

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

**BLENDAS DE AMIDO TERMOPLÁSTICO E PBAT PROCESSADAS COM  
AUXÍLIO DA PULVERIZAÇÃO POR CISLHAMENTO NO ESTADO SÓLIDO**

Henrique Solowej Medeiros Lopes

São Carlos/SP

2019



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

**BLENDAS DE AMIDO TERMOPLÁSTICO E PBAT PROCESSADAS COM  
AUXÍLIO DA PULVERIZAÇÃO POR CISALHAMENTO NO ESTADO SÓLIDO**

Henrique Solowej Medeiros Lopes

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

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Alessandra de Almeida Lucas

São Carlos/SP  
2019





## **VITAE DO CANDIDATO**

Tecnólogo em Polímeros pela Faculdade de Tecnologia de Sorocaba (2015).



## FOLHA DE APROVAÇÃO



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

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Henrique Solowej Medeiros Lopes, realizada em 07/02/2018:

  
\_\_\_\_\_  
Profa. Dra. Alessandra de Almeida Lucas  
UFSCar

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Leonardo Bresciani Canto  
UFSCar

\_\_\_\_\_  
Profa. Dra. Farayde Matta Fakhouri  
UFGD

Certifico que a defesa realizou-se com a participação à distância do(s) membro(s) Farayde Matta Fakhouri e, depois das arguições e deliberações realizadas, o(s) participante(s) à distância está(ão) de acordo com o conteúdo do parecer da banca examinadora redigido neste relatório de defesa.

  
\_\_\_\_\_  
Profa. Dra. Alessandra de Almeida Lucas



## AGRADECIMENTOS

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

À toda energia positiva, como Deus, que rege o universo e nos dá esperança e força ao trilhar nossos caminhos.

À minha família, pelo apoio incondicional.

À minha companheira de vida, por todos momentos de apoio e carinho.

Aos meus fiéis companheiros dessa jornada, Germán, Gean e Thiago, por toda contribuição intelectual, psicológica e física na elaboração deste trabalho.

À República Open Beach, pela hospitalidade e companheirismo inigualáveis.

À minha orientadora, Alessandra de Almeida Lucas, por todo conhecimento compartilhado, paciência e auxílio.

Aos técnicos de laboratório do DEMa, pelo conhecimento compartilhado.

Ao Laboratório de Caracterização Estrutural e seus técnicos Vitor, Eduardo e Manoel, pela realização das análises e contribuição intelectual.

Ao Mário, por toda experiência compartilhada.

Às empresas Nidustec e Tecbio, por todo apoio financeiro.

A todos meus amigos, alunos e funcionários do DEMa e UFSCar.



## RESUMO

O uso de materiais biodegradáveis surge como uma promissora alternativa para a diminuição da poluição ambiental. Por ser encontrado em abundância na natureza, possuir baixo custo, ser biodegradável e proveniente de fonte renovável, o amido tem sido um material de crescente estudo. Devido às baixas propriedades mecânicas, alta absorção de umidade e recristalização após armazenagem, o uso de amido termoplástico é limitado. Blendas de amido termoplástico e Poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) foram produzidas com auxílio da Pulverização por Cisalhamento no Estado Sólido (S<sup>3</sup>P). O amido foi plastificado (TPS) na presença de glicerol (25%, em massa de amido) e água (10%, em massa do total), e processado em diversas composições com PBAT (50, 60, 70 e 80% em massa total de TPS). Posteriormente, foram obtidos filmes através de extrusão plana. Os filmes foram avaliados por sua processabilidade, manuseio, aspecto visual e absorção de umidade. Suas propriedades termomecânicas foram avaliadas através de ensaio de tração e análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA). Sua cristalinidade e retrogradação foram avaliadas por difração de raios-X (DRX) e sua morfologia através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por microscópio óptico de luz polarizada (MOLP). A rota de processamento com S<sup>3</sup>P apresentou maior processabilidade e manuseio dos materiais, aliado à um melhor aspecto visual. Para altas quantidades de amido (70 e 80%, em massa total), as técnicas apresentaram resultados de propriedade mecânica e absorção de umidade semelhantes. Para baixas quantidades (50 e 60%, em massa total), os materiais produzidos por extrusão apresentaram propriedades mecânicas superiores, tais como, alongamento na ruptura e resistência à tração, e menor absorção de umidade. Ambos materiais apresentaram aumento de cristalinidade com o tempo. Foi possível observar também, a presença de grânulos nativos de amido, indicando baixa plastificação em ambas as técnicas.

