

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

PROCESSAMENTO REATIVO DE BLENDS DE AMIDO  
TERMOPLÁSTICO/POLI(BUTILENO SUCCINATO) (TPS/PBS)

Raul Franklin Andrade Santos

São Carlos-SP  
2022



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E**  
**ENGENHARIA DE MATERIAIS**

PROCESSAMENTO REATIVO DE BLENDS DE AMIDO  
TERMOPLÁSTICO/POLI(BUTILENO SUCCINATO) (TPS/PBS)

Raul Franklin Andrade Santos

Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e  
Engenharia de Materiais como requisito  
parcial à obtenção do título de MESTRE EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientadora: Dra. Alessandra de Almeida Lucas

Coorientadora: Dra. Patrícia Santiago de Oliveira Patricio

Agência Financiadora: CNPq - Processo: 132347/2020-2

São Carlos-SP  
2022



VITAE

Bacharel em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Sergipe  
(2019).





**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

---

**Folha de Aprovação**

---

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Raul Franklin Andrade Santos, realizada em 11/08/2022.

**Comissão Julgadora:**

Profa. Dra. Alessandra de Almeida Lucas (UFSCar)

Profa. Dra. Sílvia Helena Prado Bettini (UFSCar)

Profa. Dra. Jânia Betânia Alves da Silva (UFRB)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.



## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais por investirem na minha educação e por todo apoio e incentivo necessário.

Agradeço a minha orientadora Profa. Dra. Alessandra de Almeida Lucas e a minha coorientadora Profa. Dra. Patrícia Santiago de Oliveira Patricio do CEFET - MG pela orientação, disposição e sugestões durante a pesquisa.

As Profas. Dra. Sílvia Helena Prado Bettini (UFSCar) e Dra. Jania Betania Alves da Silva (UFRB) pela disponibilidade e aceito do convite de participação da banca examinadora.

Ao Prof. Dr. Francys Kley Vieira Moreira, cujas sugestões e indagações durante a qualificação, contribuíram para a realização da pesquisa.

A Profa. Dra. Maria Inês Basso Bernardi do Instituto de Física de São Carlos (IFSC) - USP, pela realização dos ensaios de DRX.

Agradeço aos amigos Bia Suquisaqui, Amanda Akemy, Ramon Resende, Aline Vasconcelos e Marcos Basaglia que bastante contribuíram para o desenvolvimento desse trabalho e em especial, ao amigo Gustavo Duarte por toda ajuda durante a pesquisa, através do suporte, dos conselhos e sugestões.

A amiga Iara Oliveira pela amizade e apoio ao longo do mestrado.

Aos amigos do laboratório de polímeros, Jéssica Pereira, Giu de Mitri, Matheus Saccardo, Ewerton Teotônio, Rean Toniazzo e Paulo Fernandes pela amizade, conversas e risadas que tornaram o caminho mais descontraído.

Aos técnicos do laboratório Osvaldinho e Fernando.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos.

Ao CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo 132347/2020-2.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.



## RESUMO

O amido termoplástico é um polímero natural e biodegradável. Contudo, apresenta algumas desvantagens atribuídas a seu caráter hidrofílico, baixas propriedades mecânicas e ao fenômeno de retrogradação. Essas limitações, podem ser contornadas através da mistura com poliésteres biodegradáveis, como também mediante a modificação química do amido. Nesse contexto, blendas de amido de mandioca com poli(butileno succinato) (PBS) e ácido cítrico, foram processadas em um reômetro de torque Haake, seguido de termoprensagem. A velocidade de processamento variou em 80, 100 e 120 rpm. O teor do ácido cítrico adicionado foi de 0, 1, 3 e 5%. Para a gelatinização do amido, foi utilizado apenas o glicerol como plastificante, além da água residual do mesmo. As amostras foram caracterizadas por reometria de torque, medidas de absorção de água, perda de massa em água, ângulo de contato, difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho (FTIR-ATR) e análise visual. Os resultados de reometria demonstraram diminuição no torque, na presença do ácido cítrico, indicando a ocorrência de hidrólise ácida e/ou a ação lubrificante do ácido. O percentual de água absorvida diminuiu, com o aumento do teor do ácido, enquanto a perda de massa aumentou, influenciando nos resultados de absorção. O ângulo de contato diminuiu para as amostras contendo ácido. No DRX foram verificados picos de difração associados a cristalinidade residual do amido, enquanto a análise morfológica demonstrou a presença de grânulos de amido nativo após a gelatinização. As amostras processadas a 120 rpm e com maior teor de ácido, apresentaram uma morfologia mais homogênea entre as fases. No FTIR foi observado os grupos químicos funcionais dos polímeros que compõem a blenda. Visualmente, a adição do ácido cítrico provocou mudança na coloração das amostras. A variação da velocidade de mistura não influenciou significativamente nos resultados das análises.

**Palavras-chave:** Amido termoplástico; Poli(butileno succinato); Blenda.



## ABSTRACT

### REACTIVE PROCESSING OF THERMOPLASTIC STARCH/POLY(BUTYLENE SUCCINATE) (TPS/PBS) BLENDS

Thermoplastic starch is a natural and biodegradable polymer. However, it has some disadvantages attributed to its hydrophilic character, low mechanical properties and the phenomenon of retrogradation. These limitations can be overcome by mixing with biodegradable polyesters, as well as by chemically modifying the starch. In this context, blends of cassava starch with poly(butylene succinate) (PBS) and citric acid were processed in a Haake torque rheometer, followed by thermopressing. The processing speed varied at 80, 100 and 120 rpm. The content of added citric acid was 0, 1, 3 and 5 wt.%. For the gelatinization of starch, only glycerol was used as a plasticizer, in addition to its residual water. The samples were characterized by torque rheometry, water absorption measurements, water weight loss, contact angle, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), infrared spectroscopy (FTIR-ATR) and visual analysis. The rheometry results demonstrated a decrease in torque in the presence of citric acid, indicating the occurrence of acid hydrolysis and/or the lubricating action of the acid. The percentage of water absorbed decreased with the increase in acid content, while weight loss increased, influencing the absorption results. The contact angle decreased for the acid-containing samples. In XRD, diffraction peaks associated with residual starch crystallinity were verified, while morphological analysis demonstrated the presence of native starch granules after gelatinization. Samples processed at 120 rpm and with higher acid content showed a more homogeneous morphology between phases. In FTIR, the functional chemical groups of the polymers that make up the blend were observed. Visually, the addition of citric acid caused a change in the color of the samples. Variation in mixing speed did not significantly influence the analysis results.

**Keywords:** Thermoplastic starch; Poly(butylene succinate); Blend.



## PUBLICAÇÕES

- SANTOS, R. F. A.; URUEÑA, G. A. D.; PATRICIO, P. S. O.; LUCAS, A. A. Blendas de amido de mandioca com poli(butileno succinato) (PBS) obtidas variando a velocidade de processamento. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS. Águas de Lindóia - SP. Novembro, 2022
- SANTOS, R. F. A.; URUEÑA, G. A. D.; PATRICIO, P. S. O.; LUCAS, A. A. Evaluation of the effect of different levels of citric acid on the physicochemical properties of cassava starch/poly(butylene succinate) blends. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS. Joinville - SC. Outubro, 2023



## ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT .....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS .....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xvii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1 Polímeros biodegradáveis.....	5
2.2 Amido.....	7
2.2.1 Estrutura .....	8
2.2.2 Cristalinidade do amido.....	10
2.3 Amido termoplástico.....	13
2.3.1 Gelatinização .....	14
2.3.1.1 Plastificantes .....	16
2.3.2 Retrogradação .....	20
2.4 Modificação química do amido.....	22
2.4.1 Reticulação .....	22
2.4.1.1 Ácido cítrico.....	23
2.4.2 Hidrólise ácida.....	26
2.5 Poliésteres alifáticos biodegradáveis .....	28
2.5.1 Poli(butileno succinato) (PBS).....	29
2.6 Blendas de amido termoplástico/poliéster.....	31
2.6.1 Reação de transesterificação.....	32
3 MATERIAIS E MÉTODOS .....	35
3.1 Materiais .....	35
3.1.1 Amido.....	35

3.1.2	Poli(butileno succinato) (PBS).....	35
3.1.3	Reagentes.....	36
3.1.3.1	Plastificante .....	36
3.1.3.2	Ácido cítrico (AC) .....	36
3.2	Procedimento experimental .....	36
3.2.1	Secagem e pré-mistura dos materiais.....	36
3.2.2	Processamento das blendas de amido termoplástico .....	37
3.2.3	Obtenção dos corpos de prova por termoprensagem .....	39
3.3	Métodos de caracterização .....	40
3.3.1	Reometria de torque .....	40
3.3.2	Absorção de água .....	40
3.3.3	Perda de massa em água .....	41
3.3.4	Medidas de ângulo de contato .....	42
3.3.5	Análise estatística .....	43
3.3.6	Difração de raios-X (DRX).....	43
3.3.7	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	44
3.3.8	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR-ATR) .....	44
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	45
4.1	Reometria de torque .....	45
4.2	Propriedades físico-químicas .....	50
4.2.1	Absorção de água .....	50
4.2.2	Perda de massa em água .....	53
4.2.3	Ângulo de contato .....	55
4.3	Difração de raios-X (DRX) .....	58
4.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	64
4.5	Espectroscopia de infravermelho (FTIR-ATR) .....	71
4.6	Aspecto visual .....	75
5	CONCLUSÕES .....	77
6	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS .....	79
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	81
	APÊNDICE A.....	99

**ÍNDICE DE TABELAS**

	Pág.
Tabela 2.1 - Características de amidos de diferentes fontes botânicas .....	8
Tabela 2.2 - Ângulos de difração atribuídos às estruturas do amido.....	13
Tabela 2.3 - Propriedades físico-químicas do glicerol.....	18
Tabela 2.4 - Poliésteres alifáticos biodegradáveis .....	28
Tabela 2.5 - Propriedades físicas e mecânicas do PBS em relação às poliolefinas .....	30
Tabela 3.1 - Características típicas do PBS.....	35
Tabela 3.2 - Composição das blendas de TPS/PBS .....	37
Tabela 3.3 - Identificação das amostras de acordo com o processamento e o teor do ácido cítrico .....	38
Tabela 4.1 - Ângulo de contato do TPS, do PBS e das blendas com diferentes teores de ácido cítrico e processadas em diferentes velocidades.....	56
Tabela 4.2 - Índice de cristalinidade das blendas de amido armazenadas durante 7 e 42 dias após o processamento .....	62
Tabela 4.3 - Grupos funcionais das bandas de absorção das blendas de amido .....	74



## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1 - Produção global de polímeros biodegradáveis em 2021 e estimativa até 2026 .....	6
Figura 2.2 - Tipos de polímeros biodegradáveis produzidos em 2021 .....	6
Figura 2.3 - Estrutura química da amilose.....	9
Figura 2.4 - Estrutura química da amilopectina .....	9
Figura 2.5 - Representação da estrutura da amilopectina ramificada, seguindo o modelo de cluster. A, B e C são os tipos de cadeias; as linhas representam as cadeias formadas por unidades de glicose, unidas por ligações $\alpha$ - (1→4); a seta representa a ligação $\alpha$ - (1→6) e $\emptyset$ a extremidade redutora.....	10
Figura 2.6 - Representação esquemática da estrutura do grânulo de amido nativo.....	11
Figura 2.7 - Difrátogramas de raios-X dos tipos de estruturas do amido .....	12
Figura 2.8 - Ilustração representativa do processo de gelatinização dos grânulos de amido. a) grânulos de amido em sua forma nativa, b) grânulos inchados, c) rompimento dos grânulos e lixiviação da amilose e d) grânulos colapsados dispersos em uma matriz de amilose .....	15
Figura 2.9 - Representação esquemática do comportamento dos grânulos de amido durante o processamento no Haake.....	16
Figura 2.10 - Estrutura química do glicerol.....	18
Figura 2.11 - Esquema do processo de retrogradação do amido gelatinizado	20
Figura 2.12 - Estrutura química do ácido cítrico .....	23
Figura 2.13 - Mecanismo proposto da reticulação do amido com ácido cítrico	24
Figura 2.14 - Modelo proposto de uma possível interação entre o ácido cítrico, o glicerol e o amido .....	26
Figura 2.15 - Síntese do poli(butileno succinato) .....	29
Figura 2.16 - Reação de transesterificação.....	33
Figura 3.1 - Fluxograma geral das etapas envolvidas durante o experimento .	36
Figura 3.2 - Reômetro de torque Haake, com rotores do tipo “roller” .....	38
Figura 3.3 - Prensa hidráulica térmica.....	39
Figura 3.4 - Corpos de prova da blenda pura e com ácido cítrico .....	40

Figura 3.5 - Ensaio de absorção de água .....	41
Figura 3.6 - Ângulo de contato em função da forma da gota d'água sobre uma superfície.....	42
Figura 4.1 - Curva de torque do amido de mandioca e do PBS .....	45
Figura 4.2 - Torque em função do tempo do amido de mandioca e da blenda de TPS/PBS pura a 80 rpm.....	46
Figura 4.3 - Curva de torque das blendas de TPS/PBS com ácido cítrico (0-5%) e processadas em a) 80, b) 100 e c) 120 rpm.....	48
Figura 4.4 - Esquema proposto da hidrólise ácida da cadeia de amido .....	49
Figura 4.5 - Absorção de água em função do tempo de imersão das blendas de TPS/PBS pura e com ácido cítrico, processadas a a) 80, b) 100 e c) 120 rpm	50
Figura 4.6 - Mecanismo proposto da reação entre o ácido cítrico e o amido ...	52
Figura 4.7 - Medidas de perda de massa das blendas sem e com ácido cítrico (0-5%), processadas a a) 80, b) 100 e c) 120 rpm .....	54
Figura 4.8 - Difractogramas de raios-X do a) amido de mandioca e do b) PBS.	58
Figura 4.9 - Difractogramas das blendas de TPS/PBS com ácido cítrico (0-5%), processadas a a) 80, b) 100 e 120 rpm. (7 dias).....	59
Figura 4.10 - Difractogramas das blendas de TPS/PBS com ácido cítrico (0-5%), processadas a uma velocidade de a) 80, b) 100 e 120 rpm. (42 dias).....	61
Figura 4.11 - Superfície de fratura das blendas de TPS/PBS sem e com ácido cítrico e processadas em diferentes velocidades .....	65
Figura 4.12 - Micrografia das blendas de TPS/PBS pura e com ácido cítrico processadas a 120 rpm.....	66
Figura 4.13 - Imagem obtida por MEV da blenda contendo 5% de ácido cítrico, processada a 120 rpm.....	68
Figura 4.14 - Espectro de FTIR na região de 3600 a 400 $\text{cm}^{-1}$ das blendas de TPS/PBS sem e com ácido cítrico (0-5%).....	72
Figura 4.15 - Coloração das amostras contendo diferentes teores de ácido cítrico.....	75

## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

- AC:** Ácido Cítrico
- ATR:** Refletância Total Atenuada
- ASTM:** American Society for Testing and Materials
- DRX:** Difração de Raios-X
- FTIR:** Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
- IUPAC:** International Union of Pure and Applied Chemistry
- MEV:** Microscopia Eletrônica de Varredura
- MTPS:** TPS Enxertado com Anidrido Maléico
- P.A.:** Puro Para Análise
- PBAT:** Poli(butileno adipato co-tereftalato)
- PBS:** Poli(butileno succinato)
- PCL:** Policaprolactona
- PEAD:** Polietileno de Alta Densidade
- PEBD:** Polietileno de Baixa Densidade
- pH:** Potencial Hidrogeniônico
- PHA:** Poli(hidroxicanoatos)
- PHB:** Polihidroxibutirato
- PHV:** Polihidroxivalerato
- PLA:** Poli(ácido láctico)
- PP:** Polipropileno
- rPBS:** PBS Enxertado com Anidrido Maléico
- rpm:** Rotação por Minuto
- Tg:** Temperatura de Transição Vítrea
- TPS:** Amido Termoplástico
- UV-Vis:** Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível
- Xc:** Índice de Cristalinidade
- α:** Alfa
- θ:** Teta



## 1 INTRODUÇÃO

A preocupação ambiental tem aumentado, em relação à utilização e à disposição inadequada de materiais poliméricos de base petroquímica não biodegradáveis, principalmente os de vida útil curta, como embalagens, sacolas e produtos descartáveis [1]. Desse modo, nos últimos anos o desenvolvimento de polímeros ambientalmente amigáveis, definido como biodegradáveis, têm sido estudado como uma forma de contornar esse problema [2].

Atualmente, alternativas vêm sendo desenvolvidas buscando o aperfeiçoamento desses materiais, focando na redução do custo, no aprimoramento do processo de obtenção e nas propriedades dos produtos de origem biológica [3]. Sendo assim, polímeros provenientes de fontes naturais, como os polissacarídeos, têm demonstrado ser uma alternativa capaz de amenizar as desvantagens provocadas pela disposição inadequada de polímeros não biodegradáveis [4].

Pertencente à família dos polissacarídeos, o amido é um polímero natural [5], que vem sendo utilizado como uma alternativa promissora, à substituição de forma parcial de materiais poliméricos sintéticos, caracterizados como não biodegradáveis [6], em função da sua biodegradabilidade, disponibilidade e baixo custo [2, 7].

No estado nativo, o amido não pode ser processado como um material termoplástico, devido à presença de fortes ligações de hidrogênio intra e intermoleculares [3], que promovem ao polímero uma temperatura de fusão maior que a de decomposição [7].

Apesar disso, o processamento do amido por rotas convencionais pode ser conseguido através da perda de sua ordem molecular, em um processo denominado de gelatinização [8], onde, na presença de um plastificante (água, glicerol, etc.) e sob a ação de elevadas taxas de cisalhamento e de temperatura [9, 10], o material é submetido à ação de uma combinação de energia térmica e mecânica, que possibilita a formação de outro material idealmente homogêneo por estar totalmente desestruturado, denominado amido termoplástico (TPS) [11-12].

O amido termoplástico pode ser processado por processos de moldagem, frequentemente utilizados durante o processamento de polímeros sintéticos, como moldagem por extrusão e injeção [11]. Contudo, possui algumas limitações associadas ao seu caráter hidrofílico, baixa estabilidade térmica e às suas propriedades mecânicas indesejáveis [10] e, além disso, devido à ocorrência do fenômeno de retrogradação [11].

Desta forma, promover a mistura entre o amido termoplástico e outros polímeros biodegradáveis, como os poliésteres, pode ser uma alternativa para contornar as limitações apresentadas [13]. Logo, diversas pesquisas têm sido desenvolvidas em blendas de amido com poliésteres biodegradáveis, como o poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) [14], policaprolactona (PCL) [15], poli(ácido láctico) (PLA) [16], poli(butileno succinato) (PBS) [17].

O poli(butileno succinato) (PBS) é um poliéster biodegradável que tem sido empregado no desenvolvimento de blenda com amido termoplástico, não somente devido à sua biodegradabilidade, mas também atribuído às suas propriedades mecânicas, normalmente similares às dos polímeros termoplásticos convencionais, como o PE e o PP [18].

Kaseem *et al.* [19] desenvolveram e publicaram em 2012 uma revisão, referente a blendas à base de amido termoplástico com diferentes tipos de poliésteres biodegradáveis, no qual foi encontrado apenas uma publicação atribuída a blenda de TPS/PBS. Atualmente, outros trabalhos foram desenvolvidos, como os de Shamsuri e Md. Jamil [20] e Yin *et al.* [21], porém em um nível consideravelmente menor em relação às pesquisas com outros poliésteres biodegradáveis, justificando o uso do mesmo no presente trabalho.

Além da mistura com outros poliésteres, o uso do método de reticulação tem demonstrado ser promissor no desempenho de produtos à base de polissacarídeos. Diante disso, são empregados alguns agentes de reticulação, como o ácido bórico, ferúlico [22], glutaraldeído e epícloridrina [23], porém alguns desses agentes são de natureza tóxica, conseqüentemente possuem aplicação limitada [24-25]. Desta forma, o ácido cítrico, definido como um ácido orgânico, possui alto potencial para ser utilizado como reticulante [26], sendo um produto químico de relativo baixo custo e de natureza atóxica [27].

Contudo, durante o desenvolvimento dessa pesquisa, não foram encontradas publicações reportando o desenvolvimento de blendas TPS/PBS utilizando reagentes que contêm ácidos carboxílicos como agente reticulante. Há publicações [28-30] no estudo de blendas de amido utilizando o ácido carboxílico, porém com outros tipos de poliésteres biodegradáveis, como o PLA e o PBAT. No trabalho de Phiriyawirut *et al.*, [31] foi produzido espumas de amido reticulado com PBS, mas utilizando o glioxal como reticulante.

Desse modo, no desenvolvimento desse trabalho, a obtenção de blendas biodegradáveis de amido termoplástico e PBS (TPS/PBS) contendo ácido cítrico, apresenta uma nova proposta de estudo onde será avaliada a influência da variação do teor do ácido cítrico e da velocidade de processamento, na reometria de torque e nas propriedades físico-químicas, morfológicas e microestruturais das blendas de amido.



## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Polímeros biodegradáveis

O conceito de biodegradação de um material polimérico, envolve um processo no qual ocorre o comprometimento das propriedades físicas e químicas do polímero, assim como a redução da sua massa molar [32], sendo o resultado da ação da atividade enzimática e/ou da decomposição química provocada por microrganismos, como bactérias, fungos, etc. [32-33]. Durante esta etapa, o material polimérico é convertido em água, metano, compostos inorgânicos, dióxido de carbono ou em biomassa [34].

Considerando a origem da matéria-prima, estes polímeros são classificados basicamente em dois grupos: polímeros biodegradáveis, obtidos a partir de recursos renováveis e os não renováveis de fonte fóssil [35]. No entanto, a biodegradação dos materiais poliméricos não depende exclusivamente apenas da sua origem [33], ou melhor, não é um fator determinante em relação às propriedades biodegradáveis do polímero. Desta forma, a biodegradabilidade é definida a partir da estrutura química que o polímero apresenta [33, 36-37], ao invés da matéria-prima a partir do qual o polímero é sintetizado, uma vez que existem polímeros de base petroquímica que são biodegradáveis, como o PCL e o PBS [37].

O polímero biodegradável pode apresentar limitação em termos de sua biodegradabilidade, caso as condições ambientais não sejam apropriadas. Logo, a biodegradabilidade dos polímeros pode ser determinada através de ensaios realizados em laboratório, dos quais submetem os materiais à ação microbiana, à água e ao solo. Desse modo, a degradação do polímero é acompanhada e medida, através do CO<sub>2</sub> gerado ou mediante o nível de O<sub>2</sub> consumido [36].

De acordo com os dados divulgados pela European Bioplastics [38], em 2021 a produção de materiais plásticos de origem biológica (Bio-based) atingiu 2.42 milhões de toneladas, dos quais 1.55 milhões referem-se a polímeros biodegradáveis, como apresentado no gráfico da Figura 2.1, correspondendo 64,2% da produção total e apresentando um aumento de 25,3% em relação a 2020.

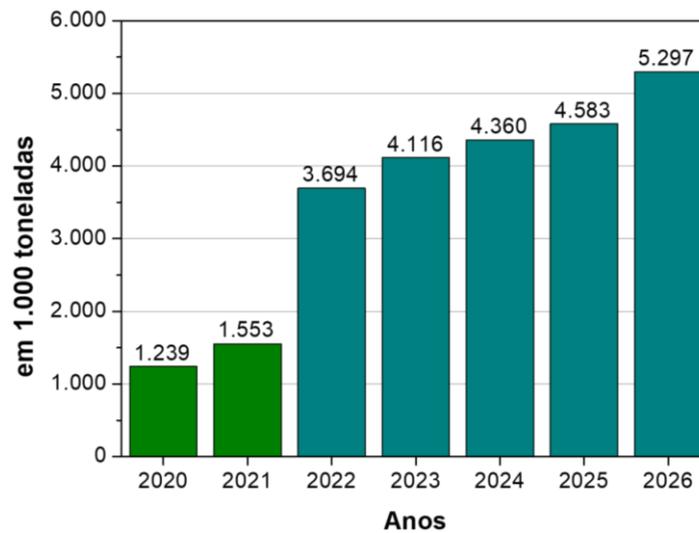


Figura 2.1 - Produção global de polímeros biodegradáveis em 2021 e estimativa até 2026. Adaptada de [38].

Por meio de uma estimativa, como apresentado no gráfico da Figura 2.1, é proposto que até 2026 a produção de polímeros biodegradáveis aumente ao longo dos anos, com 5.3 milhões de toneladas sendo produzido, o que corresponderá a 69,6% da produção total estimada de 7.59 milhões de toneladas de bioplásticos [38]. A Figura 2.2 aponta os polímeros biodegradáveis mais produzidos em 2021, com destaque para o PBAT, o PLA e as blendas de amido, sendo, portanto, uma tendência do uso deste material, justificando novos estudos que visem a sua melhoria.

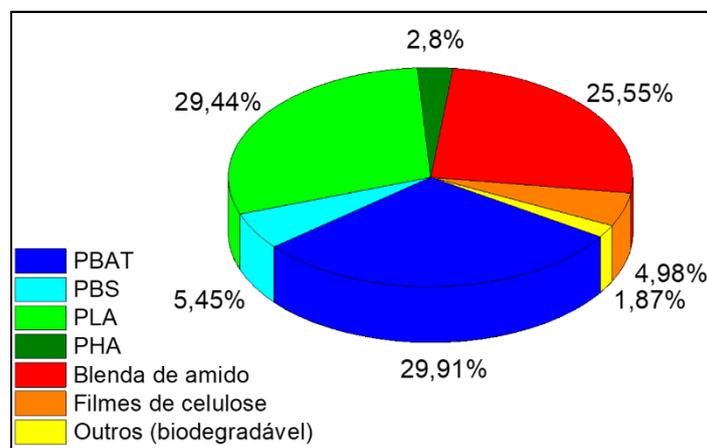


Figura 2.2 - Tipos de polímeros biodegradáveis produzidos em 2021. Adaptada de [38].

## 2.2 Amido

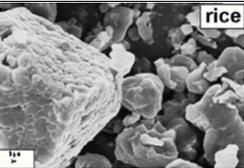
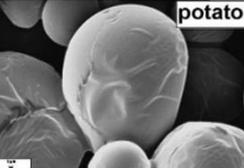
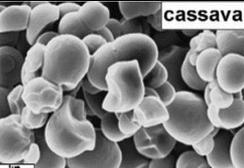
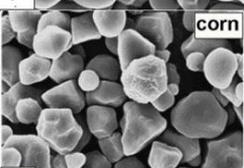
O amido é um exemplo de polissacarídeo [11], sendo um dos polímeros naturais de mais baixo custo e com considerável disponibilidade [32], que apenas atrás da celulose, é o segundo polissacarídeo encontrado de forma mais abundante [39-40], sendo a mais importante fonte de armazenamento de energia presente nas plantas [39]. Logo, como sendo o principal carboidrato de reserva, pode ser extraído a partir de diferentes regiões da planta, como frutos, sementes, raízes e tubérculos [41].

A produção do amido ocorre por meio de duas diferentes organelas, os cloroplastos encontrados em folhas verdes e os amiloplastos [42]. A etapa de formação do amido ocorre durante a fotossíntese, onde para crescer a planta produz glicose que é o monômero base do amido. Este processo ocorre através da conversão do carbono, capturado da atmosfera pela planta, em moléculas de glicose. A partir destas moléculas, ocorre a etapa de síntese do amido [43].

O amido é encontrado na maior parte dos tecidos vegetais [44], permanecendo armazenado na forma de grânulos, sendo definido a partir deste estado como amido nativo [45]. Os grânulos de amido são caracterizados por apresentarem diferentes formatos e tamanhos, como também diferentes: distribuição de tamanho e composição química [46], sofrendo influência da fonte da qual é extraído [11].

O tamanho do grânulo está normalmente associado ao seu diâmetro médio [47]. Portanto, em função da origem botânica de obtenção do grânulo, este pode apresentar diâmetros que pode variar de 0,1 a 200  $\mu\text{m}$  [48-49]. As propriedades físico-químicas observadas em amidos provenientes de fontes distintas, é resultado da distribuição do comprimento das cadeias de amilopectina, do teor de amilose e do tamanho que os grânulos apresentam [50]. A Tabela 2.1 apresenta algumas características relacionadas ao tamanho e ao formato dos grânulos, dos amidos mais comuns obtidos de diferentes fontes.

Tabela 2.1 - Características de amidos de diferentes fontes botânicas. Adaptada de [51].

