V; $J_{sc} = 10 - 42,7$ mA/cm²; $FF = 60 - 86\%$ e $\eta = 6 - 20\%$ (PINHO; GALDINO, 2014).

Uma vez que a eficiência depende das condições atmosféricas, é necessário considerar o efeito da atmosfera terrestre sobre a luz solar que atinge a superfície da terra. A célula é normalmente iluminada com uma massa de ar simulada. É utilizado o espectro AM, AM0 para aplicações especiais e AM 1,5 para aplicações terrestres como mostra a figura 2. O espectro AM0 é aquele incidente do sol do lado de fora da atmosfera da Terra, já, o espectro AM 1,5 é incidente do sol a 45° acima do horizonte. A energia de radiação incidente é 1,367 W.m⁻² para o espectro AM0 e 963 W.m⁻² para o espectro de AM 1,5 (CRESCER, 2014; MILLES; HYNES; FORBES, 2005; VILLALVA; GAZOLI, 2013).

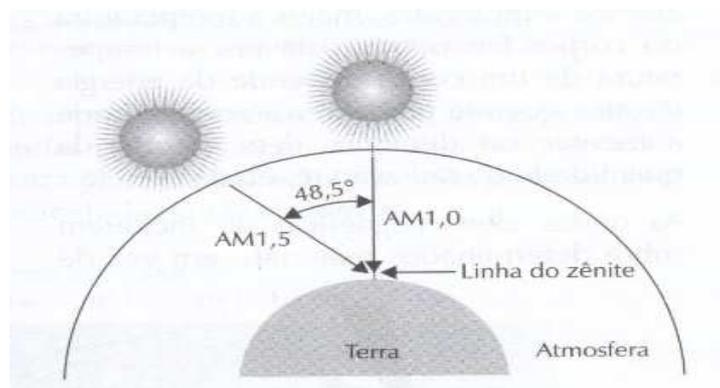


Figura 3 A massa de ar depende do ângulo zenital do sol

Fonte: Villalva e Gazoli (2013).

Como a eficiência depende do produto $I_{SC} \cdot V_{OC}$, logo existe uma banda proibida de energia ótima para a produção de dispositivos de máxima eficiência. Uma análise detalhada mostra que para geração de energia terrestre (espectro AM 1,5), o band gap de energia ideal é de 1,5 eV, ou seja, perto dos valores de band gap de energia dos semicondutores compostos por telureto de cádmio (CdTe), fosfeto de índio (InP), arseneto de gálio (GaAs), e cobre, índio e dissulfato (CuInS_2), com valores nos intervalos de band gap na prática de 1.0 à 2 eV, que inclui o silício monocristalino e policristalino (MILLES; HYNES; FORBES, 2005).

Um band gap baixo direto promove um alto coeficiente de absorção (ótima absorção da radiação solar e geração de pares elétron-buraco) na ordem de 10^4 cm^{-1} , permitindo uma absorção efetiva com uma camada mais fina de material, se comparado com materiais com band gap indiretos, como, por exemplo, os de silício cristalino (VISOLY-FISHER et al., 2004).

2.1.1 Classificação de Células Solares

As células fotovoltaicas são diferenciadas por categorias, de acordo com a estrutura do material semicondutor e dos processos e tecnologias de fabrico. Podendo ser classificadas em três grupos principais como é descrito a seguir:

a) Células fotovoltaicas de 1ª geração:

As células fotovoltaicas da primeira geração são oriundas da tecnologia à base de material cristalino, constituídas por silício (Si) monocristalino e policristalino. Têm sido até hoje a tecnologia que domina o mercado fotovoltaico e a indústria. Constitui atualmente 90% do mercado atual. As células de silício monocristalino apresentam uma taxa de eficiência de conversão da luz solar, na ordem de 25% (KAZMERSKI, 2002; PINHO; GALDINHO, 2014; VASCONCELOS, 2013). A alta eficiência de conversão é conseguida com a utilização de materiais de alto grau de pureza 99,99999% e utilização de técnicas específicas (czochralski) para o crescimento do monocristal de Si e evitar a recombinação dos portadores de carga (PINHO; GALDINO, 2014). O silício monocristalino possui uma energia de band gap indireto de aproximadamente 1,1 eV a temperatura ambiente. O band gap indireto resulta em um baixo coeficiente de absorção óptico ($\alpha = 100 \text{ cm}^{-1}$), que significa que é necessária uma camada de centenas de micrômetros para absorver a maioria da luz incidente. As células de silício policristalino, são as mais baratas, com o processo de fabricação mais barato, mas apresentam como desvantagem uma menor eficiência de conversão da luz em torno de 20,4%, em razão da menor pureza do material produzido (presença de contornos de grão, que criam centros de recombinação de elétrons e buracos) (LUQUE; HEGEDEUS, 2003; MILLES; HYNES; FORBES, 2005).

b) Células fotovoltaicas da 2ª geração:

As células fotovoltaicas da 2ª geração compreendem as células de filmes finos de semicondutor que podem ser flexíveis. Surgiram como objetivo de diminuir o custo das células fotovoltaicas da primeira geração. Em razão de sua estrutura não cristalina, as soluções dos filmes finos apresentam eficiências de conversão mais baixas, necessitando uma área maior de células solares para atingir os mesmos valores de eficiência das células cristalinas (LUQUE; HEGEDUS, 2003; PINA, 2013; VILLALVA; GAZOLI, 2014).

O processo de fabricação dos filmes é barato e tem, como grande vantagem, o peso e a versatilidade, podendo ser depositados em substratos de baixo custo como vidros, cerâmicos e alguns polímeros. A tecnologia principal das células da segunda geração é o do Silício amorfo (a-Si), que, por sua versatilidade e flexibilidade é utilizado desde aplicações como integração em fachadas de edifícios ou cobertura de telhados até em calculadoras ou relógios. Possui um *band gap* de 1,7 eV, maior que o do silício cristalino, em razão da desorganização de sua estrutura que é amorfa. O coeficiente de absorção é da ordem de 10^5 cm^{-1} , o que significa que apenas poucos micrometros desse material são necessários para absorver a maior parte da energia incidente. A eficiência de conversão obtida nas células de a-Si é de 10% (BENAGLI et al., 2009; MILLES; HYNES; FORBES, 2005; WU et al., 2001).

Células de disseleneto de cobre e índio (CIS) e disseleneto de cobre índio e gálio (CIGS), são células formadas por elementos dos grupos I, III e IV da Tabela Periódica, que apresentam alta absorção ótica de 10^5 cm^{-1} e alta eficiência de conversão de energia em torno de 20%. Essas células são caracterizadas por serem constituídas por diferentes camadas da ordem de micrometros, crescidos e depositados em vidros, polímeros e substratos flexíveis. Os materiais para o fabrico dessas células possuem um *band gap* próximo ao ideal, têm como desvantagem alto custo de produção, visto que o

índio e o gálio são elementos raros na natureza (MILLES; HYNES; FORBES, 2005).

Telureto de cádmio (CdTe) são células bastante atrativas esteticamente, com custo de produção relativamente baixo, apresentam-se sob forma de placas de vidro num tom castanho/azul-escuro. Apresentam band gap em torno de 1,45 eV e um coeficiente de absorção de 10^5 cm^{-1} , a eficiência das células de CdTe dependem do modo de fabrico das camadas, da temperatura e do tipo de substrato em que é feita a deposição. Apresentando eficiência de conversão da energia em torno de 16, 5% à 18,8%, tem com como desvantagem a alta toxicidade do Cádmio (BONNET, 2000; WU et al., 2001).

c) Célula fotovoltaica da 3ª geração:

São células que compreendem soluções inovadoras caracterizadas por apresentarem a possibilidade de fabricação de células de baixo custo, plásticas e flexíveis. Não é baseada em Si e não depende da junção p-n para separar os portadores de carga gerados. São constituídas pelas células orgânicas que utilizam para sua fabricação polímeros conjugados que, em decorrência de seu sistema de elétrons deslocalizados podem ser considerados como semicondutores orgânicos com intervalo de energia proibida na região de 1,4 e 3 eV. Apresentam eficiência de conversão de energia de 10%.

Célula solar sensibilizada por corante (dye-sensitized solar cells ou célula solar de Graetzel), podem ser obtidas a partir de materiais de baixa e média pureza, o que pode melhorar o custo/benefício em comparação às células de c-Si. Utilizam a energia solar como força motriz para promover reações eletroquímicas. É usado no laboratório para aumentar a eficiência das DSSC nanotubos de carbono e nanopartículas de TiO_2 . O processo de produção é compatível a questões ambientais, pois o dióxido de titânio não é um material tóxico e para a sua obtenção não é necessária emissão de gases poluentes ao

meio ambiente, é um material barato, de grande abundância na natureza (FRAGA, 2012). Tem eficiência de conversão de energia de 5% à 11% (CHAAR et al., 2011).

Também fazem parte das células de 3ª geração as células de tripla junção GaInp/GaAS/Ge utilizadas em satélites ou concentradores (CSP), tendo em vista a sua característica de resistência a altas temperaturas e à radiação. Essas células atingem eficiências entre os 25 e os 35% (BAGNALL; BORELAND, 2008).

2.1.2 Desenvolvimento das células fotovoltaicas

O uso mais direto da energia solar é a conversão de fótons em eletricidade pelo efeito fotovoltaico. O efeito fotovoltaico, como um fenômeno, foi descoberto por muitas experiências. A descoberta inicial foi à experiência de Alexandre Edmond Becquerel, em 1839, que verificou que placas metálicas de platina ou de prata, mergulhadas num eletrólito produziam uma pequena diferença de potencial quando expostas à luz (BOYLE, 2004; VALLÉRA; BRITO, 2006).

Anos mais tarde, Willoughby Smith descobriu, em 1873, que a resistência elétrica de selênio variava drasticamente com a quantidade de luz que incidia sobre ele. A fotocondutibilidade do selênio, eventualmente, fornecia um método para converter imagens em sinais elétricos, à base de células fotoelétricas para a televisão (VALLÉRA; BRITO, 2006).

Anos depois, em 1877, Adams e Day, utilizaram as propriedades fotocondutoras do selênio para desenvolverem o primeiro dispositivo sólido de produção de eletricidade por exposição da luz. Tratava-se de um filme de selênio depositado num substrato de ferro e com um segundo filme de ouro, semitransparente, que servia de contato frontal. O dispositivo apresentou baixa

eficiência de conversão, da ordem de 0,5% (BOYLE, 2004; VALLÉRA;BRITO, 2006).

Em 1883, Charles Fritts multiplicou essa eficiência para cerca de 1%, construindo células solares de selênio com alguns aspectos semelhantes às das células solares de silício de hoje (BOYLE, 2004).

Muitos outros cientistas fizeram estudos ou experimentos usando as propriedades da foto- condutibilidade do selênio e foram construídos muitos dispositivos fotovoltaicos, utilizando superfícies, que separavam metal/semicondutor e que apresentavam baixa eficiência. Sabe-se, hoje, que para ocorrer o efeito fotoelétrico é preciso enorme corrente de escuro gerada (caminho de perdas, que reduz a eficiência do dispositivo), a qual reduz drasticamente o fotopotencial gerado e, conseqüentemente, a eficiência do dispositivo. A partir disso houve a necessidade de se fazer estudos usando superfícies semicondutor/semicondutor que foram mais viáveis para a construção de células solares eficientes. A era moderna da tecnologia de células solares, iniciou-se com o desenvolvimento do processo de dopagem de silício cristalino de alta pureza, sob forma de lingote monocristalino, para fins industriais (BOYLE, 2004).

Em 1954, a primeira célula solar foi apresentada na reunião anual da *National Academy of Sciences*, em Washington, por Chapin e seus colegas do laboratório Bells (Bells Labs). Ela foi construída, utilizando-se um único cristal de silício, atingindo eficiência de conversão de energia de 6%. Anos mais tarde, com a melhoria da tecnologia, a eficiência das células de silício atingiu 14% (BOYLE, 2004; SPANGGAARD; KREBS, 2004; VALLÉRA; BRITO, 2006).

Avanços na indústria de informática, na tecnologia de transistores e semicondutores, contribuíram muito para o desenvolvimento da tecnologia de células solares, uma vez que ambos os dispositivos são feitos de materiais

similares e o funcionamento dos mesmos é baseado em princípios físicos semelhantes.

Apesar dos avanços na tecnologia de células solares no início dos anos 70, o custo desses dispositivos ainda era bastante elevado para aplicações terrestres. Somente na metade dos anos 70, com o crescente aumento do custo de outras fontes de energia, impulsionado pela crise do petróleo, é que o interesse em tornar a energia fotovoltaica mais acessível foi retomado. Com isso, dispositivos baseados no silício cristalino tiveram grande avanço. Entretanto, vários outros materiais, tais como: silício amorfo, telureto de cádmio (CdTe), disseleneto de cobre e índio (CIS) e arseneto de gálio (GaAs) surgiram como materiais promissores com a grande vantagem de poderem ser utilizados na forma de filmes finos, o que reduz a quantidade de material gasto e, conseqüentemente, o custo (FALCÃO, 2005).

Em 2004, foram produzidos cerca de um milhão de células, com eficiências da ordem dos 16%, ultrapassando, pela primeira vez, a barreira de 1 GW de potência elétrica anual instalada (SANGGAARD; KREBS, 2004; VALLÉRA; BRITO, 2006).

Nos dias de hoje, pesquisadores, empresários e sociedade são otimistas quanto ao desenvolvimento nacional e internacional de células solares à base de (silício e/ou filmes finos) com tecnologias que permitam atingir um nível de competitividade global, seja via desenvolvimento local ou por atração de algum produtor global detentor de tecnologia. Grandes empresas do mundo todo têm gasto recursos para pesquisas e desenvolvimento de novos materiais e diferentes arquiteturas desses dispositivos. A eficiência do dispositivo fotovoltaico, durante os últimos anos, foi considerada boa pelas mais conceituadas empresas, universidades e institutos de pesquisas. Na Figura 3, mostra-se, de modo geral, as eficiências dos dispositivos fotovoltaicos durante as últimas décadas.

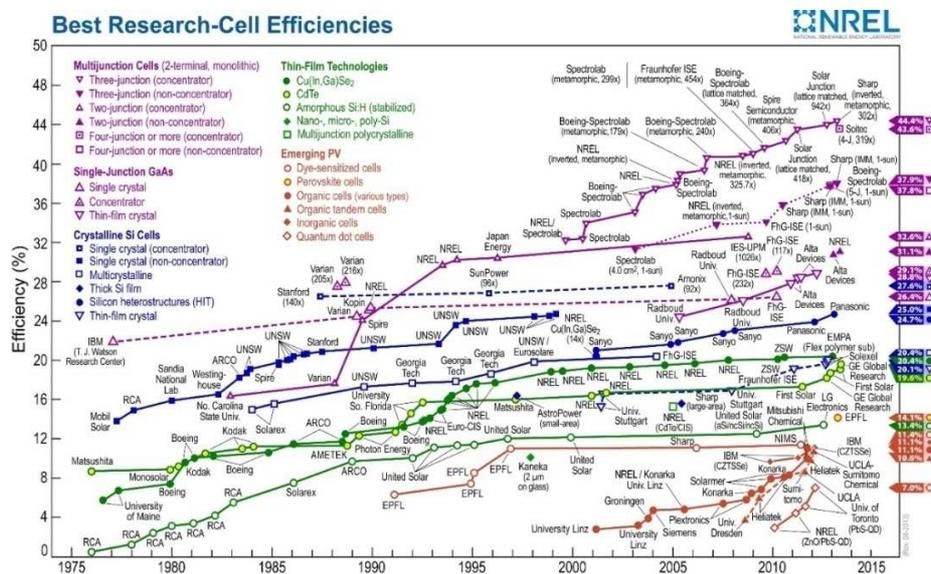


Figura 4 Evolução da eficiência dos dispositivos fotovoltaicos, desde 1975 até 2015

Fonte: National Renewable Energy Laborator - NREL (2014).

Embora o mercado de células solares seja, atualmente, dominado por diferentes tipos de silício cristalino (90%), os cientistas veem potencial em outros materiais. Células solares de Multijunção são, atualmente, o tipo preferido de célula solar para aplicações no espaço, em função da alta eficiência que caminha lado a lado com o espaço-eficiência (superfície) sendo, portanto, de maior importância do que os custos. Recentemente, a Sharp anunciou que eles criaram a célula solar mais eficiente da atualidade, com uma incrível taxa de eficiência de 44,4% (NREL, 2014).

