

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

**DESENVOLVIMENTO DE BLENDA TERNÁRIAS COM POLI (ÁLCOOL
VINÍLICO) E POLICAPROLACTONA COMO ESTRATÉGIA DE REDUÇÃO DA
SENSIBILIDADE À ÁGUA DE FILMES DE AMIDO TERMOPLÁSTICO**

Marcos Vinícius Batista Nicolino

São Carlos-SP
2025

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

DESENVOLVIMENTO DE BLENDA TERNÁRIAS COM POLI (ÁLCOOL
VINÍLICO) E POLICAPROLACTONA COMO ESTRATÉGIA DE REDUÇÃO DA
SENSIBILIDADE À ÁGUA DE FILMES DE AMIDO TERMOPLÁSTICO

Marcos Vinícius Batista Nicolino

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

Orientador: Dr.^a Lidiane Cristina Costa

Agência Financiadora: (CAPES - Processo: 88887.371837/2019-00)

São Carlos-SP

2025

DEDICATÓRIA

A **Deus**

A vó Hilda, grande matriarca da família, exemplo de amor e fonte de inspiração.

*“Seja fiel nas pequenas coisas
porque é nelas que mora a sua força”*

Madre Teresa de Calcutá

VITAE

MBA em Gestão de Projetos pela Universidade de São Paulo (2020)

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade de São Paulo (2019)

Bacharel em Engenharia de Materiais e Manufatura pela Universidade de São Paulo (2016)



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 Tese de Doutorado do candidato Marcos Vinícius Batista Nicolino, realizada em 01/09/2025.

Comissão Julgadora:

Profa. Dra. Lidiane Cristina Costa (UFSCar)

Prof. Dr. Juliano Marini (UFSCar)

Prof. Dr. Rafael Barbosa (UFSCar)

Prof. Dr. Antonio José Felix de Carvalho (USP)

Prof. Dr. Henrique Finocchio (AFINKO)

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

A Deus.

À minha orientadora Prof.^a Dra. Lidiane pelo acolhimento, orientação, paciência, fonte de inspiração profissional e pessoal.

Ao apoio e amizade dos professores Dr. Lucas H. Staffa, Dr. Eduardo Backes, Dr. Juliano Marini.

Aos técnicos do Laboratório de Polímeros do DEMA: Fernando, Lourival, “Osvaldinho” e Osvaldo. Aos técnicos administrativos do PPGCEM: Marcelo e Valéria. Aos colaboradores do CCDM, em especial a Vera. Aos colaboradores do LCE: Adriele, Ana, Helena e Vitor.

Ao apoio técnico do pesquisador Dr. João Paulo Fernandes – CERMAV/ CNRS.

Ao apoio técnico na pesquisa (e amizade) dos então pós-graduandos e pós-docs: Ana Suquizaqui, André Carvalho, Daniel Cunha, Ewerton Bezerra, Felipe (Terê), Felipe Marega, Franklin, Guilherme Blanco, Laís Possari e Vinícius Manso.

À equipe da Nerthus: Bruno Bracco, Prof. Cesar Garbossa e Matheus Monteiro.

À minha mãe Conceição Nicolino e meu irmão Lucas H. Nicolino.

Aos amigos e amigas: Barbara G., Bruno B., Dona Maria, Emanuelle D., família Tira Gosto: Gabriel (Serginho) e Lari, Lucas (Stronda) e Lilo, Vini e Mari, Matheus (Kibebe); Iago, Josye O., Marcos V.B. da Polímeros da Silvia, Paulinha, Paulo V Fernandes, Rafael R., Tainara, Thiago W., Wallyson, Yasmeen, Ycaro e a todos (as) que fizeram parte da minha jornada acadêmica partilhada a jornada de vida.

À Universidade Federal de São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

À CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo nº 88887.371837/2019-00

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

RESUMO

A gestão de resíduos sólidos poliméricos tem-se mostrado ineficiente para conter as consequências do descarte inadequado no meio ambiente. Como alternativa, tem-se buscado o desenvolvimento de materiais biodegradáveis, como o amido termoplástico (TPS), obtido de fontes renováveis. Entretanto, o TPS apresenta sensibilidade à umidade, e resistência à tração e deformação na ruptura três vezes menores em relação ao polietileno de baixa densidade (PEBD). Essas limitações exigem modificações para que o TPS atinja um desempenho comparável. Neste trabalho, foram formuladas blendas de TPS, com e sem ácido cítrico, com até 20% em massa de poli(ϵ -caprolactona) (PCL), e até 30% em massa de álcool polivinílico (PVOH), para a produção de filmes flexíveis. Essa estratégia partiu da hipótese de que a combinação com um polímero polar, um apolar, e um agente modificador, impactaria o desenvolvimento morfológico das blendas, permitindo controlar a cinética de interação entre as amostras e a água. Para isso, foi conduzido um estudo em três fases: (i) desenvolvimento do TPS a partir de diferentes fontes vegetais e concentrações de ácido cítrico; (ii) definição do protocolo de mistura para blendas binárias TPS/PVOH; e (iii) estudo termodinâmico de predição da morfologia da blenda ternária, correlacionando as tensões de superfície às morfologias observadas. Foi observada uma alta interação entre as fases TPS e PVOH; enquanto a PCL se distribuiu em domínios polidispersos e tendeu a migrar para superfície dos filmes nas blendas ternárias. Concluiu-se que as morfologias influenciaram diretamente nas propriedades dos filmes, promovendo valores de resistência à tração e deformação na ruptura cerca de 15 vezes superiores às do TPS puro, e molhabilidade equiparada ao da PCL pura com apenas 20% m de PCL. A presença de PCL reduziu a deterioração em solo, embora não tenha inibido o processo. O desenvolvimento das blendas ternárias TPS/PVOH/PCL pode viabilizar aplicações que exijam equilíbrio entre estabilidade durante o uso e biodegradabilidade, como em sistemas de liberação controlada de fertilizantes ou fármacos, e em filmes para embalagens.

Palavras-chave: Amido termoplástico; PVOH; PCL; blenda ternária; tensão interfacial; morfologia de blendas; resistência à água.

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF TERNARY BLENDS WITH POLY(VINYL ALCOHOL) AND POLYCAPROLACTONE AS A STRATEGY TO REDUCE THE WATER SENSITIVITY OF THERMOPLASTIC STARCH FILMS

Polymeric solid waste management remains inefficient in mitigating the environmental consequences of improper disposal, motivating the development of biodegradable materials such as thermoplastic starch (TPS), derived from renewable sources. However, TPS is moisture-sensitive and shows tensile strength and elongation at break values about three times lower than those of low-density polyethylene (LDPE), requiring modifications to achieve comparable performance. In this work, TPS blends, with and without citric acid, were formulated with up to 20 wt% poly(ϵ -caprolactone) (PCL) and up to 30 wt% poly(vinyl alcohol) (PVOH) to produce flexible films. The strategy was based on the hypothesis that combining a polar polymer, a nonpolar polymer, and a modifying agent would direct the morphological development of the ternary system, enabling control over water interaction kinetics while preserving biodegradability. The study comprised: (i) TPS development from different vegetal sources and citric acid concentrations; (ii) definition of the mixing protocol for TPS/PVOH binary blends; and (iii) thermodynamic prediction of ternary blend morphology by correlating surface tensions with observed structures. A strong interaction between TPS and PVOH phases was observed, whereas PCL formed polydisperse domains and migrated toward the film surface. The resulting morphologies directly influenced film properties, leading to tensile strength and elongation at break values up to 15 times higher than neat TPS and wettability comparable to pure PCL with only 20 wt% PCL. Although PCL reduced soil deterioration, it did not inhibit biodegradation. The resulting TPS/PVOH/PCL blends may enable applications requiring a balance between stability in use and biodegradability, such as controlled-release systems and packaging films.

Keywords: Thermoplastic starch (TPS); PVOH; PCL; ternary blend; interfacial tension; blend morphology; water resistance.

PUBLICAÇÕES

MONTEIRO, Matheus S. et al. BIOPOLYMER-BASED NESTING MATERIAL FOR SOWS AND ITS CONSEQUENCE ON NEST-BUILDING BEHAVIOR, FARROWING KINETICS AND PIGLET VITALITY. *Applied Animal Behaviour Science*, v. 284, p. 106555, 2025.

Nicolino, Marcos Vinícius Batista; Costa Lidiane Cristina. PROCESSING PARAMETERS AS POTENTIAL VARIABLES TO TPS/PVOH BLENDS SENSITIVITY TO WATER. In: 17° Congresso Brasileiro de Polímeros – Joinville, SC – 29 de outubro a 02 de novembro de 2023.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS	ii
RESUMO.....	iii
ABSTRACT	iv
PUBLICAÇÕES.....	v
ÍNDICE DE ASSUNTOS.....	vi
ÍNDICE DE TABELAS	x
ÍNDICE DE FIGURAS	xii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xvi
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	4
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1 Amido termoplástico.....	5
3.1.1 Sensibilidade à água do amido termoplástico	10
3.1.2 Ácido Cítrico	13
3.2 Poli (ϵ -caprolactona).....	16
3.3 Álcool polivinílico (PVOH).....	17
3.4 Blendas poliméricas	19
3.4.2 Morfologia de blendas poliméricas imiscíveis binárias e ternárias	23
3.4.3 Microrreologia de mistura	26
3.4.4 Tensão Interfacial e reologia de polímeros fundidos.....	29
3.5 Permeabilidade em blendas.....	34
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	38
4.1 Materiais	38
4.2 Metodologia	38
4.3 Fase 1: Seleção da fonte de amido.....	40
4.3.1 Preparo e processamento das formulações	40
4.3.1.1 Moldagem por termocompressão	42
4.3.2 Caracterização das formulações	42
4.3.2.1 Reometria de torque.....	42

4.3.2.2 Solubilidade em água por imersão	43
4.3.2.3 Extração Soxhlet com água.....	43
4.3.2.4 Absorção de vapor em umidade relativa constante.....	44
4.4 Fase 2: Protocolo de plastificação da blenda binária	44
4.4.1 Preparo das blendas binárias de TPS e PVOH.....	45
4.4.1.1 Preparação das blendas plastificadas juntas (PLASJUN).....	46
4.4.1.2 Blendas com componentes plastificados separadamente (PLASEP) ..	47
4.4.2 Reometria de torque.....	47
4.4.3 Análise morfológica das blendas binárias	47
4.4.4 Termogravimetria	48
4.4.5 Avaliação da sensibilidade à água	48
4.5 Fase 3: Obtenção, caracterização e desempenho dos filmes de blendas ternárias TPS/ PVOH/ PCL	49
4.5.1 Preparo das blendas ternárias e obtenção dos filmes.....	51
4.5.2 Moldagem por termocompressão do TPS e PVOH.....	52
4.5.3 Estudo da tensão interfacial e coeficiente de espalhamento.....	53
4.5.4 Análise morfológica	53
4.5.4.1 Microscopia de força atômica.....	54
4.5.4.2 Microscopia eletrônica de varredura	54
4.5.5 Calorimetria exploratória diferencial	55
4.5.6 Análise da cristalinidade por difração de raios X.....	56
4.5.7 Análise química: Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier modo de refletância total atenuada (FTIR-ATR)	56
4.5.8 Comportamento mecânico	56
4.5.9 Avaliação da sensibilidade à água dos sistemas ternários.....	57
4.5.9.1 Molhabilidade por Ângulo de Contato	57
4.5.9.2 Permeabilidade a vapor.....	57
4.5.10 Avaliação Laboratorial de Deterioração em Solo	59
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	62
5.1 Fase 1: Seleção da Fonte de Amido	62
5.1.1 Processamento por extrusão.....	62
5.1.2 Reometria de torque.....	63

5.1.3 Sensibilidade à água	65
5.1.3.1 Solubilidade em água por imersão	66
5.1.3.2 Solubilidade em água por extração Soxhlet	68
5.1.3.3 Absorção de vapor de água	69
5.1.4 Conclusão parcial da Fase 1	71
5.2 Fase 2: Protocolo de plastificação da blenda binária	72
5.2.1 Processamento por extrusão.....	73
5.2.2 Reometria de torque.....	73
5.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura	76
5.2.4 Termogravimetria	80
5.2.5 Solubilidade em água por Extração Soxhlet.....	84
5.2.6 Conclusão parcial da Fase 2	86
5.3 Fase 3: Obtenção, caracterização e desempenho dos filmes de blendas ternárias TPS/ PVOH/ PCL	87
5.3.1 Obtenção das blendas ternárias.....	88
5.3.2 Obtenção dos filmes.....	88
5.3.3 Estudo de Tensão Interfacial para Previsão de Morfologia	89
5.3.4 Análise morfológica	95
5.3.4.1 Microscopia de força atômica (AFM).....	95
5.3.4.2 Microscopia eletrônica de varredura dos filmes de blendas ternárias	104
5.3.5 Calorimetria exploratória diferencial	112
5.3.6 Análise da cristalinidade por difração de raios X.....	120
5.3.7 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	126
5.3.8 Comportamento mecânico sob tração.....	129
5.3.9 Sensibilidade à água	134
5.3.9.1 Solubilidade em água por imersão	134
5.3.9.2 Absorção de vapor	137
5.3.9.3 Molhabilidade (ângulo de contato)	140
5.3.9.4 Permeabilidade ao vapor.....	143
5.3.10 Avaliação laboratorial de desintegração em solo	146
5.3.11 Conclusão parcial da Fase 3	149
6 CONCLUSÕES.....	152

7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	154
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	155
APÊNDICE A.....	170
APÊNDICE B.....	171
APÊNDICE C	172
APÊNDICE D	173
APÊNDICE E.....	174

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Diâmetro dos grânulos e teor de amilose dos amidos utilizados (10).	5
Tabela 2: Nomenclatura das formulações utilizadas na Fase 1	40
Tabela 3: Nomenclatura das formulações utilizadas na Fase 2	46
Tabela 4: Nomenclatura das formulações utilizadas na Fase 3	50
Tabela 5: Espessura média dos filmes utilizados na Fase 1	66
Tabela 6: Valores de ângulo de contato entre solvente e polímero, energia de superfície dos polímeros e suas componentes	90
Tabela 7: Coeficientes de temperatura da tensão superficial e tensão de superfície na temperatura de processamento.	91
Tabela 8: Valores de tensão interfacial (γ) entre os pares poliméricos.	93
Tabela 9: Coeficientes de espalhamento obtidos segundo o modelo de OWK e o Modelo de Wu (λ).	94
Tabela 10: Valores de raio médio numérico (R_n), raio médio volumétrico (R_v) e a razão de polidispersividade (R_v/R_n).....	109
Tabela 11: Valores de torque dos componentes da blenda ternária e de tensão interfacial entre os pares poliméricos.	110
Tabela 12: Valores da PCL para temperaturas de fusão (T_m), entalpia de fusão (ΔH_f) e percentual de cristalinidade.	116
Tabela 13: Temperaturas de eventos térmicos observados no resfriamento.	120
Tabela 14: Comparação entre 2θ encontrados e 2θ da literatura e estrutura cristalina correspondente.	122
Tabela 15: Intensidade normalizada da banda 1720 cm^{-1} (C=O, característico da PCL) e concentração estimada de PCL.	127
Tabela 16: Intensidade normalizada da banda 1187 cm^{-1} (C-C-O, característico da PCL) e concentração estimada de PCL.	128
Tabela 17: Valores de resistência a tensão máxima (σ_{max}), deformação na ruptura (ϵ) e módulo elástico (E) dos filmes obtidos na Fase 3.....	130
Tabela 18: Quadro comparativo da resistência à tensão máxima (σ_{max}), deformação na ruptura (ϵ) e módulo elástico (E) de filmes de blendas TPS/PVOH.	132

Tabela 19: Massa de água absorvida nos ambientes de UR constante.....	137
Tabela 20: Valores médios de ângulo de contato no início da observação (θ_0) e após 15 segundos de contato (θ_{15}).	140
Tabela 21: Valores percentuais médios de perda de massa ao longos dos períodos de aterramento por 10, 20, 30 e 40 dias e espessura média dos filmes.	148

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Esquemas da configuração estrutural da amilose (linear) e da amilopectina (ramificada). Fórmulas estruturais da amilose, D-glicose e amilopectina. Fonte: Adaptado de Pérez e Bertoft (2010) (43).	6
Figura 2: Estrutura química do glicerol. Fonte: próprio autor.....	9
Figura 3: Estrutura química do ácido cítrico. Fonte: Próprio autor.	13
Figura 4: Estrutura química da poli (ϵ -caprolactona). Fonte: Retirado de Dean <i>et al</i> (2007) (28).....	16
Figura 5: Estrutura química do PVOH. O grupamento R varia conforme o grau de hidrólise do PVOH. Fonte: Adaptado de Byrne <i>et al</i> (2021) (22).....	18
Figura 6: Morfologias comuns em blendas binárias. Adaptado de Macosko (2000) (123).....	23
Figura 7: Diagrama esquemático do desenvolvimento de morfologia de uma blenda binária. Adaptado de Macosko (2000) (123).....	25
Figura 8: Diagrama esquemático das morfologias de espalhamento para blendas ternárias. a) espalhamento parcial; b) espalhamento total; c) combinação entre espalhamento parcial e total. Adaptado de Ravati e Favis (2013) (128).	26
Figura 9: Fluxograma das atividades de pesquisa.	39
Figura 10: Diagrama esquemáticos dos elementos de rosca utilizados nas extrusões deste trabalho. Fonte: retirado de Santos (2018) (164)	41
Figura 11: Formulações de interesse em diagrama de concentrações em massa da blenda ternária (no diagrama é desconsiderada a fração de plastificante). Fonte: próprio autor.....	51
Figura 12: Célula utilizada nos ensaios de permeabilidade à água. Fonte: próprio autor.	58
Figura 13: Montagem do sistema utilizado nos ensaios de aterramento em solo. Fonte: Próprio autor.	61
Figura 14: Aparência visual das formulações de TPS obtidas por: a) extrusão; b) termocompressão após extrusão. Fonte: Próprio autor.	63
Figura 15: Curvas de torque por tempo das formulações de TPS de milho, mandioca e batata, contendo 0, 1, 2% m de ácido cítrico. Fonte: Próprio autor.	64

Figura 16: Solubilidade demonstrada por perda de massa (%) das formulações de TPS obtidas por imersão em água. Fonte próprio autor.....	66
Figura 17: Solubilidade demonstrada por perda de massa (%) das formulações de TPS obtidas por extração Soxhlet. Fonte próprio autor.....	68
Figura 18: Curvas de massa de água absorvida por tempo das formulações de TPS em ambientes distintos de umidade relativa (UR) constante: a) 33%; b) 53%; c) 75%; d) 97%. Fonte: Próprio autor.	70
Figura 19: Curvas de torque por tempo dos polímeros e blendas preparados na Fase 2. Fonte: Próprio autor.....	74
Figura 20: Aparência final da formulação PVOH10ac após processamento em misturador interno. Fonte: Próprio autor.....	75
Figura 21: Micrografias obtidas por MEV das formulações plastificas na Fase 2. Obtidos por extrusão a) Mi_1; c) PVOHp; Obtidos no misturador interno após extrusão: b) Mi1 + Haake; d) PVOHp + Haake. Fonte: Próprio autor.....	77
Figura 22: Micrografias obtidas por MEV das blendas preparadas na Fase 2. Formulações PLASJUN em a), d), g); Formulações PLASJUN_EH em b), e), h); Formulações PLASEP_EH em c), f), i).....	78
Figura 23: Curvas de termogravimetria (a) TGA e b) DTG do glicerol, amido de milho, Mi_0 e Mi_1 obtidos por extrusão e misturador interno após extrusão. Fonte Próprio autor.	80
Figura 24: Curvas de termogravimetria (a) TGA e b) DTG do PVOH e suas formulações plastificadas. Fonte Próprio autor.	82
Figura 25: Curvas de termogravimetria (a) TGA e b) DTG das blendas obtidas na Fase 2. Fonte Próprio autor.....	83
Figura 26: Percentual de massa perdida na extração Soxhlet das formulações utilizadas na Fase 2. Fonte: Próprio autor.....	85
Figura 27: Diagrama das morfologias esperadas considerando espalhamento total do PVOH entre TPS e PCL para as composições da blenda. A) Matriz- <i>core-shell</i> . B) Bicontínuo-dispersa Fonte: Adaptado de Ravati e Favis (2010) (127).	95
Figura 28: Micrografias obtidas MO preparadas para AFM. Fonte: Próprio autor.	97

Figura 29: Imagens de topografia, módulo e adesão obtidas por AFM da blenda 90TPS/10PVOH. Fonte: Próprio autor.	98
Figura 30: Imagens de topografia, módulo e adesão obtidas por AFM da blenda 90TPS/10PCL. Fonte: Próprio autor.....	99
Figura 31: Imagens de topografia, módulo e adesão obtidas por AFM de uma segunda região da blenda 90TPS/10PCL.Fonte: Próprio autor.	101
Figura 32: Imagem de topografia, módulo e adesão obtidas por AFM da blenda 80PVOH/20PCL. Fonte: Próprio autor.	102
Figura 33: Imagem de topografia, módulo e adesão obtidas por AFM da blenda 56TPS/24PVOH/20PCL. Fonte: Próprio autor.....	103
Figura 34: Micrografias obtidas por MEV para blenda (72TPS/18PVOH)/10PCL. a) Sem extração da PCL. b) Com extração de PCL. Fonte: Próprio autor.	105
Figura 35: Micrografias obtidas por MEV da seção transversal dos filmes das formulações da Fase 3. Extração em clorofórmio por 3-5 min. Magnificação de 2000x. Fonte Próprio autor.....	106
Figura 36: Micrografias obtidas por MEV da seção transversal dos filmes das formulações: a) (90TPS/10PVOH); b) (70TPS/30PVOH); c) (80PVOH/20PCL). Extração em clorofórmio por 3 min. Magnificação de 2000x. Fonte Próprio autor.	107
Figura 37: Micrografias obtidas por MEV da seção transversal dos filmes das formulações: a) (100TPS); b) (90TPS)/10PCL; c) (80TPS)/20PCL. Grânulos residuais destacados em amarelo, PCL em azul. Extração por clorofórmio por 5 min. Magnificação de 2000x. Fonte Próprio autor.	108
Figura 38: Micrografias obtidas por MEV da seção transversal do filme (64TPS/16PVOH)/20PCL. a) Aumento 5000x; b) Aumento 20.000x. Destaque para polidispersividade de gotas. Extração por clorofórmio por 3 min. Fonte Próprio autor.....	112
Figura 39: Curvas DSC do primeiro aquecimento do TPS, PVOH _p e suas blendas (Fase 3). Fonte: Próprio autor.	113
Figura 40: Curvas DSC do primeiro aquecimento da Fase 3: a) TPS, PCL e suas blendas; b) PVOH _p , PCL e (80PVOH)/20PCL . Fonte: Próprio autor.	115

Figura 41: Curvas DSC do primeiro aquecimento das blendas ternárias (Fase 3). Fonte: Próprio autor.	117
Figura 42: Curvas DSC do resfriamento para a) TPS, PVOH _p e suas blendas; b) TPS, PCL e suas blendas, c) PVOH _p , PCL e blenda; d) Ternárias. Fonte: Próprio autor.	118
Figura 43: Difrátogramas DRX das blendas binárias. a) Comparativo entre as blendas TPS/PVOH. b) Comparativo entre as blendas TPS/PCL. Fonte: Próprio autor.	121
Figura 44: Difrátogramas DRX das blendas ternárias. a) TPS e (80PVOH)/20PCL; b) Base hidrofílica binária 90TPS/10PVOH; c) 80TPS/20PCL; d) 70TPS/30PVOH. Fonte: Próprio autor.	124
Figura 45: Espectrogramas FTIR normalizados da superfície dos filmes: a) (TPS), PCL e blendas TPS/PCL; b) Blenda binárias (80TPS/20PVOH) e ternárias (80TPS/20PVOH)/PCL. Fonte: Próprio autor.	126
Figura 46: Gráficos de barras comparativos das propriedades mecânicas em tração dos filmes obtidos na Fase 3. Fonte: Próprio autor.	130
Figura 47: Perda de massa (%) dos filmes fabricados na Fase 3, obtidas por extração Soxhlet. Fonte próprio autor.	135
Figura 48: Cinética de espalhamento da gota sobre os filmes obtidos na Fase 3 (ângulo de contato). Fonte: Próprio autor.	141
Figura 49: Coeficientes de permeabilidade ao vapor (P_{wv}) dos filmes analisados (Fase 3). Fonte: Próprio autor.	144
Figura 50: Aspecto visual das amostras submetidas ao aterramento em solo. Fonte: Próprio autor.	147

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

γ	Tensão interfacial
γ_0	Tensão de superfície em 0K
$\dot{\gamma}$	Taxa de cisalhamento
ΔG_m	Variação da energia livre de Gibbs de mistura
ΔH_f	Variação da entalpia de fusão
ΔH_f^0	Variação de entalpia de fusão de amostra 100% cristalina
ΔH_m	Variação da entalpia de mistura
ΔS_m	Variação da entropia de mistura
ϵ	Deformação na ruptura
η	Viscosidade
η_r	Razão de viscosidade
θ	Ângulo de contato
λ	Coeficiente de espalhamento
ρ_i	Densidade do componente i
σ_{max}	Tensão máxima
τ	Tempo de relaxação de forma da fase dispersa
ϕ_i	Fração volumétrica do componente i
A	Área
AC	ácido cítrico
ACS	<i>American Chemical Society</i>
AFM	Microscopia de força atômica
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
B	Energia de interação Flory-Huggins polímero-polímero
Ca	Número de capilaridade
D	Diâmetro de partícula
D_m	Diâmetro médio
D_{min}	Diâmetro mínimo
D_{max}	Diâmetro máximo
DRX	Difração de raios X
DSC	<i>Differential scanning calorimetry</i> (calorimetria exploratória diferencial)
E	Módulo elástico
esp	Espessura
DTG	<i>Derivative thermogravimetry</i> (derivada da termogravimetria)
FTIR	<i>Fourier Transformed infrared</i> - Infravermelho por transformada Fourier
G	Coeficiente angular
G^*	Módulo de cisalhamento complexo
G'	Módulo de armazenamento
G''	Módulo de perda
GH	Grau de hidrólise

GP	Grau de polimerização
L/D	<i>length per diameter</i> (razão comprimento por diâmetro)
LJU	Modelo de Lyngaae-Jorgesen e Utracki
m	massa
M	Massa molar do componente i
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MO	Microscopia óptica
n_i	Número de partículas
P	Pressão
P_i	Coeficiente de permeabilidade do componente i
P_{ww}	Permeabilidade de ao vapor de água
PA	Puro para análise
PBSA	Poli(butileno succinato-co-adipato)
PCL	Poli (ϵ -caprolactona); Policaprolactona
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PLA	Poli (ácido láctico)
PVAc	Poli (acetato de vinila)
PVOH	Poli (álcool vinílico); álcool polivinílico
R	Constante universal dos gases
R_n	Raio médio numérico de gota
R_v	Raio médio volumétrico
S	solubilidade
S_p	Pressão de saturação de vapor
TPS	<i>Thermoplastic starch</i> (Amido termoplástico)
t	Tempo
T	Temperatura
T_c	Temperatura crítica
T_c	Temperatura de cristalização
T_g	<i>Glass Transition Temperature</i> (Temperatura de transição vítrea)
TGA	<i>Thermogravimetric Analysis</i> (Análise termogravimétrica)
T_m	<i>Melting temperature</i> (Temperatura de fusão)
UR	Umidade relativa
USP	<i>United States Pharmacopeia</i>
W_{ad}	<i>Work of adhesion</i> (Trabalho de adesão)
WVTR	Water vapor transmission rate (taxa de transmissão de vapor de água)
X_c	Percentual de cristalinidade

1 INTRODUÇÃO

A partir da Segunda Guerra Mundial, o avanço da ciência, tecnologia e produção de materiais poliméricos cresceu exponencialmente, com produção estimada em 2 milhões de toneladas em 1950 para aproximadamente 370 milhões de toneladas em 2019 (1,2). Os resíduos plásticos decorrentes desse desenvolvimento não tiveram a devida atenção por muitos anos, até que relatórios mundiais passaram a apresentar dados alarmantes e receber maior atenção da mídia (3,4). Grande parte desses resíduos está associada a filmes poliméricos descartáveis, empregados em aplicações descartáveis, como em embalagens, por exemplo, que representam parcela significativa do acúmulo ambiental devido à sua ampla utilização e ao rápido descarte (5,6). Aliada a este fato, está relacionada a origem dos polímeros, que são produzidos a partir do petróleo, fonte não renovável e sujeita às questões políticas e econômicas (7). Entre as alternativas para lidar com essas questões, as instituições de pesquisa, iniciativa privada, governos e organizações não governamentais têm munido esforços no desenvolvimento de polímeros capazes de se biodegradar, e que possam ser originados de fontes renováveis (6).

Um bom exemplo de polímero natural e biodegradável é o amido, que se destaca como um recurso renovável e biodegradável; ele é formado por duas macromoléculas: a amilose, de estrutura linear, e a amilopectina, de estrutura ramificada, que juntas constituem grânulos semicristalinos. A adição de plastificantes não voláteis, como polióis, e em especial o glicerol, que é um subproduto abundante do mercado de biodiesel, combinada ao processamento termomecânico, promove a desestruturação desses grânulos, conferindo ao amido características de um material termoplástico (TPS) passível de ser processado em equipamentos convencionais (6,8,9,10).

Entretanto, a estrutura química do TPS e a tendência de suas cadeias formarem complexos com outras substâncias implica em propriedades geralmente inferiores aos dos polímeros convencionais, como baixa resistência a tração, menor capacidade de deformação, e principalmente elevada sensibilidade à água devido ao seu caráter hidrofílico (afinidade à água) e higroscópico (capacidade de absorver água) (6,10). Stelescu *et al.* (2024)

comparou as propriedades mecânicas de filmes de TPS e PEBD, e observou valores de resistência mecânica de 4,25 MPa (TPS) e 15,4 MPa (PEBD), resistência ao rasgo de 20,5 N/mm (TPS) e 100,0 N/mm (PEBD), e deformação na ruptura de 40% (TPS) e 100% (PEBD) (11). Por essa razão, grande parte das pesquisas são voltadas para misturas com outros polímeros, bem como modificações químicas e/ ou físicas do amido, buscando adaptá-lo para aplicações já conhecidas dos polímeros convencionais, principalmente embalagens e utensílios descartáveis, ou ainda em demandas específicas de outros setores, como o agropecuário e farmacêutico (9,12,13,14,15,16).

Entre os polímeros com potencial para serem combinados ao TPS, destaca-se o álcool polivinílico (PVOH). O PVOH é um material hidrofílico, biodegradável, e com potencial de solubilização em água a depender de seu grau de hidrólise e do meio. O PVOH tende a apresentar elevada resistência a tração (para filmes plastificados, entre 12 e 40 MPa, com deformação na ruptura entre 70% - 1800%) (17,18,19,20) e propriedades de barreira ao oxigênio (da ordem de 10^{-2} cm³.mm/ (m².dia.atm), comparado a $10^2 - 10^3$ para PEBD) (21), sendo muito utilizado em filmes solúveis e aplicações de recobrimento (22). Apesar dessas vantagens, o PVOH possui temperatura de fusão que excede a de degradação; entretanto, a plastificação com glicerol permite contornar essa limitação ao reduzir suas temperaturas de transição vítrea e de fusão (23,24).

Além disso, a síntese do PVOH estabelece os parâmetros de grau de hidrólise e grau de polimerização, que influenciam diretamente na solubilidade em água e no comportamento mecânico (25). A incorporação do PVOH ao TPS tem sido investigada como estratégia para compensar a baixa resistência do amido e reduzir o processo de retrogradação, mantendo o caráter hidrofílico da mistura (23). No entanto, a maior parte dos estudos envolve métodos que limitam a escalabilidade, de modo que permanecem desafios tanto na aplicação de processos contínuos convencionais quanto no entendimento mais detalhado da interação entre os dois polímeros (23,25,26,21,27).

Outro polímero de interesse para a formulação de blendas biodegradáveis com o TPS é a policaprolactona (PCL), um poliéster alifático hidrofóbico, semicristalino e biodegradável, conhecido por sua boa processabilidade e

elevada flexibilidade. Esse material apresenta baixa temperatura de fusão (~ 60 °C) e boa estabilidade térmica ($T_{\text{decomposição}} > 350$ °C), podendo ser facilmente processado por métodos convencionais (28,29). Em sistemas com o TPS, o PCL vem sendo investigada pela sua capacidade de restringir a sensibilidade à água e melhorar das propriedades mecânicas. Além disso, diversos estudos indicam o enriquecimento da superfície das amostras pela fase de PCL, o que sugere uma estratégia de hidrofobização do sistema (30,31,32,33,34,35). No contexto do presente estudo, sua incorporação ao sistema TPS/PVOH representa uma forma de equilibrar o caráter hidrofílico, ao mesmo tempo em que contribui para a otimização das propriedades mecânicas.

Embora existam diversos estudos recentes sobre blendas binárias envolvendo TPS/PVOH (21,36,37,38,39), TPS/PCL (40,41,42,43,44) ou mesmo PVOH/PCL (45), os resultados descritos na literatura variam significativamente em função de diversos fatores como o tipo de processamento empregado, o equipamento utilizado, a fonte vegetal do amido, o subtipo dos polímeros e as concentrações adotadas. Essas diferenças dificultam a comparação direta entre os estudos e a reprodução dos sistemas em outras condições experimentais. Além disso, não foram encontradas investigações sobre sistemas ternários que combinem os três polímeros. Nesse sentido, a abordagem de uma blenda ternária TPS/PVOH/PCL se apresenta como uma oportunidade inédita para avaliar o efeito simultâneo desses componentes sobre a morfologia, a cristalinidade, as propriedades mecânicas, a sensibilidade à água e o potencial de biodegradação dos filmes.

Diante desse contexto, este projeto propôs um estudo sistemático e exploratório do sistema ternário TPS/PVOH/PCL, por meio da produção e caracterização de filmes flexíveis. Para isso, o trabalho foi organizado em três fases sequenciais: (i) seleção da fonte de amido e da aditivação para formulação do TPS; (ii) definição do protocolo de mistura mais adequado para a produção de blendas TPS/PVOH; e (iii) estudo teórico de predição da morfologia das blendas ternárias, seguido de sua preparação e caracterização quanto à morfologia, cristalinidade, enriquecimento superficial, propriedades mecânicas, sensibilidade à água e deterioração em solo.

2 OBJETIVOS

O objetivo deste projeto de doutorado foi o desenvolvimento de blendas ternárias TPS/PVOH/PCL como estratégia de modulação das propriedades do amido termoplástico por meio da combinação de um polímero polar (PVOH), um polímero apolar (PCL) e um agente modificador (ácido cítrico).

Parte-se da hipótese de que a atuação conjunta desses componentes poderia promover ajustes na microestrutura e na morfologia superficial do material, com enriquecimento superficial por PCL, resultando em aumento da resistência mecânica e modulação do transporte de água na superfície, preservando o potencial de biodegradação do sistema. Como desdobramento dessa abordagem, foram desenvolvidos filmes flexíveis com elevada fração de polímero de fonte renovável (TPS), visando demonstrar a aplicabilidade do sistema proposto.

Para atingir o objetivo geral, este trabalho foi desdobrado em objetivos específicos, que orientaram as etapas de investigação:

- Selecionar a fonte de amido e a concentração de ácido cítrico mais adequadas para a formulação do TPS, considerando o equilíbrio entre processabilidade e sensibilidade à água.
- Estabelecer o protocolo de mistura mais apropriado para a obtenção de blendas TPS/PVOH, avaliando sua influência na estabilidade e na interação do sistema.
- Predizer a morfologia das blendas ternárias TPS/PVOH/PCL por meio do modelo de coeficientes de espalhamento de Harkins, e utilizá-lo como ferramenta para interpretação do desenvolvimento microestrutural.
- Viabilizar a obtenção de filmes flexíveis a partir das blendas ternárias, explorando as condições de processamento por extrusão.
- Verificar a ocorrência de enriquecimento superficial pela fase de PCL nos filmes, associando-a às diferenças de viscosidade entre os componentes.
- Correlacionar as propriedades finais (mecânicas, sensibilidade à água e de biodegradação) à composição, morfologia e cristalinidade das blendas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Amido termoplástico

O amido é um polissacarídeo sintetizado pelas plantas para armazenamento de energia, extraído principalmente de sementes, tubérculos, raízes e frutos, e se encontra presente em qualquer fonte vegetal. As principais fontes de amido utilizadas na produção industrial, em ordem decrescente de volume, são milho, mandioca, trigo e batata (46).

O amido se encontra na forma de grânulos semicristalinos com tamanhos entre 0,1 μm e 200 μm , cuja dimensão, forma e distribuição variam conforme a origem botânica. Esses grânulos são compostos majoritariamente pelos polissacarídeos amilose e amilopectina (98 a 99% da massa seca), além de pequenas quantidades de lipídios, proteínas e fosfatos. A origem botânica e o código genético de cada planta determinam características como a proporção amilose:amilopectina, o grau de polimerização e a presença de constituintes secundários. De forma geral, o amido comum contém entre 70–80% de amilopectina e 20–30% de amilose, mas modificações genéticas permitem obter materiais com diferentes proporções. São definidos como amidos cerosos (waxy) aqueles com teor inferior a 15% de amilose, normais os de 20–35% e de alto teor de amilose aqueles acima de 40% (47,48,49). A Tabela 1 apresenta os tamanhos típicos dos grânulos dos amidos utilizados neste estudo.

Tabela 1: Diâmetro dos grânulos e teor de amilose dos amidos utilizados (10).

Fonte vegetal	Diâmetro dos grânulos (μm)	Teor de amilose (%m)
Milho	5 – 25	28
Mandioca	5 – 35	16
Batata	15 – 100	20

A amilose e a amilopectina são constituídas de unidades repetidas de D-glicose (glicopirranose). A amilose é uma cadeia linear, unida por cerca de 99% de ligações glicosídicas α (1-4) e 1% α (1-6), com massa molar na faixa de 1×10^5 – 1×10^6 g/mol. Já a amilopectina possui uma estrutura altamente ramificada, com

massa molar na ordem de $1 \times 10^7 - 1 \times 10^9$ g/mol, formada por cerca de 95% de ligações glicosídicas do tipo α (1-4) e 5% α (1-6), o que resulta em grande número de pontos de ramificação (47).

A Figura 1 apresenta um esboço da configuração estrutural da amilose à esquerda, e da amilopectina à direita. No centro, uma unidade de D-glicose.

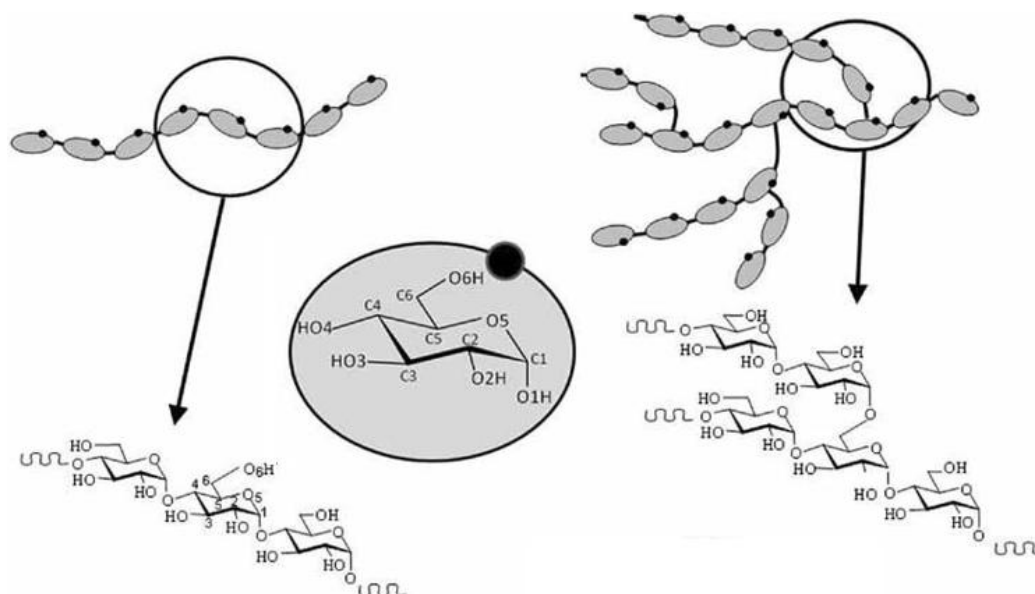


Figura 1: Esquemas da configuração estrutural da amilose (linear) e da amilopectina (ramificada). Fórmulas estruturais da amilose, D-glicose e amilopectina. Fonte: Adaptado de Pérez e Bertoft (2010) (43).

A amilose tende a se organizar em uma configuração helicoidal, que impede a associação com outras cadeias, formando a porção amorfa do grânulo de amido, junto aos pontos de ramificação da amilopectina. Por sua vez, as prolongações lineares das ramificações da amilopectina originam as regiões cristalinas (10). O amido pode apresentar cristalitos dos tipos A, B ou C, dependendo da origem botânica. Em geral, os amidos de cereais, como o milho, apresentam estrutura do tipo A, os de tubérculos, como a batata, do tipo B, enquanto o tipo C, observado em fontes como a mandioca, corresponde a uma estrutura intermediária. Nessas formas nativas, as cadeias de amilose e as cadeias externas de amilopectina se organizam em duplas hélices, que se associam para compor os domínios cristalinos. A principal diferença entre as

formas A e B está na densidade de empacotamento dessas duplas hélices na célula unitária, sendo o tipo A mais compacto que o tipo B (10,47,50).

As cadeias lineares da amilose permitem uma maior densidade de ligações hidrogênio, fazendo com que amidos de alta amilose apresentem grânulos mais compactos. Essa característica exige maior energia nos processos de transformação desse tipo de amido, dificultando sua processabilidade. Por outro lado, esses materiais tendem a apresentar maior rigidez e resistência devido a organização das cadeias induzidas por processamento e retrogradação do amido (13,51).

Para ser utilizado como um material plástico, o amido em sua forma natural requer modificações estruturais. A principal modificação é a gelatinização (ou desestruturação), que pode ser obtida de duas formas: (1) pelo aquecimento em excesso de água ou outro solvente capaz de formar ligações de hidrogênio; ou (2) por esforços termomecânicos, como no processamento por extrusão, geralmente com auxílio de plastificantes que facilitam a desestruturação (10).

No primeiro caso, a estrutura granular do amido é gradualmente eliminada a partir do intumescimento dos grânulos pela água, que promove a lixiviação da amilose, e a desorganização das frações cristalinas (ramificações da amilopectina), com perda da ordem estrutural e reorganização das ligações hidrogênio). No segundo caso, em condições de baixa umidade, a desestruturação ocorre pela ação combinada de calor e cisalhamento mecânico. O esforço rompe os grânulos e desfaz as regiões cristalinas, resultando em uma matriz predominantemente amorfa de amilose e amilopectina. Ao material resultante desses processos dá-se o nome de amido gelatinizado, desestruturado ou ainda amido termoplástico (TPS) (49).

Durante os processos de desestruturação, a estrutura semicristalina é significativamente desorganizada, levando à perda da ordem estrutural nativa. Dependendo das condições de processamento, parte dessa organização pode ser preservada como cristalinidade residual (Tipos A, B ou C, conforme origem vegetal do amido), mas novas formas cristalinas também podem ser induzidas, principalmente pela recristalização da amilose. Nesse contexto, surgem as estruturas tipo V (do alemão *Verkleisterung*, associado à gelatinização),

formadas por hélices simples de amilose em complexação com moléculas de baixa ou alta massa molar, como ácidos graxos ou polióis (ex.: glicerol). As estruturas V podem se organizar de diferentes formas, de acordo com o estado de hidratação e as condições de processamento e armazenamento (10,50).

A rede V_A corresponde a hélices mais contraídas, com baixo teor de água, enquanto a V_H representa a forma hidratada. Já a estrutura E_H (*expanded*) é obtida sob baixo teor de umidade, na presença de agentes complexantes volumosos e cisalhamento intenso; trata-se de uma forma metaestável, que tende a se converter em V_H na presença de água. A formação dessas estruturas pode ser induzida tanto pelo estiramento das cadeias de amilose durante o processamento quanto pelo fenômeno de retrogradação, no qual amilose e amilopectina se reassociam durante o armazenamento (50).

A desestruturação do amido por processamento termomecânico exige níveis elevados de pressão, cisalhamento e calor (geralmente acima de 100 °C), de modo que o uso de plastificantes se torna essencial para viabilizar o processo e conferir maior flexibilidade ao TPS. O amido puro e seco apresenta temperatura de fusão (220–240 °C) superior à de decomposição (~220 °C), impossibilitando seu processamento direto. O plastificante, ao se intercalar entre as cadeias, aumenta o volume livre, reduzindo a T_g e permitindo que o material seja processado em temperaturas mais baixas. A água, embora atue como plastificante, não é capaz de manter a flexibilidade do material para a produção de filmes, pois se volatiliza na faixa de processamento, promovendo expansão; por isso, é fundamental empregar plastificantes não voláteis (10,52,53).

Diversos estudos analisam o uso de plastificantes em processos de fabricação do TPS, seja por solução em água (54) ou via termomecânica (52). Entre as substâncias mais empregadas estão polióis, açúcares e compostos nitrogenados (52,55), sendo os polióis os de uso mais recorrente (56,57,58). Dentre estes, o glicerol é o mais utilizado, por apresentar elevada eficiência de plastificação e baixo custo (59). Entretanto, seu caráter hidrofílico contribui para a alta higroscopicidade do TPS, uma vez que interage diretamente com a umidade do ambiente; em concentrações elevadas, pode ainda provocar

separação de fase, intensificando esse efeito e comprometendo a estabilidade do material (60,61). A Figura 2 apresenta a estrutura química do glicerol.

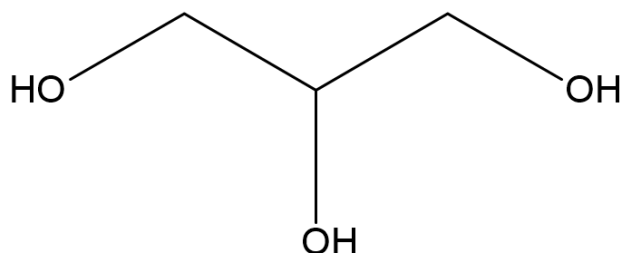


Figura 2: Estrutura química do glicerol. Fonte: próprio autor.

Os primeiros “materiais plásticos” a base de amido foram desenvolvidos nos anos 1970. Já as primeiras patentes e artefatos de amido termoplástico (TPS) foram publicadas no fim dos anos 1980 (46). Por suas características hidrofílicas (sensibilidade à água) e performance inferior em relação aos polímeros convencionais, o amido encontrou espaço em outros nichos como a indústria de papel e celulose, têxtil, farmacêutica, de cosméticos, e química. Entretanto, a necessidade de se reduzir os impactos dos resíduos plásticos, principalmente de descartáveis, retomou o interesse em se desenvolver amidos termoplásticos biodegradáveis e compostáveis (8).

O amido termoplástico é muito atrativo devido ao baixo custo, por originar-se de fonte abundante e renovável, ser biodegradável, e ser processável em equipamentos comuns aos polímeros convencionais. Entretanto, o TPS apresenta características que podem ser desvantajosas em algumas aplicações, como sensibilidade à umidade, à temperatura, à radiação ultravioleta e ao fenômeno de envelhecimento após o processamento. Além disso, por ser obtido de diferentes fontes vegetais e exigir plastificação, suas propriedades apresentam grande variabilidade reportada na literatura (10,62). Por exemplo, Avérous *et al.* (2000) observaram que a variação da razão glicerol/amido de 0,5 para 0,14 resultou em módulos elásticos de 11 MPa a 1144 MPa e em temperaturas de transição vítrea (T_g) de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $43\text{ }^{\circ}\text{C}$, considerando teores de água de 13% e 9%, respectivamente (30).

Para se obter propriedades condizentes com as aplicações desejadas, a fabricação de materiais baseados em TPS tem sido realizada a partir de

modificações químicas do amido (16,63) e ou de blendas com outros polímeros biodegradáveis, como o álcool polivinílico (PVOH) (39,64,36,21) ou a poli (ϵ -caprolactona) (PCL) (40,41,43,65,44), entre outros (66,67).

A redução da sensibilidade à água do TPS pela adição de pequenas quantidades de componentes hidrofóbicos é particularmente relevante neste trabalho. Diferentemente de estratégias como a aplicação de revestimentos (68) ou a produção de perfis multicamadas por coextrusão (49); essa abordagem não implica o recobrimento total da superfície externa do material, podendo manter o amido acessível e facilitando a biodegradação. Além disso, não envolve modificações químicas ou reticulação, que poderiam alterar as características físico-químicas do amido, reduzir sua capacidade de biodegradação ou ainda exigir agentes de reticulação potencialmente tóxicos, como aldeídos de cadeia curta (por exemplo, glutaraldeído ou formaldeído) (69).

3.1.1 Sensibilidade à água do amido termoplástico

A presença dos grupos hidroxila na estrutura química da D-glicose confere ao amido caráter hidrofílico, tornando-o um material higroscópico, que estabelece um mecanismo de sorção e dessorção de água com o meio (70). Sendo formado por unidades de D-glicose com ligações $\alpha(1\rightarrow4)$ e $\alpha(1\rightarrow6)$, o amido apresenta cadeias menos ordenadas e grânulos semicristalinos, o que aumenta a acessibilidade das hidroxilas. Em contraste, a celulose, composta por unidades de $\beta(1\rightarrow4)$ -D-glicose, apresenta cadeias lineares que se organizam como fitas, permitindo forte empacotamento por ligações de hidrogênio intermoleculares. Diferentemente do amido, cujas ligações alfa favorecem a formação helicoidal, essa organização confere a celulose maior cristalinidade menor acessibilidade de suas hidroxilas à água (71).

No amido termoplástico, a absorção de água tende a ser ainda mais acentuada, pois o que eram grânulos semicristalinos, vão se encontrar praticamente amorfos, somado a presença de plastificantes hidrofílicos, que aumentam o volume livre e favorecem a interação com a umidade do meio. Além disso, a própria água absorvida atua como plastificante, afetando significativamente as propriedades do TPS. Portanto é de interesse entender

como se dão essas interações para poder prever o comportamento do material em diferentes ambientes. Apesar disso, a maior parte das publicações ainda se restringe ao estudo de amidos gelatinizados por solução em água e glicerol, com foco predominante em modelos isotérmicos de sorção de umidade (57,72,73).

Para condições de armazenamento do TPS em que seja possível controlar a umidade relativa (UR), as amostras de TPS chegam a um equilíbrio de concentração de água. Essa concentração foi determinada por Lourdin *et al.* (1997) e Mathew e Dufresne (2002) segundo o tipo e concentração de plastificantes (54,56). De forma geral, o plastificante (não volátil) e a água competem por ligações hidrogênio com os sítios hidrofílicos do amido, de modo que em baixa UR, a quantidade de água na estrutura diminui quando há maior concentração de plastificante. Por outro lado, quantidades excedentes de plastificante ocasionam a separação de fases entre este componente e o amido, de modo que a fase rica em plastificante também contribui para a absorção de água pelo sistema (49,61).

Mali *et al.* (2005) comparou o efeito plastificante entre glicerol e sorbitol em filmes de TPS obtidos por solução, verificando que para UR < 58 % as amostras contendo glicerol absorveram mais água, apresentando maior alongamento na ruptura. Em ambientes com UR > 58 % o desempenho mecânico foi semelhante para amostras plastificadas com glicerol ou sorbitol (57).

Quanto a fonte do amido, Luchese *et al.* (2018) comparou filmes de amido de milho e de mandioca fabricados por dissolução em água e observou-se que filmes de amido de milho apresentaram maior solubilidade em água (74). Porém não foi encontrada na revisão bibliográfica comparações de solubilidade em água com filmes de amidos diferentes fabricados por métodos termomecânicos.

Além da fonte do amido e da concentração e tipo de plastificante, o método de gelatinização e plastificação do amido (por solução ou termomecânico) também influencia em sua sensibilidade à água. Nota-se que a técnica de gelatinização/plastificação do amido em solução aquosa apresenta mais publicações que a realizada termomecanicamente, embora do ponto de vista comercial a extrusão seja mais viável por sua escalabilidade (75). Além

disso, estudos comparativos entre as técnicas muitas vezes apresentam resultados contraditórios.

Fakhouri *et al* (2013) produziu filmes de blendas contendo amido e gelatina, aditivados com 10% de plastificante, pelos métodos de extrusão-sopro (proporção amido:gelatina 4:1 em massa) e de solução em água (proporção 1:1), e verificou maior solubilidade do material extrudado com perda de massa de 45 % contra 26 % do plastificado em sistema aquoso (76). Por outro lado, Ochoa-Yepes *et al* (2019) produziu filmes de TPS com 25 %m de glicerol por extrusão-compressão e por gelatinização em água. Neste caso, os filmes extrudados obtiveram solubilidade em água de 30% contra 37% dos gelatinizados (77). Devido às diferentes tendências de sensibilidade à água observadas nos métodos, é necessária muita precaução ao se extrapolar as teorias de comportamento do TPS obtido por solução ao obtido por extrusão.

Existem outros aditivos que podem alterar o comportamento do TPS. O uso de ácidos é comum nas pesquisas visando melhoria de propriedades, porém a literatura apresenta uma série de resultados antagônicos. Para filmes fabricados por gelatinização, Yoon *et al* (2006) e Reddy *et al* (2010) apresentam, respectivamente, aumento e redução da solubilidade em água decorrente da adição de ácidos ao amido de milho (78,79). Os trabalhos de Carvalho *et al* (2005) (80) e Róz *et al* (2011) (81) mostram que a adição de ácidos no preparo do TPS não modificou a absorção de água das amostras, porém outros trabalhos constataam aumento da solubilidade em água dos filmes decorrente da presença do ácido (82,83).

Areco *et al.* (2023) observaram que a adição de 1%*m* de ácido cítrico (AC) aumentou a solubilidade e reduziu a absorção de água e a permeabilidade ao vapor. Contudo, com 5%*m*, a tendência se inverteu, resultando em menor solubilidade e maior absorção e permeabilidade. Os autores atribuíram o aumento da solubilidade à migração dos plastificantes para a água, enquanto a menor absorção e permeabilidade foram associadas à ligação do AC ao amido, reduzindo o número de grupos hidroxila livres. Já nos filmes com 5% de AC, a possível reticulação promovida pelo ácido teria aumentado a densidade de

volumes livres na estrutura, devido ao AC promover ligações entre o amido e o plastificante, abrindo a rede polimérica (84).

Neste caso, os autores desconsideraram a redução da massa molar do amido e atribuíram a maior absorção e permeabilidade apenas ao aumento do volume livre gerado pela reticulação promovida pelo AC. As divergências na literatura mostram que ainda não há consenso sobre o efeito da adição de ácidos no TPS, evidenciando a necessidade de estudos comparativos mais sistemáticos para esclarecer os mecanismos envolvidos e estabelecer parâmetros reprodutíveis.

3.1.2 Ácido Cítrico

O ácido cítrico (AC), também denominado 2-hidroxi-1,2,3-propanotricarboxílico ($C_6H_8O_7$), é um ácido orgânico fraco de caráter hidrofílico, encontrado naturalmente em frutos cítricos. A Figura 3 apresenta a estrutura química do ácido cítrico.

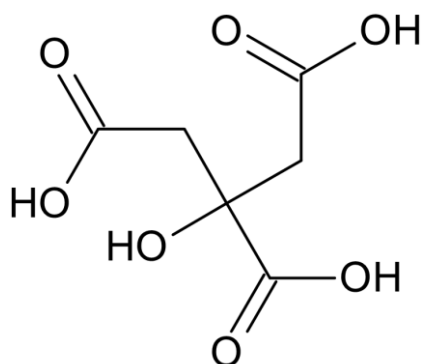


Figura 3: Estrutura química do ácido cítrico. Fonte: Próprio autor.

À temperatura ambiente apresenta-se como um pó cristalino, sólido e atóxico, possui ponto de fusão em torno de 153 °C e solubilidade em água. Industrialmente, é produzido principalmente pela fermentação de açúcares utilizando *Aspergillus niger*. O maior consumo ocorre na indústria alimentícia, embora também seja empregado nos setores farmacêutico, biomédico, ambiental e, mais recentemente, na modificação de biopolímeros (85).

No amido termoplástico (TPS), o ácido cítrico reage com as hidroxilas do amido, possivelmente formando ligações éster intra e intercadeias. A depender

das condições de processamento, essa reação pode resultar em reticulação, conferindo maior estabilidade estrutural, ou, em excesso, promover hidrólise e degradação das cadeias poliméricas. Os mecanismos de reação entre o ácido cítrico e o TPS envolvem principalmente três processos: (i) a esterificação química entre o ácido cítrico e os grupos hidroxila do amido; (ii) a fragmentação das cadeias de amido catalisada pelo ácido (acidólise); e (iii) a formação de ligações de hidrogênio que reduzem as interações entre as cadeias de amido (55,86).