Fonte do amido	Formato do grânulo	Diâmetro ( $\mu\text{m}$ )
Arroz		1,5 – 4,0
Batata		20 – 33
Mandioca		11 – 18
Milho		8,0 – 15

### 2.2.1 Estrutura

O amido é composto por dois principais tipos de macromoléculas, a amilose e a amilopectina [52-53]. Normalmente, no amido nativo o teor de amilose corresponde a uma fração de aproximadamente 20 – 30%, enquanto a amilopectina varia de 70 – 80% [54-55]. O grânulo também é composto por outros componentes, como minerais, ácidos graxos livres [46], proteínas, lipídios, mas em menores proporções [3, 44].

A amilose é caracterizada como sendo predominantemente linear [44, 56], formada por unidades de D-glicose unidas por ligações glicosídicas  $\alpha$  - (1 $\rightarrow$ 4) [3, 57] e com massa molar na faixa de  $10^5$  –  $10^6$  g/mol [52, 58-59]. As cadeias de amilose apresentam-se sob a forma de uma hélice [57], com grau de polimerização que compreende valores na faixa de 500 a 6000 unidades de glicose [56, 60]. A estrutura química da amilose está ilustrada na Figura 2.3.

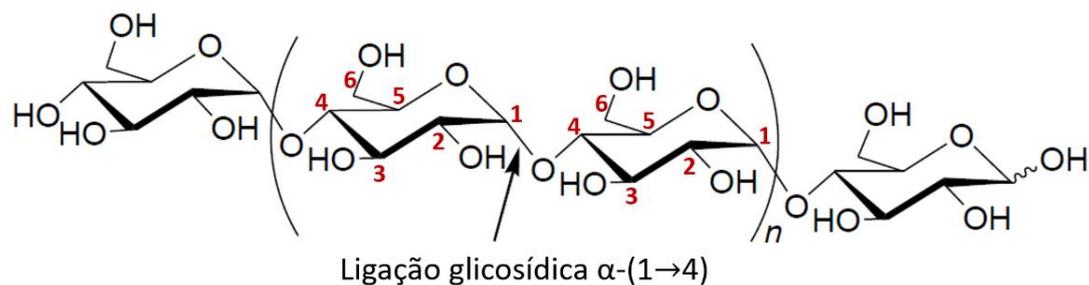


Figura 2.3 - Estrutura química da amilose. Adaptada de [61].

A amilopectina é altamente ramificada, sendo formada por unidades de D-glicose ligadas por ligações glicosídicas  $\alpha$  - (1 $\rightarrow$ 4), enquanto as ramificações ligam-se através de ligações  $\alpha$  - (1 $\rightarrow$ 6) [3, 57]. Os pontos de ramificação na amilopectina, estão presente em uma proporção média de 5% [62]. Além disso, as ramificações normalmente ocorrem para cada 24 – 30 unidades de glicose [53, 57]. Possui uma massa molar maior que a da amilose, na faixa de  $10^7$  –  $10^9$  g/mol [52, 58-59]. O grau de polimerização varia entre  $3 \times 10^5$  a  $3 \times 10^6$  unidades de glicose [56, 60], porém considerando apenas as cadeias individuais de amilopectina, em termos de quantidade, variam entre 10 a 100 unidades [47, 60]. A Figura 2.4 representa a estrutura química da amilopectina.

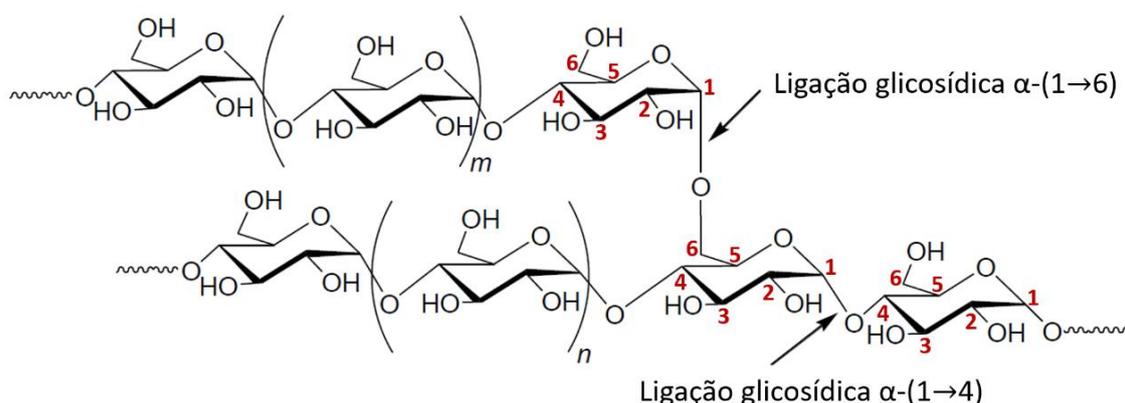


Figura 2.4 - Estrutura química da amilopectina. Adaptada de [61].

A amilopectina tem sua estrutura definida, por meio de um modelo que se baseia em cachos ou clusters [60]. A Figura 2.5 ilustra uma representação esquemática da organização estrutural das cadeias de amilopectina.

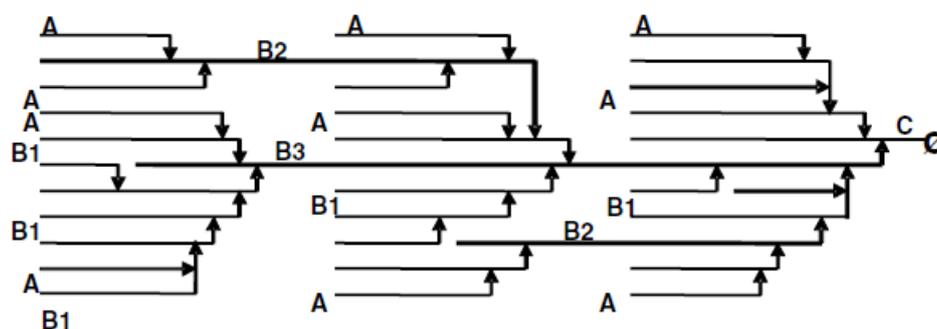


Figura 2.5 - Representação da estrutura da amilopectina ramificada, seguindo o modelo de cluster. A, B e C são os tipos de cadeias; as linhas representam as cadeias formadas por unidades de glicose, unidas por ligações  $\alpha$  - (1→4); a seta representa a ligação  $\alpha$  - (1→6) e  $\emptyset$  é a extremidade redutora [60].

O modelo de cluster é normalmente o modelo mais aceito para representar a estrutura da amilopectina, onde descreve que três diferentes tipos de cadeias compõem as moléculas de amilopectina, cadeias do tipo A, B e C [58]. As cadeias do tipo A são as cadeias externas e mais curtas [63]. Estas cadeias, ligam-se às cadeias do tipo B através de ligações  $\alpha$  - (1→6) [55, 63], enquanto as cadeias do tipo B permanecem ligadas a outras cadeias do tipo B ou C. A cadeia C é a única que possui um terminal redutor livre. A depender da quantidade de clusters, assim como o seu comprimento, a cadeia B é classificada em B1, B2, B3 e B4 [60, 63].

### 2.2.2 Cristalinidade do amido

Os grânulos de amido nativo são definidos como semicristalinos [64], possuindo uma cristalinidade em torno de 15 a 45% [48, 65-66]. Esse percentual irá depender de alguns fatores, como a fonte de obtenção do amido, a sua composição e a quantidade de grânulos [66].

Os grânulos são formados por regiões semicristalinas e amorfas, das quais são definidas como anéis de crescimento, que se encontram dispostos de forma alternada [58, 66] e concêntrica [66], que circundam a região, a partir do qual se inicia o grânulo, denominada de hilo [67]. O tamanho do grânulo varia de 1 a 100  $\mu\text{m}$ , dependendo da origem [54, 68]. Os grânulos de amido,

exibem um padrão de birrefringência com a forma de uma “Cruz de Malta” quando avaliado por microscopia com luz polarizada, sendo um indicativo de ordem molecular presente no grânulo [54, 56]. A estrutura cristalina do grânulo de amido está representada na Figura 2.6.

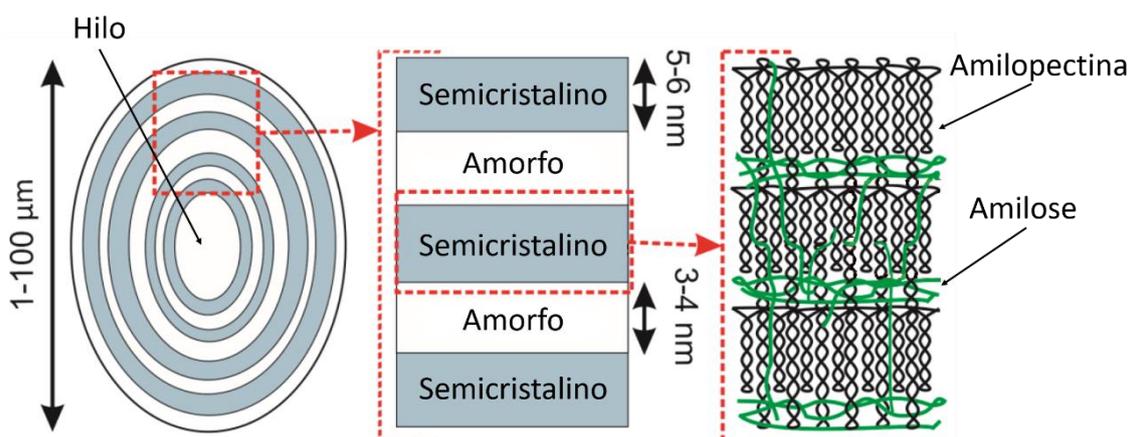


Figura 2.6 - Representação esquemática da estrutura do grânulo de amido nativo. Adaptada de [69].

A cristalinidade presente nos grânulos de amido é resultado do empacotamento das cadeias de amilopectina em hélices duplas [6, 68-69], enquanto as regiões amorfas estão associadas às longas cadeias lineares da amilopectina, aos pontos de ramificação da cadeia da amilopectina e as cadeias que não se encontram organizadas de forma helicoidal também da amilopectina [6, 68] e, além disso, a partir das cadeias de amilose [52, 69].

Os componentes presentes no amido possuem a capacidade de produzir quatro diferentes tipos de estruturas cristalinas, que dão origem a quatro diferentes padrões de raios-X. As estruturas cristalinas são identificadas como sendo do tipo A, B, C e V [66].

A estrutura do tipo A é característica de amidos encontrados em cereais, como o arroz, o trigo e o milho. Estrutura do tipo B está presente em amido de tubérculos e também em amido com alta proporção de amilose, enquanto o amido produzido a partir de leguminosas, raízes, caules e de algumas frutas apresentam estrutura cristalina do tipo C [68, 70], definida como a combinação entre as estruturas do tipo A e B [52, 71]. Neste tipo de estrutura, o centro do

grânulo é formado por estruturas cristalinas do tipo B, enquanto as extremidades por estruturas do tipo A [64, 68]. Amido retrogradado normalmente apresenta estrutura do tipo B [56, 65].

Um padrão cristalino do tipo V é encontrado em amido, cuja amilose permanece complexada por meio de lipídios e em outros elementos [70], como o iodo, ácidos graxos [52, 72], formados durante o processo de cristalização da amilose, a partir do amido gelatinizado em estado amorfo [72]. Essa estrutura apresenta dois subtipos V, denominados de V-hidratado ( $V_h$ ) e V-anidro ( $V_a$ ), dos quais são diferenciados pela existência de moléculas de água contidas na estrutura cristalina [6]. Os padrões de raios-X das estruturas estão apresentados no difratograma da Figura 2.7.

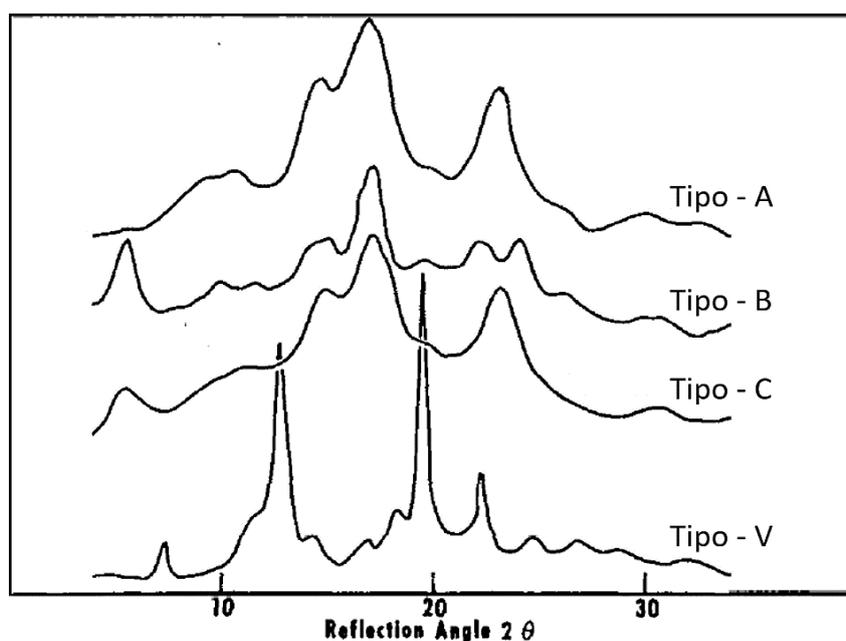


Figura 2.7 - Difratogramas de raios-X dos tipos de estruturas do amido. Adaptada de [73].

A Tabela 2.2 apresenta os ângulos de difração em  $2\theta$  característicos das estruturas cristalinas do amido.

Tabela 2.2 - Ângulos de difração atribuídos às estruturas do amido.

Tipo de estrutura	Ângulo $2\theta$ (°)	Referências
Tipo - A	15, 17, 18 e 23	[69, 74]
Tipo - B	5,6, 17, 22 e 24	[75-76]
Tipo - C	5,6, 15, 17, 18 e 23,5	[77]
Tipo - $V_a$	13,2 e 20,8	[7]
Tipo - $V_h$	7,5, 12,9, 19,8 e 22,6	[72, 78]

### 2.3 Amido termoplástico

O amido termoplástico (TPS) pode ser definido como um produto da plastificação e desestruturação do amido nativo [79], quando é submetido à ação de calor e cisalhamento, na presença de um plastificante (água, glicerol, etc.) [80], onde sofre um processo de transição de ordem/desordem, chamado de gelatinização [74], produzindo um material amorfo e idealmente homogêneo [8, 39].

O amido termoplástico é um polímero natural, biodegradável, renovável, cuja matéria-prima possui um baixo custo [79]. Contudo, o TPS apresenta algumas desvantagens que limitam sua aplicação, resultado de suas baixas propriedades mecânicas, como a resistência à tração e devido à sensibilidade à umidade [79-81]. As propriedades mecânicas também são afetadas pela absorção de água [81], uma vez que o TPS é um material altamente higroscópico. A presença de água age como um plastificante e, além disso, também pode promover a retrogradação do material, uma vez que as ligações de hidrogênio são reestabelecidas no TPS amorfo, causando a sua recristalização, tornando o material frágil [82].

O desempenho mecânico e a sensibilidade à água pode ser melhorada através de alguns métodos, como o processo da modificação da estrutura química do amido, assim como através da mistura do amido com polímeros biodegradáveis [21, 83].

### 2.3.1 Gelatinização

Os grânulos de amido, quando em seu estado nativo, são caracterizados por serem insolúveis em meio a água fria [39, 84], como também na maior parte dos solventes orgânicos [39]. Contudo, ocorre um ligeiro inchamento do grânulo, resultado da difusão de água e a sua absorção através das regiões amorfas [65]. A ordem e a cristalinidade presente no grânulo são mantidas [85-86], enquanto o seu inchaço é reversível quando submetido a secagem. Todavia, pode torna-se irreversível quando ocorre o seu aquecimento em água em temperaturas mais altas [65], causando a quebra das ligações de hidrogênio presentes entre as unidades de glicose, acompanhada da destruição de forma progressiva da cristalinidade, em um processo conhecido como gelatinização [85-86].

A gelatinização pode ser definida como a destruição da ordem da estrutura granular, de maneira irreversível, da molécula de amido [87]. Basicamente, o processo de gelatinização inicia-se através da difusão da água para o interior dos grânulos [42]. Durante o aquecimento, atinge-se uma temperatura que provoca o enfraquecimento das forças de ligações de hidrogênio, permitindo que a absorção de água ocorra através dos grânulos, esta temperatura é definida normalmente como temperatura de início de gelatinização [88]. A água inicialmente difunde-se através das regiões amorfas, resultando em sua expansão [68]. Essas regiões são primeiramente gelatinizadas, pois possuem ligações de hidrogênio mais fracas e acessíveis e em seguida, ocorre a expansão da gelatinização para a fase cristalina [42]. Com o contínuo aquecimento, juntamente com o aumento da temperatura, ocorre o início da perda da fase cristalina dos grânulos, tornando-se amorfos. A medida que o aquecimento ocorre, os grânulos aumentam de tamanho até que não seja mais possível a absorção de água, havendo o seu rompimento. As moléculas que compõem o grânulo são lixiviadas a partir do grânulo inchado [89], ou seja, ocorre a passagem da amilose para a fase aquosa intergranular, cujo processo é acompanhado do aumento de maneira substancial da viscosidade [65]. O processo de lixiviação que ocorre da amilose, pode ser considerada como sendo o resultado da separação de fases que ocorre entre a

amilose e a amilopectina, resultante da imiscibilidade entre esses componentes [56]. A Figura 2.8 ilustra uma representação esquemática do processo de gelatinização dos grânulos.

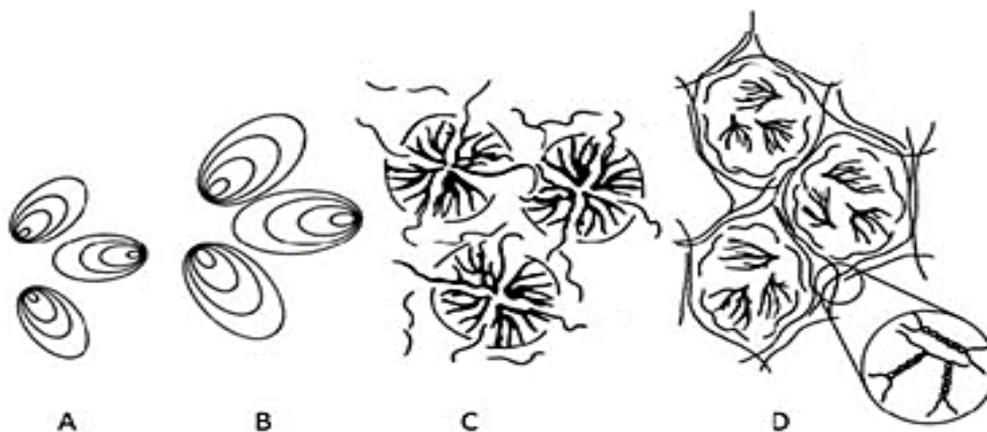


Figura 2.8 - Ilustração representativa do processo de gelatinização dos grânulos de amido. a) grânulos de amido em sua forma nativa, b) grânulos inchados, c) rompimento dos grânulos e lixiviação da amilose e d) grânulos colapsados dispersos em uma matriz de amilose. Adaptada de [56].

Considerando o comportamento do processo de fusão do amido em um reômetro de torque, Bousmina, Ait-Kadi e Faisant [90], explicam que no início do processamento, quando o polímero é adicionado no interior da câmara de mistura do Haake, ocorre uma resistência do material à rotação dos rotores, de modo que o torque imposto para a rotação aumenta. Contudo, assim que a resistência a rotação é superada, o torque diminui, permanecendo em regime estacionário em um curto período, representado pelo primeiro pico ilustrado na Figura 2.9. Posteriormente, o torque volta a aumentar devido à aglomeração dos grânulos de amido, como resultado do início da fusão da superfície dos grânulos, porém quando o calor transferido para promover a fusão completa dos grânulos é o bastante, a mistura do material torna-se facilitada com o torque imposto sendo diminuído, representado pelo segundo pico. Um segundo regime estacionário é mais uma vez atingido, onde após um tempo o torque aumenta ou diminui em resposta aos fenômenos de reticulação, ou degradação, respectivamente. O tempo em que o primeiro pico ocorre é em um

intervalo muito curto, de modo que, na prática, é dificilmente visualizado na curva.

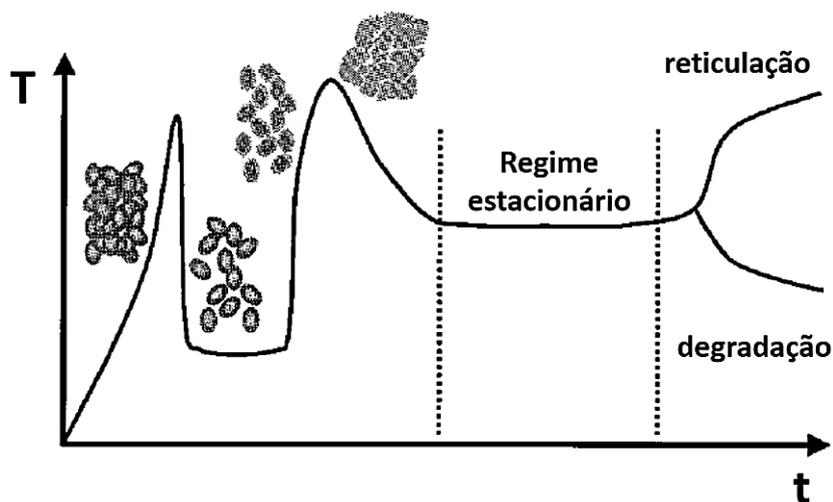


Figura 2.9 - Representação esquemática do comportamento dos grânulos de amido durante o processamento no Haake. Adaptada de [90].

No estudo da gelatinização, o principal parâmetro envolvido durante o processo é a temperatura [91], que pode apresentar diferentes valores em função do tipo de amido. O mais indicado é o uso do termo, “intervalo de temperatura”, pois como os grânulos apresentam diferentes tamanhos, a gelatinização ocorre de forma gradativa [39].

A gelatinização do amido é um processo que sofre efeito de diferentes fatores como, a razão amido/plastificante, da composição do amido e dos parâmetros de processamento, como o tempo e a temperatura [74].

### 2.3.1.1 Plastificantes

A temperatura de fusão do amido nativo é superior à sua temperatura de decomposição [92-93], em decorrência da presença de fortes ligações de hidrogênio inter e intramoleculares no amido [7, 94], conforme já mencionado. Desta forma, a decomposição do amido ocorreria antes que a sua fusão fosse atingida [95]. A temperatura de início de decomposição é de aproximadamente 220 °C [52]. Logo, para ocorrer a gelatinização do amido e o processamento tornar-se viável, é essencial a presença de um plastificante [96].

A principal função na utilização de um plastificante é promover a redução das ligações de hidrogênio existente entre as cadeias do amido [6, 97], assim como, o emaranhamento entre as cadeias [6], através da quebra dessas ligações [98], possibilitando a redução da temperatura de fusão e o aumento da mobilidade molecular do amido [93].

A plastificação do amido consiste da capacidade de formação de ligações de hidrogênio entre as moléculas do plastificante com os grupos hidroxilas presentes no amido, possibilitando a formação de interações do tipo plastificante-amido [7] que substituem as fortes ligações existentes entre os grupos hidroxilas do amido, do tipo amido-amido [7, 93].

O processo de plastificação, além de sofrer influência do nível de interações que ocorre entre o plastificante e as cadeias, também é influenciado pela capacidade que o plastificante apresenta de conseguir penetrar ao longo dos grânulos, assim como na habilidade em difundir-se através das regiões amorfas e semicristalinas dos grânulos [75].

A ação do plastificante ocorre em função da sua semelhança estrutural em comparação à estrutura química do polímero [97], como também deve apresentar caráter hidrofílico, ser polar e apresentar compatibilidade com o polímero e, além disso, o seu ponto de ebulição deve ser suficientemente elevado, para impedir que ocorra sua evaporação ao longo do processamento e durante a etapa de secagem [99].

A água pode atuar durante o processamento como plastificante, promovendo a redução da temperatura de fusão e a plastificação do amido. Contudo, o processamento pode tornar-se instável, em razão da evaporação da água [100]. Além do mais, produtos à base de amido obtidos utilizando apenas a água como plastificante, possuem baixas propriedades mecânicas, tornando-se frágeis [92, 100] ao decorrer do tempo e em temperatura ambiente, em decorrência da evaporação. Em outras palavras ocorre a exsudação do plastificante, conseqüentemente, isto requer que outro tipo de plastificante seja utilizado, de modo a permitir que um amido termoplástico mais durável seja produzido [101].

A água não pode ser utilizada como único plastificante [87]. Portanto, em termos de aplicação tem sido preferível a utilização de plastificantes que apresentem elevado ponto de ebulição, uma vez que promovem ao material uma melhor estabilidade, assim como uma menor sensibilidade à água [16]. Logo, diferentes plastificantes têm sido utilizados, como o xilitol, sorbitol, glicerol, polietilenoglicóis que são polióis hidrofílicos com baixa massa molar [102], caracterizados como não voláteis [100].

O glicerol tem sido o mais comumente empregado, devido a sua alta solubilidade entre as cadeias do amido [7], alto ponto de ebulição, disponibilidade e baixo custo [7, 19]. Pertencente à família dos álcoois, a IUPAC o denomina como propano-1,2,3 triol, porém encontra-se disponível comercialmente como 1,2,3-propanotriol, trihidroxipropano, glicerina, álcool glicídico ou gliceritol [103].

O glicerol contém em sua estrutura três grupos hidroxilas, o que o torna higroscópico e possibilita sua solubilização em um meio aquoso [103]. A Figura 2.10 traz uma ilustração da estrutura química do glicerol, enquanto a Tabela 2.3 fornece uma compilação de algumas de suas propriedades físico-químicas.

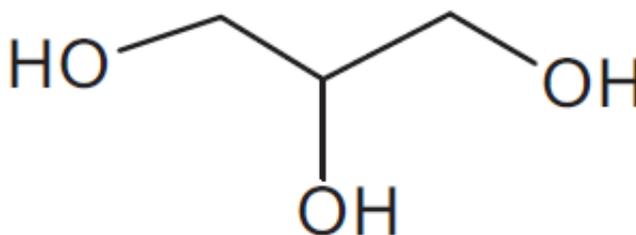


Figura 2.10 - Estrutura química do glicerol. Adaptada de [104].

Tabela 2.3 - Propriedades físico-químicas do glicerol. Adaptada de [105].

Propriedades	Valores
Fórmula química	CH <sub>2</sub> OH – CHOH – CH <sub>2</sub> OH (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> )
Forma e cor	Incolor e líquido
Ponto de fusão	17,9 °C
Ponto de ebulição	290 °C

O efeito plastificante apresentado pelo glicerol, é uma função da quantidade de glicerol utilizado [49]. Portanto, é necessário o controle durante o seu uso [87], pois apresenta uma alta afinidade com moléculas de água em relação as de amido [6, 87], conseqüentemente ligações serão formadas com essas moléculas, enquanto o seu efeito como plastificante será reduzido [87]. Condições em que a concentração é menor que 10 – 15% em massa, o glicerol irá agir como um anti-plastificante [6], em um efeito chamado de anti-plastificação, que torna o material frágil e promove o aumento das temperaturas de transição de fases [87].

Ballesteros-Mártinez, Pérez-Cervera, e Andrade-Pizarro [106], avaliaram a solubilidade em água de filmes de amido de batata-doce, plastificados com diferentes concentrações de glicerol e sorbitol (10-50%). A solubilidade dos filmes aumentou, em função do aumento da concentração dos plastificantes. Para menores teores (10-30%), a solubilidade em água das amostras plastificadas com glicerol foi maior, em comparação aos filmes plastificados com sorbitol. Isto, está associado a conformação molecular do sorbitol no formato de anel, que restringe a acomodação das moléculas do plastificante entre as cadeias do polímero. Diferentemente, o glicerol possui cadeias que são lineares, facilitando sua incorporação entre as cadeias poliméricas. Porém, para maiores teores (40-50%), o resultado foi inverso, com as amostras plastificadas com sorbitol apresentando maior solubilidade.

Esmaeili, Pircheraghi e Bagheri [7], também avaliaram o efeito da co-plastificação do glicerol e do sorbitol em filmes de amido de milho, com a razão do sorbitol:glicerol sendo variado (3:0, 2:1, 1:2, 0:3). Os materiais foram misturados em uma extrusora dupla rosca co-rotativa. Através dos resultados de análise térmica, verificou-se que com o aumento do teor de glicerol em relação ao sorbitol a Tg dos filmes reduziram, facilitando a mobilidade das cadeias poliméricas do amido, em razão do menor tamanho das moléculas do glicerol que se difunde mais facilmente entre as cadeias. Para a composição contendo apenas sorbitol (3:0), o valor da Tg foi maior que a temperatura ambiente, tornando os filmes menos flexíveis, limitando a sua aplicação quando se torna necessário, flexibilidade.

