CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA DE MINAS GERAIS ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: POLÍMEROS

Carolina Helena Martins

# Desenvolvimento e caracterização de blendas baseadas em amido termoplástico/modificado e poli(butileno succinato)

Belo Horizonte 2020

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA DE MINAS GERAIS ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: POLÍMEROS

# Desenvolvimento e caracterização de blendas baseadas em amido termoplástico/modificado e poli(butileno succinato)

Carolina Helena Martins

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dra. Patrícia Santiago de Oliveira Patrício

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito para obtenção do Título de Mestre em Química.

Belo Horizonte 2020

### AGRADECIMENTOS

Ao longo desses dois anos de mestrado conheci diversas pessoas que participaram e foram fundamentais para o andamento e conclusão do meu trabalho. Começo agradecendo a minha orientadora, professora Dra. Patrícia Patrício, pela oportunidade, confiança, paciência e por todos os conhecimentos e ensinamentos passados! Também agradeço ao CEFET-MG e todos os professores e trabalhadores da instituição! Agradeço aos meus amigos cefetianos que tive a honra de conviver e conhecer: Ítalo, Desirée, Jéssica e Jânia! Muito obrigada pela amizade, companheirismo, risadas, ajuda e apoio! Com certeza todo o trabalho e estudo ficaram mais fáceis de serem feitos com a presença de vocês! Agradeço também a Késsia pelo apoio, conversas e risadas! A todos os alunos do IntechLab, muito obrigada pelo convívio e troca de conhecimentos! Em especial a Amandinha, Fabiane, Ingrid, Lucas e Rafael! Obrigada a todos os outros colegas, também mestrandos do CEFET-MG: Nati, Gabi e Diogo! Agradeço a todos que de alguma forma contribuíram com mais esse trabalho e conquista! Não poderia deixar de agradecer a Deus, a toda minha família e amigos pelo apoio incondicional! Muito obrigada! Amo vocês! Enfim, mestre!

### RESUMO

Os plásticos, materiais poliméricos de origem sintética, possuem importância em todas as áreas da vida moderna, uma vez que conseguiram substituir de forma eficiente, outros materiais como madeira, papel, vidro e metal. Entretanto, seu uso indiscriminado, sua alta durabilidade e seu descarte inadequado vem gerando um grave problema de poluição. Neste contexto, os polímeros biodegradáveis como o amido e o poli(butileno succinato) (PBS), podem ser inseridos como uma alternativa para substituir os tradicionais plásticos e diminuir assim o problema gerado pela produção de lixo e resíduos. O amido, depois de convertido em um material termoplástico (TPS), apresenta características favoráveis como maior estabilidade térmica, que permitem sua aplicação em embalagens. Entretanto, é um material altamente hidrofílico, com baixa performance mecânica. Essas características podem ser melhoradas a partir da modificação do amido termoplástico oriundas da reação de reticulação entre o TPS e o ácido cítrico. Obtém-se assim, o amido modificado (TPSR). O PBS possui propriedades térmicas e mecânicas que o tornam apto para substituição de materiais plásticos de origem sintética, além de ser considerado um polímero biodegradável. O fator limitante para seu uso, entretanto, é o alto preço. Como alternativa a essas limitações, a associação de ambos os polímeros na forma de blendas vem sendo investigada como uma possível solução. O objetivo desse trabalho é desenvolver e caracterizar blendas de TPS/PBS e TPSR/PBS. O trabalho envolveu duas etapas: a primeira, de produção de todo o material, a partir da extrusão, e a segunda, de caracterização dos mesmos. Para a produção das blendas, trabalhou-se com três proporções de PBS (10, 20 e 30 % m/m), em relação ao TPS ou TPSR, em três métodos. Esses, diferiram uns dos outros pelo aspecto físico do TPS ou TPSR utilizados. A caracterização baseou-se nas propriedades físico-químicas, estruturais, térmicas, morfológicas e mecânicas dos materiais. Os resultados sugerem que a confecção de blendas e a modificação do amido formam materiais mais hidrofóbicos e resistentes, quando comparados ao material sem PBS e sem modificação. Dentre os métodos empregados, não houve o predomínio de uma metodologia sobre outra. Porém, de uma forma geral, o método um (M1) pode ser escolhido como o formador de materiais com um conjunto maior de características favoráveis a aplicação e substituição de plásticos sintéticos.

Palavras-chave: amido termoplástico, poli(butilenosuccinato), blendas

### ABSTRACT

Plastics, polymeric materials of synthetic origin, have importance in all areas of modern life, since they have managed to replace efficiently, other materials such as wood, paper, glass and metal. However, its indiscriminate use, its high durability and its improper disposal have created a serious pollution problem. In this context, biodegradable polymers such as starch and poly (butylene succinate) (PBS), can be inserted as an alternative to replace traditional plastics and thus reduce the problem generated by the production of garbage and waste. Starch, after being converted into a thermoplastic material (TPS), has favorable characteristics such as greater thermal stability, which allow its application in packaging. However, it is a highly hydrophilic material, with low mechanical performance. These characteristics can be improved by modifying the thermoplastic starch resulting from the cross-linking reaction between TPS and citric acid. Thus, the modified starch (TPSR) is obtained. PBS has thermal and mechanical properties that make it suitable for replacing plastic materials of synthetic origin, in addition to being considered a biodegradable polymer. The limiting factor for its use, however, is the high price. As an alternative to these limitations, the association of both polymers in the form of blends has been investigated as a possible solution. The objective of this work is to develop and characterize blends of TPS / PBS and TPSR / PBS. The work involved two stages: the first, producing all the material, from extrusion, and the second, characterizing them. For the production of blends, three proportions of PBS (10, 20 and 30% w / w) were used, in relation to TPS or TPSR, in three methods. These differed from each other by the physical aspect of the TPS or TPSR used. The characterization was based on the physical-chemical, structural, thermal, morphological and mechanical properties of the materials. The results suggest that blending and starch modification form more hydrophobic and resistant materials, when compared to the material without PBS and without modification. Among the methods employed, there was no predominance of one methodology over another. However, in general, method one (M1) can be chosen as the material former with a greater set of characteristics favorable to the application and replacement of synthetic plastics.

Keywords: thermoplastic starch, poly (butylenesuccinate), blends

# LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Reação genérica de formação de um polímero de adição a partir de seus monômeros
Figura 2 – Fórmulas estruturais de alguns polímeros sintéticos
<b>Figura 3</b> – Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura de bactérias aeróbias crescendo na superfície do poli-β-hidroxibutirato, (PHB)
Figura 4 – Esquema das etapas da reação de biodegradação22
Figura 5 – Fórmulas estruturais de polímeros com cadeias carbônicas hidrolisáveis23
Figura 6 – Reação entre aldeído e álcool para formação de acetal
Figura 7 – Estruturas químicas do amido e celulose
Figura 8 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura de diferentes fontes de amido.
Figura 9 – Representação esquemática das fórmulas estruturais da amilose e amilopectina.
Figura 10 – Esquema representativo da estrutura da amilopectina
<b>Figura 11</b> – Representação esquemática da estrutura organizacional do amido, por hierarquia (1) e o modelo de distribuição das moléculas de amilose e amilopectina (2)30
Figura 12 – Esquema representativo da estrutura hierárquica do amido a partir dos anéis de crescimento
Figura 13 – Difratogramas de raio X dos diferentes tipos de amido
Figura 14 – Ilustração do processo de extrusão do amido
Figura 15 – Exemplos de agentes de reticulação
Figura 16 – Estrutura química do ácido cítrico
Figura 17 – Reação de reticulação entre amido e ácido cítrico
Figura 18 – Representação do amido reticulado com ácido cítrico
Figura 19 – Representação da estrutura química do PBS40
Figura 20 – Etapas de síntese do PBS41
Figura 21 – Morfologia das esferulitas em diferentes temperaturas. Em a: 70°C e b: 90°C. 43
<b>Figura 22</b> – Estruturas cristalinas $\alpha \in \beta$ do PBS

Figura 23 – Fotografias exemplificando a utilização do PBS
Figura 24 – Esquema ilustrando o resumo da metodologia desenvolvida
Figura 25 – Extrusora mono rosca com alguns parâmetros utilizados no processo de extrusão
Figura 26 – Teste de ângulo de contato realizado53
Figura 27 – Características físicas apresentadas pelo TPS e TPSR produzidos55
Figura 28 – Variação da coloração das blendas com o aumento do teor de PBS. A: TPS/10% PBS; B: TPS/20% PBS; C: TPS/30% PBS
Figura 29 – Espectros de FTIR do amido, glicerina, ácido cítrico, TPS e TPSR57
Figura 30 – Espectros de FTIR do TPS, PBS e das blendas TPS/PBS com diferentes concentrações
Figura 31 – Espectros de FTIR do TPSR, PBS e blendas TPSR/PBS com diferentes concentrações
Figura 32 – Fotografias dos filamentos de TPS e TPS/PBS após ensaio de intumescimento.
Figura 33 – Fotografias dos filamentos de TPSR e TPSR/PBS após ensaio de intumescimento
Figura 34 – Curva tensão à tração versus deformação do TPS e TPSR
Figura 35 – Curvas tensão à tração versus deformação para as blendas TPS/PBS, de acordo com o método utilizado
Figura 36 – Curvas tensão à tração versus deformação para as blendas TPSR/PBS, de acordo com o método utilizado
Figura 37 – Curvas TGs e dTGs do TPS e TPSR
Figura 38 – Curvas TG (A, B e C) das blendas TPS/PBS, para os três métodos utilizados e dTG (D), para o método um (M1)78
Figura 39 – Curvas TG (A, B e C) das blendas TPSR/PBS, para os três métodos utilizados e dTG (D), para o método um (M1)
<b>Figura 40</b> – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície de filmes de TPS (A, B e C) e de TPSR (D, E e F) com diferentes magnitudes
Figura 41 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da porção lateral de filmes de blendas de TPS/PBS, para os três métodos trabalhados

# LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Teor de amilose e amilopectina de alguns amidos	27
Tabela 2 – Principais características do PBS (Bionolle)	42
Tabela 3 – Propriedades mecânicas do PBS ( <i>Bionolle</i> ) e do L-LDPE	42
Tabela 4 – Atribuições das principais bandas de absorção do TPS e TPSR.	57
Tabela 5 – Atribuições das principais bandas de absorção do PBS	59
Tabela 6 – Comparação entre os ângulos de contato medidos para os materiais         reticulação e reticulados.	sem 67
Tabela 7 – Principais propriedades mecânicas dos materiais	73

# LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Perfil de absorção de água para TPS e TPS/PBS.	. 62
Gráfico 2 – Perfil de absorção de água para TPSR e TPSR/PBS	. 65
<b>Gráfico 3</b> – Comparação da absorção de água entre os grupos de materiais sem reticulaç e reticulados.	ção . 66
Gráfico 4 – Comparação de tensão à tração entre as blendas de TPS/PBS e TPSR/PB	BS,
de acordo com o método utilizado	. 75
Gráfico 5 – Comparação de deformação entre as blendas de TPS/PBS e TPSR/PBS,	de
acordo com o método utilizado	. 75

# LISTA DE QUADROS

Quadro	1 –	Resumo	dos	parâmetros	fixos	е	variáveis	usados	nos	três	métodos	de
produção	o											51

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

- ASTM American Standard for Testing and Methods
- FTIR Espectroscopia de Infravermelho
- HDPE poli(etileno) de alta densidade
- LDPE poli(etileno) de baixa densidade
- L-LDPE poli(etileno) linear de baixa densidade
- L-HDPE poli(etileno) linear de alta densidade
- MEV Microscopia Eletrônica de Varredura
- PBAT poli(butileno co-tereftálico)
- PBS-AD poli(butileno succinato co-adipato)
- PBS poli(butileno succinato)
- PCL poli(ε-caprolactona)
- PE poli(etileno)
- PHA poli(hidroxialcanoato)
- PHB poli(β-hidroxibutirato)
- PHBV poli(hidroxibutirato co-valerato)
- PGA poli(ácido glicólico)
- PLA poli(ácido lático)
- PP poli(propileno)
- TBT (IV) butóxido de titânio
- TG Termogravimetria
- Tg transição vítrea
- **TPP** trifenilfosfato
- TPS amido termoplástico
- TPSR amido modificado
- UNEP United Nations Enviroment Programme

# SUMÁRIO

1	INT	RODUÇÃO	15
2	OBJ	ETIVOS	16
	2.1 Ot	ojetivo geral	16
	2.2 Ot	ojetivos específicos	16
3	REV	ISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
	3.1 PC	LÍMEROS	17
	3.2 PC	LÍMEROS BIODEGRADÁVEIS	19
	3.3 AM	IDO	26
	3.3.1	Características gerais	26
	3.3.2	Composição química: amilose e amilopectina	27
	3.3.3	Estrutura interna dos grânulos e cristalinidade	29
	3.3.4	Amido Termoplástico	33
	3.4 PC	LIBUTILENO SUCCINATO	39
	3.4.1	Definição	39
	3.4.2	Síntese do PBS	40
	3.4.3	Características físicas e químicas do PBS	41
	3.4.4	Aplicações do PBS	45
	3.5 BL	ENDAS POLIMÉRICAS	46
4	MAT	ERIAIS E MÉTODOS	49
	4.1 MA	TERIAIS	49
	4.2 MÉ	TODOS	49
	4.2.1	Caracterização estrutural	52
	4.2.2	Caracterização físico-química	52
	4.2.3	Caracterização térmica	53
	4.2.4	Caracterização morfológica	53
	4.2.5	Caracterização mecânica	54
5	RES	ULTADOS E DISCUSSÃO	54
	5.1 PR	ODUÇÃO DOS MATERIAIS	54

5.	2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DO INFRAVERMELHO – FTIR	. 56
5.	3 INTUMESCIMENTO	. 61
5.	4 ÂNGULO DE CONTATO	. 67
5.	5 ENSAIO DE TRAÇÃO	. 69
5.	.6 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA – TG	. 76
5.	7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV	. 80
6	CONCLUSÕES	. 85
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	. 86

# 1 INTRODUÇÃO

Os polímeros sintéticos, oriundos de materiais de origem fóssil e não biodegradável, em especial os plásticos, possuem importância em praticamente todas as áreas da vida moderna. Eles ganharam destaque por substituírem de forma eficiente outros materiais como madeira, papel, vidro e metal.

Segundo Valero-Valdivieso *et al.* (2013), os plásticos são populares porque são econômicos, de baixa densidade, resistentes à oxidação, não são afetados fortemente pelo intemperismo, são versáteis e isolantes elétricos. Essas características o tornaram um material essencial e de ampla aplicação em diversos setores, promovendo seu intenso uso. Entretanto, uma de suas propriedades de maior destaque – a durabilidade – faz com que o plástico persista nos ambientes, gerando uma grande quantidade de lixo e assim, problemas ambientais para a humanidade (UNEP, 2016). Além disso, Brito *et al.* (2011) também citam outros problemas ambientais e socioeconômicos relacionados à produção de polímeros sintéticos: a geração de impactos no ambiente oriundos dos processos de extração e refino desses polímeros e sua dependência com o petróleo, sujeito a variações de oferta e preço.

Neste contexto, polímeros biodegradáveis como o amido e o poli(butileno succinato) (PBS), podem ser inseridos como uma alternativa para substituir os plásticos, em aplicações tradicionais do mesmo como em embalagens, canudos, recipientes, e diminuir assim o problema gerado pela produção de lixo e resíduos.

O amido é um carboidrato presente nos vegetais muito utilizado pelos seres vivos na alimentação, como fonte energética. É uma matéria prima versátil, de baixo preço, com ampla aplicabilidade e bastante acessível, uma vez que é encontrada em todo o mundo, em diversos vegetais tais como mandioca, milho, arroz, batata, sorgo, etc. Entretanto, o amido apresenta algumas desvantagens como baixa estabilidade térmica e baixa resistência mecânica, que podem limitar seu uso. Para reverter esses aspectos limitantes, o amido pode ser convertido num material com características termoplásticas (TPS). Isso é possível ao se misturar o mesmo com um plastificante, como água ou glicerina e submeter essa mistura a condições de pressão, cisalhamento e aquecimento controlados (90 a 180 °C). O amido, depois de convertido em um material termoplástico, apresenta características favoráveis

tais como maior viscosidade, elasticidade e maior estabilidade térmica, que permitem sua aplicação por exemplo em embalagens. Entretanto é um material altamente hidrofílico, com baixa performance mecânica (SCHWACH; AVÉROUS, 2004). Visando melhorar essas propriedades, podem ser realizadas modificações químicas no amido termoplástico a partir de reações de reticulação com o ácido cítrico. Assim, obtém-se o amido modificado (TPSR), com melhor performance mecânica e maior hidrofobicidade, quando comparado ao TPS.

O PBS possui propriedades térmicas e mecânicas que o tornam apto para substituição de materiais plásticos de origem sintética, além de ser considerado um polímero biodegradável. O fator limitante para seu uso, entretanto, é o alto preço.

Como alternativa a essas limitações, a associação de ambos os polímeros na produção de blendas vem sendo investigada como uma possível alternativa. Além de diminuir o preço do produto final, uma vez que não se trabalha com o polímero puro, as blendas poliméricas permitem uma melhora nas propriedades mecânicas, na estabilidade do material e na diminuição do caráter hidrofílico do amido (SCHWACH; AVÉROUS, 2004). Assim, propõem-se nesse trabalho o desenvolvimento e caracterização de blendas de TPS/PBS e TPSR/PBS. A produção desses materiais aumenta a possibilidade de aplicação dos mesmos na indústria de plásticos para confecção de artigos de uso comercial e doméstico tais como canudos, pratos, talheres, embalagens, etc. Além dessa aplicabilidade, o material obtido é potencialmente biodegradável e dessa forma, menos agressivo ao meio ambiente.

### 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Produzir e caracterizar blendas de TPS/PBS e TPSR/PBS para comparar suas propriedades mecânicas, térmicas, estruturais e morfológicas.

### 2.2 Objetivos específicos

 Produzir blendas de TPS/PBS e TPSR/PBS por extrusão reativa, em três diferentes métodos, denominados M1, M2 e M3;

- Produzir blendas de TPS/PBS e TPSR/PBS por extrusão reativa, em três diferentes porcentagens de PBS: 10, 20 e 30 % m/m, acrescentando ácido cítrico como agente reativo, na porcentagem de 2 % em massa (em relação à quantidade total de TPS);
- Realizar a caracterização das propriedades estruturais e térmicas das blendas de TPS/PBS e TPSR/PBS por Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) e Termogravimetria (TG);
- Realizar a caracterização das propriedades mecânicas das blendas de TPS/PBS e TPSR/PBS por ensaios de tração;
- Analisar e destacar as principais características micro estruturais das blendas de TPS/PBS e TPSR/PBS por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Avaliar a solubilidade e comportamento das blendas de TPS/PBS e TPSR/PBS em água por intumescimento e ângulo de contato.