**Palavras-chave:** amido termoplástico; PBAT; S<sup>3</sup>P; blenda; biodegradável.





**ABSTRACT**

**PROCESSING OF THERMOPLASTIC STARCH AND PBAT BLENDS  
ASSISTED BY SOLID-STATE SHEAR PULVERIZATION**

The use of biodegradable materials arise as a potential alternative for reducing environmental pollution. For being found in abundance, low cost, biodegradable and provided from renewable source, starch has been a material of growing researches. Due to its low mechanical properties, high moisture absorption and recrystallization after storage, its use is limited. In this work, thermoplastic starch (TPS) blends with biodegradable polyester Poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) were produced assisted by Solid-State Shear Pulverization (SSSP). The starch was plasticized in the presence of glycerol (25 starch wt%) and water (10 wt%) and processed under various PBAT contents (50, 60, 70 and 80 wt% of TPS). After blending, films were obtained by extrusion. The films were then evaluated for their processability, such as feeding, material handling, visual aspect and water absorption. Their thermomechanical properties were also evaluated by Dynamical-Mechanical Thermal Analysis (DMTA) and tensile strength. Its crystallinity and retrogradation were measured by X-Ray Diffraction (XRD) and its morphology observed by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Polarized Optical Microscopy (POM). The SSSP processing step presented greater processability and material handling, with a better visual aspect. For high content starch blends (70 and 80 wt%), techniques showed similar mechanical properties, such as tensile strength, and water absorption. For low starch content (50 and 60wt%), materials produced by conventional extrusion presented higher mechanical properties, such as elongation, and lower water absorption. Both materials showed increased crystallinity over time. It was possible to observe native starch granules in both techniques' steps, indicating low plasticizing degree.

**Keywords:** thermoplastic starch; PBAT; SSSP; blend; biodegradable.



**PUBLICAÇÕES**

**Production of Thermoplastic Starch and Poly (Butylene Adipate-co-Terephthalate) films assisted by Solid-State Shear Pulverization. Lopes, H.S.M. Oliveira, G.H.M., Talabi, S.I., Lucas, A.A. EM SUBMISSÃO (Carbohydrate Polymers).**



## SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT .....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS .....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xv
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xix
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	5
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	7
3.1 Amido.....	7
3.1.1 Fécula de Mandioca.....	13
3.1.2 Glicerol.....	14
3.1.3 Ácido Cítrico .....	17
3.2 Blendas Poliméricas.....	18
3.3 Processamentos do Amido Termoplástico e Blendas .....	24
4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	29
4.1 Materiais.....	29
4.2 Métodos .....	29
4.2.1 Preparação do Amido.....	29
4.2.2 Processamentos do amido e das blendas .....	30
4.2.3 Absorção de Umidade .....	32
4.2.4 Propriedades Mecânicas sob Tração.....	32

4.2.5 Difração de Raios-X (DRX).....	32
4.2.6 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA) .....	34
4.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	34
4.2.8 Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP) .....	34
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	35
5.1 Processamento do amido termoplástico .....	35
5.1.1 Extrusão .....	35
5.1.2 Pulverização por Cisalhamento no Estado Sólido .....	35
5.1.3 Pulverização do amido plastificado.....	35
5.2 Aspecto visual dos filmes produzidos por .....	36
5.3 Absorção de umidade .....	41
5.4 Propriedades mecânicas sob ensaio de tração.....	43
5.4.1 Dificuldades encontradas.....	44
5.4.2 Resultados e discussões do ensaio de tração .....	45
5.5 Difração de Raios-X (DRX).....	49
5.6 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA).....	55
5.6.1 Dificuldades encontradas.....	55
5.6.2 Resultados e discussões do DMTA .....	56
5.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	59
5.8 Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP).....	66
6. CONCLUSÕES.....	71
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	73
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	75
APÊNDICE A.....	83

**ÍNDICE DE TABELAS**

Tabela 3.1 – Propriedades físico-químicas do glicerol a 20°C [Adaptado de <sup>43</sup> ]. .....	14
Tabela 4.1 – Propriedades físico-químicas do PBAT [ <sup>72</sup> ]. .....	29
Tabela 5.1 - Espessura dos corpos de prova utilizados .....	44
Tabela 5.2 - Fases cristalinas encontradas nas blendas.....	51
Tabela 5.3 - Índice de cristalinidade após 20 e 50 dias de armazenamento....	52





## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 – Representação estrutural das moléculas de amilopectina (a) e amilose (b), destacando-se o monômero D-glicopiranosose [29].....	8
Figura 3.2 – Estrutura radial do grânulo do amido [Adaptado de 25].....	9
Figura 3.3 – Representação esquemática da gelatinização e retrogradação do amido [Adaptado de Yu, 2005].....	12
Figura 3.4 - Retrogradação do amido gelatinizado em diferentes temperaturas (25, 64, 68 e 70 °C) em relação ao tempo e ao índice de cristalinidade inicial [35]. .....	12
Figura 3.5 – Estrutura química do glicerol [43]. .....	15
Figura 3.6 – Esquemática da ação dos plastificantes nas regiões cristalinas do amido [50].....	16
Figura 3.7 – Número capilar versus razão de viscosidade para um fluxo cisalhante [Adaptado de 59]. .....	21
Figura 4.1 – Procedimento experimental proposto para este projeto.....	30
Figura 4.2 – Perfil de rosca utilizado na extrusora Baker & Perkins Equipments and Systems [75].....	31
Figura 4.3 – Altura dos picos de difração cristalina e amorfa [Adaptado de 46].	34
Figura 5.1 - Aspecto visual dos filmes TPS/PBAT 50/50 processados por extrusão (a) e S <sup>3</sup> P (b).....	37
Figura 5.2 - imagem dos filmes TPS/PBAT 60/40 processados por extrusão (a) e S <sup>3</sup> P (b).....	38
Figura 5.3 - imagem dos filmes TPS/PBAT 70/30 processados por extrusão (a) e S <sup>3</sup> P (b).....	39
Figura 5.4 - comparação da aparência dos filmes TPS/PBAT 80/20 processados por extrusão e S <sup>3</sup> P. ....	40
Figura 5.5 - Absorção de água das blendas TPS/PBAT com diferentes composições: 50/50 (a); 60/40 (b); 70/30 (c); 80/20 (d). ....	42