O território brasileiro recebe elevados índices de irradiação solar, quando comparado com países europeus, onde a tecnologia fotovoltaica é disseminada para a produção de energia elétrica. Verifica-se, entretanto, que o avanço tecnológico, no Brasil, tem passado por fases de crescimento, bem como por períodos de várias dificuldades.

Os valores de irradiação solar global incidente em qualquer região do território brasileiro são de (4200-6700 kWh/m²) e são superiores aos da maioria dos países da União Europeia, como Alemanha (900-1250 kWh/m²), França (900-1650kWh/m²) e Espanha (1200-1850 kWh/m²), onde projetos para aproveitamento de recursos solares, que têm contado com fortes incentivos governamentais, são amplamente disseminados (PEREIRA et al., 2006). Portanto, tendo em vista as dimensões territoriais e as elevadas taxas de irradiação solares, é esperado que o Brasil apresente um significativo potencial de geração de energia solar em relação aos outros países.

Atualmente, há vários projetos, em curso ou em operação, para o aproveitamento da energia solar no Brasil, particularmente por meio de sistemas fotovoltaicos de geração de eletricidade, visando ao atendimento de comunidades rurais isoladas da rede de energia elétrica e ao desenvolvimento regional.

A Europa lidera a utilização de células solares com uma capacidade instalada de mais de 51 GW, representando mais de 75% da produção fotovoltaica mundial de energia até 2011. Junto aos países europeus, países da Ásia e alguns países da América, como, por exemplo, os Estados Unidos, foram destaque também em 2012. Os países que mais investiram em energia solar são a Alemanha com 24,678 MW, a Itália com 12,754 MW, o Japão com 4,914 MW, a Espanha com 4,400 MW, Estados Unidos com 4383 MW e a China com 3059 MW. Espera-se um crescimento ainda maior da produção de energia solar na ordem de 20 a 25 GW na Europa. Além disso, a China, Estados Unidos e Japão destacam-se pela expansão continua desse tipo de fonte de energia (EUROPEAN PHOTOVOLTAIC INDUSTRY ASSOCIATION- EPIA, 2014).

2.2 Filmes de Amido

Cerca de 75% de todo o material orgânico na terra está presente na forma de polissacarídeos (STEVENS, 2002). O amido é o polissacarídeo de reserva dos vegetais e está armazenado sob forma de grânulos, que apresentam certo grau de organização molecular, o que confere aos mesmos um caráter parcialmente cristalino, ou semicristalino, com graus de cristalinidade que variam de 20 a 45% (YOUNG, 1984). É formado por dois polissacarídeos estruturalmente diferentes, a amilose e a amilopectina, através da desidratação da glicose (BASTOS, 2012).

As principais fontes de amido são os cereais, as raízes, os tubérculos e as fabáceas (leguminosas) (ALVES, 2009). As principais fontes comerciais de amido são: o milho, a batata, o arroz, o trigo e a mandioca (ALVES, 2009; MORAES, 2009).

O amido de milho é utilizado amplamente para o consumo humano, mas diversas processadoras usam também para a ração animal. O amido de milho é frequentemente modificado e convertido a uma grande diversidade de produtos como xarope, maltose, frutose, etc. (LACERDA, 2006).

A amilose e a amilopectina são formadas por unidades do tipo (1,4)- α -D-glicose (na forma piramósídica) (ANDRADE et al., 2001), que representam cerca de 98-99% do peso seco do polímero. Proteínas e lipídeos (<0,6%) podem ser encontrados na superfície granular e, também, estão presentes pequenas quantidades de elementos (<0,4%) tais como cálcio, magnésio, potássio, fósforo e sódio (CORRANDINI et al., 2007; SOEST; VLIGENHART, 1997). Variações nas proporções entre esses componentes e em suas estruturas e propriedades podem resultar em grânulos de amido com propriedades físico-químicas e funcionais muito diferentes, que podem afetar as suas aplicações industriais (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

Segundo Meuser, Manners e Seibel (1993), as propriedades moleculares do amido dependem, fortemente, da composição do amido e da sua origem biológica. Pode haver diferenças, tais como: peso molecular, grau de polimerização, cristalinidade, poder complexante, tendência à retrogradação e em propriedades como temperatura de gelatinização, solubilidade, viscosidade, degradação entre outras.

Os filmes biodegradáveis elaborados a partir de amido apresentam propriedades mecânicas que são fortemente influenciadas pelo comportamento microestrutural das regiões de amilopectina e amilose, pelas diferenças na morfologia, propriedades térmicas, estrutura do amido, massa molar, razão amilose/amilopectina, além dos parâmetros de processamento como temperatura, pressão, e concentração do plastificante (CALLEJA et al., 1999; HULLEMAN et al., 1998; SOEST et al., 1996).

A amilose é essencialmente linear ou ligeiramente ramificada e forma a parte amorfa do grânulo. É constituída por 250-300 resíduos de glicopirranose, ligadas por pontes glicosídicas α -1,4, que lhe conferem uma estrutura helicoidal, como se mostra na Figura 5, em sua forma espacial (ANDRADE et al., 2001; BASTOS, 2012).

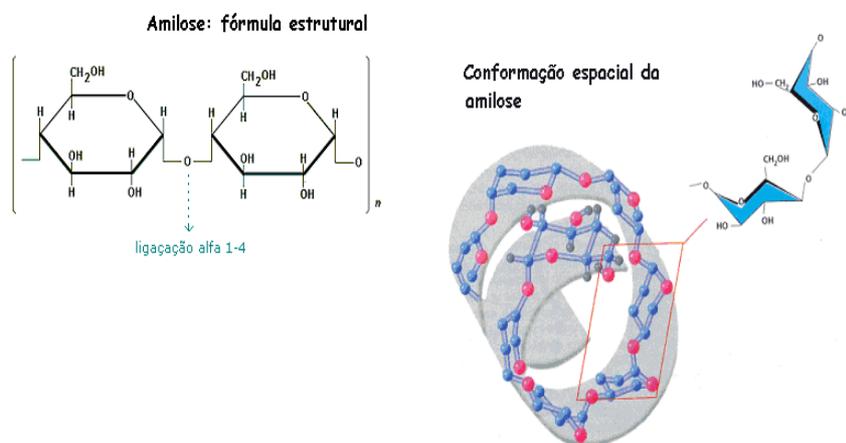


Figura 5 Fórmula estrutural e conformação espacial da Amilose

A amilopectina é altamente ramificada, seus segmentos lineares estão arranjados em hélices duplas e formam a parte cristalina do grânulo (ANDRADE et al., 2001). A molécula da amilopectina tem a estrutura constituída por, aproximadamente, 1400 resíduos de α -glicose, ligadas por pontes glicosídicas α -1,4, ocorrendo, também, ligações α -1,6, que unem as estruturas e que dão a ela uma estrutura ramificada como é mostrado na Figura 6 (BASTOS, 2012).

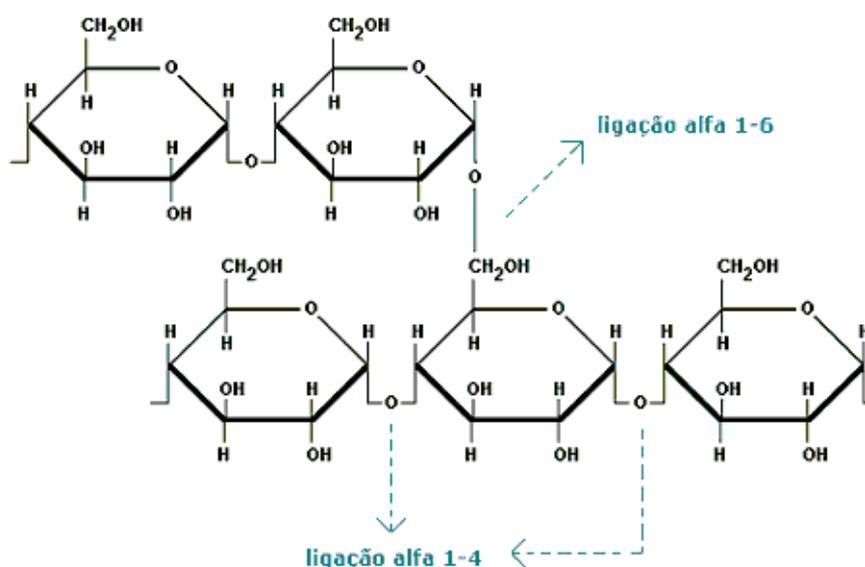


Figura 6 Fórmula estrutural da amilopectina

A aplicação do amido na produção de filmes baseia-se nas propriedades químicas, físicas e funcionais da amilose para formar géis e na sua capacidade para formar filmes. As moléculas de amilose em solução, em razão da sua linearidade, tendem a se orientar paralelamente, aproximando-se o suficiente para que se formem ligações de hidrogênio entre grupos hidroxilas de polímeros adjacentes. Como resultado, a afinidade do polímero por água é reduzida, favorecendo a formação de pastas opacas e filmes resistentes (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

Amido tem recebido considerável atenção em função de sua natureza totalmente biodegradável, baixo custo, grande disponibilidade e compostagem total sem resíduos tóxicos (LOPEZ et al., 2011; LOPEZ; GARCÍA; ZARITZKY, 2008; XIE et al., 2013). O amido tem sido considerado um dos biopolímeros com maior potencial para a produção de filmes biodegradáveis, por diferentes técnicas de processamento, tais como: fundição, injeção ou

moldagem por sopro, evaporação de solvente, entre outras (TEIXEIRA et al., 2012). Vários estudos têm relatado o uso de amidos de diferentes fontes como matéria-prima para filmes e revestimentos com propriedades diferentes, mostrando o potencial desses carboidratos nesses campos de aplicação (GARCÍA et al., 2009; MULLER; LAURINDO; YAMASHITA, 2009). No entanto, os materiais à base de amido são conhecidos por terem limitações, como baixa processabilidade e certas propriedades fracas como, por exemplo, propriedades mecânicas fracas, permeabilidade ao vapor de água, decorrente da sua natureza hidrofílica e sua sensibilidade a um teor de umidade relativa e temperatura às quais encontram-se expostos (FORSSELL et al., 1999; GALDEANO et al., 2009; MULLER; LAURINDO; YAMASHITA, 2009; SUN et al., 2014; XIE et al., 2013). Por outro lado, a característica hidrofílica é responsável pela alta permeabilidade a gases, quando estes filmes são acondicionados a baixas umidades relativas (VICENTINI, 2003).

Uma abordagem possível para superar essa limitação é fortalecer matrizes de amido com cargas orgânicas ou minerais (CYRAS et al., 2008). Esses agentes de reforço, reforçam matrizes biopoliméricas e levam ao desenvolvimento de filmes com propriedades especiais, em decorrência do efeito sinérgico entre os componentes (WILHELM et al., 2003).

Uma alternativa para melhorar as propriedades físicas dos filmes está na preparação de misturas poliméricas, mediante ao uso combinado de dois ou mais polímeros de alta massa molar em conjunto com um plastificante e um solvente (GARCÍA et al., 2004). A mistura pode, em alguns casos, exibir propriedades superiores, quando comparadas às propriedades de cada componente polimérica individualmente (LAURINDO; PELEG, 2007), o que permite utilizar vantajosamente suas características funcionais como propriedades mecânicas (resistência e flexibilidade), propriedades ópticas (cor e opacidade), propriedades sensoriais, propriedades de barreira (permeabilidade ao vapor de

água, ao O₂ e CO₂) e solubilidade em água (PHISALAPHONG; SUWANMJO; TAMMARATE, 2008).

García et al. (2000) analisaram, entre outras coisas, as propriedades de barreira dos filmes à base de amido e revestimentos a partir de amido de milho, com alto teor de amilose e adição de óleo de girassol como componente hidrofóbico, além de um plastificante presente. Uma adição de lipídios hidrófobos à proteína-hidrofílica ou filmes à base de polissacarídeos pode melhorar as propriedades de barreira de vapor de água de forma significativa (PETERSSON; STADING, 2005).

2.3 Biocompósitos de amido

Um compósito consiste de dois ou mais materiais de classes diferentes constituintes, os quais, em conjunto, formam um material com propriedades inteiramente diferentes dos componentes individuais (FOWLER; HUGHES; ELIAS, 2006). Atualmente, muitos pesquisadores estão desenvolvendo compósitos totalmente biodegradáveis, os chamados compósitos verdes, ecocompósitos ou biocompósitos que são compostos por uma fase contínua chamada matriz, formada por um polímero de origem natural (amido, celulose caseína, colágeno, polihidributirato, polilactato, polihidroxialcanoato entre outros) (AVÉROUS; BOQUILLON, 2004; DARDER; ARANDA; RUIZ-HITZKY, 2007; MOHANTY; MISRA; DRZAL, 2002; SATYANARAYANA, 2007; SOYKEABKAEW et al., 2008; SREEKALA; GODA; DEVI, 2008) e são reforçados por fibras naturais (kenaf, juta, sisal, coco, banana, bagaço de cana, cuaráua, algodão, linho entre outros) (AVÉROUS; BOQUILLON, 2004; BLEDZKI; GASSAN, 1999; MOHANTY; MISRA; DRZAL, 2002; SATYANARAYANA, 2007; SREEKALA; GODA; DEVI, 2008; TAKAGI; ASANO, 2008), ou matrizes biodegradáveis sintéticas, tais como: polipropileno

(PP), polietileno (PE) e epóxi ou biopolímeros, tais como poli (ácido láctico) (PLA) e os polihidroxialcanoatos (PHAs) (MOHANTY et al., 2005; TAKATANI et al., 2008), são totalmente biodegradáveis e são considerados amigos do meio ambiente, porque, ao final do seu período de vida útil, podem ser dispostos em aterros sem prejudicar o meio ambiente (DOBIRCAU et al., 2009).

Os biocompósitos ecologicamente corretos, ou seja, aqueles formados por fibras naturais e polímeros biodegradáveis possuem potencial para serem os novos materiais do século XXI, e, conseqüentemente, uma solução parcial para os problemas ambientais globais (MOHANTY et al., 2005). O grande desafio consiste em desenvolver novos compósitos que atendam a essa perspectiva.

Dentro desse contexto, a utilização de nanopartículas pode atender a esse fim, uma vez que são uma possibilidade de materiais de agentes de reforço que mostram um nível mais elevado de eficácia na melhoria das propriedades físico-químicas e mecânicas de biocompósitos, mais especificamente filmes à base de amido. As nanopartículas têm boa compatibilidade com a matriz nos filmes termoplásticos de amido (CASTILLO et al., 2013).

A incorporação de nanopartículas adequadamente dispersas em matrizes de amido pode resultar em propriedades especiais que irão proporcionar no mesmo material ou um novo material com as propriedades melhoradas ou novas propriedades capazes de serem projetados para uma ampla gama de aplicações convencionais e emergentes (XIE et al., 2013).

Mali et al. (2004), reportam que, apesar dos plastificantes não tornarem os filmes quebradiços, sua adição modifica as propriedades mecânicas e aumenta a permeabilidade ao vapor de água e ao oxigênio. Os plastificantes reduzem as forças intermoleculares e aumentam a mobilidade das cadeias dos polímeros, com diminuição de possíveis descontinuidades e zonas quebradiças, resultando, assim, em materiais com menores temperaturas de transição vítrea

(Tg). Favorecendo a transição do material de um estado vítreo, caracterizado por uma menor mobilidade molecular entre as cadeias do polímero e por uma maior rigidez, para um estado borrachento ou gomoso, de maior mobilidade molecular e, conseqüentemente, maior flexibilidade. O decréscimo da Tg se reflete nas propriedades mecânicas: pode-se perceber um decréscimo da força na perfuração e o aumento da deformação dos filmes nessa situação (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

Na realidade, os plastificantes influenciam todas as propriedades funcionais dos filmes, não só as propriedades mecânicas. A permeabilidade ao vapor de água (PVA) tende a aumentar com o incremento do teor de plastificantes hidrofílicos, como é o caso dos polióis, em especial o glicerol. Segundo McHugh e Krochta (1994), o aumento do teor de glicerol leva ao aumento, também, da permeabilidade aos gases de filmes hidrofílicos, ou seja, o glicerol se liga às moléculas do biopolímero, aumentando a mobilidade e diminuindo a densidade entre as suas moléculas, facilitando a transmissão dos gases através do material.