Esses diferentes caminhos reacionais explicam a diversidade de comportamentos relatados na literatura. A depender da intensidade da reação, o AC pode aumentar ou reduzir a sensibilidade à água do material, assim como modificar suas propriedades mecânicas, ora atuando como plastificante, ora promovendo a rigidez por reticulação. Além disso, observa-se que seu uso contribui para reduzir a retrogradação do amido e promover uma morfologia mais homogênea, devido à maior disrupção dos grânulos durante o processamento (87,79,86).

No PVOH, o ácido cítrico pode se intercalar entre as cadeias, atuando como plastificante, aumentando o volume livre o que a capacidade de deformação do material. Por outro lado, sob determinadas concentrações e condições de processamento, o ácido cítrico também pode atuar como agente de reticulação, formando ligações éster entre seus grupos carboxílicos e as hidroxilas do polímero (88,89). Esses mecanismos têm sido explorados no desenvolvimento de hidrogéis e membranas com maior resistência ao inchamento, além de propriedades funcionais aplicáveis em embalagens de alimentos, adesivos e materiais biomédicos (90,91).

Em blendas TPS/PVOH, observa-se uma competição de reações entre o AC para com os componentes, cuja intensidade depende das concentrações e das condições de processamento. Não foi possível identificar uma tendência clara de comportamento na literatura, uma vez que os estudos reportam resultados distintos a depender do método de processamento (por solução ou termomecânico) e da formulação adotada (concentrações de ácido cítrico de até 40%*m*) (78,92,88,93,39). De modo geral, a reação de esterificação do ácido

cítrico inicia-se acima de 50 °C para alguns sistemas, ocorrendo primeiro com o glicerol e, em seguida, com o TPS, enquanto dificilmente se observa reação direta com o PVOH (39,88). Alguns estudos relatam aumento da solubilidade de blendas TPS/PVOH quando se utilizou ácido cítrico, sugerindo que, em determinadas condições, o efeito de plastificação do sistema ou de hidrólise sobre o amido pode prevalecer sobre o de reticulação no PVOH (78,92).

O ácido cítrico não é um aditivo tipicamente empregado em sistemas contendo PCL. Entretanto, seu uso frequente em pesquisas envolvendo TPS replicou sua aplicação também em blendas com poliésteres alifáticos, como a própria PCL, ainda que sua influência nesses sistemas não tenham sido explorados em detalhe (94,42,41).

A diferença de polaridade entre TPS e PCL conduz a elevada tensão interfacial entre as fases, favorecendo a segregação e a formação de morfologia dispersa. Assim, a adição de um composto multifuncional como o ácido cítrico pode contribuir como agente compatibilizante na redução da tensão interfacial, resultando em maior homogeneidade morfológica e melhores propriedades mecânicas e de barreira. Ortega *et al.* (2016) investigou sistemas de TPS contendo 70%*m* de amido e 30%*m* de glicerol, com adição de 1%*m* de ácido cítrico sobre a massa de amido, variando a concentração de PCL entre 0% e 40%. O estudo observou redução das interfaces, principalmente em menores teores de PCL. Esses efeitos foram atribuídos à possível ocorrência de esterificação entre o amido e as cadeias da PCL. Adicionalmente, os autores indicaram uma redução na hidrólise do TPS com a presença da PCL (95).

É possível citar alguns estudos de caso da aplicação de AC para blendas ternárias. Beluci *et al.* (2023) investigaram sistemas de poli(adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT)/ poli(succinato de butileno) (PBS)/TPS com concentração fixa de 70 %*m* de TPS (49% de amido, 21% de glicerol e 0,1% de ácido cítrico)(com e sem AC), variando as proporções de PBAT e PBS. Os autores observaram que a presença do ácido cítrico reduziu a interface entre as fases, o que se refletiu em propriedades mecânicas superiores nos filmes obtidos (96). Em contrapartida, Carmona *et al* (2015), ao estudar blendas (1:1:1) TPS (60% de amido, 24% de glicerol e 16% de água)/PCL/PLA, e o ácido cítrico adicionado

em 2% sobre o sistema total, verificou redução da viscosidade do fundido e da estabilidade térmica. Nesse caso, a adição de ácido cítrico não alterou significativamente a morfologia da blenda, sendo desconsiderada como estratégia de compatibilização (97).

3.2 Poli (ϵ -caprolactona)

Uma estratégia muito pesquisada para contornar as desvantagens do TPS é a fabricação de blends poliméricas com polímeros biodegradáveis de caráter hidrofóbico, dos quais se destacam os poliésteres alifáticos (49,62). De fato, a maior produtora europeia de materiais baseados em TPS tem como produto carro-chefe blends de TPS e PCL (Mater-Bi®, Novamont) (40).

A poli (ϵ -caprolactona) (PCL) é um poliéster alifático semicristalino sintetizado pela polimerização de abertura de anel do monômero ϵ -caprolactona. A PCL apresenta temperatura de fusão (T_m) de aproximadamente 60°C e temperatura de transição vítrea (T_g) em torno de -60°C (49,98). Por suas características de alta flexibilidade, resistência a água e óleos, atoxicidade, e biodegradabilidade a PCL tem sido utilizada em embalagens de alimentos, artigos de agricultura, biomedicina e bioengenharia de tecidos (65). Não obstante, a PCL também é alvo de diversos trabalhos envolvendo misturas com outros polímeros biodegradáveis, como é o caso de blends com amido termoplástico (40,99,100,101,102). A biodegradação da PCL ocorre a partir da hidrólise de ligações éster e ou ataques enzimáticos, iniciando-se nas regiões amorfas da microestrutura, tendo sido observada em diversos ambientes como solos, águas e sedimentos, em atmosfera aeróbia (65) e anaeróbia (103). A Figura 4 exibe a estrutura química da PCL.

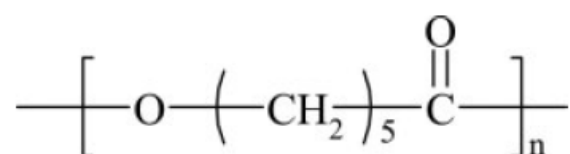


Figura 4: Estrutura química da poli (ϵ -caprolactona). Fonte: Retirado de Dean *et al* (2007) (28).

Embora poliésteres alifáticos como a PCL sejam imiscíveis com o TPS em nível molecular, isso não implica necessariamente em baixa interação interfacial, já que fatores como plastificantes, aditivos e condições de processamento podem favorecer a adesão entre as fases e influenciar a morfologia da blenda (28). Essa mesma característica, associada à menor viscosidade da PCL em relação ao TPS, tem levado pesquisadores a observarem, ao final do processamento, a migração do poliéster para regiões superficiais das amostras, formando uma estrutura “pseudo multicamada” que reduz significativamente a sensibilidade à água, principalmente em relação a hidrofobicidade superficial e à absorção de umidade em curtos intervalos de tempo (30,31).

Esse comportamento pode estar relacionado à atuação da PCL como um lubrificante externo no amido termoplástico, favorecendo sua migração para a superfície durante o processamento. Em sistemas com baixa interação interfacial, como é o caso de TPS e PCL, essa segregação é intensificada, resultando em enriquecimento superficial. Além disso, a PCL pode exercer também um papel secundário de lubrificante interno, reduzindo a viscosidade do fundido e facilitando o escoamento, o que, em certas condições, pode contribuir para uma desestruturação incompleta do amido (104,30,105).

A migração da PCL para a superfície da blenda com o TPS foi observado em diversos estudos (40,33,35,34,106). Avérous *et al* (2000) observou que as amostras de blendas de TPS e 10%*m* PCL, apresentaram ângulo de contato com a água 24° maior que a amostra de TPS puro (ambas aditivadas com 35 % de glicerol), com uma redução na cinética de absorção da gota de -3,9°/s para -0,8°/s (30). Mahieu *et al.* (2013) avaliaram blendas de TPS/PCL com diferentes massas molares e observaram que o enriquecimento superficial ocorreu predominantemente nas amostras contendo PCL de menor peso molecular (34).

3.3 Álcool polivinílico (PVOH)

Em experimentos de solubilidade em água, o amido termoplástico perde parte de sua massa devido a solubilização do plastificante, porém não é garantido que as cadeias poliméricas estejam de fato solubilizando. Diversos estudos apontam uma perda de massa bastante limitada variando entre 15%

(107), 30% (77) e 41% (108), a depender de diversos fatores como fonte vegetal, composição, processamento, tipo da amostra, entre outros. Além disso, a adição de um polímero hidrofóbico ao TPS pode preservar a integridade da amostra até o fim do ciclo de vida, o que reduz o percentual total de perda de massa (83).

Visando o desenvolvimento de um material destinado à biodegradação ao final de sua vida útil, busca-se que a amostra mantenha integridade física durante o uso e se desintegre apenas quando exposta a condições adequadas de umidade por tempo suficiente. Espera-se que esse comportamento possa ser alcançado por meio da combinação entre o TPS, o polímero hidrofóbico PCL e o polímero hidrofílico PVOH, permitindo o ajuste do balanço entre estabilidade inicial e degradação subsequente.

O PVOH é um polímero sintética obtida pela hidrólise do poli (acetato de vinila) (PVAc). Dependendo do grau de hidrólise, pode ser classificado como totalmente hidrolisado, quando praticamente todos os grupos acetato são convertidos em grupos hidroxila, ou parcialmente hidrolisado, quando parte desses grupos acetato é mantida (22). As propriedades físico-químicas do PVOH são determinadas principalmente por esse balanço entre grupos acetato e hidroxila, bem como pelo grau de polimerização, que define o tamanho de cadeia. Além disso, modificações químicas e a incorporação de aditivos, como plastificantes, também podem influenciar seu desempenho. A Figura 5 apresenta a estrutura química do PVOH, e os grupos álcool e acetato, que estão presentes a depender do grau de hidrólise do PVOH.

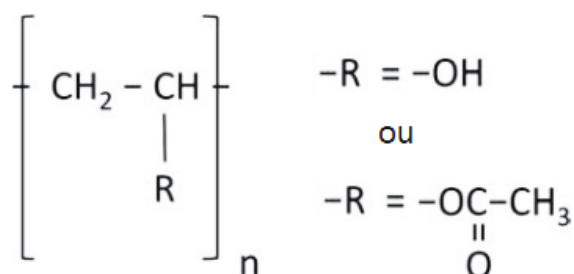


Figura 5: Estrutura química do PVOH. O grupamento R varia conforme o grau de hidrólise do PVOH. Fonte: Adaptado de Byrne *et al* (2021) (22)

A presença de grupos hidroxila é responsável pela afinidade do PVOH à água, mas criam fortes interações entre si, que impedem ou dificultam a solubilidade. Assim, o PVOH totalmente hidrolisado apresenta alta cristalinidade e solubiliza apenas em água a 60 °C. De modo geral, o ponto ótimo de solubilidade em água fria do PVOH é observado para um grau de hidrólise de 87% a 89%, e grau de polimerização entre 600 e 2400 (22,109). A biodegradabilidade do PVOH é favorecida em ambientes aquosos, pois a ação da água gera volume livre entre as cadeias abrindo a estrutura do artefato plástico, sendo possível em ambientes aquosos aeróbios e anaeróbios (110).

Diversos estudos exploram a melhoria de propriedades mecânicas pela incorporação do PVOH ao TPS, além de efeitos positivos na redução do processo de envelhecimento (111,112). Mao *et al.* (2000) observaram que a adição de 10%*m* de PVOH ao TPS elevou a resistência à tração de 1,8 MPa para 4,0 MPa e a deformação na ruptura de 113% para 150%, em comparação ao TPS puro (113). Guimarães Jr. *et al.* (2015) observou melhorias em propriedades mecânicas somadas ao aumento da solubilidade ao associar o PVOH ao TPS (18). Tian *et al.* (2017) produziu blendas TPS/PVOH compatibilizadas com até 50%*m* em massa de TPS, que apresentaram resistência à tração de 9 MPa e deformação na ruptura de 1000% para a concentração de 50%*m*/50%*m*, grandezas dificilmente obtidas para materiais baseados em TPS (19).

3.4 Blendas poliméricas

Blendas poliméricas podem ser definidas como uma mistura de pelo menos duas substâncias macromoleculares, polímeros ou copolímeros, as quais devem estar presentes pelo menos 2% em massa da mistura, sem que haja elevado grau de reações químicas entre os componentes (114). O desenvolvimento das blendas está associado a ampliação e balanço de propriedades de um sistema polimérico pela adição de outros polímeros, o que constitui uma rota vantajosa, em relação a custos e prazos, que a obtenção de novos monômeros e ou técnicas de polimerização para produzir um material equivalente (115). Além do desempenho, o uso de blendas pode auxiliar

aspectos secundários como a processabilidade dos polímeros, ou mesmo aumentando o potencial de biodegradação, no caso de artefatos compostáveis (13,114).

A obtenção das blendas poliméricas pode ocorrer via solução dos polímeros em um solvente comum ou pela mistura mecânica no estado fundido (ou plastificado). A primeira abordagem não exige altos custos e produz amostras na forma de filmes, que são amplamente utilizadas para caracterização, mas que também podem encontrar aplicação no mercado. Já o processamento termomecânico, embora exija equipamentos mais robustos e custos de desenvolvimento mais elevados, apresenta vantagens quando realizado por extrusão, um processo contínuo e economicamente viável em escala industrial, que permite a fabricação de filmes, tubos, filamentos e *pellets* para processos secundários. Além do aspecto produtivo, a morfologia gerada por cada tipo de processo exerce grande influência sobre as propriedades finais do material (76,77). Este trabalho utilizará o método termomecânico de extrusão, pois visa correlacionar a morfologia gerada por este processo às propriedades observadas de cristalinidade, resistência mecânica e sensibilidade à água.

3.4.1 Termodinâmica de misturas

As blendas poliméricas podem ser classificadas quanto a miscibilidade ou compatibilidade. A miscibilidade está associada a fatores termodinâmicos que determinam se a mistura formará uma única fase a nível molecular (miscível) ou se a mistura se encontrará separada em fases (imiscível) (114).

A miscibilidade de uma mistura é regida por sua natureza termodinâmica, da qual se destacam 2 relações. Na primeira delas, observa-se a variação da energia livre de Gibbs (ΔG_m) do sistema, representada pela Equação 3.1:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \cdot \Delta S_m \quad (3.1)$$

onde, ΔH_m representa a variação da entalpia de mistura do sistema, T a temperatura, e ΔS_m a variação da entropia de mistura do sistema. Quando ΔG_m assume valores positivos, a mistura apresenta separação de fases, enquanto que para valores negativos, o sistema tende à miscibilidade (114,115). O valor negativo de ΔG_m é requisito para miscibilidade da mistura, enquanto que a

estabilidade desta condição é alcançada através da Equação 3.2, a qual implica que a segunda derivada de ΔG_m em relação a fração volumétrica do segundo componente (φ_B), a pressão (P) e temperatura (T) constantes, deve ser positiva (114,115,116):

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \varphi_i^2} \right)_{T,P} > 0 \quad (3.2)$$

Para misturas poliméricas, Hildebrand, Flory e Huggins desenvolveram os termos de entalpia e entropia, os quais estão relacionados a uma série de fatores, que se correlacionam a partir da Equação 3.3:

$$\Delta G_m = B\varphi_A\varphi_B + RT \left[\frac{\rho_A\varphi_A \ln \varphi_A}{M_A} + \frac{\rho_B\varphi_B \ln \varphi_B}{M_B} \right] \quad (3.3)$$

A relação 3.3 considera ΔG_m a variação da energia livre de Gibbs para mistura em condição isotérmica. ΔH_m é dado por B (energia de interação Flory-Huggins polímero-polímero) multiplicado pelas frações volumétricas do polímero A e B, respectivamente φ_A e φ_B . E o fator entrópico de mistura é dado pela multiplicação de R (constante universal dos gases), T (temperatura absoluta) e um termo relacionado a entropia combinatorial de mistura, que dispõe de ρ_i , φ_i e M_i , respectivamente, densidade, fração volumétrica e massa molar do componente i da mistura. Considerando misturas polímero-polímero, que apresentam alta massa molar, o termo entrópico se torna muito pequeno e insignificante na relação 3.3 (114,115).

Dessa forma, o termo entálpico ($B\varphi_A\varphi_B$) torna-se dominante na expressão, e o valor de B deverá determinar o comportamento de miscibilidade da blenda polimérica. Existe um valor de B crítico (B_{crit}), que pode ser encontrado quando a terceira derivada de ΔG_m em relação a composição é igual a zero. Dessa forma, uma mistura que apresente $B < B_{crit}$ apresentará miscibilidade, enquanto que para valores de $B > B_{crit}$, a blenda manifestará separação de fases. Ainda, se $B > B_{crit}$, porém com valores muito próximos, a pequena interação existente entre os polímeros fará com que a fase formada, pelo polímero em menor fração volumétrica, apresente tamanho de partícula menor (114,115,117).

Os pares TPS e PCL são imiscíveis (30,94), mas podem apresentar um certo grau de interação entre as fases, devido às ligações hidrogênio entre hidroxilas do TPS e carbonila da PCL, o que não ocorre para um par TPS e poliolefina, por exemplo (99). Gajdošová *et al.* (2022) mostraram que a blenda TPS/PCL 70%*m*/30%*m* apresentou uma morfologia cocontínua e relativamente homogênea, favorecendo a transferência de tensões e elevando em até quatro vezes o módulo elástico do TPS (43). Esses resultados evidenciam que, mesmo imiscíveis, a interação entre TPS e PCL permite desenvolver materiais biodegradáveis com propriedades mecânicas superiores.

Da mesma forma, o par TPS e PVOH é considerado imiscível, porém com alto grau de interação devido à alta densidade de grupamentos hidroxila em ambos polímeros (19,118,119). Tian *et al.* (2017) investigaram a miscibilidade e as propriedades de blendas TPS/PVA e mostraram que a formação de ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila dos dois polímeros promove boa interação entre as fases e boa adesão interfacial. O aumento do teor de amido reduziu a resistência a tração e o módulo elástico, mas mantendo alta flexibilidade, mesmo em composições com 50%*m* de amido, que apresentaram deformação na ruptura superior a 1000% e resistência a tração máxima de 9 MPa, valores que superam filmes de polímeros convencionais como o PEBD (19).

O par PCL e PVOH é imiscível e apresenta baixa interação entre as fases. Huang *et al.* (2019) estudaram blendas PVOH/PCL, variando composições da blenda e grades de PVOH, e observaram que, embora os componentes sejam imiscíveis, com separação de fases mais evidente que os estudos mencionados para os pares TPS/PCL e TPS/PVOH, a interação por ligações de hidrogênio entre grupos hidroxila do PVOH e ésteres do PCL promoveu certa adesão interfacial. Do ponto de vista mecânico, o aumento de PVOH reduziu ambas resistência e alongamento, mas os diferentes graus de solubilidade de PVOH controlaram a intensidade da degradação, mostrando que a combinação entre proporção e tipo de PVOH permitiu ajustar as propriedades e a taxa de biodegradação das blendas (45).

Portanto, as propriedades das blendas imiscíveis produzidas neste trabalho serão altamente dependentes da morfologia resultante, das concentrações dos polímeros e dos protocolos de mistura (120).

3.4.2 Morfologia de blendas poliméricas imiscíveis binárias e ternárias

O termo morfologia de blenda polimérica está associado ao tamanho, forma e distribuição espacial das fases que compõe o sistema; tais características exercem grande influência nas propriedades da blenda, e dependerão de parâmetros dos materiais, tais como: composição, razão de viscosidades, razão de elasticidade, tensão interfacial; e de parâmetros de processo, como: temperatura, tempo, natureza de fluxo, tensão e taxa de cisalhamento (115,120).

Em se tratando de blendas imiscíveis binárias, de forma generalista, podemos subdividir as morfologias possíveis em dois tipos: i) a morfologia discreta, na qual gotas, deformadas ou não, de um componente em menor concentração estão dispersas em uma matriz do outro componente; ii) e a morfologia cocontínua, em que coexistem duas fases contínuas interconectadas (121,122). A maior parte das blendas apresenta morfologia discreta, porém outras estruturas são possíveis, e estão apresentadas na Figura 6.

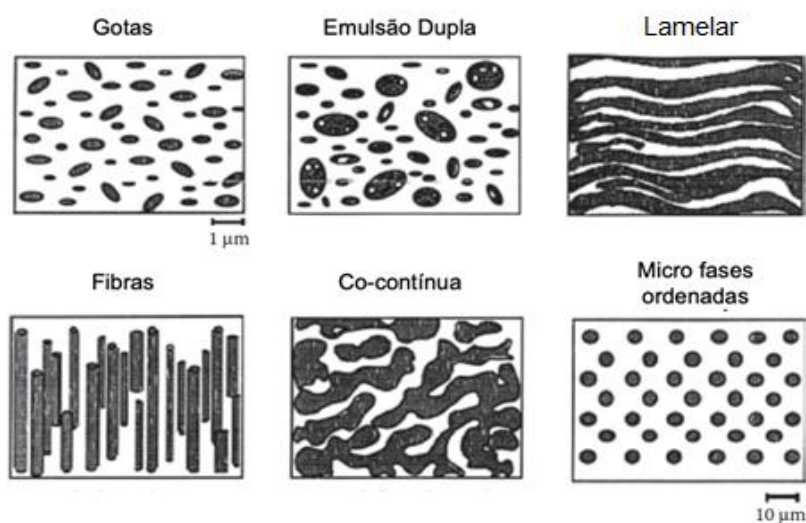


Figura 6: Morfologias comuns em blendas binárias. Adaptado de Macosko (2000) (123).

O desenvolvimento da morfologia, durante a mistura termomecânica de polímeros, inicia-se com a fusão e quebra das partículas milimétricas em domínios micro ou nanométricos durante o estágio inicial de amolecimento. Neste ponto, pode ocorrer o fenômeno de inversão de fase, que ocorre quando um dos polímeros se funde primeiro e forma uma matriz contínua, e à medida que o segundo também se funde e coalesce, este pode assumir o papel de matriz, geralmente quando está em maior concentração volumétrica.

Em composições próximas de 50:50 a morfologia cocontínua pode ser formada, porém não é consenso se esta estrutura se trata de um estado transitório, ou se ela pode se manter estável (124,125). Devido à sua complexidade, a morfologia cocontínua é apresentada majoritariamente em estudos empíricos, sendo o mais fidedigno o modelo de Lyngaae-Jorgesen e Utracki (LJU) (121,122). Este modelo se baseia na teoria de percolação para prever em que concentrações poderiam ocorrer morfologia cocontínua. Para composições até 10% de um componente, praticamente todos os sistemas exibem morfologia discreta, entre 10% e 50%, a cocontinuidade aumenta na direção da proporção 50:50 para razões de viscosidade próximas de 1, enquanto que longe da unidade, a fase dispersa pode ser alongada e se apresentar como um parcialmente contínua.

O modelo LJU também prevê que a cocontinuidade pode se apresentar em uma faixa de composições entre 50 e 70% em fração de volume de um dos componentes (121,122). Li e Favis analisaram as morfologias de blendas TPS/PCL em um espectro amplo de concentrações, verificando cocontinuidade apenas para concentrações de TPS entre 55 e 65% de volume (100).

Em concentrações fora da faixa de cocontinuidade, a morfologia discreta pode se desenvolver independentemente da ocorrência de inversão de fase, uma vez que o componente de menor concentração não atinge o limiar de percolação, mantendo-se disperso na matriz (123,125). O tamanho da fase discreta, e conseqüentemente as propriedades finais da blenda, estarão relacionados ao equilíbrio entre os processos de quebra de gotas (cominuição) e junção de gotas (coalescência); e a presença ou não de agentes compatibilizantes. Esses processos são estudados através da microrreologia de

mistura, relacionando as propriedades reológicas dos componentes, com a tensão interfacial (126). A Figura 7 apresenta um esquema dos processos de cominuição e coalescência durante o processamento (123).

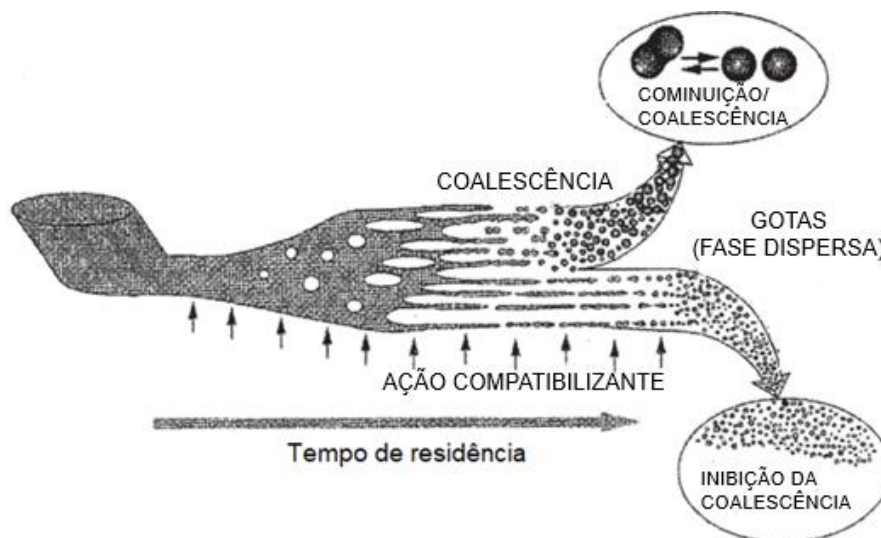


Figura 7: Diagrama esquemático do desenvolvimento de morfologia de uma blenda binária. Adaptado de Macosko (2000) (123).

Enquanto as blendas binárias apresentam interface entre polímeros A e B (A-B), as blendas ternárias exibem interfaces entre os pares A-B, A-C e B-C, resultando em morfologias mais complexas. Essa gama de morfologias pode ser subdividida nas categorias de blendas de espalhamento total e de espalhamento parcial (120,127). O espalhamento total descreve a situação em que, na condição termodinâmica mais estável, uma das fases (B, por exemplo) se posiciona entre as outras fases (A e C), com coeficiente de espalhamento ($\lambda_{BC} < 0$). Dessa forma, é dito que os pares A e B, e B e C molham-se completamente ($\lambda_{BC} > 0$). A condição mais estável termodinamicamente do espalhamento parcial irá ocorrer para o contato mútuo entre as 3 fases (127). Existe ainda uma condição intermediária obtida experimentalmente entre espalhamento parcial e total (128). A Figura 8 correlaciona os conceitos de espalhamento às interfaces possíveis:

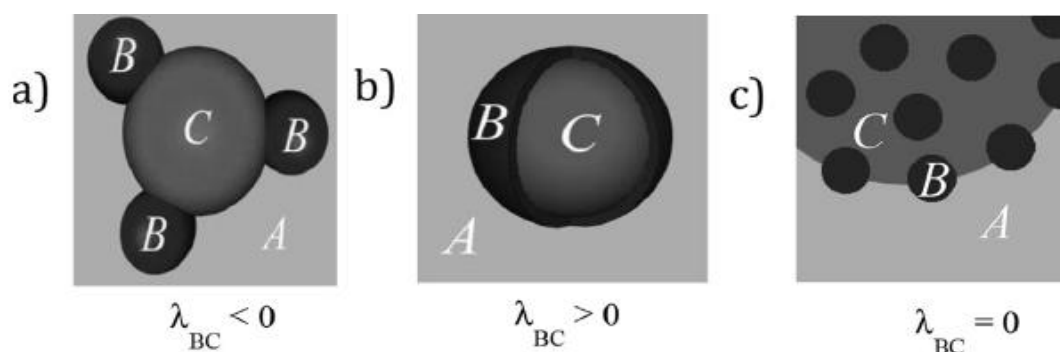


Figura 8: Diagrama esquemático das morfologias de espalhamento para blendas ternárias. a) espalhamento parcial; b) espalhamento total; c) combinação entre espalhamento parcial e total. Adaptado de Ravati e Favis (2013) (128).

Assim como nas blendas poliméricas binárias, a morfologia das blendas ternárias terá um papel fundamental na expressão das propriedades finais do material. Portanto, este trabalho buscou conhecer as tensões interfaciais dos polímeros para predição de morfologia, cujos aspectos foram correlacionados a partir do estudo morfológico da blenda.

3.4.3 Microrreologia de mistura

Durante o processamento, a morfologia final das blendas é determinada pelo comportamento reológico da mistura, o qual depende das propriedades viscoelásticas dos materiais e das tensões e deformações impostas ao sistema. Em síntese, a morfologia afeta o fluxo, enquanto o próprio fluxo modifica a morfologia (115). Na prática, essa dinâmica de eventos formadores da morfologia final pode ser traduzida pela competição entre os processos de cominuição e coalescência das gotas (120,129).

A cominuição é o processo no qual as gotas líquidas são estiradas e quebradas em gotas menores, enquanto a coalescência decorre da formação de gotas maiores pela junção das gotas diminutas (125). Dos parâmetros que controlam esses fenômenos, destacam-se a razão de viscosidade, a composição da blenda, a razão de elasticidade, a tensão de cisalhamento, e a tensão interfacial (120).

Sob fluxo, o formato de uma gota é dado pela competição entre a tensão de cisalhamento, que a deforma, e a tensão interfacial, que resiste a deformação minimizando a área superficial (126). Taylor (1932) observou que a deformação por fluxo de cisalhamento de uma gota Newtoniana em matriz Newtoniana pode ser expressa em função do número de capilaridade Ca (Equação 3.4) (130):

$$Ca = \frac{\text{Tensão de cisalhamento}}{\text{Tensão interfacial}} = \frac{\dot{\gamma}\eta_m D}{2\gamma} \quad (3.4)$$

Em que $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento, η_m a viscosidade da matriz, D o diâmetro da fase dispersa, e γ a tensão interfacial. Taylor balanceou as forças interfaciais e as forças de cisalhamento, obtendo uma relação para o tamanho máximo de gota estável (Equação 3.5) (131):

$$D = \frac{4\gamma(\eta_r+1)}{\dot{\gamma}\eta_m\left(\frac{19}{4}\eta_r+4\right)} \quad (3.5)$$

em que η_r é a razão de viscosidades entre fase dispersa e matriz (η_d/η_m). A expressão de Taylor é válida para pequenas deformações em fluidos Newtonianos sob cisalhamento simples e prevê que a gota não se romperá quando a razão de viscosidades for maior que 2,5 ($\eta_r > 2,5$) (131). No entanto, os equipamentos processadores também impõe fluxo elongacional à blenda, além do cisalhante. Estudos posteriores de Grace (1982), considerando tanto fluxos cisalhantes quanto elongacionais, mostraram que em cisalhamento a quebra de gotas não ocorre para $\eta_r > 4$, enquanto em fluxo elongacional a ruptura pode acontecer mesmo em valores mais altos de η_r , devido à maior eficiência do campo elongacional em alongar as gotas (132). Ainda assim, sistemas viscoelásticos apresentam alta tensão normal sob fluxo, o que limita as análises de Taylor e Grace (120). Ainda sem considerar a coalescência, Wu *et al.* (1987) desenvolveu uma correlação empírica entre o número de capilaridade e a razão de viscosidade em blendas poliméricas extrudadas, gerando uma relação para o diâmetro final de gota (Equação 3.6) (133):

$$D = \frac{4\gamma\eta_r^{\pm 0,84}}{\dot{\gamma}\eta_m} \quad (3.6)$$

Onde o expoente 0,84 é considerado positivo para $\eta_r > 1$ e negativo para $\eta_r < 1$. A fórmula sugere que quando η_r tende a 1, o valor de D diminui (120). Sundararaj e Macosko (1995) constatam que as equações de Taylor e Wu podem ser levadas em consideração somente qualitativamente em sistemas de blendas poliméricas, tanto pelos efeitos viscoelásticos, quanto pela ocorrência de coalescência (131).

A coalescência é uma consequência da colisão entre gotas, que se aproximam pela diferença de velocidade no fluxo (interação hidrodinâmica). Quando as gotas estão suficientemente próximas, a interação hidrodinâmica entre elas faz com que a camada da matriz que as separam seja expelida, tornando-se cada vez mais fina. A uma distância crítica entre as gotas, forças de van der Waals contribuem ainda mais para o processo, promovendo a coalescência (126,131,134).

A coalescência ocorre tanto no processo de mistura quanto nos processos de fabricação posteriores. Por isso, grande parte dos trabalhos científicos buscam compatibilizar a blenda pela adição de copolímeros ou compatibilizantes reativos. Ambos elementos atuam na redução da energia interfacial entre os componentes, favorecendo a cominuição e suprimindo a coalescência (135,136,137). Por se tratar de uma blenda ternária inédita, o uso de compatibilizantes não entrou no escopo do projeto.

Os sistemas com 3 ou mais polímeros foram investigados pela primeira vez nos anos 1980 por Hobbs (138), tendo contribuições importantes até anos recentes (127,128,139,140). A teoria que descreve as morfologias baseadas nos conceitos de espalhamento total e parcial originou-se a partir da equação de Harkins, que trata do espalhamento de líquidos e do coeficiente de espalhamento (141). Torza *et al* utilizou da teoria de Harkins para tratar o espalhamento em sistemas trifásicos em campos de cisalhamento (142). A partir deste desenvolvimento, Hobbs *et al* modificou a equação de Harkins e calculou três

coeficientes de espalhamento para tentar prever a morfologia de blendas ternárias (138). A equação modificada de Harkins é dada pela Equação 3.7:

$$\lambda_{ij} = \gamma_{jk} - \gamma_{ik} - \gamma_{ij} \quad (3.7)$$

Na expressão, λ_{ij} é o coeficiente de espalhamento, e define a tendência de (i) encapsular ou espalhar-se sobre o componente (j) na matriz (k). γ_{ij} representa a tensão interfacial entre os componentes. Existem 3 coeficientes de espalhamento na blenda ternária, sendo que $\lambda_{ij} = \lambda_{ik}$, $\lambda_{ji} = \lambda_{ik}$ e $\lambda_{ki} = \lambda_{kj}$. Quando o coeficiente de espalhamento for positivo, isso indica que a blenda ternária apresentará comportamento de espalhamento total, sendo o primeiro índice do coeficiente aquele que irá permanecer na interface separando os outros dois componentes (Figura 8 b)). O valor negativo para os três coeficientes indicará espalhamento parcial (Figura 8 a)).

Apesar das dificuldades em se obter dados razoáveis de tensão interfacial, essas aproximações nortearam diversos estudos preditivos de morfologia em blendas ternárias (127,128,139). Schwach e Avérous (2004) estudaram a tensão interfacial e o trabalho de adesão de blendas binárias de TPS com diversos poliésteres para desenvolver métodos preditivos de morfologia. Com isso, eles determinaram as regiões de fase dispersa, limiar de percolação e região de cocontinuidade segundo a composição da blenda (32).

Bulatovic *et al* (2021) avaliou o efeito de tensões superficiais e interfaciais para avaliação do coeficiente de molhabilidade, correlacionando-a às morfologias desenvolvidas em blendas ternárias de PLA/PCL/TPS. Os autores constataram um valor positivo próximo de zero para $\lambda_{PLA/PCL/TPS}$ (e negativo para os outros), o que indica espalhamento total, com o PLA se espalhando na interface entre PCL e TPS, o que foi constatado na análise morfológica. Vale ressaltar que as concentrações ternárias analisadas se limitaram a 54%/23%/23% e 23%/54%/23% em massa de PLA/PCL/TPS (143).

3.4.4 Tensão Interfacial e reologia de polímeros fundidos

Praticamente toda a teoria em torno do desenvolvimento de morfologias de blendas poliméricas utiliza o conceito de tensão interfacial para descrever ou

prever o comportamento da mistura fundida, sendo um dos 4 fatores que governam a morfologia resultante (144). Em especial, a teoria modificada de Harkins depende basicamente da determinação da tensão interfacial entre os componentes (127,145). As teorias desenvolvidas por Taylor (Equação 3.5), Wu (Equação 3.6) e as análises experimentais de Macosko e Sundararaj mostram a importância deste parâmetro, que quanto maior for, exercerá tendência de aumento no tamanho da fase dispersa (131,32).

Em resumo, altos valores de tensão interfacial entre os polímeros 1 e 2, γ_{12} , indicará uma pobre interação entre eles (baixa compatibilidade), enquanto que para dois polímeros miscíveis, γ_{12} tenderia a zero (115). A partir do conceito de tensão interfacial, denota-se o trabalho de adesão, W_{ad} , que se traduz em trabalho reversível necessário para separar a interface. Este parâmetro pode ser definido matematicamente pela Equação 3.8:

$$W_{ad} = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (3.8)$$

em que γ_i está para tensão superficial do componente i , e γ_{12} para tensão interfacial entre 1 e 2. Assim, maiores valores de tensão interfacial representarão menores valores de adesão entre fases (W_{ad}). Por outro lado, a determinação da tensão interfacial entre materiais poliméricos é complexa, devido às propriedades viscoelásticas dos polímeros. Basicamente, existem 3 métodos para sua determinação, os métodos estáticos (ou de equilíbrio), os dinâmicos e os reológicos. As técnicas utilizam da competição entre uma força motriz e uma força de resistência, que busca minimizar a área interfacial (144).

O método estático foi o pioneiro na determinação da tensão interfacial. Posteriormente, a evolução da teoria de microrreologia possibilitou a análise de instabilidade de fibras em matrizes, no estado fundido, em função do tempo, o que caracteriza os métodos dinâmicos. Os métodos citados avaliam a tensão interfacial por pares, e seus resultados podem ser aplicados na equação de Harkins para prever o comportamento morfológico em blendas ternárias (128,144). Por fim, os métodos reológicos analisam a resposta reológica da mistura polimérica sob análise em reômetros rotacionais.

A blenda polimérica é submetida a um cisalhamento oscilatório de pequena amplitude, e tem sua resposta reológica medida e correlacionada a modelos, que também dependem da análise da morfologia formada pela mistura (146). Existem duas formas de se determinar a tensão interfacial nestes métodos (147). O primeiro tipo de análise envolve comparar o módulo complexo (G^*) obtido experimentalmente aos modelos de emulsões de Palierne ou de Bousmina (148,149). O segundo método busca identificar o tempo de relaxação de forma da fase dispersa (gotas) no espectro de relaxação da blenda, que é o tempo da gota deformada por cisalhamento tornar-se esférica novamente (144,150).

Quanto à abordagem dos modelos de emulsões, o de Palierne e o de Bousmina são quantitativamente parecidos, porém o de Bousmina se encaixa melhor para fluidos influenciados por anisotropia, como os cristais líquidos, e portanto daremos maior atenção ao modelo de Palierne (144,149,148).

Nos anos 1930, Taylor utilizou o trabalho de Einstein sobre suspensões para desenvolver expressões de viscosidade relativa em sistemas de emulsões (114,130). A partir de Taylor, Fröhlich e Sack (1946) desenvolveram uma equação constitutiva dependente do tempo, desconsiderando interações hidrodinâmicas e efeitos interfaciais. Nos anos 1950, Oldroyd incorporou efeitos de interface e de viscoelasticidade à teoria proposta por Taylor em equações semelhantes às propostas por Fröhlich e Sack (114). O modelo de Palierne (1990) originou-se de extensões dos trabalhos de Oldroyd, e previa o comportamento reológico de emulsões imiscíveis de fluidos viscoelásticos já com alguma interação entre gotas, porém elas são consideradas esféricas e o coeficiente de tensão interfacial constante (não considera área ou tensões). O modelo de Palierne engloba o módulo complexo de cada fase, a tensão interfacial e o tamanho das gotas (114,148).

Graebing *et al.* (1994) utilizou do modelo de Palierne para desenvolver uma equação constitutiva que prevê o módulo de cisalhamento complexo $G^*(\omega)$ de uma blenda, em função da sua morfologia, da tensão interfacial entre os componentes e o módulo de cisalhamento das fases puras, assumindo que a tensão interfacial independe de variação de área local e que pequenas

deformações não alteram a morfologia da blenda (144,151). As relações de Graebing são apresentadas pelas Equações 3.9.

$$G_b^* = G_m^* \frac{A+3B}{A-2B} \quad (3.9)$$

$$A = 40 \left(\frac{\gamma}{R_v} \right) (G_m^* + G_d^*) + (2G_d^* + 3G_m^*)(16G_m^* + 19G_d^*) \quad (3.9a)$$

$$B = \Phi_d \left\{ 4 \left(\frac{\gamma}{R_v} \right) [2G_m^* + 5G_d^*] + [G_d^* - G_m^*][16G_m^* + 19G_d^*] \right\} \quad (3.9b)$$

$$R_v = \frac{\sum_i R_i^3 \phi_i}{\sum_i R_i^2 \phi_i} \quad (3.9c)$$

$$R_n = \frac{\sum_i n_i R_i}{\sum_i n_i} \quad (3.9c)$$

onde, G^* denota o módulo de cisalhamento complexo da blenda (b), matriz (m) e fase dispersa (d), γ tensão interfacial, Φ_d para fração de volume da fase dispersa, R_v , a média volumétrica do raio de gota, e R_n a média numérica do raio de gota. A equação será válida para $R_v / R_n < 2$, de outro modo devem ser consideradas as contribuições de ambos separadamente, aumentando a complexidade do cálculo. A tensão interfacial pode ser encontrada quando os dados reológicos ajustam às equações (3.9, 3.9a e 3.9b), entretanto este procedimento pode ser arbitrário, considerando que o comportamento da curva em pontos específicos pode variar muito em relação ao comportamento observado em todo o alcance do ensaio (147).

Sendo assim, a tensão interfacial entre os componentes pode ser melhor determinada quando os resultados experimentais apresentam um platô secundário no comportamento dinâmico da blenda ($G'(\omega) \times \omega$), pois nessa situação é possível utilizar a equação específica para o tempo de relaxação proposta por Palierne (147) (Equação 3.10).

$$\tau = \left(\frac{\eta_m R_v}{4\gamma} \right) \left[\frac{(19\eta_r + 16)[2\eta_r + 3 - 2\Phi(\eta_r - 1)]}{10(\eta_r + 1) - 2\Phi(5\eta_r + 2)} \right] \quad 3.10$$

Em que τ é o tempo de relaxação da forma da fase dispersa, R_v é o raio do volume médio definido na equação 3.9c, Φ_d é a fração de volume da fase dispersa, η_r a razão de viscosidade ($= \eta_d / \eta_m$) e γ a tensão interfacial. Este platô só é observável quando o tempo de relaxação de forma da fase dispersa estiver

disponível nas frequências praticadas experimentalmente. A largura do platô e a frequência com que este ocorre dependerá da razão de viscosidade, do raio médio da fase dispersa, da composição da blenda e da tensão interfacial entre os componentes (144,147,152).

Da dificuldade experimental em se analisar o platô secundário de alguns sistemas, Gramespacher e Meissner sugeriram o uso do espectro de relaxação da blenda para inferir a tensão interfacial entre os componentes, método que configura a segunda forma de medida da tensão interfacial (147,150).

Estes autores observaram que o espectro de relaxação ponderado de uma blenda binária é a combinação do espectro de relaxação ponderado das fases componentes mais um pico adicional correspondente a relaxação da forma da fase dispersa. A equação constitutiva elaborada por Gramespacher e Meissner baseou-se no trabalho de Choi e Schowalter, que introduz o conceito de deformabilidade das partículas em emulsões, e na regra das misturas linear (150,153). A relação considera o módulo complexo da blenda como uma combinação das contribuições do módulo de cisalhamento das fases viscoelásticas e da interface. Considerando um cisalhamento oscilatório de pequeno ângulo, foram obtidas as equações (Equações 3.11-16) (147):

$$G_b^* = \Phi G_d^*(\omega) + (1 - \Phi)G_m^*(\omega) + G_{interface}^*(\omega) \quad (3.11)$$

$$G_b'(\omega) = \Phi G_d'(\omega) + (1 - \Phi)G_m'(\omega) + \frac{\eta}{\tau_1} \left(1 - \frac{\tau_2}{\tau_1}\right) \frac{\omega^2 \tau_1^2}{1 + \omega^2 \tau_1^2} \quad (3.12)$$

$$G_b''(\omega) = \Phi G_d''(\omega) + (1 - \Phi)G_m''(\omega) + \frac{\eta}{\tau_1} \left(1 - \frac{\tau_2}{\tau_1}\right) \frac{\omega \tau_1}{1 + \omega^2 \tau_1^2} \quad (3.13)$$

Sendo que:

$$\eta = \eta_m \left[1 + \left(\frac{5\eta_r + 2}{2\eta_r + 2} \right) \Phi + \left(\frac{5(5\eta_r + 2)^2}{8(\eta_r + 1)^2} \right) \Phi^2 \right] \quad (3.14)$$

$$\tau_1 = \left(\frac{\eta_m R_n}{\gamma} \right) \left[\frac{(19\eta_r + 16)(2\eta_r + 3)}{40(\eta_r + 1)} \right] \left[1 + \Phi \frac{5(19\eta_r + 16)}{4(\eta_r + 1)(2\eta_r + 3)} \right] \quad (3.15)$$

$$\tau_2 = \left(\frac{\eta_m R_n}{\gamma} \right) \left[\frac{(19\eta_r + 16)(2\eta_r + 3)}{40(\eta_r + 1)} \right] \left[1 + \Phi \frac{3(19\eta_r + 16)}{4(\eta_r + 1)(2\eta_r + 3)} \right] \quad (3.16)$$

Os parâmetros G^* , G' e G'' significam, respectivamente, módulo de cisalhamento complexo, módulo de armazenamento e módulo de perda. Os

índices b , d , m e interface estão para: blenda, fase dispersa, fase matriz e interface, respectivamente. ω é a frequência de oscilação, η a viscosidade Newtoniana e η_r a razão de viscosidades, γ a tensão interfacial, Φ a fração de volume da fase dispersa, e R_n o raio numérico médio das esferas monodispersas. O termo τ_1 é o tempo de relaxação das gotas e corresponde ao tempo de relaxação extra do espectro de relaxação da blenda (147,150). Com o equacionamento para este termo é possível inferirmos o valor da tensão interfacial a partir do espectro de relaxação, que pode ser obtido pelos dados experimentais de módulo que podem ser calculados por regressão linear (152) ou outros métodos, como a aproximação de Tschoegle (136,154).

Démé (2013) comparou os comportamentos reológicos de blendas binárias de farinhas termoplásticas e poliéster a modelos como o de Palierne para discutir a influência da razão amilose/ amilopectina na morfologia da blenda, tendo observado que a razão amilose/ amilopectina da farinha e a concentração de glicerol regeram o comportamento reológico das blendas (155).

3.5 Permeabilidade em blendas

Este projeto abordou a formação de blendas ternárias imiscíveis e estudos de sensibilidade à água destes materiais. Portanto, é importante poder prever o comportamento de permeabilidade, o qual está intimamente ligado à morfologia. Em blendas poliméricas miscíveis, a permeabilidade pode ser razoavelmente prevista em ampla faixa de composição pela relação (115):

$$\ln P_b = \varphi_1 \ln P_1 + \varphi_2 \ln P_2 \quad (3.17)$$

onde P_b , P_i representam os coeficientes de permeabilidade da blenda e do componente i , respectivamente, e φ_i a fração volumétrica do componente i . Para os sistemas com separação de fases, a morfologia resultante influenciará diretamente na permeabilidade da blenda. Considerando os extremos de composição, quando a morfologia se divide em fase matriz e fase dispersa, pode-se empregar os modelos em paralelo (Equação 3.18) e em série (Equação 3.19):

$$P_b = \varphi_1 P_1 + \varphi_2 P_2 \quad (3.18)$$

$$P_b = (P_1 P_2) / (\varphi_1 P_2 + \varphi_2 P_1) \quad (3.19)$$

Nesse caso, a equação 3.18 representa o limite superior dos valores de permeabilidade da blenda, e a equação 3.19 denota o limite inferior. É possível ainda a utilização do modelo do Maxwell, que compreende a fase dispersa como esferas impermeáveis de tamanho constante (os índices p , m e d representam blenda, matriz e fase dispersa, respectivamente), equação 3.20.

$$P_b = P_m \left[\frac{P_d + 2P_m - 2\varphi_d(P_m - P_d)}{P_d + 2P_m + \varphi_d(P_m - P_d)} \right] \quad (3.20)$$

O modelo de Maxwell remonta a limites mais estreitos que os propostos pelos modelos em série e em paralelo. Existem ainda outros modelos para diferentes situações morfológicas (115).

Maran *et al* (2013) desenvolveu um modelo para previsão de propriedades de barreira de filmes de amido puros a partir de tratamento estatístico por Metodologia de Superfície de Resposta. Os autores concluíram que o plastificante glicerol exerce influência significativa reduzindo a barreira a vapor de água, devido ao aumento do volume livre e da mobilidade molecular, em relação às concentrações de amido, ágar e emulsificante Span80 (156).

Khalil *et al.* (2014) mostraram que a introdução de PBSA em filmes de TPS aumenta significativamente a permeabilidade ao oxigênio em função da morfologia formada. Em baixas concentrações, o PBSA está disperso na matriz contínua de TPS, que impede a difusão de O₂, implicando em menor permeabilidade (0% a 40% m PBSA, a permeabilidade varia de 1 para 5 (cm³.mm)/(m².dia.atm)). A partir de 40–60% m de PBSA ocorre a percolação da fase, originando canais contínuos, que explicam o aumento acentuado da permeabilidade de 5 para 20 (cm³.mm)/(m².dia.atm). Acima de 60–80% m, o PBSA já contínuo expressa um aumento menor da permeabilidade, de 20 para 25 (cm³.mm)/(m².dia.atm) (157). Portanto, a evolução da morfologia de matriz TPS para cocontínua TPS/PBSA evidencia o controle da difusão nos filmes.

Esses resultados reforçam que a organização morfológica em blendas contendo TPS é fator determinante para o controle de propriedades de transporte. Assim, a literatura referente a sistemas TPS/PCL e TPS/PVOH também deve ser analisada sob a perspectiva da relação entre desenvolvimento estrutural e desempenho frente à difusão de água e gases.

As primeiras blendas de TPS e PCL foram desenvolvidas entre os anos 1980 e 1990 com o intuito de criar um material altamente biodegradável e com resistência o suficiente para substituir polímeros convencionais (8,102). A partir de então, diversos grupos publicaram trabalhos associando o TPS a PCL, com destaque para a hipótese de enriquecimento superficial da PCL na mistura (30,31). Vikman *et al* (1998) observou a formação de uma fina camada de PCL sobre amostras de blendas TPS/PCL (158). Essa observação foi constatada por estudos posteriores (33,34,101). Li e Favis (2010) constataram a tendência da PCL molhar (espalhar sobre) o TPS avaliando o desenvolvimento de morfologia de blendas através da microrreologia (100). Nevoralá *et al.* (2020) concluiu que o potencial de biodegradação da blenda TPS/ PCL está pautado sobre a composição e o desenvolvimento da morfologia (65).

As primeiras blendas de TPS e PVOH foram desenvolvidas a partir dos anos 1970 visando a substituição do poliestireno expandido por uma matriz biodegradável (102). Liu *et al.* (1999) avaliou a utilização de plastificantes em misturas TPS/PVOH processadas termomecanicamente, e constatou que o balanço entre água e glicerol promove melhor equilíbrio entre plastificação e propriedades mecânicas (159). Outros trabalhos avaliam as blendas quanto a propriedades mecânicas (19,113), morfologia (119), efeitos de aditivos (111,78), modelos que descrevem a absorção de água do ambiente (160) e biodegradabilidade meio aeróbio (161) e anaeróbio (118).

Nos estudos de blendas ternárias envolvendo TPS, os trabalhos são unânimes ao apontar a grande influência dos parâmetros de razão de viscosidades e tensão interfaciais sobre o desenvolvimento da morfologia e das propriedades resultantes (112,128,143,162). Entretanto, nenhuma das publicações encontradas abordam o desenvolvimento de morfologia de misturas TPS/PVOH/PCL. Este projeto tem por objetivo investigar o desenvolvimento da

morfologia e sua correlação com as propriedades físico-químicas de blendas ternárias de TPS, PCL e PVOH, com ênfase no desempenho de sensibilidade à água. A principal variável foi a concentração relativa dos componentes da blenda, a partir da qual espera-se desenvolver morfologias com diferentes capacidades de respostas à água

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

O amido termoplástico foi preparado com três diferentes fontes vegetais, sendo o amido de milho comercial Maizena®, a fécula de mandioca tipo polvilho doce da marca Yoki, e a fécula de batata distribuído pela JTC. Todos os amidos foram obtidos no comércio local em São Carlos – SP.

Para gelatinização do amido foram utilizados os reagentes glicerina vegetal bidestilada PA ACS U.S.P. da marca Synth, e o ácido cítrico anidro PA ACS da marca Êxodo.

Na preparação das blendas foi utilizado o álcool polivinílico distribuído pela Neon. O material se apresenta na forma de cristais, possui massa molar de 104.500 g/ mol, grau de hidrólise entre 87% e 89%, e viscosidade em solução entre 23 e 27 cP (mPa.s). Esse grau de hidrólise foi selecionado por apresentar maior solubilidade em água. Os dados foram fornecidos pelo fabricante.

A poli (ϵ -caprolactona) utilizada é fornecida pela Ingevity. Foi utilizado o grade CAPA 6500 na forma de *pellets*, cuja massa molar média é de 50.000 g/mol, de acordo com a ficha técnica do material.

Para a avaliação de absorção de vapor em ambientes de umidade relativa constante, foram utilizados os sais da marca Neon, comercializados pelo Grupo LAC, cloreto de magnésio hexahidratado PA (33% UR), Nitrato de magnésio hexahidratado PA (53% UR), cloreto de sódio PA (75% UR), e sulfato de potássio anidro PA ACS (97% UR).

4.2 Metodologia

A metodologia deste trabalho foi subdividida em três fases sequenciais.

A primeira fase teve por objetivo definir a fonte de amido e a concentração de ácido cítrico mais adequadas para maximizar a solubilidade em água do TPS sem comprometer excessivamente a processabilidade.

A segunda fase buscou estabelecer o protocolo de mistura da blenda binária composta pelos polímeros hidrofílicos TPS e PVOH e agente modificador

ácido cítrico, garantindo um equilíbrio entre sensibilidade à água e processabilidade.

A terceira fase consistiu na preparação das blendas ternárias na forma de *pellets*, seguida da obtenção de filmes planos por extrusão em matriz tipo fenda, e sua caracterização. Além disso, esta fase incluiu um estudo termodinâmico de predição da morfologia com base na tensão interfacial entre os componentes.

A Figura 9 apresenta um fluxograma das atividades desenvolvidas em cada fase.

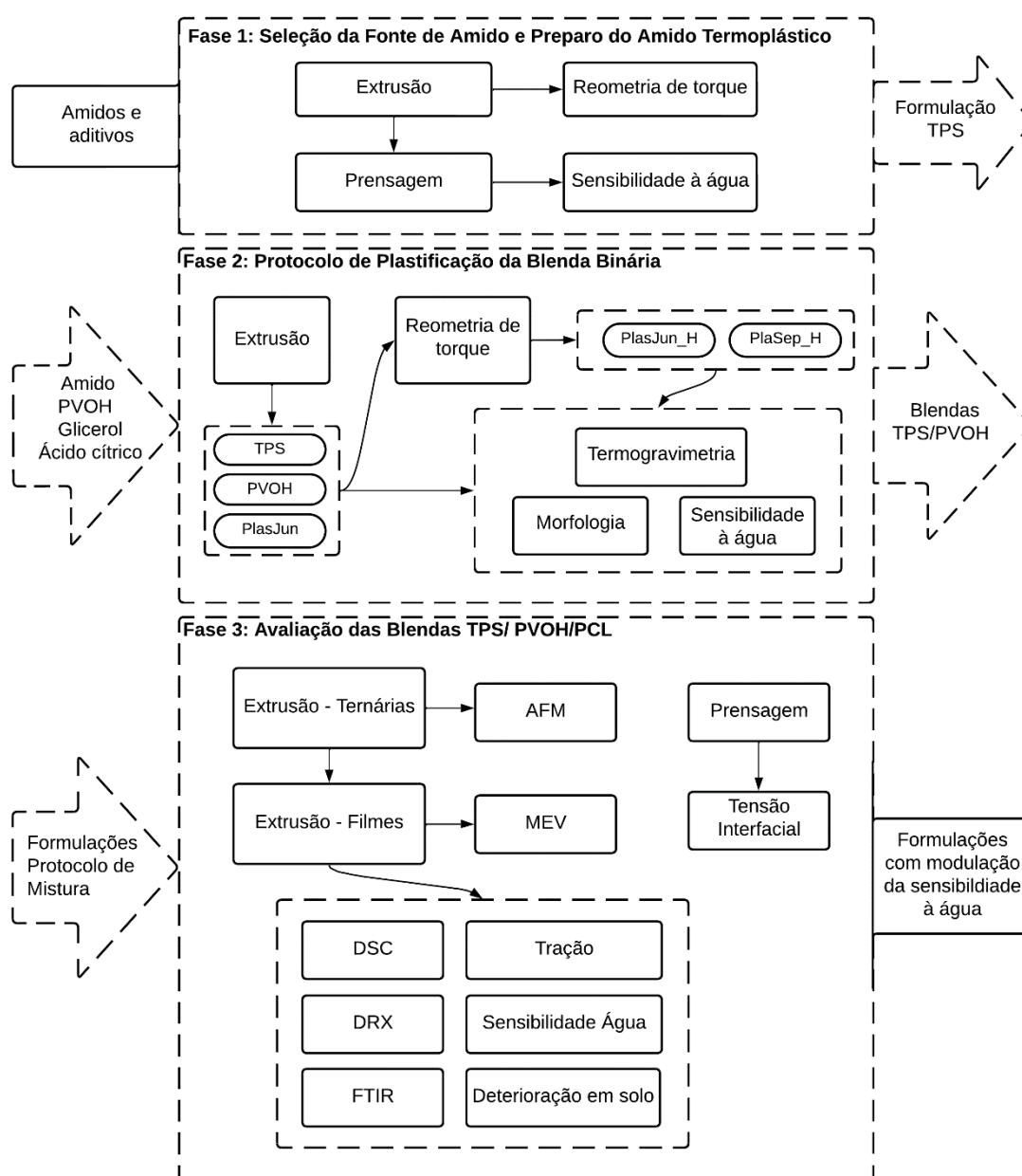


Figura 9: Fluxograma das atividades de pesquisa.