Figura 5.6 - Resistência à tração dos materiais condicionados sob diferentes umidades relativas. ....	46
Figura 5.7 - Alongamento na ruptura dos materiais condicionados em diferentes umidades relativas. ....	47
Figura 5.8 - Módulo elástico dos filmes condicionados em diferentes umidades relativas. ....	49
Figura 5.10 - Difratoograma de raios-X das amostras produzidas por extrusão (EXT) e S <sup>3</sup> P (S3P), após armazenagem de 20 ((a) e (c)) e 50 dias ((b) e (d)).	51
Figura 5.11 - Razão entre altura dos picos de difração cristalina pela altura total das fases cristalinas do amido termoplástico retrogradado, para as composições de TPS/PBAT 50/50 (a) e (b); 60/40 (c) e (d); 70/30 (e) e (f); 80/20 (g) e (h), processadas por extrusão convencional (EXT) e S <sup>3</sup> P (S3P). ....	54
Figura 5.12 - Módulo de armazenamento (E') e amortecimento (Tan Delta) das blendas analisadas por DMTA, com detalhe para os valores de temperatura das relaxações encontradas. ....	57
Figura 5.13 - Módulo de armazenamento (E') (a), perda (E'') (b) e amortecimento (c) das blendas processadas por extrusão e S <sup>3</sup> P. ....	58
Figura 5.14 - micrografias da amostra TPS/PBAT 50/50 processadas por extrusão convencional ((a), (c) e (e)) e processadas por S <sup>3</sup> P ((b), (d) e (f)). ....	61
Figura 5.15 - micrografias das amostras TPS/PBAT 60/40 processadas por extrusão convencional ((a), (c) e (e)) e processadas por S <sup>3</sup> P ((b), (d) e (f)). ....	63
Figura 5.16 - micrografias das amostras TPS/PBAT 70/30 processadas por extrusão convencional ((a), (c) e (e)) e processadas por S <sup>3</sup> P ((b), (d) e (f)). ....	64
Figura 5.17 - Micrografias das amostras TPS/PBAT 80/20 processadas por extrusão convencional ((a), (c) e (e)) e processadas por S <sup>3</sup> P ((b), (d) e (f)). ....	66
Figura 5.18 - Micrografias de microscópio óptico de luz polarizada das blendas 50/50 (b e c), 60/40 (d e e), 70/30 (f e g) e 80/20 (h e i) TPS/PBAT e do amido nativo (a). ....	68

Figura A.1 – Curvas típicas do ensaio de tração das blendas processadas por extrusão convencional (EXT) e por pulverização por cisalhamento no estado sólido (S3P) nas composições TPS/PBAT 50/50 (a e b); 60/40 (c e d); 70/30 (e e f); e 80/20 (g e h)..... 84



## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

$\dot{\gamma}$  – Taxa de cisalhamento

ABAM – Associação Brasileira dos Produtores de Amido de Mandioca

Ca – Número Capilar

DMTA – Análise Térmica Dinâmico-Mecânica

DRX – Difração de raios-X

E' – Módulo de Armazenamento

E'' – Módulo de Perda

EXT – Extrusão convencional

FTIR – *Fourier Transform Infrared* (Infravermelho com Transformada de Fourier)

I – Intensidade cristalina

L/D – *Length per diameter* (Comprimento por diâmetro)

MEV – Microscopia Óptica de Varredura

MOLP – Microscopia Óptica de Luz Polarizada

PBAT – Poli (Butileno Adipato-co-Tereftalato)

PBS – Poli (Butileno Succinato)

PCL – Poli ( $\epsilon$  - Caprolactona)

PE – Polietileno

PEAD – Polietileno de Alta Densidade

PEBD – Polietileno de Baixa Densidade

PLA – Poli (Ácido Lático)

PMMA – Polimetil Metacrilato

PP – Polipropileno

PS – Poliestireno

PVOH – Poli (Vinil-Álcool)

R – Raio da partícula

S<sup>3</sup>P ou SSSP – *Solid-State Shear Pulverization* (Pulverização por Cisalhamento no Estado Sólido)

Tan  $\delta$  – Tan Delta (Tangente de Perda)

Tg – Temperatura de transição vítrea

TPS – *Thermoplastic Starch* (Amido Termoplástico)

U.R. – Umidade relativa

xx

$X_c$  – Índice de cristalinidade

$\eta$  – Viscosidade

$\rho$  – Razão de viscosidade

$\sigma$  – Tensão interfacial

## 1. INTRODUÇÃO

Os plásticos, muitas vezes, substituem com vantagem diversos tipos de materiais em inúmeras aplicações. Leves, resistentes, de baixo custo de produção e fáceis de moldar, eles tornaram-se um vasto mercado a ser explorado. Entretanto, do ponto de vista ambiental, podem trazer problemas. Esses materiais demandam longo tempo de degradação, mantendo-se presentes durante vários anos e ocupando grandes volumes em aterros sanitários. Muitos deles, também, provêm de fontes não renováveis, dos quais, em sua maioria, também não são biodegradáveis. De forma geral, tais materiais são uma fonte de poluição significativa ao meio ambiente, causando danos à fauna e flora, principalmente quando são descartados de forma incorreta [1; 2].