Park et al. (2002) estudaram nanocompósitos amido-montmorilonita (naturais e modificadas), por meio das técnicas de difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Os autores observaram que a argila hidrofílica encontrava-se intercalada ao polímero de amido, enquanto a argila hidrofóbica encontrava-se na forma de aglomerados (tactóides). Esses pesquisadores relatam uma maior rigidez dos filmes incorporados de argila hidrofílica quando comparados com os filmes em que utilizaram argilas hidrofóbicas.

A nanoestrutura dos híbridos de polímero/argila depende da compatibilidade e da interação entre o polímero, a camada de silicato, e os cátions de amônio localizados na abertura das camadas de silicato. Em razão das fortes interações polares entre uma pequena quantidade de grupo hidroxilo polar

de água na cadeia do amido termoplástico biodegradável e a camada de silicato inorgânico da argila Cloisite Na⁺, as cadeias do amido termoplástico biodegradável podem intercalar-se, ao da Cloisite Na⁺. Por outro lado, o Cloisite 6A e o Cloisite 10A são muito hidrofóbicos e não coincidem com a polaridade do amido termoplástico biodegradável (PARK et al., 2002).

Park et al. (2003) observaram um aumento significativo da tensão de ruptura e da capacidade de alongamento de compósitos de amido-nanoargilas com 5% de montmorilonita, e uma diminuição da permeabilidade ao vapor de água dos filmes compósitos.

Huang, Yu e Ma (2004) também investigaram a formação de compósitos de amido de milho plastificados com glicerol reforçados com montmorilonita (0-30%) por meio da técnica de extrusão. Na análise dos materiais, utilizando microscopia eletrônica de varredura, observaram a formação de uma matriz homogênea e uma completa dispersão da nanoargila na mesma. Os autores observaram o aumento da tensão de ruptura e do módulo de Young, e diminuição do alongamento na ruptura com o incremento do teor de argila nos compósitos (PARK et al., 2002).

Wilhelm et al. (2003) investigaram as estruturas de nanocompósitos amido/argila, utilizando hectorita Ca²⁺ elaborados por *casting*, variando a concentração de nanoargila de 0 a 30%, com e sem adição de glicerol. Nos filmes não plastificados, observaram estruturas esfoliadas, resultando em materiais que se mostraram quebradiços. Por outro lado, nos filmes com glicerol, observaram a presença de estruturas intercaladas, sugerindo que as moléculas do plastificante interagiram com as lamelas de argila. Esse comportamento foi confirmado, através de análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), que permitiu observar o deslocamento das bandas 2884 cm⁻¹ e 1456 cm⁻¹ correspondentes ao glicerol puro.

Foram observadas alterações de intensidade nos modos abaixo a 800 cm^{-1} , mais especificamente, 578 e 528 cm^{-1} . Segundo Vasko, Blackwell e Koenig (1972), essas bandas são decorrentes de modos esqueléticos, vibrações de baixa frequência do anel, entre outras razões. Esses resultados mostram que a vibração do anel de glicose é afetada pela presença de argila, possivelmente, em decorrência das alterações conformacionais.

Magalhães e Andrade (2009) produziram filmes de amido de milho plastificados com glicerol e adicionados de dois tipos de argilas, uma hidrofílica (Montmorillonita Na^+) e outra hidrofóbica Cloisite® 30B, pela técnica “melt-extrusion”. Estudaram o efeito do teor de argila e o conteúdo de glicerol sobre as propriedades funcionais dos compósitos, durante o armazenamento em ambientes de alta umidade relativa (80%). Por meio da determinação do ângulo de contato e da análise de cristalinidade, utilizando difração de raios X, determinaram que o aumento do conteúdo de glicerol elevou a hidrofiliabilidade dos materiais, os quais apresentaram alta cristalinidade do tipo B. Uma estrutura de padrão tipo B (tubérculos, arroz com alto teor de amilose e amido retrogrado) é mais claramente definida, sendo composta por uma unidade celular de cadeias que são empacotadas em um arranjo hexagonal, onde a unidade celular tem duas duplas hélices no sentido anti-horário, alinhadas e arrançadas em paralelo (RAMÍRES, 2011). Apresenta maiores picos de intensidade de difração para os ângulos a 2 \AA a 5 \AA , 6 \AA , 15 \AA , 17 \AA , 22 \AA e 23 \AA , sendo mais comum nos amidos de tuberosas. O representante típico é o amido de batata com o pico a $5,6\text{ \AA}$ (MUCCILLO, 2009). Após 90 dias de armazenamento, os filmes com adição de nanoargila apresentaram melhores propriedades mecânicas que os filmes de amido termoplástico puro. Porque para o amido termoplástico puro, o valor da cristalinidade relativa do tipo- V_H foi mantido constante. Os testes de biodegradabilidade revelaram que a biodegradação foi acelerada nos materiais híbridos com Cloisite® 30B, em comparação ao amido termoplástico puro.

Com a incorporação da nanopartícula, de materiais à base de amido apresentam, geralmente, melhorias em algumas de suas propriedades, tais como: propriedades mecânicas (tensão x deformação, força na perfuração), a estabilidade térmica, resistência à umidade, propriedade de barreira de oxigênio e taxa de biodegradação. A melhoria pode ser fundamentalmente atribuída a homogênea dispersão da nanopartícula na matriz e da forte aderência na interface. O que pode contribuir para a formação de uma rede de nanopartícula rígida, e influenciam na estrutura molecular e nas estruturas cristalinas da matriz (XIE et al., 2013).

As propriedades funcionais de filmes à base de amido de milho foram melhoradas pela incorporação de nanoargila (montmorilonita). Nanoargila foi incorporada na matriz polimérica, por meio de duas metodologias diferentes e os filmes foram produzidos por casting. Os resultados mostraram que a incorporação de 5% de montmorilonita, pelo método de dispersão adequado, melhorou a a hidrofobicidade e as propriedades de barreira ao vapor de água dos filmes de amido de milho (SLAVUTSKY; BERTUZZI; ARMADA, 2012).

2.4 Argilomineral Montmorilonita

Argilas são materiais muito versáteis, abundantes na natureza, que apresentam granulometria extremamente fina, sendo atóxicas e de baixo custo. Atualmente, milhões de toneladas de argila encontram aplicações, não apenas na indústria cerâmica e em materiais de construção, mas, também, em lamas, moldes para fundição, produtos farmacêuticos, como adsorventes, catalisadores, suporte de catalisadores, trocadores de íons, entre outras, dependendo de suas propriedades específicas (ALBANEZ, 2008; VACCARI, 1999).

Argila é uma rocha constituída essencialmente por um grupo de minerais que recebem o nome de argilominerais. Tanto as diferentes argilas como

também cada uma das quatro dezenas de argilominerais têm nomes específicos. Argilominerais são silicatos de Al, Fe e Mg hidratados, com estruturas cristalinas em camadas (filossilicatos), constituídos por folhas contínuas de tetraedros SiO_4 , ordenados de forma hexagonal, condensados em folhas octaédricas de hidróxidos de metais tri e divalentes; a maioria dos argilominerais, naturalmente, é constituída essencialmente por partículas (cristais) com algumas dimensões geralmente abaixo de $2\mu\text{m}$ e frações argilosas do solo. Os argilominerais são, muitas vezes, chamados “silicatos em camadas” (“*layer silicates*”) e filossilicatos (COELHO; SANTOS; SANTOS, 2007).

Os argilominerais são classificados em grupos com base nas semelhanças quanto a composição química e estrutura cristalina. As argilas podem ser classificadas em função do número de camadas tetraédricas e octaédricas. Pertencentes ao grupo estrutural dos filossilicatos 1:1 que é composto por uma folha tetraédrica e uma folha octaédrica onde estão presentes os grupos da caulinita, das serpentinas, dos argilominerais ferríferos. E grupo estrutural de filossilicatos 2:1 que é composto por duas folhas tetraédricas de sílica e uma folha central octaédrica de alumina, presentes nos grupos: do talco-pirofilita, das micas, das esmectitas, das vermiculitas, das cloritas, da paligorsquita (atapulgita) – sepiolita. As quatro dezenas de argilominerais distribuem-se nesses grupos. Apenas um pequeno número de argilominerais são componentes das Argilas Industriais: caulinita (caulim, “*ball clay*”; argila refratária; argila para construção civil); montmorilonita (bentonita, terra fuller); talco (talco); vermiculita (vermiculita) e amianto crisotila (amianto) (COELHO; SANTOS; SANTOS, 2007; MORAES, 2009).

A montmorilonita é um dos minerais argilosos mais abundantes e investigados (SILVA, 2007). Segundo Paiva, Morales e Guimarães (2006) e Santos (1989), possui tamanho de partículas que podem variar de $2\mu\text{m}$ a tamanhos bastante pequenos como $0,1\mu\text{m}$ em diâmetro. É constituída por duas

folhas tetraédricas de sílica e uma folha central octaédrica de alumina, com formato de placas ou lâminas, que se mantêm unidas por átomos de oxigênio comuns a ambas as folhas como mostra a Figura 7.

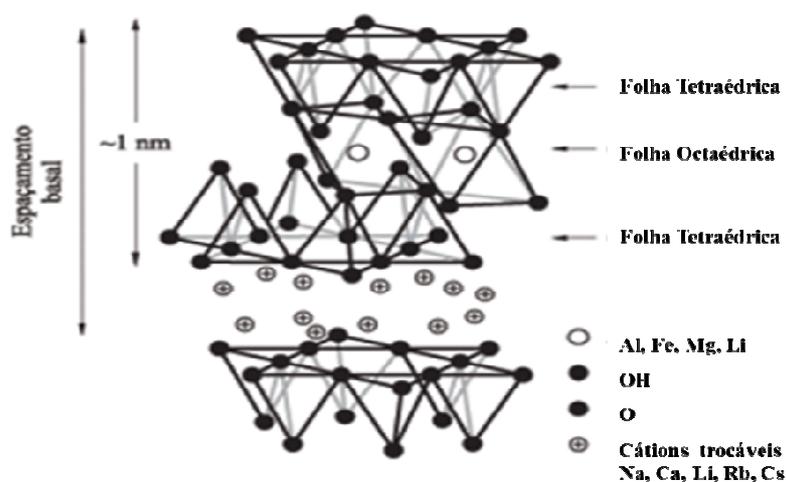


Figura 7 Representação esquemática da Montmorilonita (MMT).

Fonte: Adaptado de Paiva, Morales e Guimarães (2006).

A montmorilonita em seu estado natural tem caráter hidrofílico (PAIVA; MORALES; GUIMARÃES, 2006; SANTOS, 1989). As placas desse argilomineral apresentam perfil irregular, são muito finas, possuem tendência a se agregarem no processo de secagem, e apresentam boa capacidade de laminação quando colocadas em contato com água (SILVA; FERREIRA, 2008). As principais razões da popularização desse argilomineral para a preparação de nanocompósitos está associada à sua origem natural, elevada relação de aspecto (comprimento x largura) e boa capacidade de laminação (separação das camadas de argila) (GARCIA, 2003; WEISS; TAKHISTOV; MCCLEMENTS, 2006).

As propriedades do biocompósito são fortemente influenciadas pelo tamanho dos componentes de suas fases e o grau de mistura entre as duas fases,

sendo dependente da natureza dos componentes usados (camadas de silicato ou de nanofibras, capacidade de troca catiônica e matriz polimérica) além do método de preparação. Quando o polímero é incapaz de intercalar entre as folhas de argila, uma composição de fase separada é obtida. Em uma estrutura intercalada ocorre uma morfologia bem ordenada com alternância de camadas poliméricas múltiplas e inorgânicas. Numa estrutura esfoliada, as camadas de argila estão dispersas uniformemente em um polímero (HUSSAIN et al., 2006).

2.5 Glicerina

Segundo Bailey e Hui (1996 citados por OPPE, 2012) a glicerina é um líquido incolor e inodoro, viscoso, higroscópico, de sabor doce, atóxico, biocompatível e sintetizado por plantas e animais. A glicerina foi descoberta em 1779, por Karl Wilhelm Scheele. O nome vem da adaptação da palavra grega “GLUKÚS” que significa doce. O termo “glicerol” aplica-se somente ao composto químico puro 1, 2, 3 propanotriol. O termo glicerina aplica-se aos produtos comerciais purificados normalmente, contendo > 99,5 % de glicerol, cujo máximo grau de pureza é 99,5 % é chamado de glicerina P.A. com fórmula molecular $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ (NEON COMERCIAL, 2015). Sua fórmula estrutural química está representada na Figura 8.

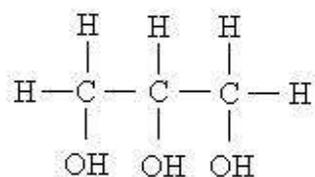


Figura 8 Estrutura molecular da glicerina

Fonte: Química... (2015).

A glicerina é obtida, naturalmente, como subproduto das reações químicas de triglicerídeos (óleos ou gorduras) para obtenção de sabões, ácidos graxos ou ésteres. O teor de glicerina é alto, mas as subseqüentes operações de lavagem diluem o glicerol aos valores típicos de -10 % a 15 % na saponificação, 12 % a 18 % na recuperação da glicerina formada na hidrólise e 25 % a 30 % de glicerol, na transesterificação para produção de biodiesel (SILVA, 2012). A glicerina tem densidade de 1,260 mg/mL (20°C), ponto de fusão de 17,9°C e ponto de ebulição 290°C (BRQUIM - GRUPO MBN - VIVENDO A QUIMICA, 2009).

Segundo Kirk-Othmer (1994 citado por OPPE, 2012), o glicerol é completamente solúvel em água e álcool, levemente solúvel em dietil éter, acetato de etila e dioxano e insolúvel em hidrocarbonetos. Reage com ácidos orgânicos e inorgânicos, formando ésteres, éteres, haletos, aminas, aldeídos e componentes insaturados como a acroleína. Como o álcool, o glicerol também tem a habilidade de formar sais como gliceróxido de sódio. A presença de radicais hidroxila facilita a formação de polímeros e revestimentos como poliésteres e resinas alquídicas.

A glicerina purificada (glicerina farmacêutica) possui inúmeras aplicações e as mais usuais são farmacêuticas, cosméticas, em tabaco, em têxteis, em lubrificantes, em alimentos e bebidas, em materiais de embalagem e empacotamento, em polímeros uretânicos, em elétrica e eletrônicos, em papel e impressão, entre outros. Ela é bastante versátil e é aplicada cada vez mais em novos produtos (OPPE, 2012; SILVA, 2012).

Os plastificantes devem ser compatíveis com o biopolímero e os mais estudados em combinação com os biocompósitos de amido são os polióis, como o glicerol e o sorbitol, materiais que interagem com as cadeias de amido, aumentando a mobilidade molecular e, conseqüentemente, a flexibilidade dos biocompósitos (MALLET al., 2004).

Plastificante é a substância adicionada à composição polimérica que reduz as forças intermoleculares, facilitando o processamento e modificando as propriedades (mecânicas e de barreira ao vapor de água) do material. Essas substâncias podem ser de baixo peso molecular, oligomérica ou polimérica, sendo, também, chamada de plastificante externo (ANDRADE et al., 2001).

2.6 Dióxido de Titânio (TiO₂)

O dióxido de titânio (TiO₂) é a substância com muitas aplicações em engenharia como, por exemplo, em pigmento branco (em tintas e produtos cosméticos), em catalise heterogênea, como fotovoltaico, em células solares para a produção de hidrogênio e energia elétrica, como sensor de gás, como revestimento protetor de corrosão, como revestimento ótico, em cerâmicas, em aparelhos elétricos como varistores (DIEBOLD, 2003). Ele é estável quimicamente, considerado atóxico e é de custo relativamente baixo. Além disso, apresenta comprimento de onda de absorção de $\lambda = 365$ nm, que o torna atrativo para aplicações diversas como no melhoramento do brilho, opacidade e alvura na indústria de tintas (SANTOS et al., 2002 citados por SALEIRO et al., 2010). Por outro lado, o dióxido de titânio é também um material fotoestável (SALEIRO et al., 2010). Esse fato tem atraído grande interesse nos últimos anos, no uso de TiO₂ na oxidação catalítica, em função do seu potencial de aplicação na destruição de poluentes em soluções aquosas. O TiO₂ favorece através de oxidações diretas e indiretas, mecanismos de mineralização total de compostos orgânicos considerados de risco para o meio ambiente (CHATTERJEE; MAHATA, 2001).