4.3 Fase 1: Seleção da fonte de amido

As propriedades do amido termoplástico (TPS) dependem fortemente da sua fonte vegetal, bem como da ação do plastificante e de outros aditivos. Nesta fase, foram adicionados os amidos de milho, mandioca e batata, glicerol e ácido cítrico, sendo posteriormente submetidos à gelatinização pelo processo de extrusão.

Os *pellets* de TPS de diversas fontes vegetais e diferentes teores de ácido cítrico foram analisados por reometria de torque para avaliação indireta da viscosidade. A sensibilidade à água foi avaliada por meio de ensaios de solubilidade em água, extração Soxhlet com água, e de absorção de vapor sob umidade relativa constante. Essas avaliações permitiram a escolha do TPS mais adequado para ser trabalhado nas fases seguintes.

4.3.1 Preparo e processamento das formulações

Para a preparação das formulações, a proporção entre amido e glicerol foi fixada em 70% : 30% em massa, garantindo a obtenção de um TPS flexível em condições ambiente (163). Nas formulações contendo ácido cítrico, o reagente foi adicionado em 1% ou 2% em massa, calculado com base na soma das massas de amido e glicerol. A Tabela 2 apresenta a nomenclatura adotada para as formulações desenvolvidas nesta fase do estudo.

Tabela 2: Nomenclatura das formulações utilizadas na Fase 1

Nomenclatura	Fonte de amido	Glicerol	%AC adicionado
Mi_0			+ 0% AC
Mi_1	Amido de milho 70%	30%	+ 1% AC
Mi_2			+ 2% AC
Ma_0			+ 0% AC
Ma_1	Fécula de mandioca 70%	30%	+ 1% AC
Ma_2			+ 2% AC

Ba_0			+ 0% AC
Ba_1	Fécula de batata 70%	30%	+ 1% AC
Ba_2			+ 2% AC

Fonte: Próprio Autor

O amido foi seco em estufa de ventilação a 100 °C por 24 horas antes do preparo das misturas. Em seguida, a quantidade necessária de amido foi colocada em um saco plástico, onde recebeu a respectiva quantidade de glicerol. A mistura foi agitada manualmente até se tornar homogênea. Este sistema foi novamente submetido a estufa de circulação de ar por 4 horas a 45 °C antes de ser extrudado.

Após esse período, a mistura foi peneirada para homogeneizar o tamanho dos flocos de amido com glicerol incorporado, e a quantidade respectiva de ácido cítrico foi adicionada apenas às formulações previstas para contê-lo. O sistema foi novamente agitado e alimentado na extrusora manualmente, uma vez que o uso do alimentador automático é inviabilizado pela formação de pontes do material no funil, impedindo uma alimentação constante.

O processamento foi realizado em uma extrusora dupla-rosca corrotacional MT19TC (B&P *Process Equipment and Systems*), equipada com matriz circular e apresentando diâmetro de rosca de 19 mm e L/D = 25. O perfil de rosca utilizado consistiu em 4 blocos de condução de 28,5 mm, 1 bloco de condução de 19 mm, 4 blocos de malaxagem a 30°, 2 blocos de malaxagem a 60°, 12 blocos de malaxagem a 90°, 4 blocos de condução de 19 mm, 8 blocos de malaxagem a 60°, 4 blocos de condução de 28,5 mm e 1 bloco de condução de 28,5 mm de passo reduzido. O perfil de rosca descrito pode ser observado na Figura 10 da direita para a esquerda.

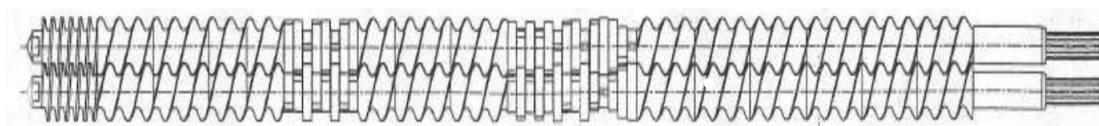


Figura 10: Diagrama esquemáticos dos elementos de rosca utilizados nas extrusões deste trabalho. Fonte: retirado de Santos (2018) (164)

A velocidade de rosca foi fixada em 100 rpm e as zonas de aquecimento, do alimentador até a matriz, fixadas em 100 - 140 - 145 - 150 - 130 (°C). As amostras extrudadas foram peletizadas e armazenadas em ambiente controlado com temperatura entre 22 e 25°C, e umidade relativa de 53%, antes de serem novamente processadas ou analisadas experimentalmente.

4.3.1.1 Moldagem por termocompressão

A partir do processo de prensagem a quente, foram obtidas amostras na forma de filmes para cada formulação de TPS. Para isso, utilizou-se uma prensa hidráulica da Marca Marconi, modelo MA098/C, com capacidade de 15 toneladas.

A secagem prévia do material antes da prensagem tornou os filmes excessivamente frágeis, dificultando a obtenção de filmes isentos de defeito. Por isso, os *pellets* foram acondicionados por uma semana a 23 °C e 53% UR antes do uso. No entanto, a presença de água no material resultou na formação de bolhas durante a prensagem, exigindo o desenvolvimento de um protocolo específico para minimizar esse efeito.

Para a formação dos filmes, foram utilizadas chapas metálicas planas e fita Kapton como antiaderente, a prensagem foi realizada a 130 °C. O material foi pré-aquecido por 5 minutos, seguido de um ciclo de prensagem escalonado, com aplicações sucessivas de 1, 2, 3, 4 e 5 toneladas por 10 segundos cada, intercaladas por alívio da pressão de 5 segundos. Em seguida, foi aplicada uma pressão de 6 toneladas por 3 minutos. As chapas então eram retiradas da prensa e resfriadas ao ar por 5 minutos.

4.3.2 Caracterização das formulações

4.3.2.1 Reometria de torque

Foi utilizado um misturador interno acoplado a um reômetro de torque HAAKE Thermo Scientific Poly Lab Rheomix 600 QC, equipado com rotores do tipo *roller*, contrarrotativos e semi-interpenetrantes. O volume da câmara com os rotores equipados é de 69 cm³.

Antes dos ensaios, os *pellets* de TPS foram secos a 65 °C por 24 horas. A câmara de mistura foi preenchida até 70% da sua capacidade. Cada avaliação teve duração de 10 minutos, com rotação de 50 rpm e temperatura de 160 °C, escolhida para representar a temperatura média de processamento das blends binárias na Fase 2. O tempo de 10 minutos foi estabelecida para permitir a observação de uma possível reação do ácido cítrico presente nas formulações.

4.3.2.2 Solubilidade em água por imersão

A solubilidade em água foi avaliada com base em um método adaptado de Gontard, Guilbert e Cuq (1992) (165). Para este experimento, as amostras na forma de filmes foram recortadas em 2 cm x 2 cm (espessura dos filmes na Tabela 5) e secas em estufa de circulação de ar a 105 °C por 24 horas, para determinação da massa inicial (m_i). Em seguida, as amostras foram imersas em 50 ml de água destilada por 24 horas. Após esse período, o material remanescente foi seco novamente a 105 °C por 24 horas, para obtenção da massa final (m_f). A massa de material solubilizado (m_s) foi calculada pela diferença entre a massa inicial e final, dividida pela massa inicial. A Equação 4.1 expressa o valor percentual da solubilidade. Todas as amostras foram avaliadas em triplicata.

$$S = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100\% \quad (4.1)$$

4.3.2.3 Extração Soxhlet com água

A extração Soxhlet foi utilizada para determinar a fração solúvel das amostras em água próxima da temperatura de ebulição, além de gerar um fluxo periódico de água que arrasta esta fração, permitindo avaliar a solubilidade em condições mais severas do que o teste proposto por Gontard, Guilbert e Cuq (1992) (165).

Para o ensaio, foram utilizados balões volumétricos de 250 ml, contendo 150 ml de água destilada cada. As amostras foram utilizadas na forma de *pellets*,

previamente secas a 80 °C por 24 horas e pesadas após a secagem, para obtenção da massa inicial (m_i) de aproximadamente 2,5 g.

Os *pellets* de cada formulação foram colocados em envelopes de tela metálica, previamente pesados. As extrações foram realizadas por cerca por 8 horas, com um ciclo de refluxo de água a cada 1 hora, totalizando 8 extrações.

Após esse período, os envelopes contendo a fração não solubilizada foram secos em estufa de circulação de ar a 80 °C por 36 horas e, posteriormente, pesados. A massa final (m_f) foi obtida subtraindo-se a massa do envelope da pesagem final. Os resultados foram realizados em triplicata, e o percentual da fração solúvel foi calculado conforme a Equação 4.2.

$$S = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100\% \quad (4.2)$$

4.3.2.4 Absorção de vapor em umidade relativa constante

Este ensaio foi realizado com base na norma ASTM E104. Para o teste de absorção de umidade, foram utilizadas amostras na forma de filmes prensados, recortados em 2 cm x 2 cm. As amostras foram secas em estufa de ventilação a 105 °C por 24 horas, para determinação da massa inicial (m_i).

Os filmes foram acondicionados em ambientes hermeticamente fechados, contendo soluções salinas saturadas, utilizadas para manter a umidade relativa constante. Foram utilizados os sais cloreto de magnésio (33% UR), Nitrato de magnésio hexahidratado (53%), cloreto de sódio (75%), e sulfato de potássio anidro (97%).

A massa dos filmes foi monitorada periodicamente até a estabilização da massa, permitindo a construção da curva de ganho de massa. O ensaio foi realizado em triplicata.

4.4 Fase 2: Protocolo de plastificação da blenda binária

Nesta fase, buscou-se viabilizar a formulação de uma blenda binária de TPS e PVOH, estabelecendo o protocolo mais adequado para sua preparação.

Para isso, foram exploradas duas abordagens distintas. Na primeira, o TPS e o PVOH foram plastificados com glicerol separadamente por extrusão e, posteriormente, misturados em um misturador interno tipo HAAKE. Essa abordagem foi denominada PLASEP (blenda plastificada separada). Na segunda, o amido foi previamente misturado ao PVOH e ao glicerol, sendo em seguida processado em uma única etapa extrusão. Esse protocolo foi denominado PLASJUN (blenda com TPS e PVOH plastificados juntos). Para fins de comparação nas análises subsequentes, a mistura PLASJUN também foi submetida ao misturador interno, garantindo uma história térmica equivalente ao protocolo PLASEP (uma extrusão e uma corrida no misturador interno), recebendo o nome de PLASJUN_EH.

A concentração dos componentes e os protocolos de mistura foram avaliados quanto à resistência ao fluxo no reômetro, estabilidade térmica por termogravimetria, sensibilidade à água por extração Soxhlet e análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura.

4.4.1 Preparo das blendas binárias de TPS e PVOH

O TPS selecionado na Fase 1 foi o elaborado com amido de milho e adição de 1% de ácido cítrico (Mi_1). Com objetivo de desenvolver um material flexível, a concentração mássica de 30% do plastificante glicerol foi mantida em todas as formulações. A fração sólida restante (70%) foi composta por amido e PVOH, variando nas seguintes proporções mássicas: 100:0, 90:10, 80:20, 70:30 e 0:100. As duas abordagens de preparo, PLASEP e PLASJUN_EH, utilizaram as mesmas concentrações dos componentes. A Tabela 3 apresenta as formulações detalhadas.

Tabela 3: Nomenclatura das formulações utilizadas na Fase 2

Nomenclatura	Amido	PVOH	Glicerol	AC	Observação
TPS	70%	-		+1%	TPS indica a Formulação Mi_1 da Fase 1
PVOHp	-	70%		-	PVOH plastificado sem AC
PVOHac	-	70%		+1%	PVOH plastificado com AC
90/10_PJ	63%	7%			PJ - Plastificação do TPS e PVOH juntas, sem passagem pelo HAAKE
80/20_PJ	56%	14%	30%		
70/30_PJ	49%	21%			
90/10_PJH	63%	7%			PJH - blendas plásticas juntas por extrusão e processadas no HAAKE
80/20_PJH	56%	14%			
70/30_PJH	49%	21%			
90/10_PSH	63%	7%			PSH - Plastificação do TPS e PVOH separadas, misturadas no HAAKE
80/20_PSH	56%	14%			
70/30_PSH	49%	21%			

4.4.1.1 Preparação das blendas plastificadas juntas (PLASJUN)

Nas formulações plastificadas juntas (PLASJUN), foi utilizado um protocolo semelhante ao apresentado na seção 4.3.1, com algumas modificações relacionadas à adição do PVOH.

Para as formulações contendo PVOH, foi necessária uma etapa de pré-plastificação, realizada conforme o método proposto por Bortolatto, Bittencourt e Yamashita (2022) (64). Nesse processo, o PVOH foi adicionado ao glicerol, e a mistura é mantida em estufa a 85 °C por 2 horas. Em seguida, o amido foi incorporado, e o sistema foi homogeneizado manualmente em um saco plástico. Posteriormente, o material foi mantido em estufa a 70 °C por 20 horas, sendo então peneirado para uniformizar a granulometria e, então, receber a adição do ácido cítrico, antes da extrusão.

A extrusão dessas formulações foi realizada em uma extrusora dupla rosca, conforme mencionado na seção 4.3.1, com uma rotação de 100 rpm e perfil de temperaturas da alimentação ao cabeçote de 100 – 140 – 145 – 150 – 130 °C. A formulação contendo apenas PVOH e glicerol foi processada a 100 rpm, com perfil de temperatura 120 – 160 – 165 – 170 – 160 °C.

Antes do processamento no misturador interno, os materiais foram acondicionados em estufa a 65°C por 24 horas. O processamento no misturador interno foi realizado no equipamento descrito na seção 4.3.2.1, com rotação de 50 rpm e temperatura de 160 °C por 10 minutos. Para a formulação contendo apenas PVOH e glicerol, a temperatura foi ajustada para 180 °C.

4.4.1.2 Blendas com componentes plastificados separadamente (PLASEP)

Nas formulações PLASEP, o amido foi gelatinizado com glicerol na proporção 70:30, assim como o PVOH com glicerol na proporção (70:30). Para o TPS, foi adicionado o ácido cítrico na concentração de 1% calculada sobre a massa do amido e glicerol. Para o PVOH, foram preparadas duas misturas: uma contendo 1% de ácido cítrico e outra sem o aditivo, para fins de comparação. A extrusão das formulações 100/0 e 0/100 (amido/PVOH) seguiram os parâmetros apresentados na seção 4.4.1.1.

Posteriormente, no misturador interno, os *pellets* de TPS e PVOH foram misturados nas mesmas proporções (amido:PVOH) mencionadas para PLASJUN, ou seja: 100:00, 90:10, 80:20, 70:30 e 0:100. Os parâmetros de processo foram os mesmos descritos na seção 4.4.1.1.

4.4.2 Reometria de torque

A análise de reometria de torque foi realizada no misturador interno HAAKE concomitante ao processamento das blendas binárias, no mesmo equipamento da seção 4.3.2.1, seguindo os parâmetros mencionados na seção 4.4.1.1.

4.4.3 Análise morfológica das blendas binárias

As blendas binárias foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para comparar a morfologia resultante dos métodos de plastificação PLASJUN, PLASJUN_EH e PLASEP. Foi utilizado um microscópio modelo Quanta 400 da marca FEI, operando a uma voltagem de aceleração de 15 kV, e modo de detecção de elétrons secundários (SE).

As amostras, na forma de espaguete, foram mantidas em estufa de circulação de ar a 65 °C por 24 horas para se evitar gradientes de tensão decorrentes da presença de água durante a fratura criogênica. As amostras foram imersas em nitrogênio líquido por um minuto antes de serem fraturadas. Após a fratura, as amostras foram fixadas em *stubs* metálicos com fita carbono. Utilizou-se tinta prata e revestimento com ouro para garantir a condutividade elétrica. As amostras foram armazenadas em dessecador contendo sílica gel até o momento da observação.

4.4.4 Termogravimetria

A decomposição térmica dos sistemas hidrofílicos binários e de seus componentes individuais foi avaliada por termogravimetria (TGA). Para isso, utilizou-se um equipamento TGA Q50 da TA Instruments, equipado com um porta-amostras de platina. As amostras foram preparadas com cerca de 15 mg provenientes dos *pellets* após extrusão ou da massa resultante do misturador interno. As análises foram realizadas da temperatura ambiente até 830 °C, com uma taxa de aquecimento de 20 °C/ min e fluxo de N₂ de 10 ml/ min. Em seguida, a amostra foi aquecida sob fluxo de O₂ de 90 ml/ min até 850 °C, com isoterma de 10 minutos. A análise das curvas foi realizada no software TA Universal Analysis, A T_{ONSET} foi obtida pelo cruzamento entre as linhas tangentes à curva de perda de massa.

4.4.5 Avaliação da sensibilidade à água

Nesta etapa, a sensibilidade à água das amostras foi avaliada pela técnica de extração Soxhlet com água. A análise foi realizada pelo método descrito na Seção 4.3.2.3. Para a extração Soxhlet das amostras contendo PVOH, foi necessário adicionar ao balão volumétrico cerca de 10 esferas de vidro de 2 mm para redução da espumação.

4.5 Fase 3: Obtenção, caracterização e desempenho dos filmes de blendas ternárias TPS/ PVOH/ PCL

O desenvolvimento da morfologia de blendas ternárias é um assunto complexo, influenciado pela concentração dos componentes e suas interações, suas propriedades reológicas, e pelo protocolo de mistura utilizado. Além disso, as propriedades finais de uma blenda imiscível estão diretamente associadas à morfologia obtida durante o processamento.

Esta fase do projeto teve por objetivos: (1) obter filmes poliméricos a partir de uma blenda ternária de TPS, PVOH e PCL; (2) utilizar um modelo teórico de predição da morfologia por meio do estudo da tensão interfacial entre os componentes, correlacionando-o às morfologias observadas por microscopia de força atômica e microscopia eletrônica de varredura; (3) verificar a possibilidade de enriquecimento da superfície dos filmes por PCL; (4) caracterizar físico-quimicamente as blendas, correlacionando a morfologia e microestrutura ao desempenho sob tração mecânica, a sensibilidade à água e à capacidade de desintegração em solo.

As blendas ternárias foram obtidas a partir da adição de *pellets* de PCL aos *pellets* das blendas binárias PLASJUN produzidas na Fase 2 deste trabalho. Também foram fabricadas blendas binárias entre TPS e PCL, e PVOH e PCL. As proporções de PCL foram fixadas em 0%, 5%, 10% e 20% em massa da formulação, de modo que a fração restante das formulações foi composta pelas concentrações estudadas na Fase 2 (amido: PVOH): 100:0, 90:10, 80:20, 70:30 e 0:100. A Tabela 4 apresenta a nomenclatura das misturas e a concentração em massa dos seus componentes. Para fins comparativos, as formulações não contendo PCL foram processados novamente para uma história térmica equivalente às formulações que tiveram incorporação da PCL, portanto os parênteses indicam componentes extrudados três vezes, sendo 1º) plastificação com glicerol, 2) extrusão para produção das blendas ternárias, e 3) extrusão dos filmes.

Tabela 4: Nomenclatura das formulações utilizadas na Fase 3

Nomenclatura	Amido	PVOH	PCL	Glicerol	Ácido Cítrico
(100TPS)	70%	-	-	30%	+1%
(95TPS) / 05PCL	66,5%	-	5%	28,5%	+1%
(90TPS) / 10PCL	63%	-	10%	27%	+0,9%
(80TPS) / 20PCL	56%	-	20%	24%	+0,9%
(90TPS/ 10PVOH)	63%	7%	-	30%	+0,9%
(86TPS/ 10PVOH) / 05PCL	60%	7%	5%	28,5%	+0,9%
(81TPS/ 9PVOH) / 10PCL	57%	6%	10%	27%	+0,9%
(72TPS/ 8PVOH) / 20 PCL	50%	6%	20%	24%	+0,8%
(80TPS/ 20PVOH)	56%	14%	-	30%	+0,9%
(76TPS/ 19PVOH) / 05PCL	53%	13%	5%	28,5%	+0,8%
(72TPS/ 18PVOH) / 10PCL	50%	13%	10%	27%	+0,8%
(64TPS/ 16PVOH) / 20PCL	45%	11%	20%	24%	+0,7%
(70TPS/30PVOH)	49%	21%	-	30%	+0,8%
(67TPS/ 29PVOH) /05PCL	47%	20%	5%	28,5%	+0,8%
(63TPS/ 27PVOH) /10PCL	44%	19%	10%	27%	+0,7%
(56TPS/ 24PVOH) /20 PCL	39%	17%	20%	24%	+0,7%
100PVOH	-	70%	-	30%	-
(95PVOH) / 05PCL	-	66,5%	5%	28,5%	-
(90PVOH) / 10PCL	-	63%	10%	27%	-
(80PVOH) / 20PCL	-	56%	20%	24%	-

A Figura 11 contém um diagrama de mistura ternário com ênfase na região de experimentação deste trabalho (área marcada em amarelo).

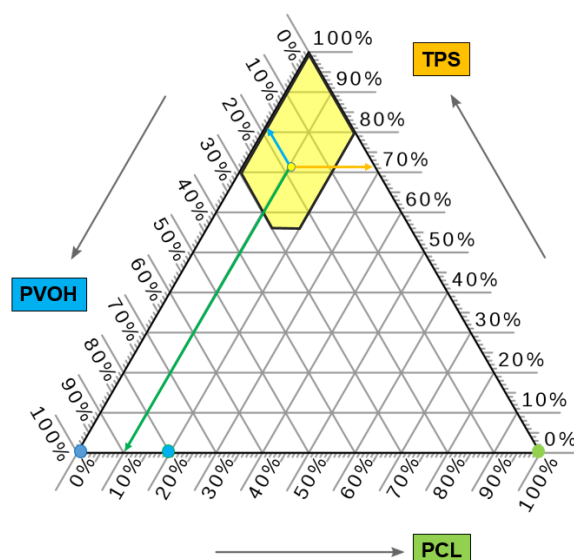


Figura 11: Formulações de interesse em diagrama de concentrações em massa da blenda ternária (no diagrama é desconsiderada a fração de plastificante).

Fonte: próprio autor.

4.5.1 Preparo das blendas ternárias e obtenção dos filmes

Nesta fase, foram realizados dois procedimentos de extrusão utilizando a extrusora dupla-rosca corrotacional descrita na seção 4.3.1.

No primeiro procedimento, as formulações plastificadas juntas (PJ) da Fase 2, na forma de *pellets*, foram misturadas aos *pellets* de PCL para obtenção das blendas ternárias. No segundo, os *pellets* das blendas resultantes foram submetidas a uma nova extrusão para formação dos filmes, substituindo-se a matriz circular por uma matriz de filmes planos (tipo fenda).

Para preparação das blendas ternárias, as formulações PLASJUN foram obtidas conforme descrito na seção 4.4.1.1. Os *pellets* PLASJUN foram acondicionados em estufa a 60 °C por 18 horas, enquanto a PCL foi mantida pelo mesmo período a 45 °C. Em seguida, os *pellets* foram misturados em sacos plásticos e alimentados na extrusora. Durante a extrusão, a rotação foi mantida em 100 rpm. O perfil de temperaturas adotado para a extrusão das misturas TPS/ PCL e PLASJUN/ PCL, do alimentador ao cabeçote, foi de 100 – 140 – 145 – 150 – 130 (°C), enquanto para as misturas PVOH/ PCL, foi utilizado 120 – 160 –

165 – 170 – 160 (°C). O material resultante foi picotado em *pellets*, que foram posteriormente utilizados na extrusão dos filmes.

Antes do processamento dos filmes, os *pellets* das blendas ternárias foram mantidos em estufa a 45 °C por 24 horas. Em seguida, foram alimentados na extrusora equipada com matriz plana para fabricação dos filmes. Esta matriz possui um termopar próprio, que adiciona uma zona extra de aquecimento ao perfil de temperatura do processamento.

Devido à alta pressão imposta pela matriz plana, foi necessário ajustar os perfis de temperatura conforme a concentração de PVOH aumentou. A extrusão das formulações (100PVOH), (95PVOH) /05PCL e (90PVOH) /10PCL não foi possível devido à elevada pressão de saída.

Os perfis de temperatura do alimentador à matriz plana foram estabelecidos nos seguintes parâmetros:

- Filmes (TPS) / PCL e (90/10_PJ) / PCL: 105 – 120 – 130 – 140 – 150 – 150 °C
- Filmes (80/20_PJ) / PCL e (70/30_PJ) / PCL: 115 – 130 – 140 – 150 – 155 – 155 °C
- Filme (80PVOH) / 20PCL: 135 – 155 – 160 – 170 – 175 – 175 °C.

Previamente aos ensaios de caracterização, os filmes foram condicionados em ambiente com temperatura constante entre 20 e 25 °C e umidade relativa constante de 53% (+/- 2%).

4.5.2 Moldagem por termocompressão do TPS e PVOH

O TPS e o PVOH plastificado obtidos na Fase 2 foram moldados por termocompressão em filmes para avaliação do ângulo de contato e obtenção da energia superficial. Utilizou-se o procedimento mencionado na seção 4.3.1.1 (Fase 1 do projeto), com algumas modificações nos parâmetros devido a incorporação do PVOH. O pré-aquecimento foi realizado a 180 °C por 5 minutos com aplicação de 1 tonelada. Depois, aplicou-se pressões sucessivas de 3 toneladas por 2 minutos, alívio de pressão por 5 segundos, pressão de 6 toneladas por 2 minutos, alívio de pressão por 5 segundos, e pressão de 9

toneladas por 4 minutos. As chapas foram então resfriadas até 80 °C sob pressão com circulação interna de água.

4.5.3 Estudo da tensão interfacial e coeficiente de espalhamento

Existem modelos teóricos para predição de morfologia de blendas ternárias que utilizam cálculos termodinâmicos envolvendo a tensão interfacial entre os componentes para obter o coeficiente de espalhamento de uma fase sobre as outras duas, e assim entender a interação entre as fases presentes.

A energia superficial dos polímeros pode ser calculada a partir dos ângulos de contato formados com diferentes solventes. As medidas de ângulo de contato foram realizadas no equipamento Theta Flex, TF300, da Biolin Scientific a partir da deposição de gotas de água destilada (polar) e diiodometano (apolar) pelo método da gota séssil. Para isso, utilizou-se de amostras na forma de filmes obtidos por termocompressão dos *pellets* de TPS (formulação Mi_1) e PVOH plastificado com glicerol produzidos por extrusão na Fase 2, conforme exibido na seção 4.4.1.2. Os *pellets* de PCL foram prensados a partir dos *pellets* adquiridos comercialmente. A termocompressão foi realizada segundo o método mencionado em 4.4.1.3. Os valores de ângulo de contato utilizados nos cálculos de energia superficial foram obtidos a partir da média dos ângulos formados por pelo menos 5 gotas de solvente após 3 segundos da deposição.

Para uma melhor fluência de leitura, a tensão superficial dos solventes e as equações utilizadas foram agrupadas nos resultados da Seção 5.3.3.

4.5.4 Análise morfológica

A análise morfológica das blendas ternárias foi realizada a partir de microscopia de força atômica (AFM) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) com e sem extração de fases.

4.5.4.1 Microscopia de força atômica

Os espaguetes resultantes da extrusão das blendas ternárias foram cortados na seção transversal e nivelados proporcionando uma superfície plana de 0,2 mm x 2 mm, utilizando um crio-ultramicrotomo LEICA UC6 a -120 °C,

As imagens de topografia e de propriedades nanomecânicas das amostras foram adquiridas com um microscópio de força atômica modelo Dimension Icon da Bruker equipado com uma sonda modelo RTESPA (Veeco) com constante elástica de aproximadamente 40 N/m. A calibração do equipamento foi realizada com um kit de referência PFQNM-SMPKIT-12m da Bruker. Foi utilizado o modo *Peak Force QNM* a uma taxa de varredura de 0,5 Hz e oscilação na direção z de 1 kHz, com uma distância de deslocamento de 75 nm. As imagens foram processadas utilizando o software NanoScope Analysis 2.0.

4.5.4.2 Microscopia eletrônica de varredura

As amostras foram obtidas a partir de fratura criogênica realizada no sentido perpendicular à direção de tração dos filmes (direção transversal). Os filmes foram imersos em nitrogênio líquido por 30 minutos para garantir a fratura frágil da PCL ($T_g = -60$ °C). Para a solubilização seletiva da fase PCL, a seção transversal dos filmes fraturados foi imersa em clorofórmio por 5 minutos. Os filmes foram então fixados verticalmente em suportes metálicos com fita carbono, expondo a superfície da seção transversal. As amostras foram recobertas com ouro antes da análise, e mantidas em dessecadores com sílica gel durante todo tempo possível, entre as etapas de preparação e a observação.

As micrografias foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura FEG, modelo Mira, da marca TESCAN, utilizando uma voltagem de aceleração de 5 kV, e modo de detecção de elétrons secundários (SE). As imagens foram avaliadas quantitativamente pelo software ImageJ. Para as gotas de PCL, as partículas foram consideradas esféricas, e o raio médio foi obtido a partir da área de pelo menos 300 partículas. Para os grânulos de amido, o método de medida foi o mesmo, porém sua ausência nas amostras limitou as medições para 5 a 20 grânulos.

4.5.5 Calorimetria exploratória diferencial

A técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi utilizada para examinar os eventos térmicos do sistema ternário em comparação aos componentes puros, bem como estimar o grau de cristalinidade das amostras. As análises foram conduzidas em um equipamento modelo Q2000 da TA Instruments, sob atmosfera inerte de N₂. O procedimento consistiu em aquecer as amostras a 170 °C, mantendo uma isoterma de 3 minutos nesta temperatura. Em seguida, as amostras foram resfriadas até -80 °C, com uma isoterma de um minuto, e por fim, aquecidas novamente até 185 °C. Todas as etapas utilizaram uma taxa de 10 °C/min.

As amostras foram recortadas dos filmes obtidos na extrusão com matriz plana, com exceção da PCL e do PVOH plastificado (PVOHp), que foram utilizados na forma de pellet obtido em etapa prévia, pois a extrusão dos filmes desses materiais puros não foi possível. A massa das amostras selecionadas foi de cerca de 10 mg. Elas foram colocadas em porta-amostra de alumínio e seladas. Um pequeno furo foi feito com uma pinça afiada na parte superior da tampa para saída de vapores oriundos do primeiro aquecimento (166,167).

Os curvas DSC foram analisados no *software* TA Universal Analysis para obtenção dos valores de temperatura e entalpia associados aos eventos térmicos. Os dados de entalpia de fusão da PCL foram utilizados na Equação 4.3, para cálculo do percentual de cristalinidade (X_c) desse componente.

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^\circ \times \%m} \times 100\% \quad (4.3)$$

ΔH_f é variação da entalpia na fusão (J/g) da PCL, %m é a concentração em massa da PCL na formulação da amostra, e ΔH_f° é a variação da entalpia de fusão (J/g) para uma amostra de PCL 100 % cristalina, para a qual utilizou-se 136 J/g (29). A cristalinidade do TPS e PVOH não foram calculadas devido à sobreposição de eventos térmicos.

4.5.6 Análise da cristalinidade por difração de raios X

A análise da difração de raios X (DRX) permitiu identificar as fases cristalinas presentes nas amostras, e a influência da incorporação dos componentes nas blendas binárias e ternárias, principalmente em relação aos complexos formados pelo TPS. As análises foram realizadas nos filmes obtidos por extrusão com matriz plana em um equipamento Bruker modelo D8 *Advance* ECO. As amostras foram observadas em um ângulo 2θ com amplitude de 5° a 60° , com varredura padrão de 0,02 durante 15 minutos. Os difratogramas foram analisados no software OriginPro 9.0, sendo submetidos a suavização (*smoothing*) pelo método de Savitzky-Golay, utilizando um polinômio de 2ª ordem e uma janela de 20 pontos para cada curva.

4.5.7 Análise química: Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier modo de refletância total atenuada (FTIR-ATR)

A análise de FTIR foi utilizada para examinar a possibilidade de enriquecimento da superfície dos filmes com a PCL. Para isso, utilizou-se o modo de refletância total atenuada, cuja profundidade de penetração na amostra é de cerca de 2 μm . As análises foram realizadas em um espectrofotômetro Nicolet Is20 FTIR da Thermo Scientific equipado com um cristal de germânio a partir de 32 escaneamentos em uma faixa de 4000 a 650 cm^{-1} , e resolução de 4 cm^{-1} .

4.5.8 Comportamento mecânico

As blendas ternárias na forma de filmes foram analisadas quanto ao comportamento mecânico por meio do ensaio de tração uniaxial na direção de extrusão (longitudinal). Os ensaios foram realizados conforme a norma ASTM D882, específica para filmes finos, utilizando uma máquina universal de ensaios Instron, modelo 5569, equipada com uma célula de carga de 500 N. As amostras foram recortadas a partir dos filmes planos com uma geometria retangular de 25 mm x 100 mm. Utilizou-se uma distância entre garras de 50 mm e uma velocidade de puxamento de 50 mm/min. Foram testadas pelo menos cinco amostras para a obtenção de um valor médio para as propriedades mecânicas.

4.5.9 Avaliação da sensibilidade à água dos sistemas ternários

As amostras na forma de filmes foram avaliadas quanto à solubilidade em água, à absorção de vapor em ambiente com umidade relativa constante, à hidrofobicidade (ângulo de contato), e à permeabilidade de vapor. Os métodos utilizados para a solubilidade em água e absorção de vapor de ambiente com UR constante foram descritos nas Seções 4.3.2.2 e 4.3.2.4, respectivamente. Os filmes no formato 2 cm x 2 cm utilizados em ambos ensaios foram recortados dos próprios filmes extrudados. O tempo e a temperatura de secagem dos materiais foi de 48 horas a 45 °C, devido à baixa temperatura de fusão da PCL.

4.5.9.1 Molhabilidade por Ângulo de Contato

A hidrofobicidade da superfície dos filmes foi avaliada por meio da medição do ângulo de contato entre o filme e uma gota de água de 8 µl. As medições foram realizadas a uma taxa de captura de 1,1 frames por segundo durante 15 segundos.

Devido ao caráter hidrofílico do sistema, o ângulo de contato foi determinado a partir da média das angulações medidas nos lados direito e esquerdo da gota em cada frame. Para cada formulação, foram realizadas pelo menos cinco deposições de gota, permitindo a obtenção dos valores finais do ângulo de contato ao longo do tempo.

As análises foram conduzidas utilizando o goniômetro Theta Flex, TF300, da Biolin Scientific, com auxílio do software OneAttension acoplado ao equipamento. Antes do experimento, os filmes estavam condicionados em ambiente a 25 °C e 53% UR.

4.5.9.2 Permeabilidade a vapor

A taxa de transmissão de vapor de água (WVTR) e a permeabilidade ao vapor de água (P_{wv}) foram determinados com base na norma ASTM E96-24, utilizando o método dissecante. O cálculo do WVT foi realizado a partir de pelo

menos 6 medições em equilíbrio dinâmico, quando a taxa de mudança de massa se torna linear ao longo do tempo.

Foram utilizadas células de material acrílico usinadas em forma cilíndrica, com diâmetro interno de aproximadamente 50 mm, diâmetro externo de 82 mm, e altura entre a região do filme e o fundo da célula de 9 mm. A Figura 12 apresenta uma fotografia da célula utilizada.



Figura 12: Célula utilizada nos ensaios de permeabilidade à água. Fonte: próprio autor.

Antes do ensaio, o sal dessecante cloreto de cálcio CaCl_2 foi seco em estufa de ventilação a $150\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas. Em seguida, o sal dessecante foi distribuído dentro das células, cobrindo toda sua superfície interna, deixando um espaço de 5 mm de altura até a região onde o filme é posicionado.

As amostras foram obtidas recortando-se circunferências de 55 mm de diâmetro a partir dos filmes extrudados. A espessura média foi determinada a partir de quatro medições feitas com micrômetro em diferentes quadrantes de cada filme. Os filmes foram posicionados sobre a parte inferior das células, expondo uma região de 50 mm de diâmetro para passagem de vapor. O filme foi então preso com a porção superior da célula. As células foram então acondicionadas em uma câmara contendo recipientes com solução saturada de nitrato de magnésio ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$), estabelecendo uma condição de 53% UR, enquanto entre o filme e o ambiente fechado das células havia uma condição de 0%UR proporcionado pelo CaCl_2 . O experimento decorreu a uma temperatura média de $25\text{ }^\circ\text{C}$.

O sistema foi pesado inicialmente, e as variações de massa foram registradas ao longo do tempo. A cada medição, a massa do sistema foi comparada à massa inicial do CaCl₂, descontando-se a variação de massa apresentada pela amostra controle (sem dissecante, contendo filme que variou sua massa devido a flutuação da umidade ambiente).

Os valores de massa (g) foram plotados contra os períodos de pesagem (h) resultando em curvas de taxa de ganho de massa. A partir da regressão linear dessas curvas, obteve-se o coeficiente angular (G/t) correspondente ao ganho de massa ao longo do tempo, que foi então utilizado para calcular a taxa de transmissão de vapor de água (WVTR). A obtenção da WVTR é feita através da Equação 4.4, dividindo-se o G/t pela área exposta do filme (A).

$$WVTR = \frac{G}{t \cdot A} = \frac{\left(\frac{G}{t}\right)}{A} \quad (4.4)$$

A permeabilidade ao vapor pode ser calculada dividindo a WVTR pelo produto entre pressão de saturação de vapor S e a diferença entre os valores de umidade relativa em que o filme está exposto, multiplicado ainda pela espessura média do filme (esp), conforme a Equação 4.5. Nas condições do ensaio, o valor de S é de 2338,07 Pa (168). Para o cálculo da permeabilidade foram utilizadas as correções de superfície de amostra e de permeabilidade do ar remanescente na célula de permeação, segundo exposto na norma ASTM E96-24.

$$P_{wv} = \frac{WVTR}{S_p \cdot (UR_1 - UR_2)} \cdot esp \quad (4.5)$$

4.5.10 Avaliação Laboratorial de Deterioração em Solo

O processo de biodegradação ocorre em três fases principais: deterioração (biótica e/ ou abiótica), biofragmentação, e assimilação/mineralização. Os materiais utilizados na blenda são reconhecidos como biodegradáveis, no entanto o TPS teria uma taxa de biodegradação significativamente mais rápida, pois sua estrutura química é amplamente encontrada em ciclos naturais (71). O ensaio de desintegração em solo teve

como objetivo avaliar o impacto das concentrações de PVOH e/ ou PCL na redução da taxa de deterioração inicial.

Para isso, foi realizado um ensaio de deterioração em solo, baseado na norma ASTM G160 (Avaliação da susceptibilidade microbiana de materiais não metálicos por aterramento em solo em laboratório). Os filmes extrudados na Fase 3 foram recortados em triplicata, no formato retangular 5 cm x 5 cm. O experimento foi conduzido em 4 aquários de vidro com 59 cm de comprimento (interno), 24cm de largura (interno) e 35 cm de altura.

Como substrato, foi utilizado o produto Calterra Composto Orgânico Plantio Premium, composto por turfa, terra preta, húmus de minhoca e Composto Orgânico Premium Calterra, possui especificações de massa de nitrogênio em 1%, carbono orgânico de 15% e umidade máxima de 50 %, com pH 6.

Após o aterramento das amostras, um recipiente de 100 ml com água foi colocado junto de cada aquário para manter a umidade relativa do ar em torno de 90%, o que evita a perda de água do substrato. O sistema foi então coberto com um saco plástico. Não houve controle de temperatura, que variou entre 15 e 25 °C. Cada aquário permaneceu com as amostras aterradas por 10, 20, 30 e 40 dias, respectivamente. A Figura 13 apresenta a montagem do sistema utilizado no ensaio.



Figura 13: Montagem do sistema utilizado nos ensaios de aterramento em solo.
Fonte: Próprio autor.

Após o período de aterramento, as amostras foram retiradas cuidadosamente, para evitar danos mecânicos, e submetidas à secagem em estufa de ventilação a 45 °C por 24 horas, foram limpas com auxílio de uma escova macia, e novamente submetidas a secagem de 45 °C por 24 horas para terem sua massa avaliada. Somente as amostras coletadas íntegras foram pesadas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Fase 1: Seleção da Fonte de Amido

Esta seção apresenta e discute os resultados da primeira fase do projeto, dedicada ao desenvolvimento de uma formulação de TPS a partir de amidos de milho, mandioca e batata, com diferentes concentrações de ácido cítrico, processados por extrusão e moldados por compressão. Foram avaliados o comportamento termomecânico e a sensibilidade à água, visando selecionar a formulação mais adequada para os objetivos do trabalho.

5.1.1 Processamento por extrusão

A alimentação das formulações à base de amido é um desafio conhecido no processamento por extrusão, devido à formação de pontes de material dentro do funil de alimentação, o que o impede de descer por gravidade, mesmo com alimentadores equipados com rosca. Outro fator crítico é a adesão do pó de amido hidratado com glicerol às paredes do alimentador e ao canal de recepção do barril, o que altera o fluxo de material alimentado (169,73,170). Para contornar esse problema, a alimentação deve ser forçada (manualmente), garantindo-se que seja o mais constante possível.

Previamente a extrusão, o glicerol foi adicionado ao amido em pó e misturados manualmente. A mistura de amido de mandioca e glicerol apresentou uma consistência mais pastosa, a de milho mais homogênea, e a de batata maior formação de aglomerados em torno do glicerol. A adição de ácido cítrico não influenciou a homogeneidade dessas misturas. O peneiramento prévio à alimentação na extrusora facilitou o alimentação, porém a mistura com amido de mandioca apresentou maior frequência de flutuações do processamento devido à característica mais pegajosa da mistura.

Durante a extrusão das formulações, observou-se uma queda no torque da extrusora com o aumento da concentração de ácido cítrico. No caso do TPS de mandioca, a adição do ácido cítrico conferiu uma coloração avermelhada ao extrudado, enquanto para os amidos de milho e batata, a aparência tornou-se mais opaca. O TPS, extrudado na forma de espaguete, foi tracionado por um

puxador a velocidade constante e resfriado ao ar. Embora o processamento apresentasse flutuações devido à inconstância na alimentação, observou-se uma redução da resistência mecânica do filamento extrudado com o aumento da concentração de ácido cítrico, durante o tracionamento pelo puxador periférico.

A Figura 14 apresenta em a) a aparência visual das formulações preparadas por extrusão e em b) a aparência dos filmes obtidos por termocompressão.

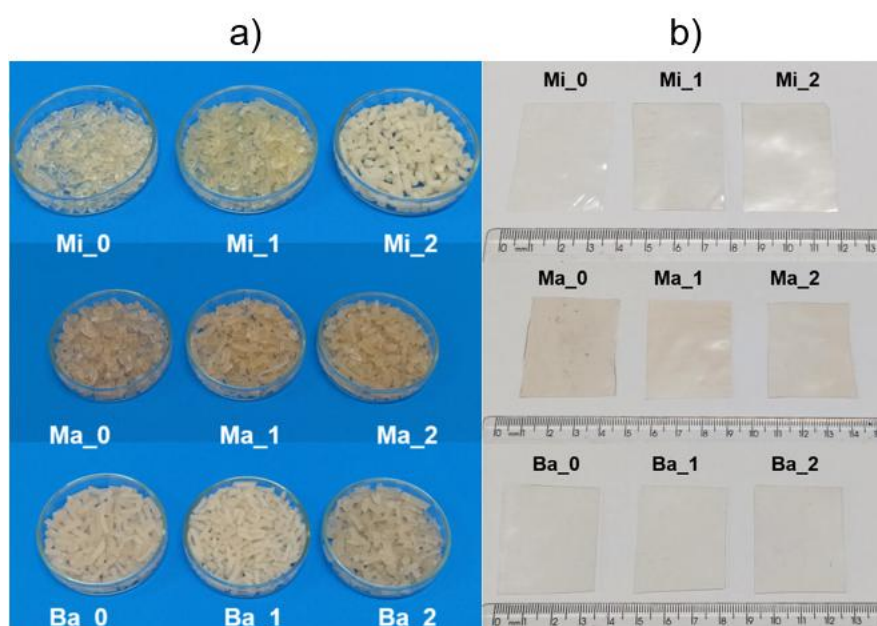


Figura 14: Aparência visual das formulações de TPS obtidas por: a) extrusão; b) termocompressão após extrusão. Fonte: Próprio autor.

5.1.2 Reometria de torque

A caracterização reológica por placas paralelas é considerada a mais adequada para polímeros convencionais, mas no caso do TPS diversos autores destacam dificuldades, como a necessidade de pré-tratamento termomecânico para deformar o amido (171); o comportamento elástico (*solid-like*) em toda a faixa de temperatura (172); e a volatilização da água que influencia as medidas (173). De forma semelhante, neste trabalho não foi possível obter resultados adequados no equipamento disponível, que não forneceu energia suficiente para promover o fluxo do TPS, além das variações observadas pela perda de água

durante o aquecimento. Assim, optou-se pela avaliação em reômetro de torque, mais adequado para simular o processamento real do material.

A análise dos valores de torque ao longo do tempo permitiu avaliar de forma indireta a viscosidade das formulações de TPS quanto a fonte vegetal e à concentração de ácido cítrico, bem como a estabilidade termomecânica desses materiais. A Figura 15 apresenta os valores de torque ao longo do tempo para cada uma das composições de TPS.

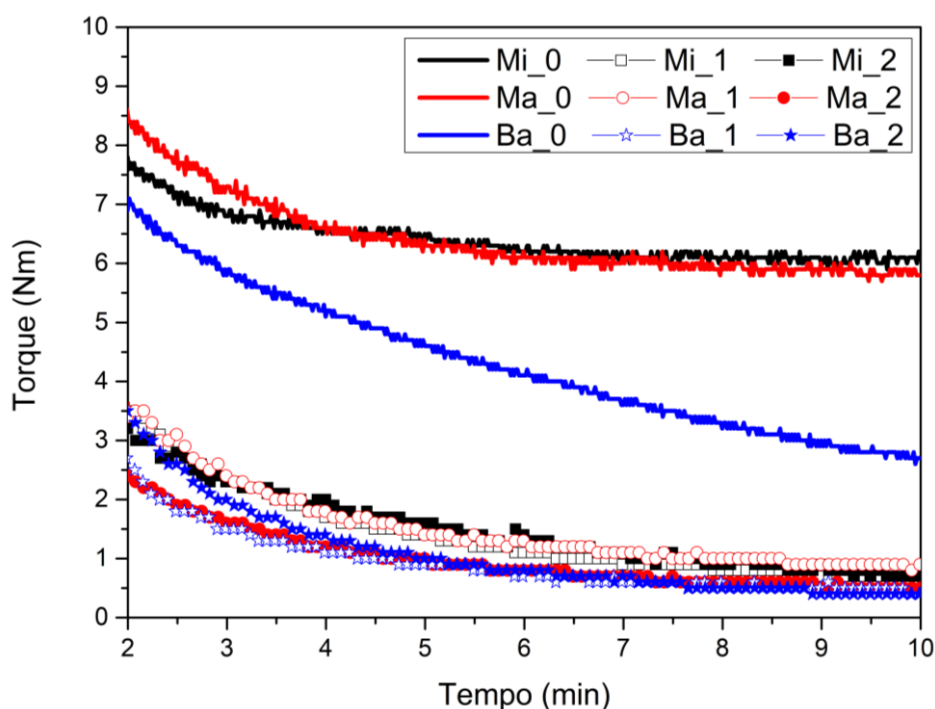


Figura 15: Curvas de torque por tempo das formulações de TPS de milho, mandioca e batata, contendo 0, 1, 2% de ácido cítrico. Fonte: Próprio autor.

As curvas são apresentadas a partir dos 2 minutos para omitir o pico associado à alimentação no misturador interno, influenciado pelo processo manual. Observa-se que, ao longo dos 10 minutos sob cisalhamento, as formulações sem ácido cítrico Mi_0 e Ma_0 atingem um comportamento estável, com resistência ao torque constante. No entanto, a formulação Ba_0 apresenta uma queda significativa do torque. Essa divergência pode estar relacionada a uma desestruturação menos eficiente do amido de batata durante a extrusão anterior ao reômetro, somada a sua maior distribuição granulométrica, que

possui grânulos de tamanho máximo superior aos encontrados para o milho e a mandioca. A desestruturação desses grânulos durante o processamento no misturador interno pode ter se refletido na queda do torque. Além disso, o amido de batata apresenta amilopectina com maior massa molar, que sendo liberada durante a desestruturação, pode sofrer cisão das cadeias sob ação do cisalhamento, reduzindo a viscosidade do sistema (169,10,105,174).

Para as formulações com ácido cítrico (AC), as curvas de torque foram semelhantes entre si, independente da fonte de amido. No entanto, a adição de 1%*m* AC resultou em uma redução de seis vezes no torque em comparação com as formulações sem o aditivo, para o milho e a mandioca. Para a batata, a redução foi de quatro vezes, se comparada a formulação sem AC que apresentou queda de torque durante todo ensaio. Já na concentração de 2%*m* AC, a redução foi sutilmente menor. Essa queda nos valores de torque estão associadas a reações de hidrólise catalisadas pelo ácido cítrico, levando a cisão de cadeias, e conseqüentemente a queda de viscosidade do material (175). Carvalho *et al.* (2005) comprovaram a queda do tamanho de cadeia por cromatografia em amostras de TPS com ácido cítrico que também demonstraram queda de resistência ao torque (80). Essa discussão demonstra um comportamento contrário a hipótese de ocorrência de reações de transesterificação entre o ácido cítrico e o amido ou o glicerol, que teria um efeito de aumento do torque, como sugerido por outros autores (55,79).

Os resultados desta seção sugerem que 1%*m* AC foi suficiente para promover uma melhor desestruturação do amido na etapa de extrusão. A escolha da fonte de amido mais adequada para a próxima fase também foi baseada nos resultados de sensibilidade à água, descritos a seguir.

5.1.3 Sensibilidade à água

A solubilidade em água é uma propriedade importante para filmes biodegradáveis, pois influencia tanto o desempenho durante o uso quanto o comportamento no descarte. De forma geral, este trabalho buscou reduzir a sensibilidade à água dos filmes à base de TPS, sem, no entanto, comprometer a capacidade de solubilização do próprio TPS. Portanto, os ensaios de

solubilidade da Fase 1 objetivaram identificar o TPS com maior solubilidade possível, o qual deve ser protegido pelas propriedades hidrofóbicas dos materiais adicionados nas fases seguintes.

A espessura dos filmes obtidos por termocompressão utilizados nos ensaios de solubilidade em água e absorção de umidade está apresentada na Tabela 5. Os valores são similares levando em consideração o desvio-padrão, de modo que não foram observadas tendências, seja por fonte vegetal ou concentração de ácido cítrico

Tabela 5: Espessura média dos filmes utilizados na Fase 1

Formulações	Mi_0	Mi_1	Mi_2	Ma_0	Ma_1	Ma_2	Ba_0	Ba_1	Ba_2
Espessura (mm)	0,418	0,347	0,399	0,355	0,457	0,435	0,301	0,419	0,381
Desvio-padrão	0,078	0,056	0,033	0,077	0,040	0,045	0,009	0,028	0,027

5.1.3.1 Solubilidade em água por imersão

Neste experimento buscou-se conhecer a resistência à imersão em água do TPS com diferentes fontes de amido e concentrações variadas de ácido cítrico. A espessura média das amostras foi apresentada na Tabela 5. Os valores de massa perdida podem ser observados na Figura 16.

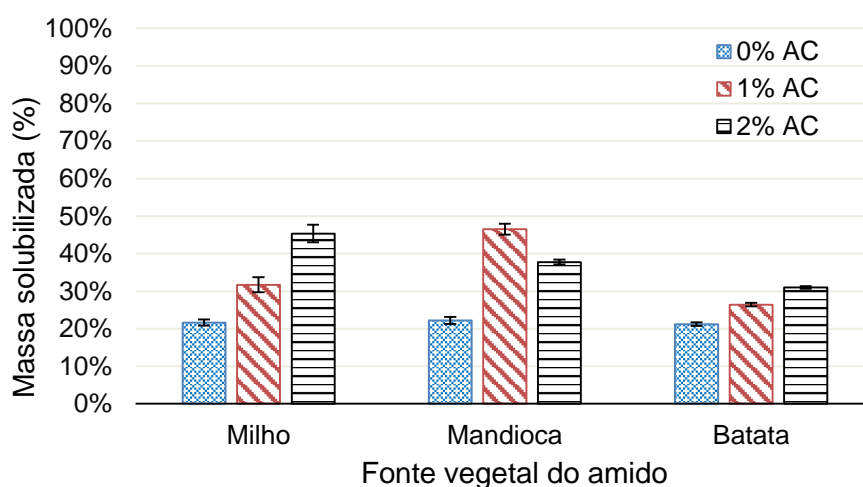


Figura 16: Solubilidade demonstrada por perda de massa (%) das formulações de TPS obtidas por imersão em água. Fonte próprio autor.

A partir da Figura 16, é possível observar que as formulações Mi_0, Mi_1, Ma_0, Ba_0, Ba_1 e Ba_2 apresentaram perda de massa de até 30%, indicando que a massa perdida se deve a solubilização do glicerol na água. As formulações Mi_2, Ma_1 e Ma_2 apresentaram valores entre 37% e 45%, sugerindo alguma dissolução do amido presente nas formulações. Independentemente dos valores observados, todos os filmes foram coletados aparentemente íntegros da água.

Luchese *et al.* (2018) obtiveram valores de perda de massa entre 13,6% (mandioca) e 26,5% (milho) para filmes contendo 30%*m* de glicerol produzidos por gelatinização em água. Eles atribuíram os baixos valores às fortes ligações intermoleculares entre as cadeias de amido, que preveniram a dissociação em água (74).

A solubilidade dos filmes está diretamente relacionada às suas estruturas moleculares e na razão amilose-amilopectina (74,176). O amido de batata apresenta maior distribuição de tamanho dos grânulos, bem como maior tamanho máximo, além de uma maior massa molar (10). Essas características podem justificar a menor perda de massa no experimento, mesmo com as adições de ácido cítrico. Dentre as fontes botânicas utilizadas, a mandioca apresenta a maior concentração de amilopectina (em torno de 84%), cuja estrutura ramificada permite uma maior absorção de água e solubilização (177).

Já o amido de milho possui a maior concentração de amilose (cerca de 28%) dentre as fontes utilizadas, essa característica tende a formar filmes mais densos e homogêneos, o que pode explicar o incremento linear da solubilidade com maiores adições de ácido cítrico, que contribui para a cisão de cadeias, reduzindo a capacidade de reorganização das cadeias de amilose na forma de complexos e suas fortes ligações intermoleculares em relação a fase amorfa (74,10). Ortega-Toro *et al.* (2016) mostraram que a adição de ácido cítrico aumentou a solubilidade de filmes de milho com 30%*m* de glicerol, devido a ocorrência de hidrólise das cadeias. Outros autores também demonstraram a redução da massa molar a partir da utilização de AC (55,80,95).

Os filmes de TPS baseados em milho, mandioca e batata foram avaliados quanto a solubilidade por imersão em água. Os valores de perda de massa

demonstraram diferentes tendências de comportamento, bem como a influência do ácido cítrico sobre essa propriedade.

5.1.3.2 Solubilidade em água por extração Soxhlet

A extração Soxhlet forneceu resultados de solubilidade em água em condições mais severas que para o teste de imersão em água, uma vez que a renovação da fase aquosa desloca o equilíbrio do sistema em favor da dissolução e remoção quantitativa do amido solubilizado. Essas condições simulam melhor condições de descarte relacionadas ao fluxo de água. Foram utilizadas amostras prensadas na forma de filmes, cujas espessuras estão apresentadas na Tabela 5, acondicionadas em envelopes de tela metálica. Os resultados referentes ao percentual de massa solubilizada encontram-se apresentados na Figura 17.