A utilização global de embalagens cria uma preocupação ambiental com o enorme volume de material que pode causar danos ao meio ambiente. A reciclagem depende de fatores culturais da sociedade, tecnologias adequadas e regulamentações específicas para que haja eficácia em seu resultado. A reciclagem de embalagens pode ser dificultada devido a contaminantes presentes, como por exemplo, as embalagens multicamadas, que podem ser constituídas de diversos polímeros e/ou metais, do grande volume de material necessário e de planejamentos logísticos e legislativos, visando o incentivo do poder público e da sociedade para sua viabilização [3].

O interesse na aplicação de plásticos biodegradáveis e/ou de fontes renováveis cresceu, visando à preservação do meio ambiente. Tal interesse ocorre devido à dispensabilidade na utilização de polímeros duráveis e de longa vida para aplicações de curto prazo, como as embalagens e também, à grande poluição ambiental que pode ser causada pelos mesmos [1; 2; 4].

Uma alternativa economicamente interessante é a utilização de polímeros biodegradáveis baseados em amido termoplástico (TPS). Para ser utilizado como um termoplástico, o amido deve passar pelos processos de “gelatinização” ou de “plastificação”. Esses processos consistem em destruir a estrutura semicristalina nativa presente, diminuindo as interações intermoleculares fortes na presença de um plastificante, na maioria das vezes glicerol ou água, com

temperatura e/ou cisalhamento. A gelatinização ou plastificação pode ser definida como a transformação física sofrida pelo grânulo nativo do amido na presença de umidade, temperatura e/ou cisalhamento [5; 6; 7; 8]. Devido ao seu baixo custo e abundância, o amido tornou-se atrativo no desenvolvimento de novos materiais. Contudo, possui baixas propriedades mecânicas, alta absorção de umidade e alteração em suas propriedades mecânicas com o tempo, a chamada “retrogradação”, o que limita sua aplicação [1; 4].

Devido à forte ligação intermolecular presente no amido, ocorre a recristalização de suas cadeias em função do tempo, temperatura e umidade do ambiente em que se encontra armazenado. Esse fenômeno aumenta a cristalinidade do material e altera suas propriedades mecânicas, tornando-o, na maioria das vezes, não mais eficiente para aquilo que foi projetado [7].

Percebe-se então, a necessidade de se utilizar blendas de amido termoplástico, visando superar as limitações encontradas no seu processamento e uso, visto que blendas são comumente conhecidas como a forma mais versátil e econômica de se produzir materiais capazes de satisfazer diversas aplicações [9]. Diferentes polímeros sintéticos biodegradáveis são encontrados na literatura em blendas com amido termoplástico, como o PBAT, PBS, PCL e PLA [10; 11; 12; 13].

Para o desenvolvimento de blendas poliméricas, dois parâmetros são de extrema importância: o controle da química interfacial e da morfologia, já que, comercialmente, há uma preocupação muito grande com a dispersão e mistura da mesma, em processamentos de larga escala, como a extrusão [14].

Diversos trabalhos de blendas de amido termoplástico com polímeros sintéticos têm sido desenvolvidos com o intuito de obter propriedades superiores do produto final, para que o mesmo se adeque à sua aplicação, visto que, altos teores de amido na blenda resultam em baixa compatibilidade entre os constituintes, justificado pelo caráter hidrofóbico do amido [15; 16; 17; 18].

Uma crescente demanda no desenvolvimento de blendas compatíveis tem gerado um contínuo aperfeiçoamento de equipamentos e processos. Tais equipamentos nem sempre foram eficientes e tampouco o custo foi baixo para sua realização, até observar-se que, ao usar um misturador adaptado, blendas



pulverizadas apresentaram boa fase dispersa, sem a utilização de nenhum aditivo. Tal processo de pulverização foi estimado consumir de 3 a 10 vezes menos energia que processos de diminuição de partículas existentes. A Pulverização por Cisalhamento no Estado Sólido (*Solid-State Shear Pulverization* (S<sup>3</sup>P ou SSSP)), foi desenvolvida com o intuito de produzir partículas estáveis e bem distribuídas da fase dispersa na produção de blendas poliméricas com altas razões de viscosidades [19].

O processamento de blendas imiscíveis via S<sup>3</sup>P tem sido estudado como forma de compatibilizar os componentes da mesma, atingindo melhores propriedades finais e, na maioria das vezes, sem a necessidade de utilização de um compatibilizante para isto [19; 20; 21; 22]. Porém, existem pouquíssimos estudos na área que utilizam blendas de amido e polímeros sintéticos [20].