### 2.3.2 Retrogradação

Durante o resfriamento do amido gelatinizado, pode ocorrer de forma parcial um processo de reassociação de suas moléculas em estruturas ordenadas, cuja estrutura difere da presente inicialmente nos grânulos de amido nativo, em um fenômeno denominado de retrogradação [68]. A retrogradação envolve a recristalização do amido, em função das ligações de hidrogênio que se reorganizam [43]. Essas ligações são restabelecidas entre os grupos hidroxila, em um processo que acontece seguido de sinérese, ou seja, de desidratação, onde a água é expulsa pelas moléculas devido à diminuição dos espaços intermoleculares [39] e, além disso, também ocorre devido ao alinhamento observado nas cadeias à medida que ocorre o resfriamento [43].

A Figura 2.11 esquematiza o mecanismo envolvido durante o processo de retrogradação do amido após a gelatinização.

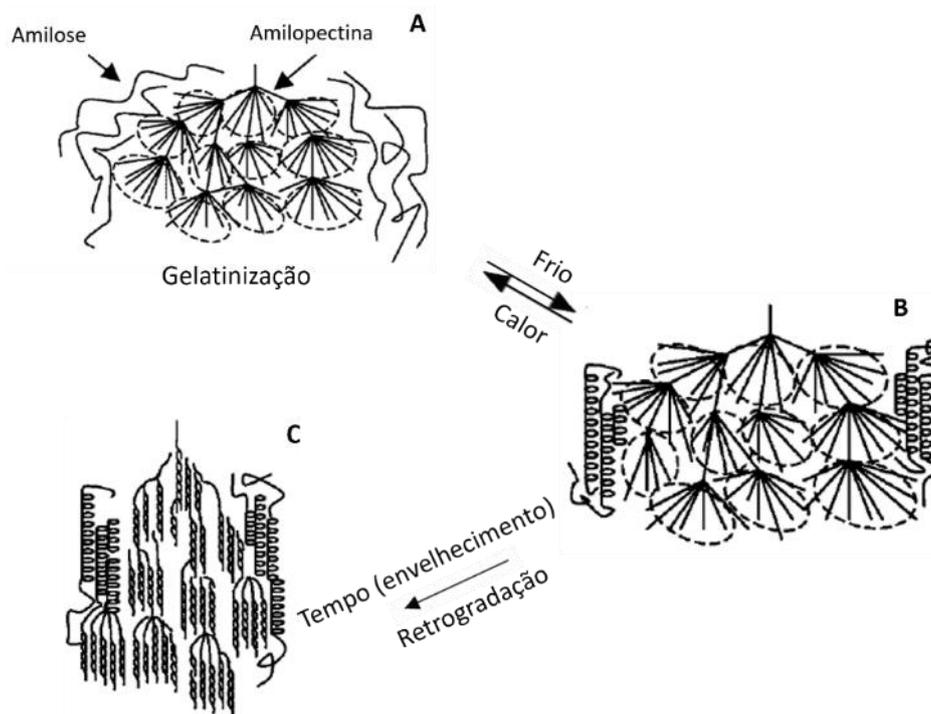


Figura 2.11 - Esquema do processo de retrogradação do amido gelatinizado. Adaptada de [107].

Durante a retrogradação a amilose recristaliza de forma rápida e irreversível [108], com a formação de cristais do tipo V com hélices simples (Figura 2.11b). A amilopectina inicialmente encontra-se no estado amorfo após a gelatinização (Figura 2.11b), no entanto, à medida que o tempo de armazenamento aumenta, a sua cristalinidade começa a aumentar [109] lentamente e de forma reversível (Figura 2.11c) [108], devido à capacidade das cadeias de amilopectina de associar-se [42], havendo uma transição de um estado desordenado ou inicialmente amorfo, para outro ordenado e mais cristalino [70].

Normalmente, a retrogradação da amilose pode ocorrer em minutos a horas, enquanto na amilopectina de horas a dias, que para este último caso irá depender da possibilidade que as cadeias ramificadas de amilopectina possuem de associarem-se [68]. Portanto, a consistência rígida inicialmente observada em um gel de amido, é ocasionado através da retrogradação que a amilose sofre, enquanto o processo de formação da estrutura do gel e da cristalinidade presente no amido processado termomecanicamente, é definido pela retrogradação sofrida pela amilopectina [56, 68]. Desta forma, o fenômeno de retrogradação pode ser definido como um processo de recristalização da amilopectina, que ocorre durante um longo período [108].

A extensão em que ocorre a retrogradação depende de diferentes fatores, como as características do amido, em termos da fonte, o tipo de amido utilizado e a sua concentração, as condições de resfriamento e aquecimento, como a temperatura, a taxa e o tempo [68], e também o teor de água, o tempo e as condições em que ocorre o armazenamento [87].

Diferentes propriedades, tais como estabilidade dimensional, dureza, opacidade são afetadas pela retrogradação, conseqüentemente os produtos finais possuem sua qualidade afetada, bem como a sua vida útil [110]. Uma das formas de impedir o fenômeno de retrogradação, pode ser através da mistura do amido com outros polímeros ou por meio da sua modificação química, podendo provocar o impedimento do processo de recristalização, uma vez que dificulta as ligações de hidrogênio de serem formadas [87].

## **2.4 Modificação química do amido**

O amido pode ter suas limitações amenizadas, por meio de processos de modificação de suas características físicas e químicas [111]. O propósito de modificar o amido, basicamente, consiste em permitir o aprimoramento de suas propriedades [112]. A obtenção de amidos modificados com características específicas e com vastas aplicações, ocorre através do desenvolvimento de diferentes métodos [42]. Normalmente, o processo de modificação ocorre por métodos físicos, químicos ou enzimáticos [42, 113].

Na modificação química, grupos funcionais são introduzidos na molécula do amido, de modo que a morfologia ou até mesmo a distribuição do tamanho dos grânulos não é afetada pela modificação [42]. Este método permite que as propriedades do amido, como a cristalinidade, desempenho mecânico e a absorção de água sejam aprimoradas [84].

### **2.4.1 Reticulação**

O amido pode sofrer reticulação através da utilização de diferentes reagentes polifuncionais, os quais possuem a capacidade de reagir com dois ou mais grupos hidroxilas do amido [114].

O emprego do método de reticulação consiste basicamente em promover o aumento do desempenho mecânico e a resistência à absorção de água, quando ligações covalentes são formadas durante a reticulação [115]. As propriedades do produto final, sofre influência da fonte de obtenção do amido, dos métodos (químicos, físicos e enzimáticos) como também, dos parâmetros utilizados durante a reticulação [42].

Os agentes de reticulação normalmente utilizados compreendem a epícloridrina, glutaraldeído, hidróxido de cálcio, etc. [114]. Contudo, alguns produtos químicos utilizados como reticulantes, normalmente possuem alto custo, são tóxicos ou não promovem o aprimoramento das propriedades de forma desejada [27]. Logo, o ácido cítrico pode atuar como agente reticulante, que em relação a outros tipos de agentes, apresenta um baixo custo e baixa toxicidade [116].

### 2.4.1.1 Ácido cítrico

O ácido cítrico é definido como um ácido carboxílico trifuncional [117], sendo composto por um grupo hidroxila e também por três grupos carboxila [24] com o nome oficial de 2-hidroxiopropano-1,2,3-tricarboxílico e fórmula química  $C_6H_8O_7$  [118]. A estrutura química do ácido cítrico, está ilustrada na Figura 2.12. É um ácido caracterizado como biodegradável, assim como renovável [114], podendo ser encontrado naturalmente em uma variedade de frutas cítricas, como principal ácido orgânico [24].

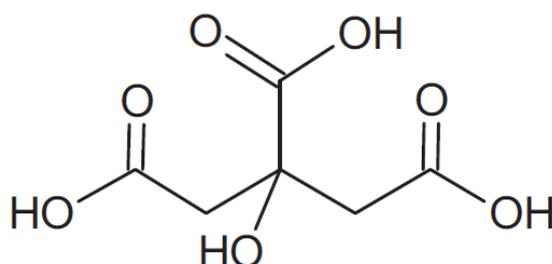


Figura 2.12 - Estrutura química do ácido cítrico. Adaptada de [104].

O ácido cítrico tem sido normalmente utilizado como agente reticulante, pois não apresenta toxicidade, possui baixo custo e, além disso, é capaz de reagir e promover a estabilização de polissacarídeos de forma eficiente. O processo de reticulação na presença do ácido cítrico ocorre através da formação de ligações intermoleculares covalentes di-éster [22], mediante um processo de esterificação existente entre os grupos carboxílicos do ácido e os de hidroxila presentes no amido [119-120], em um mecanismo de reticulação denominado de esterificação de Fischer [120].

Reddy e Yang [27] propuseram que o processo de reticulação do amido com ácido carboxílico, podia ser explicado em função do mecanismo de reticulação envolvido na celulose. Observaram, a partir de outras pesquisas, que a reticulação da celulose envolvia a reação de um ácido policarboxílico com os grupos hidroxilas da mesma. Desta forma, como o amido também é composto por uma significativa quantidade de grupos hidroxilas, é esperado que o amido também possa ser reticulado conforme o mecanismo proposto para a celulose, permitindo o aperfeiçoamento das suas propriedades. O

possível mecanismo de reticulação do amido com ácido cítrico, está representado na Figura 2.13.

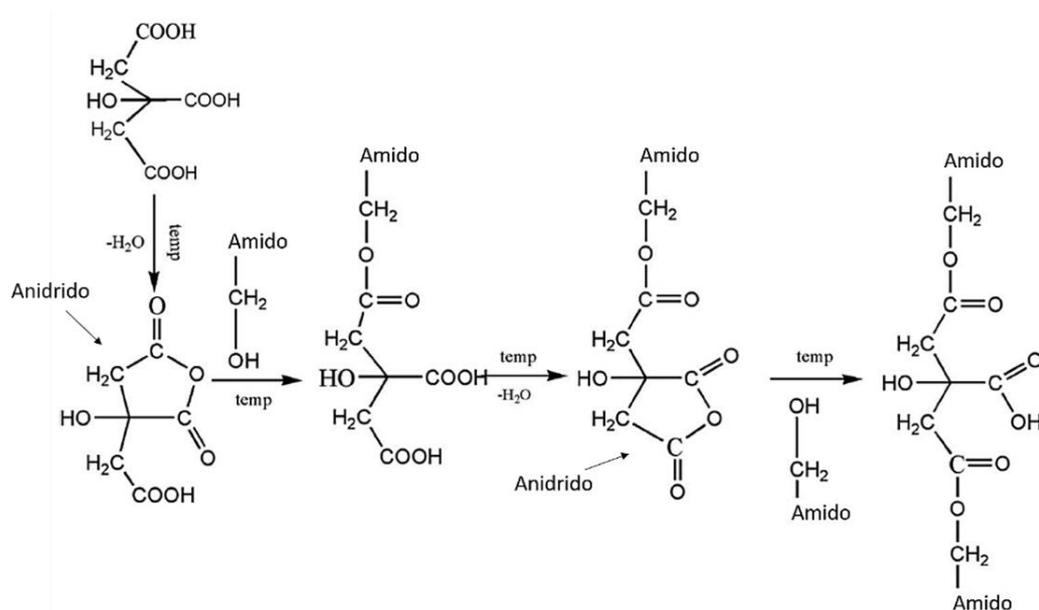


Figura 2.13 - Mecanismo proposto da reticulação do amido com ácido cítrico. Adaptada de [23].

Durante o aquecimento, ocorre o processo de desidratação do ácido com a formação de anidrido [116, 121], ocorrendo em seguida, a reação de esterificação [115], onde o grupo hidroxila presente no amido reage com o anidrido [121]. No entanto, com aquecimento adicional pode ocorrer novamente à desidratação do ácido [116], onde um novo grupo carboxílico formado possui a capacidade de reagir com outro grupo carboxílico adjacente, formando um novo anidrido intramolecular [23], permitindo que ligações cruzadas sejam formadas entre o ácido e outras moléculas de amido, unindo-as [116]. Além disso, o ácido cítrico pode atuar como lubrificante conforme descrito por outros autores [122-123].

Ghanbarzadeh, Almasi e Entezami [24], avaliaram a influência de diferentes teores de ácido cítrico (0, 5, 10, 15 e 20%) nas propriedades físico-químicas de filmes de amido de milho obtidos por casting. Observou-se que com o aumento no teor do ácido até 10%, a permeabilidade ao vapor de água, a absorção e a solubilidade em água diminuíram. Para a permeabilidade o

resultado foi associado à presença de grupos éster, caracterizados como hidrofóbicos, que substituem os grupos hidrofílicos OH. Para a absorção a redução foi atribuída a ação reticulante do ácido cítrico, enquanto a solubilidade diminui devido à reação entre o grupo carboxílico do ácido e o grupo hidroxila do amido, provocando a redução da sensibilidade à água. No entanto, essas propriedades foram aumentadas para concentrações maiores que 10%, atribuídos à plastificação promovida pelo ácido cítrico presente em excesso.

Simões *et al.* [124] utilizaram o ácido cítrico como agente reticulante em hidrogéis de amido/xantana, produzidos por extrusão reativa e termoprensagem. Foram utilizados 0; 0,75; 1,50 e 2,25 g de ácido cítrico para 100 g do polímero. As amostras contendo ácido cítrico apresentaram menor inchamento em relação à amostra controle, contudo o inchamento não sofreu influência do teor do ácido. Essa diminuição foi associada a reticulação das amostras promovida pelo ácido cítrico, que dificultou o transporte de moléculas de água através do interior da matriz. Segundo os autores, a desestruturação dos grânulos de amido durante a extrusão pode contribuir para que os grupos hidroxilas do amido permaneçam mais disponíveis, possibilitando uma interação mais eficiente com as moléculas de ácido cítrico.

Seligra *et al.* [104] obtiveram por casting, filmes de amido de mandioca plastificado com glicerol e reticulados com ácido cítrico, onde foi proposto que para um sistema reticulado há a formação de uma estrutura mais aberta, cujas ligações intramoleculares existentes na cadeia polimérica do amido são reduzidas, como esquematizado na Figura 2.14, facilitando a interação dos grupos hidroxilas da água com os grupos OH livres, justamente devido a maior disponibilidade desses grupos. Foi observado que, apesar dos filmes com ácido cítrico apresentarem menor número de grupos hidroxilas em relação aos filmes sem ácido, resultado das interações que ocorrem entre o amido, o ácido cítrico e o glicerol, a estrutura torna-se mais aberta, permitindo que as moléculas de água difundam-se mais rapidamente, tornando a etapa de gelatinização mais rápida.

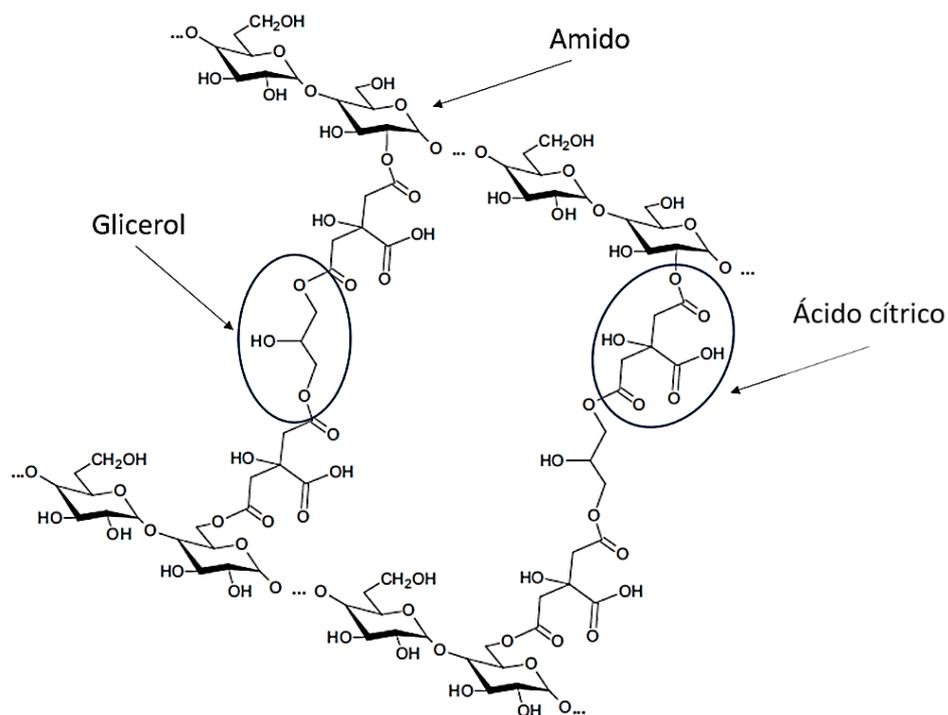


Figura 2.14 - Modelo proposto de uma possível interação entre o ácido cítrico, o glicerol e o amido. Adaptada de [104].

O efeito do ácido cítrico como agente modificador tem sido investigado. Chabrat e colaboradores [119], avaliaram o efeito do ácido em blendas de farinha de trigo e PLA, analisando a ação do ácido como agente compatibilizante através do processo de extração do PLA por clorofórmio, onde conforme o teor de ácido cítrico (0-20%) aumentava a taxa de extração do PLA diminuía. Em termos de propriedades mecânicas, as amostras processadas sem água a tenacidade aumentou para poucas quantidades do ácido (2%). Contudo, para as processadas com água a tenacidade aumentou juntamente com o aumento do teor do ácido. Os resultados possibilitaram verificar uma melhor interação entre os polímeros, contudo não foi possível confirmar a esterificação.

#### 2.4.2 Hidrólise ácida

Segundo Olsson *et al.* [120], a hidrólise ácida provoca a cisão das ligações glicosídicas presentes no amido, podendo ser promovida pelo ácido cítrico em condições de excesso de água. No entanto, a presença do ácido não

necessariamente assegura a ocorrência de hidrólise ácida. O aumento no teor do ácido, assim como a diminuição do pH, favorece a hidrólise durante a etapa de gelatinização, além disso, na presença de um ácido carboxílico uma alta temperatura também deve ser considerada.

No processo de hidrólise ácida, inicialmente o grânulo tem sua superfície atacada pelo ácido, que penetra através do grânulo. Em seguida, as regiões amorfas são atacadas [125], uma vez que se considera que essas regiões presentes no interior do grânulo, são preferencialmente suscetíveis a sofrerem hidrólise ácida em relação às regiões cristalinas [126-127], pois possuem baixo empacotamento na região do grânulo, promovendo a degradação das moléculas de amido. Logo, a cristalinidade relativa será aumentada devido às regiões amorfas serem preferencialmente hidrolisadas [125].

O amido nativo tem sua estrutura e propriedades afetadas, devido à quebra das ligações glicosídicas promovida pelo ácido. Durante o processo, o efeito da hidrólise provoca redução na massa molar do amido, causando um aumento na quantidade de grupos aldeídos livres. A viscosidade também é afetada sendo reduzida, assim como a sinérese, enquanto os grânulos tem sua solubilidade aumentada [126]. O controle da hidrólise ácida sobre o amido pode ocorrer através do teor do ácido, do tempo de ação e da temperatura da reação [127].

Em filmes de amido contendo diferentes teores de ácido cítrico, Menzel *et al.* [26], observaram que a hidrólise ácida das cadeias de amido, tornou-se mais efetiva em situações de elevada temperatura e maiores teores de ácido cítrico. Foi constatado através dos resultados de cromatografia de exclusão por tamanho, que as amostras processadas a 105 °C, à medida que o teor do ácido aumentou o pico de eluição associado as grandes cadeias de amilopectina diminuiu e para filmes curados a 150 °C essa redução ainda foi mais efetiva acompanhada do aumento do teor do ácido, resultado atribuído a degradação pronunciada das cadeias de amilopectina por hidrólise ácida. Além disso, a massa molar foi reduzida, conforme a concentração de ácido adicionado aumentou, com as amostras curadas em 150 °C apresentando maior perda, associado a hidrólise das cadeias.

## 2.5 Poliésteres alifáticos biodegradáveis

Os poliésteres alifáticos são um dos principais polímeros biodegradáveis mais estudados, em razão de sua diversidade e versatilidade [33], cuja biodegradabilidade é resultado da presença de suas ligações éster que são preferencialmente hidrolisáveis [33, 35] e também, devido às curtas cadeias alifáticas existentes nas macromoléculas [35]. Dependendo das ligações presente entre os monômeros constituintes, esses polímeros possuem dois diferentes tipos de classificação. O primeiro grupo é referente aos polihidroxicanoatos, obtidos através da síntese de hidróxiácidos, enquanto o segundo corresponde aos poli(alquenodicarboxilatos)s, polímeros produzidos através da policondensação de dióis e ácidos dicarboxílicos como, por exemplo, o poli(butileno succinato) [33]. A Tabela 2.4 exemplifica alguns poliésteres alifáticos.

Tabela 2.4 - Poliésteres alifáticos biodegradáveis. Adaptada de [128].

Poliéster	Estrutura	Nome comercial/fornecedor típico
PLA	$\left[ \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---} \end{array} \text{---} \text{CH} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \end{array} \text{---} \text{O} \right]_n$	Lacea Mitsui/Toatsu NatureWorks®/Cargill Dow
PCL	$\left[ \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---} \end{array} \text{---} (\text{CH}_2)_6 \text{---} \text{O} \right]_n$	Tone/Union Carbide (UCC) CAPA/Solvay
PBS	$\left[ \text{O} \text{---} (\text{CH}_2)_4 \text{O} \text{---} \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---} \end{array} \text{---} (\text{CH}_2)_2 \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---} \end{array} \right]_n$	Bionelle/Showa Highpolymer SkyGreen/BDP SK Polymers
PHA	$\left[ \text{O} \text{---} \text{CH} \begin{array}{c} \text{R} \\   \end{array} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---} \end{array} \right]_n$	Nodax™/Procter & Gamble Co;Biopol™
PHB	$\left[ \text{O} \text{---} \text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \end{array} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---} \end{array} \right]_n$	Biocycle Company/Brazil
PHV	$\left[ \text{O} \text{---} \text{CH} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\   \end{array} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---} \end{array} \right]_n$	

### 2.5.1 Poli(butileno succinato) (PBS)

O poli(butileno succinato) (PBS) é um poliéster alifático, definido como um polímero semicristalino [129]. Inicialmente, começou a ser produzido pela Showa Highpolymer conhecido comercialmente como “Bionolle”, sendo empregado no processo de produção de filmes para fins agrícolas, sacolas, etc. [130].

O PBS é produzido através da reação de policondensação do ácido succínico e do 1,4-butanodiol [130-131], cujos monômeros são normalmente produzidos a partir de recursos provenientes de fontes fósseis [132]. A síntese do PBS através desse método apresenta algumas vantagens, uma vez que permite o aumento do desempenho mecânico e das propriedades térmicas, agindo também na processabilidade [131]. A representação esquemática da síntese do PBS está ilustrado na Figura 2.15.

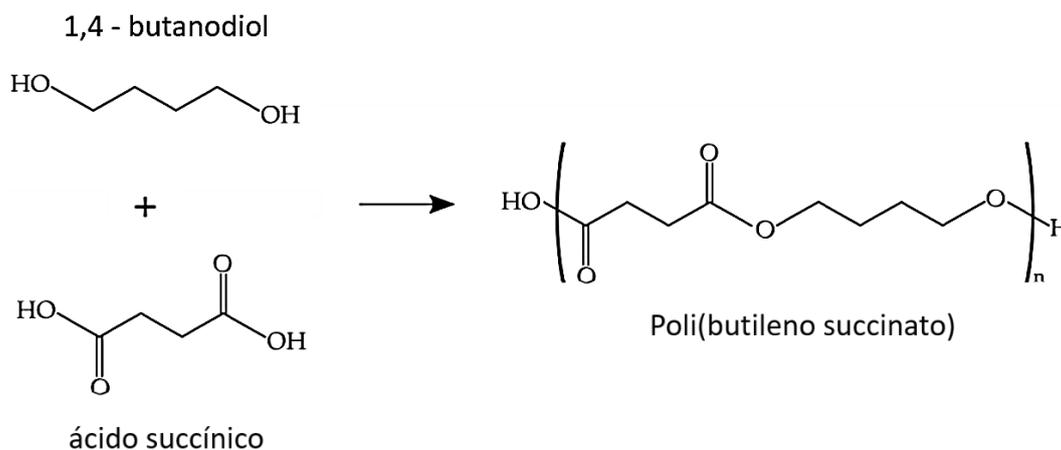


Figura 2.15 - Síntese do poli(butileno succinato). Adaptada de [133].

O PBS é um polímero biodegradável, que possui uma estrutura alifática com ligações éster que quando exposto a diferentes ambientes como solo úmido, água do mar, composto, etc. [129], degrada-se em polímeros de baixa massa molar (oligômeros) [131].

Possui propriedades vantajosas e interessantes em relação a outros poliésteres biodegradáveis, como boa estabilidade térmica, resistência química, alta biodegradabilidade [134], alta resistência ao impacto e flexibilidade [135].

Em relação ao processamento, o PBS apresenta uma boa processabilidade, podendo ser submetido a diferentes técnicas convencionais de processamento, como extrusão, injeção, termoprensagem, etc. Em termos comparativos, possui propriedades mecânicas equivalentes às das poliolefinas, como o PE e o PP [40] conforme demonstrado na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 - Propriedades físicas e mecânicas do PBS em relação às poliolefinas. Adaptada de [136].

Polímero/Código	PBS (Bionolle)/ #1000	PEAD/ 5110	PEBD/ F082	PP/ MA 210
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	1,26	0,95	0,92	0,90
Ponto de fusão (°C)	114	129	110	163
Temperatura de transição vítrea (°C)	-32	-120	-120	-5
Tensão de escoamento (MPa)	33	28	10	32
Alongamento na ruptura (%)	560	300	700	415
Resistência ao impacto Izod (J/m)	294	39	>392	20

Em relação à aplicação, o PBS é frequentemente utilizado na agricultura, na indústria de embalagens [133], na produção de fibras biodegradáveis e produtos moldados por injeção [134]. Contudo, em relação a outros polímeros convencionais, o PBS apresenta um alto preço [133], resultado do custo elevado da sua etapa de polimerização, pois envolve processamento eletroquímico, bem como a etapa de policondensação do ácido succínico e do 1,4-butanodiol [131].

## 2.6 Blendas de amido termoplástico/poliéster

O amido tem sido utilizado para obtenção de blendas a partir de polímeros não biodegradáveis, e de forma mais recente com polímeros biodegradáveis. A mistura de polímeros permite a obtenção de materiais que possuem uma combinação de propriedades, que é dificilmente encontrada em um único polímero, sendo uma alternativa simples que permite ser realizada de forma rápida e com um baixo custo [13]. Portanto, a mistura do amido com diferentes polímeros possibilita a sua adequação, através do aprimoramento do seu desempenho mecânico, assim como da sensibilidade à água, possibilitando o seu uso em determinadas aplicações [137].

A obtenção de blendas à base de amido com polímeros sintéticos biodegradáveis é um processo que requer um menor custo, quando comparado ao custo necessário para produção de novos materiais poliméricos sintéticos. Dependendo da aplicação, pode haver um ajuste das propriedades do material, através da modificação da composição. As misturas obtidas devem apresentar alta biodegradabilidade, em relação aos polímeros sintéticos convencionais [33].

A mistura do amido com poliésteres biodegradáveis, permite que as propriedades do amido sejam aperfeiçoadas, mas sem que a biodegradabilidade do material seja afetada negativamente [138]. Entre os tipos de poliésteres destacam-se, o PCL [139], PBAT [12], PLA [140] e o PBS [18]. Como descrito anteriormente, o PBS tem demonstrado ser um polímero promissor, como alternativa ecológica a ser combinado juntamente com o amido [21].

Olivato *et al.* [14] analisaram as propriedades mecânicas de blendas de TPS/PBAT contendo diferentes teores de ácido tartárico, onde observaram que menores concentrações do ácido promoveram aumento da resistência à tração dos filmes, enquanto teores maiores provocaram a diminuição, devido a maior hidrólise do amido. Em relação à análise da morfologia de fratura, foi observado nas amostras sem ácido, a existência de regiões com vazios entre as fases da blenda, associado a alta tensão na interface, diferentemente da presença do ácido em que a interação entre as fases é melhorada. A adição do

ácido permitiu uma melhor compatibilidade entre os componentes da blenda, promovendo a redução da tensão interfacial, possibilitando a obtenção de filmes mais homogêneos.