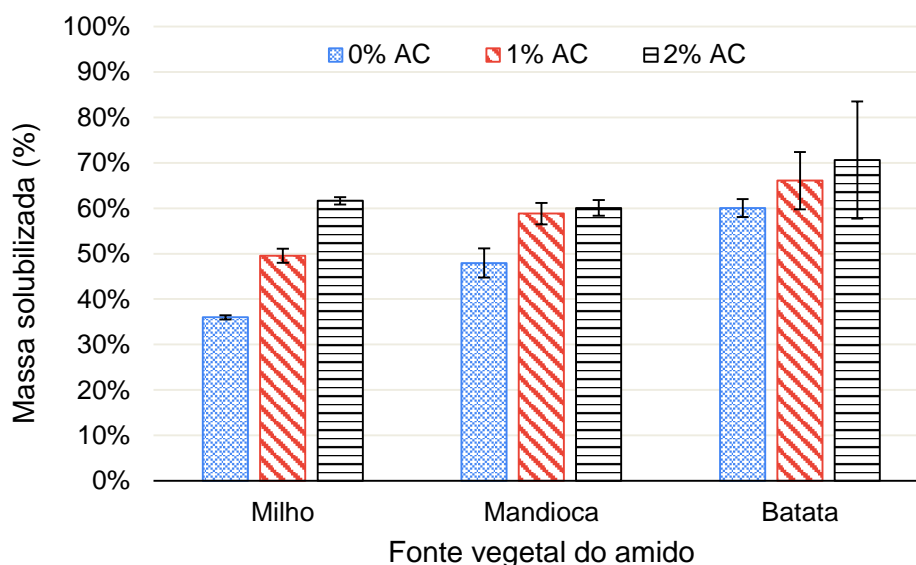


Figura 17: Solubilidade demonstrada por perda de massa (%) das formulações de TPS obtidas por extração Soxhlet. Fonte próprio autor.

Os filmes apresentaram perda de massa entre 35% (Mi_0) e 71% (Ba_2), o que foi suficiente para desintegração de todos os filmes. Com relação a fonte vegetal do amido, sem ácido cítrico, observa-se que os valores de solubilidade por extração Soxhlet apresentam tendências diferentes do teste por imersão, de

modo que houve maior perda de massa para os filmes de batata, seguida por mandioca e milho. Apesar do maior teor teórico de amilose na batata que na mandioca, suas cadeias mais extensas apresentaram maior capacidade de intumescimento, o que nas condições do experimento podem ter favorecido a desintegração e solubilização do filme (74,10,178). O uso do ácido cítrico implicou no aumento de solubilidade das amostras, devido a cisão de cadeias por hidrólise, como discutido para solubilidade por imersão (55,80,95).

Em comparação com os resultados de solubilidade por imersão em água, Figura 16, observa-se que os valores gerais de fração solubilizada na extração Soxhlet são maiores. Na imersão, a água intumescce a amostra até um limite, solubilizando apenas o plastificante e alguma fração de material. Já na extração Soxhlet, o fluxo de água, além de lixiviar o plastificante, também promove tensões suficientes para desintegrar a amostra, favorecendo a perda de massa.

Os resultados da extração Soxhlet evidenciaram a importância da fonte do amido e da presença do ácido cítrico na solubilidade das amostras. A comparação entre os testes de solubilidade por Soxhlet e por imersão permitiram observar comportamentos de solubilidade distintos, destacando como as diferentes condições ambientais afetam esse processo.

5.1.3.3 Absorção de vapor de água

Uma das maiores desvantagens no uso de sistemas a base de amido é a higroscopicidade e seu impacto no desempenho do material. É importante conhecer essa propriedade para poder selecionar o material mais adequado para uma determinada aplicação. As amostras na forma de filmes prensados (Tabela 5) de cada fonte vegetal e cada concentração de ácido cítrico foram avaliados em 4 ambientes com umidades relativas diferentes. A Figura 18 apresenta uma curva representativa dos valores médios de massa de água absorvida para cada formulação em cada ambiente.

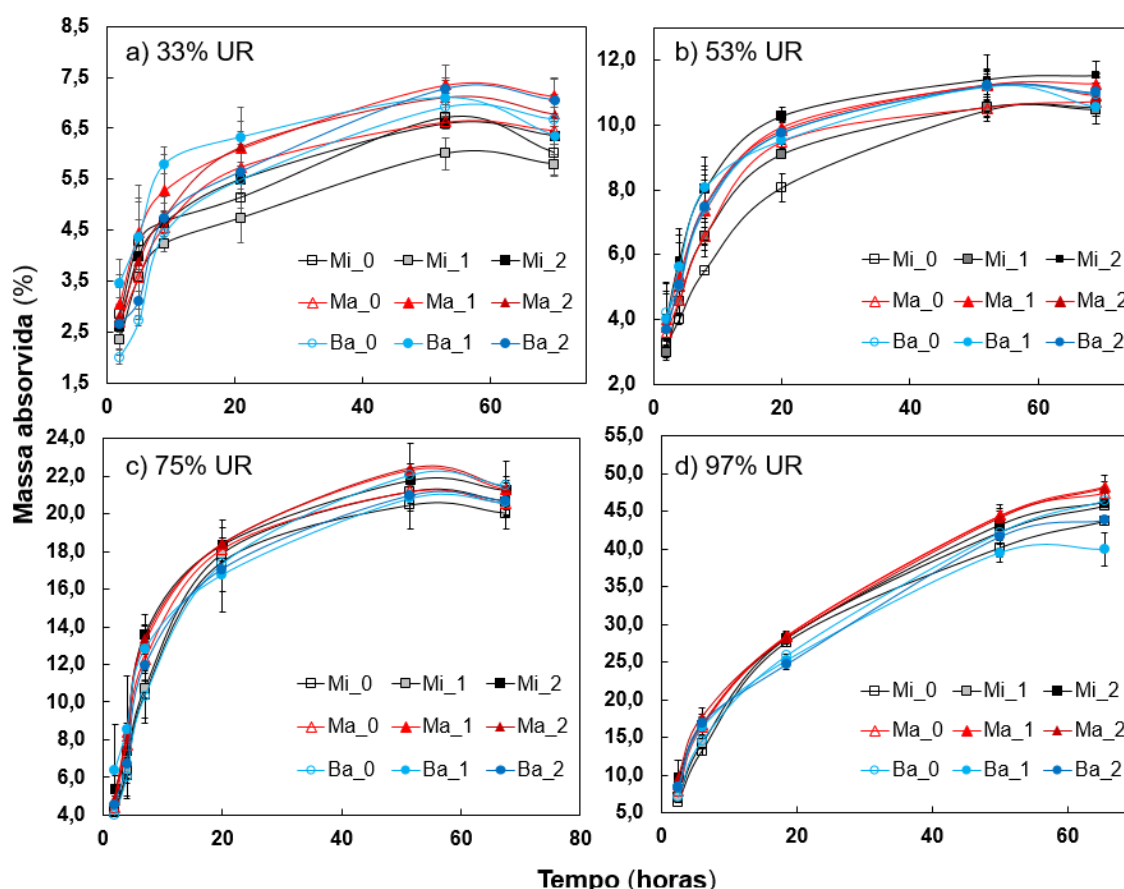


Figura 18: Curvas de massa de água absorvida por tempo das formulações de TPS em ambientes distintos de umidade relativa (UR) constante: a) 33%; b) 53%; c) 75%; d) 97%. Fonte: Próprio autor.

As curvas de massa absorvida ao longo do tempo mostram um comportamento semelhante entre todas as amostras, porém algumas tendências podem ser observadas em relação a fonte vegetal e a concentração de ácido cítrico (AC). Na ausência de AC, os filmes de batata tendem a absorver mais umidade, enquanto os de milho apresentam a menor absorção. Com a incorporação de AC, essa tendência é alterada para uma maior absorção de água pelos filmes de mandioca. Os filmes de milho absorvem menos umidade para condições de umidade relativa menor (33% e 53%), e os filmes de batata são os que menos absorvem para altas umidades (75% e 95%).

A variação de comportamento pode ser explicada pela microestrutura dos filmes. O amido desestruturado tende a absorver menos água do que o amido in natura, uma vez que as cadeias poliméricas se tornam mais interconectadas,

reduzindo os sítios livres para ligações com a água (179). Como indicado pelos resultados de reometria de torque, os filmes de batata na ausência de ácido cítrico provavelmente apresentaram uma desestruturação menos eficiente, deixando grânulos residuais maiores, aumentando a capacidade de absorção (10,180).

Com a incorporação de AC, a desestruturação mais eficiente libera as cadeias de amilose e amilopectina. A mandioca, com seu maior teor de amilopectina, pode explicar sua maior retenção de água, já que a estrutura ramificada dessa molécula tem maior capacidade de reter umidade (137). Por fim, a estrutura mais densa dos filmes de milho, atribuída ao maior teor de cadeias lineares de amilose, pode ser a razão de sua menor absorção de água geral em comparação com os filmes de batata e mandioca (181).

De modo geral, os resultados indicam que a fonte do amido e a adição de ácido cítrico afetam sutilmente a absorção de vapor de água. Foram discutidos fatores relacionados a densidade da microestrutura, a razão amilose-amilopectina, e ao efeito de grânulos de amido residuais. Os filmes de amido de milho apresentaram um comportamento mais linear em relação a incorporação de AC, sendo menos propensos à retenção de umidade em condições ambientes

5.1.4 Conclusão parcial da Fase 1

A Fase 1 do trabalho permitiu avaliar o desempenho de diferentes fontes de amido (milho, mandioca e batata) e concentrações de ácido cítrico (0%, 1% e 2%) na formulação de TPS flexível (70%*m* amido/ 30%*m* glicerol), considerando o preparo dos filmes, a estabilidade termomecânica e sensibilidade a água. Essa abordagem foi utilizada para selecionar uma formulação que apresentasse boa solubilidade em água, aliada a uma condição reológica, de maior resistência ao torque, capaz de favorecer a formação de uma fina camada de PCL na superfície dos filmes, como estratégia de controle de hidrofobização (Fase 3) (34,106,32).

Previamente à extrusão, a mistura de amido de milho e glicerol apresentou maior homogeneidade e facilidade de alimentação, enquanto as misturas de mandioca e batata ocasionaram mais paradas de máquina. As

formulações com 2% m de ácido cítrico apresentaram maiores flutuações na estabilidade do extrudado, prejudicando também a continuidade do processamento, independentemente da fonte de amido.

Nas análises sob fluxo em misturador interno, os amidos de mandioca e milho apresentaram maior estabilidade, além de maior eficiência de desestruturação do amido nas formulações com adição de ácido cítrico. Nos ensaios de solubilidade por imersão e extração Soxhlet, o amido de milho apresentou comportamento mais linear em relação às adições de ácido cítrico e ao seu efeito sobre a cisão de cadeias, mostrando-se como uma alternativa mais previsível para as fases seguintes. Na absorção de vapor, os filmes de milho absorveram menos umidade nas UR mais baixas e mantiveram comportamento mais linear com a incorporação de ácido cítrico, sugerindo menor propensão ao intumescimento e melhor estabilidade.

A integração dos resultados aponta para o amido de milho com 1% m de ácido cítrico (Mi_1) como a formulação mais adequada para avançar à Fase 2, pela combinação de preparo e processabilidade favoráveis, previsibilidade de comportamento frente à água e indícios de uma microestrutura mais homogênea, características que favorecem o processamento, e reduzem a complexidade da composição no sistema ternário.

5.2 Fase 2: Protocolo de plastificação da blenda binária

A Fase 2 teve como objetivo selecionar o protocolo de mistura mais adequado para a obtenção das blendas binárias TPS/PVOH, buscando avaliar o comportamento termomecânico (misturador interno tipo HAAKE), a morfologia gerada (MEV), a estabilidade térmica (termogravimetria) e a capacidade de dissolução em água (Solubilidade por extração Soxhlet). Os materiais foram processados comparando dois protocolos: 1) Plastificação conjunta do amido e PVOH com glicerol (TPS/PVOH_PJ); e 2) plastificação separada dos pares amido-glicerol e PVOH-glicerol, as quais foram então misturadas no HAAKE (TPS/PVOH_PS). Durante o desenvolvimento do projeto, observou-se um efeito de reticulação do PVOH associado ao ácido cítrico, utilizado na formulação Mi_1, o que foi investigado paralelamente ao desenvolvimento do trabalho nesta fase.

5.2.1 Processamento por extrusão

O levantamento bibliográfico mostra que a incorporação do PVOH é um meio eficiente para aumento de resistência à tração, a deformação na ruptura e o módulo elástico do TPS, mantendo a sensibilidade à água (19). No entanto, o processamento por extrusão do PVOH é complexo, pois sua temperatura de fusão e de decomposição térmica são muito próximas, além de o material apresentar alta viscosidade quando fundido (182).

A Fase 2 teve como objetivo viabilizar um protocolo de plastificação adequado para a blenda binária de TPS e PVOH, visando a elaboração de uma mistura homogênea que combine propriedades vantajosas de cada um dos componentes. As formulações estudadas foram apresentadas na Tabela 3 (Item 4.4.1). Durante o processamento por extrusão, observou-se que o aumento da concentração de PVOH resultou em maior resistência do filamento sob tração do puxador periférico, reduzindo a frequência de rompimentos.

Quanto às condições de processamento, o torque exigido pelo motor da extrusora aumentou proporcionalmente à concentração de PVOH. Para as formulações de TPS e 90/10_PJ, o torque (medida indireta da resistência do fundido ao fluxo indicado pelo percentual de exigência do motor) foi de 50%; para 80/20_PJ atingiu 60%; e para 70/30_PJ, variou entre 60 e 65%. Para formulações sem amido foi necessário aumentar o perfil de temperaturas, como citado na metodologia.

5.2.2 Reometria de torque

Nesta seção, TPS, PVOH e suas blends, fabricadas por dois protocolos de mistura diferentes, foram avaliadas quanto a estabilidade termomecânica. Durante os experimentos, verificou-se um possível efeito de reticulação do AC sobre o PVOH, o que foi investigado com uma adição de 10%*m* AC sobre o PVOH plastificado. O excesso de AC foi utilizado para comprovação da hipótese de reticulação. A PCL também foi avaliada para efeitos de comparação indireta da viscosidade em relação aos polímeros puros e blends de base hidrofílica.

A Figura 19 apresenta as curvas de resistência ao torque ao longo do tempo para todas as amostras avaliadas. As curvas são apresentadas a partir

dos 2 minutos para omitir o pico associado à alimentação manual no misturador interno.

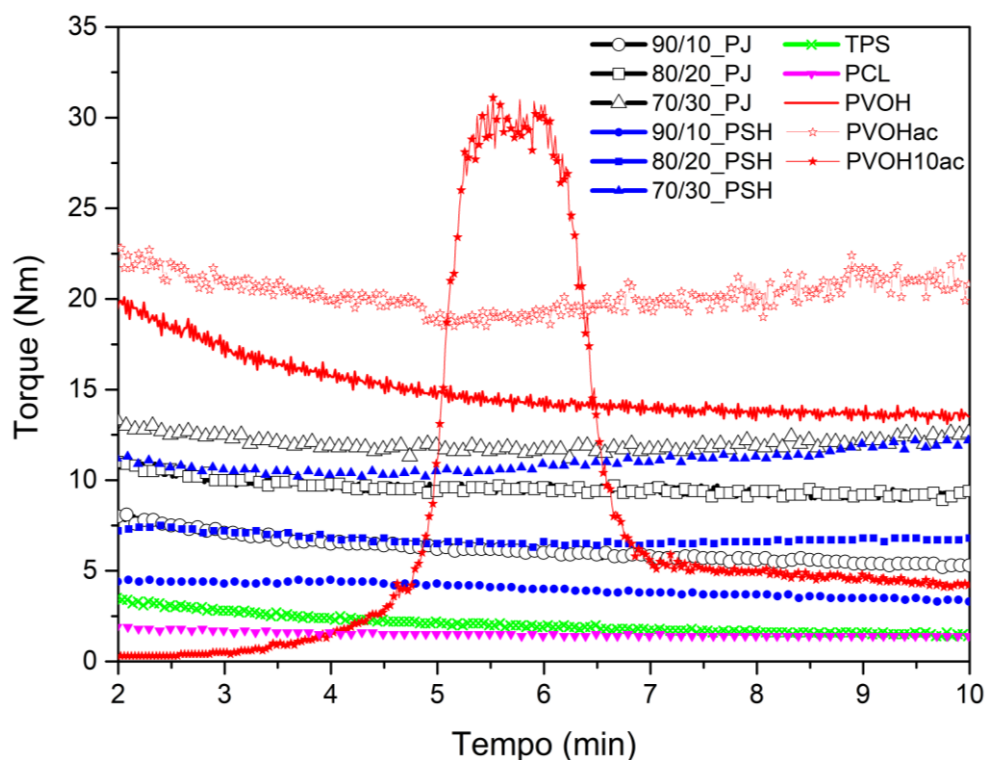


Figura 19: Curvas de torque por tempo dos polímeros e blendas preparados na Fase 2. Fonte: Próprio autor.

Considerando que no misturador interno (HAAKE) o único fluxo presente é de cisalhamento, o torque pode ser considerado como um produto da viscosidade e da taxa de cisalhamento (136,183). Dado que o preenchimento da câmara foi constante e a velocidade dos rotores foi a mesma para todos os materiais, pode-se inferir que o PVOH apresenta a mais alta viscosidade, em relação ao TPS e a PCL. Este efeito se reflete sobre as blendas entre TPS e PVOH, em que maiores concentrações de PVOH implicam em valores de torque, e por consequência de viscosidade, cada vez mais altos.

Durante os experimentos, foi observado que as blendas 70/30_PJ e 70/30_PSH apresentaram uma leve tendência de aumento do torque a partir de 5 minutos sob cisalhamento, algo que não ocorreu para o PVOH plastificado com glicerol (PVOHp sem ácido cítrico). Esta observação permite inferir que este

fenômeno se deve a presença do ácido cítrico na formulação do TPS (Mi_1) e à maior disponibilidade de PVOH nas formulações 70%m/30%m TPS/PVOH. Este efeito foi confirmado com as incorporações do ácido cítrico em 1%m e 10%m em amostras de PVOH/glicerol, respectivamente PVOHac e PVOH10ac, e tem suas consequências sobre a sensibilidade à temperatura e a água exploradas nas seções seguintes deste trabalho.

A literatura aponta que o ácido cítrico pode promover tanto efeitos de plastificação quanto de reticulação sobre o PVOH, dependendo da concentração utilizada, do tempo de reação e da temperatura (88,89). De fato, o ácido cítrico é capaz de formar ligações éster com os grupos hidroxila do PVOH, o que é demonstrado por análise FTIR realizada por Nascimento *et al.* (184).

Na formulação PVOH10ac, o torque inicial reduzido sugere um efeito plastificante, mas por volta dos 3 minutos há um aumento brusco do torque, seguido de queda, com a formação de uma estrutura rígida e particulada, que impede a transferência eficaz de cisalhamento para o material. A aparência final da amostra PVOH10ac pode ser visualizada na Figura 20, em comparação ao material alimentado no reômetro.



Figura 20: Aparência final da formulação PVOH10ac após processamento em misturador interno. Fonte: Próprio autor.

Em relação aos protocolos de mistura, é possível observar que a incorporação do PVOH ao TPS leva ao aumento do torque, independente do protocolo. Entretanto, de modo geral, as blendas PLASJUN apresentam maior resistência ao fluxo que as PLASEP, com exceção para 70%m/30%m

TPS/PVOH, que apresentam valores semelhantes de torque, principalmente após o início da reação com ácido cítrico.

A diferença no torque pode estar associada a duas hipóteses não excludentes entre si. 1) As blendas PLASJUN podem ter apresentado uma maior resistência ao torque devido às interações entre o TPS e o PVOH, misturados anteriormente em uma extrusora dupla-rosca equipada com diversos elementos de mistura, ao passo que as blendas PLASEP podem não ter tido tempo suficiente para uma condição semelhante nas condições de processamento escolhidas em misturador interno. A segunda hipótese é de 2) que essa diferença na resistência ao torque pode estar associada a uma reticulação prévia do PVOH, que já é colocado em contato com o ácido cítrico presente na formulação de Mi_1 durante a extrusão da blenda PLASJUN.

Tendo em vista a escolha de um protocolo de mistura para fabricação da blenda hidrofílica TPS/PVOH para a Fase 3, esta seção avaliou os diferentes protocolos de mistura, sob as condições de processamento impostas no misturador interno, destacando o efeito da plastificação conjunta ou separada, da história térmica e da presença do ácido cítrico sobre a homogeneidade e as propriedades das blendas. As seções seguintes comparam a morfologia gerada por cada protocolo, bem como avalia o desempenho das formulações quanto a decomposição térmica e de sensibilidade à água.

5.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para verificação da microestrutura dos componentes plastificados e suas blendas, bem como identificar contrastes entre as morfologias dos diferentes protocolos.

A Figura 21 apresenta micrografias dos polímeros plastificados com glicerol no processo de extrusão (a) Mi_1 e c) PVOH), e após extrusão mais processamento no misturador interno (b) Mi_1 + Haake e d) PVOH + Haake).

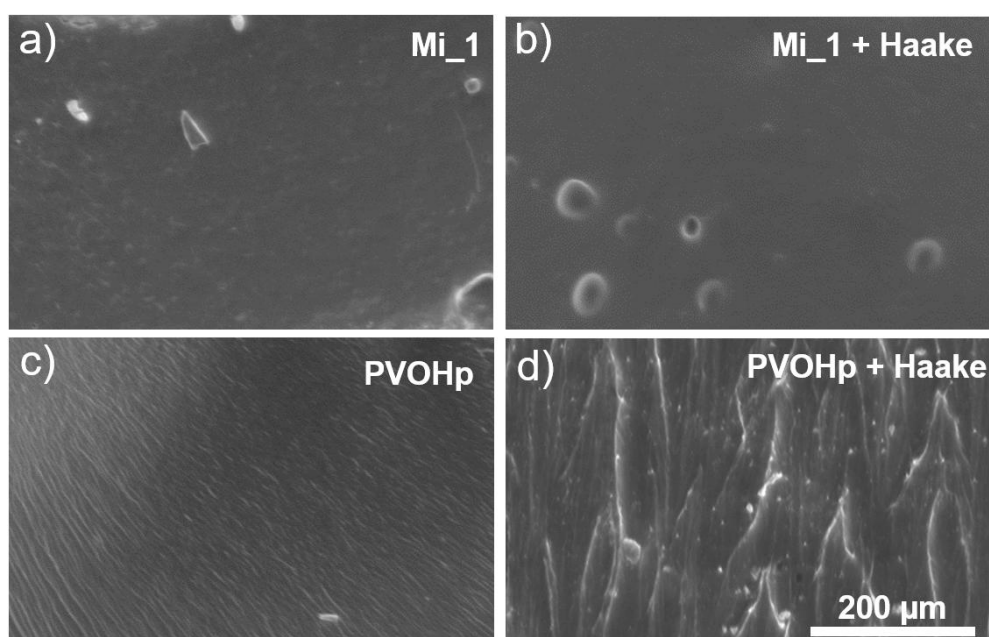


Figura 21: Micrografias obtidas por MEV das formulações plastificadas na Fase 2. Obtidos por extrusão a) Mi_1; c) PVOHp; Obtidos no misturador interno após extrusão: b) Mi1 + Haake; d) PVOHp + Haake. Fonte: Próprio autor.

O TPS (Mi_1) apresenta uma morfologia homogênea, com a presença de elementos condizentes com grânulos não gelatinizados (entre 10 e 20 µm). A formulação Mi_1 + Haake aparenta ainda maior homogeneidade, porém com grânulos remanescentes e estruturas que se assemelham a bolhas (40 a 70 µm). O TPS possui uma morfologia mais homogênea em relação ao PVOHp, que apresenta uma característica mais fibrosa. O PVOHp + Haake apresenta uma morfologia ainda mais grosseira após o processamento no misturador interno. Zanela *et al.* (2015) produziram blendas de PVOH e TPS (mandioca) por extrusão contendo 35% de glicerol, e observaram a aparência mais fibrosa da morfologia para formulações com maior concentração de PVOH (185).

A Figura 22 apresenta as micrografias das blendas TPS/PVOH plastificadas juntas por extrusão (PJ), plastificadas juntas e submetidas ao misturador interno (PJH), e das blendas que tiveram o TPS e PVOH plastificados separadamente por extrusão e misturados no misturador interno (PSH).

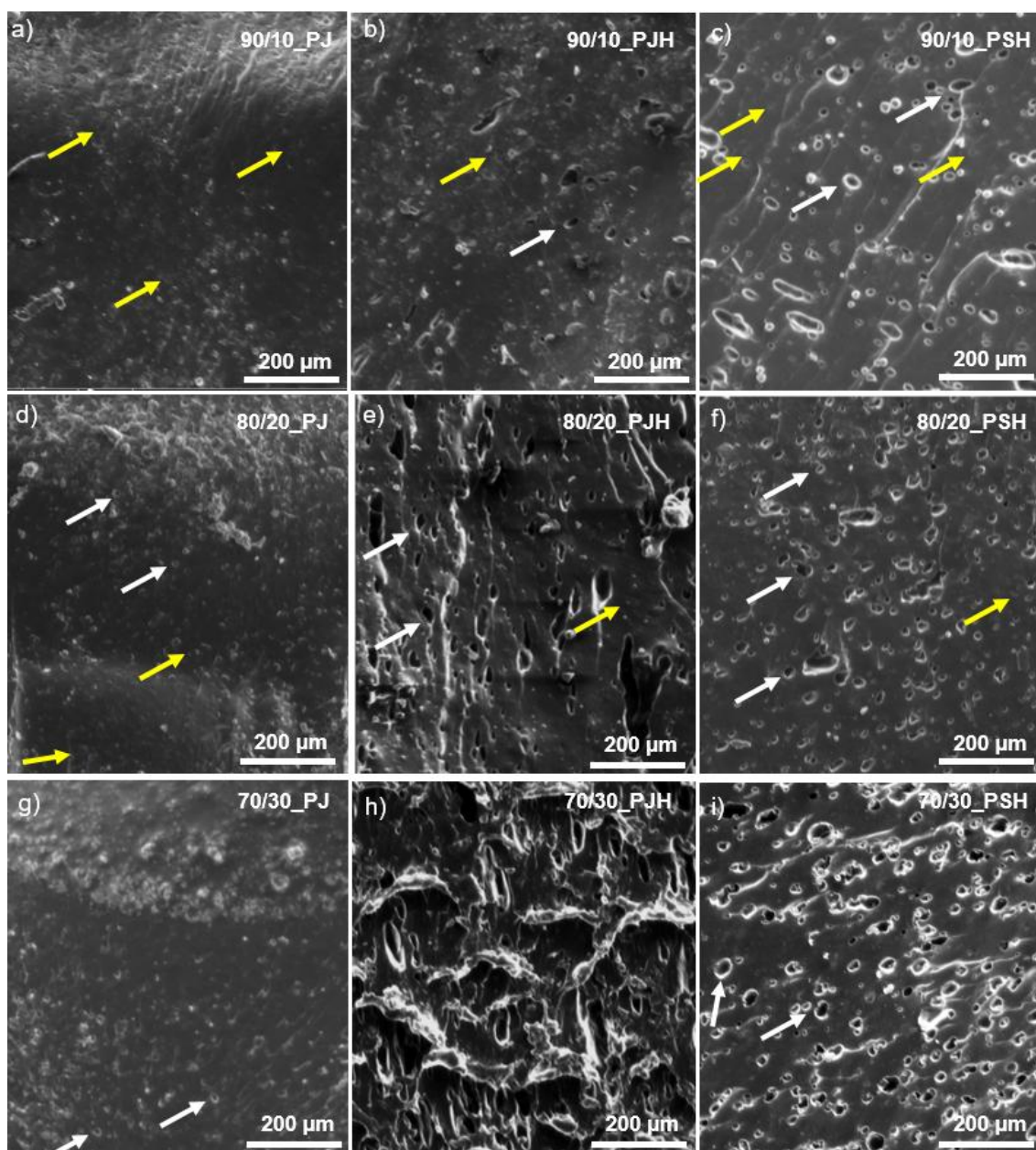


Figura 22: Micrografias obtidas por MEV das blendas preparadas na Fase 2. Formulações PLASJUN em a), d), g); Formulações PLASJUN_EH em b), e), h); Formulações PLASEP_EH em c), f), i).

De modo geral, as amostras de todos os protocolos apresentam grânulos de amido remanescentes (flechas amarelas), sugerindo que a gelatinização não ocorreu de forma completa. De forma similar aos componentes individuais, após o misturador interno as blendas PJH e PSH apresentam número reduzido dos grânulos, entretanto é possível observar um grande número de bolhas nas

amostras para esses casos (flechas brancas). Os grânulos residuais e as bolhas se diferem nas micrografias pela borda dos elementos, sendo a interface dos grânulos mais suave, e a das bolhas mais brilhante. Essa característica pode ser fruto de voláteis originados de água absorvida, do próprio glicerol, ou ainda das reações envolvendo o PVOH decorrentes do cisalhamento em alta temperatura e presença do ácido cítrico.

Em comparação com a textura dos polímeros individuais na Figura 21, a observação da Figura 22 sugere que a matriz apresenta regiões ora mais ricas em fase de TPS, ora de PVOH, porém não é possível observar contrastes entre essas fases, independente da concentração dos polímeros ou da história termomecânica das blendas, mostrando uma boa interação entre os componentes decorrente da forte interação entre os grupos hidrofílicos (19,185,27).

A blenda 70/30_PJH revela uma morfologia mais grosseira seguida das blendas 70/30_PSH e 80/20_PJH. É possível que reações advindas da mistura do PVOH ao ácido cítrico, presente em Mi_1, na plastificação conjunta, tenham se intensificado no processamento por misturador interno. Essa observação corrobora tanto com os valores mais altos de torque exibidos na reometria de torque comparando-se essas blendas, quanto com as análises de TGA e extração Soxhlet. He *et al.* (2023) observaram uma morfologia com mais rachaduras, vazios e poros a partir de reações de esterificação do PVOH com ácido cítrico em comparação ao PVOH não reagido (91).

A análise de MEV evidenciou que, embora os componentes apresentem características morfológicas distintas, nas blendas não foram observados contrastes evidentes entre as fases, indicando boa interação entre TPS e PVOH. Sobre os protocolos, enquanto o processamento posterior no misturador interno reduziu a visibilidade de grânulos de amido não gelatinizado, também aumentou a ocorrência de bolhas possivelmente oriundas de voláteis. As blendas 70/30_PJH e 70/30_PSH apresentaram morfologia mais grosseira, possivelmente associada à intensificação das reações entre PVOH e ácido cítrico, achado coerente com os resultados de torque, TGA e extração Soxhlet, os dois últimos serão abordados a seguir.

5.2.4 Termogravimetria

A análise de termogravimetria (TGA) foi utilizada para identificar as temperaturas de decomposição térmica das formulações desta fase, com o objetivo de orientar o processamento da Fase 3; verificar a temperatura de evaporação de água livre/estrutural e de glicerol; e investigar o efeito da possível reticulação promovida pelo ácido cítrico em formulações à base de PVOH. Foram analisados os eventos de decomposição dos componentes puros antes da plastificação (amido, glicerol e PVOH), dos constituintes das blendas com e sem ácido cítrico (TPS, PVOHp, PVOHac e PVOH10ac) e das blendas TPS/PVOH plastificadas por diferentes protocolos. Os valores de temperatura e perda de massa para os eventos térmicos observados nesta seção estão apresentados no Apêndice A. As Figuras 23 a) apresentam as curvas de perda de massa em função da temperatura para o glicerol, o amido, e suas misturas, e b) suas respectivas derivadas.

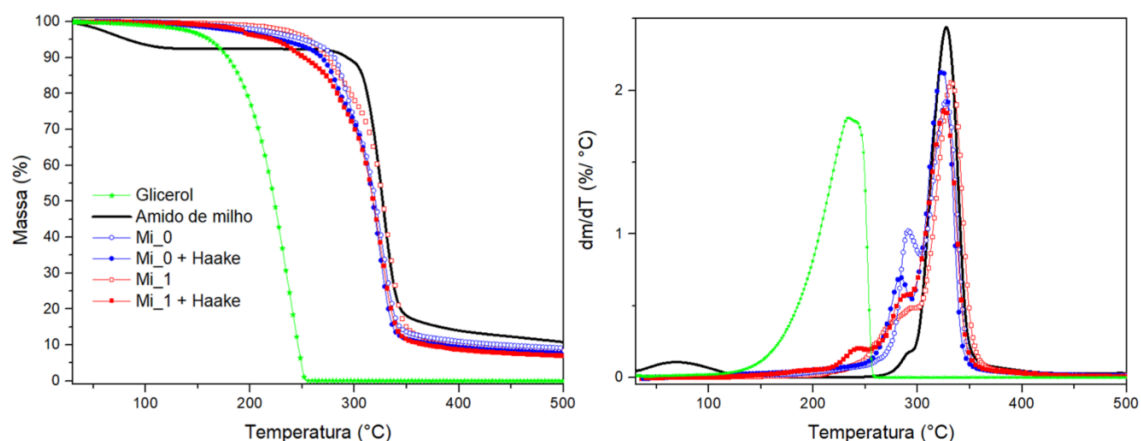


Figura 23: Curvas de termogravimetria (a) TGA e b) DTG do glicerol, amido de milho, Mi_0 e Mi_1 obtidos por extrusão e misturador interno após extrusão. Fonte Próprio autor.

O glicerol é volatilizado com T_{onset} em 197 °C e T_{final} de 250 °C, porém esse comportamento não é replicado quando este se encontra incorporado ao amido, o que pode sugerir que ele foi efetivamente incorporado a matriz

polimérica, se tornando mais estável termicamente devido às interações moleculares com o amido.

O amido de milho apresenta uma perda de massa inicial equivalente a cerca de 10% de sua massa devido a evaporação de água. Apesar da secagem prévia ao ensaio, houve tempo suficiente para o pó absorver umidade durante a preparação da amostra, o que evidencia o caráter hidrofílico do amido. Este comportamento não foi apresentado pelas formulações de TPS. Além da evaporação de água, o amido apresentou um único evento de decomposição térmica entre 280 e 350 °C. Segundo Guinesi *et al.* (2006), a decomposição térmica do amido ocorre em três estágios principais. A primeira etapa (25–174 °C) corresponde à eliminação de água adsorvida e parte da água estrutural. A segunda etapa (274–374 °C) envolve a decomposição das cadeias poliméricas, com ruptura das ligações glicosídicas, despolimerização e desidratação intramolecular das unidades de glicose, formando produtos voláteis como CO, CO₂, H₂O, acetaldeído, furanos e levoglucosano. Na terceira etapa (400–500 °C até cerca de 800 °C), ocorre a decomposição dos intermediários e a carbonização (186).

O TPS foi avaliado quanto a presença de ácido cítrico (0 e 1% em massa) e à história termomecânica (extrusão ou extrusão + misturador interno). Pode ser observado que de modo geral as formulações de TPS perdem massa a partir de 200 °C, devido a volatilização do glicerol. Entre 280 e 350 °C ocorre a decomposição térmica do amido presente no TPS. A formulação Mi_1 + Haake apresentou a menor estabilidade térmica em relação às outras formulações, o que pode ser resultado de cisão de cadeias e queda do massa molar ocorridas devido a intensa história térmica somada a presença do ácido cítrico (80).

A Figura 24 apresenta as curvas obtidas para o PVOH e suas formulações plastificadas com glicerol, com ou sem ácido cítrico, tendo sido extrudadas uma única vez, ou extrudadas e processadas no misturador interno. Em a) curvas TGA, em b) curvas DTG.

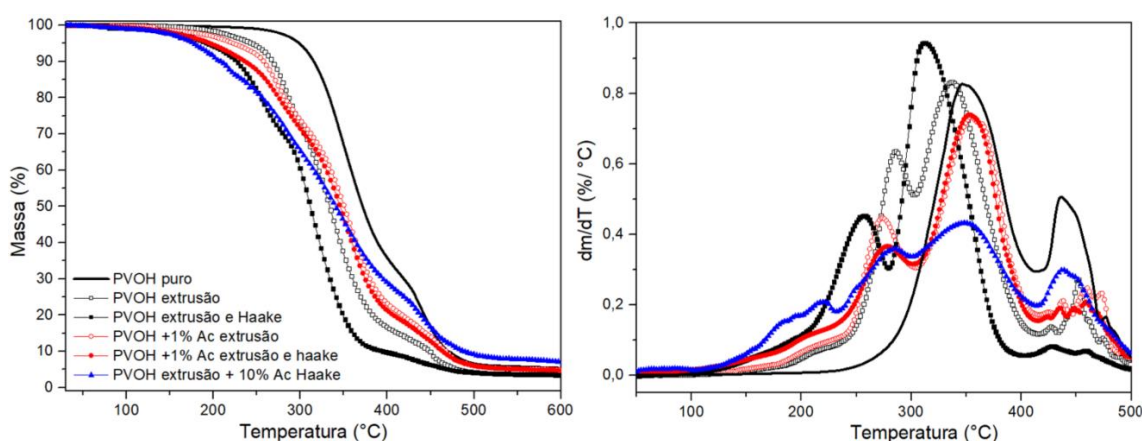


Figura 24: Curvas de termogravimetria (a) TGA e b) DTG do PVOH e suas formulações plastificadas. Fonte Próprio autor.

O PVOH pode apresentar 4 estágios de decomposição, estando associados a: 1) perda de água absorvida (livre); 2) desidratação de água ligada; 3) decomposição de grupos laterais e 4) termo-oxidação da cadeia e resíduos. O PVOH puro apresentou decomposição em duas regiões específicas, de 250 °C a 400 °C, associado a eliminação de grupos laterais, e de 400 °C a 450°C relativo a decomposição da cadeia principal (24).

As formulações de PVOH plastificado apresentam volatilização do glicerol na região de 180 °C a 300 °C, sobrepondo-se a primeira decomposição observada para o PVOH. A literatura apresenta valores semelhantes aos obtidos neste trabalho (24,187). As formulações processadas por extrusão e HAAKE, sem a presença do ácido cítrico, apresentam o pico de decomposição das cadeias laterais deslocado para temperaturas mais baixas, o que pode ser fruto de cisão de cadeias ocasionada pela história térmica (188).

A formulação com 10 %m de ácido cítrico foi analisada para avaliar os efeitos desse aditivo sobre a estabilidade térmica do PVOH. A decomposição do ácido cítrico foi observada entre 150 °C e 230 °C (91). Com a incorporação de ácido cítrico, os picos de decomposição (DTG) do glicerol e do PVOH do sistema se tornam mais separados, possivelmente devido à reticulação do PVOH, que pode segregar regiões mais ricas em glicerol de regiões mais ricas em PVOH (24).

Assim, comparando as formulações PVOHp, PVOHac e PVOH10ac, nota-se que os eventos de decomposição iniciais apresentam perda de massa progressivamente maior com o aumento do ácido cítrico. Com 1% m de AC, os eventos de decomposição da cadeia de PVOH são deslocados para temperaturas mais altas, sugerindo aumento da estabilidade térmica. Já com 10% m de AC, esses eventos tendem a se deslocar para temperaturas mais baixas, e perdem resolução, formando um halo, o que pode indicar novas estruturas químicas com uma faixa mais ampla de temperaturas de decomposição (188,91,189).

A Figura 25 apresenta as curvas de TGA e DTG das blendas binárias. Estão apresentadas as misturas entre TPS e PVOH plastificados juntos na extrusão (PJ), juntos por extrusão e depois submetidas ao misturador interno (PJH), e processados separadamente por extrusão e depois homogeneizadas no misturador interno (PSH).

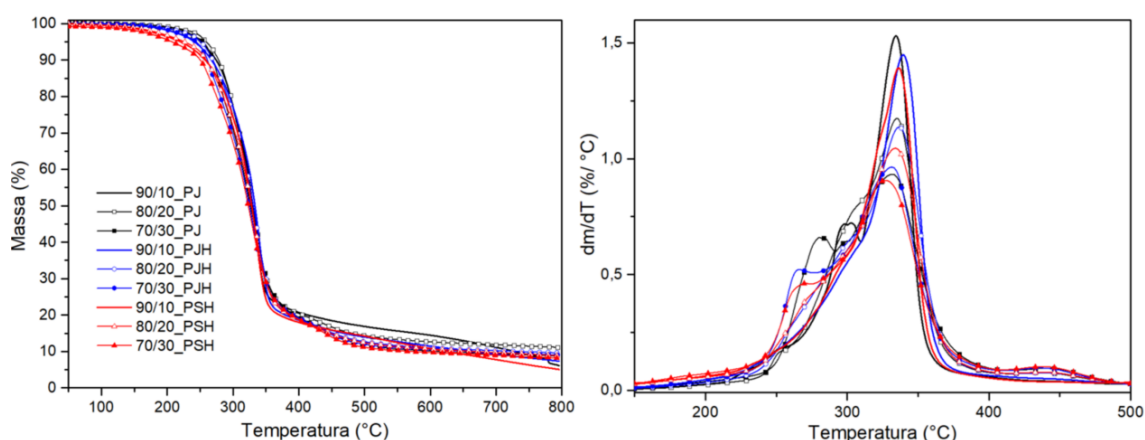


Figura 25: Curvas de termogravimetria (a) TGA e b) DTG das blendas obtidas na Fase 2. Fonte Próprio autor.

A partir da Figura 25 é possível observar que as temperaturas iniciais de decomposição térmica são menores para as blendas com maior história térmica, em especial para as que foram extrudadas separadamente (PSH).

Além disso, não há diferenças significativas no comportamento térmico das blendas entre si ou em comparação com os materiais puros. De forma geral, foram observados dois eventos térmicos mais pronunciados. O primeiro deles

entre 250 °C e 300 °C relacionado a volatilização do glicerol, em temperatura maior ao observado para o glicerol puro, mostrando uma boa incorporação do plastificante em todos os protocolos. O segundo evento térmico está associado a degradação do amido, entre 300 °C e 350 °C, provavelmente sobreposto a decomposição das cadeias laterais do PVOH. A decomposição das cadeias principais do PVOH e carbonização pode ser observada em torno de 400 °C a 480 °C (190,191).

As blendas do protocolo PJH e PSH foram submetidas a mesma história térmica, com uma extrusão e um processamento em misturador. Ambas as formulações, independente de concentração dos componentes, não apresentam diferenças significativas entre si. No entanto, ambas apresentam deslocamentos dos picos DTG para temperaturas mais baixas em relação as formulações que foram apenas extrudadas, mostrando que o segundo processamento acarreta em perda da estabilidade térmica, o que pode ser atribuída a redução de massa molar (80).

Os materiais plastificados individualmente com glicerol, bem como na forma de blendas, apresentaram boa interação com o plastificante, resultando no aumento da T_{onset} de decomposição do glicerol. Observou-se que o ácido cítrico promove alterações significativas na estrutura química do PVOH, modificando seu comportamento de decomposição térmica e sua interação com o plastificante. Além disso, tanto a presença do ácido cítrico quanto o histórico térmico influenciam significativamente a estabilidade térmica, sendo que uma maior história térmica leva à redução dessa estabilidade, mesmo na ausência do aditivo, devido à cisão de cadeias. Considerando processamentos sequenciais de TPS, PVOH e suas blendas, torna-se fundamental preservar a estabilidade térmica para evitar decomposições indesejadas durante o processamento.

5.2.5 Solubilidade em água por Extração Soxhlet

A extração Soxhlet com água foi utilizada para analisar a resistência a água das blendas plastificadas juntas por extrusão (PLASJUN), das blendas plastificadas juntas e que posteriormente passaram pelo misturador interno (PLASJUN_EH), e as blendas que tiveram o TPS e o PVOH plastificados

separadamente por extrusão (mesmo processo de PLASJUN), e depois foram misturados no misturador interno (PLASEP). Esta análise permitiu avaliar a influência do protocolo de preparação das misturas, bem como o efeito do ácido cítrico sobre os componentes da blenda, auxiliando na escolha do protocolo mais adequado para o desenvolvimento das blendas ternárias. A Figura 26 apresenta o percentual de massa solubilizada associado a cada formulação e seu protocolo de preparo.

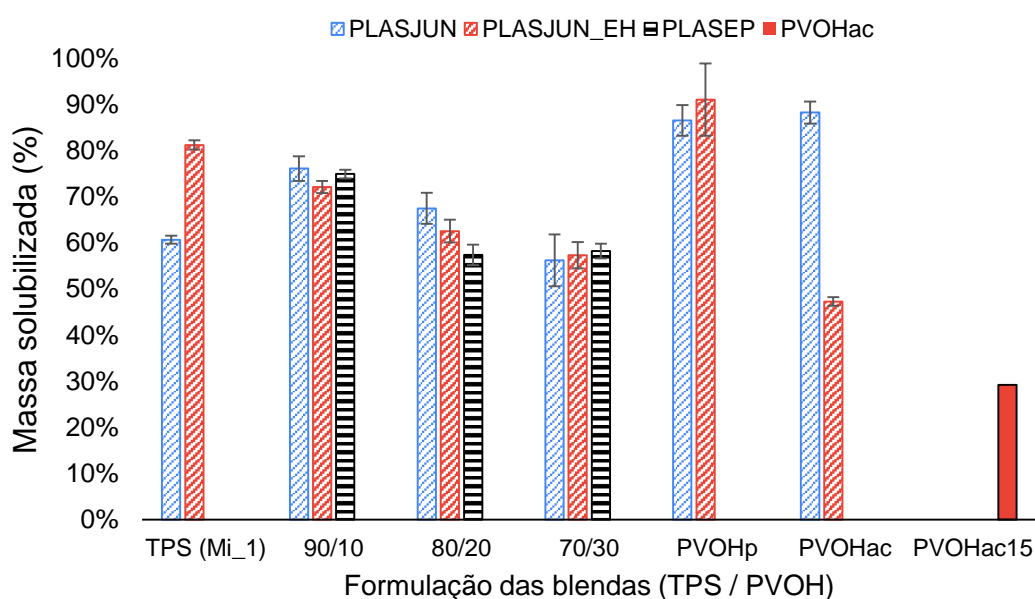


Figura 26: Percentual de massa perdida na extração Soxhlet das formulações utilizadas na Fase 2. Fonte: Próprio autor.

A Figura 26 permite a comparação da solubilidade do TPS, PVOHp e PVOHac processados por extrusão (colunas azuis). Como esperado, o TPS exibe menor solubilidade em relação às formulações de PVOH, que foi selecionado especificamente para apresentar alta solubilidade, a partir do grau de hidrólise e massa molar. No entanto, ao processar esses materiais individualmente em um misturador interno, notou-se efeitos distintos em suas propriedades (colunas vermelhas).

Com uma história térmica maior, o TPS apresentou aumento da solubilidade, resultado atribuído a maior desestruturação dos grânulos de amido residual e da quebra de cadeias por hidrólise catalisada pelo ácido cítrico. Em

contrapartida, o PVOHp manteve sua característica de solubilidade, enquanto o PVOHac apresentou uma redução, decorrente de reações de reticulação na presença do ácido cítrico (184). Essas reações são dependentes da concentração de ácido cítrico, tempo de reação e temperatura, de modo que seu efeito só se tornou evidente após o processamento no misturador interno (91).

De forma geral, as blendas binárias mostraram uma tendência de decréscimo da solubilidade à medida que a concentração de PVOH aumentou. As blendas 90/10_PJ, 90/10_PJH e 90/10_PSH apresentaram um comportamento de solubilidade semelhante entre si, com valores intermediários entre o PVOH e o TPS. Já a blenda 80/20_PSH mostrou uma tendência de solubilidade menor do que as misturas 80/20_PJ e 80/20_PJH, enquanto as blendas 70/30_PJ, 70/30_PJH e 70/30_PSH exibiram um comportamento de solubilidade similar entre si.

Essa correlação é reforçada pelos resultados de resistência ao torque (Figura 19), nos quais as curvas de torque tendem a valores maiores após 6 minutos de processamento, efeito que se torna mais aparente para maiores concentrações de PVOH. Isso indica que as reações de reticulação entre o PVOH e o ácido cítrico são fator preponderante na solubilidade dos filmes de TPS/PVOH, e seu impacto se intensifica com o aumento da concentração de PVOH na blenda.

Os resultados da extração Soxhlet indicam que as condições de processamento podem afetar significativamente a solubilidade das blendas. Para manter o alto grau de solubilidade é mais adequado utilizar protocolos de mistura com menor tempo, a fim de se minimizar as reações de reticulação catalisadas pelo ácido cítrico.

5.2.6 Conclusão parcial da Fase 2

A Fase 2 buscou viabilizar a produção de blendas de TPS/PVOH abordando dois protocolos de mistura. O primeiro deles consistiu na plastificação conjunta do TPS e PVOH com glicerol (PLASJUN), e o segundo na plastificação individual desses componentes com glicerol, seguida de homogeneização em misturador interno (PLASEP). A identificação do protocolo mais adequado

baseou-se em observações durante o processamento, bem como na análise do comportamento sob fluxo em misturador interno, da morfologia por MEV, da estabilidade térmica por TGA e da solubilidade em água por extração Soxhlet. Paralelamente, foi observado um possível comportamento de reticulação do PVOH na presença de ácido cítrico, o qual foi explorado.

A incorporação de PVOH aumentou a resistência do fundido extrudado das blendas, reduzindo interrupções por ruptura do filamento e melhorando a processabilidade. O glicerol foi bem incorporado à matriz polimérica, independentemente do protocolo adotado. Constatou-se que um maior histórico térmico, resultante de mais etapas de processamento, intensifica a liberação de voláteis e leva à formação de bolhas e vazios na microestrutura, além de reduzir a resistência ao fluxo do TPS. Por outro lado, a presença de ácido cítrico pode aumentar a resistência ao fluxo do PVOH em razão de possível reticulação.

Independentemente do protocolo, não foi observada segregação de fases evidente nas micrografias, embora se identifiquem regiões mais ricas em TPS e outras mais ricas em PVOH, sem interfaces definidas. Considerando que as etapas seguintes do projeto envolvem novos processamentos, optou-se pela plastificação conjunta (PLASJUN), que reduziu o número de etapas, preservou a estabilidade térmica, manteve boa solubilidade em água e forneceu as propriedades esperadas em uma única etapa de plastificação e mistura. Além disso, a maior resistência ao fluxo exibida pelas formulações obtidas por este protocolo, sugere que a migração da PCL para a superfície da amostra possa ser favorecida.

5.3 Fase 3: Obtenção, caracterização e desempenho dos filmes de blendas ternárias TPS/ PVOH/ PCL

A Fase 3 teve por objetivo desenvolver uma blenda ternária composta por TPS, PVOH e PCL como estratégia para redução da sensibilidade à água de filmes flexíveis biodegradáveis baseados em amido. Esta fase foi iniciada por uma extrusão para obtenção de *pellets* das formulações selecionadas, seguida de uma nova extrusão para conformação em matriz plana. Foram calculadas as tensões interfaciais entre os pares poliméricos, permitindo prever a morfologia

pelo coeficiente de espalhamento, a qual foi investigada por Microscopia de Força Atômica (AFM) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os filmes foram caracterizados por análise térmica e de cristalinidade por DSC e DRX; o enriquecimento da superfície dos filmes foi investigado por espectroscopia FTIR; o comportamento mecânico avaliado por ensaio de tração; e o comportamento em relação à água analisados por imersão, absorção de umidade, molhabilidade e permeação a vapor, além da avaliação da deterioração inicial em solo composto.

5.3.1 Obtenção das blendas ternárias

O primeiro processo de extrusão desta fase teve por objetivo produzir *pellets* das blendas ternárias, garantindo uma alimentação mais homogênea na extrusão dos filmes, uma vez que a geometria dos *pellets* das blendas binárias diferia da PCL adquirida para o trabalho. De modo geral, observou-se que o aumento da concentração da PCL reduziu proporcionalmente a exigência do torque do equipamento. Esse efeito era esperado, pois a fração fundida de PCL possui menor viscosidade em comparação ao TPS e ao PVOH.

5.3.2 Obtenção dos filmes

Para a obtenção dos filmes, o processamento seguiu o padrão adotado na produção dos *pellets* das blendas ternárias. O aumento da concentração de PVOH resultou em um esforço maior do equipamento, enquanto o incremento na concentração de PCL teve o efeito oposto, reduzindo o torque. As formulações contendo a partir de 16 %m de PVOH demandaram um aumento na temperatura de processamento para reduzir o torque da extrusora e viabilizar a produção dos filmes, especialmente para a blenda sem TPS, isto é, a blenda (80PVOH) / 20PCL. Além disso, as formulações sem TPS e com concentrações de PCL menores que 20% não puderam ser processadas devido ao alto esforço induzido no equipamento, impossibilitando a produção de filmes. As formulações estudadas nesta fase foram apresentadas no item 4.5, Tabela 4.

5.3.3 Estudo de Tensão Interfacial para Previsão de Morfologia

A morfologia de uma blenda ternária pode ser prevista a partir de modelos teóricos envolvendo as características termodinâmicas dos materiais envolvidos. Neste trabalho, a tensão interfacial entre os componentes TPS, PVOH e PCL foi avaliada a partir da determinação de suas energias superficiais, obtidas por meio da medição dos ângulos de contato com diferentes solventes. A partir dessas energias, foram calculadas as tensões interfaciais entre os pares de polímeros na temperatura de processamento, que por sua vez foram utilizadas na equação de Harkins para obtenção dos coeficientes de espalhamento de um polímero entre o outro par polimérico. Esses coeficientes permitiram prever a morfologia da blenda com base no comportamento termodinâmico de cada componente na interface.

A energia superficial (γ) de cada polímero pode ser considerada como a soma das componentes dispersiva (γ^d) e polar (γ^p), conforme a Equação de Young, (Equação 4.6) (192):

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (4.6)$$

Essas componentes podem ser determinadas a partir de relações matemáticas alimentadas pelo ângulo formado entre a gota de um solvente sobre o polímero em questão. Para isso foram aplicados dois modelos comumente observados na literatura, sendo os modelos de Owens-Wendt-Kaelble (OWK) (Equação 4.7) (193) e de Wu (Equação 4.8) (192).

$$\gamma_L(1 + \cos \theta) = 2 \left(\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + \sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} \right) \quad (4.7)$$

$$\gamma_L(1 + \cos \theta) = \frac{4\gamma_S^d \gamma_L^d}{\gamma_S^d + \gamma_L^d} + \frac{4\gamma_S^p \gamma_L^p}{\gamma_S^p + \gamma_L^p} \quad (4.8)$$

onde γ_L e γ_S representam as tensões superficiais do líquido e energias superficiais do polímero, respectivamente; θ representa o ângulo de contato

obtido experimentalmente (192); e os índices sobrescritos ^d e ^p representam as componentes dispersa e polar, respectivamente. Para os cálculos, foram utilizados os solventes água (H₂O) e di-iodometano (CH₂I₂), cuja tensão superficial (mN/m) é de $\gamma_{H_2O} = 72,8$ ($\gamma^d_{H_2O} = 21,8$, $\gamma^p_{H_2O} = 51,0$); e $\gamma_{CH_2I_2} = 50,8$ ($\gamma^d_{CH_2I_2} = 49,5$, $\gamma^p_{CH_2I_2} = 1,3$) (32). A Tabela 7 apresenta os valores médios de ângulo de contato formado por cada solvente nos polímeros estudados, bem como os valores de energia superficial e suas componentes.

Tabela 6: Valores de ângulo de contato entre solvente e polímero, energia de superfície dos polímeros e suas componentes

Ângulo de contato θ (°)	TPS	PVOH	PCL
Água	57,55 ± 0,94	70,7 ± 1,34	89,74 ± 0,88
Di-iodometano	69,62 ± 0,47	66,9 ± 0,65	53,37 ± 0,11
Modelo de Owens-Wendt-Kaelble			
Componente dispersiva (mN/m)	16,20	19,30	30,46
Componente polar (mN/m)	27,05	15,28	2,29
Energia de superfície (mN/m)	43,24	34,60	32,75
Modelo de Wu			
Componente dispersiva (mN/m)	23,4	24,7	31,38
Componente polar (mN/m)	24,79	16,8	6,06
Tensão de superfície (mN/m)	48,18	41,49	37,45

Os valores de energia de superfície variam com a temperatura seguindo a relação de Guggenheim (Equação 4.9), onde γ_0 é a energia de superfície quando a temperatura é de 0K, e T_c é a temperatura crítica.

$$\gamma(T) = \gamma_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{11/9} \quad (4.9)$$

Desse modo, derivando a energia superficial em relação a temperatura, o coeficiente de temperatura da energia de superfície pode ser dado pela Equação 4.10:

$$-\frac{d\gamma}{dT} = \frac{11}{9} \cdot \frac{\gamma_0}{T_c} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{2/9} \quad (4.10)$$

Como a temperatura crítica (T_c) é de aproximadamente 1000K para a maioria dos polímeros, o coeficiente de temperatura da tensão superficial

($d\gamma/dT$) é praticamente constante em temperaturas mais baixas (194). Dessa forma, foram utilizados valores da literatura de $d\gamma/dT$ para extrapolação das energias superficiais desses polímeros na temperatura média de processamento de 160 °C (413K), a partir da relação empírica apresentada na Equação 4.11, onde T_1 é a temperatura ambiente (273K), na qual se calculou as energias superficiais dos polímeros por ângulo de contato, e T_2 a temperatura média de processamento.

$$\gamma(T_2) = \gamma(T_1) + \left(\frac{d\gamma}{dT} \right) \cdot (T_2 - T_1) \quad (4.11)$$

A Tabela 8 apresenta os valores utilizados de $d\gamma/dT$ bem como o os valores de $\gamma(T_2)$ obtidos matematicamente.