O metal puro tem densidade relativamente baixa (4,5g/cm³), elevado ponto de fusão (1668°C) e um módulo de elasticidade de 107GPa (CALLISTER, 2002; SILVA, 2000). Já, o TiO₂ tem densidade de (4,23 g/cm³),

ponto de fusão (1870°C), ponto de ebulição (2972°C). O dióxido de titânio (TiO_2) pode ser encontrado na natureza sob três formas cristalográficas, as quais destacam-se as fases anatásio (tetragonal, D_{4h}^{19} -I4₁/amd, $a = b = 3,782 \text{ \AA}$, $c = 9,502 \text{ \AA}$), rutilo (tetragonal D_{4h}^{14} -P4₂/mnm, $a = b = 4,584 \text{ \AA}$, $c = 2,953 \text{ \AA}$) e broquita (romboédrica, D_{2h}^{15} -Pbca $a = 5,436 \text{ \AA}$, $b = 9,166 \text{ \AA}$, $c = 5,135 \text{ \AA}$). Sendo o rutilo e anatásio os que dominam as aplicações de TiO_2 . Na Figura 9 e Figura 10, estão representadas as células unitárias e estruturas cristalinas das diferentes fases do TiO_2 . Observa-se, nas estruturas, que o bloco construtor básico consiste em um íon de Ti cercado por 6 íons de oxigênio em uma configuração octaédrica (DIEBOLD, 2003).

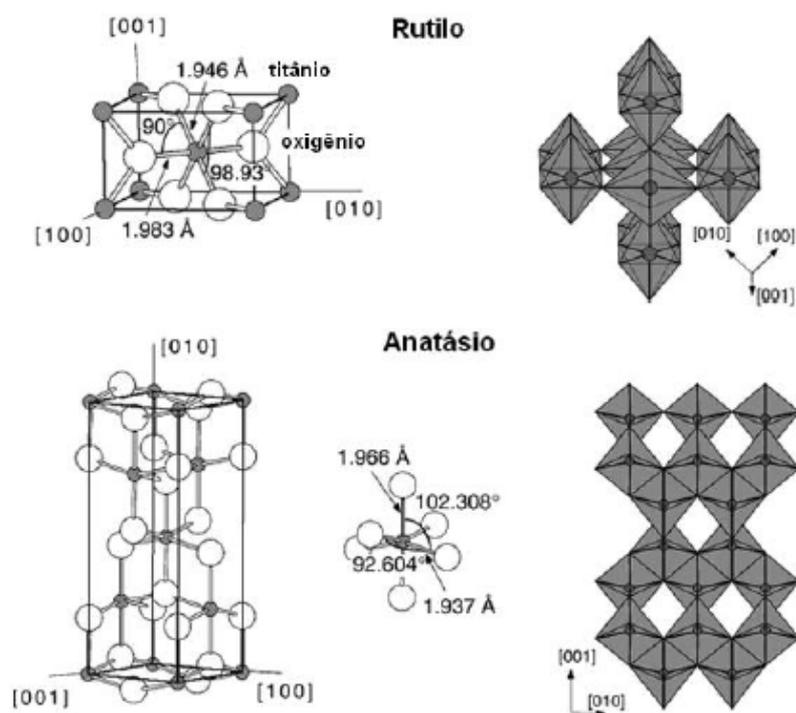


Figura 9 Estruturas cristalinas do rutilo e anatásio

Fonte: Diebold (2003).



Figura 10 Estrutura cristalina da broquita.

Fonte: Carp, Huisman e Reller(2004).

As propriedades fotoelétricas e fotoquímicas do TiO_2 ainda são um foco ativo de pesquisas. O trabalho inicial de Fujishima e Honda (1972) na fotólise de água sob eletrodos de TiO_2 , sem influências externas, e a ideia de que estados de defeito superficial podem ter um papel na decomposição da água em H_2 e O_2 têm estimulado fortemente os recentes trabalhos sobre TiO_2 . Infelizmente, tem um baixo rendimento para a conversão fotoquímica de energia solar. O uso de suspensões coloidais com a adição de moléculas dopantes tem revelado uma melhoria na eficiência das células solares e tem levado os conversores fotoeletroquímicos baseados em TiO_2 , a uma melhor competitividade econômica (DIEBOLD, 2003; GRATZEL, 2001).

2.7 Métodos/Técnicas de Caracterização dos Biocompósitos

a) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura, geralmente é utilizada para observações de amostras espessas. A principal razão de sua utilização está associada à grande profundidade de foco, resultando imagens com aparência tridimensional (RAPHAEL, 2006).

O poder de resolução é maior que do microscópio óptico, permitindo, assim, estudos altamente detalhados da morfologia das amostras. A técnica de microscopia eletrônica de varredura permite o mapeamento de superfícies em altas magnificações. O princípio de funcionamento consiste na emissão de um feixe de elétrons de um filamento, sob uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30kV. Essa diferença de potencial acelera os elétrons (primários) até a superfície das amostras e, como resultado da interação do feixe com a amostra, ocorre, concomitantemente, uma, série de fenômenos, como: a emissão de elétrons secundários, elétrons Auger, elétrons retroespalhados, emissão de raios X característicos e luminescência, sendo que todos esses sinais podem ser captados com detectores específicos. Dessa forma, micrografias da superfície, e informações sobre a amostra podem ser obtidas (NECKEL, 2009).

O feixe de elétrons proveniente do filamento é convergido por um conjunto de lentes eletromagnéticas para uma pequena área ou microvolume da amostra. O feixe varre a amostra, lateralmente, por meio das bobinas de deflexão ou varredura e um detector capta o sinal de interesse (NECKEL, 2009).

No MEV se pode operar a baixas voltagens de feixe e corrente. A amostra não sofre sérios danos, em decorrência da irradiação. Entretanto, sob uma maior intensidade de irradiação, a amostra pode sofrer algum dano, como no caso de fibras poliméricas (10-20 μ m de diâmetro). Essas são extremamente vulneráveis à intensidade do feixe eletrônico. Até mesmo um pequeno aumento da temperatura promovida pela irradiação do feixe de elétrons, pode causar algumas modificações na amostra. Com relação ao amido, deve-se tomar o mesmo cuidado, pois uma exposição prolongada ao feixe eletrônico provocará danos na amostra (WHITE; THOMAS, 1984). Através do MEV pode-se observar a morfologia do polímero, sua orientação e as possíveis modificações realizadas, como por exemplo, a plastificação.

b) Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) é a ferramenta de escolha para avaliar a estabilidade térmica e as propriedades térmicas de filmes e blendas poliméricas, pois permite medir a variação de massa de uma amostra em função da temperatura e/ou do tempo, a uma temperatura constante. Quando materiais poliméricos são submetidos a um tratamento térmico, podem apresentar mudanças estruturais caracterizadas pela ruptura de ligações químicas nas cadeias principais e laterais (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001).

Instrumentos devidamente equipados permitem acompanhar as alterações sofridas pela amostra, adquirindo os dados sob a forma analógica ou digital e podem fornecer também a derivada da curva. Nesses equipamentos, a velocidade de variação de massa em função da temperatura (dm/dT) ou do tempo (dm/dt) é denominada DTG (termogravimetria derivativa) (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001).

A obtenção dos resultados é vinculada aos produtos de decomposição térmica volátil ou pela incorporação de átomos ou moléculas, provenientes dos gases da atmosfera empregada no forno utilizado, que diminuem ou aumentam a massa original da amostra (RAPHAEL, 2006).

As curvas termogravimétricas são características de um composto ou sistema, decorrente do caráter específico da sequência das reações físico-químicas que ocorrem ao longo de um intervalo definido de temperaturas. As velocidades são funções da estrutura molecular. Variações na massa resultam da ruptura e/ou formação de diferentes ligações físicas e químicas, a elevadas temperaturas, as quais conduzem à liberação de produtos voláteis ou à formação de produtos de reação mais pesados. A partir dessas curvas, podem ser obtidos dados que respeitam a termodinâmica e cinética das diversas reações químicas, mecanismos de reação e produtos de reação, finais e intermediários (RAPHAEL, 2006).

c) Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica de análise térmica, na qual a temperatura de uma amostra, comparada com a temperatura de um material termicamente inerte, é gravada como uma função da amostra de material inerte, ou fornecimento de temperatura à medida que a amostra é aquecida ou resfriada a uma razão constante (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001; WENDLANT, 1986). Permite determinar as temperaturas nas quais ocorrem as transformações de fases das substâncias, por meio da perda e ganho de calor das amostras.

O procedimento experimental consiste em colocar uma quantidade de amostra em um cadinho de alumínio ou de um outro material e, em seguida, aquecê-lo. A amostra e o material de referência são igualmente submetidos a uma temperatura programada e rigorosamente controlada. Ao longo da análise, a temperatura da amostra é comparada à temperatura do material de referência, que é um material termicamente inerte. A temperatura de ambos é igual até que ocorram algumas modificações térmicas, como, por exemplo, fusão ou cristalização do material (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001; RAPHAEL, 2006).

Ao ocorrer alteração na amostra, ocorrerá, também, adição ou subtração de energia térmica da amostra para a referência para mantê-las à mesma temperatura. Se a temperatura da amostra for menor que a de referência temos processo endotérmico. Caso contrário, o processo será exotérmico. E se a entalpia não sofre variação, mas o calor específico sofre mudança repentina, estamos perante a transição de segunda ordem que pode ser chamada de temperatura de transição vítrea (T_g) (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001).

A quantidade de energia envolvida no processo equivale à quantidade de energia absorvida ou liberada na transformação ocorrida. Seu registro fornece

medida calorimétrica direta da energia de transição (DANIELS, 1973; WENDLANDT, 1986).

Na DSC, a transição é identificada quando a curva começa desviar-se da linha de base (linha horizontal do gráfico). Uma vez que a transição se completa, a difusão térmica reconduz a amostra ao equilíbrio. O máximo (ou mínimo) da curva pode representar a temperatura para a qual se completa a transição. Se a inflexão não for nítida, pode obter-se um ponto reproduzível, traçando uma reta tangente à linha de base e outra tangente ao ramo inclinado inicial da curva (RAPHAEL, 2006).

Na Figura 11, estão ilustradas quatro transições que são uma parte das aplicações gerais da DSC.

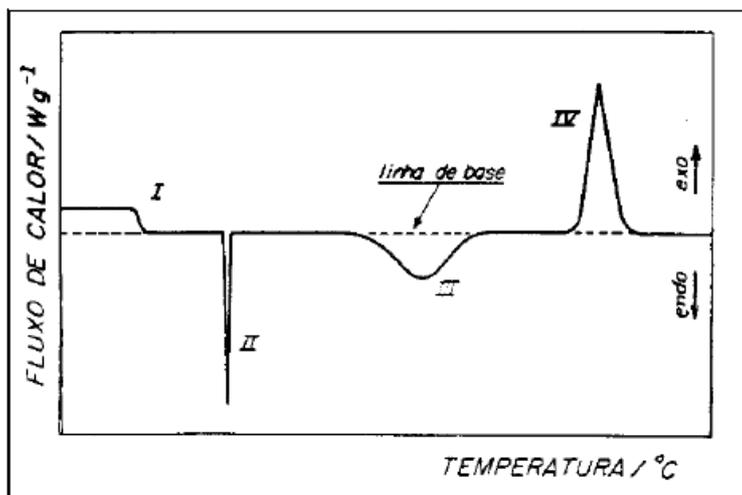


Figura 11 Curva representativa de DSC

Fonte: Simal (1992).

Legenda: I é a transição de segunda ordem, caracterizada por mudança na linha de base horizontal (por exemplo, transição vítrea em polímeros);

II é o pico endotérmico agudo (característico de fusão, ebulição, redução entre outros);

III é o pico endotérmico largo (reação de decomposição ou dissociação);

IV é o pico exotérmico (por exemplo – oxidação).

Durante o processamento de materiais poliméricos, é de grande importância o conhecimento da temperatura de transição vítrea dos polímeros. Os plásticos são usados no estado sólido e com aumento da temperatura acima de sua temperatura de transição vítrea tornam-se macios e se deformam. Por isso, sua transição vítrea marca a temperatura limite superior de uso, ou seja, sua resistência ao calor. Polímeros amorfos exibem mudança do comportamento vítreo abaixo da temperatura de transição vítrea (SIMAL, 1992).

A transição vítrea refere-se ao intervalo de temperatura em que o material polimérico muda de estado rígido (mais ordenado) para o estado mais flexível (menos ordenado). Abaixo dessa transição, há, relativamente, pouca movimentação molecular e os segmentos da cadeia estão como “congelados”, sendo capazes de vibrar nessas posições fixas, mas com poucas chances de rearranjo nas posições. O aumento da temperatura torna maior a amplitude das variações e é possível a movimentação ocasional de segmentos da cadeia. Quanto mais flexível a cadeia, mais baixa será a temperatura na qual irá ocorrer. Nesse intervalo de transição, todas as propriedades de um polímero amorfo que dependem do movimento molecular irão mostrar grandes alterações. No entanto, propriedades como viscosidade, calor específico, coeficiente de expansão, capacidade e módulo de elasticidade podem ser utilizadas para se determinar a transição vítrea (CANEVAROLOJÚNIOR, 2006).

Os aspectos fenomenológicos da transição vítrea estão associados à natureza amorfa dos polímeros, em decorrência dos mecanismos que ocorrem nessas regiões, enquanto as regiões cristalinas permanecem relativamente intactas. Quanto maior for o grau de cristalinidade, menor o efeito da transição vítrea nas propriedades do material (CAVALHEIRO, 1995).

d) Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR)

A espectrometria IR moderna é uma ferramenta versátil, aplicada às determinações qualitativas e quantitativas de espécies moleculares de todos os tipos. A maioria dos compostos orgânicos mostra numerosas bandas de absorção em toda a região do IR- médio e, encontrar um solvente que não possua picos que se sobreponham é, geralmente, impossível. Uma alternativa a esse fato é a obtenção dos espectros em um líquido ou em uma matriz sólida. A amostra sólida deve ser triturada até que seu tamanho de partícula seja menor que o comprimento de onda da radiação incidente para evitar os efeitos da radiação espalhada (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

A espectroscopia de infravermelho é utilizada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra. É um tipo de espectroscopia de absorção a qual corresponde à região do infravermelho do espectro eletromagnético; baseia-se no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula. Se uma molécula receber radiação eletromagnética com exatamente a mesma energia de uma dessas vibrações, então a luz será absorvida. Para que uma vibração apareça no espectro, a molécula precisa sofrer uma variação no seu momento dipolar durante essa vibração. A fim de se fazer uma medida, um feixe monocromático de luz infravermelha é passado pela amostra, e a quantidade de energia transmitida ou absorvida é registrada. Repete-se essa operação ao longo de uma faixa de comprimentos de onda de interesse (SILVERSTEIN; BASSLER; MORRILL, 1979).

e) Refletância Difusa

Quando incide luz sobre uma amostra sólida, utilizando um espectrofotômetro de refletância, pode ocorrer reflexão especular, ou seja, a luz

é refletida simetricamente ou pode ocorrer reflexão difusa, onde ela é refletida em diferentes direções. A intensidade da luz espalhada pelo material é comparada à uma referência que não absorve. A razão entre a luz espalhada pela amostra e pela referência é registrada em função do comprimento de onda (NOWAK; KAUCH; SZPEKLICH, 2009).

Os dados de refletância absoluta obtidos foram convertidos para a função de remissão (Eq. 2) denominada Kubelka-Munk.

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{k}{s} \quad (2)$$

Onde R é a refletância difusa absoluta, k é o coeficiente de absorção e s o coeficiente de espalhamento.