# **3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### 3.1 POLÍMEROS

Segundo Paoli (2008), polímeros, do grego *poli* (muitos) e *meros* (iguais), são macromoléculas formadas pela repetição de muitas unidades químicas iguais denominadas *meros* ou unidades repetitivas. Quando o polímero apresenta apenas um tipo de *mero* é denominado homopolímero. Já quando há mais de um tipo de unidade repetitiva é designado copolímero (MANO; MENDES, 2003). A Figura 1 representa uma reação genérica de formação de um polímero a partir de seus monômeros.

Figura 1 – Reação genérica de formação de um polímero de adição a partir de seus monômeros.



Os polímeros podem ser classificados de acordo com vários critérios: quanto a ocorrência, a forma molecular fixada por ligações químicas, ao encadeamento das unidades monoméricas, a estrutura química, a rotação dos átomos da cadeia em torno de ligações primárias, ao arranjo dos átomos, ao comportamento mecânico, as características de fusibilidade, etc. Dentre esses, pode-se destacar os polímeros quanto sua ocorrência e características de fusibilidade. O primeiro, os diferencia em naturais ou sintéticos. Naturais são aqueles encontrados na natureza cujas estruturas químicas são mais complexas que a dos sintéticos. São exemplos desses materiais: proteínas, polipeptídeos, polinucleotídeos, polissacarídeos, gomas e resinas. Já os sintéticos são obtidos industrialmente, com estrutura menos complexa, de menor massa molar (entre 10<sup>4</sup> a 10<sup>5</sup> g/mol), como por exemplo o poliestireno, polietileno e o polipropileno (Figura 2).





Quanto a característica de fusibilidade, os polímeros podem ser termoplásticos ou termofixos/termorrígidos. Os termoplásticos são materiais que podem ser moldados várias vezes devido a capacidade de se tornarem fluidos após um aumento de temperatura, e posteriormente retornarem ao estado inicial, com o decréscimo de temperatura. Os materiais termofixos/termorrígidos não apresentam essa capacidade de se tornarem fluidos uma vez que possuem sua cadeia unida por ligações químicas cruzadas e intermoleculares, resultando numa estrutura reticulada, infusível e insolúvel. Não admitem reprocessamento, pois seu formato não pode ser modificado (BILLMEYER, 1984); LUCAS, ELIZABETE F.; SOARES, BLUMA G.; MONTEIRO,. 2001).

### 3.2 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

Segundo a *American Standard for Testing and Methods* – ASTM-D-833, polímeros biodegradáveis são materiais cuja degradação resulta primariamente da ação de microrganismos como fungos, bactérias e algas, de origem natural, produzindo gás carbônico, metano, componentes celulares e outros produtos. Dentre as bactérias, destacam-se alguns gêneros: *Pseudomonas, Bacillus, Klebsiella, Streptomyces, Mycobacterium, Escherichia, Azobacter, Alcaligenes, Flavobacterium* (JAYASEKARA *et al.,* 2005; GAUTAM; BASSI; YANFUL, 2007). Entre os fungos, estão os Sporotrichum, Talaromyces, Phanerochaete, Ganoderma, *Thermoascus, Thielavia, Paecilomyces, Termomyces, Geotrichum, Cladosporium, Phlebia, Trametes, Candida, Penicillium* e Chaetomium (DELORT; COMBOURIEU, 2001; TUOMELA M., VIKMAN M., HATAKKA A., 2000). A Figura 3 ilustra o crescimento de bactérias na superfície do poli-β-hidroxibutirato, (PHB).





Fonte: GU, (2003).

Alguns autores, em seus trabalhos, definem biodegradação com diferentes enfoques. Valero-Valdivieso *et al.* (2013) afirmam que o termo biodegradação, no

campo de polímeros, refere-se ao ataque de microrganismos a esses materiais, processo a partir do qual ocorre a decomposição do polímero em pequenos fragmentos devido à quebra de ligações em sua cadeia principal. Jayasekara *et al.* (2005) consideram a biodegradação um tipo de degradação que envolve atividade biológica. Leja e Lewandowicz (2010) complementam que a biodegradação deva ser o principal mecanismo que libera substâncias químicas para o ambiente.

A biodegradação de materiais poliméricos ocorre em etapas, resumidamente em quatro, sendo que o processo pode ser interrompido em qualquer uma delas (PELMONT,1995). São elas: biodeterioração, biofragmentação ou despolimerização, bioassimilação e mineralização (LUCAS *et al.*, 2008). A reação pode ocorrer em ambientes sem e com oxigênio, caracterizando respectivamente a biodegradação anaeróbia (1) e a aeróbia (2) (LEJA; LEWANDOWICZ, 2010).

### Biodegradação anaeróbia:

Polímero  $\rightarrow$  CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>S + H<sub>2</sub> + biomassa microbiana (1)

### Biodegradação aeróbia:

Polímero +  $O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$  + biomassa microbiana (2)

A escala de tempo na qual ocorre a biodegradação é uma variável importante a ser considerada. A velocidade com a qual o material está sendo biodegradado está diretamente relacionada a velocidade de crescimento da colônia de microrganismos. De um modo geral, a escala de tempo adequada é da ordem de semanas ou meses (PAOLI, 2008).

A biodeterioração é um processo que ocorre na superfície do material polimérico, resultante da atividade e crescimento de microrganismos (HUECK, 2001; WALSH, 2001). Esse crescimento ordenado e organizado forma os biofilmes. Costerton *et al.* (1995), definem biofilmes como uma comunidade complexa e estruturada de microrganismos envoltos por uma matriz extracelular de polissacarídeos, aderidos entre si a uma superfície ou interface. A ação química, física, mecânica e enzimática desses seres (GU, 2003) provoca alterações na superfície material, promovendo sua fragmentação. Fatores abióticos como por exemplo, temperatura, luz, umidade (LUCAS *et al.*, 2008) e ambientais como clima, poluentes atmosféricos, interferem no desenvolvimento microbiano (LUGAUSKAS;

LEVINSKAITE; PEĈIULYTE, 2003). Nessa fase as espécies microbianas podem aderir à superfície polimérica devido a secreção de um tipo de cola (CAPPITELLI; PRINCIPI; SORLINI, 2006), cuja composição é a base de polissacarídeos e proteínas. Esse material se infiltra nas estruturas porosas da superfície, alterando o tamanho e distribuição dos poros, bem como os graus de umidade e transferência térmica. A ação mecânica dos microrganismos filamentosos que penetram no material aumenta o tamanho dos poros, levando a formação de rachaduras. Dessa forma, resistência e durabilidade do material são enfraquecidas (BONHOMME *et al.*, 2003).

Na sequência ocorre a biofragmentação. Nessa fase o polímero, que é uma macromolécula de alta massa molar, tem suas moléculas clivadas pela ação enzimática das despolimerases. Devido ao elevado tamanho e a insolubilidade em água dos polímeros, os microrganismos não são capazes de transportar o material polimérico para o interior de suas células. Assim, precisam excretar enzimas, responsáveis pela despolimerização do material, formando unidades menores, com menor massa molar: os oligômeros, dímeros e monômeros (VALERO-VALDIVIESO; ORTEGÓN; USCATEGUI, 2013; LUCAS *et al.*, 2008).

Os fragmentos produzidos na fase anterior são incorporados ao metabolismo microbiano produzindo energia, biomassa e metabólitos. Essa fase é conhecida como bioassimilação. Concomitantemente, alguns metabólitos simples e complexos podem ser excretados e atingir o ambiente extracelular, como por exemplo ácidos orgânicos, aldeídos, etc. Moléculas simples como as de gás carbônico, nitrogênio, metano e água são liberados no ambiente. Esse estágio é chamado de mineralização (LUCAS *et al.*, 2008). A Figura 4 resume todas as fases da reação de biodegradação.



Figura 4 – Esquema das etapas da reação de biodegradação.

Fonte: Modificada de MAJEED et al., (2015).

O termo biodegradabilidade refere-se à capacidade de um material se decompor após interagir com elementos biológicos (GOSWAMI; O'HAIRE, 2016). Essa capacidade varia entre os diversos materiais poliméricos e depende de alguns fatores como massa molar, estrutura química (estabilidade de grupos funcionais, hidrofilicidade, reatividade), propriedades físicas e físico-mecânicas (porosidade, elasticidade, morfologia - estrutura cristalina e amorfa) e origem do polímero (ACEMOGLU, 2004; GU, 2003; VROMAN; TIGHZERT, 2009). Condições adequadas de temperatura, umidade, pH e disponibilidade de oxigênio interferem na atividade e crescimento microbiano (PAOLI, 2008) e dessa forma, na biodegradação do material. Os polímeros de alta massa molar são menos biodegradáveis ou degradados a uma taxa menor do que aqueles com baixa massa molar (GU, 2003). Alguns grupos funcionais apresentam-se mais hidrolisáveis que outros tais como éster, amida e uretanas (P.GUNATILLAKE; MAYADUNNE; ADHIKARI, 2006). Uma vez que a hidrólise é uma das principais reações químicas envolvidas na biodegradação (TSUJI; IKADA, 2000), os polímeros com cadeias carbônicas hidrolisáveis como os poliésteres, poliamidas, poliuretanos e poliuréias (Figura 5) sofrem mais a biodegradação do que aqueles polímeros sem esse tipo de característica (CHANDRA; RUSTGI, 1998).

Figura 5 – Fórmulas estruturais de polímeros com cadeias carbônicas hidrolisáveis.



Outra variável importante é o grau de cristalinidade do polímero, que vai afetar a difusão de água pela superfície do material (PAOLI, 2008). As regiões amorfas são mais susceptíveis a penetração da água e de outras moléculas, guando comparadas as regiões cristalinas. Porém, durante a degradação, a cristalinidade aumenta rapidamente no início. Isso é atribuído ao eventual desaparecimento das porções amorfas da amostra, que apresentam um empacotamento menos ordenado. Essa característica permite um acesso mais facilitado à ação enzimática nas cadeias poliméricas (CHANDRA; RUSTGI, 1998), o que ocorre mais dificilmente nas regiões de segmentos rígidos (PAOLI, 2008). Assim, polímeros que apresentam elevado percentual de cristalinidade tendem a ser mais resistentes a biodegradação. Fujimaki (1998), em seu trabalho, compara os resultados da biodegradação do homopolímero poli(butileno succinato), (PBS), com um copolímero, poli(butileno succinato co-adipato), (PBS-AD), sob diversas condições. Observa-se que o PBS-AD, apresenta maior biodegradabilidade que o PBS em praticamente todas as condições testadas. Isso vai de acordo com o estudo de Lu; Chen; Chen (2012) que afirmam que os copolímeros apresentam maior degradação do que os homopolímeros basicamente por apresentarem menor cristalinidade.

A classificação dos polímeros biodegradáveis não segue um padrão entre os autores. Entretanto, de forma geral, pode-se classificá-los em naturais e sintéticos, baseados na origem da matéria prima (VROMAN; TIGHZERT, 2009).

### Polímeros biodegradáveis naturais

Os polímeros naturais são formados na natureza durante o desenvolvimento e crescimento de organismos vivos. Sua síntese envolve reações catalisadas por enzimas e reações de polimerização, com crescimento de cadeia, a partir de monômeros ativados. Esses são formados no interior celular por processos metabólicos complexos (CHANDRA; RUSTGI, 1998). São divididos em quatro grupos, com alguns exemplos (MARA; FRANCHETTI; MARCONATO, 2006):

- Polissacarídeos: amido, celulose;
- Ácidos algínicos: alginatos;
- Polipeptídeos naturais: gelatinas;
- Poliésteres bacterianos: polihidroxialcanoato (PHA).

Os polissacarídeos apresentam algumas semelhanças em termos de estrutura química. Amido e celulose são formados por unidades básicas de glicose unidas sob a forma de anéis de grupos acetais – formados a partir da reação entre aldeído e álcool, mostrada na Figura 6. A grande quantidade de grupos hidroxila dispersas sobre o anel gera na estrutura uma intensa hidrofilicidade (MARA; FRANCHETTI; MARCONATO, 2006). A Figura 7 ilustra as estruturas do amido e da celulose.







Figura 7 – Estruturas químicas do amido e celulose.

Fonte: DENARDIN; DA SILVA, (2009).

A principal diferença estrutural entre o amido e a celulose é a orientação da ligação entre as unidades de glicose. No amido ela é  $\alpha$  – 1,4 enquanto na celulose é  $\beta$  – 1,4. Devido a isso, as enzimas que catalisam as reações de hidrólise durante a biodegradação desses polissacarídeos são diferentes e não intercambiáveis (CHANDRA; RUSTGI, 1998).

### Polímeros biodegradáveis sintéticos

Os polímeros biodegradáveis sintéticos têm sua origem relacionada a fontes fósseis, não renováveis. Por terem essa relação com fontes petroquímicas, apresentam um preço de mercado maior e mais variável quando comparado aos polímeros biodegradáveis naturais. Os mais utilizados e que se destacam são (MARA; FRANCHETTI; MARCONATO, 2006):

- Poli(ácido lático) ou PLA
- Poli(ε-caprolactona) ou PCL
- Poli(butileno succinato) ou PBS
- Poli(ácido glicólico) ou PGA

Estes polímeros apresentam características estruturais e determinados grupos funcionais que os tornam suscetíveis a biodegradação, além de serem derivados de biomoléculas (CHANDRA; RUSTGI, 1998).

Os poliésteres alifáticos representam a classe mais estudada dentre os polímeros biodegradáveis sintéticos devido a sua diversidade e versatilidade (VROMAN; TIGHZERT, 2009).

### 3.3 AMIDO

### 3.3.1 Características gerais

O amido é um carboidrato de reserva presente nos grãos de cereais, raízes e tubérculos de grande importância nutricional e industrial. É uma das fontes mais importantes de carboidratos na alimentação humana, representando 80-90% de todos os polissacarídeos da dieta. É uma matéria prima com propriedades tecnológicas que caracterizam grande parte de produtos processados (WALTER *et al.*, 2005).

Sintetizado pelos amiloplastos, organelas específicas do citoplasma celular, o amido é armazenado nos mesmos sob a forma de grânulos aproximadamente esféricos. Guinesi *et al.* (2006) apresentam imagens de microscopia eletrônica de varredura (Figura 8) de diferentes grânulos de amido. A batata apresenta os maiores grânulos, com diâmetro de 20 - 33 µm; o arroz, os menores, com 1,5 - 4,0 µm. Amidos de milho e mandioca apresentam grânulos com tamanhos semelhantes, com diâmetros de 8 – 15 e 11 – 18 µm, respectivamente. Além dessa variação de tamanho, os grânulos também variam de forma, podendo ser ovais, esféricos, poligonais, lenticulares, alongados, etc (PÉREZ; BERTOFT, 2010). Variações de dimensão, tamanho e forma dos grânulos ocorrem devido as diferentes fontes vegetais existentes. O amido é encontrado em quantidades significativas e variáveis em raízes, tubérculos, caules, frutos e sementes de diferentes espécies vegetais (TESTER; KARKALAS, 2001).

 initial
 initial

 initial
 initial

Figura 8 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura de diferentes fontes de amido.

Fonte: Modificada de GUINESI et al., (2006).

### 3.3.2 Composição química: amilose e amilopectina

O amido é composto principalmente por unidades 1,4-α-D-glucopiranosil repetidas, de dois polímeros: amilose e amilopectina (WANG, X. L.; YANG; WANG, 2003). Juntos, compreendem 98-99% da massa seca de amido (THAKUR *et al.*, 2019). Outros componentes presentes no amido são lipídeos e proteínas, que se distribuem na superfície ou no interior dos grânulos (BALDWIN, 2001).

A amilose compõe cerca de 20 a 30% em massa do grânulo de amido nativo e a amilopectina, o restante (CHANDRA; RUSTGI, 1998), sendo essa proporção variável em função da origem do vegetal (Tabela 1).

Fonte vegetal	Amilose (%)	Amilopectina (%)
Milho	28	72
Arroz	15	85
Batata	15	85
Mandioca	14	86

 Tabela 1 – Teor de amilose e amilopectina de alguns amidos.

Fonte: Adaptado de GUINESI et al., (2006).

A amilose é um polímero essencialmente não ramificado, moldado na forma de hélice, com uma massa molar de 10<sup>5</sup> a 10<sup>6</sup> g mol<sup>-1</sup>. Já a amilopectina, é um

polímero de cadeia ramificada, formada por cadeias  $\alpha$ - (1,4) unidas entre si por ligações  $\alpha$ - (1,6) - glicosídicas. Apresenta massa molar de aproximadamente 10<sup>8</sup> g mol<sup>-1</sup>, com comprimento médio da cadeia de apenas 20 a 30 unidades de glicose. As cadeias curtas de amilopectina se relacionam como hélices duplas acondicionadas em aglomerados (NAYAK, 1999). A Figura 9 ilustra as estruturas da amilose e amilopectina.

As moléculas de amilose e amilopectina contêm respectivamente proporções de aproximadamente 99:1 e 95:5 de ligações  $\alpha$ - (1,4) a  $\alpha$ - (1,6), que justifica a natureza ramificada das moléculas de amilopectina. Os comprimentos das cadeias e os perfis de ramificação variam principalmente em função da origem botânica do amido (TESTER; KARKALAS, 2001). A amilose contribui principalmente para a fase amorfa do grânulo de amido; a amilopectina, para a organização cristalina periférica dos mesmos (THAKUR *et al.*, 2019).



Figura 9 - Representação esquemática das fórmulas estruturais da amilose e amilopectina.

Fonte: MUTHURAJ; MISRA; MOHANTY, (2018).

A molécula de amilopectina apresenta uma estrutura básica de organização definida a partir de cadeias lineares do tipo A, B e C (Figura 10). As do tipo A são cadeias externas, ligadas as cadeias B através da sua porção final redutora. As do tipo B se ligam a outras cadeias B também a partir da porção redutora e carregam uma ou mais cadeias A. Já a cadeia do tipo C é única em uma molécula de amilopectina, contém uma extremidade terminal redutora e carrega as outras cadeias (PEAT; WHELAN; THOMAS (1956) *apud* VANDEPUTTE; DELCOUR, 2004).

Existem diversos modelos propostos para a estrutura química da amilopectina, desenvolvidos ao longo dos anos. O modelo de "cluster" desenvolvido por Nikuni (1978) e French (1972) parece ser hoje o mais aceito (HIZUKURI, 1986). Hizukuri (1986) refinou esse modelo, defendendo que a amilopectina apresenta uma distribuição polimodal com as cadeias A e B, que se distribui em B1, B2, B3 e B4.



Figura 10 – Esquema representativo da estrutura da amilopectina.

Fonte: Adaptado de PARKER; RING, (2001).

### 3.3.3 Estrutura interna dos grânulos e cristalinidade

A organização dos grânulos de amido é bastante complexa e fortemente dependente da origem botânica (BULÉON *et al.*, 1998). A Figura 11 esquematiza a estrutura organizacional do amido, por hierarquia, iniciando pelo grânulo.



**Figura 11** – Representação esquemática da estrutura organizacional do amido, por hierarquia (1) e o modelo de distribuição das moléculas de amilose e amilopectina (2).

Fonte: Modificado de WANG, S. et al., (2015).