Yin, *et al.* [83] investigaram o efeito do PBS enxertado com anidrido maléico (rPBS), como agente compatibilizante de blenda de TPS/PBS e sua influência sobre as propriedades. Na ausência do rPBS, as propriedades mecânicas de resistência a tração e de alongamento na ruptura da blenda, foram relativamente baixas, devido à baixa interação entre as fases. As propriedades da blenda rica em TPS, foram ligeiramente aumentadas com a adição do rPBS, enquanto que blendas com maior teor de PBS, o efeito do rPBS foi mais pronunciado. A análise morfológica da superfície de fratura, demonstrou a presença de grânulos de amido separados da matriz para as blendas não compatibilizadas, onde após a compatibilização esses grânulos não foram observados, atribuído à redução da tensão interfacial entre os polímeros da blenda promovido pelo rPBS. Conforme a concentração do rPBS aumentou, o amido permaneceu com distribuição mais uniforme. Foi observado que o percentual da água absorvida pelo TPS diminuiu, devido à presença do PBS e que a sensibilidade à água da blenda foi reduzida. As amostras contendo o rPBS apresentaram menor absorção de água de equilíbrio, associado à dificuldade de transporte das moléculas de água através da blenda, promovida pelas partículas do amido que se encontravam bem dispersas. O teor do rPBS não influenciou no resultado de absorção de água.

### **2.6.1 Reação de transesterificação**

O amido possui uma natureza hidrofílica, diferentemente do PBS que possui uma estrutura composta por unidades repetidas alifáticas que o tornam de caráter hidrofóbico [134], conseqüentemente são materiais termodinamicamente imiscíveis [24, 134] cuja combinação resulta na formação de produtos com baixo desempenho [134].

No entanto, esta limitação pode ser contornada, através da utilização de substâncias polifuncionais, por exemplo, o ácido cítrico e o anidrido maléico,

que permitem uma melhor compatibilização entre cadeias presentes na interface, por processos de esterificação/transesterificação [12].

A reação de transesterificação, é uma transreação que envolve alcoólise, acidólise e reação de troca de éster. Esta reação possibilita a formação de uma nova ligação éster, através dos constituintes da blenda. Normalmente, as blends possuem compatibilidade, miscibilidade e desempenho mecânico, influenciadas pelo produto gerado pela reação de transesterificação [141].

Blendas de poliésteres possuem a capacidade de sofrerem reação de transesterificação, de modo que a reação entre as fases da blenda ocorre em temperaturas com valores próximos ou maiores, que seus respectivos pontos de fusão. No entanto, enquanto esta reação ocorre rapidamente com a fusão, para temperaturas 15 °C abaixo dessa, a reação torna-se mais lenta. Esta reação é observada em blends constituídas por polímeros que possuem grupos hidroxilas laterais, juntamente com polímeros que possuem um grupo éster, possibilitando o processo de reticulação [142]. A Figura 2.16 demonstra a reação de transesterificação na presença de um catalisador.

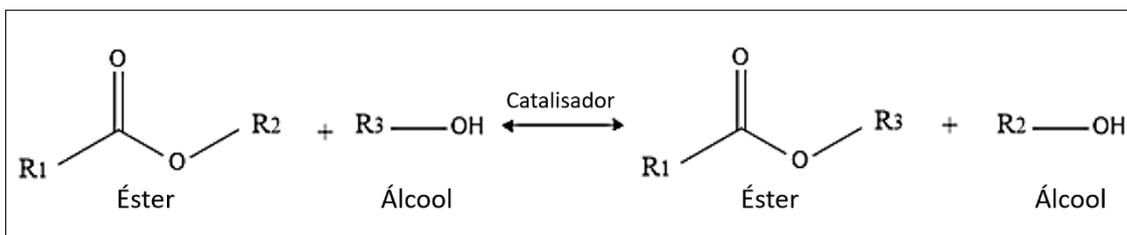


Figura 2.16 - Reação de transesterificação. Adaptada de [143].

Raquez *et al.* [98] produziram blends de amido de milho com PBAT, no qual observaram que ao submeter a blenda de TPS/PBAT a extração de Soxhlet, não houve nenhuma reação entre os polímeros, verificado através do percentual de PABT extraído que foi próximo à quantidade inicial de 70%. No entanto, quando utilizado TPS enxertado com anidrido maléico (MTPS), houve a extração completa da blenda (70/30), cujas fases permaneceram ligadas covalentemente através de reações de transesterificação, provocado pelo

grupo ácido do anidrido maléico entre o grupo éster do PBAT e os grupos hidroxilas presentes no TPS.

Olivato *et al.* [12] verificaram o aumento na resistência a tração de filmes de TPS/PBAT, com o aumento do teor de ácido cítrico, possibilitando a formação de filmes mais resistentes, associado a reações de transesterificação formadas entre as moléculas do polímero. Os resultados do FTIR demonstraram a formação de bandas no espectro, associadas a reações de esterificação ou de transesterificação provocada pelo ácido cítrico.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

Para obtenção das amostras de blendas de amido com PBS, foram utilizados os seguintes materiais:

##### 3.1.1 Amido

O amido utilizado como matriz foi a fécula de mandioca da marca Amafil®, lote HW338, produzido pela Amafil Indústria e Comércio de Alimento Ltda. e adquirido comercialmente na cidade de São Carlos-SP. Possui concentração de amilose aparente de 22,4%, determinado por método calorimétrico, utilizando um espectrofotômetro UV-Vis da Varian, modelo Cary 50, seguindo a metodologia utilizada por Okunlola e Akingbala [144].

##### 3.1.2 Poli(butileno succinato) (PBS)

A fase dispersa utilizada foi o poli(butileno succinato), produzido pela Xinjiang Blueridge Tunhe Chemical Industry Co., Ltd., com o código de TH803S e disponível comercialmente com o nome TUNHE®. A Tabela 3.1 apresenta algumas propriedades intrínsecas do PBS.

Tabela 3.1 - Características típicas do PBS.

Item*	Unidades	Valores
Índice de fluidez	g/10 min	18±2
Carboxila e grupos	mol/t	19
Cor L	-	73,5
Cor a	-	2,4
Cor b	-	11,9
Água	%	0,04
Temperatura de fusão	°C	114

\*Ficha técnica do TUNHE.

### 3.1.3 Reagentes

#### 3.1.3.1 Plastificante

Para promover a plastificação do amido durante a gelatinização, utilizou-se o plastificante glicerina da marca Êxodo científica, com fórmula química  $C_3H_8O_3$  e massa molar 92,09 g/mol, produzido pela Êxodo Científica Química Fina Indústria e Comércio Ltda., com teor de 99,5 - 100%.

#### 3.1.3.2 Ácido cítrico (AC)

O ácido cítrico utilizado da marca Synth, P.A., com teor mínimo de 99,5%, fórmula molecular  $C_6H_8O_7$  e massa molar 192,13 g/mol, foi empregado como agente de reticulação.

### 3.2 Procedimento experimental

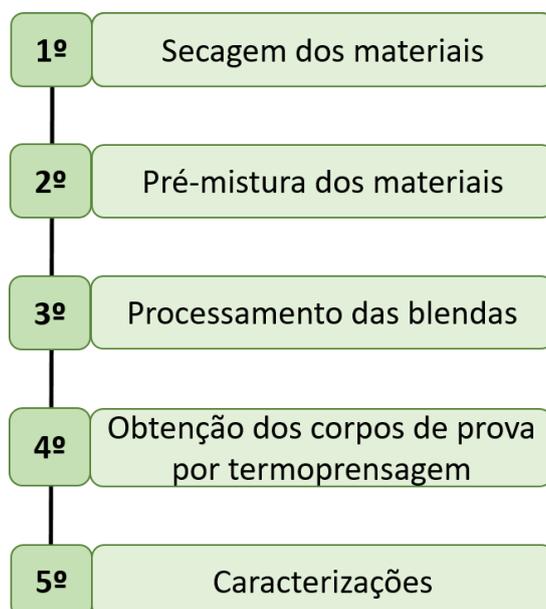


Figura 3.1 - Fluxograma geral das etapas envolvidas durante o experimento.

#### 3.2.1 Secagem e pré-mistura dos materiais

Inicialmente, antes do processamento, os materiais foram secos em uma estufa com circulação de ar, da marca TECNAL e modelo TE-394/2 durante o tempo de 30 minutos a uma temperatura de 100 °C. A secagem do amido

ocorreu, com este sendo previamente misturado com o ácido cítrico (amido + ácido cítrico).

Após a secagem, os materiais foram pré-misturados, com à exceção do PBS, em um processador de alimentos da marca Philips Walita, para obter uma melhor homogeneização dos materiais durante o processamento. Os teores dos materiais utilizados na obtenção das formulações foram de: 70% em massa de amido de mandioca, 30% em massa de poli(butileno succinato), 25% em massa de glicerol e 0 a 5% em massa de ácido cítrico. O teor de glicerol e do ácido foi com base no teor do amido seco.

A Tabela 3.2 apresenta as composições utilizadas na obtenção das amostras.

Tabela 3.2 - Composição das blendas de TPS/PBS.

Composição	Amido (%)	PBS (%)	Ácido cítrico (%)
TPS/PBS	70	30	0
			1
			3
			5

### 3.2.2 Processamento das blendas de amido termoplástico

Logo após a pré-mistura, as diferentes formulações foram processadas no reômetro de torque, da marca Haake e modelo Rheomix 600p, com rotores do tipo *roller*, como ilustrado na Figura 3.2 e com uma câmara interna de processamento com volume livre de 69,9 cm<sup>3</sup>, pré-aquecida a 120 °C. No entanto, foi utilizado apenas 70% desse volume durante o processamento. As formulações foram plastificadas, durante um tempo de 10 minutos. A temperatura foi mantida para todas as composições, o mesmo ocorreu para o tempo de mistura. Contudo, a velocidade de rotação dos rotores durante o processamento variou de 80 a 120 rpm. A Tabela 3.3 apresenta as

composições, juntamente com as diferentes velocidades de rotação nas quais as blendas foram processadas.

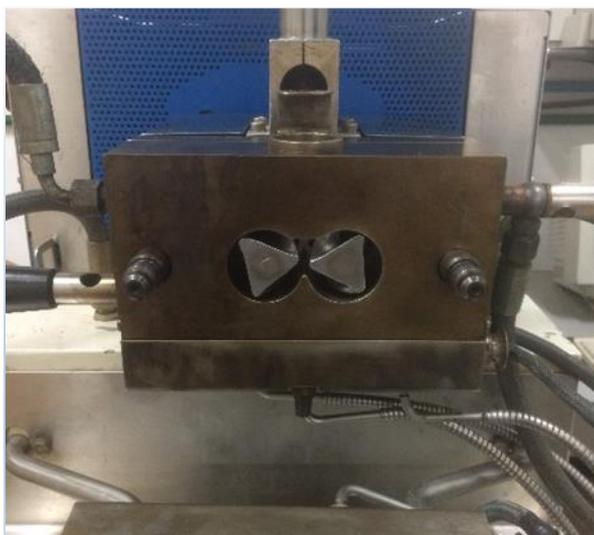


Figura 3.2 - Reômetro de torque Haake, com rotores do tipo “roller”.

Tabela 3.3 - Identificação das amostras de acordo com o processamento e o teor do ácido cítrico.

Composição (70/30) (%)	Ácido cítrico (AC) (%)	Velocidade de rotação (rpm)	Identificação das amostras
TPS/PBS	0	80	80-0
	1		80-1
	3		80-3
	5		80-5
	0	100	100-0
	1		100-1
	3		100-3
	5		100-5

Composição (70/30) (%)	Ácido cítrico (AC) (%)	Velocidade de rotação (rpm)	Identificação das amostras
TPS/PBS	0	120	120-0
	1		120-1
	3		120-3
	5		120-5

### 3.2.3 Obtenção dos corpos de prova por termoprensagem

Os corpos de prova das blendas de amido, foram obtidos através do processo de moldagem por prensagem à quente. Após o processamento e obtenção das composições, o produto do processamento foi ligeiramente retirado e colocado na cavidade de um molde retangular metálico, cujas dimensões compreende 117,8 mm de comprimento, 77,5 mm de largura e 2,8 mm de espessura. O produto permaneceu bem distribuído, de modo a garantir o preenchimento total da cavidade do molde. Em seguida, o molde juntamente com o material foi conformado em uma prensa térmica hidráulica da marca Rexroth, pré-aquecida a uma temperatura de 120 °C, ilustrada na Figura 3.3 e submetido a uma pressão de 100 kgf/cm<sup>2</sup>, durante 120 segundos.



Figura 3.3 - Prensa hidráulica térmica.

À medida que o tempo de prensagem foi atingido, o molde foi retirado do interior da prensa e resfriado em ar ambiente, em seguida os corpos de prova de cada composição foram removidos, adquirindo a geometria da cavidade do molde. A Figura 3.4 ilustra os corpos de prova obtidos após a prensagem.

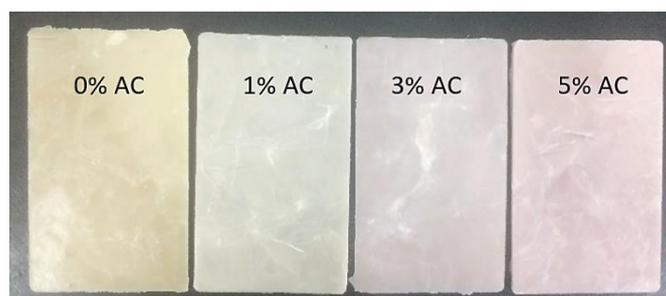


Figura 3.4 - Corpos de prova da blenda pura e com ácido cítrico.

### **3.3 Métodos de caracterização**

#### **3.3.1 Reometria de torque**

O comportamento das amostras no estado fundido, obtidas com diferentes concentrações de ácido cítrico e velocidades de mistura, foi analisado a partir dos resultados do torque gerado em função do tempo de mistura, obtidos durante o processamento das composições no reômetro de torque Haake, seguindo as condições descritas no método de preparação das amostras (seção 3.2.2). Ao longo do processamento dos materiais, o torque gerado foi registrado através do software Polylab monitor, gerando uma curva do torque em função do tempo.

#### **3.3.2 Absorção de água**

O ensaio de absorção de água foi realizado seguindo a ASTM D570-98 [145], para avaliar a influência da presença do ácido e da velocidade de processamento, no percentual de água absorvida pelas amostras. As dimensões das amostras foram de 150 mm de comprimento x 100 mm de largura x 2,8 mm de espessura. Inicialmente, as amostras foram secas em estufa com circulação de ar, da marca TECNAL, modelo TE-394/2, a uma temperatura de 50 °C durante 24 horas. Após a secagem, as amostras foram

postas em um dessecador para resfriar e em seguida, cada amostra foi pesada, determinando-se a massa seca. Posteriormente, as amostras foram imersas em 100 mL de água destilada a temperatura ambiente, em um período de 1, 3, 5, 7, 9 e 11 horas, como ilustrado na Figura 3.5. À medida que cada tempo de imersão foi atingido, as amostras foram retiradas, removendo-se com o auxílio de um pano o excesso de umidade superficial e foram novamente pesadas, obtendo-se o valor da massa úmida. As amostras foram pesadas com precisão de 0,001 g. As medidas foram realizadas em triplicata. O percentual de água absorvida foi determinado através da equação 3.1.

$$\text{Absorção de água (\%)} = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100 \quad (3.1)$$

sendo,  $m_1$  a massa seca inicial e  $m_2$  a massa da amostra úmida, após a imersão.



Figura 3.5 - Ensaio de absorção de água.

### 3.3.3 Perda de massa em água

As medidas de perda de massa foram realizadas seguindo a ASTM D570-98 [145]. Após o ensaio de absorção de água, as amostras foram novamente secas em uma estufa com circulação de ar, da marca TECNAL, modelo TE-394/2, a 50 °C por 24 horas. Após a secagem, as amostras foram novamente pesadas, determinando o valor da massa seca final. A pesagem foi realizada com precisão de 0,001 g e as medidas obtidas em triplicata. A perda de massa foi calculada através da equação 3.2.

$$\text{Perda de massa (\%)} = \frac{m_1 - m_3}{m_1} \times 100 \quad (3.2)$$

onde,  $m_1$  é a massa seca inicial e  $m_3$  a massa seca final.

### 3.3.4 Medidas de ângulo de contato

O efeito da variação do teor do ácido cítrico e da velocidade de mistura, na molhabilidade da superfície das amostras, foi avaliado por medidas de ângulo de contato.

O ângulo de contato permite definir as propriedades hidrofílicas ou hidrofóbicas de uma determinada superfície, ou seja, a sua molhabilidade, através do ângulo que é formado entre uma gota d'água e uma superfície. Portanto, para um ângulo de contato menor que  $90^\circ$  ( $\theta < 90^\circ$ ), a superfície é caracterizada como hidrofílica, diferentemente para ângulos maiores que  $90^\circ$  ( $\theta > 90^\circ$ ) a superfície é hidrofóbica [146]. A Figura 3.6 ilustra a forma da gota com diferentes ângulos de contato.

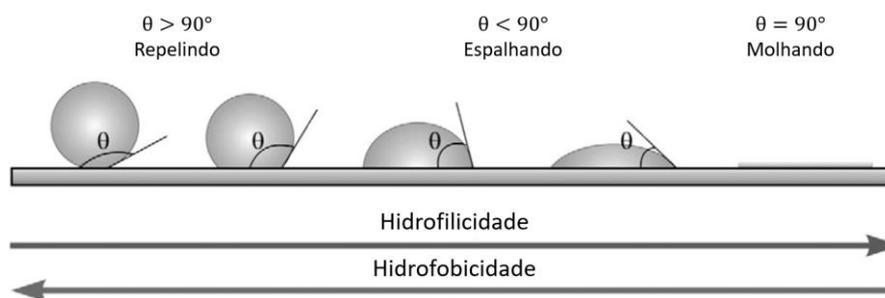


Figura 3.6 - Ângulo de contato em função da forma da gota d'água sobre uma superfície. Adaptada de [147].

As medidas foram realizadas em um goniômetro, da marca Biolin Scientific e modelo Attension Theta Flex, com o equipamento operado em temperatura ambiente. Durante a análise, uma gota de  $8 \mu\text{L}$  de água destilada foi gotejada na superfície da amostra. As medidas foram determinadas após o tempo de 10 segundos de aplicação da gota e realizadas em triplicatas.

A presença de ácido cítrico livre não reagido durante o processamento, pode interferir nas medidas do ângulo de contato quando realizadas. Portanto, para ter o provável conhecimento da sua existência, uma amostra contendo 3% de ácido cítrico, foi imersa em água destilada permanecendo durante 1 hora. Após esse tempo, a amostra foi retirada e o pH da água foi medido. A medida do pH da água foi realizada antes e após a imersão da amostra, para comparação da acidez da água. As medidas foram realizadas com o auxílio de um pHmetro microprocessado de bancada, da marca BEL Engineering® e modelo W3B.

### **3.3.5 Análise estatística**

Os valores de absorção de água, perda de massa em água, assim como as medidas do ângulo de contato, foram submetidos a análise estatística de variância (ANOVA), seguida do teste de Tukey de comparações múltiplas das médias, com nível de confiança de 95% ( $p < 0,05$  = nível de significância). Os resultados das médias foram agrupados, designados por letras, onde as letras iguais foram atribuídas a valores estatisticamente semelhantes, enquanto letras diferentes correspondem a valores com diferença significativa.

### **3.3.6 Difração de raios-X (DRX)**

O ensaio de difração de raios-X foi realizado nas dependências do laboratório de nanomateriais e cerâmicas avançadas (NaCA) do Instituto de Física de São Carlos (IFSC) da Universidade de São Paulo (USP), localizado em São Carlos-SP. A análise das amostras foi realizada em um difratômetro de marca Rigaku, modelo Ultima IV. Avaliou-se a influência dos teores do ácido cítrico e das diferentes velocidades de processamento no tipo de cristal, na cristalinidade e sobre a retrogradação das amostras. Durante a análise, o equipamento operou com 40 kV de voltagem, corrente de 40 mA e com comprimento de onda de 0,1518 nm que corresponde a banda  $\text{CuK}\alpha$ . As amostras foram analisadas em um intervalo de varredura que variou de 5 a 40° em  $2\theta$ , com velocidade de varredura de 1°/min e com passo de 0,02. A análise

foi realizada em dois momentos: com 7 e 42 dias de armazenamento das amostras após o processamento.

O índice de cristalinidade foi determinado através do software Origin 8.5, onde as curvas foram traçadas separando a região cristalina da parte amorfa. O índice de cristalinidade ( $X_c$ ) foi calculado através da equação 3.3, onde  $A_c$  é atribuído a região cristalina e  $A_t$  a área total (cristalina + amorfa) (KARINA).

$$X_c(\%) = \frac{A_c}{A_t} \times 100 \quad (3.3)$$

### **3.3.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

A análise morfológica da seção transversal das amostras, foi realizada com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca Philips, modelo XL-30 FEG, com aceleração de voltagem de 15 kV. As amostras foram fraturadas criogenicamente em nitrogênio líquido. Como não são materiais condutores, foram submetidas ao processo de metalização, que consistiu em metalizar a superfície das amostras através da deposição de ouro. As imagens foram obtidas no MEV, utilizando um detector de elétrons secundários. A análise foi realizada para avaliar o nível de compatibilidade ou interação interfacial, existente entre as fases constituintes da blenda, assim como, o efeito de diferentes teores de ácido cítrico e velocidades de mistura na dispersão do PBS na matriz de amido.

### **3.3.8 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR-ATR)**

A estrutura química das blendas de TPS/PBS pura e com ácido cítrico, foi analisada através da espectroscopia de infravermelho, com transformada de Fourier (FTIR). Os espectros foram obtidos através da técnica de refletância total atenuada (ATR), no equipamento de marca Thermo Scientific® e modelo Nicolet 6700, com uma resolução de  $2 \text{ cm}^{-1}$  e 128 varreduras na região entre  $4000$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$ . As amostras foram lavadas com água destilada, para remoção do ácido cítrico livre que não reagiu durante o processamento.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Reometria de torque

A curva de torque de um polímero em função do tempo, fornece informações sobre a história termomecânica que o polímero é submetido, ao longo do seu processamento [90]. Assim, foi registrado o torque gerado por cada formulação durante o processamento, em função do tempo de mistura dos materiais. Inicialmente, o comportamento das fases que compõem a blenda, foi avaliado individualmente. Deste modo, na Figura 4.1, está apresentado a curva do torque gerado durante o processamento do amido de mandioca e do PBS a 80 rpm.

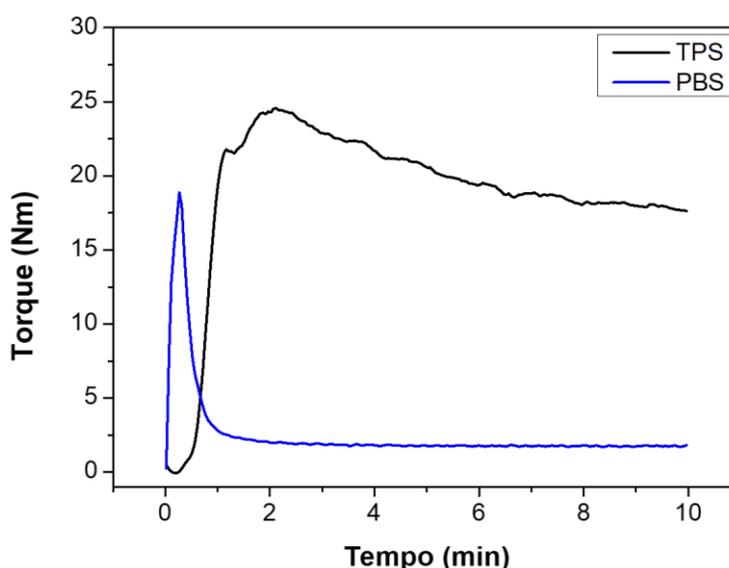


Figura 4.1 - Curva de torque do amido de mandioca e do PBS.

Para o amido, no início do processamento o torque aumentou rapidamente, alcançando um valor de torque máximo. Posteriormente, o torque exercido sobre o material diminuiu gradativamente, à medida que a fusão dos grânulos foi ocorrendo, porém, não atingiu um estado estável durante o processamento. A redução no torque ocorre em função do processo de gelatinização do amido, que envolve a desestruturação do grânulo [109], na presença do plastificante, diminuindo as fortes ligações intermoleculares existentes no amido [134].

Contudo, mesmo após a redução, o valor do torque imposto na massa polimérica durante o processamento continuou sendo alto, indicando uma alta viscosidade do amido em seu estado fundido. Isto ocorre, pois, o amido possui uma alta massa molar (amilose  $10^5$ – $10^6$  g/mol e  $10^7$ – $10^9$  g/mol para a amilopectina) [52, 58], conseqüentemente a viscosidade do fundido será alta, dificultando a sua processabilidade.

A respeito do aquecimento viscoso, para o amido termoplástico, na metade do tempo de processamento o aquecimento foi de 33,2 °C, ou seja, a temperatura aumentou quase 35 °C em relação a sua temperatura inicial de 120 °C, escolhida para o processamento do material.

Em relação ao PBS, a curva demonstrou um comportamento contrário a do amido. O torque aumentou ligeiramente, atingindo um valor máximo e rapidamente decaiu, para um valor consideravelmente menor em relação ao amido, permanecendo assim durante todo o tempo de processamento. Esta rápida redução do torque, demonstra a baixa viscosidade que o PBS possui no estado fundido, quando comparado ao amido.

A Figura 4.2 ilustra as curvas de torque da blenda de TPS/PBS sem ácido cítrico, processada com a mesma velocidade que o amido termoplástico e o PBS a 80 rpm, para avaliar o efeito da incorporação do PBS no comportamento da massa fundida do amido.

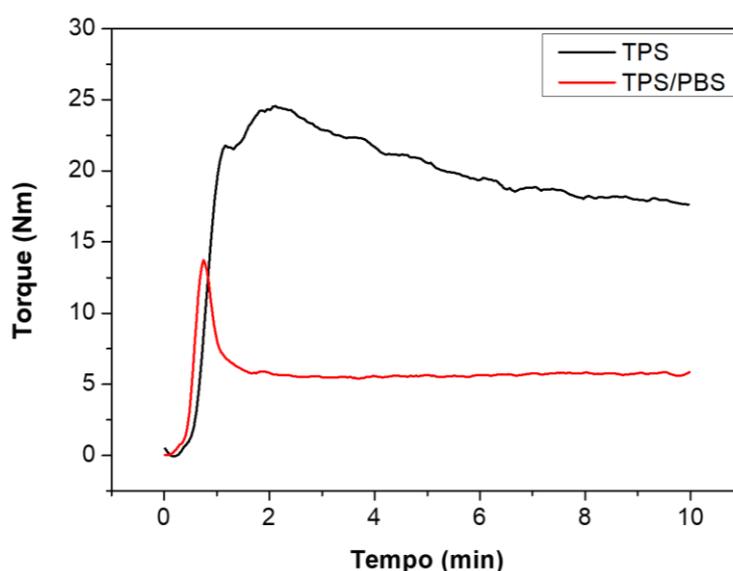


Figura 4.2 - Torque em função do tempo do amido de mandioca e da blenda de TPS/PBS pura a 80 rpm.

Como mencionado anteriormente, o amido no estado fundido apresentou uma alta viscosidade, sendo processado com altos valores de torque. Contudo, a adição do PBS para a obtenção da blenda, possibilitou a redução de maneira satisfatória do torque imposto ao material durante o processamento. Considerando os valores do torque final no tempo de 10 min, o amido e a blenda apresentaram valores de 17,7 e 5,9 Nm, respectivamente, ou seja, a adição do PBS promoveu uma redução de 66,7% no valor do torque final. Como demonstrado na Figura 4.1 o PBS possui uma baixa viscosidade, contribuindo para o processamento do amido em condições de menor torque. No entanto, a redução da viscosidade não é garantia que houve a plastificação completa dos grânulos do amido.

Além disso, em relação ao aquecimento viscoso gerado durante o processamento da blenda, na metade do tempo do processo na presença do PBS, a temperatura aumentou 14,6 °C, um valor menor em relação ao aumento de 33,2 °C observado para o amido. Portanto, o aquecimento viscoso deve ser considerado durante o processamento, para evitar a degradação térmica do material.