A medida da refletância difusa das amostras nos fornece o valor do intervalo proibido de energia dos materiais. O *gap* é a energia necessária para o elétron passar da banda de valência para a banda de condução. Diversos estudos mostram o cálculo do *gap* para nanopartículas de semicondutores, analisando a absorção de luz na região do ultravioleta (ESCOBAR-ALARCÓN et al., 2007). Uma expressão proposta por Tauc (TAUC, 1974) para o coeficiente de absorção em função da energia do fóton ($h\nu$) para transição direta e indireta é dada pelas Equações 3 e 4:

$$Ah\nu^n = (F(R) \cdot h\nu)^n \quad (3)$$

$$\alpha(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_{Gap})^n}{h\nu} \quad (4)$$

Onde n é o expoente, (utiliza-se expoente $n=1/2$ para transição direta e $n=2$ para transição indireta), neste trabalho, considerou-se, apenas, o expoente de

transição direta, α , coeficiente de absorção; $h\nu$, energia em eV; E_{Gap} , energia de *gap* óptico, $F(R)$ é a remissão ou função de Kubelka-Munk e A é uma constante. Plotando $(\alpha \cdot h\nu)^{1/n}$ versus $h\nu$ (energia do fóton), obtém-se uma curva com intercepto igual a energia de *gap* óptico.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Utilizou-se para a preparação dos filmes de amido: Amidex fornecido pela indústria alimentícia Corn Products Brasil Ltda e glicerina P.A. obtida pela Neon Comercial (2015). As nanopartículas utilizadas foram de dióxido de titânio (TiO₂): Rutilo, 0,5 µm da Ciba Especialidades Químicas Ltda; Rutilo, 250nm da MKnano MK Impex Corp. 6382 Lisgar Drive Mississauga, Ontario L5N 6x1 Canadá; Rutilo, <100nm da Sigma – ALDRICH; nanopartículas de argila Montmorinolita Cloisite Na⁺ (NANOFIL 116) obtida na Southern Clay Products, Inc), Texas.

3.2 Métodos

Filmes de amido de milho foram produzidos por meio da técnica de evaporação de solvente *casting*, utilizando o amido de milho Amidex (100% m/m). Na Tabela 1, estão indicadas as quantidades e proporções dos reagentes para produção dos biocompósitos.

Tabela 1 Proporção dos reagentes usados para preparação dos biocompósitos

Biocompósitos	Amido (g)	% Glicerina	% MMT	% TiO ₂
Amido/Glicerol	3	20	0	0
Amido/TiO ₂ 0,5 μm	3	20	0	10
Amido/TiO ₂ 250 nm	3	20	0	10
Amido/TiO ₂ <100 nm	3	20	0	10
Amido/MMT/TiO ₂ 0,5 μm	3	20	20	10
Amido/MMT/TiO ₂ 250 nm	3	20	20	10
Amido/MMT/TiO ₂ <100 nm	3	20	20	10

A mistura foi aquecida até 70°C sob agitação mecânica por 30 min. A suspensão (10 ml) obtida foi, posteriormente, colocada em placas de Petri e foram secas em temperatura ambiente como é mostrado na Figura 12.

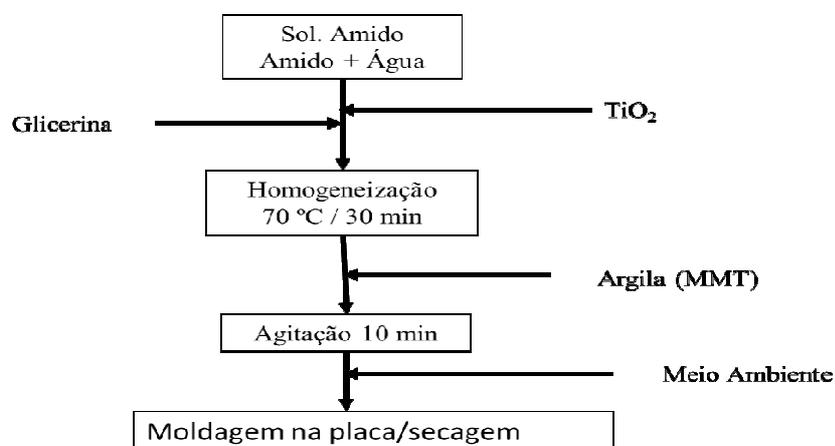


Figura 12 Representação esquemática do método de preparação dos biocompósitos

3.3 Caracterização dos Biocompósitos

a) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As caracterizações dos biocompósitos foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura modelo JEOL JSM-6510 LV. Os filmes foram fraturados em nitrogênio líquido como objetivo de evitar a mobilidade das cadeias poliméricas, o que poderia distorcer as estruturas da superfície de fratura. Antes das análises, os filmes foram fixados em suporte metálico (porta-amostra) e recobertas com uma fina camada de ouro. A parte superior, sem contato com a placa de secagem, e a secção transversal dos filmes foram analisadas.

b) Análise Termogravimétrica (TGA)

Os ensaios de análise termogravimétrica para as amostras dos biocompósitos foram realizados, utilizando-se o equipamento DTG 60H, da marca Shimadzu Co. As curvas termogravimétricas, de perda de massa em função da temperatura, foram obtidas com cerca de 4 mg de amostra, partindo-se de 30°C até 300°C, com taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ em atmosfera de nitrogênio com vazão de 50 mL.min⁻¹. A partir das curvas termogravimétricas, calculou-se a primeira derivada das mesmas como forma de identificar os pontos onde ocorreram os picos das perdas de massa.

c) Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas DSC foram obtidas em um aparelho Model DSC 60A Shimadzu Co, em atmosfera de nitrogênio com vazão constante de 50mL.min⁻¹, utilizando-se uma cápsula de alumínio prensada. Foram usados, aproximadamente, 2mg da amostra e procedeu-se à análise da temperatura inicial de 30°C até temperatura máxima de 300°C, com taxa de aquecimento de

$10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, a fim de se obter a temperatura de transição vítrea das amostras, que é importante para a caracterização dos biocompósitos.

d) Espectroscopia na Região do Infravermelho (FT-IR)

Os espectros para os biocompósitos foram obtidos em um espectrofotômetro IRAfinity – 1 Shimadzu, com 64 varreduras de 4 cm^{-1} de resolução na faixa de comprimento de onda de 4000 à 400 cm^{-1} .

Para a realização da medida dos biocompósitos foram preparadas amostras misturando certa quantidade do biocompósito com brometo de potássio (KBr), a mistura foi triturada e prensada em uma prensa hidráulica, a fim de se tornar translúcida, formando uma pastilha pela qual a luz possa atravessar. É utilizado o brometo de potássio por este não absorver radiação infravermelha, aparecendo apenas linhas espectrais do analito.

e) Refletância Difusa

Os espectros foram coletados na região do ultravioleta - visível em comprimentos de onda entre 200 e 800 nm , usando um espectrofotômetro Shimadzu 3550 acoplado com um detector de refletância difusa.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Analisou-se, por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura por corte transversal a morfologia dos biocompósitos. Na Figura 13, apresenta-se a análise das micrografias dos biocompósitos (a) Amido/Glicerol, (b) Amido/TiO₂ 0,5 μm, (c) Amido/TiO₂ <100nm, (d) Amido/TiO₂ 250nm. Na Figura 13a, correspondente à micrografia do filme de amido/glicerol, observa-se boa homogeneidade e sem trincas. Após a adição de dióxido titânio de 0,5μm, foi possível observar uma estrutura compacta, porém contendo aglomerados de partículas não dispersas e poros com 5 μm de tamanho. Na adição de dióxido de titânio <100 nm (Figura 13c), pode-se observar que a superfície não é uniforme, apresentando trincas e grânulos se comparado ao biocompósito (Figura 13b). Em função desses defeitos, o filme apontou certa fragilidade. E, quando adicionado dióxido de titânio de 250 nm, observa-se uma estrutura compacta, mas verificam-se grânulos não dispersos e presença de buracos.

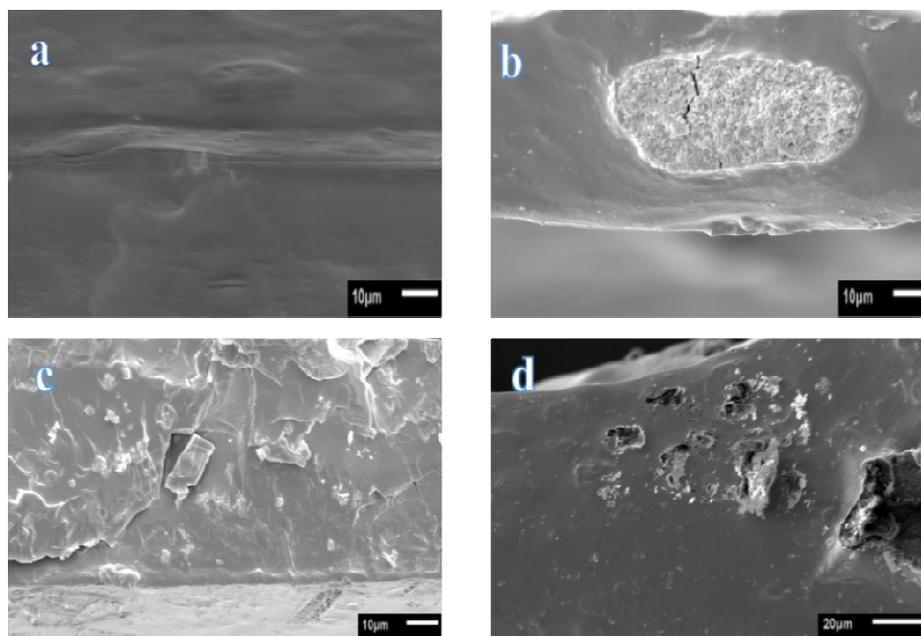


Figura 13 Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos biocompósitos (a) Amido/Glicerol, (b) Amido/TiO₂ 0,5 µm, (c) Amido/TiO₂ <100nm, (d) Amido/TiO₂ 250nm

Nos biocompósitos preparados com a matriz de amido adicionados de dióxido de titânio e argila da Figura 14, temos uma estrutura morfológica não homogênea. Pequenas trincas e presença de buracos podem ser percebidos no biocompósito (Figura 14e) Amido/MMT/TiO₂ 250nm. Para o biocompósito (Figura 14f) Amido/MMT/TiO₂ <100 nm, observam-se, além de buracos, abundante formação de dobras. No biocompósito Amido/MMT/TiO₂ 0,5µm (Figura 14g) a estrutura morfológica é não homogênea e observam-se pequenas trincas, poros, buracos e pequenos grânulos, comparando ao biocompósito, contendo argila e dióxido de titânio de 0,5µm (Figura 13b).

Esses defeitos, ao longo da estrutura do biocompósito, podem ter sido ocasionados pela metodologia empregada na técnica de preparação dos biocompósitos e/ou incompatibilidade química e/ou estrutural entre os

compostos utilizados para confecção do filme (argila, TiO_2). Observa-se que quanto maior for o tamanho da partícula maior é o defeito do filme.

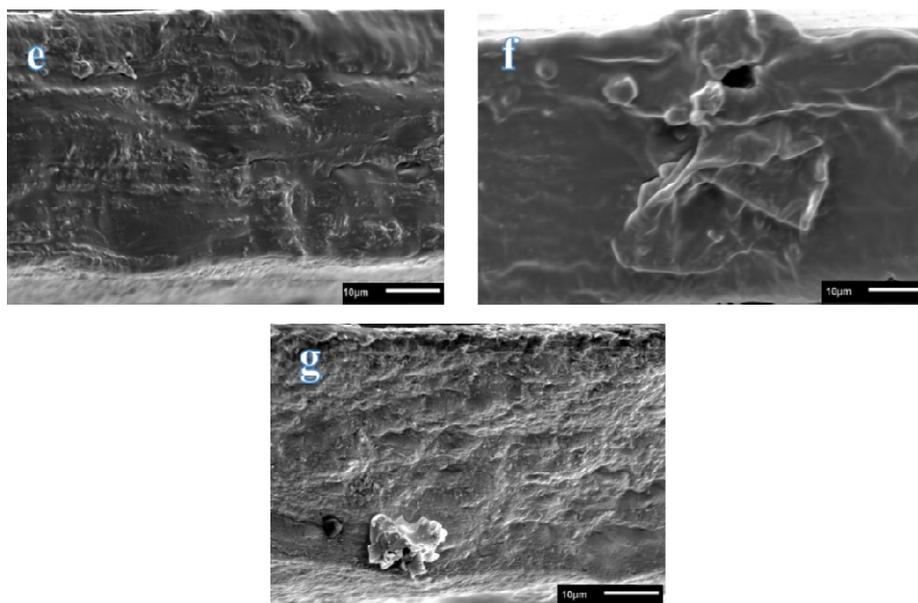


Figura 14 Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos biocompósitos (e) Amido/MMT/ TiO_2 250 nm, (f) Amido/MMT/ TiO_2 <100 nm, (g) Amido/MMT/ TiO_2 0,5 μm

4.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

Os termogramas obtidos e suas respectivas derivadas para os biocompósitos Amido/Glicerina, Amido/ TiO_2 0,5 μm , Amido/ TiO_2 250nm, Amido/ TiO_2 <100nm, Amido/MMT/ TiO_2 0,5 μm , Amido/MMT/ TiO_2 250nm, Amido/MMT/ TiO_2 <100nm estão representados na Figura 15 e Figura 15a, respectivamente. A TG foi utilizada para avaliar a estabilidade dos biocompósitos, fornecendo valores da temperatura de degradação dos compósitos.

Analisando a Figura 15, observa-se que, em todas as amostras, ocorre um evento térmico entre as temperaturas de 50 e 140°C. Como é sabido, o glicerol inicia a evaporação a partir de 18°C (OPPE, 2012), portanto, podemos dizer que esse evento térmico refere-se tanto à evaporação de água como o início da evaporação da glicerina das amostras. Posteriormente, observa-se um segundo evento térmico incompleto. Esse segundo evento inicia-se em, aproximadamente, 240°C e refere-se, possivelmente, à etapa final de decomposição da glicerina e, à parte da etapa de degradação do amido e do MMT. Uma vez que, segundo a literatura, os intervalos de temperatura em que acontece a degradação do amido, da glicerina e da MMT são de 275 a 326°C, 166 a 290°C e 240 a 800°C, respectivamente. Não se espera observar a temperatura de degradação de TiO₂ uma vez que a temperatura de degradação é elevada e acontece nos intervalos de 1000 a 2972°C e só foi feita varredura a partir da temperatura do meio ambiente até 300°C.

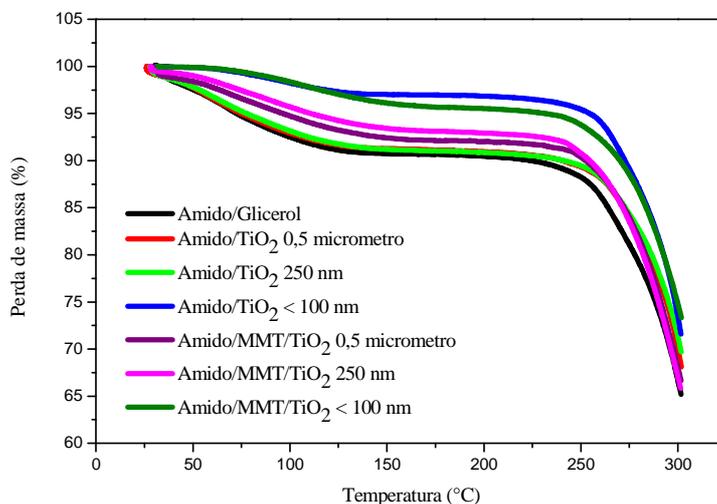


Figura 15 Análise Termogravimétrica dos biocompósitos (-) Amido/Glicerina, (-) Amido/TiO₂ 0,5 μm, (-) Amido/TiO₂ 250 nm, (-) Amido/TiO₂ <100 nm, (-) Amido/MMT/TiO₂ 0,5 μm, (-) Amido/MMT/TiO₂ 250 nm, (-) Amido/MMT/TiO₂<100 nm

Na Figura 16, estão representadas as curvas da DTG dos biocompósitos. Não foi possível determinar o intervalo da temperatura de degradação completa de cada compósito presente nas amostras.