Tabela 7: Coeficientes de temperatura da tensão superficial e tensão de superfície na temperatura de processamento.

	- $d\gamma/dT$ (mN/mK)	Referência	OWK (mN/m)			Wu (mN/m)		
			γ^d	γ^p	γ	γ^d	γ^p	γ
TPS	-0,065	(195)	12,91	21,56	34,47	14,76	24,65	39,41
PVOH	-0,066	(192)	14,33	11,34	25,67	18,18	14,40	32,58
PCL	-0,058	(196)	23,18	1,74	24,92	27,55	2,07	29,62

A literatura científica discute o tema ora com a abordagem de OWK ora com a abordagem de Wu. Wu (1971) comenta a dificuldade de qual abordagem utilizar em estudos sobre polímeros, porém recomenda a utilização de seu método quando houver uma maior influência da polaridade dos materiais utilizados, o que pode ser adequado para este estudo, uma vez que trata-se de uma mistura de polímeros hidrofílicos e um hidrofóbico (192). Por isso a discussão a seguir faz menção apenas aos valores obtidos pelo método de Wu, para melhor fluidez da leitura, sem prejuízo da interpretação dos dados, que seguem a mesma tendência.

O TPS apresenta uma energia superficial total de 39,41 mN/m, com predomínio da fração polar (24,65 mN/m). Em se tratando de um polímero hidrofílico plastificado com glicerol, seria esperada uma contribuição maior da

componente polar devido a presença dos grupos hidrofílicos. Esse resultado é abordado na literatura por duas possibilidades não excludentes, sendo 1) a formação de complexos de amilose cujos grupos hidroxilas de sua estrutura se voltam para o centro da hélice (197); bem como 2) pela alta mobilidade das cadeias promovidas pelo plastificante que favorecem o direcionamento dos grupos hidroxila para massa da amostra ao invés da atmosfera (198).

O PVOH apresentou energia superficial total de 32,58 mN/m, com componentes polar e dispersiva de 14,4 mN/m e 18,18 mN/m, respectivamente. Os valores são corroborados pela literatura científica, que também apresentam uma contribuição relevante da componente dispersiva, que pode ser justificada pela mobilidade das cadeias, reduzindo a componente polar na superfície do filme, como citado anteriormente para o TPS, bem como pela presença de cerca de 11-13% em massa do copolímero poli (vinil acetato) (199,200).

Por sua vez, a PCL apresentou energia superficial de 29,62 mN/m, com predomínio de contribuição da fração dispersiva, caracterizando seu comportamento hidrofóbico, com valores semelhantes aos encontrados em (128,143).

A partir da energia superficial e suas componentes a 160 °C, foi possível calcular a tensão interfacial entre cada par de componentes utilizando novamente as relações de OWK (Equação 4.12) e de Wu (Equação 4.13):

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2 \left(\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} + \sqrt{\gamma_1^p \gamma_2^p} \right) \quad (4.12)$$

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \left(\frac{4\gamma_1^d \gamma_2^d}{\gamma_1^d + \gamma_2^d} \right) - \left(\frac{4\gamma_1^p \gamma_2^p}{\gamma_1^p + \gamma_2^p} \right) \quad (4.13)$$

A Tabela 9 apresenta os valores calculados para tensão interfacial entre os pares poliméricos:

Tabela 8: Valores de tensão interfacial (γ) entre os pares poliméricos.

Par polimérico	Tensão Interfacial γ (mN/m)	
	Modelo de OWK	Modelo de Wu
TPS/PVOH	1,66	3,04
TPS/PCL	12,54	22,95
PVOH/PCL	5,26	11,16

Valores mais altos de tensão interfacial estão associados a uma baixa interação entre os polímeros, que se reflete em baixa adesão entre as fases (32). Os resultados de tensão interfacial indicaram uma pior interação entre TPS e PCL devido ao alto valor de tensão entre esses (22,95 mN/m), seguida pelo par PVOH-PCL (11,16 mN/m), ao passo que o par hidrofílico TPS-PVOH apresentou o valor mais próximo de zero com 3,04 mN/m. A má interação entre o TPS e a PCL pode ser atribuída a diferença significativa de polaridade entre o TPS, com grande presença de grupos hidroxila presentes no amido e no glicerol, e a PCL com cadeia predominantemente apolar (32,143,201). O mesmo pode ser atribuído a interação entre PVOH e PCL, com a hipótese de que a fração presente no copolímero acetato possa atuar como uma ponte anfifílica, reduzindo tensão interfacial em relação ao par TPS-PCL. Até o momento não foram encontrados na literatura valores de tensão interfacial calculados entre os pares PVOH-PCL e TPS-PVOH.

Por fim, o coeficiente de espalhamento (λ) pode ser determinado pela Equação de Harkins (Equação 4.14) para verificação da ocorrência de molhabilidade total ou parcial.

$$\lambda_{A/B-C} = \gamma_{BC} - \gamma_{AB} - \gamma_{AC} \quad (4.14)$$

Um valor positivo de $\lambda_{A/B-C}$ indica que a fase (A) separa as fases (B) e (C), determinando uma morfologia ternária de molhamento total (*complete wetting*). Valores negativos para todos os coeficientes λ indicariam uma morfologia de molhamento parcial (*partial wetting*), onde os domínios de uma das fases se localizariam na interface das outras duas, de modo que todas as fases se tocariam (128). Dessa forma, foram utilizadas as Equações 4.15 a), b) e c) para determinação do coeficiente de espalhamento. Os valores obtidos estão apresentados na Tabela 10.

$$\lambda_{\text{TPS/PVOH-PCL}} = \gamma_{\text{PVOH-PCL}} - \gamma_{\text{TPS-PVOH}} - \gamma_{\text{TPS-PCL}} \quad (4.15a)$$

$$\lambda_{\text{PVOH/TPS-PCL}} = \gamma_{\text{TPS-PCL}} - \gamma_{\text{PVOH-TPS}} - \gamma_{\text{PVOH-PCL}} \quad (4.15b)$$

$$\lambda_{\text{PCL/TPS-PVOH}} = \gamma_{\text{TPS-PVOH}} - \gamma_{\text{PCL-TPS}} - \gamma_{\text{PCL-PVOH}} \quad (4.15c)$$

Tabela 9: Coeficientes de espalhamento obtidos segundo o modelo de OWK e o Modelo de Wu (λ).

Par polimérico	Coeficiente de espalhamento λ (mN/m)	
	Modelo de OWK	Modelo de Wu
$\lambda_{\text{TPS/PVOH-PCL}}$	- 8,94	-14,84
$\lambda_{\text{PVOH/TPS-PCL}}$	5,62	8,75
$\lambda_{\text{PCL/TPS-PVOH}}$	-16,14	-31,06

$\lambda_{\text{AA/BB-CC}}$: Coeficiente de espalhamento do polímero AA na interface de BB e CC.

Pode-se observar a partir dos valores calculados que $\lambda_{\text{PVOH/TPS-PCL}}$ apresentou um valor positivo de 8,75 mN/m, indicando uma tendência do PVOH se espalhar entre as fases TPS e PCL. Portanto, a abordagem utilizada indica uma morfologia em que o PVOH se localiza na interface entre o TPS, que forma uma fase contínua, em maior concentração, e os domínios dispersos de PCL. Desse modo, considerando blendas imiscíveis sugere-se uma tendência a formação de uma microestrutura do tipo matriz-*core-shell* ou bicontínuo-dispersa (127), representadas pelo diagrama da Figura 27, no qual o TPS está representado na cor mais escura, PVOH na cor intermediária e a PCL na cor mais clara. Esses resultados serão abordados novamente na Seção 5.3.4 a partir das micrografias.

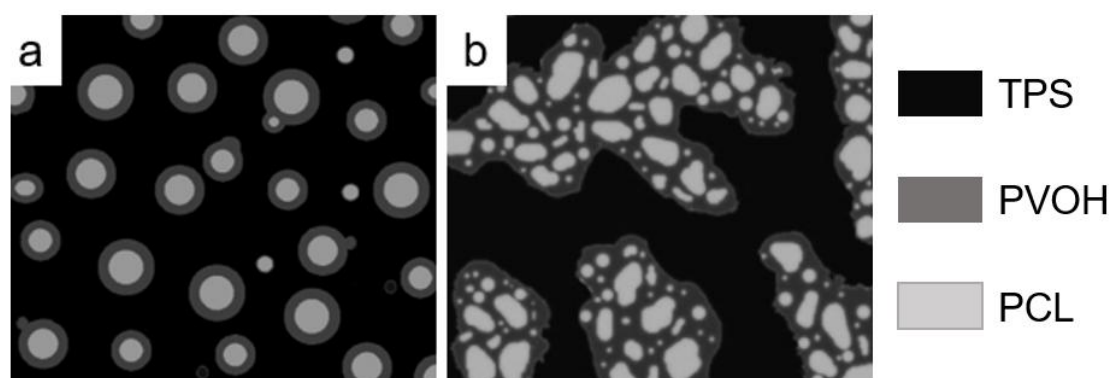


Figura 27: Diagrama das morfologias esperadas considerando espalhamento total do PVOH entre TPS e PCL para as composições da blenda. A) Matriz-core-shell. B) Bicontínuo-dispersa Fonte: Adaptado de Ravati e Favis (2010) (127).

5.3.4 Análise morfológica

A Seção 5.3.4 apresenta a análise morfológica das blendas ternárias TPS/PVOH/PCL com o objetivo de investigar as previsões obtidas na análise de tensão interfacial, que indicaram a tendência de o PVOH se posicionar na interface entre a fase contínua de TPS e os domínios dispersos de PCL. Inicialmente, a morfologia foi observada nos *pellets* produzidos na primeira extrusão (Seção 5.3.4.1), por Microscopia de Força Atômica (AFM), para verificar a distribuição das fases nos *pellets*. Em seguida, a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi empregada na seção transversal dos filmes (Seção 5.3.4.2) para avaliar se a organização morfológica prevista e observada nos *pellets* foi mantida após a conformação em matriz plana.

5.3.4.1 Microscopia de força atômica (AFM)

A análise morfológica por AFM foi empregada com o objetivo de explorar o contraste entre as fases a partir de suas propriedades nanomecânicas. Essa abordagem tornou-se necessária, uma vez que as análises por MEV não permitiram distinguir a interface entre as fases de TPS e PVOH nos diferentes protocolos de mistura propostos na Fase 2 deste trabalho (Figura 22).

Nesse contexto, após a plastificação conjunta do TPS e do PVOH (extrusão 1), realizou-se uma segunda extrusão para incorporação da PCL. Nos casos em que não houve adição de PCL, as formulações de TPS e PVOH foram

extrudadas novamente para garantir uma história térmica equivalente para todas as formulações (extrusão 2). Assim, as análises por AFM foram conduzidas com os *pellets* oriundos da extrusão 2, os quais posteriormente seriam extrudados pela terceira vez a fim de produzir os filmes planos (extrusão 3). Dessa forma, foi possível avaliar a organização estrutural das blendas após a etapa de composição e correlacioná-la às morfologias obtidas nos filmes processados.

Considerando o caráter exploratório da técnica para observação morfológica de blendas de TPS, bem como as limitações operacionais de uso do equipamento, foi selecionado um conjunto reduzido de formulações representativas dos diferentes sistemas desenvolvidos. Este conjunto incluiu blendas binárias ricas em TPS – (90TPS)/10PCL e (90TPS)/10PVOH –, uma blenda rica em PVOH – (80PVOH)/20PCL – e uma blenda ternária com alto teor de PVOH e PCL – (56TPS/24PVOH)/20PCL.

A Figura 28 apresenta as micrografias obtidas por microscopia óptica (MO) das regiões preparadas por ultracriomicrotomia para cada uma das formulações. As micrografias (MO) foram registradas no microscópio acoplado ao próprio equipamento AFM para escolha da região de análise. Todas as regiões possuem em torno de 0,2 mm x 2 mm.

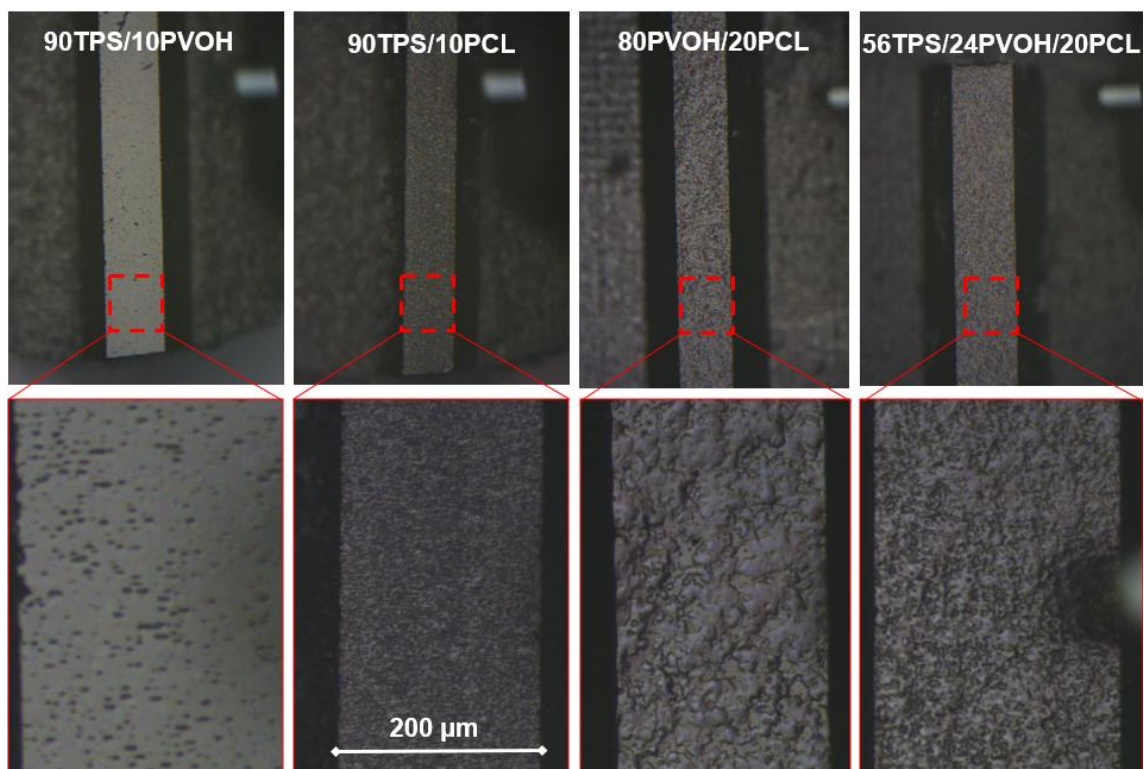


Figura 28: Micrografias obtidas MO preparadas para AFM. Fonte: Próprio autor.

Observa-se que, mesmo após o corte em temperatura criogênica, as superfícies exibem elevada rugosidade, possivelmente associada a expansão e contração térmicas diferenciais entre as fases somada a presença de umidade nos polímeros higroscópicos (202). Nota-se ainda a formação de cavidades, especialmente nas blendas contendo TPS e PVOH, comportamento semelhante ao observado nas micrografias obtidas por MEV na Fase 2 para as blendas TPS/PVOH (Figura 22).

A partir da análise AFM foram obtidas imagens de topografia, adesão da ponteira e propriedades nanomecânicas (módulo) para cada formulação. A Figura 29 apresenta as imagens adquiridas para a blenda 90TPS/10PVOH. A região amplificada contém um artefato em branco, que pode ser desconsiderado.

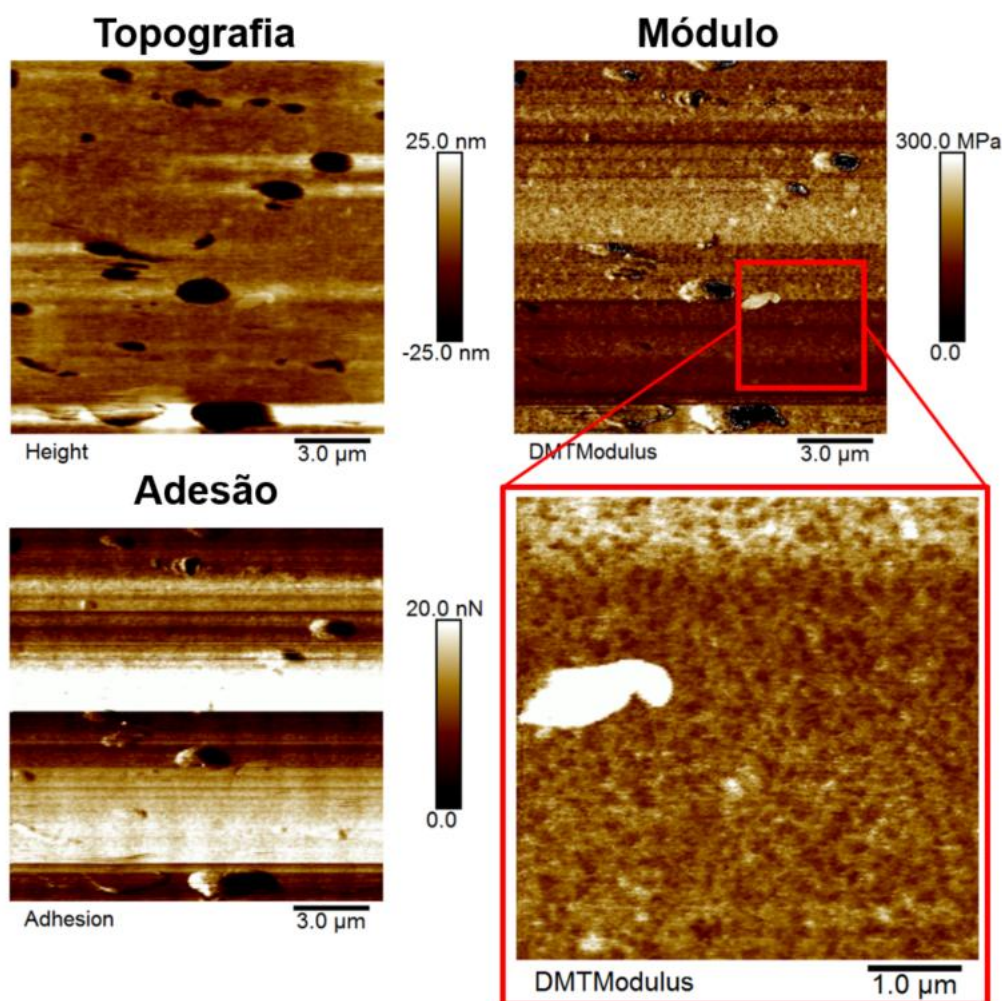


Figura 29: Imagens de topografia, módulo e adesão obtidas por AFM da blenda 90TPS/10PVOH. Fonte: Próprio autor.

A blenda 90TPS/10PVOH apresenta porosidade, a qual, conforme discutido anteriormente, pode estar relacionada à liberação de vapores provenientes de uma decomposição inicial do glicerol ou, ainda, de umidade residual presente no material durante o processamento. Uma outra possível causa seria a expansão e retração desigual das fases devido à umidade presente e à temperatura criogênica durante a preparação da amostra por ultracriomicrotomia. Com exceção dos poros, o mapa topográfico revela uma estrutura relativamente homogênea, a qual também observada por Pantelic *et al.* (2021), pode ser atribuída a forte interação por ligações de hidrogênio entre os polímeros (36).

Na Figura 29, são observados contrastes na forma de linhas horizontais nos mapas de módulo e de adesão, o que é um indicativo típico de contaminação da ponteira. Esse fenômeno ocorre quando moléculas de baixa massa molar podem aderir e desprender da ponteira durante a varredura, como observado por Kovtun, Casas e Cuberes (2024) (24). Esse efeito sugere que a plastificação não ocorre de maneira homogênea na matriz, resultando em regiões ricas em amido, regiões ricas em PVOH e outras enriquecidas com glicerol. Esse comportamento é melhor avaliado a partir de uma ampliação do mapa de módulo, no qual se torna possível observar fases interpenetradas, diferenciadas pelos níveis de rigidez revelados pela escala de cores. Domene-López *et al.* (2019) analisaram filmes de amido termoplástico de diversas fontes vegetais por AFM, e associaram o contraste de cores apresentado às regiões mais ou menos plastificadas por glicerol (105).

A Figura 30 apresenta as imagens adquiridas para blenda 90TPS/10PCL.

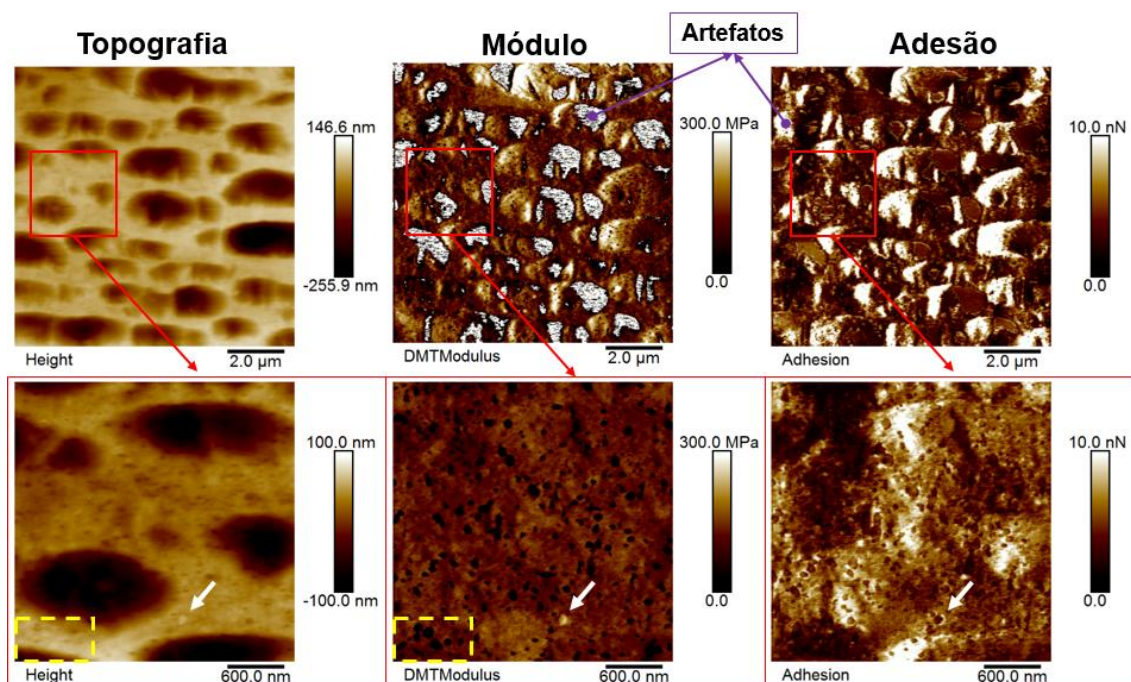


Figura 30: Imagens de topografia, módulo e adesão obtidas por AFM da blenda 90TPS/10PCL. Fonte: Próprio autor.

A Figura 30 apresenta as imagens obtidas por microscopia de força atômica para a blenda 90TPS/10PCL. A porosidade observada ocorre em escala nanométrica, diferentemente do que foi visto para a blenda 90TPS/10PVOH, cuja

porosidade é visível já por microscopia óptica (Figura 28). Nos mapas de módulo e adesão, a topografia acidentada da amostra gerou artefatos, que estão indicados pelas setas em roxo. Ainda assim, é possível identificar uma matriz contínua (TPS), representada pela cor marrom nos mapas de módulo, presente em maior concentração.

A análise revela que os poros presentes chegam a ocupar aproximadamente 30% da área da imagem, sugerindo que a fase TPS, ao intumescer absorvendo umidade, possa deixar a fase PCL rebaixada na topografia e recoberta por uma fina camada rica em glicerol. Essa interpretação explicaria por que essas regiões apresentam módulo elevado, mas também alta adesão, comportamento que pode ser associado a presença de glicerol livre na interface (24). A seta branca nas micrografias ampliadas indica o que pode ser uma gota de PCL sobreposta na superfície de análise, uma vez que esta se apresenta com maior valor de módulo, com um tamanho semelhante às áreas rebaixadas, e baixa adesão à ponteira. Mittal *et al.* (2015) descreveram um fenômeno semelhante em blendas 50%*m* TPS/ 50%*m* PLA, nas quais a fase TPS intumescida se destacava em altura no mapa topográfico, sugerindo diferenças de expansão e retração das fases. Essa interpretação também encontra paralelos nas observações de Sarazin *et al.*, (2008) e Taguet, Huneault e Favis (2009) para blendas PE/TPS plastificado com glicerol, nas quais uma fina camada de glicerol recobria regiões ricas em amido, e é coerente com os resultados de MEV obtidos na Fase 3 e com as observações de Gajdosova *et al.* (2020) para blendas binárias TPS/PCL (162,202,203,43).

Ainda na Figura 30, a ampliação dos mapas revela duas fases distintas: uma matriz contínua (TPS) com módulo em torno de 150 MPa e domínios dispersos de baixo módulo (<20 MPa), representados pela coloração mais escura. O destaque pontilhado em amarelo no canto inferior esquerdo das imagens mostra que regiões de baixo módulo não estão necessariamente associadas a vazios, podendo representar áreas localmente enriquecidas em glicerol, possivelmente concentrado nas interfaces entre o amido e a PCL.

A Figura 31 apresenta uma região distinta da blenda 90TPS/10PCL, na qual destacou-se a presença de uma fração de grânulo de amido residual. É

possível observar os anéis de crescimento do amido, que são estruturas na forma de cascas semicristalinas alternadas com espessuras entre 100 e 400 nm (204).

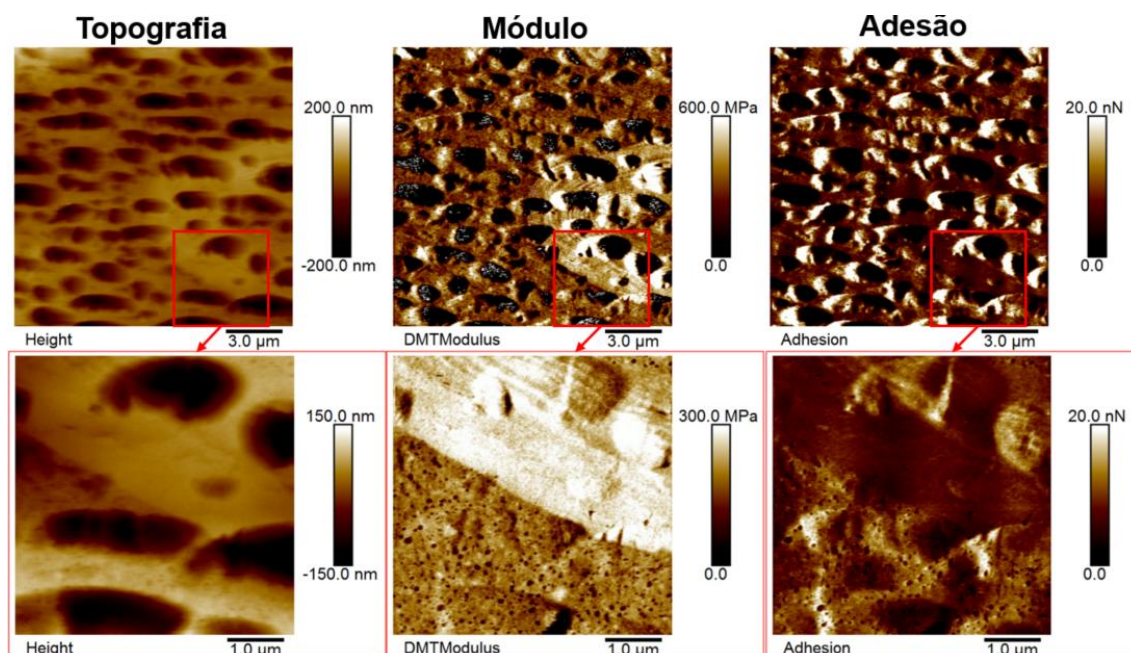


Figura 31: Imagens de topografia, módulo e adesão obtidas por AFM de uma segunda região da blenda 90TPS/10PCL. Fonte: Próprio autor.

A Figura 32 apresenta as imagens adquiridas para a blenda binária sem amido, na formulação 80PVOH/20PCL.

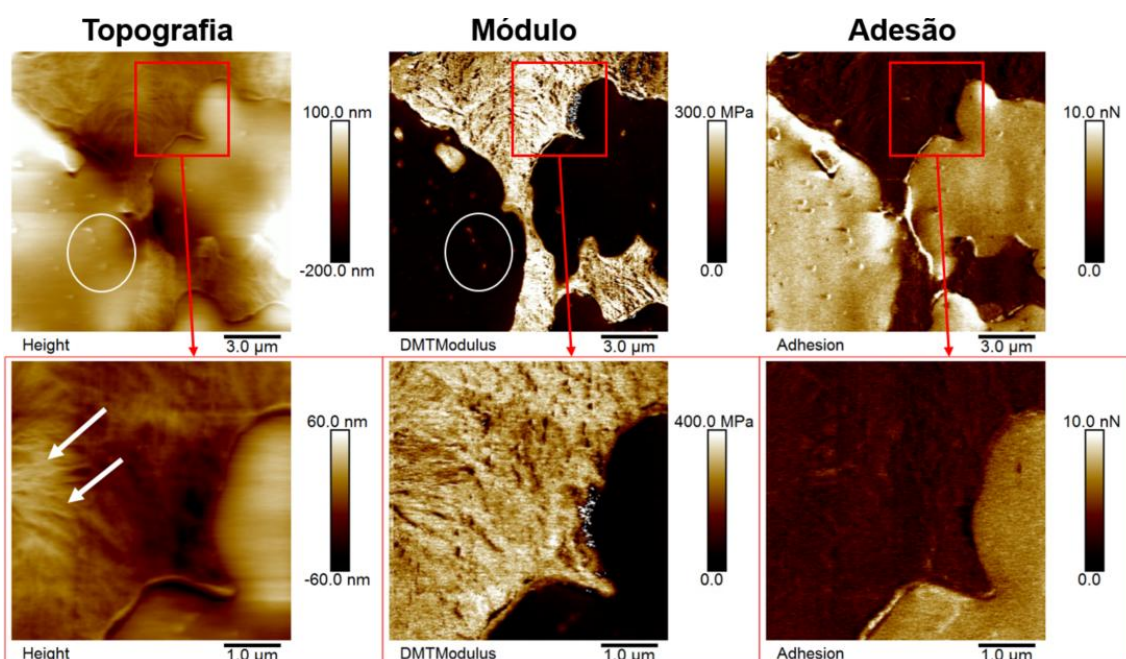


Figura 32: Imagem de topografia, módulo e adesão obtidas por AFM da blenda 80PVOH/20PCL. Fonte: Próprio autor.

É possível observar uma clara distinção entre as duas fases, sendo a PCL representada pela fase de alto módulo, com coloração clara, e o PVOH, de baixo módulo, aparece na cor escura, formando a matriz. É relevante destacar que a matriz de PVOH apresenta um aspecto de intumescimento, com topografia mais elevada em relação à PCL, além de um grande contraste associado a resposta de adesão à ponteira do AFM. A fase PCL se distribui tanto em domínios discretos, da ordem de $0,5 \mu\text{m}$, dispersos na matriz de PVOH (circunferência branca), quanto em domínios extensos que ultrapassam os limites da área de varredura ($15 \mu\text{m}$), comportamento que será melhor explorado através das micrografias de MEV na Fase 3. Observam-se ainda características típicas de esferulitos na fase PCL, como a presença de lamelas cristalinas indicadas pelas setas brancas, enquanto o PVOH aparenta estar completamente amorfo, provavelmente devido ao seu estado intumescido (205).

A Figura 33 apresenta as micrografias obtidas para a formulação ternária 56TPS/24PVOH/20PCL.

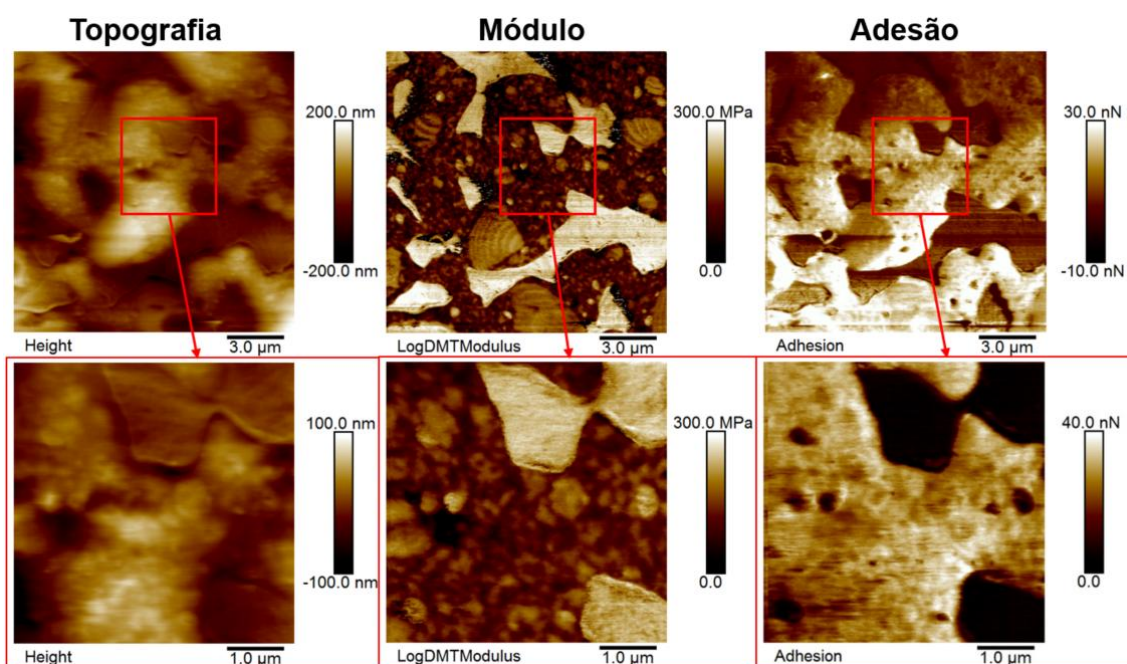


Figura 33: Imagem de topografia, módulo e adesão obtidas por AFM da blenda 56TPS/24PVOH/20PCL. Fonte: Próprio autor.

Com base nas análises anteriores, e a partir do mapa de módulo, propõe-se que as regiões mais claras correspondam à fase PCL, as regiões de coloração intermediária ao TPS, e as regiões mais escuras ao PVOH. No entanto, a hipótese de que as cores intermediárias estejam associadas as fases ricas em polímero (TPS e/ ou PVOH) e as mais escuras ricas em glicerol não pode ser desprezada (24). A distinção entre as fases hidrofílicas é complexa, de modo que não se descarta a existência de uma morfologia interpenetrada entre TPS e PVOH (21,206).

Nesta amostra, observa-se claramente a presença de fragmentos de grânulos de amido não gelatinizados na forma de conchas. A matriz apresenta uma morfologia semelhante à observada na amostra 90TPS/10PVOH, porém com uma proporção visivelmente maior da fase de PVOH, apesar de não resolvida, representada pela coloração marrom escura na imagem de módulo amplificada. Ainda assim, não são observadas interfaces bem definidas entre os polímeros hidrofílicos, especialmente ao considerar a possibilidade de regiões localmente mais ricas em polímero e outras em plastificante, seja glicerol ou

umidade (24). A fase PCL, por sua vez, apresenta uma distribuição ampla de tamanhos, incluindo domínios submicrométricos.

Em síntese, as análises AFM forneceram informações sobre a morfologia das blendas de TPS, PVOH e PCL a partir de contrastes de topografia, módulo e adesão. Apesar da dificuldade em distinguir as fases hidrofílicas de TPS e PVOH, devido à sua afinidade interfacial, foi possível identificar padrões característicos para cada sistema. Nas blendas binárias ricas em TPS, a morfologia se mostrou mais homogênea, com regiões de menor rigidez associadas à heterogeneidade na distribuição do glicerol. Por outro lado, nas formulações com alto teor de PVOH, a matriz apresentou aspecto intumescido e maior adesão à ponteira, sugerindo retenção do plastificante. A fase PCL, foi identificada por seu alto módulo e estrutura semicristalina, e exibiu domínios distribuídos em uma ampla faixa de tamanhos.

As micrografias das blendas binárias corroboram com os resultados de tensão interfacial, que indicaram forte interação para o par TPS/PVOH e baixa interação para os pares TPS/PCL e PVOH/PCL. Entretanto, para a blenda ternária, não foi possível identificar completamente as previsões de morfologia sugeridas pelos coeficientes de espalhamento (*matriz-core-shell* e bicontínuo-dispersa) e exemplificadas nos diagramas exibidos na Figura 27, uma vez que não se identificou o espalhamento total da fase PVOH entre as fases TPS e PCL. A blenda 56TPS/24PVOH/20PCL apresentou a PCL como fase dispersa, distribuída em uma matriz hidrofílica TPS/PVOH. Esses achados reforçam a complexidade estrutural das blendas estudadas e o desafio de caracterizar sistemas predominantemente hidrofílicos.

5.3.4.2 Microscopia eletrônica de varredura dos filmes de blendas ternárias

A análise morfológica por MEV foi conduzida com o objetivo de compreender como as concentrações dos componentes TPS, PVOH e PCL afetam a organização morfológica das blendas. Esta etapa buscou avaliar a correspondência entre a morfologia observada e as previsões termodinâmicas baseadas no modelo de Harkins, bem como verificar a preservação da morfologia exibida nos *pellets* (seção 5.3.4.1) após o processamento em filmes.

Na impossibilidade de se determinar um solvente que extraísse uma das fases hidrofílicas sem afetar a outra, foi realizada apenas a extração da fase PCL por dissolução em clorofórmio. Na Figura 34 é possível verificar para a formulação (72TPS/ 18PVOH)/ 10PCL que a extração não provocou alterações perceptíveis na matriz hidrofílica (TPS/PVOH), de modo que os vazios observados nas micrografias representam os domínios anteriormente ocupados pela PCL.

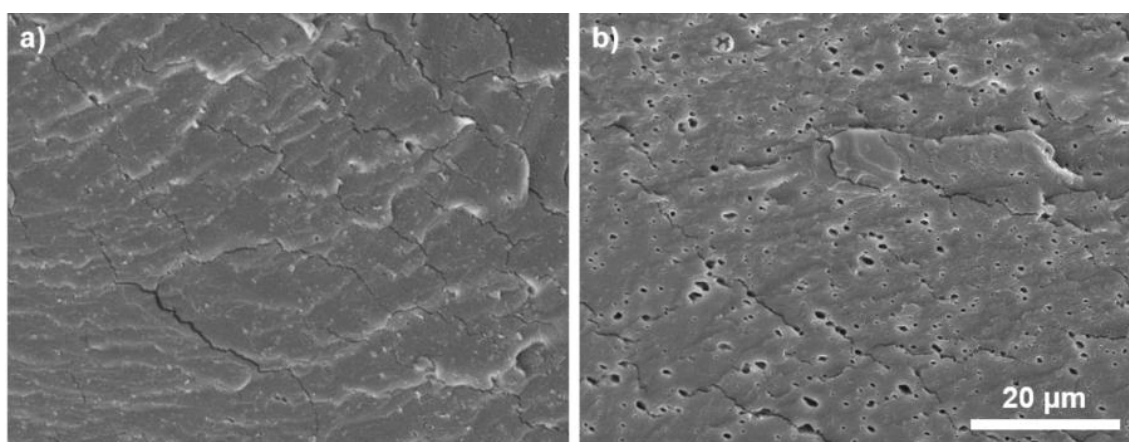


Figura 34: Micrografias obtidas por MEV para blenda (72TPS/18PVOH)/10PCL. a) Sem extração da PCL. b) Com extração de PCL. Fonte: Próprio autor.

A Figura 35 apresenta as micrografias da seção transversal criofaturada e submetida à extração de cada uma das formulações produzidas na forma de filmes. Devido ao volume de amostras e tendências de comportamento para alguns grupos, as micrografias estão orientadas na horizontal conforme a concentração da blenda hidrofílica binária (TPS/ PVOH), sendo de cima para baixo 100% em massa de TPS, 90/10, 80/20, e 70/30 (TPS/PVOH). Na vertical, as micrografias estão organizadas segundo a concentração de PCL, sendo da coluna da esquerda para direita 0%*m*, 5%*m*, 10%*m* e 20%*m*.

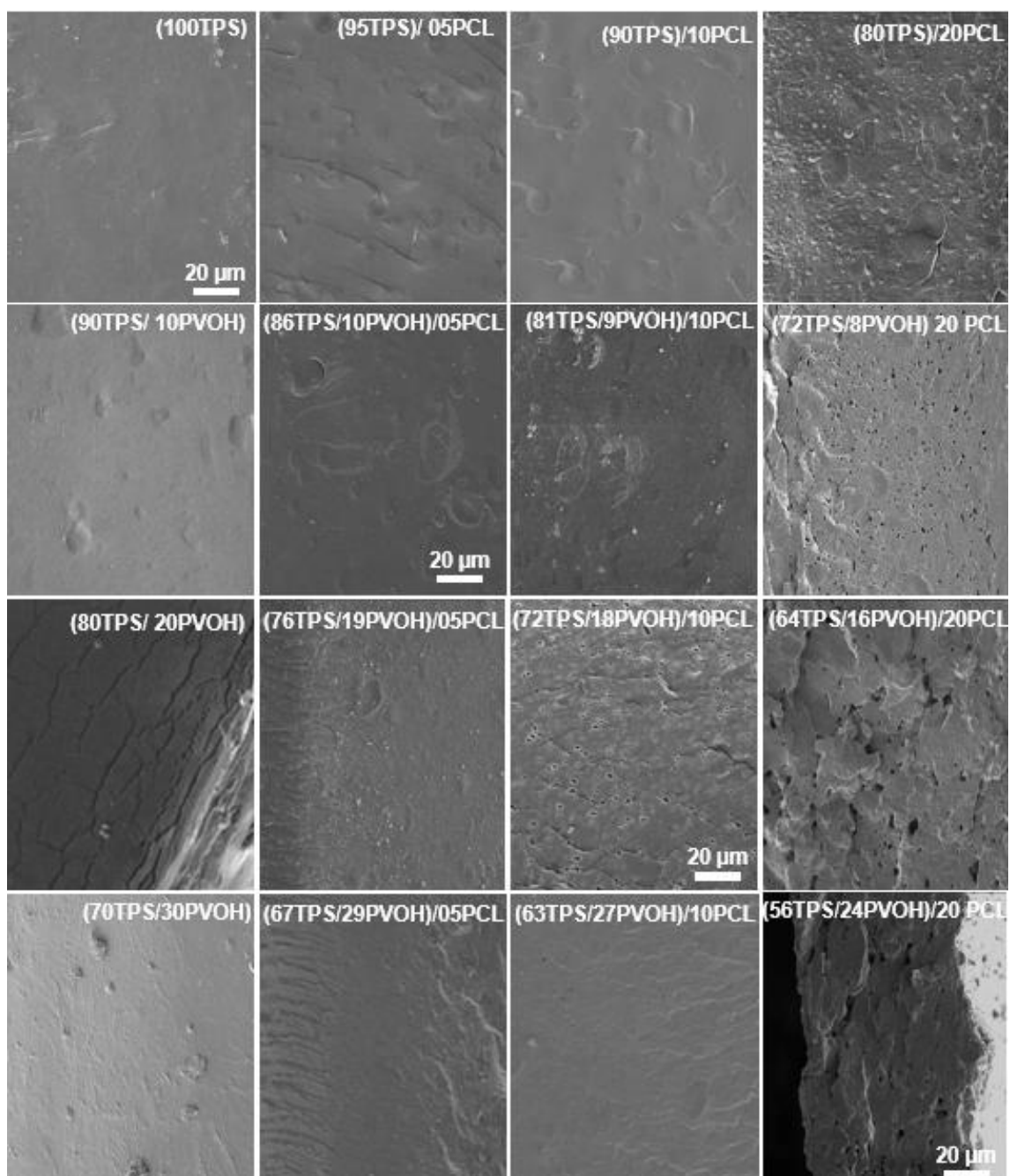


Figura 35: Micrografias obtidas por MEV da seção transversal dos filmes das formulações da Fase 3. Extração em clorofórmio por 3-5 min. Magnificação de 2000x. Fonte Próprio autor.

De modo geral, as micrografias não apresentaram sinais de porosidade proveniente de bolhas de água (*foaming*), como observado nas imagens obtidas para as blendas binárias na Fase 2 (Figura 22).

Nas blendas TPS/PVOH, a morfologia observada por MEV se apresenta mais homogênea em relação as formulações da Fase 2, revelando uma melhor homogeneização. Observou-se ainda que, quanto maior o teor de PVOH, menor a quantidade de grânulos de amido não gelatinizados, sugerindo que o aumento na viscosidade promovido pelo PVOH intensificou as tensões sob fluxo impostas sobre o TPS durante o processamento, resultando em desestruturação mais eficiente (207). Essa redução dos grânulos pode ser observada em detalhe na Figura 36 a) e b). Esse efeito também foi reportado por Mao *et al.* (2000), que, ao comparar o TPS puro com uma blenda contendo apenas 9% de PVOH, verificou a ausência de grânulos residuais nesta última (113). O Apêndice B apresenta uma tabela com os dados de diâmetro médio (Dm), diâmetros mínimo (Dmin) e máximo (Dmax) dos grânulos de amido remanescentes.

Nessas blendas também não foi observada distinção entre as fases TPS e PVOH, em concordância com trabalhos que utilizaram teores de até 40% m PVOH (18,27,208,209). Em outros estudos, foi relatada evidência de separação de fases em sistemas com teores iguais ou superiores a 50% m de PVOH, produzidas por processamento termomecânico ou solução em solvente (19,111,178).

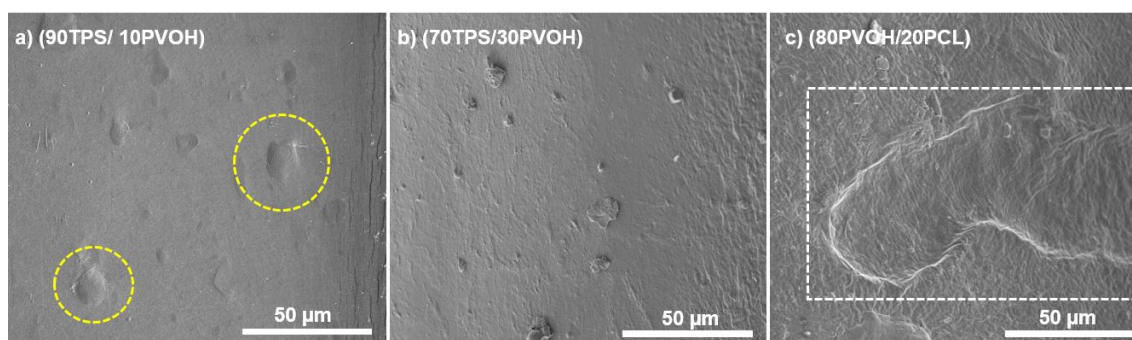


Figura 36: Micrografias obtidas por MEV da seção transversal dos filmes das formulações: a) (90TPS/10PVOH); b) (70TPS/30PVOH); c) (80PVOH/20PCL). Extração em clorofórmio por 3 min. Magnificação de 2000x. Fonte Próprio autor.

Já a blenda (80PVOH) / 20PCL, em detalhe na Figura 36 c), apresentou uma morfologia marcada por domínios relativamente extensos de PCL, variando de 50 a 400 µm ao longo da seção transversal. Essa característica pode estar

associada à grande diferença de viscosidade entre PVOH e PCL nas condições de processamento, favorecendo a formação de domínios mais amplos da fase PCL. Huang *et al.* (2019) também relataram separação de fases em blendas de PVOH/PCL produzidas por extrusão, atribuindo o fenômeno à baixa interação entre os polímeros e às diferenças significativas nas temperaturas de fusão. Nesse mesmo estudo, foi observado enriquecimento superficial em corpos de prova injetados de 70%*m*/30%*m* PVOH/PCL quando se utilizou um PVOH de baixa massa molar e grau de hidrólise de 88% (45).

Nas blendas TPS/PCL, mesmo com 5 minutos em clorofórmio não foi possível observar claramente os domínios da PCL nas formulações com até 10%*m* de PCL. Esta observação é condizente com o trabalho de Ninago *et al.* (2015), que não observou domínios de PCL na concentração de até 10%*m* em blendas com TPS. Os autores atribuíram esse comportamento a um certo grau de interação entre os grupos hidroxila do TPS e carboxila da PCL (101,210). A Figura 37 mostra em mais detalhes as formulações a) (100TPS), b) (90TPS/10PCL) e c) (80TPS/20PCL). Na micrografia referente a blenda (80TPS)/20PCL, as gotas de PCL estão destacadas em azul. Uma possível razão para essa discrepância será melhor discutida junto às blendas ternárias.

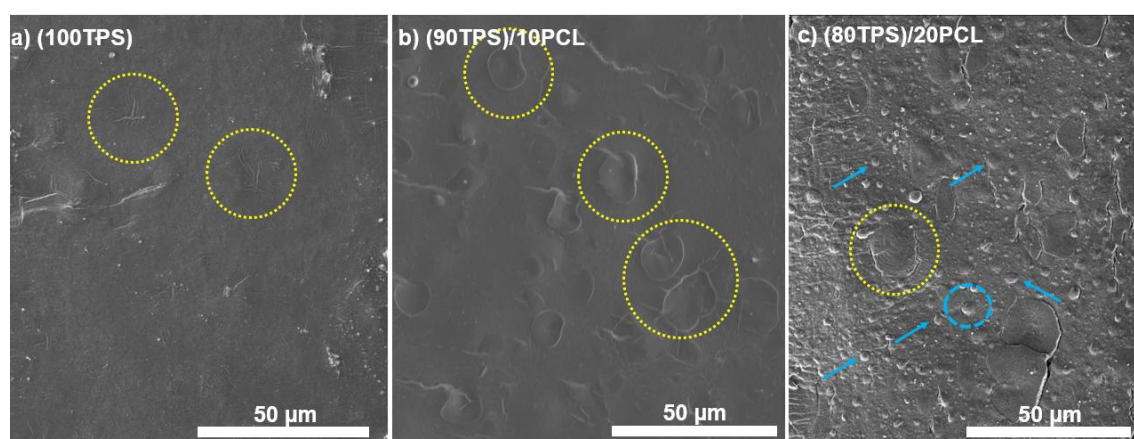


Figura 37: Micrografias obtidas por MEV da seção transversal dos filmes das formulações: a) (100TPS); b) (90TPS)/10PCL; c) (80TPS)/20PCL. Grânulos residuais destacados em amarelo, PCL em azul. Extração por clorofórmio por 5 min. Magnificação de 2000x. Fonte Próprio autor.

Além disso, observou-se um aumento na quantidade de fragmentos de amido não gelatinizado com o incremento da concentração de PCL, o que sugere que a PCL possa ter atuado como agente lubrificante interno durante o processamento, inibindo parcialmente a completa desestruturação dos grânulos de amido (105,30,104). Nas blendas ternárias, esse efeito parece competir com o aumento da tensão viscosa proporcionada pelo PVOH, mas não foram identificadas tendências claras nessas formulações.

Enquanto na blenda binária TPS/PCL, os domínios de PCL se tornaram evidentes apenas com 20%*m/m* na blenda, as formulações com base hidrofílica TPS/PVOH (90%/10%), apresentou domínios visíveis com 10%*m/m* PCL, e nas blendas TPS/PVOH (80%/20%) e (70%/30%), eles puderam ser observados em concentrações de 5%*m/m*. Além disso, nas formulações (80/20)/20%PCL e (70/30)/20%PCL foram identificados padrões de tamanho ainda maiores para fase dispersa. Essas observações indicam que a presença e maior concentração do PVOH nas blendas ternárias tenha levado a um aumento dos domínios da fase PCL nas blendas TPS/PVOH/PCL. A Tabela 11 apresenta os dados para PCL de raio médio numérico (R_n), raio médio volumétrico (R_v) e a razão de polidispersividade (R_v/R_n). Os histogramas da distribuição de tamanhos encontram-se no Apêndice C.

Tabela 10: Valores de raio médio numérico (R_n), raio médio volumétrico (R_v) e a razão de polidispersividade (R_v/R_n).

Formulações	R_n (μm)	R_v (μm)	R_v/R_n
(100TPS)	-	-	-
(95TPS)/ 05PCL	-	-	-
(90TPS)/ 10PCL	-	-	-
(80TPS)/ 20PCL	$0,81 \pm 0,57$	$1,51 \pm 0,88$	$1,87 \pm 1,18$
(90TPS/ 10PVOH)	-	-	-
(86TPS/ 10PVOH)/ 05PCL	-	-	-
(81TPS/ 9PVOH)/ 10PCL	-	-	-
(72TPS/ 8PVOH)/ 20 PCL	$0,08 \pm 0,13$	$0,52 \pm 0,46$	$6,25 \pm 6,18$
(80TPS/ 20PVOH)	-	-	-
(76TPS/ 19PVOH)/ 05PCL	$0,10 \pm 0,03$	$0,14 \pm 0,05$	$1,37 \pm 1,18$
(72TPS/ 18PVOH)/ 10PCL	$0,19 \pm 0,12$	$0,49 \pm 0,32$	$2,56 \pm 2,38$
(64TPS/ 16PVOH)/ 20PCL	$0,19 \pm 0,27$	$1,73 \pm 1,57$	$9,21 \pm 9,04$
(70TPS/30PVOH)	-	-	-
(67TPS/ 29PVOH)/05PCL)	$0,12 \pm 0,05$	$0,08 \pm 0,03$	$1,54 \pm 1,46$
(63TPS/ 27PVOH)/10PCL)	$0,09 \pm 0,07$	$0,29 \pm 0,20$	$3,02 \pm 2,93$
(56TPS/ 24PVOH)/20PCL)	$0,15 \pm 0,83$	$16,69 \pm 16,58$	$112,98 \pm 112,97$
(80PVOH)/ 20PCL	$43,07 \pm 17,82$	$57,05 \pm 23,36$	$1,32 \pm 48,48$

A morfologia de blendas ternárias TPS/PVOH/PCL não estão abordadas na literatura científica até este momento. A discussão a seguir é apenas uma abertura inicial para trabalhos futuros.

A morfologia de uma blenda é fruto da competição de diversos fatores que influenciam sobre a cominuição (quebra das gotas) e a coalescência (fusão das gotas) da fase dispersa (120). A cominuição está associada ao número de capilaridade (Ca), sendo favorecida com o aumento da viscosidade da matriz e com a redução da tensão interfacial, segundo a Equação 3.4 (130). A coalescência pode ser explicada por dois parâmetros principais: 1) a frequência de colisões entre partículas da fase dispersa, que aumenta com o quadrado da concentração dessa fase e é inversamente proporcional ao tamanho de suas partículas; e 2) a capacidade da blenda de drenar o filme da fase matriz existente entre duas partículas da fase dispersa, até que uma espessura crítica seja alcançada para efetivação da coalescência. A drenagem do filme é favorecida por baixas tensões interfaciais e baixa viscosidade da matriz (136).

Neste trabalho, não foi possível obter os valores de viscosidade dos componentes, por isso foi considerado o valor de torque obtido no reômetro para 3 minutos de cisalhamento, considerando sua proporcionalidade a viscosidade e tempo de residência na extrusora, respectivamente (136,183). Os valores obtidos neste trabalho para o torque de cada componente, e de tensão interfacial dos pares poliméricos estão dispostos na Tabela 12.

Tabela 11: Valores de torque dos componentes da blenda ternária e de tensão interfacial entre os pares poliméricos.

Componentes da blenda	Torque em 3 min (Nm)	Pares poliméricos	Tensão interfacial (mN/m)
TPS (Mi_1)	2,8	TPS/PVOH	3,04
PVOHp	16,5	TPS/PCL	22,95
PCL	1,6	PVOH/PCL	11,16

No sistema TPS/PCL, a matriz de TPS apresenta viscosidade superior à da PCL e elevada tensão interfacial. Embora a maior viscosidade da matriz tenda a favorecer a quebra, o efeito da alta tensão interfacial prevalece, reduzindo o número de capilaridade e limitando a deformação e fragmentação das gotas de

PCL durante o processamento. Além disso, Li e Favis (2010) apontam um elevado caráter elástico do TPS no estado fundido, o que atua como barreira para a coalescência, dificultando o crescimento das partículas de PCL (100,65,173).

Dessa forma, em baixos teores de PCL, a fase dispersa permanece com partículas muito pequenas ou recobertas pela matriz, pouco visíveis nas micrografias (101,210). Apenas com a elevação do teor de PCL para cerca de 20% m/m, o aumento da frequência de colisões entre as partículas da fase dispersa favorece algum crescimento, permitindo a observação dos domínios.

Quando o PVOH está presente na matriz hidrofílica com o TPS, a viscosidade do sistema aumenta significativamente devido ao alto torque do PVOH, e a tensão interfacial com a PCL diminui. Em um modelo puramente viscoso, esse aumento de viscosidade aliado à menor tensão interfacial tenderia a favorecer a coalescência. No entanto, a possível localização preferencial do PVOH na interface TPS/PCL (coeficiente de espalhamento positivo) e a maior viscoelasticidade do PVOH reduzem a eficiência da coalescência (211,23).