## 2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é produzir blendas compatíveis de amido termoplástico (TPS) com poliéster biodegradável PBAT (poli (butileno adipato-co-tereftalato)), possuindo alto teor de amido termoplástico, boas propriedades mecânicas e estabilidade no processamento.

Objetivos específicos incluem:

- Comparação das propriedades mecânicas, morfologia e cristalinidade nas composições de 50/50, 60/40, 70/30 e 80/20% em massa do total, na blenda de TPS/PBAT, produzidas com auxílio da S<sup>3</sup>P e por extrusão convencional;



### 3. REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 Amido

No mundo, o amido é um dos polissacarídeos encontrados com maior abundância. Suas fontes podem ser sementes, tubérculos, raízes e frutos, dos quais, raízes, tubérculos, grãos, cereais e frutos, geralmente, possuem uma grande quantidade de amido (de 40 a 80%, em massa). Os amidos produzidos de cereais (milho e trigo) e também de raízes (batata e mandioca), são os principais amidos presentes no mercado [1].

O amido encontrado na natureza, é composto, essencialmente, por dois polissacarídeos principais, a amilose (10 a 38% em massa total de amido) e a amilopectina. Também apresenta componentes em menor quantidade, como lipídios e proteínas. Amidos provenientes de diferentes fontes possuem diferentes estruturas moleculares, diferentes proporções de amilose e amilopectina e, conseqüentemente, diferentes propriedades. A amilose é predominantemente linear, com uma massa molar de, aproximadamente,  $10^6$  g/mol. Já a amilopectina, é um polissacarídeo altamente ramificado, possuindo uma massa molar de, aproximadamente, 50 a  $500 \times 10^6$  g/mol. Essas duas moléculas são compostas pelo monômero D-glicopiranosose (Figura 3.1). Dependendo da fonte, o amido pode apresentar cristalinidade de 15 a 45% [1; 23].

O grânulo do amido, como encontrado na natureza, possui uma organização baseada em uma estrutura radial. A amilose e as regiões de ramificação da amilopectina representam a região amorfa do amido, sendo a região linear das ramificações da amilopectina (denominadas de cluster na Figura 3.2), sua região cristalina, isto quando o amido ainda se encontra em sua forma nativa. A Figura 3.2 representa esquematicamente as regiões cristalinas e amorfas do grânulo do amido, arranjado em finas lamelas, perpendiculares ao eixo radial. As cadeias curtas da amilopectina se cristalizam em uma estrutura de dupla hélice e se empacotam, em aglomerados, denominados *clusters* [24; 25].

Amidos que contém alto teor de amilose possuem maior viscosidade, devido à alta capacidade dessa longa molécula linear em se emaranhar. A amilopectina, independentemente de possuir uma maior massa molar, se conforma em uma estrutura altamente compacta, dificultando sua habilidade de

se emaranhar, não contribuindo tão intensamente na viscosidade. Amidos com alto teor de amilose também apresentam propriedades mecânicas superiores de módulo elástico, tensão de escoamento e alongação. Maiores teores de amilopectina causam diminuição na alongação do material [26; 27; 28].

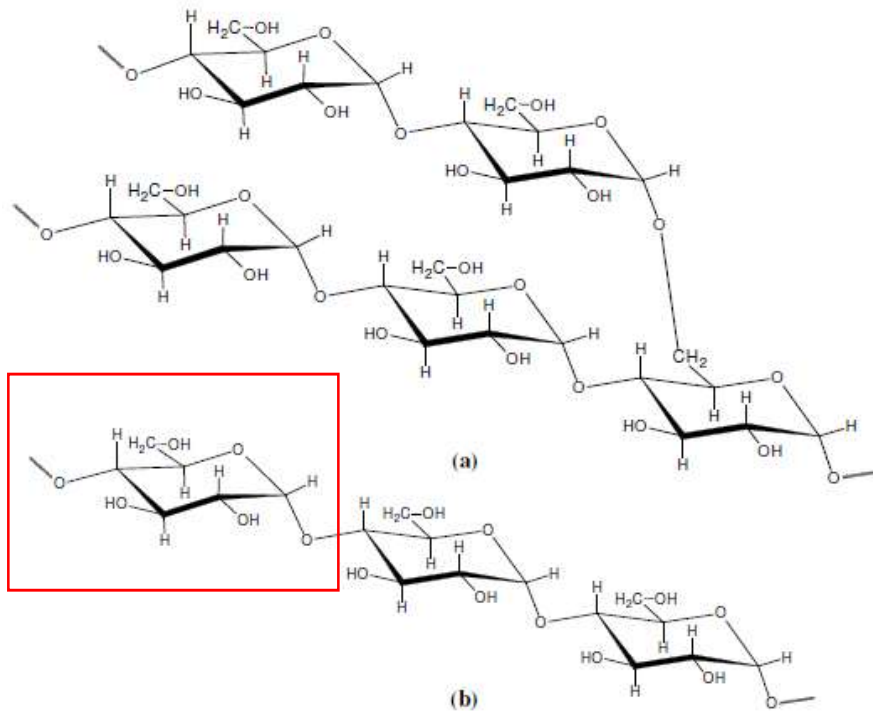


Figura 3.1 – Representação estrutural das moléculas de amilopectina (a) e amilose (b), destacando-se o monômero D-glicopiranosose [29].