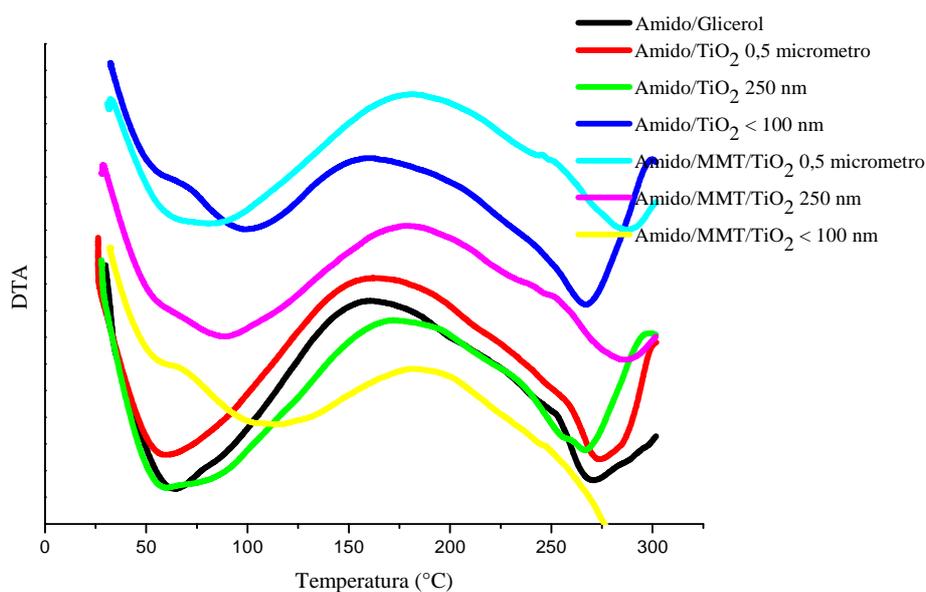


Figura 16 Análise Termogravimétrica dos biocompósitos (-) Amido/Glicerol, (-) Amido/TiO₂ 0,5 μm, (-) Amido/TiO₂ 250nm, (-) Amido/TiO₂ <100 nm, (-) Amido/MMT/TiO₂ 0,5μm, (-) Amido/MMT/TiO₂ 250nm, (-) Amido/MMT/TiO₂ <100nm

Comparando os valores de perda de massa do conjunto de amostras do primeiro evento térmico, observa-se que a amostra de amido/Glicerina teve maior perda de massa quando comparada com as outras amostras com adição de TiO₂ e MMT. Esse resultado indica que uma maior quantidade de água foi removida das amostras sem argila, em torno da temperatura de ebulição da mesma (100°C). Por meio deste resultado, podemos observar que nas amostras com a argila a eliminação de água não aconteceu, totalmente, nesse primeiro

evento térmico, mas foi necessária uma maior quantidade de energia para remover a água absorvida pelos argilominerais, localizada entre as lamelas (ALVES, 2014; MORAES, 2009).

Também foi possível observar que a amostra de amido/TiO₂ <100 nm teve menor perda de massa do conjunto de amostras. Pode-se atribuir essa perda de massa à maior rigidez (aumento da estabilidade térmica) dos biocompósitos que está relacionada com tamanho de grãos da partícula, porque quanto menor for o tamanho de grão da partícula de TiO₂ melhor é a dispersão, isso faz com ele se mistura e agregue propriedades excelentes para o fim desejado que é aplicar em células fotovoltaicas. Na tabela 2, estão representadas as temperaturas do primeiro evento térmico referente à perda de água e início da perda da glicerina e; um segundo evento referente às temperaturas iniciais de degradação dos compósitos.

Tabela 2 Resultados dos intervalos de temperaturas de degradação dos biocompósitos em função da perda de massa do primeiro evento térmico e temperatura de início do segundo evento térmico

Biocompósito	Perda de Água				Início da Degradação
	T ₀ (°C)	T _p (°C)	T _f (°C)	P _m (%)	T ₀ (°C)
Amido/Glicerol	30	63	146	9,06	251
Amido/TiO ₂ 0,5 μm	26	60	145	8,2	253
Amido/TiO ₂ 250 nm	28	62	160	8,43	252
Amido/TiO ₂ <100 nm	32	101	155	2,65	255
Amido/MMT/TiO ₂ 0,5μm	33	80	164	7,18	247
Amido/MMT/TiO ₂ 250 nm	29	88	171	5,72	243
Amido/MMT/TiO ₂ <100 nm	32	100	170	3,81	244

*T₀ – Temperatura inicial, T_p – Temperatura de pico de fusão, T_f – Temperatura final.

4.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A calorimetria Exploratória diferencial (DSC) foi usada para avaliar os parâmetros térmicos nos intervalos de temperatura de 30 a 300°C. Na Figura 17, são apresentadas as curvas dos biocompósitos (-) Amido/Glicerina, (-) Amido/TiO₂ 0,5 µm, (-) Amido/TiO₂ 250nm, (-) Amido/TiO₂ <100 nm, (-) Amido/MMT/TiO₂ 0,5µm, (-) Amido/MMT/TiO₂ 250nm, (-) Amido/MMT/TiO₂ <100nm.

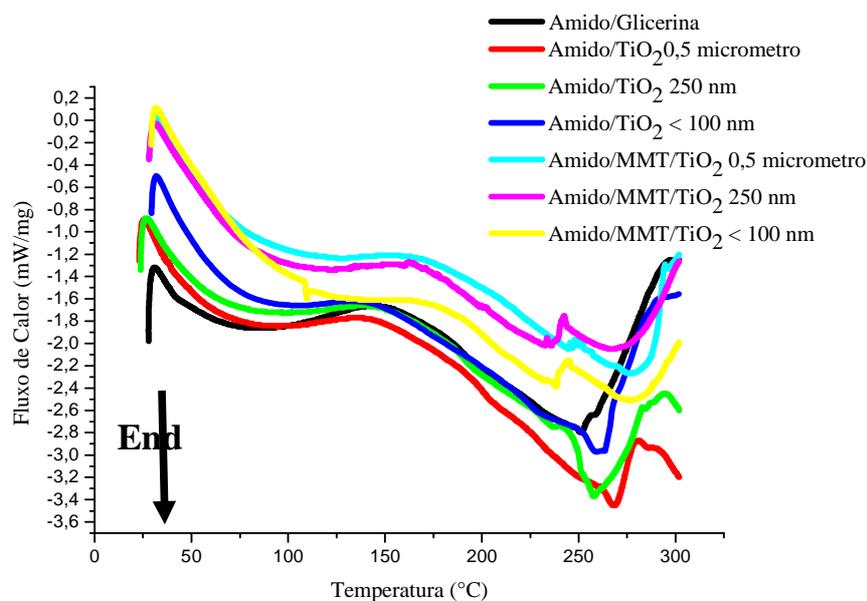


Figura 17 Curvas DSC dos biocompósitos (-) Amido/Glicerol, (-) Amido/TiO₂ 0,5 µm, (-) Amido/TiO₂ 250 nm, (-) Amido/TiO₂ <100 nm, (-) Amido/MMT/TiO₂ 0,5 µm (-) Amido/MMT/TiO₂ 250 nm, (-) Amido/MMT/TiO₂<100 nm

As curvas foram obtidas a partir do aquecimento das amostras no intervalo de 30 a 300°C, a uma taxa de 10°C.min⁻¹ a 50mL.min⁻¹. Observa-se, na

Figura 17, dois eventos térmicos. O primeiro evento térmico é observado no intervalo de temperaturas entre 40 a 180°C, sendo a temperatura de 140°C o pico de Intervalo. Esse sinal é atribuído à eliminação de água e a início de evaporação da glicerina contidos nas amostras. O segundo evento térmico tem seu início em 250°C, e refere-se ao início da fusão dos compósitos (amido, TiO₂, MMT). Pode-se observar, na Tabela 3, os resultados da DSC do primeiro evento térmico.

Tabela 3 Resultados da DSC referentes ao intervalo de temperaturas do primeiro evento térmico

Biocompósitos	T _p (°C)	T ₀ (°C)	T _f (°C)
Amido/Glicerina	85	32	144
Amido/TiO₂ 0,5 µm	73	25	137
Amido/TiO₂ 250 nm	83	27	141
Amido/TiO₂ <100 nm	81	32	139
Amido/MMT/TiO₂ 0,5 µm	100	31	156
Amido/MMT/TiO₂ 250nm	95	31	160
Amido/MMT/TiO₂ <100 nm	103	32	167

*T_p – Temperatura de pico (fusão), T₀ – Temperatura inicial, T_f – Temperatura final.

Observa-se, na Tabela 3, que a temperatura do pico da fusão do biocompósito amido/Glicerina é maior, comparada aos biocompósitos de amido adicionado com dióxido de titânio. Isso ocorre, provavelmente, pela fusão das cadeias da molécula durante a mistura, dado que o amido de milho é composto por uma heterogeneidade de cristais, os quais gelatinizam a diferentes temperaturas. Os maiores gelatinizam primeiro, podendo determinar a temperatura inicial de gelatinização. Quando adicionado dióxido de titânio de partícula maior, diminui a temperatura do pico da fusão (T_p) para o

biocompósito amido/TiO₂ 0,5 µm, em relação ao biocompósito amido/glicerina, mas quando as partículas de dióxido de titânio são menores, a diminuição observada é insignificante. A T_f e a T_p são menores para amido/MMT/TiO₂ 0,5 µm e amido/TiO₂ com adição de MMT e TiO₂ de partículas maiores. Esses resultados mostram que quando adicionado MMT ao biocompósito e TiO₂ de partículas maiores a cristalinização do amido é afetada, ocorrendo a diminuição do tamanho dos cristais e imperfeições, em decorrência da compatibilidade da MMT com a matriz do amido. Liu et al. (2011), sugerem que esta compatibilidade impediu a cristalinização, em que o silicato opôs-se à reorganização das cadeias de amilose. Segundo Huang, Yu e Ma (2004), a adição de MMT com o amido impediu a formação de ligações de hidrogênio entre moléculas do amido, restringindo a cristalização. Os resultados mostram que a amostra que contém TiO₂ de partículas menores apresenta maior cristalinização comparadas com as amostras contendo TiO₂ de partículas maiores.

4.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FT-IR)

A técnica FT-IR foi utilizada na determinação de grupos funcionais e na estrutura dos materiais dos biocompósitos. Os espectros vibracionais na região do infravermelho para os biocompósitos apresentaram níveis vibracionais muito similares, como é mostrado na Figura 18. As bandas principais, observadas para o Amido/Glicerol foram em torno de 870-1070cm⁻¹ referentes à deformação axial da ligação éter. A banda em, aproximadamente, 1320-1570 cm⁻¹ é referente à deformação angular C-H. A banda em 1750-1580cm⁻¹ é referente à deformação angular O-H que pode ser pela presença de água ou de glicerol. A banda com pico de, aproximadamente, 2940 cm⁻¹ é decorrente da deformação axial C-H. A última banda larga com pico de, aproximadamente, 3480 cm⁻¹, é

decorrente da deformação axial O-H do amido e do glicerol. Não foi encontrado identificação para a banda de 1900-2350 cm^{-1} , pela presença de muito ruído, o que dificulta a análise (ALVES, 2014; JIUGAO; NING; XIAOFEI, 2005; MENDES, 2009; MINA et al., 2011).

No biocompósito Amido/TiO₂ 250nm, as bandas observadas foram em torno de 850 cm^{-1} referente à vibração de deformações axial e angulares de anel aromático, correspondente a 2 H adjacentes (anéis para substitutos e 1,2,3,4 – tetras substituídos, em torno de 985 – 1257 cm^{-1} , referente à deformação axial da ligação éter, em 1649 cm^{-1} , referente à deformação angular de δ (O – H) deformação de água (H₂O), em 2127 cm^{-1} , referente ao estiramento da ligação $C \equiv C$ em um alcino terminal e pode estar ausente em acetilenos simétricos. Em 2362 – 2875 cm^{-1} , referente a estiramento da ligação C-H, em torno 2945 – 3469 cm^{-1} , referente ao estiramento axial de O-H sobreposta à banda de estiramento de N-H. Para Amido/Argila/TiO₂ 250 nm foram observadas bandas principais semelhantes ao Amido/TiO₂ 250nm.

No biocompósito Amido/Argila/TiO₂ 0,5 μm foram encontrados espectros de infravermelho com as mesmas identificações encontradas para o Amido/Glicerina. Isso pode ser resultado da baixa concentração de TiO₂ e argila usada na síntese desses biocompósitos na região analisada por essa técnica. Vale lembrar que não é possível ter uma homogeneidade dos filmes, usando a técnica de *casting*.

Em Amido/TiO₂ <100 nm observaram-se bandas principais em 985 cm^{-1} referente a deformação angular de =C-H e correspondente ao estiramento de C-O. Em 1166 cm^{-1} , referente à vibração do estiramento C-O e em torno de 2179-2887 cm^{-1} , referente ao estiramento da ligação C-H. Em torno de 2939 cm^{-1} , o estiramento da ligação axial de C-H, que resulta numa banda de absorção de fraca intensidade, em 3167 cm^{-1} , correspondente a amidas primárias.

Para Amido/Argila/TiO₂ <100 nm as bandas principais observadas são de 582 cm⁻¹, decorrentes de ligações de O-Ti-O da fase anatásio cristalino, em torno de 985 cm⁻¹, referente à deformação angular fora do plano =C-H monosubstituído, em 1400 cm⁻¹, referente a vibrações de deformação angular de CH₂ adjacente a carbonila, em 1641 cm⁻¹ foi observada a banda referente ao estiramento de C=C, em 3456 cm⁻¹ banda referente ao estiramento N-H de aminas primárias. Para Amido/TiO₂ 0,5 μm foram observadas principais bandas semelhantes ao Amido/TiO₂ <100 nm e Amido/Argila/TiO₂ <100 nm. Os resultados mostram a presença de muito ruído o que dificulta leitura das bandas principais nos espectros, presença de CO₂ na banda de 1800 – 2400 cm⁻¹, que pode ser advinda do mau manuseio do equipamento ou alguma outra interferência no momento da leitura dos espectros dos biocompósitos.

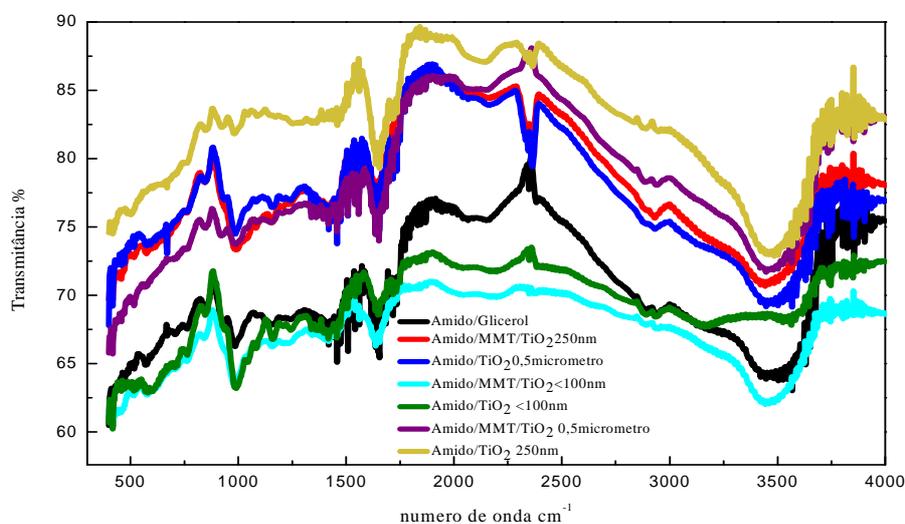


Figura 18 Espectros do Infravermelho dos biocompósitos (a) Amido/Glicerol, (b) Amido/MMT/TiO₂ 250nm, (c) Amido/TiO₂ 0,5μm, (d) Amido/MMT/TiO₂ <100nm, (e) Amido/TiO₂ <100 nm, (f) Amido/MMT/TiO₂ 0,5μm, (g) Amido/TiO₂ 250nm

4.5 Refletância Difusa

As análises feitas por refletância difusa forneceram dados de absorbância e refletância dos biocompósitos estudados. As curvas da absorção obtidas forneceram o valor de E_{gap} para os biocompósitos. Esse parâmetro é importante para o processo fotocatalítico, porque quanto menor for o intervalo proibido de energias maior será o potencial fotocatalítico do material, pois necessitará de menor energia para ativá-lo podendo, eventualmente, ser simplesmente empregado à luz visível (NUNES, 2011; RAMOS, 2012).

Nas Figuras 19 e 20, representam-se os gráficos de refletância difusa e gráficos da absorção dos biocompósitos (-) Amido/Glicerina, (-) Amido/TiO₂ 0,5 μm, (-) Amido/TiO₂ 250 nm, (-) Amido/TiO₂ <100 nm, (-) Amido/MMT/TiO₂ 0,5 μm (-) Amido/MMT/TiO₂ 250 nm, (-) Amido/MMT/TiO₂ <100 nm.