Os grânulos são formados por um núcleo amorfo ou *hilum*, cercado por anéis de crescimento semicristalinos e concêntricos que se alternam com anéis de crescimento amorfo (WANG, S.; COPELAND, 2015). O *hilum* é considerado o ponto de crescimento do grânulo (OATES CG., 1997), sendo composto principalmente por cadeias desorganizadas de amilose e amilopectina, nas extremidades redutoras (WANG, S. *et al.*, 2012). Essas extremidades irradiam para a superfície do grânulo, permitindo a incorporação de mais moléculas de glicose e assim, promovem o aumento das cadeias de amilopectina (OATES CG., 1997). O tamanho do núcleo se relaciona ao teor de amilose do amido (LI, J. H. *et al.*, 2003).

Os anéis de crescimento semicristalino são compostos por duplas hélices das cadeias paralelas A e B da amilopectina (ELIASSON, 2004); eles tendem a diminuir de espessura à medida que se aproximam da periferia. Variam de 450 a 550 nm (aqueles mais próximos ao núcleo), para 80 a 160 nm (aqueles mais próximos à região periférica) (WANG, S. *et al.*, 2015). Já os anéis de crescimento amorfo apresentam as regiões de ramificação das cadeias laterais de amilopectina e alguma amilose (ELIASSON, 2004) (Figura 11 e 12). São muito mais finos (60 a 80 nm) e uniformes que os anéis semicristalinos, em largura (WANG, S. *et al.*, 2015). Essa estrutura de anéis de crescimento representa, na hierarquia organizacional do

amido, posição inferior ao do grânulo. A ocorrência desses anéis de crescimento sugere que o amido seja depositado diariamente na superfície do grão, permitindo seu aumento de tamanho (OATES CG.,1997).

Abaixo a esses anéis estão os elementos estruturais de blocos, que variam em tamanho de 20 a 500 nm (GALLANT; BOUCHET; BALDWIN,1997). Os pequenos blocos se localizam principalmente nos anéis de crescimento amorfo e os grandes blocos, nos anéis de crescimento semicristalino (GALLANT; BOUCHET; BALDWIN, 1997; PÉREZ; BERTOFT, 2010).

Na sequência da organização do grânulo de amido, encontram-se as super hélices, com largura de aproximadamente 18 nm.

Posteriormente, encontram-se as lamelas cristalinas e amorfas. Considera-se que as lamelas cristalinas sejam formadas por arranjos em dupla hélice de cadeias externas, curtas e ramificadas de amilopectina, que se agrupam em polimorfos cristalinos do tipo A ou B (BULÉON *et al.*, 1998). Já as amorfas apresentam cadeias de amilose e amilopectina desorganizadas, em configurações helicoidais. A distância entre as lamelas amorfas e cristalinas são de cerca de 9 nm (JENKINS; CAMERON; DONALD, 1993, OOSTERGETEL; VAN BRUGGEN, 1989).Oostergetel e Van Bruggen (1989) sugeriram que as lamelas cristalinas sejam torcidas, numa estrutura de super hélice. Esse modelo também foi defendido por Gallant *et al.* (1997), com a sugestão de que as lamelas helicoidais sejam formadas em blocos de extensão lateral limitada.

Por fim, a menor unidade presente na estrutura organizacional do amido é a unidade de glicose, com tamanho de 0,3 a 0,5 nm (BILIADERIS, 2009).



Figura 12 – Esquema representativo da estrutura hierárquica do amido a partir dos anéis de crescimento.

Fonte: Modificada de PÉREZ; BERTOFT, (2010) e BULÉON et al.,(1998).

De acordo com Zobel (1988 *apud* GALLANT; BOUCHET; BALDWIN, 1997) a cristalinidade dos grânulos de amido é de cerca de 15 a 45% e pode ser caracterizada a partir de três padrões de difratograma de difração de raio X: tipo A, B e C (Figura 13). Esses diferentes padrões resultam dos diferentes empacotamentos das duplas hélices da cadeia lateral da amilopectina. O tipo A está presente em amidos de cereais; o B em amidos de tubérculos. O tipo C representa uma mistura das formas A e B, sendo característico da maioria dos amidos de leguminosas (BULÉON *et al.*, 1998; ZOBEL, 1988). Assim, a cristalinidade do grânulo de amido se deve basicamente às moléculas de amilopectina. A amilose, apesar de ser uma molécula linear, provavelmente não contribui para a cristalinidade do amido uma vez que sua conformação em hélice dificulta sua associação com outras cadeias (BLANSHARD, 1989 *apud* CORRADINI *et al.*, 2007).



Figura 13 – Difratogramas de raio X dos diferentes tipos de amido.

Fonte: TEIXEIRA, (2007).

#### 3.3.4 Amido Termoplástico

O amido nativo, sozinho, não apresenta características e propriedades adequadas para ser aplicado na confecção de plásticos. Os grânulos de amido, devido a grande presença de grupos hidroxila (-OH) em sua superfície, exibem propriedades hidrofílicas e forte associação intermolecular via ligação de hidrogênio. É observada uma baixa estabilidade térmica em decorrência da proximidade de valores entre temperatura de fusão e de decomposição térmica do amido (AVÉROUS, 2004; KASEEM; HAMAD; DERI, 2012). Essa instabilidade gera dificuldades no processamento do amido durante a extrusão ou moldagem por injeção. Assim é necessário que o amido seja modificado por meios físicos e químicos para ter comportamento e processabilidade de um material termoplástico (WANG, X. L.; YANG; WANG, 2003).

O amido termoplástico é uma combinação de amido com plastificante, sob aquecimento e cisalhamento contínuo, dando origem a uma fase homogênea, contínua e viscosa (KASEEM; HAMAD; DERI, 2012). Nesse fundido obtido, as cadeias de amilose e amilopectina se intercalam, e a estrutura semicristalina do grânulo é destruída (AVÉROUS, 2004). O TPS é geralmente transformado e processado usando-se técnicas tradicionais do processamento de plástico como moldagem por injeção e extrusão.

No processo de extrusão, o cisalhamento e aquecimento são necessários para destruição da estrutura granular do amido, com quebra das ligações de hidrogênio

entre as macromoléculas (AVÉROUS, 2004). Quando aquecido na presença de água, o amido sofre diversas alterações irreversíveis, relacionadas à gelatinização. Os grânulos incham, absorvem água, perdem cristalinidade, birrefrigência e lixiviam a amilose (NASHED; RUTGERS; SOPADE, 2003). Para Avérous (2004) o amido é desestruturado, plastificado, fundido e também parcialmente despolimerizado. A Figura 14 ilustra o processo de extrusão do amido.





#### Fonte: Modificado de AVÉROUS, (2004).

Os plastificantes podem ser definidos como substâncias de baixa massa molar que são incorporados na matriz polimérica para aumentar a flexibilidade e processabilidade do material, reduzindo seu ponto de fusão e o amolecendo-o (MATHEW; DUFRESNE, 2002). No caso do amido seco, seu uso se faz necessário devido a instabilidade térmica apresentada por esse polímero. O plastificante permite que o amido sofra gelatinização e não decomposição térmica (NASHED; RUTGERS; SOPADE, 2003), diminuindo assim a temperatura de fusão (Tf) e de transição vítrea (Tg) do amido durante o processo (AVÉROUS, 2004; HULLEMAN; JANSSEN; FEIL, 1998). A presença do plastificante também é indispensável. Ele é capaz de plastificar o amido, substituindo as interações de hidrogênio presentes no grânulo por novas ligações entre ele e as cadeias de amido (MA; YU; FENG, 2004).

Diversos plastificantes podem ser utilizados no processo de conversão do amido em TPS tais como o glicerol, água, uréia, formamida, sorbitol, etc. A água é mais eficaz que o glicerol como agente plastificante. Entretanto, para preparação do TPS o glicerol é mais utilizado devido ao seu alto ponto de ebulição, aliado ao baixo custo (KASEEM; HAMAD; DERI, 2012) comparado a outros plastificantes orgânicos. De acordo com Hulleman; Janssen; Feil, (1998), a presença da água se faz necessária uma vez que ela atua como plastificante e promove o inchamento e desestruturação do grânulo do amido. Entretanto, mesmo com sua presença na mistura, é necessário a adição de outro agente plastificante para tornar os filmes mais flexíveis e facilitar o processamento do material obtido. Caso a água seja o único agente plastificante, obtem-se um material quebradiço (FORSSELL *et al.*, 1997).

O TPS, quando comparado ao amido nativo, apresenta menor cristalinidade (AVÉROUS, 2004). Fatores ligados ao processamento do amido como grau de cisalhamento, temperatura, viscosidade e relacionados às condições de estocagem do TPS, influenciam na sua cristalinidade (TEIXEIRA, 2007).

A cristalinidade do TPS está relacionada a três fatores, após seu processamento: cristalinidade residual do amido nativo (A, B e C), a cristalinidade induzida pelo processamento (V<sub>H</sub>, V<sub>A</sub> e E<sub>H</sub>) e cristalinidade induzida pelo envelhecimento ou densificação (VAN SOEST *et al.*, 1996; VAN SOEST; VLIEGENTHART, 1997).

A primeira é causada pela fusão incompleta do amido e está relacionada as condições do processamento e de armazenamento, como temperatura, cisalhamento e umidade relativa. A mistura de amido pode sofrer recristalização, em várias estruturas cristalinas (A, B e C). As formas A e B consistem em estruturas helicoidais duplas; a diferença de cristalinidade entre essas formas ocorre devido a densidade de empacotamento das duplas hélices na célula unitária. A estrutura do tipo B é descrita como um conjunto hexagonal mais flexível de hélices, com uma coluna de moléculas de água presente no centro. Já a estrutura A possui essa coluna de água substituída por uma dupla hélice. A estrutura C consiste numa estrutura intermediária aos tipos A e B (VAN SOEST *et al.*, 1996).

A composição da mistura influencia de forma indireta na cristalinidade residual. Quantidades menores de glicerol provocam uma redução na cristalinidade residual. A diminuição do conteúdo de plastificante gera um aumento da viscosidade do fundido, que por sua vez, promove um aumento do cisalhamento no fundido. Dessa forma, conclui-se que os parâmetros de composição e processamento estão inter relacionados (VAN SOEST *et al.*, 1996). A cristalinidade induzida pelo processamento é causada pela rápida recristalização da amilose em estruturas helicoidais simples. Essa cristalinidade decorre do processamento termodinâmico e forma as estruturas do tipo amilose V<sub>H</sub>, V<sub>A</sub> ou E<sub>H</sub> (VAN SOEST *et al.*, 1996). Essas estruturas cristalinas diferem entre si na estrutura e na hidratação do cristal (VAN SOEST; VLIEGENTHART, 1997). A estrutura V<sub>H</sub> é encontrada em TPS extrudado e moldado contendo mais de 10% m/m de água. As estruturas V<sub>A</sub> e E<sub>H</sub> são preferencialmente encontradas em materiais que contêm relativamente pouca água, geralmente abaixo de 10% m/m (VAN SOEST *et al.*, 1996).

Já a cristalinidade induzida pelo envelhecimento e densificação ocorrem principalmente em função do tempo e das condições de umidade do ambiente. O envelhecimento do material ocorre quando ele é armazenado em ambientes com temperatura abaixo da sua transição vítrea (Tg). A densificação ocorre em condições de armazenamento acima da temperatura de transição vítrea (Tg). Pode ocorrer cristalização ou retrogradação das cadeias de amilose, bem como cristalização da amilopectina, com formação de cristalinidade tipo B (TEIXEIRA, 2007).

O TPS apresenta desempenho limitado devido sua alta hidrofilicidade, baixa performance mecânica e ao seu envelhecimento por cristalização (MATHEW; DUFRESNE, 2002). Dessa forma, métodos alternativos tem sido estudados e empregados com o objetivo de modificar e melhorar as características físicoquímicas e mecânicas do TPS, buscando maior aplicação desse material termoplástico (TEIXEIRA, 2007). Dentre esses métodos destacam-se as modificações químicas no amido e a produção de blendas poliméricas.

### 3.3.4.1 Reação de reticulação no amido e TPS

Visando melhorar as características relacionadas a resistência à tração, estabilidade térmica e hidrofobicidade, algumas modificações podem ser feitas no amido e no TPS. Reddy e Yang (2010) destacam a reação de reticulação do amido usando ácido cítrico, como uma alternativa para melhora desse material.

A reticulação é um meio estudado para melhorar o desempenho do amido para várias aplicações. Diversos trabalhos foram realizados com diferentes agentes de reticulação, como oxicloreto de fósforo e trimetafosfato de sódio (Figura 15). Apesar
disso, os métodos atuais de reticulação do amido são caros, usam substâncias tóxicas e muitas vezes não conferem as propriedades desejadas aos materiais reticulados (REDDY, N.; YANG, 2010).

Figura 15 – Exemplos de agentes de reticulação.



O ácido cítrico é um ácido carboxílico de fórmula molecular C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>, com massa molar de 192,12 g/mol (Figura 16), não tóxico e de baixo custo, quando comparado a outros agentes reticulantes. São necessários baixos níveis desse ácido (cerca de 5 % ou menos) para que ocorra a reticulação. Além disso, ele pode ser obtido a partir de processos fermentativos sendo considerado um produto químico verde (REDDY, N.; YANG, 2010).

O ácido cítrico pode ser utilizado diretamente no processamento do TPS, gerando materiais com menor viscosidade quando fundidos. Essa diminuição da viscosidade contribui na compatibilidade entre o TPS e outro polímero, numa mistura, por reduzir de forma significativa a tensão interfacial entre os polímeros (MIRANDA; CARVALHO, 2011). Segundo MA *et al.* (2009), o amido modificado pelo ácido cítrico é um amido com maior resistência.

Figura 16 – Estrutura química do ácido cítrico.



De acordo com Reddy e Yang (2010), os filmes de amido reticulado com ácido cítrico apresentam resistência 150 % maior que os filmes não reticulados. Quanto a perda de massa após contato com a água, os filmes de amido reticulado apresentaram perda de 25 % de peso depois de 35 dias em contato com esse solvente. A ligação cruzada estabelecida no processo de reticulação aumenta a força dos filmes e cria uma estrutura mais densa. Isso evita o inchamento do amido e restringe as regiões acessíveis à água, levando a uma melhor resistência à dissolução.

A reação de reticulação entre o amido e o ácido cítrico é apresentada na Figura 17. O amido é representado pela sigla St (*starch*).





Fonte: Adaptado de MA et al., (2009).

Como mostrado na Figura 17, quando o ácido cítrico é aquecido, ele sofre desidratação, formando um anidrido. O anidrido é uma espécie mais reativa que pode reagir com o amido (St-OH) para formar um derivado amido-citrato (MA *et al.*, 2009). O aquecimento adicional dessa espécie promove uma desidratação adicional e consequente reticulação com o amido (WING, 1996). Os ácidos carboxílicos, como o ácido cítrico, reticulam o amido a partir dos grupos hidroxila presentes neste polímero. A reação de reticulação é relatada como ocorrendo a temperaturas entre

165 e 175 °C (YANG, C. Q., WANG, X., & KANG, 1997). O ácido cítrico forma ligações de hidrogênio com o amido e enfraquece as interações entre as moléculas de amido, melhorando sua estabilidade térmica e sua fluidez. A introdução desse ácido no amido produz um material com menor resistência à tração (NING *et al.*, 2005). A Figura 18 representa o amido reticulado com ácido cítrico.





# 3.4 POLIBUTILENO SUCCINATO

#### 3.4.1 Definição

O poli(butileno succinato) é um poliéster alifático de caráter biodegradável, termoplástico, com boa processabilidade, propriedades mecânica equilibradas, resistência térmica e química (KIM; YANG; KIM, 2005). Apresenta a versatilidade dos plásticos comuns sendo estável em condições normais.

É considerado um material ecológico pois sofre biodegradação por microrganismos (fungos e bactérias) quando em contato com solo úmido, água doce, água do mar e lodo ativado (SHOWA DENKO, 2015). Sua estrutura química é apresentada na Figura 19. A massa molar do PBS é de 5,5 x 10<sup>4</sup> g/mol (KIM; YANG; KIM, 2005).

Figura 19 - Representação da estrutura química do PBS.



Comercialmente, o PBS pode ser encontrado com o nome *Bionolle*. Ele é produzido e comercializado pela empresa japonesa Showa Denko K.K, desde 1993.

Fujimaki, (1998) apresenta em seu trabalho a processabilidade e propriedades do *Bionolle*. Ele apresenta três variações de *Bionolle*: série #1000, correspondente ao poli(butileno succinato), série # 3000, correspondente ao copolímero adipato de poli(butileno succinato) e série # 6000, correspondente ao poli(etileno succinato). Todas essas versões apresentam alta massa molar (3 a 5 x10<sup>4</sup> g/mol). O *Bionolle* é um material macio e resistente que se assemelha ao poli(etileno) de baixa densidade (LDPE), ao poli(etileno) de alta densidade (HDPE) e ao poli(propileno) (PP), mas é biodegradável em solo úmido e composto.

#### 3.4.2 Síntese do PBS

O poli(butileno succinato) é produzido a partir da reação de condensação de glicóis, como o 1,4-butanodiol e o ácido dicarboxílico alifático, como o ácido succínico (KIM; YANG; KIM, 2005). Apesar de haver predomínio da síntese desse polímero a partir de glicóis de origem petrolífera, esses monômeros podem ser de origem renovável (biomonômeros). Bactérias como a *Actinobacillus succionogenes, Mannheimia succiniciproducens* e *Anaerobiospirillum succiniciproducens* produzem por fermentação da glicose o ácido succínico. Este, a partir de uma reação de hidrogenação, forma o 1,4-butanodiol (REDDY, M. M. *et al.*, 2013). Isso permite que a produção de PBS tenha um menor custo em comparação a produção de produtos similares obtidos a partir de monômeros sintéticos, derivados do petróleo (FERREIRA *et al.*, 2014).

Vassiliou *et al.* (2009) descreve a síntese de PBS em duas etapas (Figura 20). A primeira etapa consiste numa reação de esterificação entre o ácido succínico e o 1,4-butanodiol, formando água e éster (oligômero) de massa molecular entre 1.500 e 2.000 g/mol. O oligômero formado é um pré-polímero com poucas repetições do mero. A segunda etapa consiste na reação de policondensação, que libera água e forma o PBS, com massa molecular de 57.000 g/mol. Nessa etapa é utilizado o butóxido de titânio (IV) (TBT), como catalisador e o trifenilfosfato (TPP), como estabilizador de calor, capacitando assim a extensão da cadeia até a formação do polímero.





Fonte: Adaptado de Vassiliou et al. (2009).

### 3.4.3 Características físicas e químicas do PBS

As principais características do *Bionolle*, de suas variações em séries e dos polímeros a que ele se compara (poli(etileno) de baixa densidade (LDPE), poli(etileno) de alta densidade (HDPE) e poli(propileno) (PP)), foram apresentadas no trabalho de Fujimaki (1998) e são expostas na Tabela 2. Na Tabela 3 são apresentadas e comparadas as propriedades mecânicas do PBS e do poli(etileno) linear de baixa densidade (L-LDPE).