Ao mesmo tempo, a menor tensão interfacial diminui a barreira para a coalescência das gotas. Sugere-se que desse modo, os domínios de PCL estão evidentes em menores teores (5% a 10% m/m) e a polidispersividade aumenta com o teor de PCL, refletindo a coexistência de partículas grandes e pequenas nas formulações ternárias com 20% m PCL, como pode ser observado na Figura 38 para blenda (56TPS/16PVOH)/20PCL. Essa hipótese corrobora as micrografias das blendas (80PVOH)/PCL (Figura 36 c)) com domínios extensos de PCL.

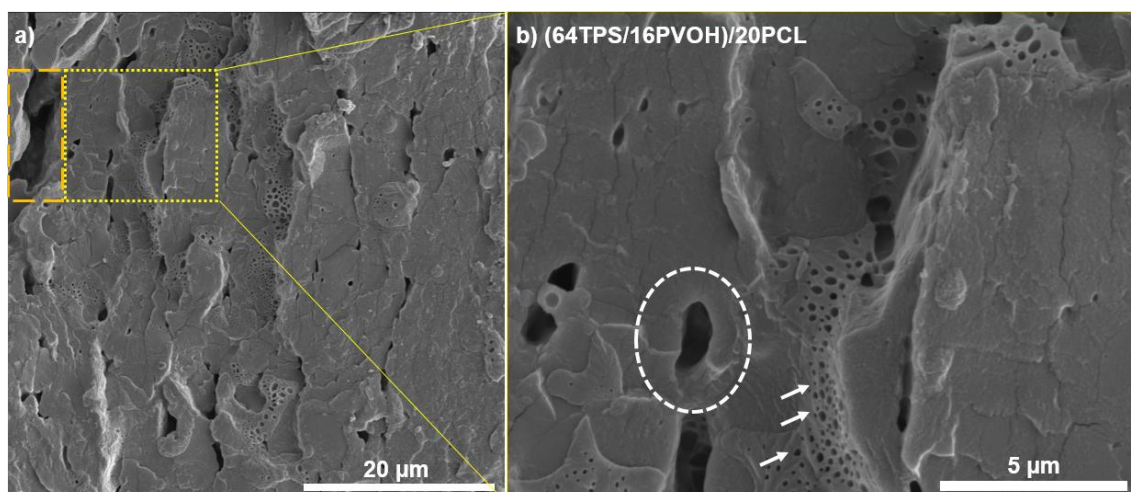


Figura 38: Micrografias obtidas por MEV da seção transversal do filme (64TPS/16PVOH)/20PCL. a) Aumento 5000x; b) Aumento 20.000x. Destaque para polidispersividade de gotas. Extração por clorofórmio por 3 min. Fonte Próprio autor.

De modo geral, a morfologia observada tanto por AFM quanto por MEV não foi suficiente para confirmar as predições teóricas baseadas no coeficiente de espalhamento, indicando que fatores adicionais influenciam a organização das fases. A distribuição e o tamanho dos domínios de PCL variam consideravelmente com as concentrações dos componentes, sendo as frações de PVOH e PCL determinantes também no grau de desestruturação do amido. Comparando-se as amostras em forma de *pellets* e de filmes, verificou-se que a morfologia dos filmes não apresenta distorções em relação àquela observada nos *pellets* por AFM, mas exibe um aspecto mais homogêneo.

5.3.5 Calorimetria exploratória diferencial

A técnica de DSC foi empregada com o objetivo de investigar o comportamento térmico das blendas após o processamento por extrusão com matriz plana, bem como indícios de cristalinidade dos materiais. A análise do primeiro aquecimento permitiu identificar eventos associados à fusão da PCL, à retrogradação do amido e cristalização induzida por processamento do TPS, e às transições térmicas possivelmente relacionadas à reorganização das cadeias poliméricas com a evaporação da água residual. Por outro lado, a análise das

curvas DSC no resfriamento permitiu uma interpretação mais completa em relação a eficiência da plastificação e da cristalização.

A Figura 39 apresenta as curvas de fluxo de calor durante o primeiro aquecimento para o (TPS), o PVOH plastificado (PVOHp), e as blendas binárias entre TPS e PVOH.

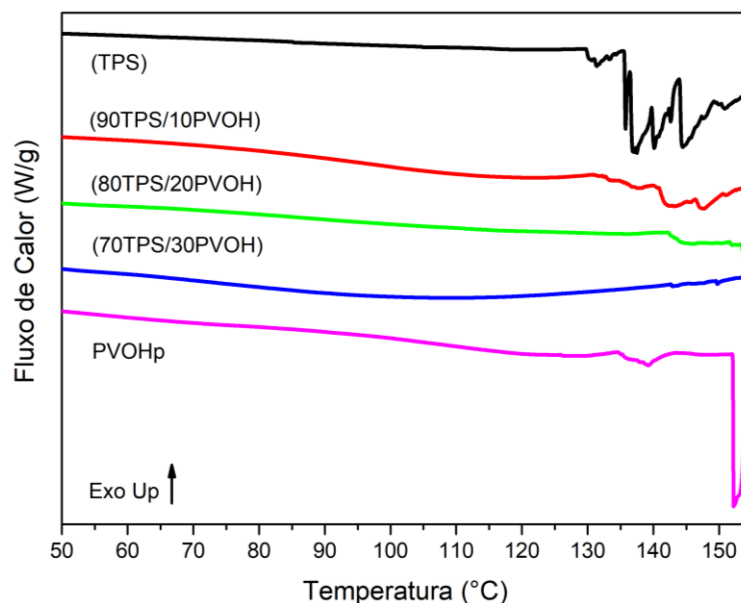


Figura 39: Curvas DSC do primeiro aquecimento do TPS, PVOHp e suas blendas (Fase 3). Fonte: Próprio autor.

A sensibilidade da análise DSC não foi suficiente para evidenciar transições vítreas para ambos polímeros. Na curva correspondente ao TPS, observa-se um conjunto de eventos endotérmicos iniciando por volta de 130 °C, composto por um ombro entre 130 °C e 137,5 °C, seguido por uma sequência de diversos picos até o final da rampa, em 155 °C. Esse comportamento é geralmente atribuído à liberação de moléculas de “*água estrutural*” associadas à matriz hidrofílica por ligações de hidrogênio (86), seja por 1) ruptura de ligações de complexos formados durante o processamento entre as cadeias lineares de amilose e o glicerol (50,212,213); ou formadas durante o armazenamento com a retrogradação do amido (214,215,175).

Para o PVOHp, observa-se um evento endotérmico alargado e de baixa intensidade, entre 134,4 °C e 144,5 °C, e um pico de fusão a partir de 152 °C,

que se estende até 155 °C. O primeiro evento é atribuído por diversos autores à liberação de voláteis (216), mais especificamente a “*água estrutural*” associada a estrutura do PVOH por ligações de hidrogênio. Essa interpretação é sustentada pelas análises termogravimétricas realizadas com o PVOHp seco, nas quais não há uma perda de massa aparente até pelo menos 160 °C.

A fusão do PVOH puro, não plastificado, acontece em temperaturas próximas à sua decomposição térmica, em torno de 230 °C, sendo necessária sua plastificação para viabilizar o processamento. Neste trabalho, a adição do glicerol foi eficiente em reduzir a T_m , que ocorreu em torno de 155 °C para o PVOHp. Jang e Lee (2003) reportaram redução da temperatura de fusão para diversos tipos de PVOH na presença de glicerol, Huang *et al.* (2019) observou a queda da T_m de 190 °C para 162 °C em um PVOH com grau de hidrólise (GH) de 88% plastificado com 10% em massa de uma mistura de 1,4-butanodiol e sorbitol. Mohsin *et al.* (2011) obteve efeito comparável com apenas 2% de glicerol, reduzindo a T_m de um PVOH GH 99% de 230 °C para 178 °C (217,45,187).

As blendas binárias de TPS/PVOH apresentam um comportamento térmico que reflete a sobreposição dos eventos observados para os componentes individualmente, formando um conglomerado de transições endotérmicas a partir dos 130 °C. É possível notar uma redução da intensidade desse conglomerado com o aumento da concentração de PVOH, o que sugere que o PVOH iniba a complexação e retrogradação do TPS, devido a forte interação entre esses componentes (19,218), como observado nos cálculos de tensão interfacial entre esses componentes (Tabela 12). Essa inibição é corroborada com a redução da cristalinidade observada no DRX para essas blendas; além de uma redução do amido residual nas formulações com maior concentração de PVOH (observado nas micrografias da Figura 36 a) e b). Adicionalmente, o pico de fusão para o PVOH não é indentificado nas blendas, o que indica que o material deve se encontrar no estado amorfo, em acordância com a ausência de picos cristalinos para o PVOH no DRX (seção 5.3.5). Kahvand e Fasihi (2019) encontraram picos relativos a cristalinidade do PVOH somente a partir de 50%*m* de PVOH em blendas TPS/PVOH (206).

Para as blendas binárias TPS/PVOH, observa-se também um fenômeno não identificado nas curvas DSC dos polímeros puros, sendo este um evento endotérmico amplo que se inicia entre 60 °C e 75 °C e se estende até entre 130 °C e 145 °C. Esse evento é atribuído à presença de água na forma livre ou ligada (187). É interessante notar que esse evento se intensifica com o aumento da concentração de PVOH sugerindo maior capacidade de retenção de água da matriz hidrofílica nas formulações com maior teor desse polímero, tendência corroborada pelos resultados de absorção de vapor (Seção 5.3.9.2) e literatura (19).

Na Figura 40 a) são apresentados as Curvas DSC da PCL e das blendas binárias TPS/PCL.

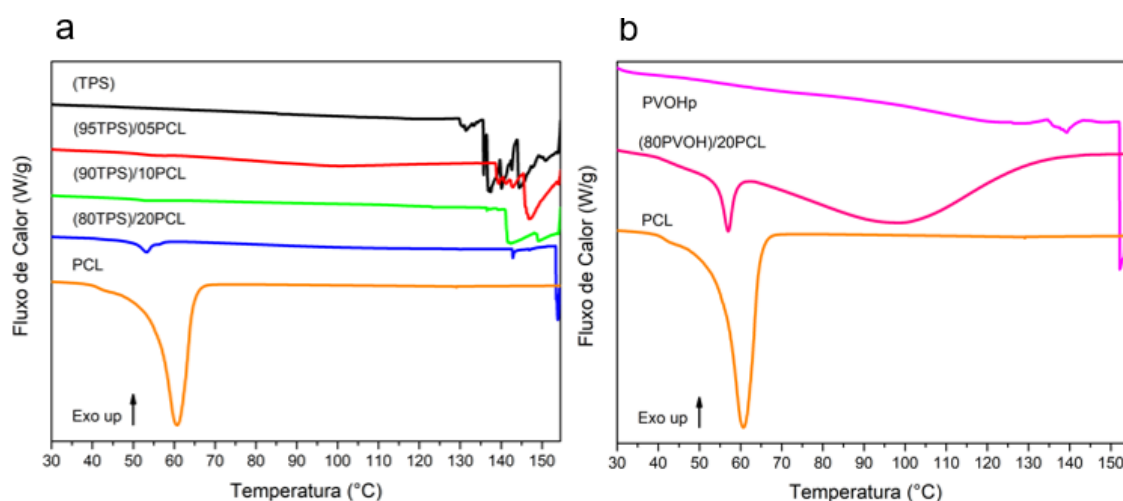


Figura 40: Curvas DSC do primeiro aquecimento da Fase 3: a) TPS, PCL e suas blendas; b) PVOH, PCL e (80PVOH)/20PCL . Fonte: Próprio autor.

Observa-se que o aumento da concentração de PCL resultou na redução dos eventos térmicos associados à cristalinidade do amido. Esse comportamento pode estar relacionado a redução do amido residual, da retrogradação, ou da cristalinidade induzida no processamento, ou ainda de uma combinação delas (50,40).

É improvável que esses eventos estejam associados à fração residual de grânulos de amido, uma vez que as micrografias (seção 5.3.4.2) apresentam esse elemento de forma semelhante entre as formulações abordadas,

contrastando com a redução dos eventos térmicos em suas curvas DSC. Portanto, a redução da cristalinidade pode indicar um efeito da PCL de redução da cristalinidade induzida por processamento, atuando como lubrificante (43), em combinação com a redução da retrogradação, impedindo a mobilidade da fase TPS no armazenamento (40).

Em relação a PCL individualmente, observa-se um pico endotérmico bem definido em 60,6 °C, correspondente a fusão da sua fase cristalina, estimada em 55,3%. As blendas binárias TPS/PCL apresenta cristalinidades inferiores a 10%, sugerindo que o TPS inibe a cristalização da PCL, provavelmente devido a restrições de mobilidade imposta pela matriz de TPS (210).

As entalpias de fusão e o percentual cristalino estimado para PCL de todas as formulações estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 12: Valores da PCL para temperaturas de fusão (T_m), entalpia de fusão (ΔH_f) e percentual de cristalinidade.

Formulação	T_m início (°C)	T_m pico (°C)	ΔH_f (J/g)	Cristalinidade PCL (%)
PCL puro	34,1	60,6	75,1	55,3
(95TPS)/5PCL	51,1	55,1	0,3	5,0
(90TPS)/10PCL	50,8	53,1	0,3	2,1
(80TPS)/20PCL	50,4	53,3	2,9	10,7
(86TPS/ 10PVOH) 05PCL	-	-	-	-
(81TPS/ 9PVOH)/10PCL	52,3	53,8	0,3	2,0
(72TPS/ 8PVOH)/20 PCL	42,0	57,4	8,7	31,9
(76TPS/ 19PVOH)/05PCL	49,1	56,2	1,2	17,0
(72TPS/ 18PVOH)/10PCL	40,9	57,1	4,6	33,7
(64TPS/ 16PVOH)/20PCL	39,7	57,3	12,0	44,2
(67TPS/ 29PVOH)/05PCL	45,1	55,0	1,1	16,4
(63TPS/ 27PVOH)/10PCL	40,7	57,2	4,2	31,1
(56TPS/ 24PVOH)/20 PCL	41,2	57,1	9,4	34,7
(80PVOH)/20PCL	40,0	57,0	11,2	41,1

A Figura 40b) apresenta as curvas DSC do PVOHp, da PCL e da 80PVOH/20PCL. Observa-se uma fração cristalina de 41,14% da PCL nesta blenda, valor significativamente superior ao observado nas blendas TPS/PCL, indicando que o PVOH exerce menor restrição à cristalização da PCL. Esse

comportamento pode estar relacionado à maior separação de fases entre PVOH e PCL, conforme evidenciado nas micrografias de MEV, de modo que os domínios mais extensos para ambas as fases permitiu maior mobilidade molecular.

A Figura 41 apresenta as curvas DSC do primeiro aquecimento para as blendas ternárias.

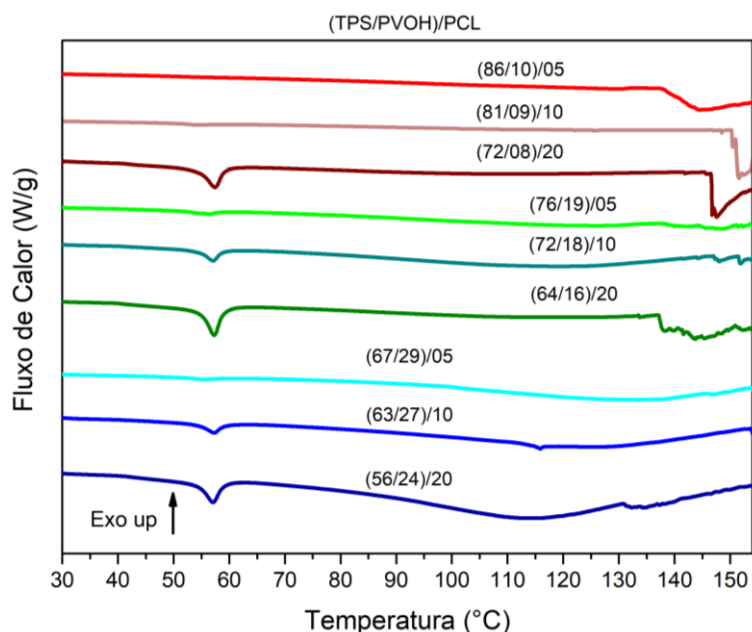


Figura 41: Curvas DSC do primeiro aquecimento das blendas ternárias (Fase 3). Fonte: Próprio autor.

O evento endotérmico amplo, previamente identificado nas blendas binárias de TPS/PVOH e 80PVOH/20PCL, também é observado nas ternárias com teor de TPS inferior a 76% em massa, principalmente para maiores concentrações de PVOH, como nas blendas ternárias com concentração de 70%*m*/ 30%*m* TPS/PVOH. Nota-se ainda que, quanto maior a concentração de PCL, mais esse evento tem seu pico deslocado para a esquerda, indicando que a presença da PCL, já fundida nesta temperatura, favorece a mobilidade da matriz hidrofílica, e antecipa a liberação da água livre e estrutural.

Com relação aos picos de fusão da PCL, observa-se que estes se tornam mais definidos à medida que a concentração da PCL aumenta. Nas ternárias com base binária 90%*m*/10%*m* TPS/PVOH, o comportamento da PCL se

assemelha ao das blendas binárias TPS/PCL, com picos de baixa intensidade e deslocamento para temperaturas inferiores. Já nas formulações com base binária 80%/20% e 70%/30% TPS/PVOH, os picos de fusão apresentaram maior resolução. É possível inferir que o PVOH presente em maior concentração, e com menor tensão interfacial com a PCL, possa estar agindo entre os domínios de PCL e TPS, favorecendo a mobilidade da PCL e por consequência permitindo crescimento de cristais.

As curvas DSC de resfriamento apresentaram eventos de baixa resolução, porém com forte dependência da concentração dos componentes, principalmente em relação a indícios de transição vítrea (T_g) da fase hidrofílica e à cristalização da PCL. A Figura 42 apresenta as curvas DSC de resfriamento para (TPS), PVOHp e suas blendas binárias em a), (TPS), PCL e suas blendas binárias em b), PVOHp e PCL e blenda binária em c), e blendas ternárias em d).

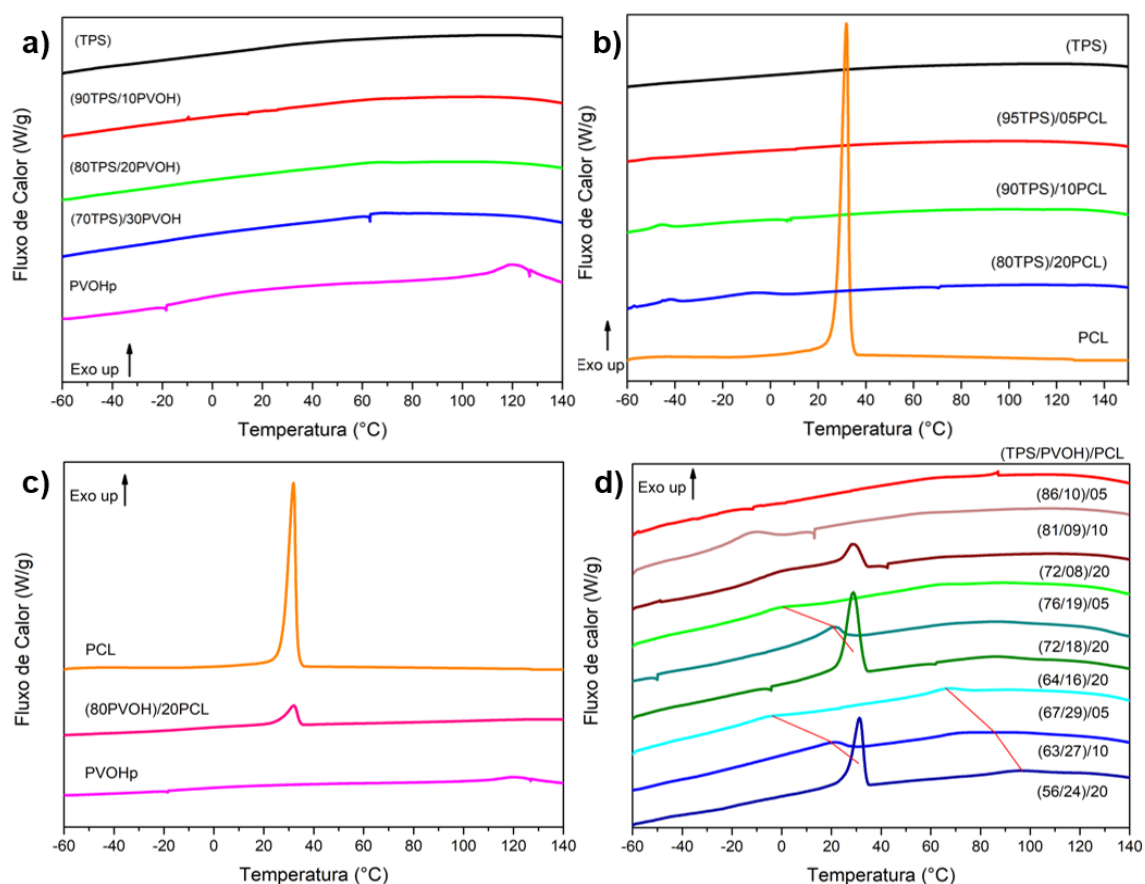


Figura 42: Curvas DSC do resfriamento para a) TPS, PVOHp e suas blendas; b) TPS, PCL e suas blendas, c) PVOHp, PCL e blenda; d) Ternárias. Fonte: Próprio autor.

Durante o resfriamento, o (TPS) não apresentou transições térmicas detectáveis por DSC. Essa ausência pode ser atribuída à baixa sensibilidade da técnica para transições de segunda ordem, como a Tg. Por outro lado, é possível observar algumas perturbações nas curvas do (TPS) com os outros componentes em temperaturas variadas, o que pode ser efeito do comportamento complexo da transição vítrea para amidos termoplásticos. A literatura apresenta valores de Tg para o TPS variando entre $-56\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $145\text{ }^{\circ}\text{C}$, dependendo do tipo e concentração de plastificante, bem como do histórico de processamento (219). Em sistemas com alto teor de glicerol, é comum a observação de duas Tgs associadas à separação de fases mais ricas em amido de fases mais ricas em plastificante (220).

Para o PVOHp, observou-se um evento exotérmico em torno de $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, associado à cristalização, e uma transição vítrea em $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$. A literatura aponta a Tg do glicerol puro em cerca de $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ (221), enquanto Chaléat *et al.* (2012) descrevem Tgs entre $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ para o PVOH plastificado com água, indicando que o evento em $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ é compatível com a Tg do PVOHp plastificado com glicerol (119). Transições próximas a $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ estão associadas a maior segregação de glicerol. No entanto, não foi possível estabelecer uma tendência clara entre os valores de Tg e a concentração relativa dos componentes nas blendas.

A dificuldade de identificar transições vítreas específicas para TPS e PVOH, aliada à sobreposição de eventos térmicos, limita a distinção entre as contribuições individuais de cada componente. Por isso, as transições vítreas observadas nas blendas foram tratadas como representativas da fase hidrofílica (TPS e PVOH) como um todo. A PCL apresenta um pico exotérmico referente a sua cristalização em $31,4\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nas blendas, os picos de cristalização da PCL se encontram majoritariamente em valores menores, chegando a $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$, o que pode estar relacionada à inibição de sua cristalização na presença do TPS. Com a incorporação do PVOH essa tendência é revertida, e os picos de cristalização se aproximam do valor obtido para a PCL pura.

A Tabela 14 sumariza os valores para as diversas transições observadas nos nas curvas DSC, onde Tg representa temperatura de transição vítrea e Tc a temperatura de cristalização.

Tabela 13: Temperaturas de eventos térmicos observados no resfriamento.

Formulação	Tg fase rica em glicerol (°C)	Tc PCL (°C)	Tg fase rica em polímero hidrofílico (°C)	Tc PVOH (°C)
(100TPS)	-	-	-	-
PVOHp	-	-	-18	120
PCL	-	31	-	-
(80PVOH)/ 20PCL	-	32	-	-
(95TPS)/ 05PCL	-	-	11	-
(90TPS)/ 10PCL	-	-45	7,2	-
(80TPS)/ 20PCL	-	-42 e -6	71	-
(90TPS/ 10PVOH)	-	-	15	-
(86TPS/ 10PVOH)/ 05PCL	-12	-	87	-
(81TPS/ 9PVOH)/ 10PCL	-11	13	-	-
(72TPS/ 8PVOH)/ 20 PCL	-49 e -43	29	-	-
(80TPS/ 20PVOH)	-	-	-	-
(76TPS/ 19PVOH)/ 05PCL	-	0	-	-
(72TPS/ 18PVOH)/ 10PCL	-50	21	-	-
(64TPS/ 16PVOH)/ 20PCL	-4	29	62	86
(70TPS/30PVOH)	-	-	63	-
(67TPS/ 29PVOH)/05PCL	-	-4	-	67
(63TPS/ 27PVOH)/10PCL	-	21	-	85
(56TPS/ 24PVOH)/20 PCL	-	31	-	97

Tg: temperatura de transição vítrea; Tc: temperatura de cristalização.

De modo geral, as transições térmicas observadas indicam que a concentração dos componentes impactam fortemente na mobilidade molecular no processamento e armazenamento das blendas, influenciando na cristalização nas blendas. Na seção 5.3.6 esse tema é tratado novamente com foco na caracterização das estruturas cristalinas presentes.

5.3.6 Análise da cristalinidade por difração de raios X

A técnica de difração de raios X (DRX) foi utilizada com o objetivo de identificar as fases cristalinas presentes nas blendas deste trabalho, permitindo

avaliar possíveis interações entre as fases, alterações nos domínios cristalinos e os efeitos da composição sobre a estrutura cristalina dos materiais.

A Figura 43 a) apresenta os difratogramas das composições binárias entre TPS e PVOH, e em b) os difratogramas entre as duplas binárias TPS e PCL. Em ambas as imagens se encontram também os difratogramas das formulações (100TPS) e (80PVOH/20PCL) para referência. O valor observado para cada pico do difratograma e sua estrutura cristalina correspondente se encontram na Tabela 15 (página seguinte).

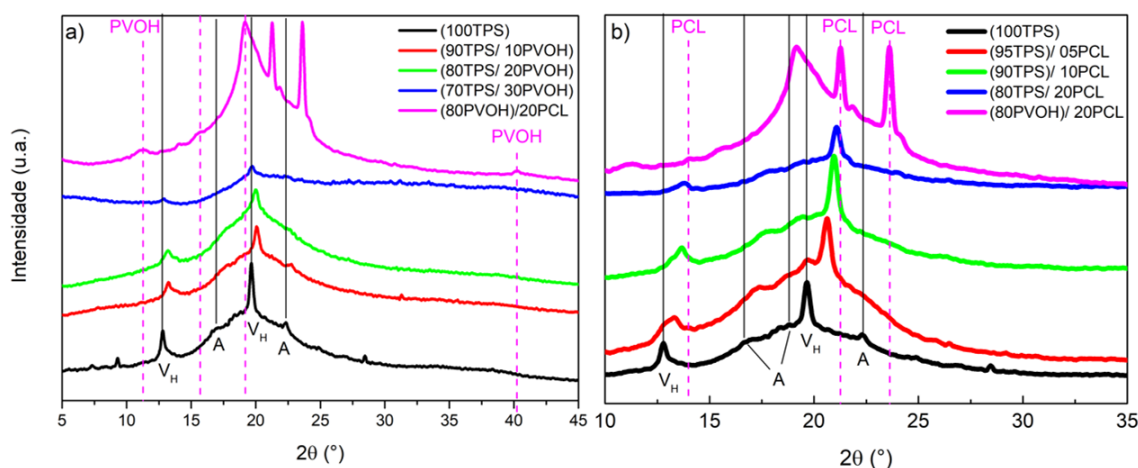


Figura 43: Difratogramas DRX das blends binárias. a) Comparativo entre as blends TPS/PVOH. b) Comparativo entre as blends TPS/PCL. Fonte: Próprio autor.

A Figura 43 a) apresenta o difratograma obtido para o (100TPS). Observa-se a presença de picos de difração localizados em 7,3°, 12,7° e 19,6°, os quais são associados à formação de estruturas do tipo V_h, típicas de complexos de inclusão entre as hélices de amilose ou amilopectina e moléculas pequenas como o glicerol (10,197). Além disso, são identificados picos residuais característicos da estrutura cristalina tipo A do amido nativo em 16,9°, 18,3° e 22,4°, confirmando a presença dos grânulos que não sofreram completa gelatinização, como observado nas micrografias obtidas por MEV.

Tabela 14: Comparação entre 2θ encontrados e 2θ da literatura e estrutura cristalina correspondente.

Material	2θ (°) Experimental	Valores de 2θ (°) da literatura	Correspondência
TPS	7,3	6,6 - 7,1 (50)	V_h
	9,3	Sem referências	Sem referências
	12,7	11,8 - 12,6 (55,50,212)	V_h
	16,9	16,6-17 (50,212,105)	Tipo A (amido residual)
	18,3	18 - 18,4 (135, 136, 137)	Tipo A (amido residual)
	19,6	19,4 - 19,6 (136, 136)	V_h
	22,4	22,6 (135)	Tipo A (amido residual)
	28,5	Sem referências	Sem referências
PVOH	11,1	11,1 - 11,5 (218,24,206)	(111)
	15,6	16,1 (24,222)	(001)
	19,2	19,4 - 19,7 (218,24,206,223)	Plano (101) ou sobreposição de (101) e (10-1)
	40,2	40 – 42 (24)	(111)
PCL	14,1	Sem referência	Sem correspondência
	21,3	21,4 - 21,7 (40,101,210)	110
	21,8	22-22,2 (40)	111
	23,6	23,3-24,1 (40,101,210)	200

O difratograma da blenda (80PVOH)/20PCL permite identificar contribuições individuais das duas fases. A fase cristalina da PCL pode ser reconhecida através dos picos de difração em $21,3^\circ$ e $23,6^\circ$, associados respectivamente aos planos cristalinos (110) e (200) de sua estrutura ortorrômbica (34). A alta intensidade e baixa largura desses picos indicam uma alta organização cristalina da PCL, mesmo em uma concentração de 20% em massa. Isso pode ser observado nas micrografias obtidas na análise AFM (Figura 32) para os *pellets* da blenda (80PVOH)/20PCL, na qual se pode observar as lamelas cristalinas da fase PCL. O difratograma mostra que mesmo após o processamento por extrusão dos filmes, a baixa interação entre as fases PVOH e PCL mantiveram as características morfológicas cristalinas apresentadas para os *pellets*.

Por sua vez, a fase PVOH apresenta uma cristalinidade relativamente alta com a presença de um pico intenso em $19,2^\circ$ (plano 101), e outros três de menor intensidade em $11,1^\circ$ (plano 111), $15,6^\circ$ (plano 001) e $40,2^\circ$ (plano 111), associados a estrutura cristalina ortorrômbica (24). Não foi possível observar

picos cristalinos associados ao PVOH nas blendas binárias TPS/PVOH, indicando que este polímero se encontra praticamente amorfo quando associado ao TPS, corroborando com os resultados apresentados na análise DSC.

Nas blendas TPS/PVOH é observada uma expansão do halo amorfo e redução da intensidade dos picos associados às estruturas V_h e A do TPS. A redução da cristalinidade tipo V_h pode estar relacionada a forte interação entre o TPS e o PVOH a partir de ligações de hidrogênio, reduzindo a tendência das cadeias presentes no amido de formarem complexos, o que pode ocorrer de forma induzida pelo processamento, bem como a partir da retrogradação (206,39). Paralelamente, o aumento de viscosidade atribuída a incorporação do PVOH provavelmente resultou em um maior cisalhamento no processamento, desestruturando uma fração maior dos grânulos de amido, como observados nas micrografias para essas blendas (183).

Na Figura 43 b) foram apresentados os difratogramas das blendas binárias entre TPS e PCL. Com a incorporação progressiva da PCL, observou-se um deslocamento dos picos $12,8^\circ$ e $19,6^\circ$, referentes a estrutura V_h do TPS, para ângulos maiores em torno de $13,7^\circ$ e $20,9^\circ$, respectivamente. Esses valores estão associados a cristallitos mais densos do tipo V_a (224). As estruturas V_a (anidro) são complexos formados durante o processamento, que, com o tempo e acesso à água, se tornam do tipo V_h (hidratadas). Portanto, sugere-se que a PCL limita a mobilidade de água nas blendas, reduzindo a retrogradação (34). Essas observações corroboram com a redução dos eventos endotérmicos apresentados na seção de análise DSC.

Os picos associados a cristalinidade tipo A demonstram a presença dos grânulos residuais nas blendas TPS/PCL, como confirmado pela presença desses elementos observadas via MEV. Os picos atribuídos à PCL não foram observados para as blendas TPS/PCL, sugerindo que a PCL sofreu pouca ou nenhuma cristalização, confirmando a fração cristalina de menos de 10% para essas formulações encontradas via análise DSC.

A Figura 44 apresenta os difratogramas das blendas ternárias agrupados de acordo com a proporção mássica da blenda inicial TPS/PVOH + %PCL,

sendo: a) Difratoformas de referência (100TPS) e (80PVOH)/ 20PCL; b) (90TPS/10PVOH)/PCL; c) (80TPS/20PVOH)/PCL; e d) (70TPS/30PVOH)/PCL.

As análises por difração de raios-X permitiram identificar as estruturas cristalinas presentes nos componentes individuais das blendas estudadas, bem como a influência da incorporação do PVOH e da PCL nas blendas binárias e ternárias com o TPS. Os resultados desta seção corroboram com os cálculos teóricos de tensão interfacial e coeficiente de espalhamento dos componentes, além de confirmar observações realizadas sobre a morfologia e o comportamento térmico das blendas.

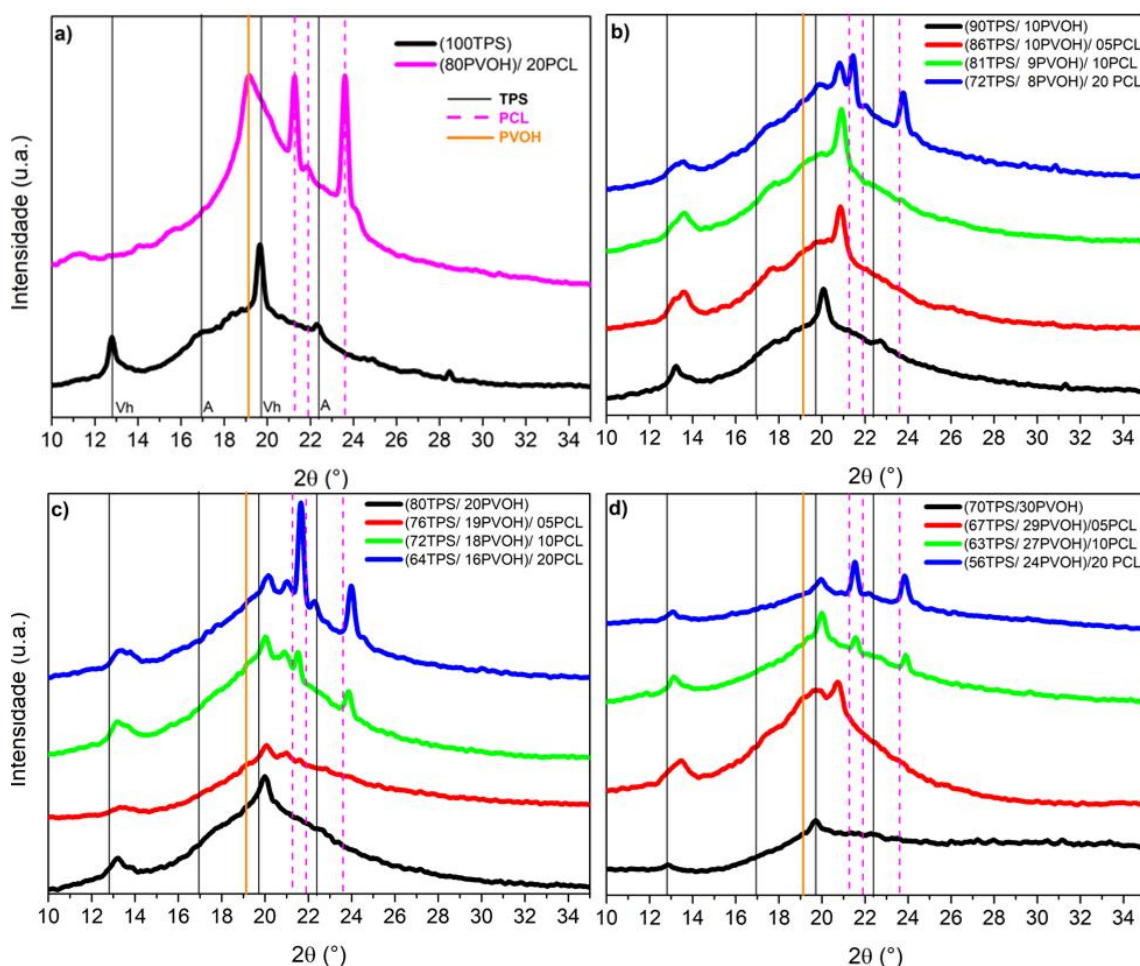


Figura 44: Difratoformas DRX das blendas ternárias. a) TPS e (80PVOH)/20PCL; b) Base hidrofílica binária 90TPS/10PVOH; c) 80TPS/20PCL; d) 70TPS/30PVOH. Fonte: Próprio autor.

A partir da Figura 44, é possível observar que os picos atribuídos às estruturas V_h do TPS perdem intensidade ao passo que o halo amorfo é expandido com maiores concentrações de PVOH, sugerindo que a forte interação entre os polímeros hidrofílicos previna a formação de complexos pelo TPS. Infere-se também que essa interação previna a reorganização das cadeias de PVOH, que não apresenta indícios de cristalização nos difratogramas. Essas hipóteses são corroboradas pela ausência de separação de fases nas micrografias obtidas por AFM e MEV.

Outra observação importante sobre as estruturas V_h é que os picos característicos estão deslocados para maiores valores de 2θ em praticamente todas as formulações ternárias, de forma semelhante ao observado para as blendas binárias de TPS e PCL. Esse comportamento é mais pronunciado nas blendas ternárias com concentração em massa de PVOH entre 8% e 10% (Figura 44 b)), sendo atenuado para maiores concentrações de PVOH. Os parâmetros de molhabilidade de Harkins sugerem uma tendência de o PVOH ficar entre as fases TPS e PCL (Tabela 10). Como discutido para as blendas TPS/PCL, sugere-se que o efeito de restrição da PCL sobre a transformação das estruturas V_h em V_a , seja inibido pela maior concentração do PVOH, que tende a se localizar na interface entre esses polímeros.

De maneira análoga, observa-se que a presença do PVOH reduz a restrição do TPS sobre a cristalização da PCL nas blendas ternárias, conforme observado por DSC. O padrão de difração característico da PCL torna-se cada vez mais evidente com o aumento da concentração de PVOH. Para concentrações de PVOH de 8-10%*m* (Figura 44 b), correspondente à base, os sinais típicos da PCL só se tornam perceptíveis quando ela se apresenta com 20%*m*. No entanto, para concentrações de PVOH entre 16-24%*m* (Figuras 44 c) e d), esses sinais já são visíveis com apenas 10% de PCL, indicando que o PVOH pode estar facilitando a reorganização da fase PCL durante o processamento, devido às condições termodinâmicas de espalhamento total entre as fases PCL e TPS. Um comportamento semelhante foi observado por Bulatovic *et al.* (2021) para blendas ternárias de PCL/PLA/TPS, no qual o PLA cumpre o papel de espalhamento total entre as fases TPS e PCL (143).

5.3.7 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de FTIR foi empregada para verificar a ocorrência de enriquecimento da PCL na superfície dos filmes, uma vez que, no modo de refletância total atenuada (ATR), o equipamento é capaz de analisar uma profundidade de até 5 μm através da amostra. O enriquecimento da superfície de filmes pela PCL em filmes de blendas entre TPS e PCL é sugerido por diversos autores, que demonstram evidências de uma maior concentração de PCL na superfície dos filmes que a concentração nominal da blenda (33,34,35).

A Figura 45 apresenta os espectrogramas normalizados para: a) o TPS, a PCL e suas blendas binárias; e b) a PCL, a blenda binária (80TPS/20PVOH) e as blendas ternárias obtidas a partir da incorporação de PCL nessa blenda.

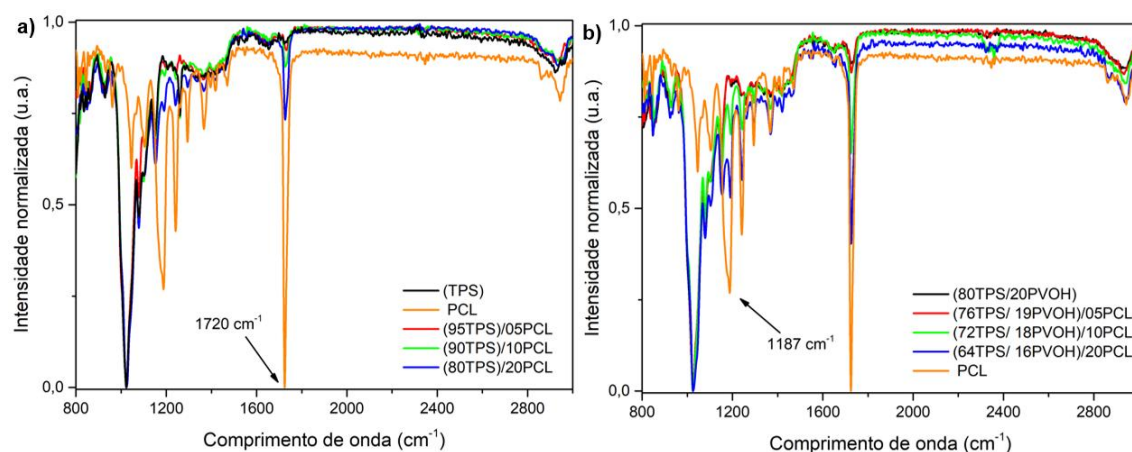


Figura 45: Espectrogramas FTIR normalizados da superfície dos filmes: a) (TPS), PCL e blendas TPS/PCL; b) Blenda binárias (80TPS/20PVOH) e ternárias (80TPS/20PVOH)/PCL. Fonte: Próprio autor.

Para cada caso, foi selecionada uma banda característica da PCL ausente nos demais componentes da blenda. Para a comparação com o TPS, utilizou-se o comprimento de onda 1720 cm^{-1} , correspondente ao estiramento da ligação carbonila ($\text{C}=\text{O}$), que representa o pico de maior intensidade no espectro da PCL. Já para o comparativo com a blenda 80TPS/20PVOH, foi necessário utilizar a banda em 1187 cm^{-1} , relativa ao estiramento $\text{C}-\text{C}-\text{O}$ (éster alifático),

pois o PVOH 88% hidrolisado contém grupos acetato de sua fração de poli (acetato de vinila), que contribuem com absorção na região da carbonila (225).

Para estimar a concentração de PCL na superfície dos filmes, os espectrogramas foram normalizados em relação ao pico de maior intensidade. As intensidades normalizadas das bandas de interesse foram interpolados entre dois extremos, sendo o valor mínimo correspondente a intensidade dessa banda no material de referência sem PCL (TPS puro ou blenda 80TPS/20PVOH), e valor máximo, correspondente a intensidade desta banda no PCL puro. Os valores apresentados nas tabelas a seguir correspondem à média das alturas de pico dos espectrogramas realizados em ambos os lados dos filmes.

A Tabela 16 apresenta os valores médios de intensidade (altura do pico) obtidos para ambas superfícies dos filmes dos materiais puros e blendas no comprimento de onda 1720 cm^{-1} .

Tabela 15: Intensidade normalizada da banda 1720 cm^{-1} (C=O, característico da PCL) e concentração estimada de PCL.

Formulação	Intensidade normalizada (u.a.)	Equivalente interpolado (0-1)	Concentração estimada de PCL (%)
TPS	0,055	0	0%
PCL	1	1	100%
(95TPS)/ 05PCL	0,061	0,015	1%
(90TPS)/ 10PCL	0,084	0,031	3%
(80TPS)/ 20PCL	0,173	0,125	12%

É possível observar que para as blendas TPS/PCL não houve um aumento significativo da intensidade da banda carbonila (1720 cm^{-1}) mesmo na concentração de 20% de PCL. Ao invés disso, os resultados indicam menor concentração de PCL em relação ao valor incorporado.

A Tabela 17 apresenta os valores médios de intensidade (altura do pico) obtidos para blenda binária (80TPS/20PVOH) e suas blendas ternárias com a PCL no comprimento de onda 1187 cm^{-1} .

Tabela 16: Intensidade normalizada da banda 1187 cm^{-1} (C-C-O, característico da PCL) e concentração estimada de PCL.

Formulação	Intensidade normalizada (u.a.)	Equivalente interpolado (0-1)	Concentração estimada de PCL (%)
(80TPS/ 20PVOH)	0,148	0	0%
PCL	0,731	1	100%
(76TPS/19PVOH)/05PCL	0,143	0	0%
(72TPS/18PVOH)/10PCL	0,296	0,253	25%
(64TPS/16PVOH)/20PCL	0,492	0,589	59%

Para as blendas de base hidrofílica (80TPS/20PVOH), os valores estimados de concentração de PCL superaram significativamente a concentração incorporada na blenda a partir da concentração de 10%*m* PCL. Por se tratar de uma estimativa comparativa, esses valores devem ser interpretados qualitativamente, mas dão indícios de que pode ter havido um efeito de enriquecimento da fase PCL na superfície do filme somente na blenda ternária.

Mahieu *et al.* (2013) investigaram o enriquecimento superficial em filmes da blenda 70%*m*TPS/30%*m*PCL (TPS: 80%*m* amido/ 20%*m* glicerol) utilizando dois tipos de PCL com diferentes massas molares, 37.000 g/mol (PCL37) e 50.000 g/mol (PCL50). Os autores observaram a ocorrência do enriquecimento apenas para a blenda com PCL37, e atribuíram isso a sua menor viscosidade em relação à matriz, que favoreceu a migração da PCL no estado fundido até a superfície do material (34). Os resultados obtidos neste trabalho são condizentes com os de Mahieu *et al.* (2013), que também não observaram enriquecimento superficial em condições semelhantes de massa molar e razão de viscosidades.

Considerando as observações de Mahieu *et al.* (2013), nas quais a razão de viscosidades impacta na migração da PCL para a superfície, infere-se que, nas blendas ternárias TPS/PVOH/PCL, o aumento da viscosidade média da matriz hidrofílica, promovido pelo PVOH, pode ter favorecido o enriquecimento superficial. De forma análoga, Alix *et al.* (2013) deram continuidade aos trabalhos de Mahieu *et al.* (2013) substituindo o TPS por farinha plastificada (TPF), com uma formulação 80%*m*TPF/20%*m*PCL (TPF: 80%*m* farinha/ 20%*m* glicerol), e obtiveram indícios de enriquecimento superficial tanto para a blenda com PCL37

quanto para PCL50. Os autores atribuíram esse fenômeno à presença de proteínas da farinha, que aumentam a viscosidade da matriz em relação à PCL, favorecendo a separação de fases e, conseqüentemente, a migração da PCL para a superfície (35).

Nesta seção, a análise por FTIR/ATR na superfície dos filmes dos sistemas TPS/PCL e TPS/PVOH/PCL buscou estimar a concentração de PCL e verificar a ocorrência de enriquecimento superficial. As estimativas indicaram enriquecimento apenas para as blendas TPS/PVOH/PCL, possivelmente associado a uma maior diferença na razão de viscosidades entre as fases, conforme proposto na literatura. Os achados obtidos nesta etapa servirão de base para as análises de sensibilidade à água apresentadas na seção 5.3.9

5.3.8 Comportamento mecânico sob tração

O TPS apresenta propriedades mecânicas limitadas em relação a polímeros convencionais devido às fortes ligações de hidrogênio entre as cadeias glicosídicas, que restringem sua mobilidade conformacional, e à ausência de interações de longo alcance como emaranhamentos. Sua alta higroscopicidade favorece a absorção de umidade, comprometendo ainda mais a estabilidade mecânica. Além disso, a incorporação do glicerol em alta concentração aumenta a deformação até a fratura, mas reduz a rigidez, refletida na diminuição do módulo elástico (10,62,226).

Neste contexto, o ensaio de tração foi empregado para avaliar o efeito da incorporação de PVOH e PCL ao TPS na resistência mecânica das blendas ternárias. A Figura 46 apresenta a comparação entre as formulações nas propriedades de resistência a tensão máxima (σ_{max}), deformação na ruptura (ϵ) e módulo elástico (E), e a Tabela 18 reúne os valores médios obtidos para cada parâmetro. As curvas tensão x deformação estão exibidas no Apêndice D.

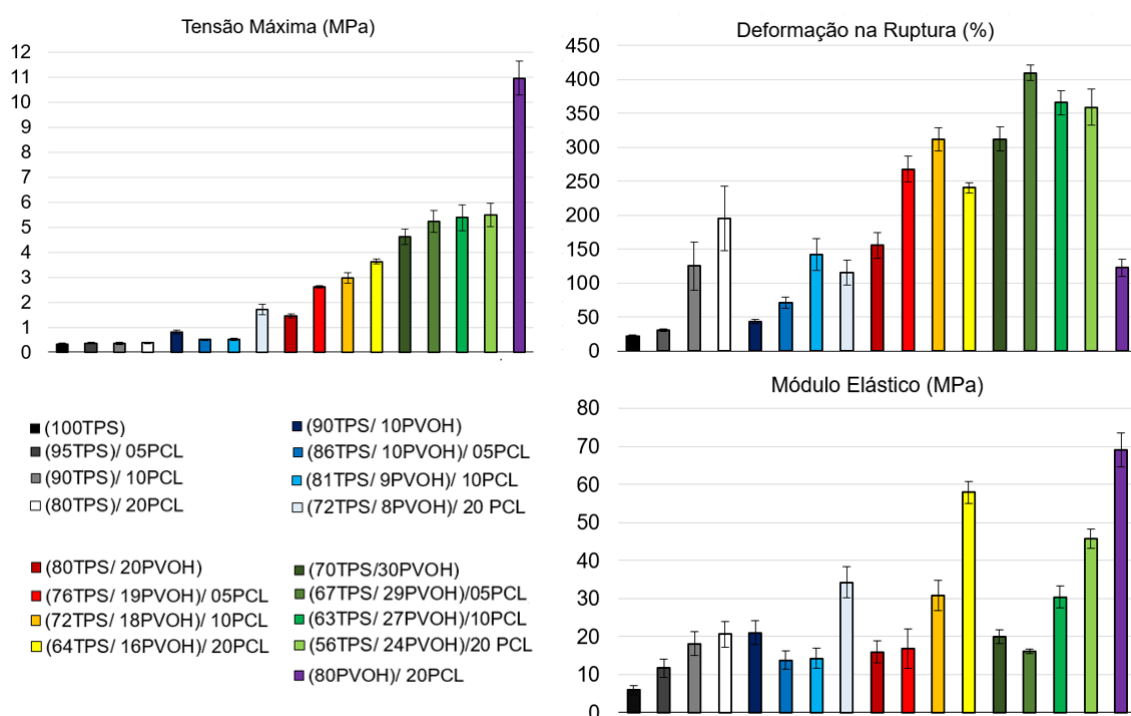


Figura 46: Gráficos de barras comparativos das propriedades mecânicas em tração dos filmes obtidos na Fase 3. Fonte: Próprio autor.

Tabela 17: Valores de resistência a tensão máxima (σ_{\max}), deformação na ruptura (ϵ) e módulo elástico (E) dos filmes obtidos na Fase 3

Formulação	σ_{\max} (MPa)	ϵ (%)	E (MPa)
(100TPS)	0,32 ± 0,05 ⁱ	21,92 ± 2,24 ⁱ	5,9 ± 1,2 ^h
(95TPS) / 05PCL	0,37 ± 0,04 ⁱ	31,03 ± 2,07 ^k	11,69 ± 2,42 ^g
(90TPS) / 10PCL	0,36 ± 0,05 ⁱ	125,56 ± 35,42 ^{gh}	18,13 ± 3,19 ^{efg}
(80TPS) / 20PCL	0,38 ± 0,03 ⁱ	195,61 ± 47,84 ^{efg}	20,6 ± 3,32 ^{ef}
(90TPS/ 10PVOH)	0,82 ± 0,08 ^g	44,1 ± 3,14 ^{jk}	21,02 ± 3,2 ^e
(86TPS/ 09PVOH) / 05PCL	0,51 ± 0,03 ^h	70,85 ± 8,22 ^{ij}	13,79 ± 2,4 ^g
(81TPS/ 09PVOH) / 10PCL	0,51 ± 0,05 ^h	142,23 ± 23,58 ^{gh}	14,31 ± 2,7 ^g
(72TPS/ 08PVOH) / 20 PCL	1,71 ± 0,2 ^f	115,68 ± 17,82 ^{hi}	34,26 ± 4,1 ^d
(80TPS/ 20PVOH)	1,45 ± 0,07 ^f	156,09 ± 19,09 ^{fgh}	15,98 ± 2,8 ^{efg}
(76TPS/ 19PVOH) / 05PCL	2,62 ± 0,05 ^e	267,94 ± 19,25 ^{de}	16,83 ± 5,2 ^{efg}
(72TPS/ 18PVOH) / 10PCL	2,97 ± 0,21 ^e	312,25 ± 17,16 ^{cd}	30,73 ± 4,0 ^d
(64TPS/ 16PVOH) / 20PCL	3,63 ± 0,11 ^d	240,52 ± 7,71 ^{def}	57,89 ± 2,8 ^b
(70TPS/30PVOH)	4,61 ± 0,3 ^c	312,27 ± 17,98 ^{cd}	19,98 ± 1,7 ^f
(67TPS/ 29PVOH) /05PCL)	5,24 ± 0,43 ^{bc}	410,05 ± 11,72 ^a	16,07 ± 0,6 ^g
(63TPS/ 27PVOH) /10PCL)	5,38 ± 0,52 ^b	366,28 ± 17,76 ^b	30,42 ± 2,9 ^d
(56TPS/ 24PVOH) /20 PCL)	5,49 ± 0,48 ^b	359,43 ± 27,1 ^{bc}	45,7 ± 2,5 ^c
(80PVOH) / 20PCL	10,96 ± 0,69 ^a	122,85 ± 12,84 ^{hi}	69,08 ± 4,5 ^a

^{a,b} Letras iguais indicam ausência de diferença significativa pelo teste de Tukey ($p < 0,05$)

O TPS puro apresentou as menores propriedades mecânicas, com tensão máxima de 0,32 MPa, deformação na ruptura de 21,92 % e módulo elástico de 5,9 MPa. A literatura reporta valores de tensão variando entre 0,9 e 15 MPa, deformação entre 4,23 e 140 % e módulo elástico entre 2,4 e 5,9 MPa, indicando que, embora inferiores, os valores obtidos neste trabalho estão dentro da faixa observada para filmes de TPS (51,58,107,86). Essa ampla variação nos dados pode estar relacionada a fatores como a fonte do amido, o teor e o tipo de plastificante, bem como as condições de processamento, entre outros (10,62).

Com a incorporação de PCL ao TPS não houve aumento significativo da resistência à tração, porém as amostras apresentaram maior deformação na ruptura e aumento do módulo elástico. A fase dispersa de PCL podem ter atuado restringindo a mobilidade das cadeias do amido, contribuindo para esse ganho de rigidez, ao mesmo tempo que sua ductilidade favoreceu a deformação (227). Avérous *et al.* (2000) observaram um comportamento distinto ao estudar blendas TPS/PCL com 10%*m* e 25%*m* PCL, com redução da deformação à medida que aumentava o teor de PCL, atribuindo o efeito à separação de fases decorrente da imiscibilidade entre os componentes (30). No presente trabalho, não foi identificada separação evidente de fases para teores de PCL de até 10 %*m*, o que pode explicar o aumento da deformação na ruptura nessas composições e sugere uma boa interação entre as fases nessas condições.

Nas blendas TPS/PVOH, a incorporação gradual de PVOH promoveu aumentos significativos na resistência à tração e na deformação na ruptura. O módulo elástico apresentou elevação significativa com 10 %*m* de PVOH, mas permaneceu praticamente inalterado nas formulações com 20 %*m* e 30 %*m*, o que pode estar relacionado a formação de mais regiões ricas em glicerol e à maior absorção de água, que contribui para plastificar ainda mais o sistema. A maior presença de água livre é confirmada pelas análises de DSC, que mostram liberação mais acentuada dessa fração nas formulações com maior teor de PVOH.

A Tabela 19 contém uma comparação entre as propriedades mecânicas de blendas TPS/PVOH deste trabalho e da literatura.

Tabela 18: Quadro comparativo da resistência à tensão máxima (σ_{\max}), deformação na ruptura (ϵ) e módulo elástico (E) de filmes de blendas TPS/PVOH.