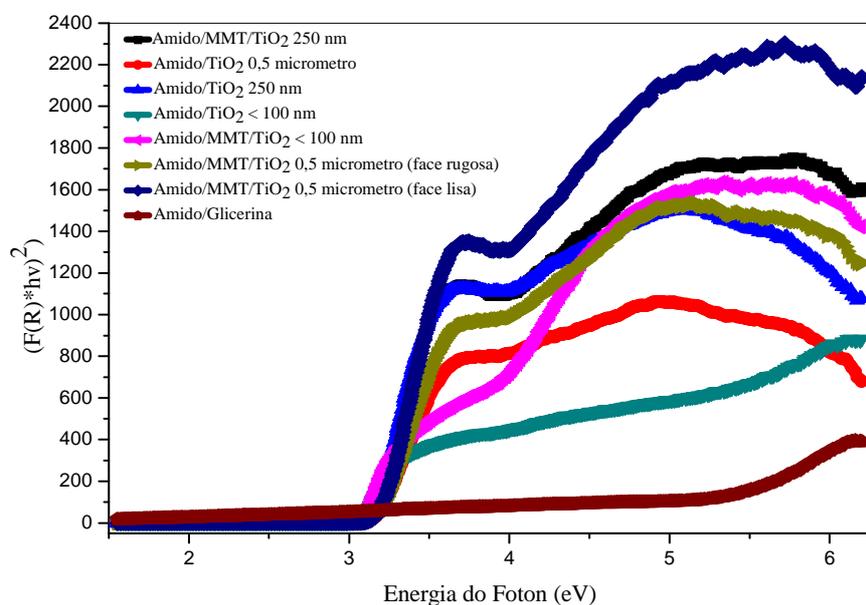


Figura 19 Gráfico da refletância difusa dos biocompósitos (-) Amido/Glicerol, (-) Amido/TiO₂ 0,5 μm, (-) Amido/TiO₂ 250 nm, (-) Amido/TiO₂ <100 nm, (-) Amido/MMT/TiO₂ 0,5 μm (face lisa), (-) Amido/MMT/TiO₂ 0,5 μm (face rugosa), (-) Amido/MMT/TiO₂ 250 nm, (-) Amido/MMT/TiO₂<100nm

Observa-se, na Figura 19, para os gráficos da refletância difusa que a E_{gap} do amido/glicerina é maior comparando aos biocompósitos com adição das três partículas de TiO₂ e MMT, como é mostrado na Tabela 4.

Tabela 4 Resultado da Energia do gap dos biocompósitos

Biocompósitos	E_{gap} (eV)
Amido/Glicerina	5,12
Amido/TiO₂ 0,5 μm	3,16
Amido/TiO₂ 250 nm	3,15
Amido/TiO₂ <100 nm	3,07
Amido/MMT/TiO₂ 0,5 μm (face rugosa e lisa)	3,18 e 3,19
Amido/MMT/TiO₂ 250 nm	3,16
Amido/MMT/TiO₂ <100 nm	2,92

Observando a Tabela 4, observa-se um valor maior da E_{gap} para amido/glicerina, conseqüentemente terá um menor potencial fotocatalítico. Quando adicionado dióxido de titânio a E_{gap} diminui e se mantém constante para as partículas diferentes TiO₂, sendo a diminuição observada para essas partículas insignificantes, e, com isso, aumentando o potencial fotocatalítico dos biocompósitos.

Com a adição de MMT e TiO₂ na matriz do amido, observou-se diminuição da E_{gap} semelhante ao da adição com TiO₂ apenas. Mas com a adição do TiO₂ <100 nm e MMT o valor da E_{gap} diminuiu ainda mais, aumentando, dessa forma, o potencial fotocatalítico desse biocompósito. Essas pequenas diferenças da energia do gap podem ser explicadas pela diferença nas estruturas dos materiais usados para a preparação dos biocompósitos. Como também a nanoestruturação de TiO₂ 250 nm e microestruturação da MMT para nanoestruturação de TiO₂ <100 nm.

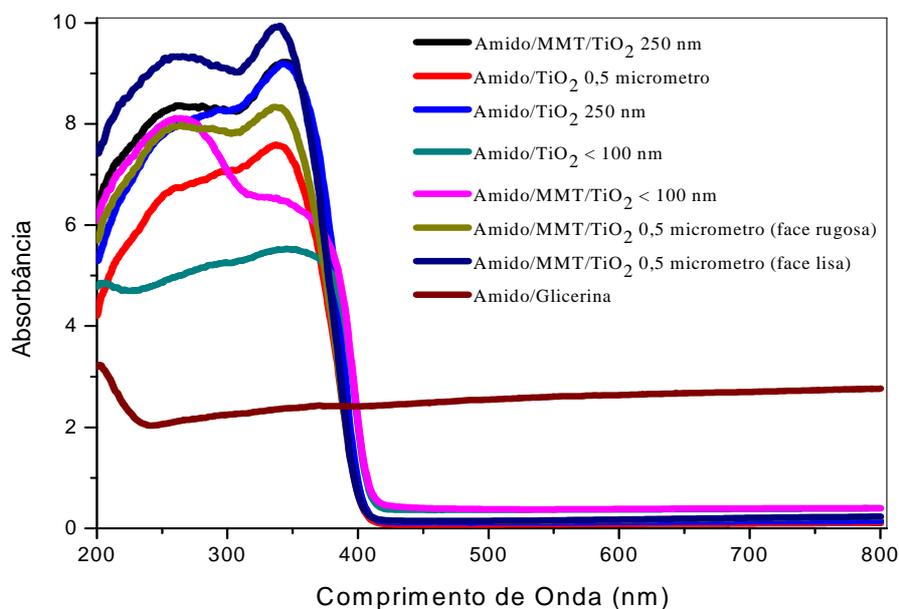


Figura 20 Gráfico da refletância difusa dos biocompósitos (-) Amido/Glicerol, (-) Amido/TiO₂0,5 μm, (-) Amido/TiO₂ 250 nm, (-) Amido/TiO₂<100 nm, (-) Amido/MMT/TiO₂ 0,5 μm (face lisa), (-) Amido/MMT/TiO₂ 0,5 μm (face rugosa), (-) Amido/MMT/TiO₂ 250 nm, (-) Amido/MMT/TiO₂<100nm

Observa-se, na Figura 20, o gráfico referente a absorbância em função do comprimento de onda, para o amido/glicerol é possível verificar um valor menor de comprimento de onda em relação aos outros biocompósitos, o que corresponde maior valor de energia, e está longe da zona de absorção de luz para região da radiação visível.

Quando adicionado TiO₂ na matriz do amido, observa-se um valor maior do comprimento de onda o que sugere menor valor de energia e proximidade da zona da radiação de absorção visível. Adicionando MMT e TiO₂, na matriz, é possível observar valores semelhantes de comprimento de onda, exceto para o biocompósito amido/MMT/TiO₂ <100 nm onde se observa um valor menor de

comprimento de onda, podendo estar longe da zona de absorção de luz para região da radiação visível.

Os resultados obtidos indicam que, com a adição da MMT os biocompósitos sofrem alteração estrutural e que influencia na absorção de luz. Dos biocompósitos analisados o Amido/MMT/TiO₂ apresentou-se como melhor opção para aplicações em células solares.

5 CONCLUSÃO

Foi possível sintetizar diferentes biocompósitos, a partir da matriz de amido de milho, combinando TiO_2 e MMT. Em sua grande maioria, a aplicação em células solares não é indicada, porém o biocompósito de Amido/MMT/ TiO_2 <100 nm foi aquele que apresentou as propriedades mais próximas daquelas indicadas para tal aplicação.

Foi encontrada uma correlação positiva na análise da FT-IR entre os agrupamentos amina e hidroxila, característicos da amilose e amilopectina, presentes no amido.

A adição da MMT influencia diretamente a estabilidade térmica dos biocompósitos, aumenta sua rigidez e influencia sua homogeneidade morfológica.

Há a necessidade de avaliar o comportamento térmico dos biocompósitos obtidos em baixas temperaturas, para investigar, em detalhe, o comportamento de sua temperatura de transição vítrea, além do tempo de exposição dos mesmos.

Os resultados de refletância difusa mostraram que os biocompósitos obtidos podem ser considerados estabilizantes. No entanto, a partir de melhorias de suas propriedades, biocompósitos com características condutoras ou fotocondutoras poderão ser obtidos, podendo, assim, serem indicados para aplicação em células solares.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se a continuidade deste trabalho, a partir de investigações adicionais ou, ainda, a partir da troca de materiais de partida. Algumas possibilidades estão aqui listadas:

- a) Caracterizar os biocompósitos obtidos, a partir de outras técnicas de análise, como microscopia eletrônica de transmissão, microscopia óptica, difração de raios X, espectroscopia Raman, entre outras, para extrair maiores informações químicas e estruturais dos mesmos;
- b) Usar outra técnica de preparação dos biocompósitos/filmes como, por exemplo, a técnica de deposição *spin coating*, *deep-coating*, *sputtering* entre outras, com a finalidade de se obter melhor dispersão das partículas de TiO₂/argila;
- c) Preparar soluções para caracterização em células solares;
- d) Combinar a matriz do amido ao outro polímero que seja condutor.

REFERÊNCIAS

ALBANEZ, N. E. F. K. **Preparação e caracterização de nanocompositos preparados com argilas esmectitas (bentonita), amido e sacarose**. 2008. 91 p. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

ALVES, J. S. **Efeito da Incorporação de Lactoferrampina bovina nas propriedades de nanocompósitos amido de milho/montmorilonita e na conservação de mandioquinha-salsa**. 2014. 145 p. Tese (Doutorado em Ciências dos Alimentos) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014.

ALVES, J. S. **Elaboração e caracterização de filmes finos de amido de milho e parafina**. 2009. 120 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2009.

ANDRADE, C. T. et al. **Dicionário de polímeros**. Rio de Janeiro: Interciência, 2001. 256 p.

ARAUJO, J. S. de. **Células solares de filmes finos nanoestruturados e semicondutores contendo os óxidos de TiO_2 e Nb_2O_5 sensibilizadas por corantes orgânicos (“Dye-Sensitized Solar Cells” - DSSC)**. Rio de Janeiro: PUC, 2012. Projeto. Disponível em: <http://www.puc-rio.br/pibic/relatorio_resumo2012/relatorios_pdf/ctc/ELE/ELE-Jessica%20Sanches%20de%20Araujo.pdf>. Acesso em: 29 nov. 2014.

AVEROUS, L.; BOQUILLON, N. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 56, n. 2, p. 111-122, June 2004.

BAGNALL, D. M.; BORELAND, M. Photovoltaic technologies. **Energy Policy**, Surrey, v. 36, n. 12, p. 4390-4396, Dec. 2008.

BASTOS, C. dos A. **Obtenção de nanocompósitos à base de bentonita, amido e quitosana**. 2012. 73 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

BENAGLI, S. et al. High-efficiency amorphous silicon devices on LPCVD-ZnO TCO prepared in industrial KAITM-M R&D reactor. In: EUROPEAN PHOTOVOLTAIC SOLAR ENERGY CONFERENCE, 24., 2009, Hamburg. **Proceedings...** Hamburg: EPSE, 2009. p. 2293-2298.

BLEDZKI, A. K.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibers. **Progress in Polymer Science**, Emsford, v. 24, n. 2, p. 221-274, May 1999.

BONNET, D. Manufacturing of CSS CdTe solar cells. **Thin Film Solid**, Lausanne, v. 361/362, p. 547-552, 2000.

BOYLE, G. **Renewable energy: power for a sustainable future**. 2nd ed. Oxford: Oxford University, 2004. 464 p.

BRQUIM - GRUPO MBN - VIVENDO A QUÍMICA. **Ficha de informação de Segurança de Produto Químico - FISPQ**. Disponível em: <<http://www.brquim.com.br/fispq/10735.pdf>>. Acesso em: 17 jan. 2015.

CALLEJA, F. L. et al. Influence of processing methods on starch properties. **Journal of Macromolecular Science, Parte B: Physics**, New York, v. 38, n. 4, p. 461-469, 1999.

CALLISTER, W. D. J. **Ciência e engenharia dos materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 2002. 589 p.

CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo: Artliber, 2006. 150 p.

CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in Solid State Chemistry**, Elmsford, v. 32, n. 1/2, p. 33-177, Nov. 2004.

CARVALHO, E. P. **Preparação e caracterização de filmes compósitos de Quitosana/Poli (Álcool Vinílico) com nanopartículas de óxido de cobre (II)**. 2010. 72 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

CASTILLO, L. et al. Thermoplastic starch films reinforced with talc nanoparticles. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 95, n. 2, p. 664-674, June 2013.

CAVALHEIRO, E. T. G. A influência de fatores experimentais nos resultados de análises termogravimétricas. **Química Nova**, São Paulo, v. 18, n. 3, p. 305-308, maio/jun. 1995.

CENTRO DE REFERÊNCIA PARA ENERGIA SOLAR E EÓLICA SÉRGIO DE SALVO BRITO. **Energia solar princípios e aplicações**. Disponível em: <http://www.cresceb.cepel.br/download/tutorial/tutorial_solar_2006.pdf>. Acesso em: 20 jan. 2014.

CHAAR, L. et al. Review of photovoltaic technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, New York, v. 15, n. 5, p. 2165-2175, Mar. 2011.

CHATTERJEE, D.; MAHATA, A. Photoassisted detoxification of organic pollutants on the surface modified TiO₂ semiconductor particulate system. **Catalysis Communications**, New York, v. 2, n. 1, p. 1-3, 2001.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas: uma revisão. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 5, p. 1282-1294, 2007.

CORRADINI, E. et al. **Amido termoplástico**. São Carlos: EMBRAPA Instrumentação Agropecuária, 2007. 27 p.

CYRAS, V. P. et al. Physical and mechanical properties of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposite films. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 73, n. 1, p. 55-63, July 2008.

DANIELS, T. **Thermal analysis**. New York: J. Willey, 1973. 272 p.

DARDER, M.; ARANDA, P.; RUIZ-HITZKY, E. Bionanocomposites: a new concept of ecological, bioinspired, and functional hybrid materials. **Advanced Materials**, Weinheim, v. 19, n. 10, p. 1309-1319, May 2007.

DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. **Surface Science Reports**, Amsterdam, v. 48, n. 5/8, p. 53-229, Jan. 2003.

DOBIRCAU, L. et al. Wheat flour thermoplastic matrix reinforced by waste cotton fibre: agro-green-composites. **Composites: Part A**, Kidlington, v. 40, n. 4, p. 329-334, Apr. 2009.

ERENO, D.; OLIVEIRA, M. de. A eletricidade do sol: Brasil começa a usar painéis solares de forma mais abrangente. **Revista Pesquisa FAPESP**, São Paulo, v. 184, jun. 2011. Disponível em: <<http://revistapesquisa.fapesp.br/2011/06/20/a-eletricidade-do-sol/>>. Acesso em: 5 jan. 2015.

ESCOBAR-ALARCÓN, L. et al. An alternative procedure for the determination of the optical band gap and thickness of amorphous carbon nitride thin films. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 254, n. 1, p. 412-415, 2007.

EUROPEAN PHOTOVOLTAIC INDUSTRY ASSOCIATION. **Global market outlook, for photovoltaics: 2013-2017**. Disponível em: <http://www.epia.org/fileadmin/user_upload/Publications/GMO_2013_-_Final_PDF.pdf>. Acesso em: 12 dez. 2014.

FALCÃO, V. D. **Fabricação de células solares de CdS/CdTe**. 2005. 120 p. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) - Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2005.

FARIA, F. de O.; VERCELHEZE, A. E. S.; MALI, S. Propriedades físicas de filmes biodegradáveis à base de amido de mandioca, álcool polivinílico e montmorilonita. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, n. 35, p. 487-492, 2012.

FERREIRA, N. B. **Utilidades de processos**. Disponível em: <<http://www.ateneusantista.com.br/Cursos%20Tecnicos/Quimica/Material%20para%20Download/UtilidadesProcessos1ano.pdf>>. Acesso em: 15 fev. 2015.

FORSSELL, P. M. et al. Ageing of rubbery thermoplastic barley and oat starches. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 39, n. 1, p. 43-51, May 1999.

FOWLER, P. A.; HUGHES, J. M.; ELIAS, R. M. Biocomposites: technology, environmental credentials and Market forces. **Journal of Science of Food and Agriculture**, London, v. 86, n. 12, p. 1781-1789, Sept. 2006.

FRAGA, T. M. **Produção de Nanotubos de TiO₂ visando sua aplicação em células solares**. 2012. 104 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, London, v. 238, n. 5358, p. 37-38, July 1972.

GALDEANO, M. C. et al. Effects of production process and plasticizers on stability of films and sheets of oat starch. **Materials Science and Engineering**, Lausanne, v. 29, n. 2, p. 492-498, 2009.