	Bionolle		Referências			
Principais	PBSu	PBSu	PBSu	LDPE	HDPE	PP
características	#1000	#2000	#3000			
Densidade (g/cm³)	1,26	1,25	1,23	0,92	0,95	0,90
Temp. fusão (Tm) (°C)	90 - 120	104	96	110	129	163
Temp. transição vítrea (Tg) (ºC)	- 32	-39	-45	-120	-120	-5
Grau cristalinidade (%)	35-45	-	20-35	49	69	56
Resistência ao escoamento (MPa)	33	26,5	19	100	285	330
Alongamento (%)	560	710	807	700	300	415
Resistência ao impacto Izod	2,4	9,7	20	>40	4	2
Índice de fluidez (g/10min)	1,5 -26	4,0	28	0,8	11	3

Tabela 2 - Principais características do PBS (Bionolle).

Fonte: <a href="https://www.hs-hannover.de/db/files/downloads/Bionolle\_2013\_1430993103.pdf">https://www.hs-hannover.de/db/files/downloads/Bionolle\_2013\_1430993103.pdf</a>

O PBS é mais denso que todos os polímeros de referência. Apresenta temperatura de transição vítrea maior que a do LDPE e HDPE, mas menor que a do PP. Tem os menores valores de resistência ao escoamento e grau de cristalinidade. A porcentagem de alongamento é menor que a do LDPE, mas maior que o HDPE e PP. O intervalo de temperatura de fusão do PBS se assemelha a temperatura de fusão do LDPE.

Tabela 3 – Propriedades mecânicas do PBS (Bionolle) e do L-LDPE.

Propriedades mecânicas	PBS	L-LDPE
Resistência à tração (kg/cm <sup>2</sup> )	317	130
Resistência à ruptura (kg/cm <sup>2</sup> )	635	440
Alongamento na ruptura (%)	660	370
Módulo de Young (kg/cm²)	4800	3400
Força ao rasgo (kg/cm)	3,7	10
Resistência ao impacto (kg cm/mm)	240	220

Fonte: <a href="https://www.hs-hannover.de/db/files/downloads/Bionolle\_2013\_1430993103.pdf">https://www.hs-hannover.de/db/files/downloads/Bionolle\_2013\_1430993103.pdf</a>

De acordo com Lu *et al.* (2012), o PBS tem propriedades mecânicas semelhantes às poliolefinas, como o L-LHPE. O PBS possui boa resistência à tração e resistência ao impacto, rigidez e dureza moderadas. É um típico polímero resistente. A copolimerização é um método utilizado para ajustar as propriedades mecânicas do PBS. Quando o teor de co-monômero é menor que 30%, os copolímeros possuem estrutura cristalina com menor cristalinidade. Isso promove a diminuição da resistência à tração e um aumento na resistência ao alongamento e ao impacto.

Algumas propriedades do PBS como resistência a tração, resistência ao impacto, flexibilidade e biodegradabilidade dependem das estruturas cristalinas e do grau de cristalinidade desse polímero (XU; GUO, 2010). A estrutura cristalina dos polímeros pode ser definida principalmente por difração de raio X e microscopia ótica com luz polarizada (WANG, X.; ZHOU; LI, 2007).

O PBS é um polímero semi-cristalino, com grau de cristalinidade de 35-45%, semelhante ao do LDPE. O comportamento de cristalização do PBS e do LDPE também é parecido: a espessura das lamelas depende da temperatura de cristalização. O tamanho e a morfologia das esferulitas são afetados pela temperatura de cristalização, como mostra a Figura 21. As esferulitas com bandas circulares, birrefrigentes, em tons de cinza, formam-se ao longo de uma ampla faixa de temperatura. Porém, o aumento adicional da temperatura promove perda dessas bandas e predomínio de esferulitas de granulação grossa (XU; GUO, 2010).



Figura 21 – Morfologia das esferulitas em diferentes temperaturas. Em a: 70°C e b: 90°C.

Fonte: Xu; Guo, (2010).

PBS apresenta dois tipos de estrutura cristalina,  $\alpha \in \beta$ , ambas monoclínicas. Essas conformações dependem das condições de cristalização:  $\alpha$  ocorre quando o PBS é cristalizado por fusão, em condições de repouso, e  $\beta$  quando sofre estresse mecânico (XU; GUO, 2010). Chatani *et al.* (1971) e Ihn *et al.* (1995) definiram em seus estudos que a estrutura monoclínica de forma  $\alpha$  do PBS tem dimensões de célula unitária a= 0,523 nm, b= 0,908 nm, c= 1,079 nm,  $\beta$ = 124°. Ichikawa *et al.* (2000) propôs que a modificação do cristal para a forma  $\beta$  tem dimensões de célula unitária de a= 0,584 nm, b= 0,832 nm, c= 1,186 nm e  $\beta$ = 132°. A transição entre estas duas modificações ocorre reversivelmente sob a aplicação e remoção de tensão. As conformações moleculares das formas  $\alpha$  e  $\beta$  são T<sub>7</sub>GTĞ e T<sub>10</sub>, onde T, G e Ĝ indicam trans, gauche, gauche menor, respectivamente. A forma  $\beta$  tem uma conformação de cadeia mais extensa que a forma  $\alpha$ , como mostra a Figura 22 (ICHIKAWA *et al.*, 1994).

A biodegradabilidade dos poliésteres depende da estrutura química, bem como do meio e de suas condições. De acordo com Lu *et al.*(2012), os copolímeros apresentam maiores taxas de degradação do que os homopolímeros. Esse fato é explicado basicamente por terem os copolímeros, menor cristalinidade.



Figura 22 – Estruturas cristalinas  $\alpha \in \beta$  do PBS.

Fonte: Ichikawa et al., (2000).

#### 3.4.4 Aplicações do PBS

Segundo Paoli (2008), existem muitas aplicações para os materiais poliméricos biodegradáveis, tais como: encapsulamento de sementes, liberação controlada de defensivos agrícolas, recobrimento de plantações, contenção de encostas para evitar erosão e embalagens descartáveis.

Os poliésteres alifáticos biodegradáveis têm sido estudados como uma alternativa a alguns polímeros não degradáveis tradicionais. O PBS é um dos membros mais promissores da família dos poliésteres alifáticos devido às suas propriedades mecânicas e processabilidade combinadas. No entanto, em comparação com os polímeros convencionais não degradáveis, seu custo mais alto e propriedades mecânicas mais pobres, especialmente a resistência ao impacto insatisfatória, restringem sua ampla aplicação (ZHENG *et al.*, 2011). Apesar destes pontos negativos, o uso do PBS está em crescimento e suas aplicações também.

Fujimaki (1998) descreve os potenciais usos do PBS. Segundo seu trabalho, o poliéster pode ser processado por injeção, extrusão e aplicado para síntese de filmes, espumas, películas, filamentos, fios, embalagens flexíveis, garrafas, recipientes, escovas, etc. A empresa fabricante do *Bionolle* destaca o uso desse polímero na agricultura, para confecção de estufas e mantas de cobertura de solo. O PBS também é empregado na confecção de peças plásticas para atividades pesqueiras como linhas, redes e cordas e da prática de golfe, como pinos. A Figura 23 ilustra essas aplicações.





Fonte: <a href="mailto:fb-knvb.wp.hs-hannover.de/db/files/downloads/Bionolle\_2013\_1430993103.pdf">fb-knvb.wp.hs-hannover.de/db/files/downloads/Bionolle\_2013\_1430993103.pdf</a>

## 3.5 BLENDAS POLIMÉRICAS

Blendas poliméricas consistem na combinação de dois ou mais polímeros diferentes por uma mistura física, com diferentes graus de interação química entre eles (MUTHURAJ; MISRA; MOHANTY, 2018).

O principal objetivo de se trabalhar com as blendas é a obtenção de um novo material com propriedades diferentes ou com um conjunto de propriedades dos polímeros que os originaram. Assim, não há a necessidade de desenvolvimento de novos monômeros ou de novos processos de polimerização, diminuindo o custo final da produção (PAOLI, 2008).

De acordo com Muthuraj *et al.* (2018), três fatores interferem na obtenção e desempenho das blendas: a morfologia, miscibilidade e compatibilidade. A morfologia da blenda associa-se ao aspecto da mesma, podendo ser homogênea ou heterogênea.

Miscibilidade está diretamente relacionada ao grau de interação química entre os polímeros. Ela descreve o número de fases presentes nas misturas. A partir do grau de miscibilidade entre os polímeros, as misturas podem ser classificadas como mistura miscível, mistura parcialmente miscível e mistura imiscível. A temperatura de transição vítrea (Tg) e a morfologia da blenda são ferramentas úteis para diferenciar o nível de miscibilidade dos constituintes das misturas. Blendas feitas por dois componentes que são completamente miscíveis apresentam morfologia homogênea e uma única Tg. Já as parcialmente miscíveis apresentam como morfologia uma fase fina e homogênea com uma parte formada por cada um dos componentes da mistura, de acordo com a composição da blenda. Por fim, tem-se a mistura completamente imiscível, que apresenta morfologia heterogênea, com pouca interação e adesão entre os componentes e dois valores de Tg distinguíveis, muito próximos ao dos polímeros puros.

A maioria das blendas poliméricas existentes é classificada como imiscível devido as interações de van der Waals muito fracas no sistema da mistura (PORTER; WANG, 1992). Esses tipos de mistura precisam ser compatibilizadas para melhorar sua performance e aumentar suas aplicações. A compatibilização é um método utilizado para melhorar as propriedades de misturas imiscíveis e

parcialmente miscíveis. Usa-se um compatibilizador que atua aumentando a adesão e interação entre os componentes misturados. Após a compatibilização, a morfologia grosseira da mistura imiscível se transforma em fina, contribuindo para a melhora no desempenho dos polímeros misturados (MUTHURAJ; MISRA; MOHANTY, 2018). Os compatibilizantes são moléculas de baixa massa molar ou copolímeros que ajudam na criação de uma interfase entre os componentes da blenda (PAOLI, 2008). Um exemplo da aplicação de agentes compatibilizantes na produção de blendas de TPS/PBS para uso desse material em embalagens foi estudada por Yin *et al.*, (2015). Foi utilizado como compatibilizador, PBS enxertado com anidrido maléico (PBSr), produzido numa primeira etapa, por extrusão. A segunda etapa do trabalho consistiu na produção das blendas de TPS/PBS com o PBSr, também por extrusão. Os resultados demostram melhora na miscibilidade entre os componentes da mistura, na resistência à ruptura e na resistência à água das blendas compatibilizadas com PBSr.

O amido termoplástico é um matérial muito hidrofílico e apresenta desempenho e resistência limitados. Uma forma de superar essas limitações e manter o caráter biodegradável do amido consiste em associar o TPS com outro polímero biodegradável, como os poliésteres. Essa associação permite melhorar as deficiências de resistência do TPS. Poliésteres alifáticos como a poli(Ecaprolactona) - (PCL), o poli(ácido lático) - (PLA), o poli(butileno succinato) -(PBS), o poli(hidroxibutirato co-valerato) - (PHBV) e o poli(butileno adipato cotereftalato) - (PBAT), um poliéster aromático, são exemplos de polímeros biodegradáveis utilizados em blendas com TPS (SCHWACH; AVÉROUS, 2004). Blendas obtidas a partir da mistura desses polímeros apresentam melhores propriedades mecânicas, maior estabilidade e menor caráter hidrofílico (AVÉROUS; FRINGANT, 2001). Müller et al., (2012) produziram blendas de TPS/PLA com diferentes proporções de PLA, por extrusão. Avaliaram propriedades mecânicas, térmicas, morfológicas e de barreira ao vapor de água para o emprego dessa blenda em materiais de embalagem. Em termos morfológicos e térmicos, observou-se a imiscibilidade entre os TPS e o PLA, com a presença de duas fases distintas. Apesar disso, foram observados aumento da resistência à ruptura nas blendas com 20 e 30% de PLA e diminuição da permeabilidade ao vapor de água, nas blendas com 30% de PLA. Olivato et al., (2012) trabalharam com blendas de TPS/PBAT compatibilizadas com ácido cítrico e anidrido maléico, em diferentes proporções, por extrusão. A incorporação desses agentes compatibilizantes promoveu melhoras nas propriedades mecânicas, estruturais, ópticas e de barreira quando comparados as blendas de TPS/PBAT sem esses compatiblizantes. Nos materiais em que foram utilizados maiores teores de ácido cítrico ou anidrido maléico, foram observados maiores valores de resistência à tração. Entre esses dois agentes compatibilizantes empregados nas blendas, o ácido cítrico gerou materiais mais resistentes que os produzidos com anidrido maléico.

Embora tenha sido relatado o uso de muitos polímeros biodegradáveis em blendas com o amido, os estudos relativos as misturas de PBS e TPS são limitados. Lai, Huang e Shen (2005), realizaram um estudo sobre o efeito do amido puro e do amido gelatinizado nas propriedades físicas e mecânicas de misturas de PBS/amido. O amido gelatinizado foi preparado pela adição de água e glicerina, em diferentes concentrações. As misturas de amido com PBS foram feitas em um misturador com diferentes quantidades do poliéster e prensadas a quente, obtendose folhas finas. Estas foram submetidas aos testes físicos e mecânicos. Aparentemente a gelatinização do amido foi eficiente em promover maior compatibilização com o PBS. Mani e Bhattacharya (2001), usaram um compatibilizador contendo um grupo funcional anidrido incorporado a cadeia do PBS para tentar melhorar a compatibilidade entre o amido e o PBS. As blendas foram feitas em uma extrusora dupla rosca, com concentrações de amido que variavam de 10 % a 70 %. As misturas de amido e PBS proporcionam excelentes propriedades quando foram adicionadas pequenas quantidades de compatibilizador. As resistências à tração foram comparáveis às do poliéster sintético, mesmo a um nível de amido de 70 % em peso. Lai, Wu e Liao (2006), também estudaram o efeito de um compatibilizador, o polietileno de alta densidade enxertado com ácido acrílico - HDPE-g-AA, sobre as propriedades físicas e mecânicas da mistura PBS/amido. O objetivo dos mesmos era produzir plásticos biodegradáveis de baixo custo. LI, J. et al. (2013), usaram amido de milho normal (26 % amilose) e ceroso (0 % amilose) para preparar amido termoplástico – TPS, e misturá-lo ao PBS, objetivando investigar o efeito do tipo de amido e do conteúdo de PBS nas propriedades das blendas de TPS/PBS. Zeng et al. (2011) produziu blendas de TPS/PBS com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas e de reduzir a absorção de água de plásticos a base de amido. Yin et al., (2015) trabalharam com blendas de TPS/PBS compatibilizadas com PBS enxertado com anidrido maléico, para aplicação deste material em embalagens. Obteve blendas com melhores condições de miscibilidade, resistência mecânica e resistência à água.

# **4 MATERIAIS E MÉTODOS**

# 4.1 MATERIAIS

Para a preparação do amido termoplástico, modificado e das blendas com PBS, utilizou-se:

- Fécula de mandioca comercial, da marca Pachá;
- Poli(butileno succinato), do tipo PBE 003, fornecido pela NaturePlast;
- Glicerina P.A., com teor ≥ 99,7 %, da NEON;
- Ácido cítrico anidro P.A., com teor ≥ 99,5 %, da NEON.

# 4.2 MÉTODOS

A metodologia realizada neste trabalho foi dividida em duas etapas. A primeira consistiu na produção de todo material polimérico: o amido termoplástico, as blendas de TPS/PBS, o amido modificado e as blendas desse amido com PBS. O TPS é obtido a partir da mistura entre o amido e a glicerina. Já o TPSR é oriundo da mistura de amido, glicerina e ácido cítrico. A segunda etapa englobou testes para caracterização do material produzido. Essa caracterização baseou-se nas propriedades físico-químicas, estruturais, térmicas, morfológicas e mecânicas. A Figura 24 esquematiza essa metodologia.



Figura 24 – Esquema ilustrando o resumo da metodologia desenvolvida.

Foram utilizados para produção das blendas de TPS/PBS e TPSR/PBS, três métodos, definidos como M1, M2 e M3. Neles, trabalhou-se com parâmetros fixos e parâmetros variáveis. Como parâmetros fixos, estabeleceu-se:

- Pré secagem do amido de mandioca, por duas horas, a temperatura de 100°C, em estufa de secagem e esterilização da marca SOLAB, modelo SL100. O amido foi colocado e espalhado em formas de alumínio para proceder essa etapa;
- Pré secagem da glicerina, por uma hora, a temperatura de 100 °C, em estufa de secagem e esterilização da marca SOLAB, modelo SL-100;
- Proporção de 10, 20 e 30 % de PBS, definida em relação a massa de TPS ou TPSR;
- 30 % m/m de glicerina, calculada a partir da massa de amido medida;
- 2 % m/m de ácido cítrico, calculada em relação a massa de TPS obtida, para a síntese de TPSR e das amostras ácidas;
- Pellets de PBS;
- Extrusão do material em extrusora mono rosca (Figura 25) da marca Thermoscientific- HAAKE - PolyLab QC, na velocidade de 25 rpm, nas temperaturas de 120 °C nas zonas 1 e 2, e de 125 °C nas zonas 3 e 4 (zona de saída ou matriz).

Figura 25 – Extrusora mono rosca com alguns parâmetros utilizados no processo de extrusão.



Fonte: portuguese.alibaba.com/product-detail-screw

Como parâmetros variáveis, trabalhou-se com dois aspectos físicos do TPS e TPSR: em pó ou em pellets. Assim, tem-se:

- Para M1: em pó;
- Para M2: em pellets;
- Para M3: em pellets com PBS incorporado, equivalente à metade do teor deste poliéster na blenda final.

O Quadro 1 resume os métodos descritos anteriormente.

Quadro 1 -	Resumo d	los parâmetros	fixos e variáveis	usados nos três	s métodos de	produção.
						1 3

Parâmetros	Método 1	Método 2	Método 3
Variáveis	TPS/TPSR em pó	TPS/TPSR em pellets	TPS/TPSR em pellets com PBS incorporado, equivalente à metade do teor do mesmo na blenda
Fixos	<ul> <li>Pré secagem do amido por duas horas, a 100 °C, em estufa;</li> <li>Pré secagem da glicerina, por uma hora, a 100 °C, em estufa;</li> <li>Proporção de 10, 20 e 30 % de PBS;</li> <li>30 % m/m de glicerina;</li> <li>2 % m/m de ácido cítrico (para síntese de TPSR e de amostras ácidas);</li> <li>PBS em pellets;</li> <li>Velocidade de 25 rpm, para extrusão;</li> <li>Temperaturas de extrusão de 120 °C nas primeiras zonas e de 125 °C nas últimas.</li> </ul>		

Os testes de caracterização foram realizados com o objetivo de identificar e comparar as principais características dos materiais produzidos a partir da definição de suas propriedades químicas, físicas, estruturais, térmicas, morfológicas e mecânicas. As amostras utilizadas para essas caracterizações se apresentavam na forma de filmes, pellets ou de filamentos, sendo especificado em cada processo. Todos os filmes foram feitos usando-se uma prensa hidráulica com aquecimento, da marca SOLAB, modelo SL-11, na temperatura de 125 °C, sob carga de 2 kgf. A descrição desses testes realizados é feita a seguir.

#### 4.2.1 Caracterização estrutural

A caracterização estrutural das amostras foi feita a partir da espectroscopia de absorção na região do infravermelho, com Transformada de Fourier – FTIR.