Com relação à blenda (em vermelho na Figura 4.2), o torque aumentou rapidamente, atingido um valor máximo e em seguida, com o material no estado fundido, reduziu ligeiramente atingindo um estado de equilíbrio. Curva de torque semelhante foi observada nos resultados de Wang *et al.* [148], ao processar blendas de amido com PBS plastificadas com glicerol. Segundo os autores, o aumento do torque de forma rápida está associado a pré-mistura dos materiais que compõem a blenda e também devido à migração do glicerol entre as fases. Em seguida, em função do calor e do cisalhamento, ocorre a fusão das partículas de PBS de forma gradativa e também ocorre, a destruição das ligações de hidrogênio e da fase cristalina existente no amido, como resultado da plastificação promovida pelo glicerol. Conseqüentemente, com a fusão dos materiais, a viscosidade é reduzida e o torque imposto diminui, estabilizando-se.

A evolução do torque gerado durante o processamento das blendas de TPS/PBS, contendo diferentes teores de ácido cítrico e processadas com diferentes velocidades de mistura, estão ilustradas na Figura 4.3.

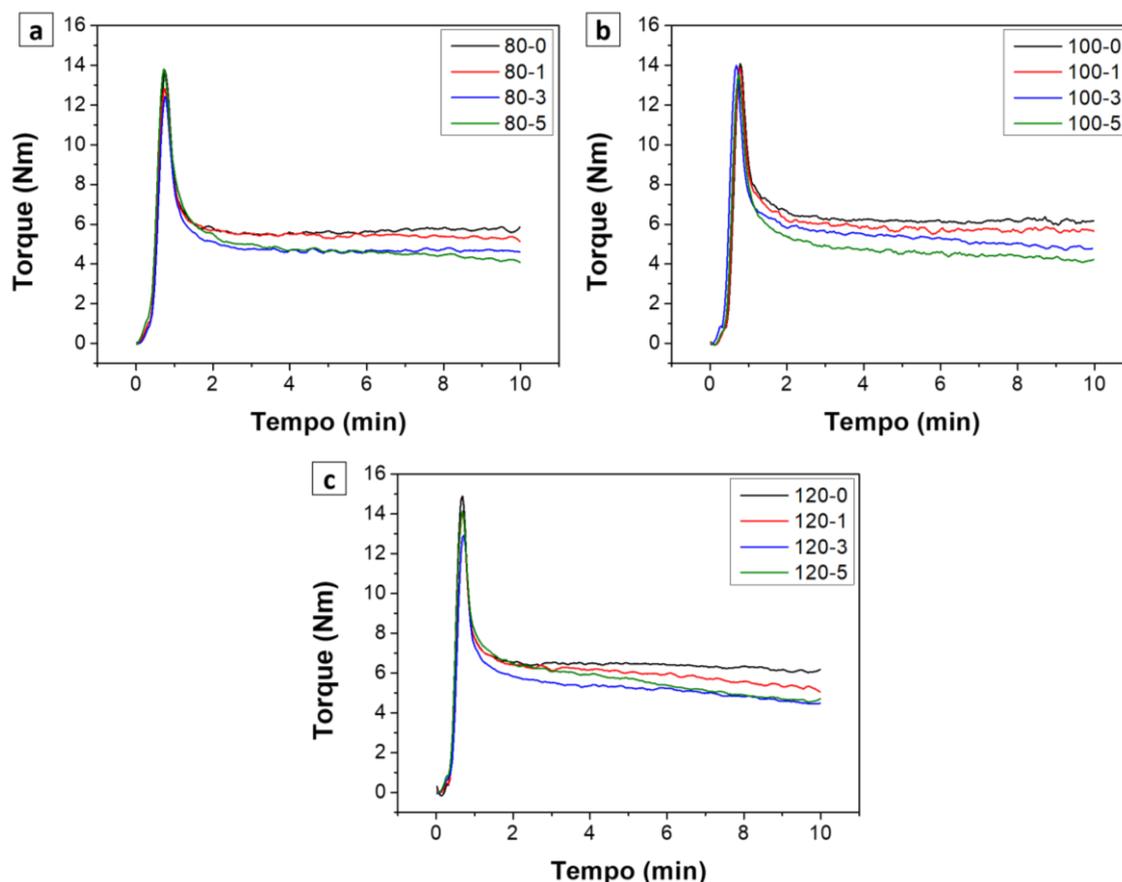


Figura 4.3 - Curva de torque das blendas de TPS/PBS com ácido cítrico (0-5%) e processadas em a) 80, b) 100 e c) 120 rpm.

De modo geral, as curvas de torque das composições obtidas variando a velocidade de processamento apresentaram um padrão semelhante. Para todas as composições, ao adicionar o ácido cítrico, o torque diminuiu em relação à blenda pura e continuou diminuindo com o aumento do teor do ácido, consequentemente isso implica que a presença do ácido reduziu a viscosidade do fundido, de modo que a resistência a rotação dos rotores tornou-se menor, necessitando de menores valores de torque para a mistura das composições, facilitando o processamento.

A redução da viscosidade e consequentemente à massa molar, pode ser um indicativo de hidrólise ácida das cadeias do amido [26]. Carvalho *et al.* [149]

verificaram cisão hidrolítica das cadeias moleculares de amido, provocada pela presença de umidade residual, no qual foi catalisada pelo ácido cítrico presente na mistura. Além disso, o PBS possui ligações éster hidrolisáveis [150], que também podem contribuir para a redução da viscosidade.

O mecanismo proposto da hidrólise ácida das cadeias de amido está ilustrado na Figura 4.4. O processo de hidrólise ácida no amido é observado nas ligações glicosídicas, sendo influenciado pela presença de umidade residual no amido, onde o oxigênio da ligação glicosídica sofre protonação [9, 80]. Em seguida, em uma etapa mais lenta ocorre a decomposição do ácido, provocando heterólise unimolecular, no qual forma um álcool e um íon carbonooxônio. Por fim, ocorre a rápida adição de moléculas de água, formando glicose e um íon hidrônio [151].

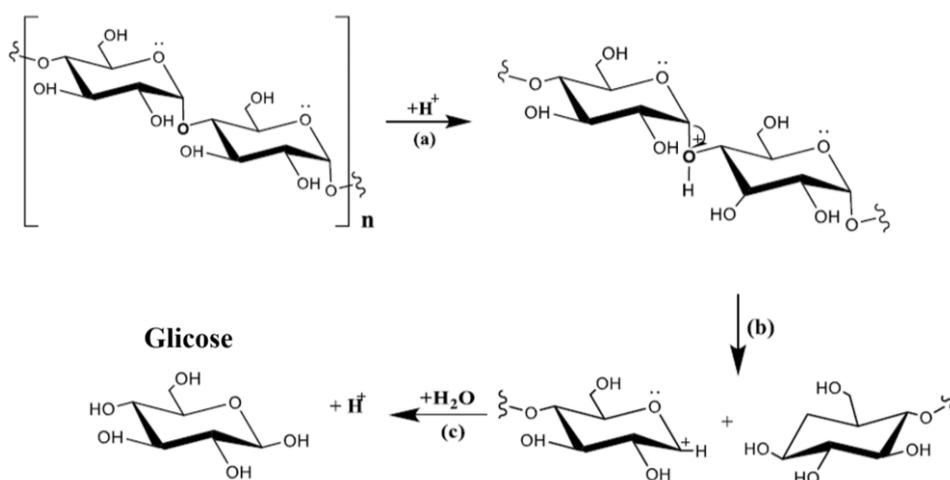


Figura 4.4 - Esquema proposto da hidrólise ácida da cadeia de amido. Adaptada de [152].

Outra condição que pode ter contribuído para a redução do torque, é a ação lubrificante do ácido cítrico relatado por alguns pesquisadores [122-123]. Durante o processamento, as moléculas de ácido cítrico enxertadas ao longo da cadeia polimérica por monoesterificação, podem apresentar efeito de um lubrificante, pois tendem a tornar a interação entre as cadeias do polímero mais difícil [123]. Portanto, considera-se que o ácido cítrico que reage com a cadeia do amido atua como um lubrificante interno, de forma contrária, o ácido residual não reagido desempenha o comportamento de um lubrificante externo [122].

## 4.2 Propriedades físico-químicas

Um parâmetro importante que deve ser considerado em aplicações de materiais à base de amido, está relacionado com a sua sensibilidade a água [18, 153], de modo que se torna necessário que essa propriedade seja aprimorada [31]. Portanto, as amostras de TPS/PBS sem e com ácido cítrico, foram submetidas a análises físico-químicas de absorção de água, perda de massa em água e medidas de ângulo de contato.

### 4.2.1 Absorção de água

As amostras de TPS/PBS pura e com ácido cítrico, obtidas em diferentes velocidades de mistura, foram imersas em água e o resultado do percentual da água absorvida, estão ilustrados na Figura 4.5.

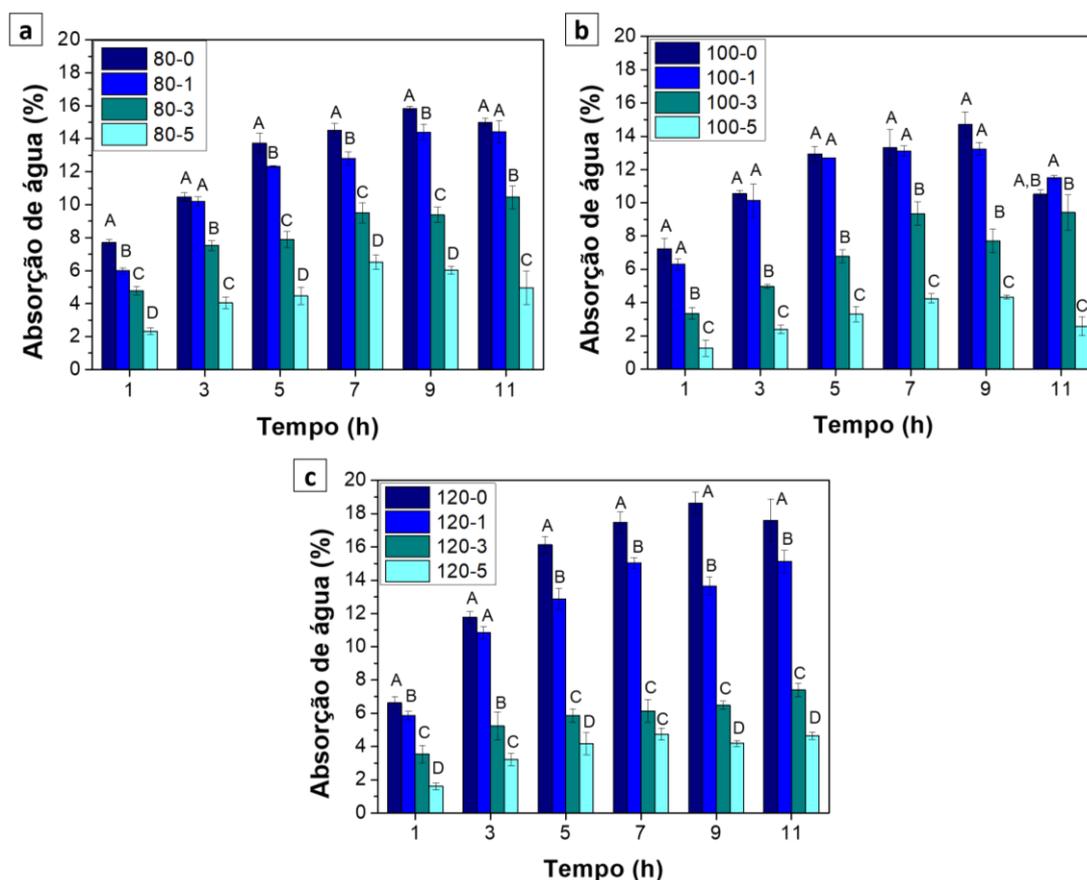


Figura 4.5 - Absorção de água em função do tempo de imersão das blendas de TPS/PBS pura e com ácido cítrico, processadas a a) 80, b) 100 e c) 120 rpm. \*Médias com letras diferentes não compartilhadas possuem diferença significativa (teste de Tukey,  $p < 0,05$ ).

Analisando os resultados, observa-se que variando o tempo de imersão, a amostra sem ácido cítrico foi a que apresentou maior absorção de água. Esse resultado já era esperado, em função das propriedades hidrofílicas do amido atribuídas a existência de grupos hidroxilas no grânulo [19]. Zuo *et al.* [154] descreveram que amostras de TPS quando são imersas em água, o rompimento das ligações de hidrogênio existentes entre o plastificante e o amido é facilitado, possibilitando o aumento da absorção de água pelo TPS. No entanto, a presença do PBS na composição certamente contribuiu para que o TPS não absorvesse maiores quantidades de água, devido a sua natureza hidrofóbica, resultante de sua estrutura alifática [134].

Para as composições com ácido cítrico, houve a diminuição no percentual de água absorvida em relação à blenda pura, indicando um possível aumento na estabilidade das amostras de amido em água. Conforme mencionado, o grupo carboxila do ácido pode reagir com o grupo hidroxila do amido por reações de esterificação [119]. A reação de esterificação, permite a substituição dos grupos hidroxila naturalmente presentes no amido por grupos éster hidrofóbicos, possibilitando a redução da natureza hidrofílica do amido, aumentando a sua hidrofobicidade [155].

Prachayawarakorn e Tamseekhram [25], observaram que filmes de amido de mandioca sem ácido cítrico apresentaram maior absorção de água, enquanto com ácido a absorção diminuiu com o aumento do teor do ácido cítrico, pois a quantidade de grupos hidroxilas livres presentes nas moléculas de amido tende a diminuir em função das reações de esterificação, conseqüentemente torna a amostra menos hidrofílica, diminuindo a absorção.

O percentual de água absorvida reduziu, conforme a concentração do ácido cítrico adicionado aumentou. Com a adição de um menor teor do ácido (1%), a absorção diminuiu ligeiramente em relação à blenda pura, enquanto as amostras contendo 3 e 5%, foram as que apresentaram maior redução na quantidade de água absorvida. Desta forma, os resultados indicaram que o aumento do teor do ácido, provocou um possível aumento do grau de esterificação. Contudo, a redução da absorção também pode ser um indicativo da reticulação do amido, que envolve esterificação, como observado por

Ghanbarzadeh, Almasi e Entezami [24] e Prachayawarakorn e Tamseekhram [25].

Como definido na seção 2.4.1.1, a reticulação pode ser descrita através do modelo proposto na Figura 4.6, onde ocorre a desidratação do ácido cítrico através do seu aquecimento, em um anidrido que reage com o grupo hidroxila do amido, ocorrendo o mesmo processo na outra extremidade adjacente da cadeia do ácido, promovendo a reticulação [9].

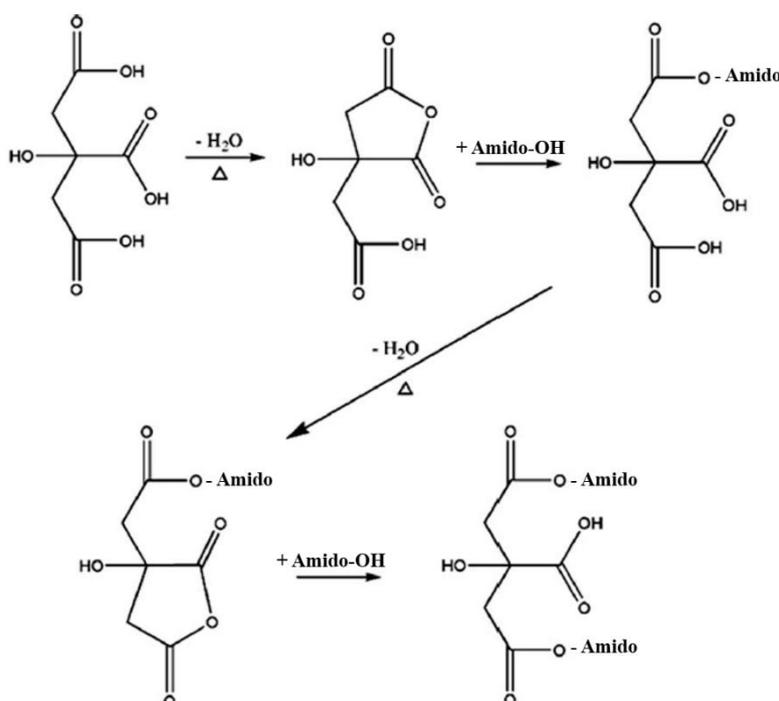


Figura 4.6 - Mecanismo proposto da reação entre o ácido cítrico e o amido. Adaptada de [9].

Apesar disso, a medida de absorção de água é uma forma indireta e imprecisa de indicar a reticulação das amostras a partir do ácido cítrico, pois pode haver apenas a esterificação de alguns grupos hidroxilas presente no amido, que contribuem para a redução da absorção sem que necessariamente tenha ocorrido a reticulação.

Considerando o tempo de imersão em água, foi verificado que para todas as composições, o percentual de água absorvida aumentou gradualmente a medida que o tempo de imersão aumentou. No entanto, a partir do tempo de 9 horas esse percentual começou a diminuir para algumas

amostras. Era esperado, que em maiores tempos um valor constante de absorção fosse alcançado, indicando a saturação da água absorvida como observado nos resultados descritos por Sanyang *et al.* [4]. Os autores descreveram que durante a absorção de água, os sítios ativos dos grupos hidroxilas do amido são saturados de forma gradativa, até que não seja mais possível acomodar mais moléculas de água, alcançando um estado de equilíbrio.

A redução da absorção, em maiores tempos de imersão, provavelmente ocorreu devido à solubilidade e a perda do amido em água. Zeng *et al.* [138] também obtiveram resultado de absorção semelhante, em que a amostra de TPS puro apresentou dificuldade em atingir um estado de equilíbrio, atribuído a dissolução do amido em água.

De forma contrária, nos resultados obtidos por Menzel *et al.* [26], a solubilidade de filmes de amido em água foi reduzida na presença do ácido cítrico, onde a esterificação e reticulação provocaram um reforço da estrutura do amido, obtendo amostras menos solúveis em água. Logo, caso tenham ocorrido reações de esterificação e/ou de reticulação dos grupos hidroxila do amido das blendas, possivelmente ocorreu em um nível significativamente baixo, de modo que não impediu a dissolução das amostras em água.

Em relação à velocidade de mistura, as amostras apresentaram variação pouco significativa no grau de absorção de água com o aumento da velocidade.

#### **4.2.2 Perda de massa em água**

Medidas de perda de massa em água foram avaliadas para investigar a ação do ácido cítrico e também, para corroborar com os resultados de absorção de água, pois segundo alguns resultados encontrados por Reddy e Yang [27] e Phiriyawirut *et al.* [31], em amostras de amido os valores de perda de massa foram menores na presença do ácido cítrico. Portanto, os resultados da perda de massa em água das blendas de TPS/PBS puras e com ácido cítrico misturadas com diferentes velocidades, estão apresentados na Figura 4.7.

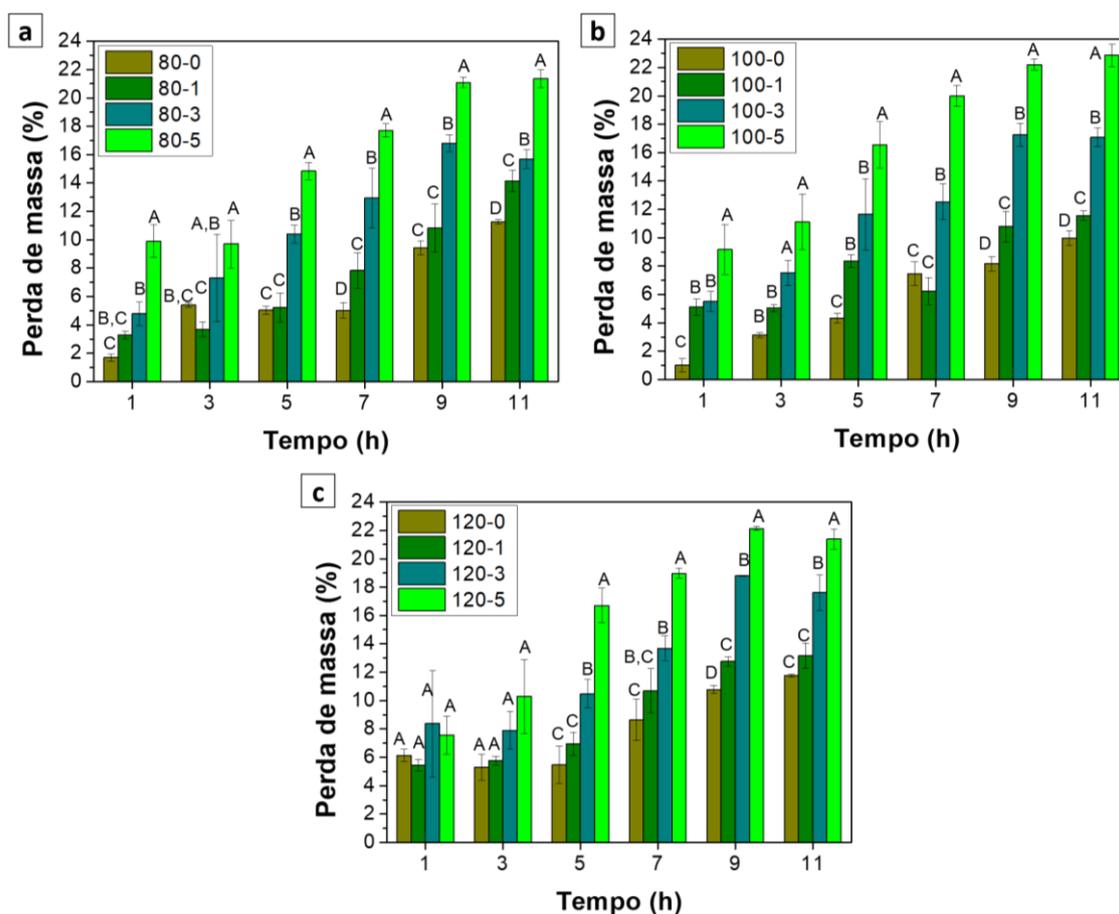


Figura 4.7 - Medidas de perda de massa das blendas sem e com ácido cítrico (0-5%), processadas a a) 80, b) 100 e c) 120 rpm. \*Médias com letras diferentes não compartilhadas possuem diferença significativa (teste de Tukey,  $p < 0,05$ ).

Os resultados demonstraram, que de modo geral, a adição do ácido cítrico provocou o aumento da perda de massa das amostras em água, em comparação com a amostra controle sem o ácido. Para maiores concentrações de ácido os valores de perda aumentaram, com a composição contendo 5% apresentando maior perda. Considerando os valores, um indicativo da possível perda de material em água, está associado a hidrólise ácida das cadeias de amido durante o processamento, que torna as amostras mais solúveis em meio a água [156]. Outra possibilidade que pode ter contribuído para maior perda, é a dissolução na água do amido não gelatinizado, ou seja, que se encontra em seu estado nativo.

A perda do material, foi possível observar durante o ensaio de absorção de água. A água utilizada durante o ensaio, permaneceu esbranquiçada após o

tempo de imersão das amostras, principalmente para aquelas contendo maior teor de ácido cítrico.

Portanto, a partir dos resultados de perda de massa, foi possível confirmar que a menor absorção de água observada pelas amostras contendo ácido cítrico, não ocorreu devido a possíveis reações de esterificação e/ou reticulação entre o amido e o ácido cítrico, que tornaram o material menos hidrofílico e dificultou a absorção como foi proposto, mas sim, devido à perda de material das amostras com a solubilização em água. Logo, quando as amostras são pesadas após o ensaio de absorção, o valor da massa úmida será menor que o valor real devido à perda, conseqüentemente quando calculado o percentual de água absorvida, o valor da medida obtido também será menor que o valor real.

Além disso, os resultados de perda de massa ajudaram a explicar, porque em maiores tempos de imersão (9 e 11h) a absorção de água das amostras não atingiu o estado de equilíbrio, uma vez que houve perda de material.

#### **4.2.3 Ângulo de contato**

A natureza hidrofílica e/ou hidrofóbica da superfície de um material, é normalmente representado pelo ângulo de contato formado entre a água e uma superfície [138]. Conforme o ângulo de contato aumenta, o material tem uma superfície mais hidrofóbica [157]. Logo, a hidrofiliçidade da superfície das blendas de TPS/PBS sem e com ácido cítrico, foram medidas e os valores estão apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Ângulo de contato do TPS, do PBS e das blendas com diferentes teores de ácido cítrico e processadas em diferentes velocidades.

Composição	Velocidade-Ácido	Ângulo de contato*
TPS	80-0	62,3° ( $\pm 0,7$ ) <sup>c, d</sup>
PBS	80-0	81,8 ( $\pm 3,1$ ) <sup>a</sup>
TPS/PBS	80-0	72,5° ( $\pm 1,0$ ) <sup>b</sup>
	80-1	63,1° ( $\pm 2,7$ ) <sup>d</sup>
	80-3	67,8° ( $\pm 0,2$ ) <sup>b, c</sup>
	80-5	48,8° ( $\pm 2,9$ ) <sup>e</sup>
	100-0	74,7° ( $\pm 2,8$ ) <sup>a</sup>
	100-1	69,1° ( $\pm 3,2$ ) <sup>a</sup>
	100-3	71,4° ( $\pm 1,7$ ) <sup>a</sup>
	100-5	43,4° ( $\pm 1,8$ ) <sup>b</sup>
	120-0	76,9° ( $\pm 2,6$ ) <sup>a</sup>
	120-1	62,2° ( $\pm 2,6$ ) <sup>b</sup>
	120-3	73,9° ( $\pm 2,3$ ) <sup>a</sup>
	120-5	55,6° ( $\pm 2,3$ ) <sup>c</sup>

\*Médias com letras diferentes não compartilhadas possuem diferença significativa (teste de Tukey,  $p < 0,05$ ).

Considerando as composições obtidas a 80 rpm para avaliar o efeito da adição do PBS, observou-se um baixo ângulo de contato para a amostra de TPS puro, indicando sua hidrofiliidade superficial, resultado da sua natureza hidrofílica [158]. No entanto, a blenda pura sem ácido cítrico (80-0) apresentou um ângulo de contato maior, em relação à amostra de TPS. A adição do PBS na formulação contribuiu para o aumento da hidrofobicidade da blenda, uma vez que o PBS é um polímero de carácter hidrofóbico [158], sendo

demonstrado pelo maior valor do ângulo do PBS em comparação ao TPS. Avérous e Fringant [79] desenvolveram blendas de amido com PCL, onde também verificaram que após a incorporação do poliéster na mistura, houve uma diminuição de maneira significativa na hidrofiliabilidade do amido, até mesmo para concentrações com baixo teor do PCL (10%).

Para as amostras obtidas a uma velocidade de 100 e 120 rpm, os valores do ângulo de contato das blendas sem ácido, foram ligeiramente maiores que a amostra obtida a 80 rpm, indicando um rápido aumento na hidrofobicidade das amostras processadas nessas velocidades. Possivelmente isto ocorreu, devido a uma dispersão ligeiramente melhor da fase dispersa de PBS em meio a matriz de amido, promovendo a redução da hidrofiliabilidade das amostras.

Wu *et al.* [22], relataram que ao adicionar o ácido cítrico a hidrofobicidade da superfície das amostras contendo 15% do ácido aumentou, no qual foi atribuído à existência de ligações hidrofóbicas éster formadas entre o amido e o ácido, provocando a redução da quantidade de grupos polares, conseqüentemente a absorção de água reduziu na superfície das amostras. Desta forma, esperava-se que ao adicionar diferentes concentrações de ácido cítrico, os valores do ângulo de contato das blendas fossem maiores. Contudo, independente da velocidade de processamento, as amostras contendo ácido apresentaram um ângulo de contato menor em relação à blenda pura, com uma superfície mais hidrofílica.

Isto, está possivelmente associado a presença de umidade superficial causado pelo ácido cítrico livre que não reagiu, provocando a perda da superfície de contato e dificultando a obtenção de medidas precisas do ângulo de contato. Resultado similar foi observado por Wu *et al.* [22], que ao adicionarem um maior teor de ácido cítrico (20%) na composição de amido com quitosana, o valor do ângulo de contato diminuiu, atribuído a uma possível presença de grupos hidrofílicos livres (-COOH e -OH), em resultado a quantidade de ácido cítrico livre em excesso. Além disso, a hidrólise ácida das ligações glicosídicas discutida nos resultados de reometria, também pode ter contribuído para a presença de umidade na superfície das blendas, pois após a

hidrólise há o surgimento de grupos hidrofílicos (-OH) provenientes da cisão da ligação [151].

A presença do ácido cítrico livre foi determinado por meio de medidas de pH, conforme a seção 3.3.4. A água destilada apresentou um valor de pH inicial de 6,52, porém após a imersão da amostra contendo 3% de ácido cítrico, o valor do pH diminuiu para 3,97, tornando-se mais ácida. Com isso, foi possível confirmar a presença de ácido cítrico residual não reagido, como também contribuiu para a discussão dos resultados de reometria de torque, no qual foi discutido a ação de lubrificante externo que o ácido cítrico livre pode apresentar.