GARCÍA, E. E. C. Nanocompósitos: novas opções em materiais de embalagens. **Boletim de Tecnologia e Desenvolvimento de Embalagens**, São Paulo, v. 15, n.1, p. 6, 2003.

GARCÍA, M. A. et al. Characterization of composite hydrocolloid films. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 56, n. 3, p. 339-345, July 2004.

GARCÍA, M. A. et al. Edible films and coatings for food applications. In: _____. **Characterization of starch and composite edible films and coatings**. New York: Springer, 2009. p. 169-209.

GARCÍA, M. A. et al. Microstructural characterization of plasticized starch-based films. **Starch**, Weinheim, v. 52, n. 4, p. 118-124, 2000.

GRANQVIST, C. G. Transparent conductors as solar energy materials: a panoramic review. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, Amsterdam, v. 91, n. 71, p. 1529-1598, 2007.

GRÄTZEL, M. Photoelectrochemical cells. **Nature**, London, v. 414, p. 338-344, Nov. 2001.

HE, Z. et al. Enhanced power-conversion efficiency in polymer solar cells using an inverted device structure. **Nature Photonics**, London, v. 6, n. 9, p. 591-595, Sept. 2012.

HINRICHS, R. A.; KLEINBACH, M.; REIS, L. B. dos. **Energia e meio ambiente**. 5. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2014. 525 p.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de análise instrumental**. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. 1055 p.

HUANG, M. F.; YU, J. G.; MA, X. F. Studies on the properties of montmorillonite-reinforced thermoplastic starch composites. **Polymer**, Tokyo, v. 45, n. 20, p. 7017-7023, 2004.

HULLEMAN, S. H. D. et al. The role of water during plasticization of native starches. **Polymer**, Tokyo, v. 39, n. 10, p. 2043-2048, 1998.

HUSSAIN, F. et al. Review article: polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: an overview. **Journal of Composite Materials**, Lancaster, v. 40, n. 17, p. 1511-1575, 2006.

JIUGAO, Y.; NING, W.; XIAOFEI, M. The effects of citric acid on the properties of thermoplastic starch plasticized by glycerol. **Starch**, Weinheim, v. 57, n. 10, p. 494-504, Oct. 2005.

KAZMERSKI, L. L. Photovoltaic devices: a 2000 overview. In: _____. **New and renewable technologies for sustainable development**. New York: Springer, 2002. p. 369-390.

LACERDA, L. G. **Uso de técnicas termoanalíticas na caracterização da hidrólise enzimática parcial de amidos de matérias primas tropicais**. 2006. 73 p. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia dos Alimentos) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2006.

LAURINDO, J. B.; PELEG, M. Mechanical measurements in puffed rice cakes. **Journal of Texture Studies**, Westport, v. 38, n. 5, p. 619-634, 2007.

LIAO, S. H. et al. Oxide nanofilm: fullerene derivative-doped zinc oxide nanofilm as the cathode of inverted polymer solar cells with low-bandgap polymer (PTB7-Th) for high performance. **Advance Materials**, New York, v. 25, n. 34, p. 4766-4771, 2013.

LIU, H. et al. Glycerol/starch/Na⁺ - montmorillonite nanocomposites: a XRD, FTIR, DSC and ¹H NMR study. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 83, n. 4, p. 1591-1597, Feb. 2011.

LOPEZ, O. et al. Biodegradable packages development from starch based heat sealable films. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 105, n. 2, p. 254-263, 2011.

LÓPEZ, O. V.; GARCÍA, M. A.; ZARITZKY, N. E. Film forming capacity of chemically modified corn starches. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 73, n. 4, p. 573-581, Sept. 2008.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. **Caracterização de polímeros**: determinação de peso molecular e análise térmica. Rio de Janeiro: E-papers, 2001. 366 p.

LUQUE, A.; HEGEDUS, S. **Handbook of photovoltaic science and engineering**. Southern Gate: J. Wiley, 2003. 306 p.

MAGALHÃES, N. F.; ANDRADE, C. T. Thermoplastic corn starch/clay hybrids: effect of clay type and content on physical properties. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 75, n. 4, p. 712-718, 2009.

MALI, S. et al. Antiplasticizing effect of glycerol and sorbitol on the properties of cassava starch films. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 11, n. 3, p. 194-200, 2008.

MALI, S. et al. Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 56, n. 2, p. 129-135, June 2004.

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

MCHUGH, T. H.; KROCHTA, J. M. Sorbitol - vs Glycerol - plasticized whey protein edible films: integrated oxygen permeability and tensile property evaluation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 42, n. 4, p. 841-845, 1994.

MENDES, F. M. **Produção e caracterização de bioplásticos a partir de amido de batata**. 2009. 198 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

MEUSER, F.; MANNERS, D. J.; SEIBEL, W. **Plant polymeric carbohydrates**. London: Royal Society of Chemistry, 1993. 296 p.

MILLES, R. W.; HYNES, K. M.; FORBES, I. Photovoltaic solar cells: an overview of state-of-the-art cell development and environmental issues. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, Oxford, v. 51, n. 1/3, p. 1-42, Nov. 2005.

MINA, J. et al. Physicochemical characterization of natural and acetylated thermoplastic cassava starch. **Dyna**, Medellin, v. 78, n. 166, p. 166-173, 2011.

MOHANTY, A. K. et al. Natural fibers, biopolymers and biocomposites: an introduction. In: _____. **Natural fibers, biopolymers and biocomposites**. London: CRC, 2005. p. 2-36.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. Sustainable bio-composites from renewable resources: opportunities and challenges in the green materials world. **Journal of Polymers and the Environment**, London, v. 10, n. 1/2, p. 1566-2543, 2002.

MORAES, J. O. de. **Propriedades de filmes de amido incorporados de nanoargilas e fibras de celulose**. 2009. 75 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia dos Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

MUCCILLO, R. C. S. **Caracterização e avaliação de amido nativo e modificado de pinhão mediante provas funcionais e térmicas**. 2009. 156 p. Tese (Doutorado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

MÜLLER, C.; LAURINDO, J.; YAMASHITA, F. Effect of cellulose fibers addition on the mechanical properties and water vapor barrier of starch-based films. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 23, n. 5, p. 1328-1333, July 2009.

NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATOR. **Sets new world record with two-junction solar cell**. Disponível em: <<http://energyinformative.org/nrel-efficiency-record-two-junction-solar-cell>>. Acesso em: 30 dez. 2014.

NECKEL, I. T. **Crescimento, e morfologia de ligas de $\text{Co}_x\text{Fe}_{100-x}$ eletrodepositadas sobre Si(111) tipo-n**. 2009. 108 p. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

NEON COMERCIAL. **Reagentes analíticos**. Disponível em:
<<http://www.neoncomercial.com.br/>>. Acesso em: 18 jan. 2015.

NOWAK, M.; KAUCH, B.; SZPEKLICH, P. Determination of energy band gap of nanocrystalline SbSI using diffuse reflectance spectroscopy. **Review of Scientific Instruments**, Rochester, v. 80, n. 4, p. 46107, 2009.

NUNES, A. P. B. **Síntese, caracterização e aplicações de fotocatalisadores de TiO₂ nanoestruturados**. 2011. 65 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

OPPE, E. E. G. **Estudo da desidratação da glicerina por destilação trifásica em coluna de pratos perfurados**. 2012. 125 p. Tese (Doutorado em Engenharia) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; GUIMARÃES, T. R. Propriedades mecânicas de nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita organofílica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 16, n. 2, p. 136-140, 2006.

PARK, H. W. et al. Environmentally friendly polymer hybrids part I: mechanical thermal, and barrier properties of thermoplastic starch/clay nanocomposites. **Journal of Materials Science**, Norwell, v. 38, n. 5, p. 909-915, 2003.

PARK, H. M. et al. Preparation and properties of biodegradable thermoplastic starch/clay hybrids. **Macromolecular Materials and Engineering**, New York, v. 287, n. 8, p. 553-558, 2002.

PEREIRA, E. B. et al. **Atlas brasileiro de energia solar**. São Jose dos Campos: INPE, 2006. 59 p.

PETERSSON, M.; STADING, M. Water vapour permeability and mechanical properties of mixed starch-monoglyceride films and effect of film forming conditions. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 19, n. 1, p. 123-132, July 2005.

PHISALAPHONG, M.; SUWANMJO, T.; TAMMARATE, P. Synthesis and characterization of bacterial cellulose/alginate blend membranes. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 107, n. 5, p. 3419-3424, Mar. 2008.

PINA, J. A. M. de. **Optimização de células fotovoltaicas**. 2013. 110 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Microelectrónica e Nanotecnologias) - Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2013.

PINHO, J. T.; GALDINO, M. A. **Manual de engenharia para sistemas fotovoltaicos**. Rio de Janeiro: CEPTEL-CRESCEB, 2014. 530 p.

QUÍMICA orgânica. Disponível em:
<<http://quimicoafs.no.comunidades.net/index.php?pagina=1718082648>>.
Acesso em: 17 jan. 2015.

RAMÍREZ, M. G. L. **Desenvolvimento de biocompósitos de amido termoplástico reforçados por fibra de coco verde**. 2011. 148 p. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

RAMOS, D. D. **Estudo da degradação fotocatalítica do metilviologênio em nanopartículas de TiO₂ e TiO₂/Ag**. 2012. 71 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 2012.

RAPHAEL, E. **Eletrólitos sólidos poliméricos a base de amidos de mandioca: nativo, acetilado e oxidado e oxidado - acetilado**. 2006. 110 p. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

SALEIRO, G. T. et al. Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha. **Cerâmica**, São Paulo, v. 56, n. 338, p. 162-167, jun. 2010.

SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia de argilas**. São Paulo: E. Blucher, 1989. 1089 p.

SATYANARAYANA, K. G. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ADVANCED MATERIALS AND COMPOSITES, 2007, Kerala. **Proceedings...**Kerala: ICAMC, 2007. p. 12-24.

SCHÜTZ, P. **Obtenção por electrospinning e tratamento térmico em ar de sulfeto de cobre, zinco e estanho (CZTS) e sua caracterização microestrutural e de propriedades fotofísicas.** 2014. 81 p. Tese (Doutorado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

SILVA, A. K. da. **Purificação de glicerina bruta de biodiesel por destilação azeotrópica com solvente orgânico para uso na produção de ésteres.** 2012. 29 p. Monografia (Graduação em Engenharia Química) - Universidade de São Paulo, Lorena, 2012.

SILVA, A. O. da. **Estudo da obtenção de filmes de anatásio utilizando RF-Magnetron Sputtering.** 2000. 122 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2000.

SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Campina Grande, v. 3, n. 2, p. 26-35, 2008.

SILVA, M. M. F. **Nanocompósitos resultantes da reação de mineral argiloso com agentes sililantes:** síntese, caracterização e aplicação. 2007. 83 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2007.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos.** 3. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1979. 73 p.

SIMAL, A. L. **Estrutura e propriedades dos polímeros.** São Carlos: DEMa, 1992. 106 p.

SLAVUTSKY, A. M.; BERTUZZI, M. A.; ARMADA, M. Water barrier properties of starch-clay nanocomposite films. **Journal of Food Technology**, Oxford, v. 15, n. 3, p. 208-218, 2012.

SOEST, J. J. G. van et al. The influence of starch molecular mass on the properties of extruded thermoplastic starch. **Polymer**, Tokyo, v. 37, n. 16, p. 3543-3552, 1996.

SOEST, J. J. G. van; VLIEGENTHART, J. J. G. Crystallinity in starch plastics: consequences for material properties. **Trends in Biotechnology**, Amsterdam, v. 15, n. 6, p. 208-213, 1997.

SOYKEABKAEW, N. et al. All-cellulose composites by surface selective dissolution of aligned ligno-cellulosic fibres. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 68, n. 10/11, p. 2201-2207, Apr. 2008.

SPANGGAARD, H.; KREBS, F. C. A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, Amsterdam, v. 83, n. 2/3, p. 125-146, Apr. 2004.

SREEKALA, M. S.; GODA, K.; DEVI, P. V. Sorption characteristics of water, oil and diesel in cellulose nanofiber reinforced corn starch resin/ramie fabric composites. **Composite Interfaces**, New York, v. 15, n. 2/3, p. 281-299, 2008.

STEVENS, E. S. **Green plastics: an introduction to the new science of biodegradable plastics**. New Jersey: Princeton University, 2002. 248 p.

SUN, Q. et al. Characterization of corn starch films reinforced with CaCO₃ nanoparticles. **PLOS ONE**, San Francisco, v. 9, n. 9, Sept. 2014. Disponível em: <<http://journals.plos.org/plosone/article?id=10.1371/journal.pone.0106727>>. Acesso em: 10 nov. 2014.

TAKAGI, H.; ASANO, A. Effects of processing conditions on flexural properties of cellulose nanofiber reinforced “green” composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Kidlington, v. 39, n. 4, p. 685-689, Aug. 2008.

TAKATANI, M. et al. Cellulose esters as compatibilizers in wood/poly (lactic acid) composite. **Journal of Wood Science**, London, v. 54, n. 1, p. 54-61, 2008.

TAUC, J. Optical properties of Amorphous Semiconductors. **Amorphous and Liquid Semiconductors**, New York, v. 4, p. 159-220, 1974.

TEIXEIRA, E. D. et al. Properties of thermoplastic starch from cassava bagasse and cassava starch and their blends with poly (lactic acid). **Industrial Crops and Products**, London, v. 37, n. 1, p. 61-68, 2012.

VACCARI, A. Clays and catalysis: a promising future. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 14, n. 4, p. 161-198, Apr. 1999.

VALLÊRA, A. M.; BRITO, M. C. Meio século de história fotovoltaica. **Gazeta de Física**, Lisboa, 2006. Disponível em: <<http://solar.fc.ul.pt/gazeta2006.pdf>>. Acesso em: 6 jan. 2015.

VASCONCELOS, Y. O desafio do sol: nova geração de células flexíveis tenta superar dificuldades para aumentar o uso de energia fotovoltaica no mundo. **Revista Pesquisa FAPESP**, São Paulo, v. 207, maio 2013. Disponível em: <<http://revistapesquisa.fapesp.br/2013/05/14/o-desafio-do-sol/>>. Acesso em: 10 jan. 2015.

VASKO, P. D.; BLACKWELL, J.; KOENIG, J. L. Infrared and raman spectroscopy of carbohydrates: parte II, normal coordinate analysis of α -D-glucose. **Carbohydrate Research**, Amsterdam, v. 23, p. 407-416, 1972.

VICENTINI, N. M. **Elaboração e caracterização de filmes comestíveis à base de fécula de mandioca para uso em pós-colheita**. 2003. 198 p. Tese (Doutorado em Agronomia) - Universidade Estadual Paulista “Júlio Mesquita Filho”, Botucatu, 2003.

VILLALVA, M. G.; GAZOLI, J. R. **Energia solar fotovoltaica: conceitos e aplicações: sistemas isolados e conectados à rede**. São Paulo: Érica, 2013. 224 p.

VISOLY-FISHER, I. et al. How polycrystalline devices can outperform single-crystal ones: thin film CdTe/CdS solar cells. **Advanced Materials**, Weinheim, v. 16, n. 11, p. 879-883, 2004.

WEISS, J.; TAKHISTOV, P.; MCCLEMENTS, D. J. Functional materials in food nanotechnology. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 71, n. 9, p. 107-116, 2006.

WENDLANDT, W. W. **Thermal analysis**. New York: J. Willey, 1986. 848 p.

WHITE, J. R.; THOMAS, E. L. Advances in SEM of polymers. **Rubber Chemistry and Technology**, Akron, v. 57, p. 458-502, 1984.

WILHELM, H. et al. Starch films reinforced with mineral clay. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 52, n. 2, p. 101-110, May 2003.

WU, X. et al. **High-efficiency CTO/ZTO/CdS/CdTe polycrystalline thin-film solar cells**. Colorado: NREL, 2001. 17 p.

XIE, F. et al. Starch-based nano-biocomposites. **Progress in Polymer Science**, Elmsford, v. 38, n. 10/11, p. 1590-1628, Oct./Nov. 2013.

YOUNG, H. Fractionation of starch. In: WHISTLER, R. L.; BEMILLER, J. N.; PASCHALL, E. F. (Ed.). **Starch chemistry and technology**. 2nd ed. Orlando: Academic, 1984. p. 249-283.

YU, L.; DEAN, K.; LI, L. Polymer blends and composites from renewable resources. **Progress in Polymer Science**, Elmsford, v. 31, n. 6, p. 576-602, 2006.