A análise foi realizada no equipamento da marca SHIMADZU, modelo IRPrestige-21, com o método de refletância total atenuada – ATR, na faixa de 4000 cm<sup>-1</sup> a 500 cm<sup>-1</sup>. Foi feita a partir de filmes de material polimérico.

#### 4.2.2 Caracterização físico-química

A caracterização físico-química foi feita a partir de dois procedimentos que avaliaram intumescimento e ângulo de contato dos materiais. Ambos os testes foram realizados em triplicata.

O intumescimento ou inchamento do material polimérico foi realizado com um filamento de cada amostra que foi submerso em água contida num béquer, à temperatura de aproximadamente 25 °C, durante 60 minutos. Previamente, filamento e recipiente foram submetidos a secagem em estufa, a 100 °C, por 60 minutos e pesagem, em balança analítica. O filamento foi fotografado antes de entrar em contato com a água com um microscópio digital da marca Cooling Tech-U500X. Finalizado o tempo do ensaio, a amostra foi retirada cuidadosamente do béquer, seca superficialmente a partir da rolagem do material sobre um guardanapo, pesada e fotografada. Uma balança analítica da marca SHIMADZU modelo ATX 224, com carga máxima de 220 g foi usada para pesagem. As fotografias foram obtidas a partir do microscópio citado anteriormente. O cálculo de intumescimento foi feito a partir da variação de massa dos filamentos, a partir da equação (1):

$$I = \frac{W1 - W2}{W2} \times 100 \%$$
 (1)

#### W1: massa do filamento úmido

#### W2: massa filamento seco após intumescimento

O ângulo de contato foi medido a fim de se avaliar a interação entre a superfície dos materiais com a água. Para isso, filmes das amostras foram colocados numa superfície e uma gota com 10 µL de água destilada foi cuidadosamente projetada sobre cada material, a partir de uma micropipeta (Figura 26). Toda a ação foi filmada com o microscópio digital usado no teste de intumescimento. Posteriormente, procedeu-se a medição dos ângulos de contato entre a gota de água e a superfície dos filmes, usando o programa *Image J*.





# 4.2.3 Caracterização térmica

Para a caracterização térmica, realizou-se a termogravimetria – TG, utilizando os materiais na forma de filmes.

As análises foram realizadas no equipamento da marca SHIMADZU, modelo DTG-60H. Os filmes dos polímeros sintetizados foram submetidos a aquecimento, iniciando-se na temperatura ambiente até 600 °C, a uma taxa de 10 °C /min, sob atmosfera de ar.

### 4.2.4 Caracterização morfológica

A caracterização morfológica foi realizada em filmes de todas as amostras a partir da microscopia eletrônica de varredura – MEV. As análises foram realizadas utilizando o microscópio eletrônico de varredura da marca SHIMADZU, modelo SSX-550. Os filmes foram previamente cortados e metalizados com uma fina

camada de ouro e fita de carbono condutora no equipamento Quick Coater – SC - 701, Sanyu Electron.

#### 4.2.5 Caracterização mecânica

A partir de ensaios de tração foi possível avaliar a resistência mecânica de todos os materiais. Como resultado, foram geradas curvas de tensão *versus* deformação, que fornecem parâmetros importantes para análise do material, como o Módulo de *Young*. Os ensaios foram realizados na máquina de ensaio universal INSTRON, modelo EMIC 23-20, à temperatura ambiente. A velocidade do ensaio foi de 5 mm/ min; as amostras testadas apresentaram-se na forma de filamentos. Foram ensaiados oito filamentos para cada material. Comprimento e diâmetro de cada filamento foram medidos antes de se proceder o teste. O comprimento considerado foi relativo à região livre do filamento, que ficava entre as garras da máquina, com valor de no mínimo 50 mm. Já o diâmetro obtido foi resultado da média aritmética de três medições realizadas respectivamente nas extremidades e porção central do filamento. As medidas foram feitas com um paquímetro digital, com resolução de 0,1 mm.

# **5 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

O estudo e caracterização dos materiais produzidos é aqui tratado a partir da análise e interpretação dos resultados obtidos nos testes propostos bem como a partir da observação das características apresentadas pelos mesmos.

# 5.1 PRODUÇÃO DOS MATERIAIS

A produção de TPS, TPSR e suas respectivas blendas com PBS foi feita a partir de extrusão, com velocidade de processamento e temperatura iguais para todos os materiais produzidos. Foram empregados três métodos para a produção das blendas (M1, M2 e M3), que diferem uns dos outros pelo aspecto físico do TPS ou TPSR utilizado: em pó ou em pellets.

A escolha da fécula de mandioca como fonte de amido partiu do fato da mesma ser uma matéria prima abundante no Brasil, de baixo custo, de fácil acesso, com grande aplicabilidade e resultados promissores nos estudos de outros pesquisadores (ZHU, 2015; LUCHESE; SPADA; TESSARO, 2017; ZIA-UD-DIN; XIONG; FEI, 2017; SIMÖES *et al.*, 2020; HASSAN; TUCKER; LE GUEN, 2020; PRAPRUDDIVONGS; WONGPREEDEE, 2020). Outras fontes de amido oriundas de mandioca tais como o polvilho azedo foram testados em trabalhos paralelos a este. Porém, não tiveram resultados satisfatórios em relação a mistura final obtida após extrusão, principalmente para as misturas de amido modicado com ácido cítrico. O polvilho azedo possui maior grau de acidez que a tradicional fécula de mandioca e talvez devido a essa característica ocorreu uma interferência nas reações de esterificação entre amido e ácido cítrico e das propriedades da massa reacional, durante a extrusão.

Os materiais produzidos, de uma forma geral, apresentaram diferenças físicas em relação a cor e a flexibilidade. O TPS (Figura 27) apresentou coloração amarelada a esbranquiçada e maior flexibilidade; já o TPSR (Figura 27) apresentou coloração mais esbranquiçada e menor flexibilidade, com filamentos mais rígidos e quebradiços. Durante o processamento do TPSR foi observado a formação de espirais no filamento produzido, como uma mola, não evidenciados na Figura 27. Também observou-se maior homogeneidade do material formado e menor viscosidade, quando comparado ao filamento de TPS. Esse comportamento pode ser resultado da presença do ácido cítrico e da ocorrência das reações de reticulação, durante o processo.





Para todas as blendas, em todos os métodos empregados, observou-se que quanto maior o teor de PBS empregado mais esbranquiçada e mais flexível era a blenda obtida (Figura 28). Durante o processo de extrusão das mesmas notou-se uma pequena diferença no processamento das blendas com amido modificado. A

extrusão formou filamentos mais homogêneos e menos viscosos, que eram expelidos da extrusora de forma mais rápida e contínua. Isso pode ter ocorrido, como citado anteriormente, em decorrência da presença do ácido cítrico e das reações de reticulação que ocorriam durante o processo.



Figura 28 – Variação da coloração das blendas com o aumento do teor de PBS. A: TPS/10% PBS; B: TPS/20% PBS; C: TPS/30% PBS.

# 5.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DO INFRAVERMELHO – FTIR

A caracterização estrutural dos materiais foi realizada a partir de espectros de FTIR para o TPS, TPSR, PBS e em suas blendas. A Figura 29 apresenta o espectro de FTIR do amido, glicerina, ácido cítrico, TPS e TPSR.



Figura 29 – Espectros de FTIR do amido, glicerina, ácido cítrico, TPS e TPSR.

Nos espectros de FTIR apresentados na Figura 29 é possível observar a ocorrência de bandas comuns ao amido e glicerina, para o TPS e ao amido, glicerina e ácido cítrico, no TPSR. A Tabela 4 apresenta as principais bandas presentes nestes polímeros e suas atribuições.

Tabela 4 – Atribuições das principais bandas de absorção do TPS e TPSR.

Números de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição	
3900 - 3300	Estiramento O-H	
2900	Estiramento assimétrico C-H	
1640	Deformação angular H <sub>2</sub> O	
1720	Estiramento C=O	
1250 - 900	Estiramento C-O	

Fonte: Lai; Wu; Liao, (2006).

A banda de 3290 cm<sup>-1</sup> presente no TPS e TPSR, comum ao amido, glicerina e ácido cítrico, com pequenos valores de deslocamento (3297, 3283 e 3282 cm<sup>-1</sup>) representa a vibração de estiramento pertencentes às hidroxilas e a possíveis condições de umidade. A banda de 2900 cm<sup>-1</sup> é atribuída a vibração de estiramento presente na cadeia carbônica de cada unidade glicosil dos referidos polímeros, semelhante a banda de 2920 cm<sup>-1</sup> observada no trabalho de Lai, Wu e Liao (2006).

Já a banda de 1640 cm<sup>-1</sup>, presente no amido, TPS e TPSR, é atribuída a deformação angular do grupo O-H da água. As bandas com número de onda entre 1250 a 900 cm<sup>-1</sup> no TPS e TPSR são atribuídas a vibração de estiramento C-O. A banda de 1693 cm<sup>-1</sup>, apresentada no espectro de FTIR do ácido cítrico refere-se ao estiramento C=O.

A presença da banda de 1720 cm<sup>-1</sup> é a principal alteração entre os espectros do TPS e TPSR. A banda de 1724 cm<sup>-1</sup> é atribuída a vibrações dos grupos carboxil e carbonil éster (YANG, C. Q.; ANDREWS, 1991). Isso evidencia a presença do grupo éster, confirmando a ocorrência da reação de esterificação entre o amido e o ácido cítrico, no TPSR. Alguns trabalhos como de Raquez *et al.* (2008), Reddy & Yang (2010) e Ghosh & Netravali (2012) apresentam reações de esterificação entre o amido e ácidos orgânicos tais como o ácido cítrico e maléico. Essas reações foram confirmadas principalmente por resultados de FTIR.

A Figura 30 apresenta os espectros do TPS, PBS e das blendas de TPS/PBS.





A Tabela 5 apresenta as principais bandas e suas atribuições observadas no espectro de FTIR do PBS.

Números de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição
2946	Estiramento assimétrico C-H
1715	Estiramento C=O
1320	Estiramento C-O de ésteres
1150	Estiramento C-O

Tabela 5 – Atribuições das principais bandas de absorção do PBS.

Fonte: Lai; Wu; Liao, (2006).

Nos espectros de FTIR do grupo das blendas TPS/PBS (Figura 30), observase a presença de bandas características aos polímeros de origem: TPS e PBS. O espectro de FTIR da blenda 10 % m/m apresenta maior semelhança com o espectro de TPS; já os das blendas com teores de 20 e 30 % m/m assemelham-se mais ao espectro do PBS. A medida que o teor de PBS aumenta é visível a intensificação de bandas originárias desse poliéster na blenda. Essa observação também foi percebida por Lai, Wu e Liao, (2006). Esses autores afirmam que quando o amido é incorporado nas blendas a maior parte das bandas de absorção típicas do PBS permanecem inalteradas, tendendo apenas a aumentar sua intensidade. A banda de 2946 cm<sup>-1</sup> referente ao estiramento assimétrico C-H foi citada por esses mesmos autores com valor de 2941 cm<sup>-1</sup> e de 2920 cm<sup>-1</sup> por Thirmizir et al. (2011). A banda de 1715 cm<sup>-1</sup> atribuída ao estiramento C=O foi encontrada nos trabalhos de Lai, Wu, Liao, (2006), porém, em número de onda 1728 cm<sup>-1</sup>. Já Thirmizir *et al.* (2011) encontraram essa banda com valor de 1709 cm<sup>-1</sup>. Os deslocamentos são atribuídos aos tipos de interações formadas entre as cadeias dos polímeros, que, por sua vez, são dependentes de muitas variáveis, das quais destacam-se os parâmetros de mistura, tipo e tamanho das extrusoras utilizadas. A banda de 1320 cm<sup>-1</sup> atribuída ao estiramento C-O de ésteres é citada com valor de 1264 cm<sup>-1</sup> por Lai, Wu e Liao, (2006).

A Figura 31 apresenta os espectros do TPSR, PBS e das blendas de TPSR/PBS.

Figura 31 – Espectros de FTIR do TPSR, PBS e blendas TPSR/PBS com diferentes concentrações.



Observa-se no espectro de FTIR da Figura 31, para as blendas de TPSR/PBS, o mesmo comportamento das blendas sem reticulação: presença de bandas características dos polímeros de origem e tendência de aumento da intensidade das bandas à medida que o teor de PBS aumenta. Entretanto, verificase uma diferença entre os espectros mostrados nas Figuras 30 e 31 relacionada a presença da banda de 1720 cm<sup>-1</sup> no TPSR, característica dos materiais reticulados, associada a carbonila. A banda de 1715 cm<sup>-1</sup>, no PBS, também está associada ao estiramento C=O. Essa banda não sofreu uma intensificação muito acentuada nas blendas de 10 e 20% m/m de PBS, como ocorreu nas blendas correspondentes, sem reticulação. Uma hipótese para justificar essa mudança de comportamento é que as carbonilas presentes na estrutura química do PBS ficam envolvidas em reações químicas do tipo transesterificação com as cadeias de amido, na presença de ácido cítrico. Uma série de reações paralelas podem ocorrer em concomitância com as reações entre o ácido cítrico e o amido, tais como: reações entre as cadeias do PBS e o ácido; reações envolvendo a glicerina com ambos polímeros na presença do ácido; reações entre glicerina e ácido cítrico (OLIVATO et al., 2012), dentre outras. Outras técnicas de caracterização são necessárias para concluir com mais precisão sobre a ocorrência das reações químicas para esse sistema.

#### 5.3 INTUMESCIMENTO

A medida do intumescimento foi avaliada a partir da análise do inchamento dos filamentos. Avaliou-se esse parâmetro após os filamentos de todas as amostras serem submersos em água por 60 minutos. Antes desse contato com a água, todas as amostras foram previamente secas e pesadas. A Figura 32 apresenta os filamentos de TPS e das blendas de TPS/PBS após o ensaio de intumescimento, realizado em triplicata.

%PBS	TPS - M1	TPS- M2	TPS- M3
0			
10			
20			
30			

Figura 32 – Fotografias dos filamentos de TPS e TPS/PBS após ensaio de intumescimento.

A partir da análise da Figura 32 é possível observar o padrão diferenciado de intumescimento dos materiais. O TPS apresenta o maior intumescimento dentre todas as amostras. O elevado caráter hidrofílico e polar presente na mistura que origina o TPS justifica essa forte interação com a água e a consequente absorção e inchamento mais intensos. A variação de diâmetro apresentado pelo filamento de

TPS também mostrou-se ser o maior, acarretando no rompimento da face circular da amostra.

Dentre as blendas de TPS/PBS esperava-se que o aumento no teor de PBS provocasse um aumento no caráter hidrofóbico do material, independentemente do método usado, devido à presença de um segundo polímero, de caráter hidrofóbico. Os resultados obtidos estão apresentados no Gráfico 1.





Observa-se que o TPS apresenta o maior teor de absorção de água. Dentre os três métodos utilizados (M1, M2 e M3), pode-se afirmar que o aumento no teor de PBS até 20 % em massa provoca o aumento do caráter hidrofóbico da blenda. Vale ressaltar que o PBS é mais hidrofóbico que o TPS. As amostras com 20 e 30% de PBS não apresentaram modificações significativas na propriedade de hidrofilicidade uma vez que apresentaram pequena variação, entre elas, na porcentagem de absorção de água. Esses resultados indicam que as blendas formadas podem possuir diferentes camadas ao longo da sua espessura, sendo denominadas blendas com morfologia co-contínua (MEKHILEF; VERHOOGT, 1996). A camada externa das blendas de 20 e 30 % m/m de PBS pode ser constituída predominantemente desse poliéster, levando a um resultado semelhante de absorção de água no tempo avaliado.

Dentre os métodos utilizados, o que produziu amostras com maior caráter hidrofóbico foi o de número um (M1). Os métodos dois (M2) e três (M3) apresentaram resultados semelhantes quando comparados as amostras com mesma proporção de PBS, levando-se em consideração a variabilidade dos dados nas replicatas.

Zeng *et al.*, (2011) realizaram o estudo da absorção de água do TPS e das misturas do mesmo com PBS. A absorção de água de TPS foi superior a 300 % num tempo de contato com água de duas horas. Após a mistura de TPS com PBS modificado (introdução de grupos NCO na molécula de PBS) os valores de absorção de água foram menores, diminuindo mais intensamente com o aumento do teor em massa do PBS. Li, J. *et al.*, (2013) também estudaram a absorção de água nas amostras de TPS e nas misturas de TPS/PBS provenientes de amido de milho, obtendo resultados semelhantes com de Zeng *et al.*, (2012). De uma maneira geral, esses resultados são semelhantes aos obtidos nesse trabalho uma vez que ocorreu absorção de água superior a 100 % nas amostras de TPS, em contato com água durante uma hora e diminuição da porcentagem de água absorvida nas misturas de TPS/PBS.

A Figura 33 apresenta os filamentos de TPSR e das blendas de TPSR/PBS após o ensaio de intumescimento.

%PBS	TPSR - M1	TPSR- M2	TPSR- M3
0			
10			

Figura 33 – Fotografias dos filamentos de TPSR e TPSR/PBS após ensaio de intumescimento.



Novamente é observado um padrão de intumescimento diferenciado entre os materiais produzidos com amido modificado. O TPSR apresentou o maior intumescimento dentre todas as amostras. O perfil da amostra após intumescimento para o TPSR, entretanto, foi diferente do TPS. A partir da análise da Figura 33 é possível perceber que o filamento de TPSR apresenta uma porção externa mais rígida e resistente que a porção interna. Isso pode ser resultado do processo de reticulação a partir do ácido cítrico, na qual objetiva-se formar uma rede de caráter hidrofóbico na superfície do material. Dessa forma, o material apresenta comportamento diferenciado durante o intumescimento. A estrutura interna, não reticulada, intumesce com mais intensidade devido ao maior caráter hidrofílico. A estrutura externa, que sofreu reticulação, intumesce menos, por ser mais hidrofóbica. Assim, a parte interna incha mais que a externa, promovendo o rompimento da estrutura do filamento. No TPS (Figura 32), também ocorre rompimento da estrutura do filamento, entretanto, não se observa essa diferença morfológica. O material incha por igual, em todas as porções.

O Gráfico 2 mostra os resultados obtidos a partir do teste de intumescimento para as amostras com amido modificado.



Gráfico 2 - Perfil de absorção de água para TPSR e TPSR/PBS.

Considerando-se os desvios padrões, pode-se observar uma tendência de aumento de hidrofobicidade nas blendas com maior teor de PBS, devido a menor absorção de água. Quando comparada as metodologias, novamente o método um (M1) foi o que gerou materiais com maior caráter hidrofóbico. As de número dois (M2) e três (M3) apresentaram-se semelhantes, como ocorreu para o material não reticulado.

O Gráfico 3 apresenta uma comparação da absorção de água do material sem reticulação (TPS e respectivas blendas TPS/PBS) e do material reticulado (TPSR e respectivas blendas TPSR/PBS). A partir do gráfico, é possível perceber que o TPS sofre maior absorção de água do que o material reticulado correspondente, TPSR. Isso é uma evidência que o TPS é um material muito hidrofílico e que a modificação química na estrutura do amido, a partir da reação com ácido cítrico ocorreu e gerou um material mais hidrofóbico.