### 4.3 Difração de raios-X (DRX)

Primeiramente, o amido e o PBS foram individualmente caracterizados, para permitir um melhor entendimento dos resultados das blendas obtidos por DRX, portanto, na Figura 4.8, estão ilustrados os difratogramas do amido de mandioca e do PBS.

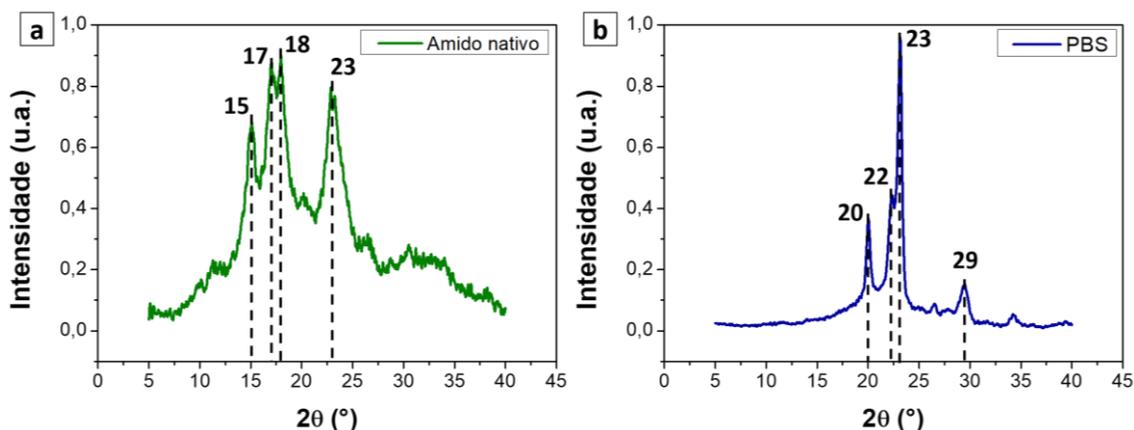


Figura 4.8 - Difratogramas de raios-X do a) amido de mandioca e do b) PBS.

No difratograma do amido nativo, observa-se a presença de picos de difração de maior intensidade na posição 15 e 23° e um pico duplo, localizado em 17 e 18° em  $2\theta$ , os quais são característicos de uma estrutura cristalina do tipo A [88, 159].

Em relação ao PBS, foi verificado picos de difração característicos, com um pico de menor intensidade na posição em  $2\theta$  em 20°, um pico de maior

intensidade em  $23^\circ$  acompanhado de um “ombro” em  $22^\circ$  e outro pico menor posicionado em  $29^\circ$  em  $2\theta$  [130, 160].

As amostras da blenda pura e com ácido cítrico, foram analisadas após permanecerem 7 e 42 dias armazenadas. Assim, na Figura 4.9 estão apresentados os resultados das análises de difração de raios-X das blends de TPS/PBS sem e com ácido cítrico, processadas com diferentes velocidades e avaliadas após 7 dias de armazenamento.

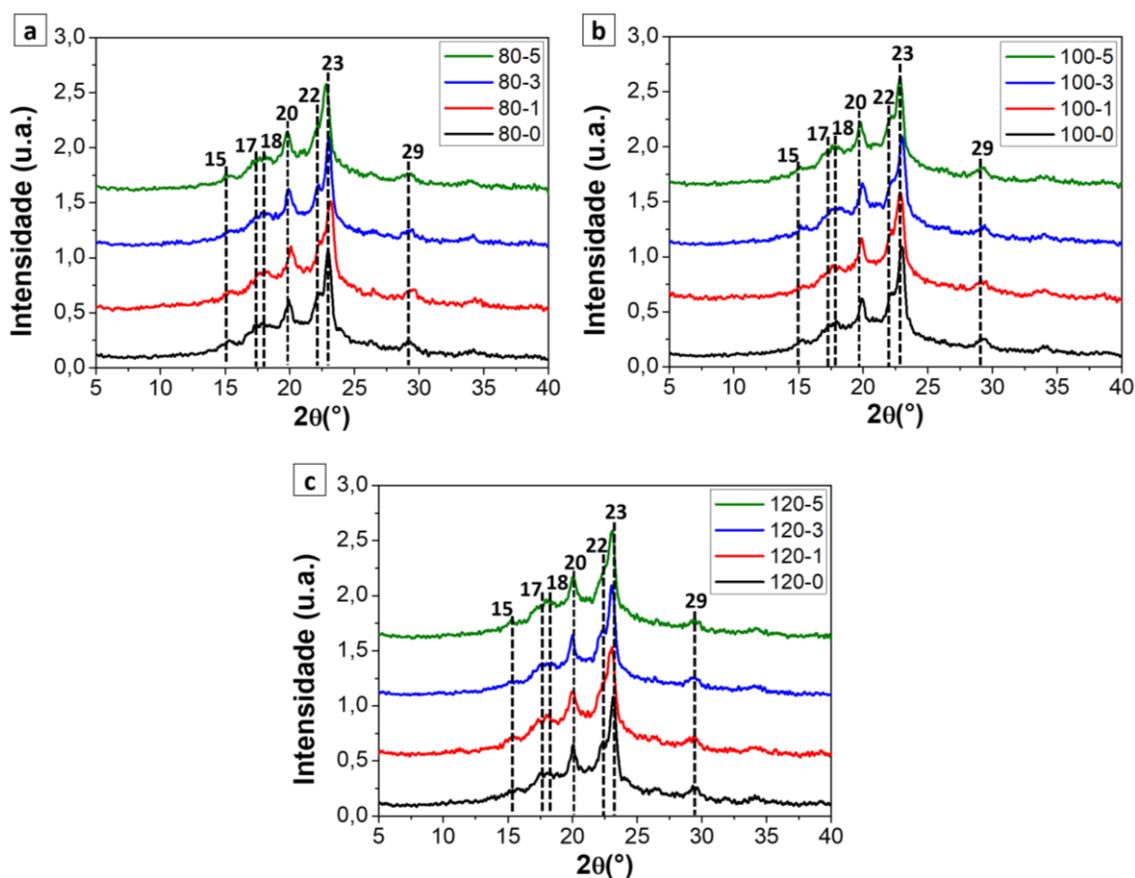


Figura 4.9 - Difratogramas das blends de TPS/PBS com ácido cítrico (0-5%), processadas a a) 80, b) 100 e 120 rpm. (7 dias).

Avaliando o difratograma das blends processadas a 80 rpm, observa-se para todas as composições sem e com ácido cítrico, a presença de picos de difração originalmente presente no difratograma do PBS puro, como ilustrado na Figura 4.8b. No entanto, o difratograma exibe picos de baixa intensidade em  $2\theta$ , localizado em  $15^\circ$  e um pico duplo em 17 e  $18^\circ$  em  $2\theta$ , atribuídos ao amido de mandioca em seu estado nativo, observados como picos de maior intensidade no difratograma da Figura 4.8a.

Alguns autores [18, 82, 153] relataram que ao analisar o difratograma do amido gelatinizado, houve o desaparecimento dos picos característicos do amido nativo, confirmando a completa gelatinização após o processamento. Portanto, esperava-se que após o processamento do amido de mandioca, na presença do plastificante, houvesse a ausência dos picos associados a região cristalina do amido, conseqüentemente confirmaria a gelatinização eficiente do amido de mandioca.

De acordo com Van Soest *et al.* [161], após o processamento do amido dois tipos de cristalinidade podem ser observadas, definidas como cristalinidade residual e cristalinidade formada ou induzida ao longo do processamento. Em relação ao primeiro tipo, refere-se a cristalinidade originalmente atribuída ao amido nativo do tipo A, B ou C, pois a energia fornecida ao longo do processamento, pode não ser o suficiente para a completa fusão do cristal de amido.

A cristalinidade residual presente após o processamento, sofre influência das condições utilizadas durante o processamento, como a temperatura e a tensão de cisalhamento imposta e também através da composição, associada ao teor de plastificante utilizado [161]. Deste modo, os parâmetros de processamento utilizados na obtenção das amostras, como a temperatura e o tempo de processamento, como também a formulação ou o plastificante, não promoveram a completa gelatinização do amido de mandioca.

As amostras processadas com maiores velocidades de rotação, 100 e 120 rpm, apresentaram o mesmo padrão de difração do difratograma das amostras obtidas a 80 rpm, com a presença de picos de difração associados ao amido nativo e ao PBS.

Portanto, para essa condição de análise, após 7 dias foi verificado que a presença e o teor do ácido, assim como a variação na velocidade de mistura, não influenciaram significativamente nos resultados obtidos por DRX, observado através da similaridade entre os difratogramas.

As amostras foram novamente submetidas a análise por DRX, porém após serem 42 dias armazenadas. Os difratogramas das blendas sem e com

ácido cítrico e processadas variando a velocidade, estão ilustrados na Figura 4.10.

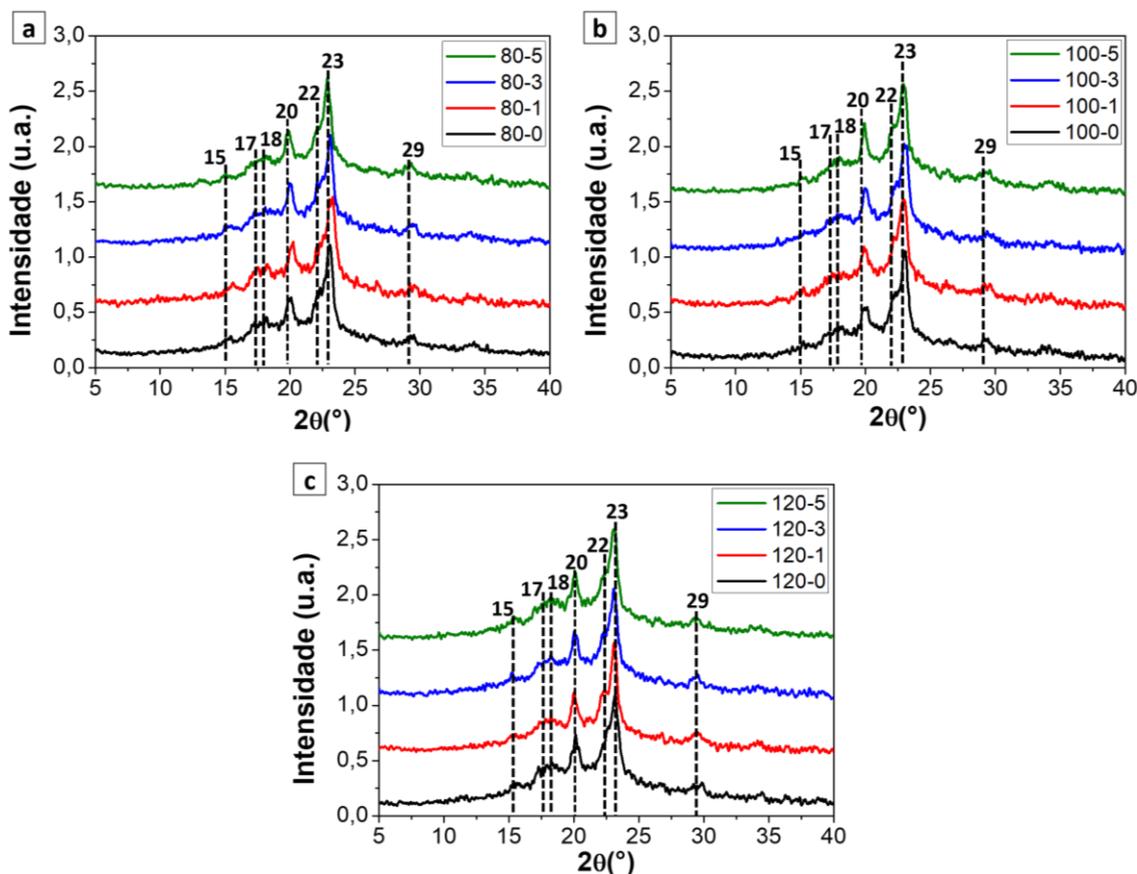


Figura 4.10 - Difratoigramas das blendas de TPS/PBS com ácido cítrico (0-5%), processadas a uma velocidade de a) 80, b) 100 e 120 rpm. (42 dias).

Para todas as composições analisadas após 42 dias, verifica-se que os difratogramas das amostras possuem um padrão de difração cristalino semelhante, com os resultados apresentados nos difratogramas das amostras analisadas após 7 dias de armazenamento (Figura 4.9), havendo apenas os picos de difração referentes a cristalinidade residual do amido nativo e os picos associados ao PBS. Durante esse tempo, não foram verificadas mudanças no padrão dos picos de difração, como a redução ou o aumento da intensidade de forma significativa dos picos, ou através do surgimento de novos picos atribuídos a formação de uma nova estrutura cristalina, como demonstrado em trabalhos de Li e Huneault [16] e Huneault e Li [82].

Os valores do índice de cristalinidade das blendas de TPS/PBS pura e com ácido cítrico, processadas em diferentes velocidades estão presentes na Tabela 4.2. O índice de cristalinidade foi determinado para o tempo de 7 e 42 dias de armazenamento.

Tabela 4.2 - Índice de cristalinidade das blendas de amido armazenadas durante 7 e 42 dias após o processamento.

Amostras	Índice de cristalinidade - Xc (%)	
	7 dias	42 dias
80-0	25,1	30,3
80-1	26,4	33,4
80-3	29,9	30,6
80-5	28,4	31,8
100-0	25,7	34,5
100-1	25,5	27,4
100-3	27,5	29,4
100-5	26,0	35,4
120-0	26,6	29,2
120-1	28,4	32,8
120-3	25,1	27,0
120-5	25,0	31,8

Os resultados demonstraram que independente da velocidade de processamento, a adição e o teor de ácido cítrico não provocou aumento ou redução contínua significativa na cristalinidade dos materiais. Porém, considerando o tempo de armazenamento, a cristalinidade das amostras armazenadas durante 42 dias aumentou ligeiramente, com relação as que

permaneceram durante 7 dias. Para as amostras sem ácido cítrico, este aumento pode estar associado ao fenômeno de retrogradação, que consiste em um processo de recristalização do amido durante o armazenamento [71, 110].

Jiugao, Ning e Xiaofei [153] descreveram que a adição do ácido cítrico tende a dificultar a retrogradação, devido à formação de ligações de hidrogênio mais fortes promovidas entre o amido e o ácido, do que às ligações formadas entre o amido e o glicerol. No trabalho de Seligra *et al.* [104] os autores observaram, que após 15 e 40 dias armazenados, filmes de amido de mandioca contendo ácido cítrico não sofreram retrogradação, atribuído a reticulação do amido promovida pelo ácido cítrico.

No entanto, como proposto nos resultados do ângulo de contato, nem todo ácido adicionado sofreu reação, devido à presença de ácido cítrico livre, que dificultou a medida do ângulo. Desta forma, o ácido foi pouco efetivo em dificultar a retrogradação das amostras, uma vez que a cristalinidade aumentou após 42 dias de armazenamento.

A retrogradação pode ser confirmada no difratograma, através da presença da estrutura do tipo  $V_h$  [7, 162], formada em consequência da cristalização da amilose [163]. Além disso, o amido quando retrogradado, também é observado um padrão de difração do tipo B [68, 72, 162] resultante da retrogradação lenta da amilopectina [104].

Como anteriormente mencionado na seção 2.2.2, a estrutura do tipo  $V_h$  possui ângulos de difração em  $2\theta$  correspondente a aproximadamente,  $7,5^\circ$ ,  $12,9^\circ$ ,  $19,8^\circ$  e  $22,6^\circ$  [72, 78], enquanto a estrutura do tipo B  $5,6^\circ$ ,  $17^\circ$ ,  $22^\circ$  e  $24^\circ$  em  $2\theta$  [75-76]. Desta forma, essas estruturas associadas a retrogradação do amido, possivelmente não foram visualizadas no difratograma das amostras armazenadas durante 42 dias (Figura 10), pois alguns de seus ângulos são equivalentes ou próximos aos ângulos de difração associados ao PBS e ao amido de mandioca no estado nativo, demonstrado no difratograma da Figura 4.8.

Portanto, pode ter havido uma sobreposição entre os picos de difração, dificultando a distinção dos picos associados as estruturas do amido

retrogradado. Garalde *et al.* [164] ao realizarem ensaio de DRX de filmes de TPS/PBAT, verificaram a sobreposição do pico de difração atribuído a estrutura do tipo  $V_h$  aos do PBAT.

Os picos de difração atribuídos a retrogradação após o armazenamento, poderiam ser visualizados através do aumento da intensidade desses picos no difratograma da Figura 10, como observados nos resultados de Peng *et al.* [162] e Garalde *et al.* [164], porém não foi possível. A retrogradação ocorre a partir do amido gelatinizado [68, 70], porém a gelatinização do amido de mandioca foi incompleta, como demonstrado nos resultados de DRX, através da presença de picos de difração associados a cristalinidade residual do amido nativo e que também, será confirmado nos resultados de MEV. Dessa forma, devido à gelatinização parcial do amido, a provável retrogradação ocorreu de forma limitada, promovendo um rápido aumento da cristalinidade, mas em um nível não suficiente para a intensidade dos picos de difração aumentarem.

#### **4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

Alguns fatores influenciam na morfologia de blendas poliméricas, como a natureza dos constituintes que compõem a blenda, tal como, a energia interfacial e a razão de viscosidade e também, a composição da blenda e os parâmetros utilizados durante o processamento [18].

A avaliação da morfologia do material é de fundamental importância, pois as suas propriedades, tal como as propriedades mecânicas sofrem influência da morfologia [18, 165]. Deste modo, foi investigada a seção transversal da superfície de fratura das blendas de TPS/PBS pura e com ácido cítrico, cujas micrografias estão ilustradas na Figura 4.11.

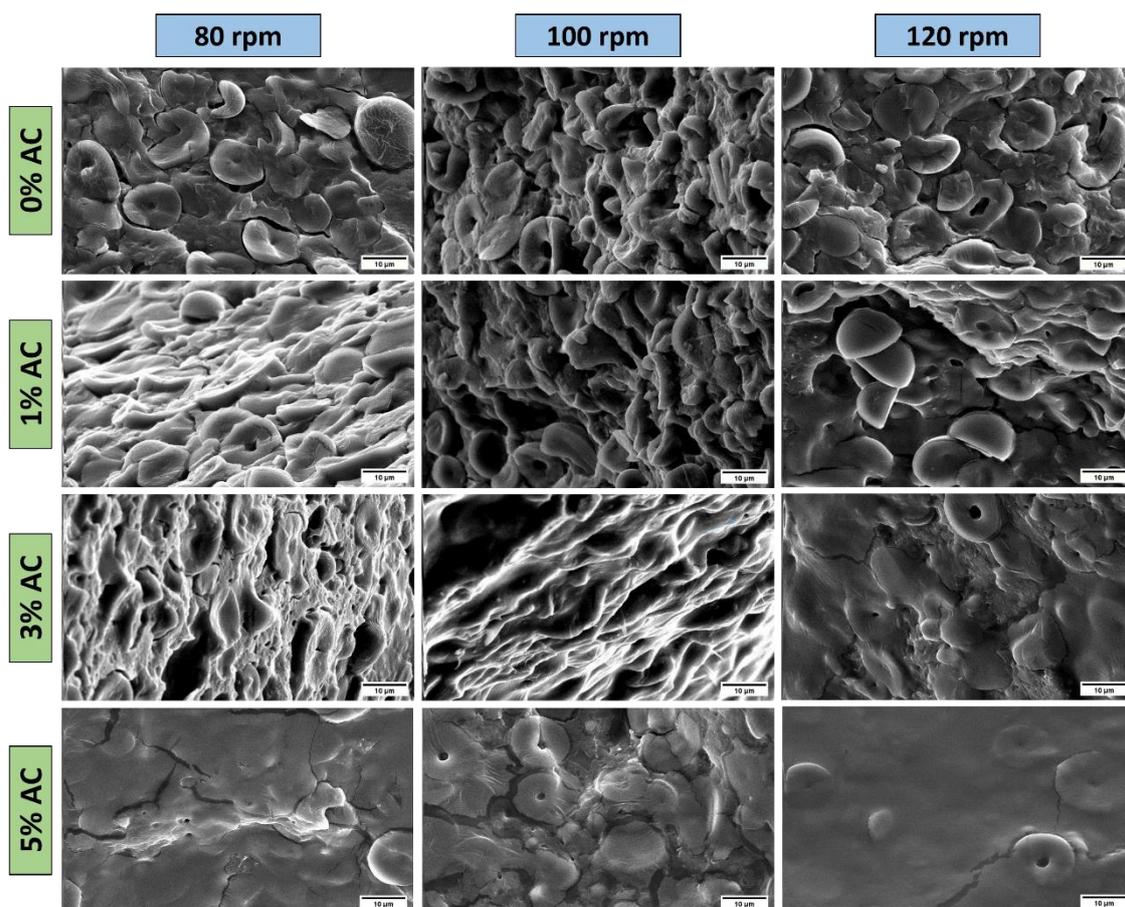


Figura 4.11 - Superfície de fratura das blendas de TPS/PBS sem e com ácido cítrico e processadas em diferentes velocidades.

Considerando as imagens, foram observados aspectos morfológicos semelhantes entre as amostras de diferentes composições, quando comparado os resultados das amostras obtidas a diferentes velocidades, porém as amostras produzidas a 120 rpm demonstraram-se com mais homogeneidade entre as fases. Deste modo, a discussão dos resultados obtidos por MEV foi direcionado apenas para os resultados de uma única velocidade, a de 120 rpm.

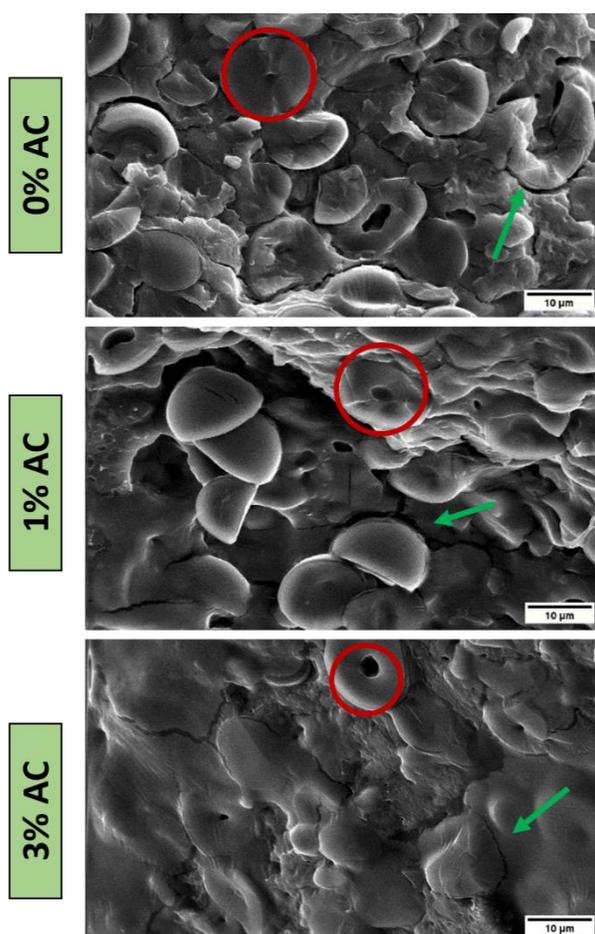


Figura 4.12 - Micrografia das blendas de TPS/PBS pura e com ácido cítrico processadas a 120 rpm.

Na micrografia da superfície da blenda pura, foi verificado a presença de uma superfície rugosa composta por grânulos de amido envolvidos pela fase dispersa do PBS ou também, de um possível amido plastificado. No entanto, ao adicionar diferentes teores de ácido cítrico, a morfologia observada foi similar a apresentada pela amostra sem o ácido.

Os grânulos de amido visualizados estão associados aos grânulos em seu estado nativo, isto é, a gelatinização ocorreu de forma incompleta, de modo que os grânulos não foram completamente desestruturados. Os grânulos após a fratura, possuem um formato característico, apresentando-se na forma de estruturas circulares com a existência de cavidades no seu centro, destacado nas imagens pelo círculo em vermelho, adquirindo uma estrutura com uma conformação semelhante a de um “donut ou rosquinha” como verificado e descrito por Garcia *et al.* [29] e por Xie, Liu e Cui [166].

O centro do grânulo, denominado de hilo, é a região a partir do qual se inicia o crescimento do grânulo, onde se considera que essa região possui um baixo nível de organização [166]. Deste modo, a partir dos resultados obtidos por MEV, Xie, Liu e Cui [166] propuseram que o centro do grânulo pode ser alcançado por reagentes químicos, como o ácido cítrico, devido à baixa organização, através da existência de canais e cavidades, provocando alterações na estrutura morfológica dos grânulos de amido, como a presença de uma cavidade no centro do grânulo.

No trabalho de Olivato *et al.* [167], ao analisarem a morfologia da superfície de blendas de TPS/PBAT, verificaram que a adição de baixos teores de ácido cítrico (<1,5%) promoveu a formação de grânulos com formato circular e que a estrutura foi reforçada através do citrato de amido produzido nas regiões internas do grânulo. Xie, Liu e Cui [166], também observaram que ao aquecer os grânulos de amido tratados, a estrutura em formato de “donut” praticamente manteve-se a mesma, indicando que o amido foi reticulado e que ligações cruzadas mantiveram a estrutura dos grânulos durante a gelatinização.

Desta forma, os resultados encontrados na literatura, indicam que a cavidade observada no centro dos grânulos das amostras, está associada a ação de baixos teores de ácido cítrico na região do hilo difundido através dos canais existentes nos grânulos, enquanto o restante da estrutura permaneceu mantida após a gelatinização, devido a reações de reticulação entre o ácido e o amido, que reforçaram a estrutura e dificultaram a sua desestruturação durante o processamento.

Apesar disso, a estrutura do grânulo permaneceu mantida após a gelatinização, não devido à reticulação do grânulo na presença do ácido, pois essa estrutura também foi observada, na morfologia da blenda sem ácido cítrico. Possivelmente, ocorreu em razão dos parâmetros de processamento utilizados que não foram suficientes para gelatinizar os grânulos por completo, pela composição da blenda e/ou também, como será explicado, pelo glicerol que foi utilizado como único plastificante.

Em relação à composição contendo 5% de ácido cítrico, apresentada na Figura 4.13, houve uma dispersão ligeiramente melhorada entre as fases, apresentando uma menor quantidade de estruturas em formato de anéis, com uma morfologia mais homogênea e uma menor quantidade de grânulos de amido nativo. Em resultados encontrados por Wang *et al.* [28] e Ning *et al.* [140], foi observado que em concentrações de aproximadamente 4%, a morfologia de blendas de TPS/PLA permaneceu homogênea, onde o ácido cítrico pode agir acelerando o processo de desestruturação e conseqüentemente de dissolução dos grânulos, favorecendo a penetração das moléculas de glicerol na estrutura do amido.

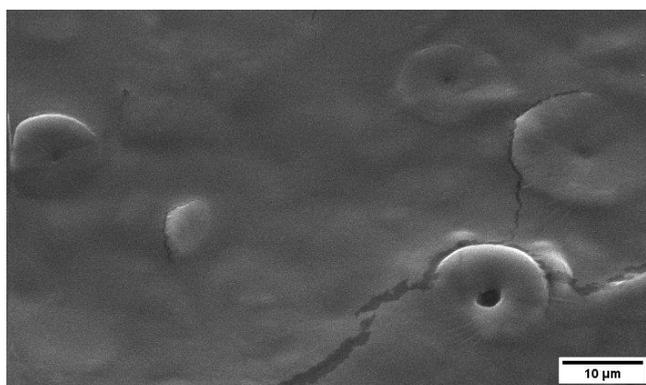


Figura 4.13 - Imagem obtida por MEV da blenda contendo 5% de ácido cítrico, processada a 120 rpm.

Resultado similar também foi reportado por Garcia *et al.* [29], que ao analisarem a superfície de fratura de amostras de TPS/PBAT com 0,5% de ácido cítrico, verificaram que os grânulos de amido apresentavam-se em formato de anéis. Porém, conforme o teor do ácido adicionado aumentou, a presença dessas estruturas foi reduzida, indicando que possivelmente os grânulos foram desestruturados quando processados, não somente devido à temperatura e a fricção envolvida durante o processamento, mas também em razão da hidrólise das cadeias de amido promovida pelo ácido cítrico.