Sabe-se que, a partir da estrutura nativa do amido, o mesmo não tem a capacidade de fundir e escoar para ser processado no estado fundido e deve passar pelo processo de gelatinização ou plastificação (Figura 3.3), que auxilia na quebra da estrutura do amido para a obtenção do amido termoplástico (TPS). A estrutura do amido possui diversos níveis, alternando entre uma fase amorfa e uma fase semicristalina, e sua quebra é muito importante para o processamento. Quando aquecido, na presença de um plastificante, a estrutura nativa semicristalina do amido é gradualmente eliminada, resultando em uma estrutura amorfa. O amido pode ser desestruturado também por meio de um processo termomecânico, como, por exemplo, a extrusão, na presença de

plastificantes e baixas quantidades de umidade, utilizado neste trabalho. Como observado por Yu et al. (2005) (Figura 3.3), após a plastificação por água no processo de extrusão, a amilopectina se encontra no estado amorfo. A estrutura cristalina presente nessa região era de dupla hélice, formada por cadeias de ramificações curtas da amilopectina [1; 28; 30].

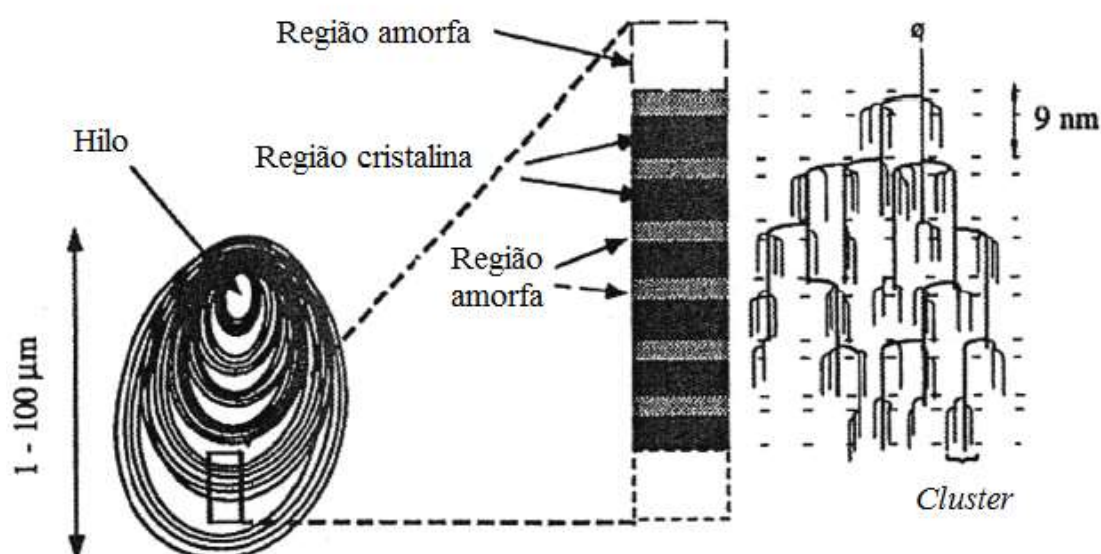


Figura 3.2 – Estrutura radial do grânulo do amido [Adaptado de <sup>25</sup>].

A gelatinização do amido ocorre quando o mesmo é aquecido na presença de água em excesso, causando uma desestruturação do amido, perdendo sua condição cristalina, por meio da quebra das ligações de hidrogênio. A temperatura de gelatinização é diferente para amidos obtidos por diferentes fontes. Essa transição física está associada à difusão de moléculas de água nos grânulos porosos do amido, absorção de água pela região amorfa do amido, inchamento radial dos grânulos do amido, perda da birrefringência e estrutura cristalina nativa, dissociação da estrutura de dupla hélice presente e separação da amilose [<sup>23</sup>].

As estruturas cristalinas nativas do amido, são definidas como tipo A, B e C, que consistem em uma rede cristalina de dupla hélice. A diferença entre o tipo A e B se faz pelo empacotamento, já que no tipo B, existem moléculas de água

no centro do arranjo hexagonal e no tipo A, esses espaços são preenchidos por estruturas de dupla hélice, sendo uma estrutura mais empacotada. A estrutura cristalina do amido do tipo C é definida como sendo uma estrutura intermediária entre as outras duas existentes (A e B). Após o processamento, outros três tipos de estruturas poderão se formar,  $V_A$ ,  $V_H$  e  $E_H$ , possuindo um menor empacotamento e diferentes conformações. A estrutura do tipo  $E_H$  é metaestável e conforme aumenta-se a quantidade de umidade em suas cadeias, transforma-se em estruturas do tipo  $V_H$ , essas que são formadas inteiramente pela amilose, logo após o processamento, devido à rápida cristalização dessa molécula por ser linear. As estruturas  $V_A$  e  $V_H$  possuem diferentes células unitárias (ortorrômbica e ortorrômbica ou hexagonal, respectivamente) e dependem da quantidade de moléculas de água presente. Conforme aumenta-se a quantidade de água em sua estrutura, ela se torna  $V_H$ . Estruturas do tipo B podem ser formadas por ambos constituintes (amilose e amilopectina, preferencialmente amilopectina), porém, a velocidade de recristalização da amilopectina é muito menor, demandando maior tempo, visto que essa molécula possui grande quantidade de ramificações. Esses tipos de estruturas e suas quantidades no produto serão influenciados pelos parâmetros do processo e pela composição. Já durante a retrogradação, as moléculas de amilose se cristalizam em uma estrutura de dupla hélice, acompanhadas de lenta recristalização da amilopectina. As estruturas do tipo V resultam em maior módulo elástico e tensão de escoamento para aqueles materiais ricos em amilose [23; 28; 31].