Gráfico 3 – Comparação da absorção de água entre os grupos de materiais sem reticulação e reticulados.

Para as blendas, de maneira geral, à medida que o teor de PBS aumenta, a absorção de água diminui, alcançando um valor limite, independentemente do método. Comparando-se a absorção de água entre o material reticulado e sem reticulação, observou-se uma variação de comportamento nos três métodos empregados, não ocorrendo um padrão de absorção. Esse fato pode ser justificado pela: (i) não homogeneidade do material sintetizado, causada pela baixa capacidade de mistura da extrusora; (ii) ocorrência das reações químicas levantadas nas discussões sobre os espectros de FTIR; ou (iii) mudança de comportamento reológico do material, levando a separação de fases durante o processo de extrusão.

Tanto para os materiais reticulados ou sem reticulação o método um (M1) foi o mais eficiente na produção de materiais mais hidrofóbicos. Assim, ele pode ser considerado o melhor, dentre os três analisados nas condições de processamento estabelecidos.

# 5.4 ÂNGULO DE CONTATO

A determinação do ângulo de contato foi realizada em todas as amostras, que se apresentaram na forma de filmes. A técnica de queda séssil permitiu avaliar o caráter polar dos materiais, diferenciando-os em hidrofílicos ou hidrofóbicos. Essa distinção foi feita a partir da medida do ângulo formado entre a superfície do filme e a gota de água projetada sobre o mesmo.

A Tabela 6 apresenta os valores das médias aritméticas dos ângulos de contato medidos para todos os materiais produzidos (sem reticulação e reticulado), bem como o valor do desvio padrão.

Material	Ângulo de contato			
	Método 1 (M1)	Método 2 (M2)	Método 3 (M3)	
PBS	71º (±5)			
TPS	61° (±3)			
TPSR	62° (±3)			
TPS/ 10%PBS	66° (±3)	69° (±2)	68° (±6)	
TPSR/ 10%PBS	68° (±4)	71º (±5)	72° (±3)	
TPS/ 20%PBS	70° (±2)	73° (±3)	73° (±3)	
TPSR/ 20%PBS	74º (±3)	77° (±2)	75° (±2)	
TPS/ 30%PBS	68° (±5)	66° (±4)	73° (±5)	
TPSR/ 30%PBS	72° (±3)*	65° (±2)	67° (±3)*	

**Tabela 6** – Comparação entre os ângulos de contato medidos para os materiais sem reticulação e reticulados.

\* Filmes com presença de glicerina na superfície.

A partir da Tabela 6 é possível observar que as variações de ângulo de contato não são significativas, apresentando-se dentro do intervalo de desvio padrão para as amostras contendo o mesmo teor de PBS e obtidas pelos diferentes

métodos de processamento, M1, M2 e M3 (análise das linhas da Tabela 6). Quando comparadas as amostras de mesmo teor de PBS, porém reticuladas e não reticuladas, observa-se um pequeno aumento no ângulo de contato para os materiais reticulados.

Zeng *et al.*, (2011) utilizaram a medida do ângulo de contato para analisar o comportamento hidrofílico/hidrofóbico do TPS e das misturas de TPS/PBS. O ângulo de contato inicial para o TPS foi de 35,8°. O valor foi aumentado para 51,4° após a mistura com PBS, sugerindo que a introdução deste poliéster poderia melhorar a hidrofobicidade do amido. O ângulo de contato foi aumentado para 74,8° nas misturas entre TPS e PBS modificado (através da introdução de grupos NCO na molécula de PBS), causado pela melhora da miscibilidade entre amido e PBS. Durante todo o teste, o ângulo de contato da mistura permaneceu em um valor maior que o TPS, sugerindo que as blendas com PBS poderiam melhorar a hidrofobicidade do material. Isso também foi observado neste trabalho, em todas as blendas de TPS/PBS, em todos os métodos utilizados.

Para as amostras de TPSR/ 30% PBS produzidas pelos métodos um (M1) e três (M3) foi observada exsudação de glicerina. Esse fenômeno é descrito em muitos trabalhos da literatura (ANGLÈS & DUFRESNE, 2001; DUFRESNE, 2000; MADALENO *et al.*, 2009) sendo sua ocorrência observada na maioria dos casos, durante o armazenamento do TPS. Com o tempo, as cadeias de amido recuperam suas interações inter-cadeias e expulsam a glicerina presente na estrutura do amido, mantida por interações químicas. Porém, no caso do trabalho em questão, acredita-se que a exsudação se deva em decorrência de reações paralelas entre as cadeias de amido e PBS. A glicerina pode tornar-se um reagente em excesso devido a ocorrência de reações químicas entre as cadeias de amido e PBS, em lugar a reações entre amido e glicerina. Essa hipótese é sustentada pelo fato de não ter sido observado exsudação nas amostras preparadas pelo método dois (M2). Este método é o único dentre os demais em que não há mistura de glicerina pura com o PBS. O TPS é preparado antes e depois colocado na presença de PBS.

Para a formação de filmes e a consequente determinação do ângulo de contato, todos os materiais passaram por um novo ciclo de aquecimento e foram submetidos a elevadas pressões. Isso pode ter levado a ocorrência de reações químicas, a modificações na estrutura e consequentemente na hidrofobicidade dos

materiais. Sendo assim, os resultados dos testes de intumescimento não podem ser comparados diretamente com aqueles obtidos nos ensaios de ângulo de contato. Outro importante ponto a ser destacado refere-se ao fato de haver uma mistura das diferentes regiões durante a prensagem das amostras, identificadas nos filamentos estudados por intumescimento, que a princípio já apresentavam diferenças de hidrofobicidade. Tal fato dificulta ainda mais a comparação entre os dois ensaios.

Em relação a concentração, destacam-se os materiais com 20 % m/m de PBS, que a princípio caracterizam-se como a proporção limite na mistura. Vários autores que estudam blendas poliméricas registraram casos de concentrações limitantes, patamares e atribuiram os resultados a capacidade de um polímero se misturar ao outro (DA SILVA LEITE COELHO; MORALES, 2013;). Em geral, as blendas poliméricas, nas quais os polímeros apresentam estruturas químicas com um grau de similaridade no que se refere a polaridade, podem apresentar miscibilidade parcial. Essa consiste em duas fases contendo ambos os polímeros integrantes das misturas, porém em proporções diferentes. Assim que o limite de miscibilidade de um polímero no outro começa a ser atingido as propriedades não seguem uma tendência de comportamento.

Dentre os métodos trabalhados e levando em consideração os resultados apresentados no teste de intumescimento, pode-se afirmar que o método um (M1) foi o que formou materiais mais hidrofóbicos.

### 5.5 ENSAIO DE TRAÇÃO

O comportamento mecânico do TPS, TPSR e das blendas destes com PBS foi analisado a partir de ensaios de tração. A Figura 34 apresenta a curva de tensão à tração *versus* deformação para o TPS e TPSR.



Figura 34 – Curva tensão à tração versus deformação do TPS e TPSR.

É possível observar nas curvas tensão à tração *versus* deformação apresentadas na Figura 34 diferentes comportamentos entre TPS e TPSR. Ambos os materiais sofrem deformação do tipo permanente plástica. O TPSR sofre menor deformação que o TPS quando ambos são submetidos a uma mesma tensão - é dessa forma, mais rígido e menos flexível que o TPS. Tal característica pode ser comprovada pelo maior valor do módulo de elasticidade ou de *Young* do TPSR (12,94 ± 2,91 MPa) frente ao do TPS (1,73 ± 0,49 MPa), descrito na Tabela 7. O Módulo de *Young* está diretamente relacionado a rigidez dos materiais; quanto maior seu valor, mais rígido é o material polimérico. Outra forma de se observar essa característica do TPSR é feita a partir do aspecto macroscópico das amostras obtidas. O TPSR é mais quebradiço e menos flexível que o TPS quando submetidos ao tato. Também é possível observar que o TPSR suporta maiores tensões antes de romper, sendo dessa forma, mais resistente que o TPS.

Diversos autores que estudam a reticulação do amido descrevem uma melhora na resistência do amido reticulado quando comparado ao amido termoplástico. Reddy e Yang (2010) afirmam que o ácido cítrico é capaz de reticular o amido, melhorando em cerca de 150 % a resistência à tração do amido reticulado. A reticulação interconecta as moléculas de amido permitindo melhores interações intermoleculares. Entretanto, existe uma quantidade ótima de ácido cítrico necessária para obter um aumento expressivo na resistência desses materiais. De acordo com seus estudos, concentrações inferiores a 5 % m/m proporcionaram uma

melhoria relativamente baixa na resistência à tração e concentrações acima de 5 % m/m promoveram a diminuição da resistência à tração de filmes de amido reticulado. Baixas concentrações do ácido não promovem reticulação suficiente para melhorar a resistência à tração do amido reticulado, enquanto em altas concentrações, há excesso de reticulação, que limita a mobilidade das moléculas de amido, levando a uma menor resistência à tração. Elevadas concentrações de ácido também podem levar a despolimerização do amido, resultando em perda de suas propriedades mecânicas.

No caso do presente trabalho, obteve-se uma melhoria de cerca de 49% na resistência à tração do amido reticulado em comparação com o TPS, mesmo utilizando-se um teor de 2 % m/m de ácido cítrico, diferente do estudo desses autores. Tal resultado pode ser associado a metodologia de preparo das blendas que no caso desse trabalho foi a partir da extrusão reativa e no dos autores citados foi a partir de *casting*. Ma *et al.* (2009) realizaram estudos comparativos de misturas entre amido e amido modificado com ácido cítrico e também observaram um aumento na resistência à tração nas misturas que continham o amido modificado com ácido cítrico em filmes a base de amido de batata e quitosana e também observaram que a reticulação promoveu aumento na resistência à tração desses materiais. Conclui-se assim, que a reticulação melhora as propriedades de resistência do amido modificado com ácido cítrico, como demonstrado pelo presente trabalho e pela literatura.

A Figura 35 apresenta as curvas de tensão à tração versus deformação para as blendas de TPS/PBS, de acordo com o método utilizado.



Figura 35 – Curvas tensão à tração versus deformação para as blendas TPS/PBS, de acordo com o método utilizado.

A partir da análise da Figura 35 é possível perceber que o TPS apresenta a maior deformação até a ruptura e que a adição de PBS promove a diminuição da deformação nas blendas, para todos os métodos utilizados. Essa diminuição é proporcional ao teor de PBS, sendo observada nos métodos dois (M2) e três (M3), mas não no método um (M1), para a blenda com 20 % m/m de PBS. O PBS é um poliéster com alta resistência à tração e baixa deformação. A presença do mesmo nas blendas promove o aumento da resistência do material, uma vez que a resistência à tração aumenta, em relação ao TPS. Esse aumento é proporcional ao teor do poliéster e ocorre em todos os métodos, sendo maior para as blendas feitas a partir do método três (M3). Isso pode ter ocorrido por uma maior efetividade de mistura e miscibilidade entre o poliéster e o amido termoplástico. O PBS que foi introduzido inicialmente na mistura com TPS, pode atuar como agente compatibilizante entre os polímeros presentes na blenda. Esses resultados foram similares a alguns trabalhos da literatura (LAI; HUANG; SHEN, 2005; LAI; WU; LIAO, 2006; ZENG *et al.*, 2011).

Quando comparados os três métodos, percebe-se a não uniformidade de comportamento das blendas. Para todos os métodos utilizados, obteve-se diferentes resultados para os materiais com mesmo teor de PBS. Isso pode ter
ocorrido pela efetividade de miscibilidade entre TPS e PBS, imposta pelo próprio método, que favoreceu ou dificultou a mistura desses polímeros.

A Tabela 7 traz as principais propriedades mecânicas dos materiais.

Metodologia	Material	Módulo de <i>Young</i> (MPa)	Resistência à tração (MPa)
	TPS	1,73 ± 0,49	$0,8 \pm 0,09$
	TPSR	12,94 ± 2,91	1,19 ± 0,11
	PBS	288,91 ± 29,14	$33,70 \pm 3,26$
	TPS /10%PBS	31,95 ± 11,44	2,14 ± 0,47
	TPS /20%PBS	78,49 ± 14,10	3,30 ± 0,55
	TPS /30%PBS	94,84 ± 23,11	5,22 ± 1,42
M1	TPSR /10% PBS	23,58 ± 7,66	1,38 ± 0,26
	TPSR /20%PBS	57,99 ± 14,36	3,36 ± 0,74
	TPSR /30%PBS	100,08 ± 10,38	$5,52 \pm 0,62$
	TPS /10%PBS	14,78 ± 5,75	2,21 ± 0,53
	TPS /20%PBS	20,44 ± 2,77	$3,03 \pm 0,29$
	TPS /30%PBS	51,29 ± 14,66	$4,07 \pm 0,66$
M2	TPSR /10% PBS	25,67 ± 4,03	1,61 ± 0,34
	TPSR /20%PBS	46,77 ± 18,24	2,37 ± 0,57
	TPSR /30%PBS	94,20 ± 22,04	$6,45 \pm 2,20$
	TPS /10%PBS	35,33 ± 16,27	$3,72 \pm 0,60$
	TPS /20%PBS	$47,16 \pm 6,88$	$3,93 \pm 0,69$
	TPS /30%PBS	129,11 ± 36,74	5,99 ± 1,22
M3	TPSR /10% PBS	25,09 ± 8,44	$2,22 \pm 0,69$
	TPSR /20%PBS	45,81 ± 7,94	$2,50 \pm 0,47$
	TPSR /30%PBS	71,83 ± 8,53	$5,09 \pm 0,68$

Tabela 7 – Principais propriedades mecânicas dos materiais.

De acordo com a Tabela 7 é possível observar para as blendas, em todos os métodos, um aumento nos valores do módulo de *Young* e na resistência a tração à medida que o teor de PBS aumenta. Isso promove uma maior resistência nesses materiais que conseguem suportar tensões cada vez mais intensas. Essa característica também foi observada por alguns autores (ZENG *et al.*, 2011) e se dá uma vez que o PBS já apresenta esse comportamento.

A Figura 36 apresenta as curvas de tensão à tração versus deformação para as blendas de TPSR/PBS, de acordo com o método utilizado.



Figura 36 - Curvas tensão à tração versus deformação para as blendas TPSR/PBS, de acordo com o método utilizado.

Observando a Figura 36, nota-se que o TPSR apresenta a maior deformação e a menor resistência à tração quando comparado as blendas TPSR/PBS. Essas possuem comportamento semelhante as blendas de TPS/PBS: ocorre diminuição da deformação à medida que o teor de PBS aumenta. Isso é observado apenas no método um (M1), não ocorrendo nos métodos dois (M2) e três (M3), especificamente com as blendas de 20 e 30 % m/m de PBS. Também é observado um aumento na resistência das blendas com o aumento no teor de PBS.

20 Deform ição (%)

A análise dos dados da Tabela 7 revela um aumento nos valores do módulo de Young e na resistência a tração à medida que o teor de PBS aumenta, como também foi observado para as blendas sem reticulação. Também é importante destacar a não uniformidade de comportamento das blendas de TPSR/PBS. Os resultados do ensaio de tração obtidos para os materiais nos três métodos empregados são diferentes, assim como observado para as blendas de TPS/PBS.

O Gráfico 4 e o Gráfico 5 apresentam, respectivamente, uma comparação de tensão à tração e deformação entre as blendas de TPS/PBS e TPSR/PBS, de acordo com o método utilizado.

TPSR/30% PBS PBS TPSR



**Gráfico 4** – Comparação de tensão à tração entre as blendas de TPS/PBS e TPSR/PBS, de acordo com o método utilizado.

Gráfico 5 – Comparação de deformação entre as blendas de TPS/PBS e TPSR/PBS, de acordo com o método utilizado.



Analisando os Gráficos 4 e 5 observa-se que apenas no método dois (M2), para as amostras sem ácido cítrico, houve uma tendência de modificação tanto da resistência à tração quanto da deformação das blendas com o teor de PBS. Concluise que a mistura dos polímeros de partida na forma de pellets, como a realizada para o método dois (M2), foi mais efetiva, garantindo a combinação das propriedades mecânicas desses polímeros nas blendas. A deformação até a ruptura, proporcionada pelo amido termoplástico e a resistência à tração como contribuição do PBS. Blendas com algum grau de miscibilidade entre seus componentes apresentam esse tipo de tendência para diversas propriedades, incluindo as mecânicas.

Quando comparados os comportamentos das propriedades mecânicas das blendas TPS/PBS e TPSR/PBS produzidas pelo método dois (M2) fica evidente a influência de outro fator, além da efetividade da mistura, nas referidas propriedades. As reações químicas promovidas na presença do ácido cítrico podem influenciar nas propriedades mecânicas das blendas e por isso não se observou uma tendência de comportamento, como verificado para os materiais produzidos na ausência do ácido cítrico.

## 5.6 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA – TG

A caracterização térmica das amostras foi realizada a partir da análise das curvas TG e dTG. A Figura 37 apresenta as curvas relativas ao TPS e ao TPSR.



Figura 37 – Curvas TGs e dTGs do TPS e TPSR.

O comportamento das curvas TG apresentadas na Figura 37 é semelhante para ambos os materiais sendo observado a ocorrência de três eventos térmicos principais. Uma pequena diferença é notada na curva TG do TPSR, onde observase eventos acoplados na segunda perda de massa, destacado na curva dTG. O primeiro evento térmico se relaciona a vaporização de água e de compostos de baixa massa molecular ocorrendo da temperatura de 25 °C até aproximadamente 150 °C, com perda de massa de 10 % para o TPS e 9 % para o TPSR. Sanyang *et*  *al.*, (2015), Ma *et al.*, (2009), observaram temperaturas até 100 °C e Cyras *et al.*, (2006) relataram um intervalo de temperatura de 30 a 150 °C para esse primeiro evento térmico.

O segundo evento térmico é o mais intenso, com pico acentuado da dTG para os dois materiais. Refere-se a decomposição da glicerina e principalmente do amido. A decomposição da glicerina ocorre aproximadamente a 200 °C e a do amido inicia-se em torno de 300 °C, como observado por Cyras *et.al*, (2006). De acordo com Nascimento *et.al* (2012), essa etapa corresponde a eliminação de grupos hidrogenados, a decomposição e despolimerização de cadeias de carbono do amido. Para os materiais em questão, esse evento ocorre de 241 a 349 °C, com perda de massa de 83 % para o TPS e de 229 a 332 °C, para o TPSR, com perda de massa de 82 %. Dessa forma, pode-se afirmar que o TPS apresenta maior estabilidade térmica quando comparado ao TPSR. A temperatura na qual a taxa de degradação é máxima é semelhante para ambos os materiais, chegando a 328 °C. O terceiro evento térmico refere-se à degradação de resíduos carbonáceos, ocorrendo em temperaturas superiores a 400 °C.