A gelatinização do amido é um processo que ocorre inicialmente na região central do grânulo, ou seja, no hilo, estendendo-se de maneira rápida até a extremidade [42, 88]. Desta forma, a presença de grânulos com formato

de anéis são um indicativo que a gelatinização do amido nas blendas sem ácido cítrico, ocorreu apenas no centro do grânulo, formando a cavidade. Assim, para as blendas contendo ácido cítrico, além da ação do ácido, a cavidade formada no centro dos grânulos também foi resultado da gelatinização que se iniciou na região do hilo.

Durante o processamento das amostras, a gelatinização ocorreu com o glicerol sendo o único meio plastificante incorporado, embora a presença de água residual não eliminada durante a secagem pode agir como plastificante. De acordo com alguns trabalhos [74, 168], a eficiência de gelatinização do amido é baixa quando utilizado apenas o glicerol. Isto ocorre, devido o maior tamanho da molécula de glicerol em comparação com as moléculas de água e, além disso, o glicerol é composto em sua estrutura por um número maior de grupos hidroxilas, de modo que essas características dificultam a sua difusão ao longo dos grânulos [168]. Desta forma, isso indica que o restante da estrutura do grânulo manteve-se após a gelatinização das amostras com e sem ácido, devido à dificuldade do glicerol em difundir-se ao longo do grânulo.

Além disso, conforme anteriormente exposto, os resultados indicam que a estrutura dos grânulos também mantiveram-se em razão das condições utilizadas durante o processamento, que não foram suficientes para provocar a gelatinização completa dos grânulos de amido. A temperatura e a velocidade de mistura no processamento, por exemplo, devem ser adaptadas de maneira que possibilitem a desestruturação e conseqüentemente, o desaparecimento completo dos grânulos [169].

Durante o processamento, os materiais foram processados e misturados em apenas uma única etapa e como discutido nos resultados de reometria, a viscosidade do PBS foi baixa em relação a do amido. Logo, o PBS no estado fundido, pode ter envolvido os grânulos de amido durante o processamento, também dificultando a desestruturação desses.

Portanto, pode-se concluir que a morfologia observada nas blendas sem e com ácido cítrico é o resultado da ação combinada de vários fatores, que podem ter influenciado na formação do aspecto morfológico, como a

temperatura, a velocidade e o tempo de processamento, combinado com a formulação e o tipo de plastificante utilizado.

Com isso, os resultados obtidos por MEV permitiram confirmar os resultados de DRX apresentados na Figura 4.9 e 4.10, onde foi observado no difratograma das blendas pura e com ácido, a presença de picos de difração referentes a cristalinidade residual do amido nativo, devido à gelatinização incompleta dos grânulos de amido de mandioca. Assim como, também contribuiu para os resultados de perda de massa e do ângulo de contato, cujos grânulos não plastificados podem ter afetado esses resultados.

As propriedades das blendas são uma função da morfologia formada entre as fases que a constitui [138]. Deste modo, outra particularidade observada na superfície da blenda pura, é a separação das fases através da presença de vazios em algumas regiões da interface entre os constituintes da blenda, indicados pela seta verde (Figura 4.12), refletindo uma baixa compatibilidade entre os componentes. Alguns autores [14, 28, 170], encontraram resultados semelhantes na interface de blendas de amido com poliéster.

A formação dessas regiões na interface entre a matriz de amido e o PBS, ocorre devido à diferença de polaridade entre os dois polímeros [138], o amido é um material de natureza hidrofílica de alta polaridade, diferentemente do PBS que é um polímero hidrofóbico de baixa polaridade, resultando em materiais termodinamicamente imiscíveis [134, 138], no qual provoca a formação de regiões de baixa interação entre os polímeros, afetando o desempenho da blenda [138].

Porém, mesmo havendo a presença de cavidades formadas após a fratura, observa-se na superfície das amostras, que alguns grânulos de amido permaneceram aderidos na superfície, indicando um considerável grau de adesão entre as fases da blenda.

A incorporação de um compatibilizante é uma abordagem que vem sendo frequentemente utilizada, para melhorar a interação interfacial entre os polímeros juntamente com as propriedades finais da blenda [170]. Como mencionado na seção 2.4.1.1, o ácido cítrico tem sido estudado como

compatibilizante em blendas, como nos estudos de Chabrat e colaboradores [119].

O efeito compatibilizante tem sido proposto mediante reações de transesterificação, explicada na seção 2.6.1, promovida pelo ácido cítrico entre o poliéster e o amido. Hablot *et al.* [171] reportaram a formação de reações de transesterificação do ácido cítrico com o PBAT, através do grupo éster e por meio dos grupos hidroxilas presente no TPS.

No entanto, analisando os resultados, verificou-se que mesmo na presença do ácido cítrico há a presença de alguns vazios na interface da blenda, demonstrando que a presença do ácido não possibilitou uma completa interação entre as fases. Deste modo, através desses resultados é possível observar porque as amostras contendo ácido cítrico apresentaram maior perda de massa conforme o teor do ácido aumentou, uma vez que a interação não foi eficiente entre as fases, facilitando a dissolução do amido na água.

Além disso, foi demonstrado que houve ácido cítrico residual não reagido, conseqüentemente o possível efeito compatibilizante do ácido foi reduzido. De modo, que o ácido pode ter reagido com o grupo éster do PBS, assim como, com os grupos hidroxila do amido, porém não simultaneamente.

#### **4.5 Espectroscopia de infravermelho (FTIR-ATR)**

A presença do ácido cítrico e a influência da variação do seu teor sobre as propriedades estruturais das blendas de TPS/PBS foram avaliadas por FTIR, a partir da identificação e determinação dos grupos funcionais presente na estrutura química dos materiais após o processamento reativo.

O efeito da velocidade da mistura das composições foi inicialmente avaliado, porém, a variação da velocidade não provocou mudanças significativas nas bandas de absorção, sendo observado através da similaridade entre os espectros (Apêndice A). Assim, como nos resultados do MEV, foram utilizados para a discussão apenas os resultados de FTIR das amostras processadas a 120 rpm. Desta forma, os espectros de absorção por FTIR das blendas de TPS/PBS processadas a 120 rpm e com diferentes teores de ácido cítrico são apresentados na Figura 4.14.

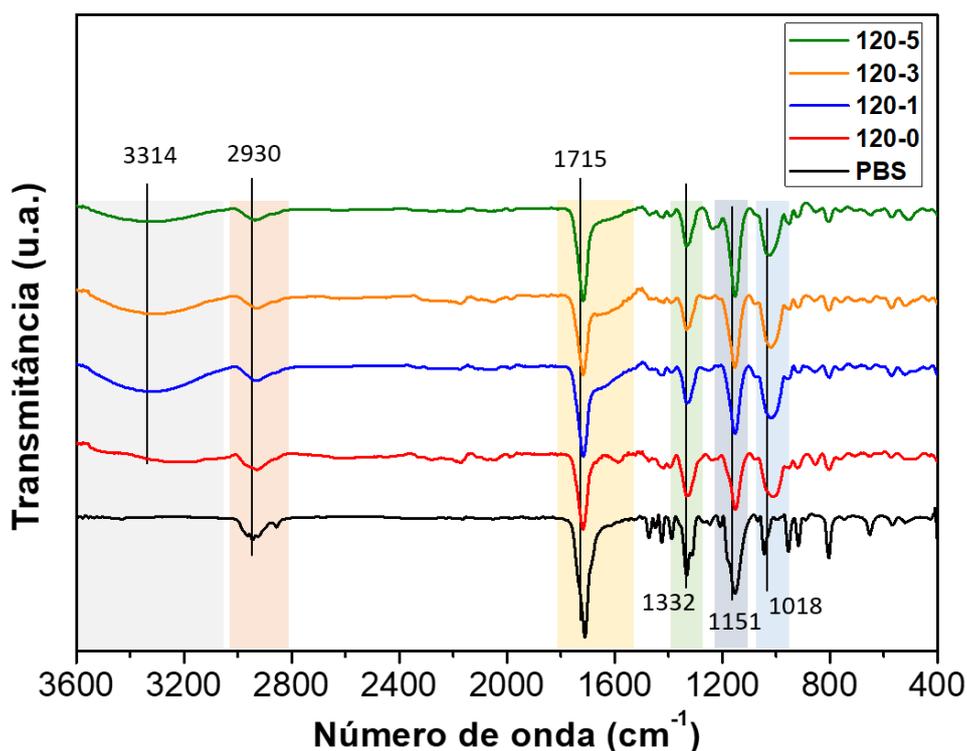


Figura 4.14 - Espectro de FTIR na região de 3600 a 400  $\text{cm}^{-1}$  das blendas de TPS/PBS sem e com ácido cítrico (0-5%).

No espectro de FTIR foi verificada bandas de absorção características do amido e do PBS. Na região entre 3600 a 3000  $\text{cm}^{-1}$ , observa-se uma larga banda de absorção atribuída à vibração de estiramento do grupo O-H do amido [95, 172].

Bandas de menor intensidade também foram registradas no espectro ao longo da região entre 3000 a 2800  $\text{cm}^{-1}$ , mais precisamente em 2930  $\text{cm}^{-1}$ . Estudos anteriores [157, 173] atribuíram a presença dessa banda ao estiramento da ligação C-H, do amido e do PBS.

A banda de intensidade média em 1332  $\text{cm}^{-1}$ , está associada à vibração de estiramento do grupo C-O da ligação éster da cadeia do PBS [135]. Enquanto, a banda de absorção em 1150  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída ao alongamento assimétrico da ligação C-O do grupo C-O-H do amido [117, 172] e do grupo -C-O-C nas ligações éster do PBS [174-175].

A banda na região entre 1050-900  $\text{cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento da ligação C-O do grupo C-O-C das unidades de glicose do amido [7, 176] e ao

estiramento da ligação C-O [177] do grupo O-C-C do PBS [20]. Banda de absorção semelhante foi encontrado por Shi *et al.* [122] que relata que ao aumentar o teor do ácido cítrico a intensidade relativa da banda diminuiu devido à quebra da ligação C-O-C, atribuído ao aumento de hidrólise ácida das ligações em função da concentração do ácido. Partindo deste princípio, observa-se nos resultados que em diferentes teores de ácido cítrico, a intensidade da banda é similar. Logo, possivelmente ocorreu a hidrólise das ligações como proposto em resultado anteriores, contudo em um nível que não influenciou significativamente na redução da banda com o aumento da concentração do ácido.

No entanto, a banda em  $1151\text{ cm}^{-1}$  apresentou um ligeiro aumento de intensidade, nas amostras contendo ácido cítrico em relação à intensidade da amostra sem ácido. Possivelmente, está associado à hidrólise ácida das ligações glicosídicas, que consequentemente aumentou a quantidade de grupos C-O-H, possibilitando a formação de novos grupos hidroxilas [9]. Desta forma, isso pode explicar porque a intensidade da banda das amostras com ácido é maior no intervalo de  $3600\text{ a }3000\text{ cm}^{-1}$ , devido os novos grupos hidroxilas formados.

Para todas as composições foi observada no espectro, uma banda de absorção de alta intensidade em  $1715\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde ao estiramento do grupo carbonila C=O [178]. Diferentemente, para a amostra sem ácido cítrico (120-0), a presença dessa banda está associada ao grupo C=O da ligação éster naturalmente presente na estrutura do PBS [20, 175]. Nagaraj *et al.* [179], utilizaram o ácido cítrico como reticulante em um gel à base de amido e também encontraram essa banda atribuída ao grupo carbonila em  $1736\text{ cm}^{-1}$ , afirmando que as amostras foram reticuladas.

Contudo, a presença da banda em  $1715\text{ cm}^{-1}$  não pode ser utilizada como única evidência, para afirmar a reticulação das blendas com ácido cítrico, uma vez que a formação dessa banda pode ter a contribuição de outros fatores, como:

- Reação de esterificação entre o ácido e o plastificante [29];
- Ligação monoéster [29, 123];

- Ligação éster formada por reações de transesterificação [156];
- Ligação éster originalmente presente na estrutura do PBS [158, 175].

Desta forma, a banda de absorção em  $1715\text{ cm}^{-1}$  para as amostras com ácido cítrico, é o resultado da sobreposição de diferentes bandas associadas aos grupos carbonila. Olivato *et al.* [156], encontraram resultados semelhantes em blendas de TPS/PBAT com ácido cítrico, através da sobreposição das bandas de carbonila. A autora e seus colaboradores, concluíram que a banda foi resultado da coalescência das bandas associadas a ligação éster, naturalmente presente no PBAT e das ligações formadas durante o processamento e obtenção das formulações. Uliniuc *et al.* [23] obtiveram blendas de amido com PCL e também relataram a dificuldade de diferenciar as ligações éster formadas a partir da reação de reticulação, pois as mesmas apresentaram a mesma faixa de absorção que a ligação éster do PCL.

Os grupos funcionais atribuídos, as bandas de absorção das amostras e seus respectivos valores de número de onda apresentados na Figura 4.14, estão listados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Grupos funcionais das bandas de absorção das blendas de amido.

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Grupos funcionais
3314	Estiramento O-H
2930	Estiramento assimétrico C-H
1715	Estiramento C=O
1332	Estiramento C-O
1151	Estiramento C-O de C-O-C
	Estiramento C-O de C-O-H
1018	Estiramento C-O de C-O-C
	Estiramento C-O de O-C-C

#### 4.6 Aspecto visual

A Figura 4.15 demonstra uma ilustração da coloração dos corpos de prova das blendas de amido, após a adição do ácido cítrico.

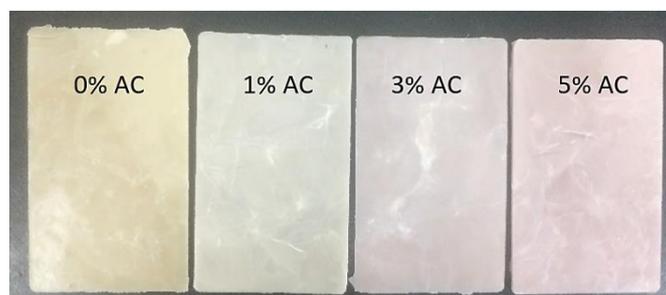


Figura 4.15 - Coloração das amostras contendo diferentes teores de ácido cítrico.

Visualmente, para todas as composições contendo ácido cítrico, independente da velocidade, houve mudança na coloração das amostras em relação à amostra pura.

Reddy e Yang [27], produziram filmes de amido de milho contendo diferentes teores de ácido cítrico (1, 3 e 5%) e observaram que após a cura a 165 °C, o índice de amarelecimento dos filmes aumentou juntamente com a concentração do ácido. Os autores descreveram, que a mudança na coloração ocorreu em consequência da formação de um ácido insaturado, resultante da desidratação do ácido cítrico em altas temperaturas. Logo, os filmes ficaram mais amarelados, à medida que a quantidade de ácido insaturado aumentou com o teor do ácido. Além disso, a degradação do amido em altas temperaturas, também contribuiu para a descoloração.

Partindo-se desse resultado, então, poderia ser esperado, que as amostras contendo ácido cítrico apresentassem uma coloração também amarelada e de maior intensidade, em relação à composição sem ácido, resultante da degradação das amostras ao longo do processamento, possivelmente causada pela hidrólise ácida das cadeias de amido na presença do ácido cítrico, como mencionado nos resultados de reometria de torque e também devido, a ação do ácido insaturado formado durante o processamento, como já discutido. Porém, as amostras com ácido apresentaram uma coloração

não amarelada, cuja hipótese é que pode ter havido a influência da presença de antocianinas no amido.

As antocianinas são definidas como pigmentos naturais encontrados nas plantas, principalmente em frutas, flores e tubérculos, cuja estabilidade sofre efeito de fatores como a temperatura, pH, luz, íons metálicos, oxigênio, etc. As antocianinas podem ter sua cor afetada em função do pH da solução, resultado da natureza iônica da sua estrutura molecular. Em situações em que as condições são ácidas, algumas antocianinas apresentam-se com uma pigmentação vermelha [180]. Desta forma, pressupõe-se que as amostras possuem a coloração em questão, como resultado de um efeito combinado da presença do ácido cítrico adicionado e das antocianinas, que podem estar naturalmente presentes no amido de mandioca.

Além disso, a coloração provavelmente, também foi influenciada pela fonte de obtenção do amido, uma vez que nos resultados de Reddy e Yang [27] o amido utilizado foi o de milho, diferentemente do utilizado neste trabalho, sendo o de mandioca.

## 5 CONCLUSÕES

Os resultados do efeito da variação da concentração do ácido cítrico nas propriedades das blendas de TPS/PBS, assim como a influência das diferentes velocidades de processamento, demonstraram que a incorporação do PBS e do ácido cítrico reduziram o torque gerado durante o processamento das blendas de amido, diminuindo conseqüentemente a viscosidade da mistura fundida facilitando o processamento. Além disso, a redução do torque tornou-se mais pronunciado com o aumento da concentração do ácido.

A absorção de água das blendas sem e com ácido cítrico aumentou, com o tempo de imersão. Considerando o efeito do teor do ácido, a absorção diminuiu com o aumento do teor, indicando possíveis reações de esterificação e/ou de reticulação promovida pelo ácido cítrico. Contudo, para os resultados de perda de massa, à medida que a concentração do ácido cítrico aumentou, a perda de massa tornou-se maior. Desta forma, a absorção das amostras com ácido foi menor, devido à perda de material durante o ensaio, que influenciou na medida do percentual de absorção. As medidas do ângulo de contato sofreram influência do ácido cítrico livre, como também dos grânulos de amido não plastificado e pelo plastificante, dificultando a medida do ângulo.

Nos ensaios de DRX observou-se nos difratogramas, picos de difração atribuídos ao amido em seu estado nativo, indicando que a gelatinização dos grânulos de amido durante o processamento foi incompleta e, além disso, a cristalinidade aumentou com o tempo, para as amostras contendo ácido cítrico. O MEV da superfície de fratura das blendas, confirmou a presença de grânulos de amido não completamente desestruturados para todas as composições. Estes resultados demonstraram a baixa eficiência das condições de processamento, que não foram suficientes em permitir a completa fusão dos grânulos.

A análise da superfície de fratura também permitiu observar, através da interface, uma possível interação e dispersão entre as fases, cujas amostras obtidas a 120 rpm demonstraram-se com uma homogeneidade mais pronunciada entre as fases, principalmente para a amostra contendo maior teor de ácido cítrico.

Os resultados de FTIR demonstraram que a banda associada a carbonila não pode ser utilizada para confirmar a esterificação ou reticulação promovida pelo ácido, uma vez que outros parâmetros contribuem para a presença da banda. A análise visual demonstrou mudança na coloração das amostras na presença do ácido cítrico.

A variação da velocidade de processamento das amostras, não apresentou efeito considerável sobre os resultados obtidos a partir das diferentes caracterizações, observado através da similaridade dos resultados obtidos com diferentes velocidades.

## 6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Investigar o efeito de diferentes temperaturas de processamento, nas propriedades de blendas de amido com PBS, mantendo fixo a velocidade de processamento;
- Durante a etapa de secagem dos materiais, secar o ácido cítrico juntamente com o glicerol (ácido cítrico + glicerol) e em outra condição, os três materiais juntos (ácido cítrico + glicerol + ácido);
- Obter as amostras em duas etapas de processamento: na primeira etapa processar o amido de mandioca e obter o amido termoplástico (TPS) e em outra etapa, processar o TPS com o PBS.



## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] PAIVA, D. *et al.* Reinforcement of thermoplastic corn starch with crosslinked starch/chitosan microparticles. **Polymers**, v. 10, n. 9, p. 1–14, 2018.
- [2] ZOU, G. X.; PING-QU, J.; LIANG-ZOU, X. Extruded starch/PVA composites: Water resistance, thermal properties, and morphology. **Journal of Elastomers and Plastics**, v. 40, n. 4, p. 303–316, 2008.
- [3] KHAN, B. *et al.* Thermoplastic starch: A possible biodegradable food packaging material—A review. **Journal of Food Process Engineering**, v. 40, n. 3, p. 1–17, 2017.
- [4] SANYANG, M. L. *et al.* Effect of plasticizer type and concentration on physical properties of biodegradable films based on sugar palm (arenga pinnata) starch for food packaging. **Journal of Food Science and Technology**, v. 53, n. 1, p. 326–336, 2016.
- [5] ABDILLAHI, H. *et al.* Influence of citric acid on thermoplastic wheat flour/poly(lactic acid) blends. II. Barrier properties and water vapor sorption isotherms. **Industrial Crops and Products**, v. 50, p. 104–111, 2013.
- [6] CASTILLO, L. A. *et al.* Crystalline morphology of thermoplastic starch/talc nanocomposites induced by thermal processing. **Heliyon**, v. 5, n. 6, 2019.
- [7] ESMAEILI, M.; PIRCHERAGHI, G.; BAGHERI, R. Optimizing the mechanical and physical properties of thermoplastic starch via tuning the molecular microstructure through co-plasticization by sorbitol and glycerol. **Polymer International**, v. 66, n. 6, p. 809–819, 2017.
- [8] ISMAIL, S. *et al.* Effect of water and [Emim][OAc] as plasticizer on gelatinization of starch. **Procedia Engineering**, v. 148, p. 524–529, 2016.
- [9] KAHAR, A. W. M.; ISMAIL, H.; OTHMAN, N. Morphology and tensile properties of high-density polyethylene/natural rubber/thermoplastic tapioca starch blends: The effect of citric acid-modified tapioca starch. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 125, n. 1, p. 768–775, 2012.
- [10] GHANBARI, A. *et al.* Preparation and characterization of thermoplastic starch and cellulose nanofibers as green nanocomposites: Extrusion

processing. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 112, p. 442-447, 2018.

[11] NAFCHI, A. M. *et al.* Thermoplastic starches: Properties, challenges, and prospects. **Starch/Stärke**, v. 65, n. 1–2, p. 61–72, 2013.

[12] 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.

[13] BULATOVIĆ, V. O. *et al.* Biodegradable Polymer Blends Based on Thermoplastic Starch. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 29, n. 2, p. 492–508, 2021.

[14] OLIVATO, J. B. *et al.* Physical and structural characterisation of starch/polyester blends with tartaric acid. **Materials Science and Engineering C**, v. 39, n. 1, p. 35–39, 2014.

[15] MATZINOS, P. *et al.* Processing and characterization of starch/polycaprolactone products. **Polymer Degradation and Stability**, v. 77, n. 1, p. 17–24, 2002.

[16] LI, H.; HUNEULT, M. A. Comparison of sorbitol and glycerol as plasticizers for thermoplastic starch in TPS/PLA blends. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 119, n. 4, p. 2439–2448, 2011.

[17] 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.

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

[19] 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.

[20] SHAMSURI, A. A.; MD. JAMIL, S. N. A. Compatibilization effect of ionic liquid-based surfactants on physicochemical properties of PBS/Rice starch blends: An initial study. **Materials**, v. 13, n. 8, p. 1–13, 2020.

- [21] YIN, Q. *et al.* Mechanical Properties and Thermal Behavior of TPS/PBS Blends with Maleated PBS as a Compatibilizer. **Advanced Materials Research**, v. 1119, p. 306–309, 2015.
- [22] 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.
- [23] ULINIUC, A. *et al.* Modified starch-based hydrogels cross-linked with citric acid and their use as drug delivery systems for levofloxacin. **Soft Materials**, v. 11, n. 4, p. 483–493, 2013.
- [24] GHANBARZADEH, B.; ALMASI, H.; ENTEZAMI, A. A. Improving the barrier and mechanical properties of corn starch-based edible films: Effect of citric acid and carboxymethyl cellulose. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 1, p. 229–235, 2011.
- [25] PRACHAYAWARAKORN, J.; TAMSEEKHRAM, J. Chemical modification of biodegradable cassava starch films by natural mono-, di- and tri-carboxylic acids. **Songklanakarín Journal of Science and Technology**, v. 41, n. 2, p. 355–362, 2019.
- [26] MENZEL, C. *et al.* Molecular structure of citric acid cross-linked starch films. **Carbohydrate Polymers**. v. 96, n. 1, p. 270–276. 2013.
- [27] REDDY, N.; YANG, Y. Citric acid cross-linking of starch films. **Food Chemistry**, v. 118, n. 3, p. 702–711, 2010.
- [28] WANG, N. *et al.* Influence of citric acid on the properties of glycerol-plasticized dry starch (DTPS) and DTPS/poly(lactic acid) blends. **Starch/Stärke**, v. 59, n. 9, p. 409–417, 2007.
- [29] GARCIA, P. S. *et al.* Citric acid as multifunctional agent in blowing films of starch/PBAT. **Química Nova**, v. 34, n. 9, p. 1507–1510, 2011.
- [30] FOURATI, Y. *et al.* PBAT/thermoplastic starch blends: Effect of compatibilizers on the rheological, mechanical and morphological properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 199, n. July, p. 51–57, 2018.
- [31] 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.

- [32] 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.
- [33] VROMAN, I.; TIGHZERT, L. Biodegradable polymers. **Materials**, v. 2, n. 2, p. 307–344, 2009.
- [34] SOUZA, V. G. L.; FERNANDO, A. L. Nanoparticles in food packaging: Biodegradability and potential migration to food-A review. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 8, p. 63–70, 2016.
- [35] RYDZ, J. *et al.* Polyester-based (bio)degradable polymers as environmentally friendly materials for sustainable development. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 16, n. 1, p. 564–596, 2015.
- [36] SIRACUSA, V. Microbial degradation of synthetic biopolymers waste. **Polymers**, v. 11, n. 6, p. 1–18, 2019.
- [37] FEGHALI, E. *et al.* Catalytic chemical recycling of biodegradable polyesters. **Polymer Degradation and Stability**, v. 179, p. 109241, 2020.
- [38] EUROPEAN BIOPLASTICS. **Bioplastics market development update 2021**. Disponível em: <[https://docs.european-bioplastics.org/publications/market\\_data/Report\\_Bioplastics\\_Market\\_Data\\_2021\\_short\\_version.pdf](https://docs.european-bioplastics.org/publications/market_data/Report_Bioplastics_Market_Data_2021_short_version.pdf)>. Acesso em: 15 fev. 2022.
- [39] ZARSKI, A.; BAJER, K.; KAPUŚNIAK, J. Review of the most important methods of improving the processing properties of starch toward non-food applications. **Polymers**, v. 13, n. 5, p. 1–33, 2021.
- [40] MUTHURAJ, R.; MISRA, M.; MOHANTY, A. K. Biodegradable compatibilized polymer blends for packaging applications: A literature review. **Journal of Applied Polymer Science**, 2017.
- [41] JOBLING, S. Improving starch for food and industrial applications. **Current Opinion in Plant Biology**, v. 7, n. 2, p. 210–218, 2004.
- [42] ALCÁZAR-ALAY, S. C.; MEIRELES, M. A. A. Physicochemical properties, modifications and applications of starches from different botanical sources. **Food Science and Technology (Brazil)**, v. 35, n. 2, p. 215–236, 2015.

- [43] PRABHU, T. N.; PRASHANTHA, K. A review on present status and future challenges of starch based polymer films and their composites in food packaging applications. **Polymer Composites**, v. 39, n. 7, p. 2499–2522, 2018.
- [44] BUREY, P. *et al.* Confectionery gels: A review on formulation, rheological and structural aspects. **International Journal of Food Properties**, v. 12, n.1, p. 176–210, 2009.
- [45] SOTO, D.; URDANETA, J.; PERNIA, K. Characterization of Native and Modified Starches by Potentiometric Titration. **Journal of Applied Chemistry**, v. 2014, p. 1–9, 2014.
- [46] ZHANG, Y.; REMPEL, C.; LIU, Q. Thermoplastic Starch Processing and Characteristics-A Review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 54, n. 10, p. 1353–1370, 2014.
- [47] WANI, A. A. *et al.* Rice Starch Diversity: Effects on Structural, Morphological, Thermal, and Physicochemical Properties-A Review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 11, n. 5, p. 417–436, 2012.
- [48] PÉREZ, S.; BERTOFT, E. The molecular structures of starch components and their contribution to the architecture of starch granules: A comprehensive review. **Starch/Stärke**, v. 62, n. 8, p. 389–420, 2010.
- [49] CHENG, H. *et al.* Starch-based biodegradable packaging materials: A review of their preparation, characterization and diverse applications in the food industry. **Trends in Food Science and Technology**, v. 114, n. February, p. 70–82, 2021.
- [50] TAKO, M. *et al.* The Principles of Starch Gelatinization and Retrogradation. **Food and Nutrition Sciences**, v. 5, n. 3, p. 280–291, 2014.
- [51] GUINESI, L. S. *et al.* Kinetics of thermal degradation applied to starches from different botanical origins by non-isothermal procedures. **Thermochemica Acta**, v. 447, n. 2, p. 190–196, 2006.
- [52] AVÉROUS, L.; HALLEY, P.J. Biocomposites based on plasticized starch. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 3, n. 3, p. 329–343, 2009.