Referência	Proporção amido/ PVOH	Glicerol (%)	σ_{\max} (MPa)	ϵ (%)	E (MPa)
	80 / 20	30	1,45	156,09	15,98
	70 / 30	30	4,61	312,27	19,98
(27)	60 / 40	35	1,9 – 2,5	107 – 418	3,2 – 6,9
(36)	30–40 / 50–60	10 – 20	38,6	136	60

A literatura apresenta uma ampla variação nas propriedades mecânicas de blendas TPS/PVOH, influenciada principalmente pela proporção entre os componentes e pelo teor de glicerol. Os resultados deste trabalho para 20 %m e 30 %m de PVOH se enquadram na faixa reportada por Zanela *et al.* (2018), indicando que baixos teores de PVOH já são suficientes para otimizar as propriedades mecânicas (27). Em contrapartida, Pantelic *et al.* (2021) obteve valores muito superiores para uma blenda comercial (Biosol), cujo melhor desempenho pode estar associado à concentração de PVOH e menor teor de glicerol (Tabela 18) (36). Esses autores atribuem o elevado desempenho mecânico das blendas TPS/PVOH à orientação e ao alinhamento das cadeias poliméricas por cisalhamento, favorecendo as interações entre o PVOH e o amido. Eles também apontam a boa interação entre os componentes, que resulta em interfaces com maior adesão, efeito também observado neste trabalho por AFM e MEV.

O comportamento das blendas ternárias reflete a complexidade do sistema, influenciado pela localização do plastificante, pela absorção de água, pelas características intrínsecas de cada polímero e pela variação da cristalinidade da PCL entre as formulações. Como observado, o aumento da concentração do PVOH tornou a blenda TPS/PVOH cada vez mais tenaz. No entanto, a adição da PCL a esses sistemas resultou em respostas distintas.

Nos sistemas 90TPS/10PVOH, a adição inicial de PCL (5%*m* e 10%*m*) aumenta a capacidade de deformação até a ruptura da blenda, mas reduz a resistência à tração e o módulo elástico. Com 20 %*m* de PCL, observa-se o

comportamento oposto, com aumento da resistência à tração e do módulo, em detrimento da deformação na ruptura.

Nos sistemas 80TPS/20PVOH, o aumento do teor de PCL para 5%*m* e 10%*m* promove incrementos progressivos na resistência, na deformação e no módulo elástico, entretanto, com 20 %*m* de PCL há perda da flexibilidade, de modo que a blenda (64TPS/ 16PVOH) / 20PCL apresenta o maior módulo entre todas as formulações ternárias.

Nos sistemas 70TPS/30PVOH, a incorporação de apenas 5 %*m* PCL resulta no sistema mais tenaz (maior σ_{max} e ϵ) entre as blendas ternárias, porém, aumentando a concentração para 10%*m* e 20%*m* PCL, o sistema se torna cada vez mais rígido, com perda de flexibilidade.

O comportamento mecânico das blendas ternárias resulta da competição entre diferentes mecanismos associados à presença e à interação entre componentes. O TPS, especialmente nas formulações com menor ou nenhuma concentração de PVOH, apresentou maior quantidade de grânulos residuais observados por MEV, os quais podem atuar como reforço quando homogeneamente dispersos na matriz de TPS, aumentando a resistência a tensão e a rigidez (51,228). O PVOH, por sua vez, é um polímero de elevada resistência à tração e alto módulo elástico, mas a concentração de 30 %*m* de glicerol pode ter gerado regiões mais ricas em plastificante, aumentando também a flexibilidade do sistema (24). Além disso, os resultados de DSC sugerem que maiores teores de PVOH elevam a absorção de água, promovendo plastificação adicional, o que se reflete no aumento da deformação na ruptura e na redução da resistência e do módulo elástico.

A PCL, estando acima da sua transição vítrea em temperatura ambiente, apresenta elevada deformação até a ruptura, mas também possui módulo elástico superior ao do TPS. As análises de DRX indicaram que maiores concentrações de PCL reduzem a mobilidade do sistema, reduzindo o espaçamento das estruturas cristalinas dos complexos de amido (V_h para V_a). Além disso, as análises de DSC mostraram que o aumento do teor de PCL elevou significativamente a cristalinidade do sistema, o que contribuiu para maior rigidez e resistência à tração. Essa maior fração de PCL também limita o

intumescimento das fases hidrofílicas, reduzindo a absorção de água e, conseqüentemente, uma plastificação excedente que aumentaria a deformação em detrimento da resistência e do módulo elástico (discutido na Seção 5.3.9.2 – Absorção de vapor). Por fim, as análises por MEV mostraram boa distribuição da fase PCL nas concentrações de 5 %m e 10 %m nas blendas de base TPS/PVOH 80/20 e 70/30, o que pode ter contribuído para a tenacificação dessas formulações (Seção 5.3.4.2).

Nesta seção foram avaliados os efeitos da incorporação de PVOH e PCL, em blendas binárias e ternárias com TPS, sobre o comportamento mecânico em tração de filmes flexíveis. Os resultados indicam que o desempenho é determinado por uma competição entre as propriedades intrínsecas de cada componente, a composição da blenda, a distribuição morfológica e os efeitos do plastificante e da absorção de água pela matriz hidrofílica; e que o desempenho mecânico de filmes baseados em TPS pode ser melhorado pela incorporação de baixos teores de PVOH e PCL. Até o momento não foi encontrada literatura científica sobre blendas ternárias TPS/PVOH/PCL, e esses resultados apresentados são promissores para estudos futuros que explorem diferentes tipos e concentrações de plastificantes, bem como estratégias de compatibilização entre os componentes.

5.3.9 Sensibilidade à água

Nesta seção, explorou-se a sensibilidade à água das blendas desenvolvidas por meio de diferentes testes. Serão apresentados os resultados de solubilidade por imersão, absorção de vapor em umidade relativa constante, ângulo de contato e permeabilidade ao vapor de água. A discussão desses resultados, com base na literatura e nas caracterizações dos filmes, visa demonstrar como a incorporação de PVOH e PCL pode ser utilizada para controlar a sensibilidade à água de filmes de TPS.

5.3.9.1 Solubilidade em água por imersão

Os valores percentuais da fração de massa solubilizada em água estão apresentados na Figura 47. Cada grupo de colunas está associado a uma

concentração da blenda binária hidrofílica base, sendo (100TPS), (90TPS/10PVOH), (80TPS/20PVOH), (70TPS/30PVOH) e (100PVOH), e cada coluna de cada grupo faz referência a concentração de PCL adicionada a esta blenda binária, sendo 0%*m*, 5%*m*, 10%*m*, 20%*m*.

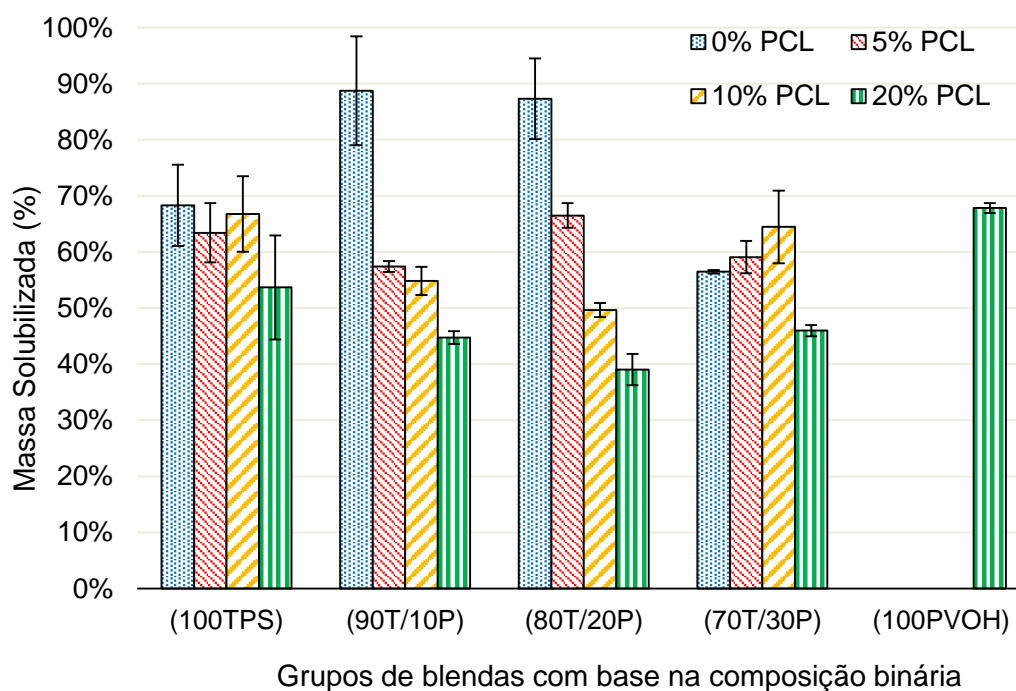


Figura 47: Perda de massa (%) dos filmes fabricados na Fase 3, obtidas por extração Soxhlet. Fonte próprio autor.

A formulação (100TPS) apresentou perda de massa média em torno de 70%, sendo 30% do total da amostra equivalente a concentração em massa de glicerol. É um aumento considerável em relação aos 31% de massa solubilizada da formulação Mi_1 (Fase 1). Este aumento se deve provavelmente a cisão de cadeias pelos consecutivos processamentos por extrusão (198,95).

As formulações binárias entre TPS e PVOH (primeira coluna de cada grupo) não apresentaram uma tendência clara de perda de massa com base na concentração dos componentes. A incorporação de 10% e 20% de PVOH ao TPS aumentou em aproximadamente 20% a fração solubilizada, ao passo que quando o PVOH está presente em 30%*m*, a solubilidade cai cerca de 10% em relação ao (100TPS). É possível que esta inversão na tendência de crescimento

da fração solubilizada esteja ligada a reticulação do PVOH decorrente da presença do ácido cítrico na composição de TPS, comportamento observado na extração Soxhlet da Fase 2 (Seção 5.2.5).

Para as blendas binárias de TPS e PCL (grupo 1), não foram observadas diferenças significativas nos valores médios de massa solubilizada. A blenda (80TPS)/20PCL apresenta tendência de queda da massa perdida, porém deve-se levar em consideração a maior concentração de PCL presente na formulação. Esse resultado é semelhante ao de Ortega-Toro *et al.* (2016), que avaliaram a solubilidade em água de blendas binárias de TPS/PCL contendo ácido cítrico, e observaram que concentrações adicionais de PCL não foram suficientes para redução da perda de massa nas amostras (95).

As blendas dos grupos 2 e 3 apresentaram tendência de redução da massa perdida em mais de 20% com a incorporação de apenas 5%*m* PCL. Nas blendas com 10%*m* e 20%*m* de PCL, a tendência de queda se manteve, em especial para o grupo (80TPS/20PVOH)/PCL.

Em contraste, a blenda (70TPS/30PVOH), que apresenta menor solubilidade em água devido a uma possível reticulação do PVOH, tem sua solubilidade aumentada quando há incorporação de 5%*m* e 10%*m* de PCL. Esse comportamento pode estar associado a um efeito lubrificante da PCL durante o processamento, que restringiu reações de esterificação entre o PVOH e o ácido cítrico, reduzindo a reticulação (43). Com a incorporação de 20%*m* de PCL observa-se de fato uma redução da solubilidade para níveis semelhantes as blendas (72TPS/08PVOH)/20PCL e (64TPS/16PVOH)/20PCL.

Por fim, a blenda (80PVOH)/20PCL apresentou a mais alta solubilidade em relação às amostras contendo 20%*m* PCL. As micrografias revelaram uma morfologia grosseira com domínios extensos de PCL (Figura 36 c)). Essa estrutura, causada pela baixa interação interfacial e pela diferença de viscosidade dos polímeros na temperatura de processamento, não foi eficiente na redução da solubilidade, diferentemente do que foi observado nas blendas ternárias (45).

A incorporação da PCL nos filmes de TPS (TPS/PCL), não foi suficiente para reduzir a solubilidade por imersão em água. No entanto, a adição de 5%

em massa de PCL sobre a matriz hidrofílica (TPS/PVOH) já foi capaz de resultar em uma significativa redução da perda de massa dos filmes na água.

5.3.9.2 Absorção de vapor

Os sistemas baseados em amido termoplástico tendem a absorver umidade do ambiente, o que altera as propriedades do filme, como por exemplo tornando-os mais opacos e reduzindo sua resistência mecânica. A capacidade de absorção da umidade pelos filmes das blendas ternárias foi avaliada em relação a concentração de PVOH e de PCL em ambientes com diferentes umidades. A Tabela 20 apresenta os valores percentuais de massa de água absorvida pelas amostras depois de atingirem o equilíbrio, quando as pesagens sucessivas dos filmes passam a retornar valores constantes.

Tabela 19: Massa de água absorvida nos ambientes de UR constante.

Formulações	33%UR (47 h)	53%UR (56 h)	75%UR (78h)	97%UR (149h)
(100TPS)	4,36 ± 0,12 ^{abcdef}	9,40 ± 0,84 ^{abcdef}	23,51 ± 1,44 ^{ab}	(1)
(95TPS) / 05PCL	3,95 ± 0,13 ^{def}	9,42 ± 1,02 ^{abcdef}	22,65 ± 1,33 ^{abc}	(1)
(90TPS) / 10PCL	3,92 ± 0,25 ^{def}	8,70 ± 1,11 ^{bcdef}	21,11 ± 0,82 ^{bcde}	(1)
(80TPS) / 20PCL	3,61 ± 0,56 ^{ef}	7,99 ± 0,55 ^f	18,57 ± 0,62 ^{efg}	(1)
(90TPS/ 10PVOH)	4,48 ± 0,67 ^{abcdef}	9,83 ± 1,06 ^{abcde}	21,64 ± 0,09 ^{abc}	(1)
(86TPS/ 10PVOH) /05PCL	4,56 ± 0,39 ^{abcd}	9,96 ± 0,68 ^{abcd}	21,76 ± 1,49 ^{abc}	79,80 ± 3,12 ^{def (2)}
(81TPS/ 9PVOH) /10PCL	4,05 ± 0,22 ^{cdef}	9,18 ± 0,66 ^{abcdef}	21,61 ± 1,60 ^{bcd}	81,56 ± 4,65 ^{efg (2)}
(72TPS/ 8PVOH) /20 PCL	3,33 ± 0,44 ^f	8,23 ± 0,86 ^{def}	17,65 ± 1,27 ^{fg}	66,70 ± 1,73 ^{fg}
(80TPS/ 20PVOH)	5,44 ± 0,62 ^a	10,45 ± 1,24 ^a	23,75 ± 1,23 ^{ab}	113,79 ± 7,49 ^{abc}
(76TPS/ 19PVOH) /05PCL	5,20 ± 0,29 ^{abc}	10,46 ± 1,08 ^a	22,30 ± 0,91 ^{abc}	127,45 ± 6,80 ^a
(72TPS/ 18PVOH) /10PCL	4,75 ± 0,14 ^{abcd}	9,58 ± 1,19 ^{abcdef}	21,97 ± 0,64 ^{bcd}	99,30 ± 2,05 ^{bcd}
(64TPS/ 16PVOH) /20PCL	4,21 ± 0,33 ^{bcdef}	8,20 ± 0,97 ^{ef}	19,71 ± 0,71 ^{cdef}	51,62 ± 2,85 ^g
(70TPS/30PVOH)	5,22 ± 0,13 ^{abcd}	10,33 ± 0,58 ^{ab}	25,03 ± 0,27 ^a	124,20 ± 1,96 ^a
(67TPS/ 29PVOH) /05PCL)	5,27 ± 0,35 ^{ab}	10,05 ± 0,87 ^{abc}	23,74 ± 0,70 ^{ab}	122,22 ± 9,64 ^{ab}
(63TPS/ 27PVOH) /10PCL)	5,10 ± 0,17 ^{abcd}	8,74 ± 0,80 ^{abcdef}	17,63 ± 0,68 ^{gh}	108,72 ± 15,41 ^{abc}
(56TPS/ 24PVOH) /20 PCL)	3,70 ± 0,31 ^{bcdef}	8,40 ± 0,79 ^{cdef}	14,27 ± 0,17 ^h	85,37 ± 12,22 ^{def}
(80PVOH) / 20PCL	3,12 ± 0,72 ^f	7,94 ± 0,67 ^f	19,02 ± 0,63 ^{def}	94,77 ± 6,01 ^{cde}

(¹) Os filmes não resistiram ao ambiente com 97%UR por mais de 20 horas e não puderam ser pesados com precisão. (²) As médias em triplicata foram obtidas para 68 horas. As amostras não resistiram ao experimento até o equilíbrio em 149 horas. ^{a,b} Letras iguais indicam ausência de diferença significativa pelo teste de Tukey ($p < 0,05$)

O primeiro aspecto ao se observar a massa absorvida no equilíbrio das amostras é que, para umidade relativa (UR) de 97%, o filme (100TPS) e as blendas binárias TPS/PCL perderam a forma física entre 20 e 48 horas de exposição. A blenda (90TPS/10PVOH) apresentou perda de forma entre 48 e 68 horas, enquanto as blendas (86TPS/10PVOH/5PCL) e (81TPS/9PVOH/10PCL) perderam a forma entre 68 e 149 horas, ao passo que as demais permaneceram estáveis. A perda de forma nesses casos pode estar associada às concentrações superiores a 80%*m* de TPS nas formulações. Na Fase 1 deste trabalho, o amido termoplástico Mi_1, processado por extrusão apenas uma vez, permaneceu íntegro nessa condição de UR, com massa absorvida em torno de 60%. Já a desintegração do filme (100TPS) indica que a sequência de processamentos pode reduzir significativamente a resistência do TPS a ambientes úmidos, devido à degradação das cadeias por cisalhamento, fenômeno também observado e discutido no ensaio de solubilidade por imersão (Seção 5.3.9.1).

De modo geral, não foram observadas muitas diferenças significativas no percentual de massa absorvida entre os filmes, considerando um nível de confiança de 95%. Ainda assim, algumas tendências podem ser destacadas. Os maiores valores de absorção de água foram associados às blendas binárias TPS/PVOH, especialmente à formulação (80TPS/20PVOH) em umidade relativa inferior a 53% e à (70TPS/30PVOH) em umidade relativa superior a 53%, sendo que, o aumento do teor de PVOH nas blendas binárias levou a maior absorção de vapor em comparação ao TPS puro.

Esse comportamento pode ser atribuído a maior contribuição de grupos hidroxila do PVOH (17). Em condições de maior UR, a água absorvida atua como plastificante e promove o intumescimento da estrutura polimérica, tornando os grupos polares do amido e PVOH mais acessíveis à ligação com novas moléculas de água. Isso aumenta a absorção e favorece a formação de presença de água livre, o que explica os maiores valores obtidos nas formulações com maior teor de PVOH (34). Esse efeito se reflete os resultados de DSC para as blendas TPS/PVOH (Seção 5.3.5), nos quais o aumento da concentração de PVOH desloca para temperaturas mais baixas os eventos endotérmicos

atribuídos à saída de água “ligada”, efeito característico da presença de água livre na estrutura (19,187).

A incorporação de 5 %m de PCL resultou no aumento da absorção de vapor, enquanto reduções só foram observadas a partir de 10 %m, tornando-se mais pronunciadas com 20 %m de PCL. Esse comportamento pode ser interpretado pela relação de Maxwell para a permeabilidade da blenda (Equação 3.20), segundo a qual a matriz exerce maior influência, neste caso, com permeabilidade da ordem de 10^{-10} (g.m)/(m².s.Pa) (229) em comparação à fase dispersa (PCL) da ordem de 10^{-11} (g.m)/(m².s.Pa) (20). Entretanto, com o aumento da fração volumétrica da PCL, sua contribuição torna-se mais efetiva. Além disso, em maiores concentrações de PCL ocorre incremento de sua cristalinidade (resultados DSC), o que reduz a difusão de água em relação à fase amorfa. A partir de 10 %m de PCL, essa fase também passa a dificultar o intumescimento da matriz hidrofílica, limitando a penetração de água livre e, conseqüentemente, a geração de volume livre entre as cadeias. Comportamento semelhante foi relatado por Ortega-Toro *et al.* (2016) em blendas TPS/PCL, onde concentrações de até 10 %m de PCL não reduziram a absorção, mas, com 20 %m, observaram queda significativa (95).

Por fim, as blendas binárias (80TPS/20PCL) e (80PVOH/20PCL) apresentaram as menores absorções para umidade relativa inferior a 53%, o que pode estar associado à maior fração cristalina dos componentes nessas formulações, reduzindo a disponibilidade de sítios para ligação com moléculas de água. Para umidades relativas superiores a 53%, as menores absorções foram observadas nas blendas ternárias com 20%*m* de PCL. Nesses casos, a presença simultânea de TPS e PVOH favorece uma distribuição mais homogênea da fase PCL, o que contribui para reduzir o intumescimento da fase hidrofílica e limitar a incorporação de água livre na estrutura (24).

A discussão sobre o desempenho das amostras sob absorção de vapor corrobora com os resultados apresentadas pelas análises DSC, DRX e MEV. As interações e morfologias das blendas ternárias decorreram em um comportamento distinto do observado para as binárias TPS/PCL, TPS/PVOH ou PVOH/PCL. Apesar de valores próximos de absorção de água no equilíbrio para

cada amostra, esses resultados abrem caminho para trabalhos futuros em relação à cinética de absorção, bem como à modificações da blenda para melhoria do desempenho.

5.3.9.3 Molhabilidade (ângulo de contato)

O ângulo de contato foi utilizado para avaliar a interação inicial entre os filmes e a água. Essa análise permitiu demonstrar a influência da composição sobre a cinética de absorção da gota de água. A molhabilidade foi avaliada durante 15 segundos, tempo no qual observou-se a absorção parcial da gota pela superfície dos filmes. A Tabela 21 apresenta os valores médios de ângulo de contato obtidos no início da observação (θ_0) e após 15 segundos de contato (θ_{15}). Em seguida, a Figura 48 apresenta a cinética de absorção a partir da evolução do ângulo de contato ao longo do tempo. O Apêndice E contém um gráfico de barras comparativo entre os valores de ângulo de contato para θ_0 e θ_{15} .

Tabela 20: Valores médios de ângulo de contato no início da observação (θ_0) e após 15 segundos de contato (θ_{15}).

Formulação	Média do ângulo em t = 0s	Média do ângulo em t = 15s
(100TPS)	48,77 ± 0,97 j	29,16 ± 0,97 l
(95TPS) / 05PCL	51,38 ± 5,17 j	35,38 ± 1,64 k
(90TPS) / 10PCL	67,74 ± 1,94 ghi	50,86 ± 2,21 hi
(80TPS) / 20PCL	86,24 ± 1,75 ab	80,77 ± 0,58 b
(90TPS/ 10PVOH)	45,92 ± 0,68 k	24,92 ± 0,20 l
(86TPS/ 10PVOH) / 05PCL	68,71 ± 1,01 ghi	56,02 ± 0,43 fg
(81TPS/ 9PVOH) / 10PCL	83,63 ± 1,45 bc	75,95 ± 1,05 c
(72TPS/ 8PVOH) / 20 PCL	79,72 ± 1,46 bcde	75,19 ± 0,36 c
(80TPS/ 20PVOH)	48,97 ± 2,29 j	27,39 ± 1,11 l
(76TPS/ 19PVOH) / 05PCL	70,06 ± 2,47 fgh	46,98 ± 0,51 ij
(72TPS/ 18PVOH) / 10PCL	76,33 ± 1,14 defg	72,17 ± 1,17 c
(64TPS/ 16PVOH) / 20PCL	76,03 ± 0,75 efg	62,07 ± 1,03 d
(70TPS/30PVOH)	53,54 ± 1,44 hij	33,92 ± 1,36 k
(67TPS/ 29PVOH) /05PCL)	67,22 ± 2,44 ghi	51,91 ± 2,64 gh
(63TPS/ 27PVOH) /10PCL)	82,58 ± 1,65 bcd	61,25 ± 1,72 de
(56TPS/ 24PVOH) /20 PCL)	71,94 ± 0,65 efg	52,4 ± 0,92 gh
PVOH	51,98 ± 1,46 ij	43,24 ± 2,28 j
(80PVOH) /20PCL	80,00 ± 1,00 cdef	57,65 ± 1,69 ef
PCL	88,02 ± 0,73 a	85,57 ± 0,03 a

^{a,b} Letras iguais indicam ausência de diferença significativa pelo teste de Tukey ($p < 0,05$)

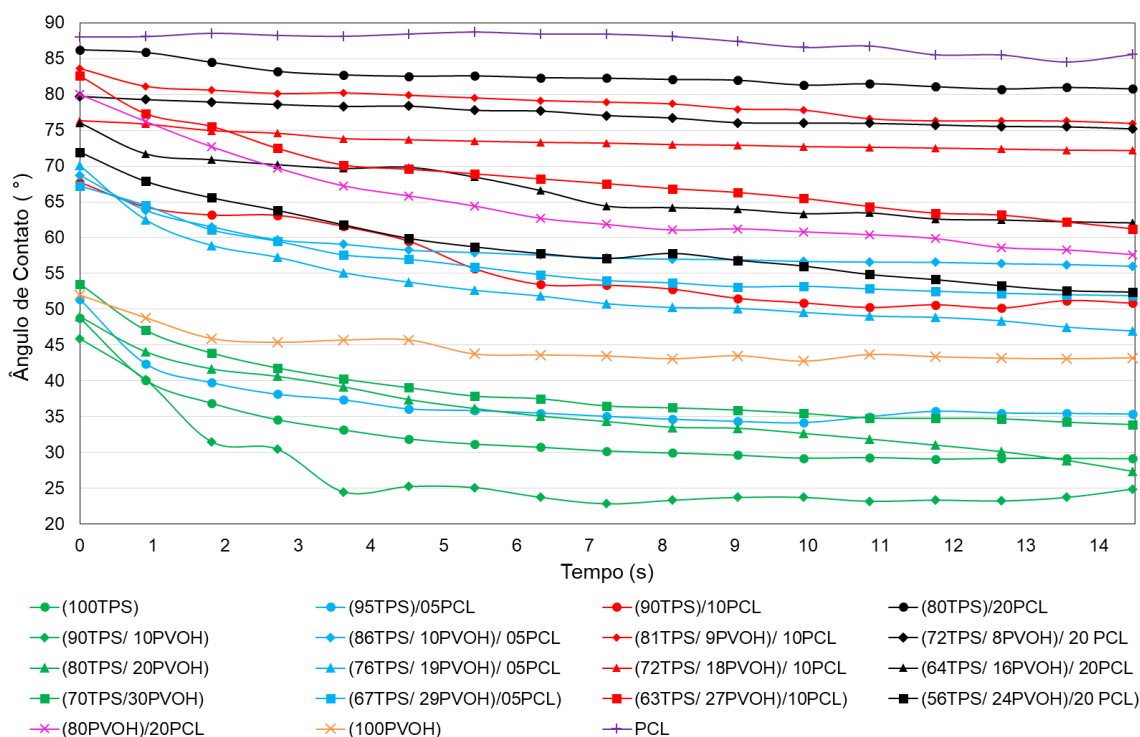


Figura 48: Cinética de espalhamento da gota sobre os filmes obtidos na Fase 3 (ângulo de contato). Fonte: Próprio autor.

É possível observar comportamentos distintos de molhabilidade correlacionados à composição dos filmes. Como esperado, a PCL apresentou os maiores ângulos de contato inicial e final ($\theta_0 = 88,0^\circ$ e $\theta_{15} = 85,6^\circ$), confirmando seu caráter hidrofóbico. Esses valores estão dentro da faixa reportada na literatura, que varia entre aproximadamente 70° e $99,7^\circ$ (32,35,143).

Os filmes (PVOH) e (TPS) apresentaram valores de θ_0 sem diferença estatisticamente significativa, semelhantes aos observados nas blendas (80TPS/20PVOH), (70TPS/30PVOH) e (95TPS/05PCL), dentro da faixa de $48,8^\circ$ a $53,5^\circ$. A blenda (90TPS/10PVOH) apresentou o menor valor com $\theta_0 = 45,9^\circ$. Esses valores estão condizentes com a literatura, que indica de θ_0 entre $42,2^\circ$ e 64° para o TPS (230,34,198,30).

Sobre as blendas binárias TPS/PCL, observa-se que, somente a partir de 10% m PCL, há um aumento significativa de θ_0 ($\theta_0 = 67,7^\circ$), de tal modo que a blenda (80TPS)/20PCL apresenta um valor ainda maior de θ_0 e uma redução

relativamente pequena do ângulo no decorrer do experimento ($\theta_0 = 86,2^\circ$; $\theta_{15} = 80,8^\circ$). Avérous *et al.* (2000) atingiu valores semelhantes, obtendo um ângulo de contato inicial em uma blenda de TPS (24%*m* glicerol) e 25%*m* PCL equivalente ao obtido para PCL pura (30).

Nas blendas ternárias, a incorporação de 5%*m* de PCL reduziu o caráter hidrofílico da superfície, com um efeito ainda mais expressivo para 10%*m* PCL. Entretanto, para 20%*m* PCL, o valor de θ_0 foi intermediário ao observado para 5%*m* PCL e 10%*m* PCL. Embora a rugosidade superficial não tenha sido medida, os filmes (56TPS/24PVOH)/20PCL e (64TPS/16PVOH)/20PCL apresentaram rugosidade ao toque (em especial o primeiro), o que pode explicar o ângulo inicial relativamente mais baixo e a alta cinética de absorção da gota ($\theta_0 = 72,0^\circ$; $\theta_{15} = 52,4^\circ$ e $\theta_0 = 76,0^\circ$; $\theta_{15} = 62,0^\circ$).

De forma semelhante, a blenda (80PVOH)/20PCL apresentou θ_0 elevado ($80,0^\circ$), mas também mostrou acentuada redução para $57,7^\circ$ após 15 s. Isso sugere que a heterogeneidade observada por MEV, com domínios extensos e espaçados de PCL, não foi suficiente para impedir a absorção de água pelo PVOH, resultando em queda brusca do ângulo de contato.

As micrografias de MEV para as blendas ternárias indicam que a maior concentração de PCL, associada a teores mais altos de PVOH, levou a uma distribuição de domínios de PCL mais heterogênea, favorecendo o molhamento da gota em detrimento da hidrofobização. Esse comportamento está de acordo com Mahieu *et al.* (2013), que apontou uma hidrofobização mais eficaz para distribuição homogênea da PCL na superfície, enquanto filmes enriquecidos na superfície tendem a apresentar heterogeneidade, promovendo rugosidade. Essas observações são corroboradas pelos resultados de FTIR (Seção 5.3.7), que indicaram ocorrência de enriquecimento superficial na blenda (64TPS/16PVOH)/20PCL. No entanto, essa formulação apresentou θ_0 menor que o da blenda (80TPS/20PCL), para a qual não foi detectado enriquecimento.

A molhabilidade dos filmes foi avaliada por meio do ângulo de contato. De modo geral, a incorporação de PVOH não alterou significativamente a molhabilidade do TPS, enquanto a adição de até 20%*m* de PCL foi capaz de aproximar os ângulos de contato das blendas TPS/PCL dos valores observados

para o PCL puro. Observou-se também que nas formulações ternárias com altas concentrações de PVOH e PCL, a morfologia mais grosseira resultou em maior rugosidade superficial, reduzindo a capacidade da PCL de promover a hidrofobização do filme. Estratégias de compatibilização podem favorecer uma distribuição mais homogênea dos domínios de PCL, aumentando sua eficácia na redução da molhabilidade.

5.3.9.4 Permeabilidade ao vapor

O coeficiente de permeabilidade ao vapor de água (P_{wv}) é um parâmetro fundamental para avaliar o efeito de barreira de filmes com potencial uso em embalagens.

Neste trabalho, investigou-se o impacto da incorporação de PCL em filmes majoritariamente compostos por matriz hidrofílica, correlacionando os resultados de P_{wv} com a morfologia e demais características das blendas. Para otimizar o experimento, foi realizada uma seleção de formulações baseada nos resultados do ensaio de tração, solubilidade, e ângulo de contato, de forma a incluir aquelas que representaram as maiores diferenças significativas nos resultados. Assim, foram selecionadas as amostras formadas pela matriz hidrofílica 80TPS/20PVOH e demais blendas contendo 20%*m* de PCL. As amostras da formulação (80TPS)/ 20PCL não puderam ser analisadas, pois não resistiram ao gradiente de umidade, rasgando durante os testes. A Figura 49 apresenta os valores de P_{wv} em função da concentração dos componentes.

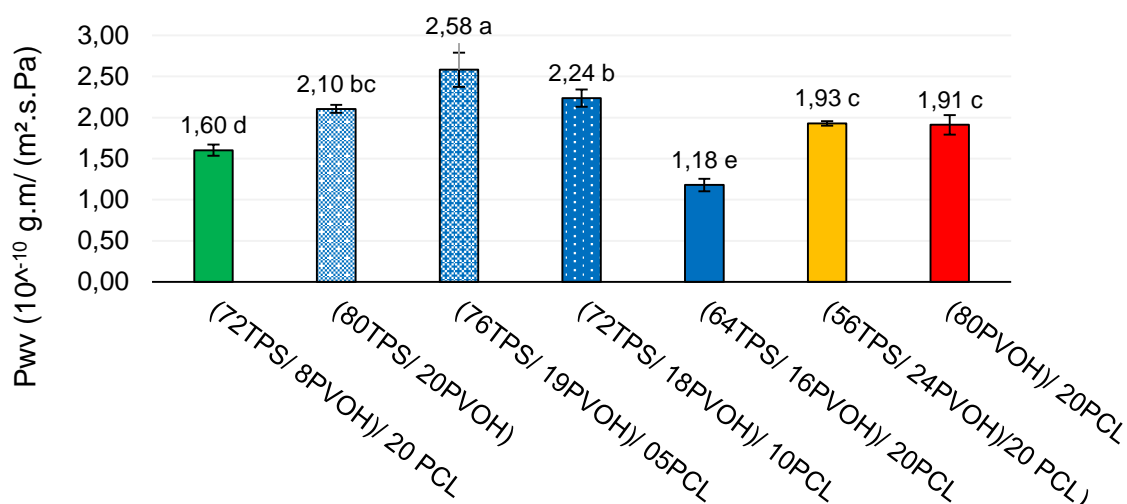


Figura 49: Coeficientes de permeabilidade ao vapor (P_{wv}) dos filmes analisados (Fase 3). Fonte: Próprio autor.

Os valores de P_{wv} variaram significativamente entre as formulações avaliadas ($p < 0,05$), situando-se entre $1,18$ e $2,58 \times 10^{-10}$ g.m/(m².s.Pa), sem que se observasse uma tendência linear em função da concentração de PCL ou PVOH. Essa variação sugere que, além da composição, a organização morfológica das fases e a cristalinidade dos componentes influenciam significativamente na barreira ao vapor de água. Os valores de P_{wv} obtidos neste trabalho estão condizentes com os reportados por Ninago *et al.* (2015) (2×10^{-10} g.m/(m².s.Pa) para uma blenda TPS/PCL 90%*m*/10%*m* (101); e por Aldapa *et al.* (2020) ($5,61 \times 10^{-10}$ g.m/(m².s.Pa) para TPS) e $2,25 \times 10^{-10}$ g.m/(m².s.Pa) para PVOH) (20). Shogren (1997) reporta o coeficiente de permeabilidade PCL com 67% de cristalinidade em torno de $2,2 \times 10^{-11}$ (g.m)/(m².s.Pa) (229)

As blendas ternárias oriundas da matriz hidrofílica 80TPS/20PVOH (colunas azuis) apresentaram aumento da permeabilidade com 5%*m* PCL, seguido de uma redução progressiva para maiores concentrações de PCL, atingindo o menor valor observado entre todas as formulações para (64TPS/16PVOH)/20 PCL. Nesse caso, infere-se que a maior concentração da PCL tenha sido o fator chave para a menor permeação, criando mais barreiras a difusão de água pela matriz hidrofílica, como observado em (101).

Considerando apenas as amostras com 20% m de PCL, a sequência da menor para a maior permeabilidade foi: (64TPS/16PVOH)/20PCL < (TPS72/PVOH8)/20PCL < (80PVOH)/20PCL < (56TPS/24PVOH)/20PCL. Não foi possível estabelecer uma tendência relacionada apenas à proporção entre TPS e PVOH. Entretanto, essa ordem pode ser correlacionada à morfologia observada para a PCL nas análises de MEV. A fase dispersa apresentou raios médios semelhantes (exceto para (80PVOH)/20PCL), porém com polidispersividade diferentes. As blendas (TPS72/PVOH8)/20PCL e (64TPS/16PVOH)/20PCL apresentaram polidispersividades relativamente próximas e consideravelmente menores que a (56TPS/24PVOH)/20PCL. Essa observação é corroborada por Ninago *et al* (2015), que verificaram que a adição de alginato em blendas TPS/PCL gerou uma distribuição de tamanhos mais heterogênea da PCL, diminuindo sua eficácia na redução da permeabilidade quando comparada a blendas TPS/PCL com a mesma proporção de PCL (101).

Por outro lado, a formulação (80PVOH)/20PCL apresentou domínios de PCL muito maiores que os das blendas ternárias analisadas, de modo que a fase hidrofóbica não atuou como barreira eficiente à difusão de moléculas de água. Ainda assim, sua permeabilidade próxima à de outras composições pode estar relacionada à maior cristalinidade do PVOH nessa formulação, observada por DRX, a qual reduz a difusividade da água nas regiões cristalinas em relação às regiões amorfas (20).

Nesta seção avaliou-se o coeficiente de permeabilidade ao vapor de água (P_{wv}) de formulações selecionadas, permitindo relacionar os resultados à morfologia e composição das blendas, como principais fatores influenciando essa propriedade. Constatou-se que, embora não haja uma tendência linear simples com a variação de TPS, PVOH ou PCL, a distribuição e o tamanho dos domínios da PCL são determinantes na barreira à difusão de água. Estudos futuros visando a redução da permeabilidade podem explorar estratégias de compatibilização para promover melhor dispersão da fase PCL na matriz hidrofílica, ampliando o efeito de barreira e a estabilidade dos filmes.

5.3.10 Avaliação laboratorial de desintegração em solo

As blendas em estudo foram avaliadas por meio de um experimento de aterramento em solo composto úmido, com base na norma ASTM G160, a fim de analisar seu comportamento nas etapas iniciais da biodegradação. As amostras foram acompanhadas por inspeção visual e, por cálculo da perda de massa, nos casos em que os filmes não se desintegraram completamente.

A biodegradação ocorre a partir das etapas de deterioração (biótica e ou abiótica), de biofragmentação, e da assimilação/ mineralização (231). Considerando que os materiais utilizados são compostos por polímeros reconhecidamente biodegradáveis (65,22), o foco do experimento foi investigar a influência da fase hidrofóbica de PCL sobre a blenda binária hidrofílica de TPS e PVOH, bem como o efeito das concentrações dos componentes sobre os estágios iniciais de deterioração.

Para otimizar o experimento, a seleção das formulações levou em consideração os resultados das análises de solubilidade em água, absorção de umidade, ângulo de contato e propriedades mecânicas (tração). Por se tratar de um teste com análise subjetiva, baseada em registros fotográficos e na perda de massa, que pode ser afetada por variáveis como aderência de terra e colonização por microrganismos, foi necessário focar nas formulações que apresentaram maior diferenciação de comportamento nos testes anteriores.

Esses resultados preliminares revelaram que: (1) a introdução de PVOH em diferentes concentrações modifica significativamente o comportamento do filme de TPS; (2) entre as blendas ternárias, de modo geral a formulação com 20% de PCL apresentou alterações mais significativas nas propriedades; e (3) especificamente, as blendas ternárias de base hidrofílica TPS/PVOH (80%*m* / 20%*m*) mostraram uma mudança de comportamento mais linear das propriedades com o aumento do teor de PCL. Portanto, foram escolhidas as formulações de (TPS), blendas binárias (TPS/PVOH), (80TPS/20PCL), (80PVOH)/20PCL e blendas ternárias de base hidrofílica (80TPS/20PVOH). A Figura 50 apresenta a aparência de uma das amostras de cada formulação para cada período de aterramento.

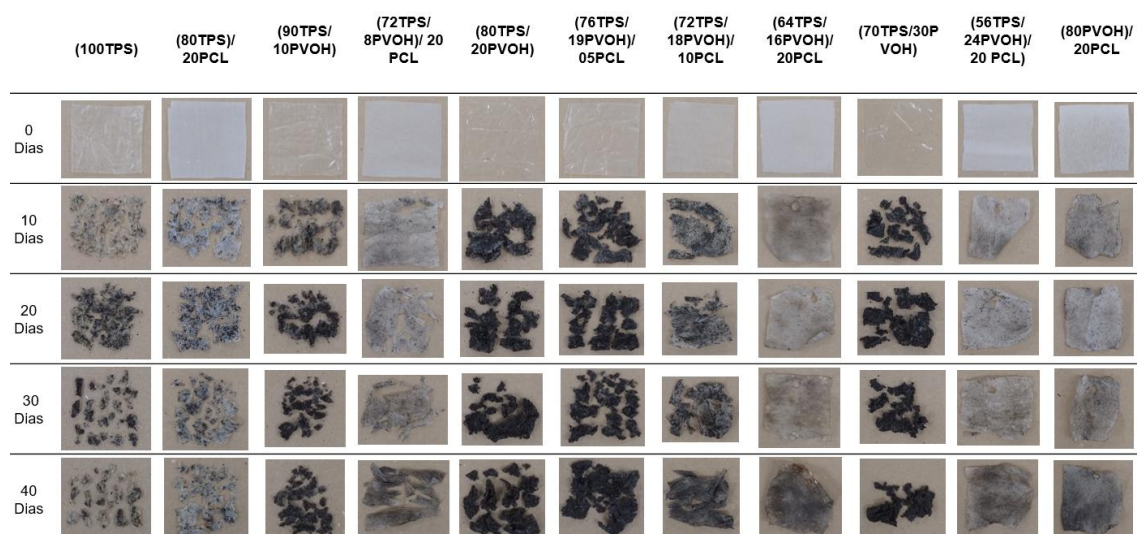


Figura 50: Aspecto visual das amostras submetidas ao aterramento em solo.
Fonte: Próprio autor.

Grande parte dos filmes sofreu desintegração significativa ao longo do experimento. Isso ocorreu devido à natureza hidrofílica do TPS e PVOH, que absorvem a umidade do solo, intumescendo e solubilizando parcialmente o filme. Este comportamento favorece não apenas a degradação física, mas também o acesso microbiano ao interior das amostras, não se limitando a superfície como ocorre em materiais hidrofóbicos, que permanecem inteiriços após descarte (45).

Os filmes controle de TPS apresentaram fragmentos mesmo após 40 dias de aterramento, sugerindo que o tempo de aterramento não foi suficiente para maiores evidências de biodegradação neste ambiente. Nevoralová *et al.* (2021) observou uma perda de 90% da massa de amostras de TPS por evolução de CO₂ por aterramento em solo composto no mesmo período (65).

No que se refere ao PVOH, notou-se que concentrações mais elevadas (20%*m* e 30%*m*) conferiram maior resistência à desintegração, mas favoreceram a aderência de solo às amostras. Esse efeito de aderência não foi observado em mesmo nível no filme de TPS, sugerindo que a presença de ambos TPS e PVOH contribuem para esse acúmulo de sujidade nas amostras. O intumescimento maior poderia expor mais regiões do filme gerando pontos de ancoragem para partículas do solo. A presença da PCL limita esse efeito quando presente em

20% de massa, o que pode estar associado à sua distribuição morfológica, que impede o intumescimento da fase hidrofílica (95).

O controle do intumescimento observado para maiores teores de PCL parece se refletir diretamente no comportamento físico dos filmes durante o aterramento. Nesse sentido, as formulações contendo 10% ou mais de PCL permaneceram visualmente íntegras durante o período de aterramento, com exceção da (80TPS)/20PCL, que se fragmentou após a secagem, possivelmente em função da perda de glicerol e água, levando à fragilização. Esses resultados confirmam que a PCL em concentrações baixas é capaz de reduzir a sensibilidade à umidade dos filmes, embora isso leve a retardar a desintegração em solo, o que retarda a desintegração em solo, mas não impede a continuidade do processo de biodegradação.

A Tabela 22 apresenta os valores percentuais médios de perda de massa ao longo dos períodos de aterramento para as amostras das formulações que não se desintegraram. Os valores devem ser interpretados apenas como uma tendência, pois a perda de fragmentos da amostra durante o manuseio e a aderência de sujidade podem alterar os valores de forma significativa, comportamento representado no alto desvio padrão.

Tabela 21: Valores percentuais médios de perda de massa ao longo dos períodos de aterramento por 10, 20, 30 e 40 dias e espessura média dos filmes.

Formulação	Espessura média (mm)	10 dias	20 dias	30 dias	40 dias
(72TPS/ 8PVOH) /20PCL	0,188	19% ± 9%	34% ± 3%	34% ± 6%	43% ± 3%
(72TPS/ 18PVOH)/ 10PCL	0,167	6% ± 9%	33% ± 1%	35% ± 4%	40% ± 4%
(64TPS/ 16PVOH)/ 20PCL	0,198	27% ± 3%	28% ± 1%	38% ± 2%	38% ± 2%
(56TPS/ 24PVOH)/ 20PCL	0,126	25% ± 4%	29% ± 4%	56% ± 4%	47% ± 2%
(80PVOH)/ 20PCL	0,176	33% ± 0%	45% ± 1%	37% ± 5%	37% ± 2%

Embora a aderência de solo e perda de fragmentos de amostras no manuseio impactem nos resultados de perda de massa, eles indicam maior taxa de perda nos primeiros 10 dias de aterramento, explicada pela perda do plastificante glicerol. Em geral, todas as amostras apresentaram tendência de

perda de massa maior que a concentração de plastificante, indicando a ocorrência de etapas do processo de biodegradação.

Esta seção apresentou uma avaliação inicial da deterioração dos materiais estudados a partir de análise visual e da perda de massa após aterramento em solo. Os resultados indicaram que a PCL atua como barreira à absorção de água, contribuindo para manter a integridade das blendas. A presença de PVOH favorece o intumescimento dos filmes e amplia as áreas de contato com o ambiente, mas também reduz a fração de amido, retardando a deterioração. Esses achados sugerem que a desintegração dos filmes depende fortemente de sua composição, resultando de um equilíbrio entre a biodegradabilidade do TPS, a morfologia da fase dispersa de PCL e a capacidade de absorção de água conferida pelo PVOH.

5.3.11 Conclusão parcial da Fase 3

A Fase 3 teve por objetivo desenvolver uma blenda ternária composta por TPS, PVOH e PCL e obter filmes poliméricos flexíveis. Para isso foi selecionado o protocolo de mistura PLASJUN da fase 2 para produção das blendas binárias de TPS/PVOH, às quais foi incorporada a PCL. Foi realizado um estudo teórico para predição da morfologia de blenda ternária a partir dos coeficientes de espalhamento de Harkins obtidos pelas energias de superfície dos polímeros. Em paralelo, os filmes foram caracterizados quanto a morfologia, transições térmicas, cristalinidade e composição química da superfície, propriedades mecânicas e desempenho de sensibilidade à água e deterioração por aterramento em solo.

Os coeficientes de espalhamento indicaram a tendência de formação de uma morfologia de espalhamento total do PVOH na interface entre o TPS e a PCL, de modo que a microestrutura poderia se organizar na forma de *matriz-core-shell* ou de bicontínuo-dispersa (127). Essa predição foi confrontada com as análises de morfologia, nas quais não foi possível identificar interfaces entre o TPS e o PVOH. O par hidrofílico apresentou tensão interfacial próxima de zero, que somada a ausência de interfaces observáveis sugere uma alta interação entre os polímeros.

A PCL se apresentou como fase dispersa, mas sem a possibilidade de avaliar se seus domínios estariam envolvidos pela fase de PVOH. Sua morfologia inclui diferentes observações nos sistemas binários e nos ternários, chegando até a observação de regiões com domínios nanométricos ao mesmo tempo que outras regiões com domínios micrométricos na blenda (56TPS/24PVOH)/20PCL. Apesar do modelo de coeficientes de espalhamento ser uma ótima ferramenta para predição morfológica, este trabalho sugere que a razão de viscosidades tenha um efeito significativo no desenvolvimento das morfologias ternárias.

As análises de DSC e DRX indicaram que o TPS reduz a cristalinidade da PCL e do PVOH, enquanto o PVOH inibe a complexação da amilose, diminui grânulos residuais de amido e se apresenta majoritariamente em estado amorfo quando misturado ao TPS. Constatou-se que maiores teores de PVOH aumentam o caráter amorfo da blenda, mas também favorecem a coalescência e cristalização da PCL, revelando a baixa interação entre esses dois polímeros. Foi observado que em maiores concentrações da PCL, os complexos de amido tendem a se encontrar como estrutura V_A ao invés da V_h , sugerindo uma densificação da fase hidrofílica. Apesar da T_g dos componentes não ter sido observada com clareza, há indícios de variações que sugerem distribuição heterogênea do glicerol, com impacto nas propriedades finais dos filmes.

O comportamento mecânico dos filmes em tração pode ser explicado por uma competição entre as propriedades de cada componente, suas interações, bem como pela distribuição morfológica, e dos efeitos do plastificante e da absorção de água pela matriz hidrofílica. A incorporação de PVOH promoveu aumentos significativos na resistência à tração e na deformação na ruptura, porém a distribuição heterogênea do glicerol somada a maior presença de água livre limitou o aumento do módulo. Os domínios de PCL restringiram a mobilidade das cadeias, contribuindo para ganho de rigidez, ao mesmo tempo que sua ductilidade favoreceu a deformação até a ruptura.

A hipótese de enriquecimento superficial dos filmes pela PCL foi confirmada apenas para as blendas TPS/PVOH/PCL pela análise FTIR/ATR, não sendo observada para o par TPS/PCL. Esse comportamento pode estar

associado à maior diferença de viscosidades da fase hidrofílica em relação a PCL em decorrência das maiores concentrações de PVOH, que além do enriquecimento superficial, contribuiu para uma maior polidispersidade dos domínios de PCL e para o aumento da rugosidade da superfície. Em conjunto, esses fatores explicam, em grande medida, as diferenças observadas nos ensaios de sensibilidade à água e na deterioração em solo.

A análise por ângulo de contato mostrou a tendência de menor molhabilidade e cinética de absorção com a introdução da PCL, com efeito mais evidente nas blendas ternárias, ainda que limitado pela rugosidade apresentada em formulações com maior teor de PVOH e PCL. Além disso, maiores concentrações de PCL atuaram como barreiras adicionais à difusão de água na matriz hidrofílica, reduzindo a absorção e a permeação de vapor, apesar do maior intumescimento gerado decorrente do PVOH. Embora não se observou uma tendência linear simples em função das concentrações de TPS, PVOH e PCL, a distribuição, o tamanho e a polidispersividade dos domínios de PCL foram determinantes nas propriedades de barreira à difusão de água.

Esses resultados confirmam que a PCL, mesmo em baixas concentrações, contribui para reduzir a sensibilidade à umidade e manter a integridade das blendas, ainda que isso resulte em retardos no processo inicial de desintegração em solo. No entanto, esse efeito não impede a continuidade da biodegradação ao longo do tempo. Por sua vez, o PVOH melhorou a processabilidade do TPS e promoveu ganhos na resistência mecânica, além de influenciar diretamente no desenvolvimento das morfologias. As discussões da Fase 3 reforçam a importância do balanço entre os três componentes como estratégia de controle do desempenho frente à água e a deterioração em solo de filmes flexíveis biodegradáveis baseados em amido termoplástico.

6 CONCLUSÕES

O principal objetivo deste trabalho de doutorado foi desenvolver e investigar blendas ternárias TPS/PVOH/PCL como estratégia de modulação das propriedades mecânicas e de sensibilidade à água do amido termoplástico, por meio da combinação de um componente polar (PVOH), um apolar (PCL) e um agente modificador (ácido cítrico). Os resultados confirmaram que a elevada interação entre o TPS e o PVOH, associada a uma tendência de enriquecimento da superfície dos filmes pela PCL, influenciou diretamente no aumento da resistência mecânica dos filmes, em sua capacidade de deformação, e no aumento da hidrofobicidade dos filmes.

O amido de milho combinado a 1% m de ácido cítrico (Mi_1) apresentou maior estabilidade de processamento em relação às outras fontes de amido e concentrações de ácido cítrico. A formulação selecionada apresentou equilíbrio adequado entre processabilidade e controle da sensibilidade à água. A plastificação conjunta dos componentes TPS (Mi_1) e PVOH mostrou-se mais vantajosa que o protocolo separado, ao reduzir o histórico térmico, preservar a estabilidade térmica e manter solubilidade em água da matriz, além de aumentar a resistência do fundido durante a extrusão, permitindo um processamento mais contínuo. A presença de ácido cítrico indicou possível efeito de reticulação do PVOH, tendo sido demonstrada por um elevado pico de torque que se tornou mais presente com a maior concentração de ácido cítrico. A elevada interação entre TPS e PVOH, evidenciada pela ausência de interfaces definidas e por tensão interfacial próxima de zero, resultou na formação de uma matriz hidrofílica contínua, embora não homogênea, que serviu como base para os sistemas ternários, além de apresentar potencial para favorecer o enriquecimento superficial dos filmes pela PCL na fase seguinte do trabalho, devido à maior viscosidade aparente demonstrada por reometria de torque.

O estudo dos coeficientes de espalhamento das blendas ternárias indicou a tendência de espalhamento total do PVOH na interface entre o TPS e a PCL. No entanto, as microscopias permitiram observar diferentes tendências de desenvolvimento da fase dispersa (PCL) para as matrizes de TPS (blenda

TPS/PCL), PVOH (Blenda PVOH/PCL) e TPS/PVOH (ternárias TPS/PVOH/PCL), com maior coalescência para maiores concentrações de PVOH. A PCL formou domínios polidispersos, apresentando concomitantemente escalas nano a micrométricas, e uma tendência de enriquecimento superficial da PCL foi confirmado apenas para as blendas ternárias por FTIR.

A incorporação dos polímeros PVOH e PCL elevou a resistência à tração e a deformação na ruptura em até 15 vezes em relação ao TPS puro. Quando comparadas ao PEBD reportado na literatura ($\sigma \approx 15$ MPa; $\epsilon \approx 100\%$), as blendas ainda apresentam resistência inferior, situando-se entre um quinto e um terço desses valores; entretanto, atingem deformações na ruptura até quatro vezes superiores, evidenciando aumento da ductilidade. Quanto à sensibilidade à água, a PCL aumentou a hidrofobicidade dos filmes em até 35° , e diminuiu a permeabilidade ao vapor em aproximadamente 50%, especialmente em concentrações de 20% em massa de PCL. A distribuição, o tamanho e a polidispersidade dos domínios de PCL foram parâmetros-chave para o controle do transporte de água, enquanto o PVOH favoreceu o intumescimento das blendas, permitindo maior absorção de água, sem que as amostras fraturassem. Nos ensaios de aterramento em solo, a PCL atuou como barreira temporária à penetração de água, retardando as etapas iniciais de deterioração, porém sem impedir a continuidade da biodegradação.

De forma geral, este trabalho apresenta contribuição inédita ao investigar sistematicamente o sistema ternário TPS/PVOH/PCL e demonstrar que o desempenho pode ser ajustado por meio do controle morfológico, sem recorrer a estratégias de revestimento multicamada. Os resultados confirmam que a interação entre matriz hidrofílica contínua, domínios hidrofóbicos dispersos e protocolo de processamento constitui uma abordagem eficaz para o desenvolvimento de filmes biodegradáveis flexíveis que conciliem integridade estrutural durante o uso e degradabilidade ambiental após o descarte.