Ma *et al.* (2009) realizaram um estudo com TPS, ácido cítrico e os amidos de ervilha e arroz e obteve resultados semelhantes aos observados neste trabalho. Os amidos eram misturados com o ácido e posteriormente, ao TPS. O material obtido apresentou menor estabilidade térmica quando comparado ao TPS segundo os autores devido ao rompimento das ligações ésteres em menores intervalos de temperatura. O comportamento descrito em alguns trabalhos referentes ao amido e sua reticulação com ácido cítrico sugerem que o TPSR apresente maior estabilidade térmica que o TPS devido a ocorrência da reação de reticulação do amido (JIUGAO; NING; MA, 2005; REDDY, N.; YANG, 2010; PRAPRUDDIVONGS; WONGPREEDEE, 2020).

A Figura 38 apresenta as curvas de TG relativas as blendas de TPS/PBS, nos três métodos utilizados e de dTG, para o método um (M1).



Figura 38 – Curvas TG (A, B e C) das blendas TPS/PBS, para os três métodos utilizados e dTG (D), para o método um (M1).

A partir da análise da Figura 38 é possível perceber um comportamento semelhante entre as curvas de TG para os três métodos empregados. As blendas apresentam três eventos térmicos principais, assim como seus materiais de origem, TPS e PBS. O primeiro evento térmico se relaciona a vaporização de água e de compostos de baixa massa molecular, ocorrendo de 25 °C até aproximadamente 200 °C; o segundo, está relacionado à degradação do amido, ocorrendo entre 250 a 350 °C. A temperatura máxima observada para esse evento foi de 324 °C para as blendas e de 328 °C para o TPS (Figura 38 – D). O terceiro e último evento relaciona-se à degradação do PBS, ocorrendo entre temperaturas de 350 a 450 °C. Para as blendas, a temperatura máxima observada foi de 387 °C e para o PBS, 404 °C (Figura 38 – D).

As blendas apresentam perfil de degradação intermediário a de seus materiais formadores, TPS e PBS, tendo assim estabilidade térmica intermediária aos mesmos. Suas curvas apresentam oscilações entre os principais platôs de degradação nos três métodos utilizados que podem estar relacionados a

estabilidade térmica do PBS, TPS, bem como pela interação entre as cadeias destes polímeros (LI, *et al.*,2013). A blenda de 30 % m/m de PBS apresentou um perfil de perda de massa diferente das demais. Para o primeiro evento térmico foi a blenda que teve a menor perda de massa, observada nos métodos um e dois (10 % de perda). Para o segundo evento, manteve-se como o material com menor perda de massa, em todos os métodos (50 % para método um, 52 % para método dois e 49% para método três). Dessa forma, pode ser considerada como a blenda de maior estabilidade térmica, já que tem a maior quantidade de PBS, que por sua vez possui maior estabilidade térmica que o amido.

A Figura 39 apresenta as curvas de TG relativas as blendas de TPSR/PBS, nos três métodos utilizados e dTG, para o método um (M1).





O comportamento térmico apresentado pelas blendas de TPSR/PBS assemelha-se com as respectivas blendas de TPS/PBS. Como mostrado na Figura 39, pelas curvas de TG, os materiais modificados com ácido cítrico também apresentam três eventos de degradação principais associados a perda de umidade

residual e compostos de baixa massa molecular, a degradação do amido modificado e a degradação do PBS, respectivamente, em intervalos de temperatura equivalentes à das blendas de TPS/PBS. As curvas também sofrem oscilações entre os principais platôs de degradação e apresentam-se entre as curvas do TPSR e PBS, tendo assim comportamento térmico intermediário a de seus materiais precursores.

Novamente a blenda com 30 % m/m de PBS apresentou perfil de degradação diferenciado, com menor porcentagem de perda de massa no primeiro e segundo evento térmico, em todos os métodos trabalhados. Essa perda, entretanto, variou entre a observada para as blendas e métodos equivalentes de TPS/PBS. Para o primeiro evento térmico a porcentagem de perda de massa foi de 9 % para o método um, 12 % para o método dois e três. Para o segundo, a perda foi de 46 % para o método um e três e de 54 % para o método dois. Assim, as blendas com 30 % m/m de PBS produzidas a partir do método um representam o material com maior estabilidade térmica.

## 5.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada em todas as amostras a fim de se visualizar a superfície dos filmes bem como a interação entre as fases dos materiais que os formam. Isso permite avaliar e justificar o comportamento apresentado pelos materiais em alguns testes, como o ensaio mecânico. A Figura 40 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície dos filmes de TPS e TPSR.

Figura 40 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície de filmes de TPS (A, B e C) e de TPSR (D, E e F) com diferentes magnitudes.



As imagens de MEV ilustradas na Figura 40 (A e F) mostram uma visão geral da superfície do TPS e TPSR, que se apresentam de forma homogênea e contínua, sem a presença de fraturas e poros. Os grânulos de amido observados em B, C, E e F, numa visão lateral do filme, para ambos os materiais, são semelhantes quanto ao tamanho, arredondamento e dispersão na matriz polimérica. De uma forma geral, não foram observadas diferenças ou alterações marcantes na morfologia dos materiais. Isso também foi notado nos trabalhos com amido e ácido cítrico de Reddy e Yang (2010). Uma breve diferença percebida no TPSR é a maior presença de pequenos grãos esbranquiçados de amido, também presentes no TPS, porém em menor quantidade.

A Figura 41 apresenta as imagens de MEV das blendas de TPS/PBS, para os três métodos empregados.

Figura 41 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da porção lateral de filmes de blendas de TPS/PBS, para os três métodos trabalhados.



Nas imagens das blendas de TPS/PBS apresentadas na Figura 41 é possível observar, para todos os métodos e teores de PBS, a não homogeneidade do material, com a presença de duas fases distintas: uma relativa ao TPS, na forma de grânulos arredondados e a outra, relativa ao PBS, na forma de filamentos esbranquiçados. Essas fases entrelaçam-se umas com as outras sem, no entanto, se misturarem, perfazendo uma única fase. Percebe-se que o aumento no teor de PBS intensifica a presença de seus filamentos entre os grânulos de TPS. No método dois (M2) observa-se o predomínio de fase do poliéster nos teores de 20 e 30 % m/m de PBS, talvez devido a maior interação entre os pellets usados nesse método. Entretanto, ainda é perceptível a presença de grãos de TPS em imagens do MEV em diferentes aumentos. Esse comportamento observado para os materiais do método dois (M2) pode ter contribuído para os resultados dos ensaios de tração, no qual as blendas apresentaram aumento da resistência à tração e diminuição da deformação.

A Figura 42 apresenta as imagens de MEV das blendas de TPSR/PBS, para os três métodos utilizados.

Figura 42 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da porção lateral de filmes de blendas de TPSR/PBS, para os três métodos trabalhados.



Assim como ocorre para as blendas de TPS/PBS, também é notável nas blendas de TPSR/PBS a presença de duas fases distintas: TPSR, na forma granular e PBS, na forma filamentosa, como ilustra a Figura 42. Entretanto, observa-se uma melhor e maior interação entre ambas as fases, visto que o grão de TPSR não mantém seu arredondamento. Os dois polímeros formadores da blenda parecem se misturar, formando um material mais homogêneo, com uma só fase. Isso pode ser observado para as blendas de 10 % m/m de PBS em todos os métodos e para as blendas de 20 % m/m de PBS nos métodos um (M1) e dois (M2). O método dois (M2) apresentou essa característica de forma mais marcante em seus materiais. Isso pode ter associação com os resultados apresentados nos ensaios de tração, onde de uma forma geral, concluiu-se que as blendas oriundas desse método apresentaram um melhor comportamento mecânico.

A Figura 43 apresenta um comparativo entre as blendas de TPS/PBS e TPSR/PBS, para a concentração de 10 % m/m de PBS, método 1 (M1). Esse material apresentou o mesmo comportamento, para todos os métodos utilizados.

**Figura 43** – Imagens comparativas de microscopia eletrônica de varredura de filmes de blendas de TPS/ 10% m/m PBS (A, B e C) e TPSR/ 10% m/m PBS (D, E e F), método um (M1), com diferentes magnitudes.



As imagens apresentadas na Figura 43 ilustram um comportamento observado para as blendas de TPSR/PBS (D, E e F) em comparação às de TPS/PBS (A, B e C), de uma forma geral. As primeiras formam materiais mais homogêneos (Figura 43 – D), onde é perceptível a maior interação entre o grão de TPSR com o poliéster. Os grãos de amido modificado deformam um pouco e parecem se misturar mais e melhor com o PBS (Figura 43 – F), quando comparado a blenda correspondente, sem a presença de ácido cítrico (Figura 43 – C). O ácido cítrico parece atuar como um agente compatibilizante, que promove melhora da interação entre o amido e o PBS, como sugerem alguns trabalhos (OLIVATO *et al.*, 2012; FAHRNGRUBER *et al.*, 2020). Esse comportamento foi observado especificamente para todas as blendas de TPSR/ 10 % m/m PBS, em todos os métodos utilizados e também para as blendas com amido modificado oriundas do método dois (M2), com 20 % m/m PBS. É provável que o uso de pellets facilitou a interação e mistura de ambos os materiais formadores das blendas, intensificado pela presença do ácido cítrico.

A partir das imagens apresentadas, pode-se concluir que o método dois (M2) formou blendas com maior grau de interação e mistura, para os dois tipos de materiais produzidos. Também, que o teor de 10 % m/m de PBS parece ser o mais adequado para formar filmes homogêneos, podendo ser considerado a concentração limite das blendas.

## 6 CONCLUSÕES

Foram produzidos por extrusão e caracterizados, vinte tipos de materiais poliméricos compostos por TPS, TPSR e suas respectivas blendas com PBS. Trabalhou-se com três proporções diferentes desse poliéster (10, 20 e 30% m/m, calculados em relação a massa de TPS ou TPSR), em três métodos, que diferiram entre si pelo aspecto físico do TPS e TPSR empregado na blenda.

Em termos de aspectos físicos, observou-se diferença de coloração e flexibilidade entre os filamentos de amido termoplástico e amido modificado. O primeiro, mais amarelado e flexível e o segundo, mais esbranquiçado, rígido e quebradiço. Entre as blendas, também observou-se esses aspectos, sendo mais esbranquiçadas e flexíveis aquelas com maior teor de PBS.

A análise do espectro de FTIR do TPSR evidenciou uma banda de 1720 cm<sup>-1</sup> relacionada a presença da carbonila do grupo éster, confirmando a ocorrência da reação de esterificação, com a reticulação entre o TPS e o ácido cítrico. O amido modificado apresentou maior resistência que o amido termoplástico. A presença do PBS nas blendas intensificou esse comportamento, formando materiais mais resistentes que os materiais sem esse poliéster, em todos os métodos realizados. Destaque para o método dois (M2) que apresentou uma melhor combinação de propriedades mecânicas. Nas blendas com amido modificado, a presença do ácido pode ter influenciado nas propriedades mecânicas desses materiais não sendo observada uma tendência de comportamento como notado para as blendas sem modificação.

Avaliando-se o caráter hidrofóbico dos materiais, foram obtidos algumas características importantes apresentadas pelas blendas de TPS/PBS e TPSR/PBS. Esses materiais possuem um caráter hidrofóbico maior quando comparado ao material sem PBS. O material que sofreu reticulação também apresentou esse caráter mais acentuado do que os materiais sem reticulação. O método um (M1) formou materiais com maior hidrofobicidade, para ambos os materiais. Esse aspecto é importante uma vez que melhora a baixa resistência do amido à umidade.

O comportamento térmico apresentado por todos os materiais foi semelhante, com a ocorrência de três eventos térmicos principais. O amido termoplástico apresenta maior estabilidade térmica que o amido modificado. Entre as blendas, com ou sem ácido cítrico, observou-se semelhança de comportamento, com estabilidade térmica intermediária a de seus materiais formadores. A blenda de TPSR/ 30% m/m PBS produzida pelo método um (M1) foi o material com maior estabilidade térmica observada.

Morfologicamente, não foram observadas diferenças marcantes entre os filmes de TPS e TPSR. Entre as blendas, notou-se a ocorrência de duas fases distintas, evidenciando problemas de miscibilidade entre os materiais de origem das blendas. Nas blendas com amido modificado, observou-se maior deformidade entre os grãos de amido, com maior grau de interação e mistura entre os componentes. Esse comportamento foi mais intenso para materiais produzidos a partir do método dois (M2).

Conclui-se que a produção de blendas de TPS/PBS e TPSR/PBS forma materiais com melhores características físicas, químicas, térmicas e mecânicas que seus materiais formadores. Isso pode ser uma alternativa para o emprego desses materiais na substituição de plásticos sintéticos. Dentre os métodos empregados, não houve o predomínio de uma metodologia sobre outra. Porém, de uma forma geral, o método um (M1) pode ser escolhido como o formador de materiais com um conjunto maior de características favoráveis a aplicação e substituição de plásticos sintéticos.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACEMOGLU, M. Chemistry of polymer biodegradation and implications on parenteral drug delivery. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 277, n. 1–2, p. 133–139, 2004.

ANGLÉS, M. N.; DUFRESNE, A. Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposite materials. 2: Mechanical behavior. *Macromolecules*, v. 34, n. 9, p. 2921–2931, 2001.

AVÉROUS, L. Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: A review. *Journal of Macromolecular Science - Polymer Reviews*, v. 44, n. 3, p. 231– 274, 2004.

AVÉROUS, L.; FRINGANT, C. Association between plasticized starch and polyesters: Processing and performances of injected biodegradable systems. *Polymer Engineering and Science*, v. 41, n. 5, p. 727–734, 2001.

BALDWIN, P. M. Starch granule-associated proteins and polypeptides: A review. *Starch/Staerke*, v. 53, n. 10, p. 475–503, 2001.

BILIADERIS, C. G. Structural Transitions and Related Physical Properties of Starch. *Food Science and Technology*. Third edit ed. New York: [s.n.], 2009. p. 293–372.

BILLMEYER, F. W. *Textbook of Polymer Science*. Third edit ed. New York: [s.n.], 1984.

BLANSHARD, J. M. V. Starch granule structure and function: a physicochemical approach. 1989.

BONHOMME, S. *et al.* Environmental biodegradation of polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, v. 81, n. 3, p. 441–452, 2003.

BRITO, G. F. *et al.* Biopolímeros , Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. v. 2, p. 127–139, 2011.

BULÉON, A. *et al.* Starch granules: Structure and biosynthesis. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 23, n. 2, p. 85–112, 1998.

CAPPITELLI, F.; PRINCIPI, P.; SORLINI, C. Biodeterioration of modern materials in contemporary collections: can biotechnology help? *Trends in Biotechnology*, v. 24, n. 8, p. 350–354, 2006.

CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradable polymers. *Progress in Polymer Science (Oxford)*. [S.I: s.n.], 1998. v. 23. p. 1273–1335.

CHATANI, Y.; HASEGAWA, R.; TADOKORO, H. CHATANI, Y.; HASEGAWA, R.; TADOKORO, H. *Polym Prep Jpn*, v. 20, p. 420, 1971.

CORRADINI, E. *et al.* Amido Termoplástico. *Embrapa Instrumentação Agropecuária*. 1a edição ed. São Carlos, SP: [s.n.], 2007.

COSTERTON, J.W., LEWANDOWSKI, Z. *et al.* Microbial biofilms. *Annual Reviews of Microbiology*, v. 49, p. 711–745, 1995.

CYRAS, V. P.; ZENKLUSEN, M. C. T.; VAZQUEZ, A. Relationship between structure and properties of modified potato starch biodegradable films. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 101, n. 6, p. 4313–4319, 2006.

DA SILVA LEITE COELHO, P. H.; MORALES, A. R. Efeito da Montmorilonita Organifílica na Compatibilizaç ão e nas Propriedades Morfológicas, Mecânicas e Térmicas de Blendas de PA6/ PEBD. *Polimeros*, v. 23, n. 3, p. 410–416, 2013.

DELORT, A. M.; COMBOURIEU, B. In situ 1H NMR study of the biodegradation of xenobiotics: Application to heterocyclic compounds. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, v. 26, n. 1–2, p. 2–8, 2001.

DENARDIN, C. C.; DA SILVA, L. P. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. *Ciencia Rural*, v. 39, n. 3, p. 945–954, 2009.

DUFRESNE, A. Plasticized Starch/Tunicin Whiskers Nanocomposites. 1. Structural Analysis. p. 8344–8353, 2000.

ELIASSON, A.-C. Starch in food. [S.I: s.n.], 2004.

FAHRNGRUBER, B. *et al.* Starch/Poly(butylene succinate) Compatibilizers: Effect of Different Reaction-Approaches on the Properties of Thermoplastic Starch-Based Compostable Films. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 28, n. 1, p. 257–270, 2020. Disponível em: <a href="https://doi.org/10.1007/s10924-019-01601-0">https://doi.org/10.1007/s10924-019-01601-0</a>>.

FERREIRA, L. P. *et al.* Preparo de nanocompósitos de poli(succinato de butileno) (PBS) e argila motmorilonita organofílica via polimerização in situ. *Polimeros*, v. 24, n. 5, p. 604–611, 2014.

FORSSELL, P. M. *et al.* Phase and glass transition behaviour of concentrated barley starch-glycerol-water mixtures, a model for thermoplastic starch. *Carbohydrate Polymers*, v. 34, n. 4, p. 275–282, 1997.

FUJIMAKI, T. Processability and properties of aliphatic polyesters, "BIONOLLE", synthesized by polycondensation reaction. *Polymer Degradation and Stability*, v. 59, n. 1–3, p. 209–214, 1998.

GALLANT, D. J.; BOUCHET, B.; BALDWIN, P. M. Microscopy of starch: Evidence of a new level of granule organization. *Carbohydrate Polymers*, v. 32, n. 3–4, p. 177–191, 1997.

GAUTAM, R.; BASSI, A. S.; YANFUL, E. K. A review of biodegradation of synthetic plastic and foams. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2007.

GHOSH DASTIDAR, T.; NETRAVALI, A. N. "Green" crosslinking of native starches with malonic acid and their properties. *Carbohydrate Polymers*, v. 90, n. 4, p. 1620–1628, 2012. Disponível em: <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.07.041">http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.07.041</a>>.

GOSWAMI, P.; O'HAIRE, T. Developments in the use of green (biodegradable), recycled and biopolymer materials in technical nonwovens. [S.I.]: Elsevier Ltd, 2016. Disponível em: <a href="http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-100575-0.00003-6">http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-100575-0.00003-6</a>>.

GU, J. D. Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: Recent research advances. *International Biodeterioration and Biodegradation*, v. 52, n. 2, p. 69–91, 2003.

GUINESI, L. S. *et al.* Kinetics of thermal degradation applied to starches from different botanical origins by non-isothermal procedures. *Thermochimica Acta*, v. 447, n. 2, p. 190–196, 2006.

HASSAN, M. M.; TUCKER, N.; LE GUEN, M. J. Thermal, mechanical and viscoelastic properties of citric acid-crosslinked starch/cellulose composite foams. *Carbohydrate Polymers*, v. 230, n. November 2019, p. 115675, 2020. Disponível em: <a href="https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115675">https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115675</a>.

HIZUKURI, S. Polymodal distribution of the chain lengths of amylopectins, and its significance. *Carbohydrate Research*, v. 147, p. 342–347, 1986.

HUECK, H. J. The biodeterioration of materials: an apraisal. Int. Biodeter.

*Biodegr*, v. 48, p. 5–11, 2001.