No trabalho de Li et al. (2013), após o processamento de amido com 0% de amilose, não foi observado, no difratograma de raios-X, os picos referentes à estrutura do tipo V, que se dão em  $13,1^\circ$  e  $20^\circ$  ( $2\theta$ ) e são inteiramente dependentes da presença de amilose. Já o amido com 26% de amilose apresenta essa estrutura, comprovando que a estrutura do tipo V, formada após o processamento, é dependente da presença de amilose [13].

Corradini et al. (2005) observaram que a amilose que possui estrutura amorfa no estado nativo, após o processamento, possui a possibilidade de cristalização com uma cinética de cristalização mais rápida se comparada à amilopectina, sendo então constituinte importante da fase cristalina do amido



retrogradado. Os resultados de DRX observados pelo grupo indicaram uma maior facilidade de cristalização do amido com maior quantidade de amilose [32].

O amido gelatinizado ou plastificado se encontra metaestável e amorfo. Essa instabilidade causa mudanças estruturais para sistemas mais estáveis, ocorrendo assim a recristalização de suas moléculas, i.e., retrogradação [23].

O processo de retrogradação (Figura 3.3) ocorre quando as moléculas do amido, já gelatinizado ou plastificado, se reassociam, em uma estrutura ordenada, diferente da presente no amido nativo, voltando a uma condição cristalina. Essa união se faz por meio de ligações de hidrogênio, representando fortes interações entre as moléculas. Na retrogradação, as moléculas de amilose formam estruturas de dupla-hélice, enquanto a amilopectina, associa-se cristalizando com suas ramificações curtas [23; 28; 33; 34].

Por possuir uma cinética de cristalização lenta, materiais ricos em amilopectina apresentam um tempo maior de retrogradação [28].

Fu et al. (2013) observaram através de análises de difração de raios-X que a estrutura cristalina formada após a retrogradação dependerá da quantidade de umidade possuída pelo amido e do grau de gelatinização ou plastificação obtido. O amido termoplástico, com quantidades maiores de umidade, tende a recristalizar em uma estrutura do tipo B, enquanto que quando na presença de quantidades menores, tendem a recristalizar em uma estrutura do tipo A. Notou-se também que, em materiais parcialmente gelatinizados o índice de recristalização é menor, devido à baixa mobilidade das cadeias na presença de estruturas ainda cristalinas. Observa-se, na Figura 3.4, que a intensidade de recristalização do amido é maior para aqueles que contém menor cristalinidade inicial [35].

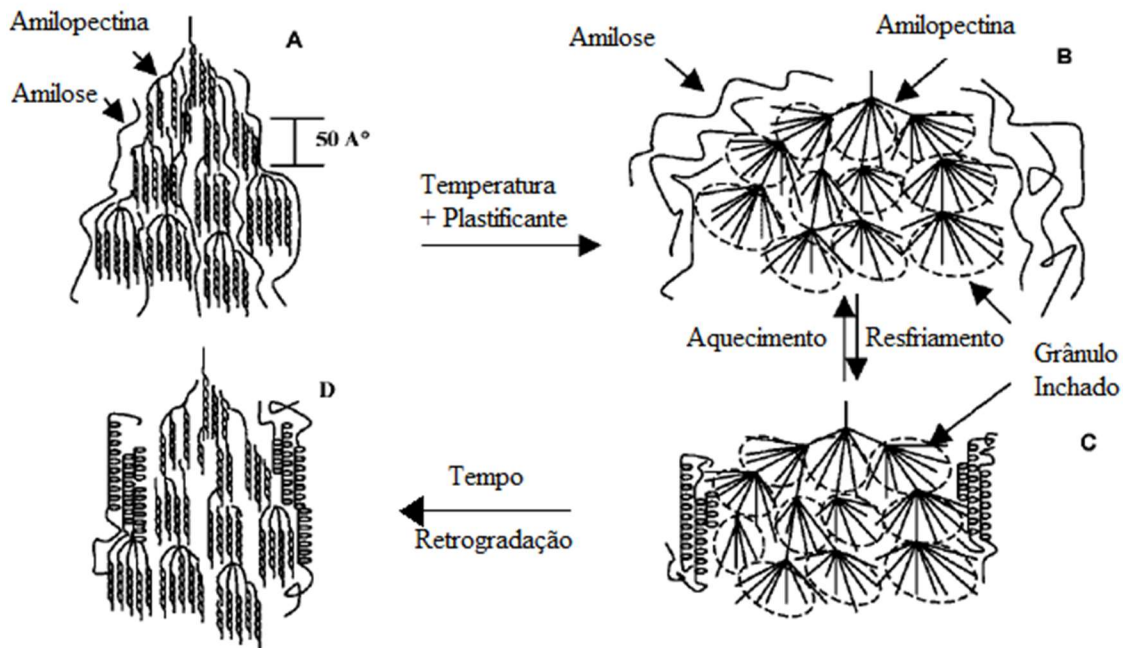


Figura 3.3 – Representação esquemática da gelatinização e retrogradação do amido [Adaptado de Yu, 2005].