- [53] MULLER, J.; GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, C.; CHIRALT, A. Combination of Poly(lactic) acid and starch for biodegradable food packaging. **Materials**, v. 10, n. 8, p. 1–22, 2017.
- [54] LOVEGROVE, A. *et al.* Role of polysaccharides in food, digestion, and health. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 57, n. 2, p. 237–253, 2017.
- [55] MARTENS, B. M. J. *et al.* Amylopectin structure and crystallinity explains variation in digestion kinetics of starches across botanic sources in an in vitro pig model. **Journal of Animal Science and Biotechnology**, v. 9, n. 1, p. 1–13, 2018.
- [56] GOESAERT, H. *et al.* Wheat flour constituents: How they impact bread quality, and how to impact their functionality. **Trends in Food Science and Technology**, v. 16, n. 1–3, p. 12–30, 2005.
- [57] WILLFAHRT, A. *et al.* Printable acid-modified corn starch as non-toxic, disposable hydrogel-polymer electrolyte in supercapacitors. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 125, n. 7, p. 1–10, 2019.
- [58] KIM, H. S.; KIM, B. Y.; BAIK, M. Y. Application of ultra high pressure (UHP) in starch chemistry. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 52, n. 2, p. 123–141, 2012.
- [59] ABDULLAH, Z. W.; DONG, Y. Recent advances and perspectives on starch nanocomposites for packaging applications. **Journal of Materials Science**, v. 53, n. 22, p. 15319–15339, 2018.
- [60] BIJTTEBIER, A.; GOESAERT, H.; DELCOUR, J. A. Amylase action pattern on starch polymers. **Biologia**, v. 63, n. 6, p. 989–999, 2008.
- [61] KADOKAWA, J. I. Preparation and applications of amylose supramolecules by means of phosphorylase-catalyzed enzymatic polymerization. **Polymers**, v. 4, n. 1, p. 116–133, 2012.
- [62] MAAREL, M. J. E. C. VAN DER *et al.* Properties and applications of starch-converting enzymes of the  $\alpha$ -amylase family. **Journal of Biotechnology**, v. 94, n. 2, p. 137–155, 2002.
- [63] AMAGLIANI, L. *et al.* Chemistry, structure, functionality and applications of rice starch. **Journal of Cereal Science**, v. 70, p. 291–300, 2016.

- [64] VAMADEVAN, V.; BERTOFT, E. Structure-function relationships of starch components. **Starch/Stärke**, v. 67, n. 1–2, p. 55–68, 2015.
- [65] BILIADERIS, C. G. The structure and interactions of starch with food constituents. **Canadian Journal of Physiology and Pharmacology**, v. 69, n. 1, p. 60–78, 1991.
- [66] MATIGNON, A.; TECANTE, A. Starch retrogradation: From starch components to cereal products. **Food Hydrocolloids**, v. 68, p. 43–52, 2017.
- [67] LIN, N. *et al.* Preparation, modification, and application of starch nanocrystals in nanomaterials: A review. **Journal of Nanomaterials**, v. 2011, p. 1–13, 2011.
- [68] WANG, S.; COPELAND, L. Molecular disassembly of starch granules during gelatinization and its effect on starch digestibility: A review. **Food and Function**, v. 4, n. 11, p. 1564–1580, 2013.
- [69] DOME, K. *et al.* Changes in the crystallinity degree of starch having different types of crystal structure after mechanical pretreatment. **Polymers**, v. 12, n. 3, p. 1–12, 2020.
- [70] CORNEJO-RAMÍREZ, Y. I. *et al.* The structural characteristics of starches and their functional properties. **CYTA - Journal of Food**, v. 16, n. 1, p. 1003–1017, 2018.
- [71] SCHMITT, H. *et al.* Studies on the effect of storage time and plasticizers on the structural variations in thermoplastic starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 115, p. 364–372, 2015.
- [72] SHANKS, R. A.; GUNARATNE, L. M. W. K. Gelatinization and retrogradation of thermoplastic starch characterized using modulated temperature differential scanning calorimetry. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 106, n. 1, p. 93–99, 2011.
- [73] ZOBEL, H. F. Starch Crystal Transformations and Their Industrial Importance. **Starch/Stärke**, v. 40, n. 1, p. 1–7, 1988.
- [74] LI, G.; SARAZIN, P.; FAVIS, B. D. The relationship between starch gelatinization and morphology control in melt-processed polymer blends with thermoplastic starch. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 209, n. 10, p. 991–1002, 2008.

- [75] JUANSANG, J. *et al.* Concentration of plasticizers applied during heat–moisture treatment affects properties of the modified canna starch. **Food Chemistry**, v. 221, p. 1587–1594, 2017.
- [76] XIA, W. *et al.* Effect of high speed jet on the physical properties of tapioca starch. **Food Hydrocolloids**, v. 49, p. 35–41, 2015.
- [77] XIA, H.; LI, Y.; GAO, Q. Preparation and properties of RS4 citrate sweet potato starch by heat-moisture treatment. **Food Hydrocolloids**, v. 55, p. 172–178, 2016.
- [78] KONG, L. *et al.* Characterization of starch polymorphic structures using vibrational sum frequency generation spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 118, n. 7, p. 1775–1783, 2014.
- [79] 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.
- [80] ZAIN, A. H. M.; KAHAR, A. W. M.; NORIMAN, N. Z. Chemical-Mechanical Hydrolysis Technique of Modified Thermoplastic Starch for Better Mechanical Performance. **Procedia Chemistry**, v. 19, p. 638–645, 2016.
- [81] NIAZI, M. B. K.; BROEKHUIS, A. A. Surface photo-crosslinking of plasticized thermoplastic starch films. **European Polymer Journal**, v. 64, p. 229–243, 2015.
- [82] HUNEAULT, M. A.; LI, H. Preparation and properties of extruded thermoplastic starch/polymer blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 126, n. S1, p. E96–E108, 2012.
- [83] 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.
- [84] 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.
- [85] ST-PIERRE, N. *et al.* Processing and characterization of thermoplastic starch/polyethylene blends. **Polymer**, v. 38, n. 3, p. 647–655, 1997.

- [86] RODRIGUEZ-GONZALEZ, F. J.; RAMSAY, B. A.; FAVIS, B. D. High performance LDPE/thermoplastic starch blends: A sustainable alternative to pure polyethylene. **Polymer**, v. 44, n. 5, p. 1517–1526, 2003.
- [87] OJOGBO, E.; OGUNSONA, E. O.; MEKONNEN, T. H. Chemical and physical modifications of starch for renewable polymeric materials. **Materials Today Sustainability**, v. 7–8, p. 100028, 2020.
- [88] XIE, F. *et al.* Starch gelatinization under shearless and shear conditions. **International Journal of Food Engineering**, v. 2, n. 5, 2006.
- [89] ISHII, K. *et al.* Fabrication of porous (Ba,Sr)(Co,Fe)O<sub>3-δ</sub> (BSCF) ceramics using gelatinization and retrogradation phenomena of starch as pore-forming agent. **Ceramics International**, v. 46, n. 9, p. 13047–13053, 2020.
- [90] BOUSMINA, M.; AIT-KADI, A.; FAISANT, J. B. Determination of shear rate and viscosity from batch mixer data. **Journal of Rheology**, v. 43, n. 2, p. 415–433, 1999.
- [91] CORAL, D. F. *et al.* Determination of the gelatinization temperature of starch presented in maize flours. **Journal of Physics: Conference Series**. v. 167, 2009.
- [92] LIU, H. *et al.* Thermal processing of starch-based polymers. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 34, n. 12, p. 1348–1368, 2009.
- [93] LIN, C. A.; TUNG, C. C. The preparation of glycerol pseudo-thermoplastic starch (GTPS) via gelatinization and plasticization. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 48, n. 5, p. 509–515, 2009.
- [94] KOH, J. J.; ZHANG, X.; HE, C. Fully biodegradable Poly(lactic acid)/Starch blends: A review of toughening strategies. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 109, n. December, p. 99–113, 2018.
- [95] KUNDYS, A. *et al.* Enzymatic degradation of poly(Butylenesuccinate)/thermoplastic starch blend. **Journal of Renewable Materials**, v. 6, n. 6, p. 611–618, 2018.
- [96] NASHED, G.; RUTGERS, R. P. G.; SOPADE, P. A. The plasticisation effect of glycerol and water on the gelatinisation of wheat starch. **Starch/Staerke**, v. 55, n. 3–4, p. 131–137, 2003.

- [97] ABERA, G. *et al.* The effect of plasticizers on thermoplastic starch films developed from the indigenous Ethiopian tuber crop Anchote (*Coccinia abyssinica*) starch. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 155, p. 581–587, 2020.
- [98] RAQUEZ, J. M. *et al.* Maleated thermoplastic starch by reactive extrusion. **Carbohydrate Polymers**, v. 74, n. 2, p. 159–169, 2008.
- [99] PUSHPADASS, H. A.; MARX, D. B.; HANNA, M. A. Effects of extrusion temperature and plasticizers on the physical and functional properties of starch films. **Starch/Stärke**, v. 60, n. 10, p. 527–538, 2008.
- [100] XIE, F.; HALLEY, P. J.; AVÉROUS, L. Rheology to understand and optimize processibility, structures and properties of starch polymeric materials. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 37, n. 4, p. 595–623, 2012.
- [101] TAGHIZADEH, A.; FAVIS, B. D. Effect of high molecular weight plasticizers on the gelatinization of starch under static and shear conditions. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, n. 2, p. 1799–1808, 2013.
- [102] BASIAK, E.; LENART, A.; DEBEAUFORT, F. How glycerol and water contents affect the structural and functional properties of starch-based edible films. **Polymers**, v. 10, n. 4, P. 1–18, 2018.
- [103] QUISPE, C. A. G.; CORONADO, C. J. R.; CARVALHO JR, J. A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 475–493, 2013.
- [104] SELIGRA, P. G. *et al.* Biodegradable and non-retrogradable eco-films based on starch-glycerol with citric acid as crosslinking agent. **Carbohydrate Polymers**, v. 138, p. 66–74, 2016.
- [105] TALEBIAN-KIAKALAIEH, A. *et al.* A review on the catalytic acetalization of bio-renewable glycerol to fuel additives. **Frontiers in Chemistry**, v. 6, n. NOV, p. 1–25, 2018.
- [106] BALLESTEROS-MÁRTINEZ, L.; PÉREZ-CERVERA, C.; ANDRADE-PIZARRO, R. Effect of glycerol and sorbitol concentrations on mechanical, optical, and barrier properties of sweet potato starch film. **NFS Journal**, v. 20, n. April, p. 1–9, 2020.

- [107] YU, L.; CHRISTIE, G. Microstructure and mechanical properties of orientated thermoplastic starches. **Journal of Materials Science**, v. 40, n. 1, p. 111–116, 2005.
- [108] GRAAF, R. A. DE; KARMAN, A. P.; JANSSEN, L. P. B. M. Material properties and glass transition temperatures of different thermoplastic starches after extrusion processing. **Starch/Stärke**, v. 55, n. 2, p. 80–86, 2003.
- [109] JIANG, T. *et al.* Starch-based biodegradable materials: Challenges and opportunities. **Advanced Industrial and Engineering Polymer Research**, v. 3, n. 1, p. 8–18, 2020.
- [110] FEKETE, E. *et al.* Improving physical properties and retrogradation of thermoplastic starch by incorporating agar. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 136, p. 1026–1033, 2019.
- [111] GAO, F. *et al.* Preparation and characterization of starch crosslinked with sodium trimetaphosphate and hydrolyzed by enzymes. **Carbohydrate Polymers**, v. 103, n. 1, p. 310–318, 2014.
- [112] UTOMO, P.; NIZARDO, N. M.; SAEPUDIN, E. Crosslink modification of tapioca starch with citric acid as a functional food. **AIP Conference Proceedings**, v. 2242, n. 1, 2020.
- [113] BANGAR, S. P. *et al.* Recent advances in thermoplastic starches for food packaging: A review. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 30, n. August, p. 100743, 2021.
- [114] OLSSON, E. *et al.* Influence of citric acid and curing on moisture sorption, diffusion and permeability of starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 94, n. 2, p. 765–772, 2013.
- [115] OSORIO, M. A. *et al.* Synthesis of thermoplastic starch-bacterial cellulose nanocomposites via in situ fermentation. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 9, p. 1607–1613, 2014.
- [116] KIM, J. Y.; LEE, Y. K.; CHANG, Y. H. Structure and digestibility properties of resistant rice starch cross-linked with citric acid. **International Journal of Food Properties**, v. 20, n. 00, p. 2166–2177, 2017.

- [117] ZHOU, J. *et al.* Hydrophobic starch nanocrystals preparations through crosslinking modification using citric acid. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 91, p. 1186–1193, 2016.
- [118] SALIHU, R. *et al.* Citric acid: A green cross-linker of biomaterials for biomedical applications. **European Polymer Journal**, v. 146, n. November 2020, p. 110271, 2021.
- [119] CHABRAT, E. *et al.* Influence of citric acid and water on thermoplastic wheat flour/poly(lactic acid) blends. I: Thermal, mechanical and morphological properties. **Industrial Crops and Products**, v. 37, n. 1, p. 238–246, 2012.
- [120] OLSSON, E. *et al.* The effect of pH on hydrolysis, cross-linking and barrier properties of starch barriers containing citric acid. **Carbohydrate Polymers**, v. 98, n. 2, p. 1505–1513, 2013.
- [121] YE, J. *et al.* Synthesis and characterization of citric acid esterified rice starch by reactive extrusion: A new method of producing resistant starch. **Food Hydrocolloids**, v. 92, n. November 2018, p. 135–142, 2019.
- [122] 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.
- [123] GARCIA, P. S. *et al.* Improving action of citric acid as compatibiliser in starch/polyester blown films. **Industrial Crops and Products**, v. 52, p. 305–312, 2014.
- [124] SIMÕES, B. M. *et al.* Citric acid as crosslinking agente in starch/xanthan gum hydrogels produced by extrusion and thermopressing. **LWT: Food Science and Technology**, v. 125, p. 1-7, 2020.
- [125] CHEN, P. *et al.* Effect of acid hydrolysis on the multi-scale structure change of starch with different amylose content. **Food Hydrocolloids**, v. 69, p. 359–368, 2017.
- [126] SURENDRA BABU, A. *et al.* Fat Mimicking Properties of Citric Acid Treated Sweet Potato Starch. **International Journal of Food Properties**, v. 19, n. 1, p. 139–153, 2016.

- [127] WANG, Y. J.; TRUONG, V. DEN; WANG, L. Structures and rheological properties of corn starch as affected by acid hydrolysis. **Carbohydrate Polymers**, v. 52, n. 3, p. 327–333, 2003.
- [128] YANG, N. *et al.* Plastic film mulching for water-efficient agricultural applications and degradable films materials development research. **Materials and Manufacturing Processes**, v. 30, n. 2, p. 143–154, 2015.
- [129] FROLLINI, E. *et al.* Biocomposites based on poly(butylene succinate) and curaua: Mechanical and morphological properties. **Polymer Testing**, v. 45, p. 168–173, 2015.
- [130] PUCHALSKI, M. *et al.* Molecular and supramolecular changes in polybutylene succinate (PBS) and polybutylene succinate adipate (PBSA) copolymer during degradation in various environmental conditions. **Polymers**, v. 10, n. 3, p. 1–12, 2018.
- [131] RAFIQAH, S. A. *et al.* A review on properties and application of bio-based poly(Butylene succinate). **Polymers**, v. 13, n. 9, p. 1–28, 2021.
- [132] GIGLI, M. *et al.* Poly(butylene succinate)-based polyesters for biomedical applications: A review in memory of our beloved colleague and friend Dr. Lara Finelli. **European Polymer Journal**, v. 75, p. 431–460, 2016.
- [133] LIMINANA, P. *et al.* Development and characterization of environmentally friendly composites from poly(butylene succinate) (PBS) and almond shell flour with different compatibilizers. **Composites Part B: Engineering**, v. 144, p. 153–162, 2018.
- [134] LIU, D. *et al.* Poly(butylene succinate) (PBS)/ionic liquid plasticized starch blends: Preparation, characterization, and properties. **Starch/Stärke**, v. 67, n. 9–10, p. 802–809, 2015.
- [135] AZIMAN, N. *et al.* Morphological, structural, thermal, permeability, and antimicrobial activity of PBS and PBS/TPS films incorporated with biomaster-silver for food packaging application. **Polymers**, v. 13, n. 3, p. 1–15, 2021.
- [136] 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.

- [137] ZHONG, Y. *et al.* Biodegradable polymers and green-based antimicrobial packaging materials: A mini-review. **Advanced Industrial and Engineering Polymer Research**, v. 3, n. 1, p. 27–35, 2020.
- [138] 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.
- [139] AVEROUS, L. *et al.* Properties of thermoplastic blends: Starch-polycaprolactone. **Polymer**, v. 41, n. 11, p. 4157–4167, 2000.
- [140] NING, W. *et al.* Effects of water on the properties of thermoplastic starch poly(lactic acid) blend containing citric acid. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 23, n. 1, p. 19–34, 2010.
- [141] MUTHURAJ, R.; MISRA, M.; MOHANTY, A. K. Biodegradable Poly(butylene succinate) and Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Blends: Reactive Extrusion and Performance Evaluation. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 22, n. 3, p. 336–349, 2014.
- [142] HUANG, P. *et al.* Miscibility and interchange reactions in blends of bisphenol-A-type epoxy resin and poly(ethylene terephthalate). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 73, n. 5, p. 639–647, 1999.
- [143] KUO, C. H. *et al.* Synthesis of DHA/EPA ethyl esters via lipase-catalyzed acidolysis using novozym<sup>®</sup> 435: A kinetic study. **Catalysts**, v. 10, n. 5, p. 1–13, 2020.
- [144] OKUNLOLA, A.; AKINGBALA, O. Characterization and evaluation of acid-modified starch of *Dioscorea oppositifolia* (Chinese yam) as a binder in chloroquine phosphate tablets. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 49, n. 4, p. 699–708, 2013.
- [145] ASTM D570. Standard Test Method for Water Absorption of Plastics. **ASTM Standards**, v. 98, n. Reapproved 2010, p. 25–28, 2014.
- [146] JUNG, Y. C.; BHUSHAN, B. Contact angle, adhesion and friction properties of micro- and nanopatterned polymers for superhydrophobicity. **Nanotechnology**, v. 17, n. 19, p. 4970–4980, 2006.

- [147] KRASOWSKA, M.; ZAWALA, J.; MALYSA, K. Air at hydrophobic surfaces and kinetics of three phase contact formation. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 147–148, n. C, p. 155–169, 2009.
- [148] WANG, W. *et al.* Processing and Thermal Behaviors of Poly (Butylene Succinate) Blends with Highly-Filled Starch and Glycerol. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 21, n. 1, p. 46–53, 2013.
- [149] CARVALHO, A. J. F. *et al.* Thermoplastic starch modification during melt processing: Hydrolysis catalyzed by carboxylic acids. **Carbohydrate Polymers**, v. 62, n. 4, p. 387–390, 2005.
- [150] KIM, H. S. *et al.* Biodegradability of bio-flour filled biodegradable poly(butylene succinate) bio-composites in natural and compost soil. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 5, p. 1117–1127, 2006.
- [151] TIMELL, T. E. The acid hydrolysis of glycosides: I. General conditions and the effect of the nature of the aglycone. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 42, n. 6, p. 1456–1472, 1964.
- [152] EBIKADE, E. *et al.* Kinetic Studies of Acid Hydrolysis of Food Waste-Derived Saccharides. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 51, p. 17365–17374, 2018.
- [153] JIUGAO, Y.; NING, W.; XIAOFEI, M. The effects of citric acid on the properties of thermoplastic starch plasticized by glycerol. **Starch/Stärke**, v. 57, n. 10, p. 494–504, 2005.
- [154] ZUO, Y. *et al.* Thermoplastic starch prepared with different plasticizers: Relation between degree of plasticization and properties. **Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition**, v. 30, n. 2, p. 423–428, 2015.
- [155] AMIN, M. R. *et al.* Esterification of starch in search of a biodegradable thermoplastic material. **Journal of Polymer Research**, v. 27, n. 3, p. 1–12, 2020.
- [156] OLIVATO, J. B. *et al.* Effect of organic acids as additives on the performance of thermoplastic starch/polyester blown films. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 1, p. 159–164, 2012.

- [157] ZUO, Y. *et al.* Synthesis and characterization of maleic anhydride esterified corn starch by the dry method. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 62, p. 241–247, 2013.
- [158] ZHAO, Z. *et al.* The effects of inorganic salts with different anions on the structure and properties of starch/poly (Butylene succinate) blends plasticized with ionic liquid. **Polymers**, v. 11, n. 12, p. 1–12, 2019.
- [159] MEI, J. Q. *et al.* Effects of citric acid esterification on digestibility, structural and physicochemical properties of cassava starch. **Food Chemistry**, v. 187, p. 378–384, 2015.
- [160] WU, S. *et al.* Copolymerization with Polyether Segments Improves the Mechanical Properties of Biodegradable Polyesters. **ACS Omega**, v. 2, n. 6, p. 2639–2648, 2017.
- [161] VAN SOEST, J. J. G. *et al.* Crystallinity in starch bioplastics. **Industrial Crops and Products**, v. 5, n. 1, p. 11–22, 1996.
- [162] PENG, X. L. *et al.* Melt-processing, moisture-resistance and strength retention properties of supercritical CO<sub>2</sub>-processed thermoplastic starch resins. **Express Polymer Letters**, v. 12, n. 5, p. 462–478, 2018.
- [163] REN, J. *et al.* Preparation and characterization of thermoplastic potato starch/halloysite nano-biocomposites: Effect of plasticizer nature and nanoclay content. **Polymers**, v. 10, n. 8, p. 1–15, 2018.
- [164] GARALDE, R. A. *et al.* The effects of blend ratio and storage time on thermoplastic starch/poly(butylene adipate-co-terephthalate) films. **Heliyon**, v. 5, n. 3, p. e01251, 2019.
- [165] WANG, N.; YU, J.; MA, X. Preparation and characterization of thermoplastic starch/PLA blends by one-step reactive extrusion. **Polymer International**, v. 56, n. 11, p. 1440–1447, 2007.
- [166] XIE, X.; LIU, Q.; CUI, S. W. Studies on the granular structure of resistant starches (type 4) from normal, high amylose and waxy corn starch citrates. **Food Research International**, v. 39, n. 3, p. 332–341, 2006.
- [167] OLIVATO, J. B. *et al.* Study of the compatibilizer effect in the properties of starch/polyester blends. **Polímeros**, v. 23, n. 3, p. 346–351, 2013.

- [168] LARA, S. C.; SALCEDO, F. Gelatinization and retrogradation phenomena in starch/montmorillonite nanocomposites plasticized with different glycerol/water ratios. **Carbohydrate Polymers**, v. 151, p. 206–212, 2016.
- [169] OLIVATO, J. B. *et al.* Compatibilisation of starch/poly(butylene adipate co-terephthalate) blends in blown films. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 46, n. 9, p. 1934–1939, 2011.
- [170] 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.
- [171] HABLOT, E. *et al.* Reactive extrusion of glycerylated starch and starch-polyester graft copolymers. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 4, p. 873–881, 2013.
- [172] SANKRI, A. *et al.* Thermoplastic starch plasticized by an ionic liquid. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, n. 2, p. 256–263, 2010.
- [173] THEN, Y. Y. *et al.* Effect of 3-aminopropyltrimethoxysilane on chemically modified oil palm mesocarp fiber/poly(butylene succinate) biocomposite. **BioResources**, v. 10, n. 2, p. 3577–3601, 2015.
- [174] SADEGHI, A. *et al.* Biodegradable membrane based on polycaprolactone/polybutylene succinate: Characterization and performance evaluation in wastewater treatment. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 138, n. 18, p. 1–14, 2021.
- [175] PHUA, Y. J.; CHOW, W. S.; MOHD ISHAK, Z. A. Reactive processing of maleic anhydride-grafted poly(butylene succinate) and the compatibilizing effect on poly(butylene succinate) nanocomposites. **Express Polymer Letters**, v. 7, n. 4, p. 340–354, 2013.
- [176] ZHANG, J. S. *et al.* Aliphatic amidediol and glycerol as a mixed plasticizer for the preparation of thermoplastic starch. **Starch/Stärke**, v. 60, n. 11, p. 617–623, 2008.
- [177] AYU, R. S. *et al.* Effect of modified tapioca starch on mechanical, thermal, and morphological properties of PBS blends for food packaging. **Polymers**, v. 10, n. 11, p. 1–13, 2018.

[178] SUN, S. *et al.* Effects of various cross-linking agents on the physicochemical properties of starch/PHA composite films produced by extrusion blowing. **Food Hydrocolloids**, v. 77, p. 964–975, 2018.

[179] NAGARAJ, P. *et al.* Effect of cross-linking on the performances of starch-based biopolymer as gel electrolyte for dye-sensitized solar cell applications. **Polymers**, v. 9, n. 12, p. 1–13, 2017.

[180] KHOO, H. E. *et al.* Anthocyanidins and anthocyanins: Colored pigments as food, pharmaceutical ingredients, and the potential health benefits. **Food and Nutrition Research**, v. 61, n. 1, 2017.

## APÊNDICE A

## Espectroscopia de infravermelho (FTIR-ATR)

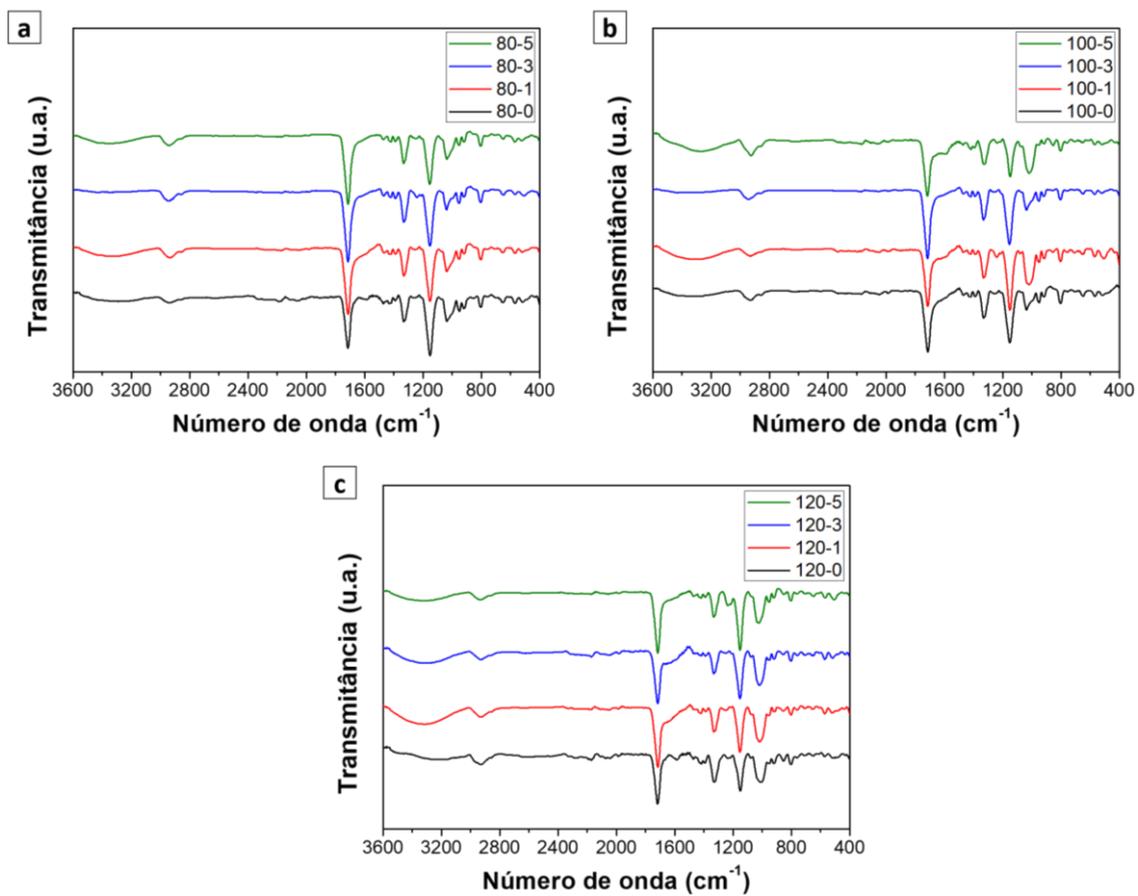


Figura A.1 - Espectros de absorção das amostras sem e com ácido cítrico, produzidas com diferentes velocidades, a) 80, b) 100 e c) 120 rpm.