HULLEMAN, S. H. D.; JANSSEN, F. H. P.; FEIL, H. The role of water during plasticization of native starches. *Polymer*, v. 39, n. 10, p. 2043–2048, 1998.

ICHIKAWA, Y. *et al.* Crystal structures of  $\alpha$  and  $\beta$  forms of poly(tetramethylene succinate). *J. Polymer*, v. 41, n. 12, p. 4719–4727, 2000.

ICHIKAWA, Y. . *et al.* Strain-induced crystal modification in poly(tetramethylene succinate). *Polymer*, v. 35, n. 15, p. 3338–3339, 1994.

IHN, K. J.; YOO, E.; IM, S. Structure and Morphology of Poly(tetramethylene succinate) Crystals. *Macromolecules*, v. 28, n. 7, p. 2460–2464, 1995.

JAYASEKARA, R. *et al.* Biodegradability of a selected range of polymers and polymer blends and standard methods for assessment of biodegradation. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 13, n. 3, p. 231–251, 2005.

JENKINS, J. P.; CAMERON, R. E.; DONALD, A. M. A universal feature in the structure of starch granules from different botanical sources. *Starch/Sta<sup>\*</sup>rke*, v. 45, n. 12, p. 417–420, 1993.

JIUGAO, Y.; NING, W.; MA, X. The effects of citric acid on the properties of thermoplastic starch plasticized by glycerol. *Starch/Staerke*, v. 57, n. 10, p. 494–504, 2005.

KASEEM, M.; HAMAD, K.; DERI, F. Thermoplastic starch blends: A review of recent works. *Polymer Science - Series A*, v. 54, n. 2, p. 165–176, 2012.

KIM, H. S.; YANG, H. S.; KIM, H. J. Biodegradability and mechanical properties of agro-flour-filled polybutylene succinate biocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 97, n. 4, p. 1513–1521, 2005.

LAI, S. M.; HUANG, C. K.; SHEN, H. F. Preparation and properties of biodegradable poly(butylene succinate)/starch blends. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 97, n. 1, p. 257–264, 2005.

LAI, S. M.; WU, C. S.; LIAO, H. T. The characterization of biodegradable polybutylene succinate/starch blends using HDPE-g-acrylic acid as a compatibilizer. *Polymers and Polymer Composites*, v. 14, n. 4, p. 365–376, 2006.

LEJA, K.; LEWANDOWICZ, G. Polymer biodegradation and biodegradable polymers - A review. *Polish Journal of Environmental Studies*, v. 19, n. 2, p. 255–266, 2010.

LI, J. *et al.* Comparative study on the blends of PBS/thermoplastic starch prepared from waxy and normal corn starches. *Starch/Staerke*, v. 65, n. 9–10, p. 831–839, 2013.

LI, J. H. *et al.* Starch from hull-less barley: Ultrastructure and distribution of granule-bound proteins. *Cereal Chemistry*, v. 80, n. 5, p. 524–532, 2003.

LU, S.-F.; CHEN, M.; CHEN, C. H. Mechanisms and Kinetics of Thermal Degradation of Poly(butylene succinate-co-propylene succinate)s. *Journal of* 

Applied Polymer Science, v. 123, p. 3610–3619, 2012.

LUCAS, ELIZABETE F.; SOARES, BLUMA G.; MONTEIRO, E. E. C. *Caracterização de Polímeros - Determinação de peso molecular e análise térmica*. Rio de Janeiro: E-papers, 2001. Disponível em: <www.e-papaers.com.br>.

LUCAS, N. *et al.* Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques - A review. *Chemosphere*, v. 73, n. 4, p. 429–442, 2008.

LUCHESE, C. L.; SPADA, J. C.; TESSARO, I. C. Starch content affects physicochemical properties of corn and cassava starch-based films. *Industrial Crops and Products*, v. 109, n. May, p. 619–626, 2017. Disponível em: <a href="https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.09.020">https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.09.020</a>>.

LUGAUSKAS, A.; LEVINSKAITE, L.; PEĈIULYTE, D. Micromycetes as deterioration agents of polymeric materials. *International Biodeterioration and Biodegradation*, v. 52, n. 4, p. 233–242, 2003.

MA, X. *et al.* Properties of biodegradable citric acid-modified granular starch/thermoplastic pea starch composites. *Carbohydrate Polymers*, v. 75, n. 1, p. 1–8, 2009.

MA, X. F.; YU, J. G.; FENG, J. A Mixed Plasticizer for the Preparation of Thermoplastic Starch. *Chinese Chemical Letters*, v. 15, n. 6, p. 741–744, 2004.

MADALENO, E. *et al.* Estudo do uso de plastificantes de fontes renovável em composições de PVC. *Polimeros*, v. 19, n. 4, p. 263–270, 2009.

MAJEED, Z. *et al.* A comprehensive review on biodegradable polymers and their blends used in controlled-release fertilizer processes. *Reviews in Chemical Engineering*, v. 31, n. 1, p. 69–95, 2015.

MANI, R.; BHATTACHARYA, M. Properties of injection moulded blends of starch and modified biodegradable polyesters. *European Polymer Journal* 37, Bom para MEV e DSC., v. 37, p. 515–526, 2001.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. Introdução a polímeros. [S.I: s.n.], 2003. v. 44. Disponível em: <a href="http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140154%7B%25%7D5Cnhttp://scholar.lib.vt.edu/theses/available/etd-12032002-">http://scholar.lib.vt.edu/theses/available/etd-12032002-</a>

170009/%7B%25%7D5Cnhttp://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S00323 86197856200%7B%25%7D5Cnhttp://www.scielo.br/scielo.php?script=sci%7B\_>.

MARA, S.; FRANCHETTI, M.; MARCONATO, C. Polimeros biodegradaveis uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. v. 29, n. 4, p. 811–816, 2006.

MATHEW, A. P.; DUFRESNE, A. Plasticized waxy maize starch: Effect of polyols and relative humidity on material properties. *Biomacromolecules*, v. 3, n. 5, p. 1101–1108, 2002.

MEKHILEF, N.; VERHOOGT, H. Phase inversion and dual-phase continuity in polymer blends: Theoretical predictions and experimental results. *Polymer*, v. 37, n.

18, p. 4069–4077, 1996.

MIRANDA, V. R.; CARVALHO, A. J. F. Blendas compativeis de amido termoplástico e polietileno de baixa densidade compatibilizadas com ácido cítrico TT - Compatible blends of thermoplastic starch and low density polyethylene compatibilized with citric acid. *Polímeros*, v. 21, n. 5, p. 353–360, 2011. Disponível em: <a href="http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\_arttext&pid=S0104-14282011000500004&lang=pt%5Cnhttp://www.scielo.br/pdf/po/v21n5/aop\_0796.pdf">http://www.scielo.br/scielo.br/scielo.br/scielo.br/pdf/po/v21n5/aop\_0796.pdf</a> df>.

MÜLLER, C. M. O.; PIRES, A. T. N.; YAMASHITA, F. Characterization of thermoplastic starch/poly(lactic acid) blends obtained by extrusion and thermopressing. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 23, n. 3, p. 426–434, 2012.

MUTHURAJ, R.; MISRA, M.; MOHANTY, A. K. *Biodegradable compatibilized polymer blends for packaging applications: A literature review*. [S.I: s.n.], 2018. v. 135.

NASCIMENTO, T. A.; CALADO, V.; CARVALHO, C. W. P. Development and characterization of flexible film based on starch and passion fruit mesocarp flour with nanoparticles. *Food Research International*, v. 49, n. 1, p. 588–595, 2012. Disponível em: <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2012.07.051">http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2012.07.051</a>>.

NASHED, G.; RUTGERS, R. P. G.; SOPADE, P. A. The Plasticisation Effect of Glycerol and Water on the Gelatinisation of Wheat Starch. *Starch - Stärke*, v. 55, n. 34, p. 131–137, 2003.

NAYAK, P. L. Biodegradable polymers: Opportunities and challenges. *Journal* of Macromolecular Science - Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics, v. 39 C, n. 3, p. 481–505, 1999.

NING, W. *et al.* The influence of citric acid on the properties of thermoplastic starch/linear low-density polyethylene blends. *Carbohydrate Polymers*, v. 67, n. 3, p. 446–453, 2007.

OATES CG. Towards and understanding of starch granule structure and hydrolysis. *Trends Food Sci Tech*, v. 8, n. 1, p. 375–382, 1997.

OLIVATO, J. B. *et al.* Citric acid and maleic anhydride as compatibilizers in starch/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends by one-step reactive extrusion. *Carbohydrate Polymers*, v. 87, n. 4, p. 2614–2618, 2012. Disponível em: <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.11.035">http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.11.035</a>>.

OOSTERGETEL, G. T.; VAN BRUGGEN, E. F. J. On the origin of low angle spacing in starch. *Starch/Sta"rke*, v. 41, n. 9, p. 331–335, 1989.

P. GUNATILLAKE; MAYADUNNE, R.; ADHIKARI, R. Biotechnol. *Annu. Rev.*, v. 12, p. 301, 2006.

PAOLI, M.-A. DE. *DEGRADAÇÃO E ESTABILIZAÇÃO DE POLÍMEROS*. [S.I.]: CHEMKEYS, 2008. PARKER, R.; RING, S. G. Aspects of the physical chemistry of starch. *Journal* of Cereal Science, v. 34, n. 1, p. 1–17, 2001.

PEAT, S.; WHELAN, W. J.; THOMAS, G. J. The enzymic synthesis and degradation of starch. Part XXII. Evidence of multiple branching in waxy-maize starch. A correction. *Journal of the Chemical Society*, p. 3025–3030, 1956.

PELMONT, J. Enzymes: Catalyseurs du monde vivant. [S.I: s.n.], 1995.

PÉREZ, S.; BERTOFT, E. The molecular structures of starch components and their contribution to the architecture of starch granules: A comprehensive review. *Starch/Staerke*, v. 62, n. 8, p. 389–420, 2010.

PHIRIYAWIRUT, M. *et al.* Biomass-based foam from crosslinked tapioca starch/ polybutylene succinate blend. *Journal of Renewable Materials*, v. 4, n. 3, p. 185–189, 2016.

PORTER, R. S.; WANG, L.-H. Compatibility and transesterification in binary polymer blends. *Polymer*, v. 33, n. 10, p. 2019–2030, 1992.

PRAPRUDDIVONGS, C.; WONGPREEDEE, T. Use of eggshell powder as a potential hydrolytic retardant for citric acid-filled thermoplastic starch. *Powder Technology*, Fala sobre TG do TPS e TPSR. TPSR deve ter maior estabilidade térmica do que TPS, v. 370, p. 259–267, 2020. Disponível em: <a href="https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.05.076">https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.05.076</a>>.

RAQUEZ, J. M. *et al.* Maleated thermoplastic starch by reactive extrusion. *Carbohydrate Polymers*, v. 74, n. 2, p. 159–169, 2008. Disponível em: <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.01.027">http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.01.027</a>>.

REDDY, M. M. *et al.* Biobased plastics and bionanocomposites: Current status and future opportunities. *Progress in Polymer Science*, v. 38, n. 10–11, p. 1653– 1689, 2013. Disponível em: <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.05.006">http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.05.006</a>>.

REDDY, N.; YANG, Y. Citric acid cross-linking of starch films. *Food Chemistry*, v. 118, n. 3, p. 702–711, 2010. Disponível em: <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.05.050">http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.05.050</a>>.

SANYANG, M. L. *et al.* Effect of plasticizer type and concentration on tensile, thermal and barrier properties of biodegradable films based on sugar palm (Arenga pinnata) starch. *Polymers*, v. 7, n. 6, p. 1106–1124, 2015.

SCHWACH, E.; AVÉROUS, L. Starch-based biodegradable blends: Morphology and interface properties. *Polymer International*, v. 53, n. 12, p. 2115– 2124, 2004.

SHI, R. *et al.* Characterization of citric acid/glycerol co-plasticized thermoplastic starch prepared by melt blending. *Carbohydrate Polymers*, v. 69, n. 4, p. 748–755, 2007.

SHOWA DENKO. Bionolle. p. 1–4, 2015. Disponível em: <a href="http://showa-denko.com/wp-content/uploads/2015/03/Bionolle\_2015.pdf">http://showa-denko.com/wp-content/uploads/2015/03/Bionolle\_2015.pdf</a>>.

SIMÖES, B. M. *et al.* Citric acid as crosslinking agent in starch/xanthan gum hydrogels produced by extrusion and thermopressing. *Lwt*, v. 125, n. July 2019, p. 108950, 2020. Disponível em: <a href="https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.108950">https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.108950</a>>.

TEIXEIRA, E. DE M. Utilização de amido de mandioca na preparação de novos materiais termoplásticos. 2007. 201 f. 2007.

TESTER, R. F.; KARKALAS, J. The effects of environmental conditions on the structural features and physico-chemical properties of starches. *Starch/Staerke*, v. 53, n. 10, p. 513–519, 2001.

THAKUR, R. *et al.* Starch-based films: Major factors affecting their properties. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 132, p. 1079–1089, 2019. Disponível em: <a href="https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.03.190">https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.03.190</a>>.

THIRMIZIR, M. Z. A. *et al.* Natural Weathering of Kenaf Bast Fibre-Filled Poly(Butylene Succinate) Composites: Effect of Fibre Loading and Compatibiliser Addition. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 19, n. 1, p. 263–273, 2011.

TSUJI, H.; IKADA, Y. Properties and morphology of poly(L-lactide) 4. Effects of structural parameters on long-term hydrolysis of poly(L-lactide) in phosphatebuffered solution. *Polymer Degradation and Stability*, v. 67, n. 1, p. 179–189, 2000.

TUOMELA M., VIKMAN M., HATAKKA A., I. M. Biodegradation of lignin in a compost environment: a review. *Biores Technol*, v. 72, p. 169, 2000.

UNEP - UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME -. Marine plastic debris and microplastics – Global lessons and research to inspire action and guide policy change. Marine plastic debris and microplastics – Global lessons and research to inspire action and guide policy change. United Nations Environment Programme, Nairobi. [S.I: s.n.]., 2016

VALERO-VALDIVIESO, M. F.; ORTEGÓN, Y.; USCATEGUI, Y. Biopolímeros: Avances y perspectivas. *DYNA (Colombia)*, v. 80, n. 181, p. 171–180, 2013.

VAN SOEST, J. J. G. *et al.* Crystallinity in starch bioplastics. *Industrial Crops and Products*, v. 5, n. 1, p. 11–22, 1996.

VAN SOEST, J. J. G.; VLIEGENTHART, J. F. G. Crystallinity in starch plastics: Consequences for material properties. *Trends in Biotechnology*, v. 15, n. 6, p. 208–213, 1997.

VANDEPUTTE, G. E.; DELCOUR, J. A. From sucrose to starch granule to starch physical behaviour: A focus on rice starch. *Carbohydrate Polymers*, v. 58, n. 3, p. 245–266, 2004.

VASSILIOU, A. A.; CHRISSAFIS, K.; BIKIARIS, D. N. In situ prepared PBSu/SiO2 nanocomposites. Study of thermal degradation mechanism. *Thermochimica Acta*, v. 495, n. 1–2, p. 120–128, 2009.

VROMAN, I.; TIGHZERT, L. Biodegradable polymers. *Materials*, v. 2, n. 2, p. 307–344, 2009.

WALSH, J. H. Ecological considerations of biodeterioration. *Int. Biodeter. Biodegr.*, v. 48, p. 16–25, 2001.

WALTER, M. *et al.* Amido resistente: características físico-químicas, propriedades fisiológicas e metodologias de quantificação Resistant starch: physico-chemical characteristics, physiological properties and quantification methodologies. v. 35435, n. 4, p. 974–980, 2005.

WANG, S. *et al.* New insights on the mechanism of acid degradation of pea starch. *Carbohydrate Polymers*, v. 87, n. 3, p. 1941–1949, 2012. Disponível em: <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.09.093">http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.09.093</a>>.

WANG, S. *et al.* Starch Retrogradation: A Comprehensive Review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, v. 14, n. 5, p. 568–585, 2015.

WANG, S.; COPELAND, L. Effect of Acid Hydrolysis on Starch Structure and Functionality: A Review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, v. 55, n. 8, p. 1079–1095, 2015.

WANG, X. L.; YANG, K. K.; WANG, Y. Z. Properties of starch blends with biodegradable polymers. *Journal of Macromolecular Science - Polymer Reviews*, v. 43, n. 3, p. 385–409, 2003.

WANG, X.; ZHOU, J.; LI, L. Multiple melting behavior of poly(butylene succinate). *European Polymer Journal*, v. 43, n. 8, p. 3163–3170, 2007.

WING, R. E. Starch citrate: Preparation and ion exchange properties. *Starch/Staerke*, v. 48, n. 7–8, p. 275–279, 1996.

WU, H. *et al.* Effect of citric acid induced crosslinking on the structure and properties of potato starch/chitosan composite films. *Food Hydrocolloids*, v. 97, n. March, p. 105208, 2019. Disponível em: <a href="https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.105208">https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.105208</a>>.

XU, J.; GUO, B.-H. Microbial Succinic Acid, Its Polymer Poly(butylene succinate), and Applications. *Plastics from Bacteria*, v. 14, p. 85–119, 2010.

YANG, C. Q., WANG, X., & KANG, I. Ester cross-linking of cotton fabric by polymeric carboxylic acids and citric acid. *Textile Research Journal*, v. 67, n. 5, p. 334–342, 1997.

YANG, C. Q.; ANDREWS, B. A. K. Infrared spectroscopic studies of the nonformaldehyde durable press finishing of cotton fabrics by use of polycarboxylic acids. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 43, p. 1609–1616, 1991.

YIN, Q. *et al.* Fabrication and characterisation of thermoplastic starch/poly(butylene succinate) blends with maleated poly (butylene succinate) as compatibiliser. *Plastics, Rubber and Composites*, v. 44, n. 9, p. 362–367, 2015.

ZENG, J. B. *et al.* Bio-based blends of starch and poly(butylene succinate) with improved miscibility, mechanical properties, and reduced water absorption. *Carbohydrate Polymers*, v. 83, n. 2, p. 762–768, 2011. Disponível em:

<a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.08.051">http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.08.051</a>>.

ZHENG, L. *et al.* Investigation on isothermal crystallization, melting behaviors, and spherulitic morphologies of multiblock copolymers containing poly(butylene succinate) and poly(1,2-propylene succinate). *Journal of Applied Polymer Science*, v. 119, n. 4, p. 2124–2134, 2011.

ZHU, F. Composition, structure, physicochemical properties, and modifications of cassava starch. *Carbohydrate Polymers*, v. 122, p. 456–480, 2015. Disponível em: <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.10.063">http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.10.063</a>>.

ZIA-UD-DIN; XIONG, H.; FEI, P. Physical and chemical modification of starches: A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, v. 57, n. 12, p. 2691–2705, 2017. Disponível em: <a href="http://dx.doi.org/10.1080/10408398.2015.1087379">http://dx.doi.org/10.1080/10408398.2015.1087379</a>>.

ZOBEL, H. F. Starch Crystal Transformations and Their Industrial Importance. *Starch - Stärke*, v. 40, n. 1, p. 1–7, 1988.