7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Aplicar análise térmico-dinâmico-mecânica (DMTA) para avaliação das temperaturas de transição vítrea, bem como das componentes módulo de armazenamento e módulo de perda das blendas;
- Executar uma abordagem mais detalhada sobre a microrreologia dos sistemas poliméricos para um entendimento mais aprofundado do sistema hidrofílico TPS/PVOH, bem como esse sistema influencia no desenvolvimento da fase dispersa PCL;
- O modelo teórico utilizado neste trabalho está limitado a análise das tensões interfaciais entre os componentes. A aplicação de outros modelos, que envolvam componentes reológicos, poderia fornecer ferramentas mais assertivas de predição.
- Estratégias de compatibilização do sistema para uma distribuição mais efetiva da fase PCL, de modo que se otimizar a distribuição da fase;
- Avaliar a biodegradabilidade do sistema em diferentes ambientes a partir da evolução de CO_2/CH_4 .
- Variação de elementos do sistema. A utilização de outros plastificantes e ou de diferentes concentrações podem alterar significativamente as propriedades gerais do sistema. O uso de tipificações de PVOH com menor viscosidade pode apresentar interação ainda maior com o TPS, além de favorecer a distribuição de domínios da PCL ou ainda um enriquecimento superficial otimizado.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ASSOCIATION OF PLASTICS MANUFACTURERS IN EUROPE; EUROPEAN ASSOCIATION OF PLASTICS RECYCLING AND RECOVERY ORGANISATIONS. **Plastics - the Facts 2013 An Analysis of European Latest Plastics Production, Demand and Waste Data**; [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<https://plasticseurope.org/wp-content/uploads/2021/10/2013-Plastics-the-facts.pdf>>.
- [2] ASSOCIATION OF PLASTICS MANUFACTURERS IN EUROPE; EUROPEAN ASSOCIATION OF PLASTICS RECYCLING AND RECOVERY ORGANISATIONS. **Plastics – the Facts 2020 Plastics - The Facts 2020**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<https://www.plasticseurope.org/en/resources/publications/4312-plastics-facts-2020>>.
- [3] GEYER, R.; JAMBECK, J. R.; LAW, K. L. Production, use, and fate of all plastics ever made. **Science Advances**, v. 3, n. 7, p. 25–29, 2017.
- [4] ELLEN MACARTHUR FOUNDATION; WORLD ECONOMIC FORUM; MCKINSEY&CO. **The New Plastic Economy: Rethinking the Future of Plastics** World Economic Forum. [s.l.: s.n.].
- [5] HOU, P. et al. Life cycle assessment of end-of-life treatments for plastic film waste. **Journal of Cleaner Production**, v. 201, p. 1052–1060, 2018.
- [6] LAUER, M. K.; SMITH, R. C. Recent advances in starch-based films toward food packaging applications: Physicochemical, mechanical, and functional properties. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 19, n. 6, p. 3031–3083, 2020.
- [7] BRITO, G. F. et al. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, n. 2, p. 127–139, 2011.
- [8] BASTIOLI, C. et al. Physical state and biodegradation behavior of starch-polycaprolactone systems. **Journal of Environmental Polymer Degradation**, v. 3, n. 2, p. 81–95, 1995.
- [9] DO VAL SIQUEIRA, L. et al. Starch-based biodegradable plastics: methods of production, challenges and future perspectives. **Current Opinion in Food Science**, v. 38, p. 122–130, 2021.
- [10] CARVALHO, A. J. F. Starch: Major Sources, Properties and Applications as Thermoplastic Materials. In: **Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources**. [s.l.] Elsevier, 2008. p. 321–342.
- [11] STELESCU, M. D. et al. Obtaining and Characterizing New Types of Materials Based on Low-Density Polyethylene and Thermoplastic Starch. **Journal of Composites Science**, v. 8, n. 4, 2024.
- [12] MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 31, n. 1, p. 137, 2010.
- [13] XIE, F. et al. Thermoplastic starch: Current development and future trends. **Journal of Renewable Materials**, v. 2, n. 2, p. 95–106, 2014.
- [14] JIANG, T. et al. Advanced Industrial and Engineering Polymer Research Starch-based biodegradable materials: Challenges and opportunities. **Advanced**

- Industrial and Engineering Polymer Research**, v. 3, n. 1, p. 8–18, 2020.
- [15] MONTEIRO, M. S. et al. Biopolymer-based nesting material for sows and its consequence on nest-building behavior , farrowing kinetics and piglet vitality. v. 284, n. 631, 2025.
- [16] WANG, X. et al. Research advances in chemical modifications of starch for hydrophobicity and its applications: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 240, n. 16, 2020.
- [17] CHAI, W. L. et al. Evaluation of the biodegradability of polyvinyl alcohol/starch blends: A methodological comparison of environmentally friendly materials. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 17, n. 2, p. 71–82, 2009.
- [18] GUIMARÃES, M. et al. High moisture strength of cassava starch/polyvinyl alcohol-compatible blends for the packaging and agricultural sectors. **Journal of Polymer Research**, v. 22, n. 10, 2015.
- [19] TIAN, H. et al. Fabrication and properties of polyvinyl alcohol/starch blend films: Effect of composition and humidity. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 96, p. 518–523, 2017.
- [20] GÓMEZ-ALDAPA, C. A. et al. Effect of polyvinyl alcohol on the physicochemical properties of biodegradable starch films. **Materials Chemistry and Physics**, v. 239, n. May 2019, 2020.
- [21] GE, C.; LANSING, B.; LEWIS, C. L. Thermoplastic starch and poly(vinyl alcohol) blends centered barrier film for food packaging applications. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 27, n. December 2020, p. 100610, 2021.
- [22] BYRNE, D. et al. Biodegradability of Polyvinyl Alcohol Based Film Used for Liquid Detergent Capsules. **Tenside, Surfactants, Detergents**, v. 58, n. 2, p. 88–96, 2021.
- [23] TANG, X.; ALAVI, S. Recent advances in starch, polyvinyl alcohol based polymer blends, nanocomposites and their biodegradability. **Carbohydrate Polymers**, v. 85, n. 1, p. 7–16, 2011.
- [24] KOVTUN, G.; CASAS, D.; CUBERES, T. Influence of Glycerol on the Surface Morphology and Crystallinity of Polyvinyl Alcohol Films. **Polymers**, v. 16, n. 17, 2024.
- [25] LIU, B.; ZHANG, J.; GUO, H. Research Progress of Polyvinyl Alcohol Water-Resistant Film Materials. **Membranes**, v. 12, n. 3, p. 347, 20 mar. 2022.
- [26] ABDULLAH, Z. W. et al. PVA, PVA Blends, and Their Nanocomposites for Biodegradable Packaging Application. **Polymer - Plastics Technology and Engineering**, v. 56, n. 12, p. 1307–1344, 2017.
- [27] ZANELA, J. et al. Polyvinyl alcohol (PVA) molecular weight and extrusion temperature in starch/PVA biodegradable sheets. **Polimeros**, v. 28, n. 3, p. 256–265, 2018.
- [28] DEAN, K. et al. Gelatinized starch/biodegradable polyester blends: Processing, morphology, and properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 103, n. 2, p. 802–811, 15 jan. 2007.
- [29] NICOLINO, M. V. B.; LUCAS, A. DE A.; BRANCIFORTI, M. C. Reactive extrusion of poly (butylene succinate-co-adipate) and poly (ϵ -caprolactone) biodegradable blends through titanium-based transesterification catalyst. **Polymer Degradation**

- and Stability**, v. 181, 2020.
- [30] AVEROUS, L. et al. Properties of thermoplastic blends: Starch-polycaprolactone. **Polymer**, v. 41, n. 11, p. 4157–4167, 2000.
- [31] 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.
- [32] SCHWACH, E.; AVÉROUS, L. Starch-based biodegradable blends: Morphology and interface properties. **Polymer International**, v. 53, n. 12, p. 2115–2124, 2004.
- [33] BÉLARD, L.; DOLE, P.; AVÉROUS, L. Study of pseudo-multilayer structures based on starch-polycaprolactone extruded blends. **Polymer Engineering and Science**, v. 49, n. 6, p. 1177–1186, 2009.
- [34] MAHIEU, A. et al. Thermoplastic starch and poly(ϵ -caprolactone) blends: Morphology and mechanical properties as a function of relative humidity. **Journal of Polymer Research**, v. 20, n. 9, 2013.
- [35] ALIX, S. et al. Active pseudo-multilayered films from polycaprolactone and starch based matrix for food-packaging applications. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 6, p. 1234–1242, 2013.
- [36] PANTELIC, B. et al. Upcycling biodegradable pva/starch film to a bacterial biopigment and biopolymer. **Polymers**, v. 13, n. 21, 2021.
- [37] BORTOLATTO, R.; BITTENCOURT, P. R. S.; YAMASHITA, F. Biodegradable starch / polyvinyl alcohol composites produced by thermoplastic injection containing cellulose extracted from soybean hulls (*Glycine max* L.). **Industrial Crops and Products**, v. 176, n. November 2021, p. 114383, 2022.
- [38] BORTOLATTO, R.; BITTENCOURT, P. R. S.; YAMASHITA, F. Biodegradable composites of starch/polyvinyl alcohol/soybean hull (*Glycine max* L.) produced by thermoplastic injection. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 139, n. 23, p. 1–13, 2022.
- [39] CASTRO, J. M. et al. Thermoplastic starch/polyvinyl alcohol blends modification by citric acid–glycerol polyesters. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 244, n. April, 2023.
- [40] MINA HERNANDEZ, J. H. Effect of the incorporation of polycaprolactone (Pcl) on the retrogradation of binary blends with cassava thermoplastic starch (tps). **Polymers**, v. 13, n. 1, p. 1–19, 2021.
- [41] MANOEL, A. F. et al. Biodegradable blends of thermoplastic waxy starch and poly(ϵ -caprolactone) obtained by high shear extrusion: Rheological, mechanical, morphological and thermal properties. **Journal of Polymer Research**, v. 29, n. 7, 2022.
- [42] CORRÊA, A. C. et al. Biodegradability and nutrients release of thermoplastic starch and poly (ϵ -caprolactone) blends for agricultural uses. **Carbohydrate Polymers**, v. 282, n. December 2021, 2022.
- [43] GAJDOSOVA, V. et al. Biodegradable Thermoplastic Starch/Polycaprolactone Blends with Co-Continuous Morphology Suitable for Local Release of Antibiotics. **Materials**, v. 15, n. 3, 2022.
- [44] MARINHO, V. A. D. et al. Influence of the content of corn thermoplastic starches

- (TPS) prepared with different plasticizers on the rheological and mechanical properties of PCL/TPS blends. **Polymer Bulletin**, v. 80, n. 7, p. 7627–7640, 2023.
- [45] HUANG, D. et al. Seawater degradable PVA/PCL blends with water-soluble polyvinyl alcohol as degradation accelerator. **Polymer Degradation and Stability**, v. 163, p. 195–205, 2019.
- [46] AVEROUS, L. R.; HALLEY, P. J. **From Genetic Engineering to Green Applications**. [s.l.: s.n.].
- [47] TESTER, R. F.; KARKALAS, J.; QI, X. Starch - Composition, fine structure and architecture. **Journal of Cereal Science**, v. 39, n. 2, p. 151–165, 2004.
- [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, 30 ago. 2010.
- [49] AVÉROUS, L. Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: A review. **Journal of Macromolecular Science - Polymer Reviews**, v. 44, n. 3, p. 231–274, 2004.
- [50] VAN SOEST, J. J. G. et al. Crystallinity in starch bioplastics. **Industrial Crops and Products**, v. 5, n. 1, p. 11–22, 1996.
- [51] LI, M. et al. Extrusion processing and characterization of edible starch films with different amylose contents. **Journal of Food Engineering**, v. 106, n. 1, p. 95–101, 2011.
- [52] DA RÓZ, A. L. et al. The effect of plasticizers on thermoplastic starch compositions obtained by melt processing. **Carbohydrate Polymers**, v. 63, n. 3, p. 417–424, 2006.
- [53] MONTILLA-BUITRAGO, C. E. et al. Effect of Plasticizers on Properties, Retrogradation, and Processing of Extrusion-Obtained Thermoplastic Starch: A Review. **Starch/Stärke**, v. 73, n. 9–10, 2021.
- [54] LOURDIN, D. et al. Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials. **Polymer**, v. 38, n. 21, p. 5401–5406, 1997.
- [55] 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.
- [56] MATHEW, A. P.; DUFRESNE, A. Plasticized waxy maize starch: Effect of polyols and relative humidity on material properties. **Biomacromolecules**, v. 3, n. 5, p. 1101–1108, 2002.
- [57] MALI, S. et al. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. **Carbohydrate Polymers**, v. 60, n. 3, p. 283–289, 2005.
- [58] 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.
- [59] FOLLAIN, N. et al. Study of the water sorption and barrier performances of potato starch nano-biocomposites based on halloysite nanotubes. **Carbohydrate Polymers**, v. 277, p. 118805, 2022.
- [60] LIANG, J.; LUDESCHER, R. D. Effects of glycerol on the molecular mobility and

- hydrogen bond network in starch matrix. **Carbohydrate Polymers**, v. 115, p. 401–407, 2015.
- [61] GODBILLOT, L. et al. Analysis of water binding in starch plasticized films. **Food Chemistry**, v. 96, n. 3, p. 380–386, 2006.
- [62] CHALÉAT, C.; HALLEY, P. J.; TRUSS, R. W. Mechanical Properties of Starch-Based Plastics. In: **Starch Polymers**. [s.l.] Elsevier, 2014. p. 187–209.
- [63] OJOGBO, E.; OGUNSONA, E. O.; MEKONNEN, T. H. Chemical and physical modifications of starch for renewable polymeric materials. **Materials Today Sustainability**, v. 7–8, 2020.
- [64] BORTOLATTO, R.; BITTENCOURT, P. R. S.; YAMASHITA, F. Biodegradable starch / polyvinyl alcohol composites produced by thermoplastic injection containing cellulose extracted from soybean hulls (*Glycine max* L.). **Industrial Crops and Products**, v. 176, n. December 2021, p. 114383, 2022.
- [65] NEVORALOVÁ, M. et al. Structure Characterization and Biodegradation Rate of Poly(ϵ -caprolactone)/Starch Blends. **Frontiers in Materials**, v. 7, n. June, p. 1–14, 2020.
- [66] DEBIAGI, F.; MELLO, L. R. P. F.; MALI, S. **Thermoplastic Starch-Based Blends: Processing, Structural, and Final Properties**. [s.l.] Elsevier Inc., 2017.
- [67] MORINVAL, A.; AVEROUS, L. Systems Based on Biobased Thermoplastics: From Bioresources to Biodegradable Packaging Applications. **Polymer Reviews**, v. 62, n. 4, p. 653–721, 2022.
- [68] FABRA, M. J. et al. Tailoring barrier properties of thermoplastic corn starch-based films (TPCS) by means of a multilayer design. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 483, p. 84–92, 2016.
- [69] AZEREDO, H. M. C.; WALDRON, K. W. Crosslinking in polysaccharide and protein films and coatings for food contact - A review. **Trends in Food Science and Technology**, v. 52, p. 109–122, 2016.
- [70] AVÉROUS, L.; HALLEY, P. J. Biocomposites based on plasticized starch. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 3, n. 3, p. 329–343, maio 2009.
- [71] SAMIR, A. et al. Recent advances in biodegradable polymers for sustainable applications. **npj Materials Degradation**, v. 6, n. 1, 2022.
- [72] MÜLLER, C. M. O.; YAMASHITA, F.; LAURINDO, J. B. Evaluation of the effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. **Carbohydrate Polymers**, v. 72, n. 1, p. 82–87, 2008.
- [73] 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.
- [74] LUCHESE, C. L. et al. Impact of the starch source on the physicochemical properties and biodegradability of different starch-based films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 33, p. 1–11, 2018.
- [75] LÓPEZ, O. V. et al. Acetylated and native corn starch blend films produced by blown extrusion. **Journal of Food Engineering**, v. 116, n. 2, p. 286–297, 2013.
- [76] FAKHOURI, F. M. et al. Comparative study of processing methods for starch/gelatin films. **Carbohydrate Polymers**, v. 95, n. 2, p. 681–689, 2013.

- [77] OCHOA-YEPES, O. et al. Influence of process (extrusion/thermo-compression, casting) and lentil protein content on physicochemical properties of starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 208, n. August 2018, p. 221–231, 2019.
- [78] YOON, S. DO; CHOUGH, S. H.; PARK, H. R. Effects of additives with different functional groups on the physical properties of starch/PVA blend film. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 100, n. 5, p. 3733–3740, 2006.
- [79] REDDY, N.; YANG, Y. Citric acid cross-linking of starch films. **Food Chemistry**, v. 118, n. 3, p. 702–711, 2010.
- [80] 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.
- [81] DA RÓZ, A. L. et al. Thermoplastic starch modified during melt processing with organic acids: The effect of molar mass on thermal and mechanical properties. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 1, p. 152–157, 2011.
- [82] 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.
- [83] ORTEGA-TORO, R. et al. **Future of Starch-Based Materials in Food Packaging**. [s.l.] Elsevier Inc., 2017.
- [84] ESTEVEZ-ARECO, S. et al. Evolution of the free volume during water desorption in thermoplastic starch/citric acid films: In situ positron annihilation studies. **Carbohydrate Polymers**, v. 310, n. February, p. 120739, 2023.
- [85] KŚIAŻEK, E. Citric Acid: Properties, Microbial Production, and Applications in Industries. **Molecules**, v. 29, n. 1, 2024.
- [86] STELESCU, M. D. et al. Structural and Thermal Characterization of Some Thermoplastic Starch Mixtures. **Polysaccharides**, v. 5, n. 4, p. 504–522, 2024.
- [87] JIUGAO, Y.; NING, W.; XIAOFEI, M. The effects of citric acid on the properties of thermoplastic starch plasticized by glycerol. **Starch/Staerke**, v. 57, n. 10, p. 494–504, 2005.
- [88] SHI, R. et al. The effect of citric acid on the structural properties and cytotoxicity of the polyvinyl alcohol/starch films when molding at high temperature. **Carbohydrate Polymers**, v. 74, n. 4, p. 763–770, 2008.
- [89] BELLELLI, M. et al. Properties of poly(vinyl alcohol) films as determined by thermal curing and addition of polyfunctional organic acids. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 18, n. August, p. 95–100, 2018.
- [90] DE CASTRO, D. P.; SANTANA, R. M. C. Influence of Chemical Nature of Citric and Tartaric Acids on Reaction Time of the Crosslinking of Polyvinyl Alcohol Hydrogels. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 96, n. 1, p. 1–18, 2024.
- [91] HE, Y. et al. Polyvinyl Alcohol–Citric Acid: A New Material for Green and Efficient Removal of Cationic Dye Wastewater. **Polymers**, v. 15, n. 22, 2023.
- [92] LEE, W. J. et al. Physical properties of chemically modified starch(RS4)/PVA blend films - Part 1. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 15, n. 1, p. 35–42, 2007.
- [93] WU, Z. et al. Preparation and application of starch/polyvinyl alcohol/citric acid

- ternary blend antimicrobial functional food packaging films. **Polymers**, v. 9, n. 3, p. 1–19, 2017.
- [94] CORREA, A. C. et al. Biodegradable blends of urea plasticized thermoplastic starch (UTPS) and poly(ϵ -caprolactone) (PCL): Morphological, rheological, thermal and mechanical properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 167, p. 177–184, 2017.
- [95] ORTEGA-TORO, R. et al. Influence of citric acid on the properties and stability of starch-polycaprolactone based films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 2, 10 jan. 2016.
- [96] BELUCI, N. DE C. L. et al. Reactive biodegradable extruded blends of thermoplastic starch and polyesters. **Carbohydrate Polymer Technologies and Applications**, v. 5, n. December 2022, p. 100274, 2023.
- [97] CARMONA, V. B. et al. Properties of a Biodegradable Ternary Blend of Thermoplastic Starch (TPS), Poly(ϵ -Caprolactone) (PCL) and Poly(Lactic Acid) (PLA). **Journal of Polymers and the Environment**, v. 23, n. 1, p. 83–89, 2015.
- [98] BATISTA NICOLINO, M. V.; OLIVEIRA PASSOS, M. A.; BRANCIFORTI, M. C. Study of Miscibility, Crystallization, and Biodegradation of Casting Films of Poly(butylene succinate-co-adipate) and Poly(ϵ -Caprolactone) Blends. **Macromolecular Symposia**, v. 383, n. 1, p. 1–5, 2019.
- [99] SHIN, B. Y. et al. Rheological, mechanical and biodegradation studies on blends of thermoplastic starch and polycaprolactone. **Polymer Engineering and Science**, v. 44, n. 8, p. 1429–1438, 2004.
- [100] LI, G.; FAVIS, B. D. Morphology development and interfacial interactions in polycaprolactone/ thermoplastic-starch blends. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 211, n. 3, p. 321–333, 2010.
- [101] NINAGO, M. D. et al. Enhancement of thermoplastic starch final properties by blending with poly(ϵ -caprolactone). **Carbohydrate Polymers**, v. 134, p. 205–212, 2015.
- [102] BASTIOLI, C. Properties and applications of Mater-Bi starch-based materials. **Polymer Degradation and Stability**, v. 59, n. 1–3, p. 263–272, jan. 1998.
- [103] NUNZIATO, R. et al. Mechanical properties and anaerobic biodegradation of thermoplastic starch/polycaprolactone blends. **21st IAPRI World Conference on Packaging 2018 - Packaging: Driving a Sustainable Future**, p. 722–729, 2019.
- [104] J. A BRYDSON. *Plastics.Materials*. p. 944, 1969.
- [105] DOMENE-LÓPEZ, D. et al. Influence of starch composition and molecular weight on physicochemical properties of biodegradable films. **Polymers**, v. 11, n. 7, p. 1–17, 2019.
- [106] BÉLARD, L.; DOLE, P.; AVÉROUS, L. Current progress on biodegradable materials based on plasticized starch. **Australian Journal of Chemistry**, v. 58, n. 6, p. 457–460, 2005.
- [107] GUZ, L. et al. Influence of Different Commercial Modified Cassava Starches on the Physicochemical Properties of Thermoplastic Edible Films Obtained by Flat-Die Extrusion. **Starch/Staerke**, v. 73, n. 3–4, p. 1–9, 2021.
- [108] CEBALLOS, R. L. et al. Effect of yerba mate extract on the performance of starch films obtained by extrusion and compression molding as active and smart

- packaging. **Carbohydrate Polymers**, v. 244, n. May, 2020.
- [109] AMANN, M.; MINGE, O. Biodegradability of poly(vinyl acetate) and related polymers. **Advances in Polymer Science**, v. 245, n. November 2011, p. 137–172, 2012.
- [110] MATSUMURA, S.; KURITA, H.; SHIMOKOBE, H. Anaerobic biodegradability of polyvinyl alcohol. **Biotechnology Letters**, v. 15, n. 7, p. 749–754, 1993.
- [111] LUO, X.; LI, J.; LIN, X. Effect of gelatinization and additives on morphology and thermal behavior of corn starch/PVA blend films. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 4, p. 1595–1600, 2012.
- [112] BRANDELERO, R. P. H. et al. Mixture design applied to evaluating the effects of polyvinyl alcohol (PVOH) and alginate on the properties of starch-based films. **Starch/Stärke**, v. 67, n. 1–2, p. 191–199, 2015.
- [113] MAO, L. et al. Extruded cornstarch-glycerol-polyvinyl alcohol blends: Mechanical properties, morphology, and biodegradability. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 8, n. 4, p. 205–211, 2000.
- [114] UTRACKI, L. A.; WILKIE, C. A. **Polymer blends handbook**. [s.l: s.n.].
- [115] ROBESON, L. M. **Polymer Blends a Comprehensive Review**. [s.l: s.n.].
- [116] AKCELRUD, L. **Fundamentos da Ciência dos Polímeros**. Barueri - SP: Manole, 2007.
- [117] HARRATS, C.; THOMAS, S.; GROENINCKX, G. **Micro- and Nanostructured Multiphase Polymer Blend Systems**. [s.l.] CRC Press, 2005.
- [118] RUSSO, M. A. L. et al. The anaerobic degradability of thermoplastic starch: Polyvinyl alcohol blends: Potential biodegradable food packaging materials. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 5, p. 1705–1710, 2009.
- [119] CHALÉAT, C. M.; HALLEY, P. J.; TRUSS, R. W. Study on the phase separation of plasticised starch/poly(vinyl alcohol) blends. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, n. 10, p. 1930–1939, 2012.
- [120] THOMAS, S.; HARRATS, C.; GROENINCKX, G. Micro-and nanostructured polymer blends: State of the art, challenges, and future prospects. In: **Micro-and Nanostructured Multiphase Polymer Blend Systems**. [s.l: s.n.]. p. 1–42.
- [121] STARÝ, Z. Thermodynamics and morphology and compatibilization of polymer blends. In: THOMAS, S.; GROHENS, Y.; JYOTISHKUMAR, P. (Eds.). **Characterization of Polymer Blends**. [s.l.] Wiley, 2014.
- [122] HARRATS, C.; MEKHILEF, N. Cocontinuous phase morphologies: predictions, generation, and practical applications. In: HARRATS, C.; THOMAS, S.; GROENINCKX, G. (Eds.). **Micro-and Nanostructured Multiphase Polymer Blend Systems**. [s.l.] CRC Press, 2005. p. 91–132.
- [123] MACOSKO, C. W. Morphology development and control in immiscible polymer blends. **Macromolecular Symposia**, v. 149, n. 1, p. 171–184, jan. 2000.
- [124] PÖTSCHKE, P.; PAUL, D. R. Formation of co-continuous structures in melt-mixed immiscible polymer blends. **Journal of Macromolecular Science - Polymer Reviews**, v. 43, n. 1, p. 87–141, 2003.
- [125] SUNDARARAJ, U. Phase Morphology Development in Polymer Blends: Processing and Experimental Aspects. In: **Micro-and Nanostructured Multiphase Polymer Blend Systems**. [s.l.] CRC Press, 2005. p. 133–164.

- [126] FORTELNÝ, I. Theoretical Aspects of Phase Morphology Development Authors: In: **Micro-and Nanostructured Multiphase Polymer Blend Systems**. [s.l.] CRC Press, 2005. p. 43–90.
- [127] RAVATI, S.; FAVIS, B. D. Morphological states for a ternary polymer blend demonstrating complete wetting. **Polymer**, v. 51, n. 20, p. 4547–4561, 2010.
- [128] RAVATI, S.; FAVIS, B. D. Tunable morphologies for ternary blends with poly(butylene succinate): Partial and complete wetting phenomena. **Polymer**, v. 54, n. 13, p. 3271–3281, 2013.
- [129] TOKITA, N. Analysis of Morphology Formation in Elastomer Blends. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 50, n. 2, p. 292–300, 1 maio 1977.
- [130] TAYLOR, G. I. The viscosity of a fluid containing small drops of another fluid. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character**, v. 138, n. 834, p. 41–48, out. 1932.
- [131] SUNDARARAJ, U.; MACOSKO, C. W. Drop Breakup and Coalescence in Polymer Blends: The Effects of Concentration and Compatibilization. **Macromolecules**, v. 28, n. 8, p. 2647–2657, 1995.
- [132] GRACE, H. P. DISPERSION PHENOMENA IN HIGH VISCOSITY IMMISCIBLE FLUID SYSTEMS AND APPLICATION OF STATIC MIXERS AS DISPERSION DEVICES IN SUCH SYSTEMS. **Chemical Engineering Communications**, v. 14, n. 3–6, p. 225–277, 3 mar. 1982.
- [133] WU, S. Formation of dispersed phase in incompatible polymer blends: Interfacial and rheological effects. **Polymer Engineering & Science**, v. 27, n. 5, p. 335–343, 1987.
- [134] WANG, H.; ZINCHENKO, A. Z.; DAVIS, R. H. The Collision Rate of Small Drops in Linear Flow Fields. **Journal of Fluid Mechanics**, v. 265, n. 1994, p. 161–188, 1994.
- [135] XIE, F. et al. Effect of compatibilizer distribution on thermal and rheological properties of gelatinized starch/biodegradable polyesters blends. **International Polymer Processing**, v. 21, n. 4, p. 379–385, 2006.
- [136] COSTA, L. C. **DESENVOLVIMENTO DE BLENDS NANOESTRUTURADAS SAN/PBT MODIFICADAS COM COPOLÍMEROS ACRÍLICOS REATIVOS**. [s.l.] Universidade Federal de São Carlos, 2012.
- [137] MALIGER, R. B. et al. Compatibilization of starch–polyester blends using reactive extrusion. **Polymer Engineering & Science**, v. 46, n. 3, p. 248–263, mar. 2006.
- [138] HOBBS, S.; DEKKERS, M.; WATKINS, V. Effect of interfacial forces on polymer blend morphologies. **Polymer**, v. 29, n. 9, p. 1598–1602, set. 1988.
- [139] SHOKOOHI, S.; AREFAZAR, A. A review on ternary immiscible polymer blends: Morphology and effective parameters. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 20, n. 5, p. 433–447, 2009.
- [140] GRANDE, R.; PESSAN, L. A.; CARVALHO, A. J. F. Ternary melt blends of poly(lactic acid)/poly(vinyl alcohol)-chitosan. **Industrial Crops and Products**, v. 72, p. 159–165, 2015.
- [141] HARKINS, W. D.; FELDMAN, A. FILMS. THE SPREADING OF LIQUIDS AND THE SPREADING COEFFICIENT. **Journal of the American Chemical Society**, v. 44, n. 12, p. 2665–2685, 1 dez. 1922.

- [142] TORZA, S.; MASON, S. . Three-phase interactions in shear and electrical fields. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 33, n. 1, p. 67–83, maio 1970.
- [143] 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.
- [144] DEMARQUETTE, N. R. Tensão Interfacial entre Polímeros Fundidos. In: CANEVAROLO JR, S, V. (Ed.). **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber, 2003. p. 405–418.
- [145] GUO, H. F. et al. Prediction and manipulation morphologies of multiphase 1 . Ternary systems. **Polymer**, v. 38, n. 4, p. 785–794, 1997.
- [146] SOUZA, R. C. R.; ANDRADE, C. T. Investigação dos processos de gelatinização e extrusão de amido de milho. **Polímeros**, v. 10, n. 1, p. 24–30, 2000.
- [147] DEMARQUETTE, N. R. Evaluation of experimental techniques for determining interfacial tension between molten polymers. **International Materials Reviews**, v. 48, n. 4, p. 247–269, 2003.
- [148] PALIERNE, J. F. Linear rheology of viscoelastic emulsions with interfacial tension. **Rheologica Acta**, v. 29, n. 3, p. 204–214, 1990.
- [149] BOUSMINA, M. Rheology of polymer blends: linear model for viscoelastic emulsions. **Rheologica Acta**, v. 38, n. 1, p. 73–83, 11 maio 1999.
- [150] GRAMESPACHER, H.; MEISSNER, J. Interfacial tension between polymer melts measured by shear oscillations of their blends. **Journal of Rheology**, v. 36, n. 6, p. 1127–1141, 1992.
- [151] GRAEBLING, D. et al. Dynamic viscoelastic behaviour of polymer blends in the melt—experimental results for PDMS/POE-DO, PS/PMMA and PS/PEMA blends. **European Polymer Journal**, v. 30, n. 3, p. 301–308, mar. 1994.
- [152] SOUZA, A. M. C. DE; DEMARQUETTE, N. R. Comportamento Viscoelástico Linear e Morfologia de Blendas PP/HDPE. **Polímeros**, v. 11, n. 4, p. 201–212, 2001.
- [153] CHOI, S. J.; SCHOWALTER, W. R. Rheological properties of nondilute suspensions of deformable particles. **Physics of Fluids**, v. 18, n. 4, p. 420–427, 1975.
- [154] SUNG, Y. T. et al. Rheological properties and interfacial tension of polypropylene - Poly(styrene-co-acrylonitrile) blend containing compatibilizer. **Polymer**, v. 44, n. 5, p. 1681–1687, 2003.
- [155] DÉMÉ, F.; PEUVREL-DISDIER, E.; VERGNES, B. Rheology and morphology of polyester/thermoplastic flour blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 10, p. 1–11, 15 maio 2014.
- [156] MARAN, J. P. et al. Development of model for barrier and optical properties of tapioca starch based edible films. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, n. 2, p. 1335–1347, 2013.
- [157] KHALIL, F. et al. Polybutylene succinate adipate/starch blends: A morphological study for the design of controlled release films. **Carbohydrate Polymers**, v. 108, n. 1, p. 272–280, 2014.
- [158] VIKMAN, M. et al. Morphology and enzymatic degradation of thermoplastic starch-polycaprolactone blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 74, n. 11, p.

- 2594–2604, 1999.
- [159] LIU, Z.; FENG, Y.; YI, X.-S. Thermoplastic starch/PVAI compounds: Preparation, processing, and properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 74, n. 11, p. 2667–2673, 9 dez. 1999.
- [160] RAJ, B. et al. Modeling of moisture sorption isotherms of poly(vinyl alcohol)/starch films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 89, n. 14, p. 3874–3881, 2003.
- [161] CHIELLINI, E. et al. Biodegradation of poly (vinyl alcohol) based materials. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 28, n. 6, p. 963–1014, 2003.
- [162] SARAZIN, P. et al. Binary and ternary blends of polylactide, polycaprolactone and thermoplastic starch. **Polymer**, v. 49, n. 2, p. 599–609, 2008.
- [163] CORRADINI, E. et al. Amido Termoplástico. **Documentos** 30, p. 27, 2007.
- [164] SANTOS, L. G. **DESENVOLVIMENTO DE NANOBLENDA PLÁSTICA/PLA/EVOH BIODEGRADÁVEIS COM CARACTERÍSTICAS DE BARREIRA A GASES E VAPORES**. [s.l.] Universidade Federal de São Carlos, 2018.
- [165] GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. -L. Edible Wheat Gluten Films: Influence of the Main Process Variables on Film Properties using Response Surface Methodology. **Journal of Food Science**, v. 57, n. 1, p. 190–195, 1992.
- [166] CANEVAROLO JR, S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. [s.l.] Artliber, 2004.
- [167] HESS, F. et al. Understanding the Interaction of Thermal, Rheological, and Mechanical Parameters Critical for the Processability of Polyvinyl Alcohol-Based Systems during Hot Melt Extrusion. **Pharmaceutics**, v. 16, n. 4, 2024.
- [168] MALI, S. et al. Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources. **Journal of Food Engineering**, v. 75, n. 4, p. 453–460, 2006.
- [169] LIU, H. et al. Thermal processing of starch-based polymers. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 34, n. 12, p. 1348–1368, 2009.
- [170] THUNWALL, M. et al. Film blowing of thermoplastic starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 71, n. 4, p. 583–590, 2008.
- [171] MARTIN, O.; AVEROUS, L.; DELLA VALLE, G. In-line determination of plasticized wheat starch viscoelastic behavior: Impact of processing. **Carbohydrate Polymers**, v. 53, n. 2, p. 169–182, 2003.
- [172] PARK, D. IL et al. Rheological Characteristics of Starch-Based Biodegradable Blends. **Polymers**, v. 15, n. 8, 2023.
- [173] XIE, F.; HALLEY, P. J.; AVÉROUS, L. Rheology to understand and optimize processability, structures and properties of starch polymeric materials. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 37, n. 4, p. 595–623, 2012.
- [174] ABDULLAH, A. H. D. et al. Physical and chemical properties of corn, cassava, and potato starches. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 160, n. 1, 2018.
- [175] LI, J. et al. Preparation of thermoplastic starch with comprehensive performance plasticized by citric acid. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 139, n. 25, 2022.
- [176] DAI, L.; ZHANG, J.; CHENG, F. Effects of starches from different botanical

- sources and modification methods on physicochemical properties of starch-based edible films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 132, p. 897–905, 2019.
- [177] YANG, N. et al. The relationship between molecular structure and film-forming properties of thermoplastic starches from different botanical sources. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 230, n. 3501, 2023.
- [178] DOMENE-LÓPEZ, D. et al. Study of the behavior of biodegradable starch/polyvinyl alcohol/rosin blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 202, n. August, p. 299–305, 2018.
- [179] DA ROZ, A. L. et al. Water susceptibility and mechanical properties of thermoplastic starch-pectin blends reactively extruded with edible citric acid. **Materials Research**, v. 19, n. 1, p. 138–142, 2016.
- [180] SANTACRUZ, S.; RIVADENEIRA, C.; CASTRO, M. Edible films based on starch and chitosan. Effect of starch source and concentration, plasticizer, surfactant's hydrophobic tail and mechanical treatment. **Food Hydrocolloids**, v. 49, p. 89–94, 2015.
- [181] FECHNER, P. M. et al. Influence of water on molecular and morphological structure of various starches and starch derivatives. **Starch/Staerke**, v. 57, n. 12, p. 605–615, 2005.
- [182] MORI, Y. et al. Theoretical and practical evaluation of lowly hydrolyzed polyvinyl alcohol as a potential carrier for hot-melt extrusion. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 555, n. November 2018, p. 124–134, 2019.
- [183] VALERA, T. S.; TOFFOLI, S. M.; DEMARQUETTE, N. R. Evaluation of shear rate and viscosity in torque rheometer. **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMAT)**, n. 5, p. 3840–3845, 2002.
- [184] DO NASCIMENTO, F. C. et al. Formulation and characterization of crosslinked polyvinyl alcohol (PVA) membranes: effects of the crosslinking agents. **Polymer Bulletin**, v. 78, n. 2, p. 917–929, 2021.
- [185] ZANELA, J. et al. Mixture design to develop biodegradable sheets with high levels of starch and polyvinyl alcohol. **Starch/Staerke**, v. 67, n. 11–12, p. 1011–1019, 2015.
- [186] GUINESI, L. S. et al. Kinetics of thermal degradation applied to starches from different botanical origins by non-isothermal procedures. v. 447, p. 190–196, 2006.
- [187] MOHSIN, M.; HOSSIN, A.; HAIK, Y. Thermal and mechanical properties of poly(vinyl alcohol) plasticized with glycerol. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 122, n. 5, p. 3102–3109, 5 dez. 2011.
- [188] ALEXY, P. et al. Poly(vinyl alcohol) stabilisation in thermoplastic processing. **Polymer Degradation and Stability**, v. 78, n. 3, p. 413–421, jan. 2002.
- [189] ALEXY, P. et al. Effect of melt processing on thermo-mechanical degradation of poly(vinyl alcohol)s. **Polymer Degradation and Stability**, v. 85, n. 2, p. 823–830, 2004.
- [190] SIN, L. T. et al. Determination of thermal stability and activation energy of polyvinyl alcohol-cassava starch blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 1, p. 303–305, 2011.

- [191] LI, J. et al. Effect of gelatinization on morphology and thermal properties of polyvinyl alcohol-corn starch blend films. **Materials Science Forum**, v. 724, p. 89–92, 2012.
- [192] WU, S. Calculation of interfacial tension in polymer systems. **Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia**, v. 34, n. 1, p. 19–30, 1971.
- [193] ASTM. Standard Test Method for Measurement of the Surface Tension of Solid Coatings, Substrates and Pigments using Contact Angle Measurements. **Astm**, v. i, n. Reapproved, p. 1–5, 2013.
- [194] BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H.; GRULKE, E. A. **Polymer Handbook**. 4th. ed. [s.l.] John Wiley & Sons, 1999.
- [195] SADEGHI GHARI, H.; NAZOCKDAST, H. Morphology development and mechanical properties of PLA/differently plasticized starch (TPS) binary blends in comparison with PLA/dynamically crosslinked “TPS+EVA” ternary blends. **Polymer**, v. 245, n. March, p. 124729, abr. 2022.
- [196] DE AGUIAR, J. et al. Mixing-sequence controlled selective localization of carbon nanoparticles in PLA/PCL blends. **Polymer Engineering & Science**, v. 59, n. 2, p. 323–329, 17 fev. 2019.
- [197] SIMMONS, S.; THOMAS, E. L. Structural characteristics of biodegradable thermoplastic starch/poly(ethylene–vinyl alcohol) blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 58, n. 12, p. 2259–2285, 1995.
- [198] CARVALHO, A. J. F.; CURVELO, A. A. S.; GANDINI, A. Surface chemical modification of thermoplastic starch: Reactions with isocyanates, epoxy functions and stearyl chloride. **Industrial Crops and Products**, v. 21, n. 3, p. 331–336, 2005.
- [199] WU, S. **Polymer Interface and Adhesion**. New York, NY: Marcel Dekker, 1981.
- [200] YAN, X. et al. Microstructure Evolution of Immiscible PP-PVA Blends Tuned by Polymer Ratio and Silica Nanoparticles. **Polymers**, v. 10, n. 9, p. 1031, 17 set. 2018.
- [201] KOH, J. J. et al. Compatibilization of multicomponent composites through a transitioning phase: Interfacial tensions considerations. **Composites Science and Technology**, v. 164, n. January, p. 34–43, 2018.
- [202] MITTAL, V. et al. PLA, TPS and PCL binary and ternary blends: structural characterization and time-dependent morphological changes. **Colloid and Polymer Science**, v. 293, n. 2, p. 573–585, 2015.
- [203] TAGUET, A.; HUNEULT, M. A.; FAVIS, B. D. Interface/morphology relationships in polymer blends with thermoplastic starch. **Polymer**, v. 50, n. 24, p. 5733–5743, 2009.
- [204] ZHU, F. Atomic force microscopy of starch systems. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 57, n. 14, 2017.
- [205] DE KESEL, C. et al. Blends of polycaprolactone with polyvinylalcohol: A DSC, optical microscopy and solid state NMR study. **Polymer**, v. 40, n. 8, p. 1969–1978, 1999.
- [206] KAHVAND, F.; FASIHI, M. Plasticizing and anti-plasticizing effects of polyvinyl alcohol in blend with thermoplastic starch. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 140, p. 775–781, 2019.

- [207] KE, T.; SUN, X. S. Starch, Poly(lactic acid), and Poly(vinyl alcohol) Blends. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 11, n. 1, p. 7–14, jan. 2003.
- [208] ZHOU, X. Y. et al. Effect of a complex plasticizer on the structure and properties of the thermoplastic PVA/starch blends. **Polymer - Plastics Technology and Engineering**, v. 48, n. 5, p. 489–495, 2009.
- [209] CHEN, Y. et al. Comparative study on the films of poly(vinyl alcohol)/pea starch nanocrystals and poly(vinyl alcohol)/native pea starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 73, n. 1, p. 8–17, 2008.
- [210] CAI, J. et al. Thermal properties and crystallization behavior of thermoplastic starch/poly(ϵ -caprolactone) composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 102, n. 1, p. 746–754, 2014.
- [211] SIN, L. T. et al. Computational modeling and experimental infrared spectroscopy of hydrogen bonding interactions in polyvinyl alcohol-starch blends. **Polymer**, v. 51, n. 5, p. 1206–1211, 2010.
- [212] CASTILLO, L. A. et al. Crystalline morphology of thermoplastic starch/talc nanocomposites induced by thermal processing. **Heliyon**, v. 5, n. 6, 2019.
- [213] RANA, L. et al. Thermoplastic Starch with Maltodextrin: Preparation, Morphology, Rheology, and Mechanical Properties. **Materials**, v. 17, n. 22, 2024.
- [214] ANGLÈS, M. N.; DUFRESNE, A. Plasticized Starch/Tunicin Whiskers Nanocomposites. 1. Structural Analysis. **Macromolecules**, v. 33, n. 22, p. 8344–8353, 1 out. 2000.
- [215] ARAYA, J. et al. Antimicrobial activity and physicochemical characterization of thermoplastic films based on bitter cassava starch, nanocellulose and rosemary essential oil. **Journal of Plastic Film and Sheeting**, v. 38, n. 1, p. 46–71, 2022.
- [216] TEIXEIRA, E. DE M. **Utilização de amido de mandioca na preparação de novos materiais termoplásticos**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2007.
- [217] JANG, J.; LEE, D. K. Plasticizer effect on the melting and crystallization behavior of polyvinyl alcohol. **Polymer**, v. 44, n. 26, p. 8139–8146, 2003.
- [218] SREEKUMAR, P. A.; AL-HARTHI, M. A.; DE, S. K. Studies on compatibility of biodegradable starch/polyvinyl alcohol blends. **Polymer Engineering & Science**, v. 52, n. 10, p. 2167–2172, 17 out. 2012.
- [219] RODRIGUEZ-GONZALEZ, F. J.; RAMSAY, B. A.; FAVIS, B. D. Rheological and thermal properties of thermoplastic starch with high glycerol content. **Carbohydrate Polymers**, v. 58, n. 2, p. 139–147, 2004.
- [220] BERGO, P.; SOBRAL, P. J. A.; PRISON, J. M. Effect of glycerol on physical properties of cassava starch films. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 34, n. SUPPL. 2, p. 401–410, 2010.
- [221] ARIK KIBAR, E. A.; US, F. Thermal, mechanical and water adsorption properties of corn starch-carboxymethylcellulose/methylcellulose biodegradable films. **Journal of Food Engineering**, v. 114, n. 1, p. 123–131, 2013.
- [222] ASSENDER, H. E.; WINDLE, A. H. Crystallinity in poly(vinyl alcohol). 1. An X-ray diffraction study of atactic PVOH. **Polymer**, v. 39, n. 18, p. 4295–4302, jan. 1998.
- [223] WLODARSKI, K. et al. Synergistic Effect of Polyvinyl Alcohol and Copovidone in Itraconazole Amorphous Solid Dispersions. **Pharmaceutical Research**, v. 35, n. 1, 2018.

- [224] DELLA VALLE, G. et al. Relationship between structure and viscoelastic behavior of plasticized starch. **Journal of Rheology**, v. 42, n. 3, p. 507–525, 1998.
- [225] SILVERSTEIN, R. M. et al. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. [s.l.] Wiley, 2014.
- [226] FOLLAIN, N. et al. Mechanical properties of starch-based materials. I. Short review and complementary experimental analysis. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 97, n. 5, p. 1783–1794, 2005.
- [227] GUARÁS, M. P.; ALVAREZ, V. A.; LUDUEÑA, L. N. Processing and characterization of thermoplastic starch/polycaprolactone/compatibilizer ternary blends for packaging applications. **Journal of Polymer Research**, v. 22, n. 9, p. 1–12, 2015.
- [228] GONZÁLEZ-SELIGRA, P. et al. Influence of extrusion process conditions on starch film morphology. **LWT**, v. 84, p. 520–528, out. 2017.
- [229] SHOGREN, R. Water Vapor Permeability of Biodegradable Polymers. v. 5, n. 2, p. 4–8, 1997.
- [230] COLIVET, J.; CARVALHO, R. A. Hydrophilicity and physicochemical properties of chemically modified cassava starch films. **Industrial Crops and Products**, v. 95, p. 599–607, 2017.
- [231] LUCAS, N. et al. Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques - A review. **Chemosphere**, v. 73, n. 4, p. 429–442, 2008.

APÊNDICE A

Valores de temperatura de decomposição térmica, variação de massa e massa residual.

	Volatilização glicerol		Decomposição amido		Grupos laterais PVOH		Cadeia principal PVOH		Massa residual (%)
	Tonset - Tpico - Tfinal (°C)	Δm1 (%)	Tonset - Tpico - Tfinal (°C)	Δm2 (%)	Tonset - Tpico - Tfinal (°C)	Δm3 (%)	Tonset - Tpico - Tfinal (°C)	Δm4 (%)	
Glicerol	197 - 234 - 251	100	-	-	-	-	-	-	0
Amido de milho	-	-	310 - 327 - 341	79	-	-	-	-	0,1
Mi_0	280 - 290 - 294	26	317 - 328 - 339	59	-	-	-	-	6,4
Mi_0_H	268 - 283 - 287	24	313 - 324 - 335	62	-	-	-	-	4,5
Mi_1	261 - 289 - 294	19	318 - 332 - 345	67	-	-	-	-	3,7
Mi_1_H	257 - 280 - 288	19	311 - 326 - 339	69	-	-	-	-	4,5
PVOH GH 88%	-	-	-	-	311 - 346 - 378	68	429 - 438 - 468	26	3,1
PVOH_E	259 - 284 - 291	27	-	-	318 - 336 - 368	58	446 - 451 - 460	11	1,9
PVOH_EH	231 - 253 - 263	22	-	-	295 - 315 - 339	58	417 - 460 - 463	6	1,6
PVOHac_E	248 - 272 - 285	26	-	-	333 - 365 - 382	51	449 - 473 - 479	15	0,9
PVOHac_EH	245 - 275 - 287	25	-	-	330 - 355 - 380	52	445 - 459 - 483	14	0,3
PVOH10ac_EH	(164 - 186 - 212)* 257 - 278 - 291	(13) 21	-	-	325 - 352 - 378	38	427 - 444 - 474	19	2,75
90/10_PJ	270 - 293 - 296	29	324 - 335 - 347	50	**	-	***	-	6,2
80/20_PJ	271 - 300 - 301	29	325 - 336 - 352	48	**	-	390 - 445 - 476	9	11,16
70/30_PJ	263 - 282 - 287	23	314 - 334 - 352	56	**	-	384 - 447 - 473	10	8,8
90/10_PJH	263 - 298 - 299	30	329 - 340 - 353	49	**	-	***	-	7,3
80/20_PJH	261 - 293 - 299	27	321 - 338 - 355	60	**	-	397 - 445 - 474	9	9,6
70/30_PJH	250 - 263 - 267	16	309 - 333 - 350	62	**	-	380 - 444 - 452	12	9
90/10_PSH	256 - 288 - 296	24	318 - 337 - 350	63	**	-	***	-	5,1
80/20_PSH	250 - 273 - 274	18	314 - 334 - 351	59	**	-	389 - 444 - 467	10	8,8
70/30_PSH	237 - 258 - 269	16	306 - 328 - 345	61	**	-	380 - 441 - 476	12	8,2

Tonset: temperatura de início da decomposição térmica. Tpico: temperatura de maior taxa de decomposição. Tfinal: temperatura de encerramento da decomposição térmica. Δm: variação de massa da decomposição.

APÊNDICE B

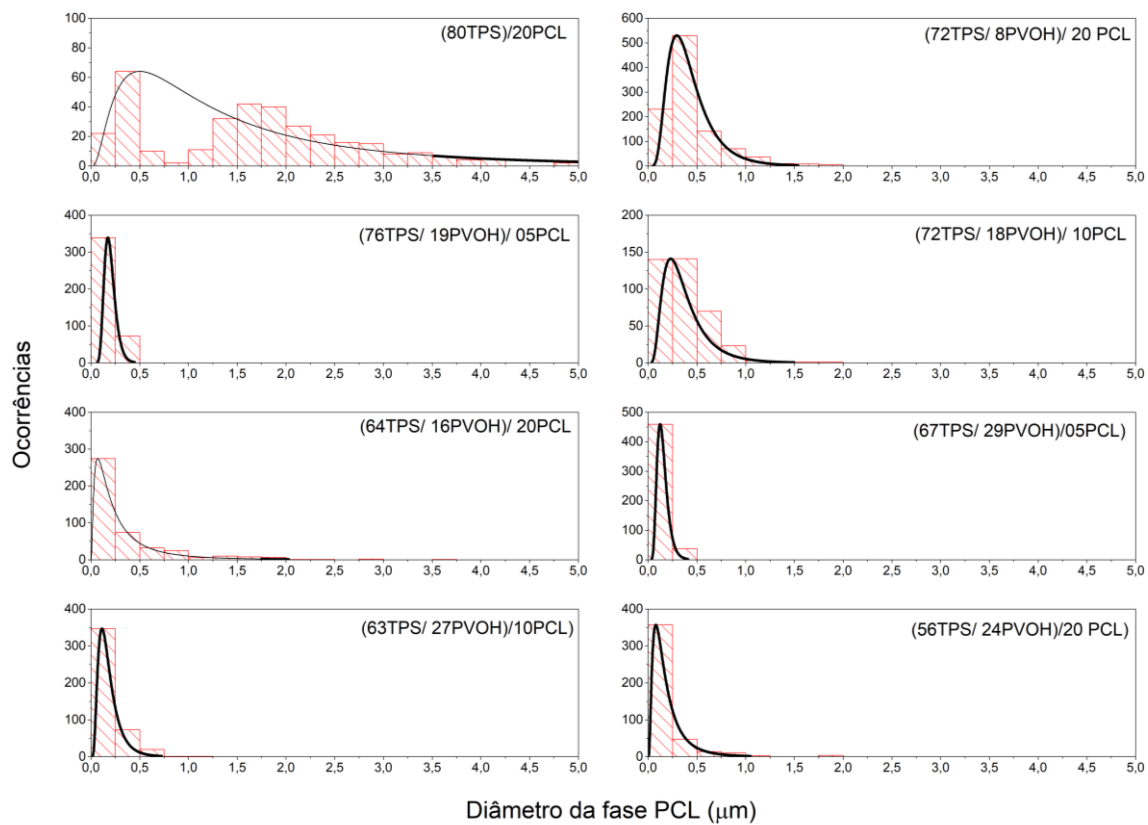
Tabela com os dados de diâmetro médio (Dm), diâmetros mínimo (Dmin) e máximo (Dmax) dos grânulos de amido remanescentes.

Formulações	Contagem	Dm (µm)	Dmin (µm)	Dmax (µm)
(100TPS)	10	10,66 ± 1,25	8,99	12,09
(95TPS)/ 05PCL	13	12,88 ± 2,95	9,13	19,01
(90TPS)/ 10PCL	26	9,09 ± 2,75	4,75	14,64
(80TPS)/ 20PCL	14	13,34 ± 3,23	9,18	19,72
(90TPS/ 10PVOH)	17	8,71 ± 3,73	3,35	16,36
(86TPS/ 10PVOH)/ 05PCL	10	8,68 ± 3,49	5,92	16,20
(81TPS/ 9PVOH)/ 10PCL	10	9,58 ± 2,79	5,24	14,03
(72TPS/ 8PVOH)/ 20 PCL	*			
(80TPS/ 20PVOH)	*			
(76TPS/ 19PVOH)/ 05PCL	6	5,69 ± 0,87	4,69	7,13
(72TPS/ 18PVOH)/ 10PCL	*			
(64TPS/ 16PVOH)/ 20PCL	*			
(70TPS/30PVOH)	*			
(67TPS/ 29PVOH)/05PCL)	*			
(63TPS/ 27PVOH)/10PCL)	3	11,27 ± 1,25	10,53	12,71
(56TPS/ 24PVOH)/20 PCL)	*			

* Não foram observados grânulos de amido para essas formulações

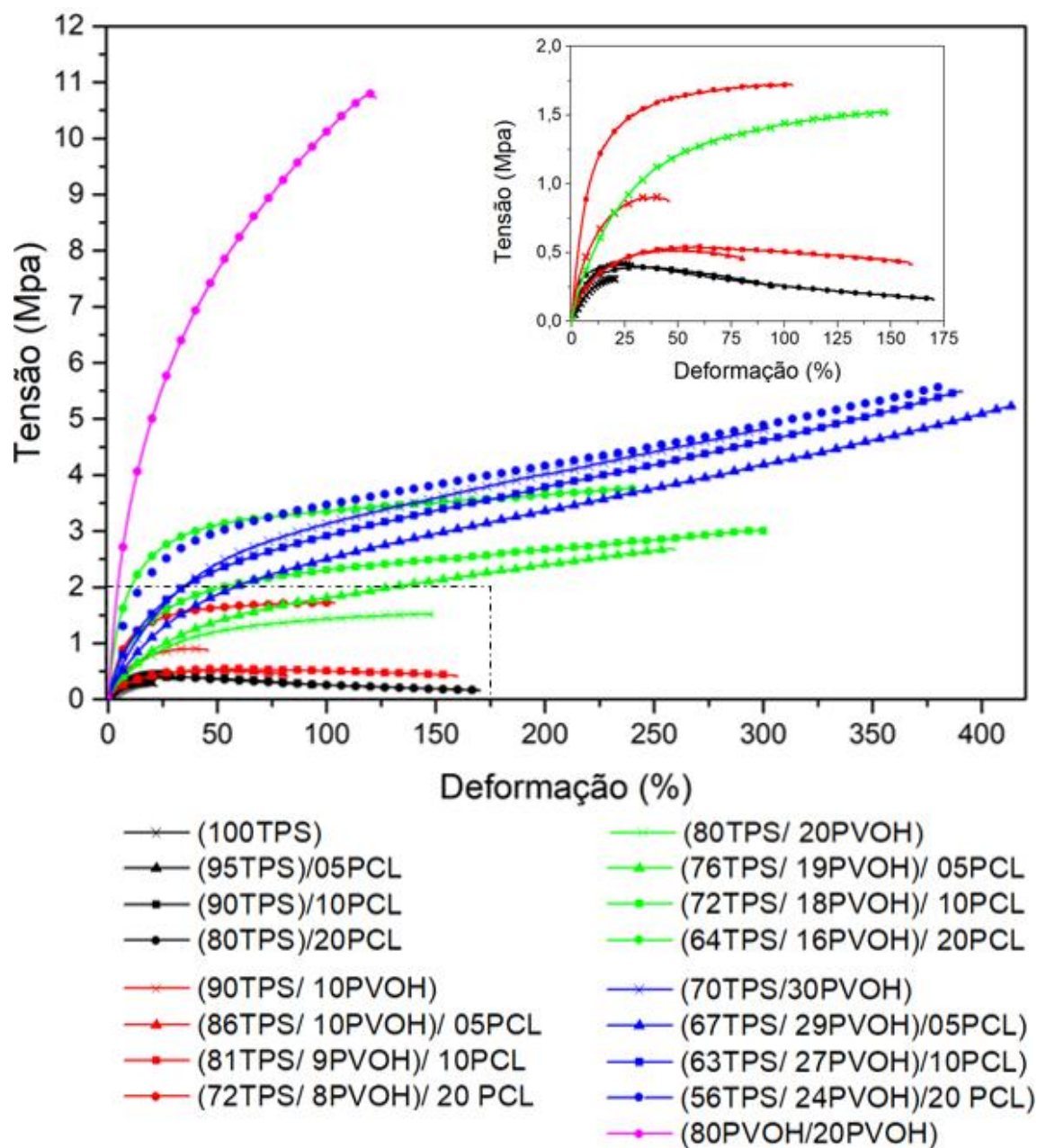
APÊNDICE C

Histogramas de distribuição de tamanho da fase dispersa de PCL nos filmes extrudados na Fase 3, obtidos por MEV (Seção 5.3.4.2)



APÊNDICE D

Curvas de tensão (MPa) x deformação (%) dos filmes produzidos na Fase 3.



APÊNDICE E

Gráfico de barras comparando os valores médios de ângulo de contato formado com os filmes poliméricos no momento do contato e após 15 segundos sobre o filme.