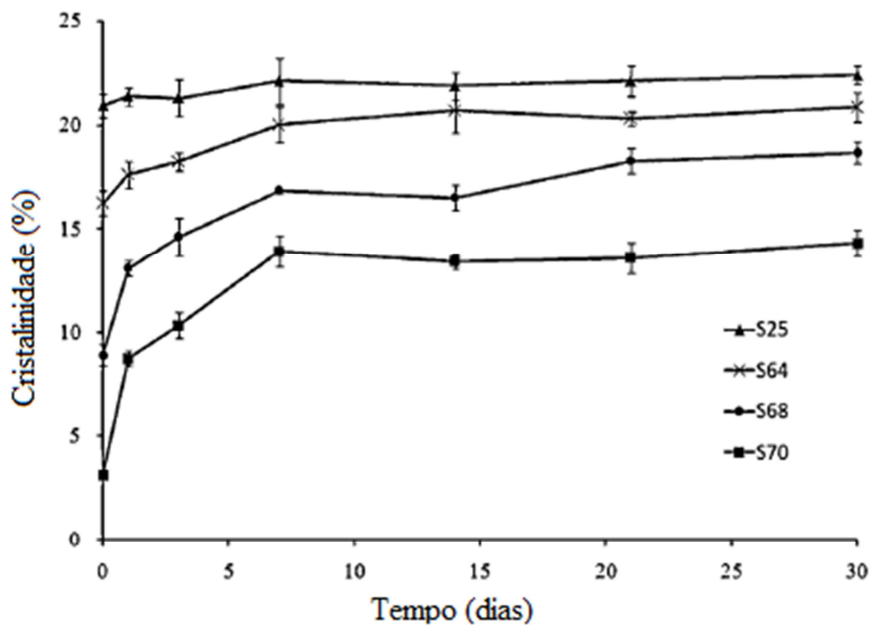


Figura 3.4 - Retrogradação do amido gelatinizado em diferentes temperaturas (25, 64, 68 e 70 °C) em relação ao tempo e ao índice de cristalinidade inicial [35].

Devido à boa degradabilidade, baixo custo de produção, disponibilidade e obtenção através de fontes renováveis, o amido torna-se um promissor constituinte para a formação de novos materiais. As principais limitações do amido termoplástico são sua baixa resistência mecânica combinada a uma alta absorção de umidade e sua retrogradação [2; 29; 36].

### **3.1.1 Fécula de Mandioca**

Amido e fécula são sinônimos. De acordo com a legislação brasileira, chama-se amido, a fração amilácea oriunda de órgãos aéreos, como grãos e frutas, enquanto a fécula provém de órgãos subterrâneos, como raízes e tubérculos. Portanto, essa diferenciação não se deve à composição química, mas sim, a sua origem [37].

De acordo com a ABAM (Associação Brasileira dos Produtores de Amido de Mandioca), em 2012, o Brasil exportou, aproximadamente, 20.000 toneladas de fécula de mandioca, representando uma receita de US\$ 2 milhões. De Maio a Dezembro de 2013, a tonelada da fécula de mandioca teve um aumento de 101%, passando de, aproximadamente, R\$ 300,00 para R\$ 600,00. A produção da fécula teve seu máximo registrado em 2008, com, aproximadamente, 26 milhões de toneladas. Em 2014, esse valor ficou em torno de 23,5 milhões de toneladas. Porém, nos últimos anos, o mercado da mandioca vem enfrentando uma crise. Em 2013, a exportação da mandioca era de, aproximadamente, 6000 toneladas, com um preço de R\$700,00/tonelada. Essa exportação passou para, aproximadamente, 2000 toneladas, em 2014, fazendo com que o preço despencasse, chegando a ser comercializada por R\$130,00/tonelada [38].

A quantidade de estudos sobre a produção de filmes a partir da fécula de mandioca é menor, quando comparada a outros tipos de amido, por ser uma cultura mais adaptada às condições climáticas tropicais, presente em abundância na América do Sul. A fécula de mandioca demonstrou ser um material viável na produção de filmes [11; 39; 40; 41; 42].

### 3.1.2 Glicerol

Diversos poliois podem ser utilizados como plastificantes (glicerol, glicol e sorbitol), componentes que possuam nitrogênio (ureia, derivados de amônia, aminas), açúcares e ácido cítrico também podem ser necessários para melhorar a processabilidade do amido, diminuindo sua viscosidade por meio da degradação [1].

Incolor, inodoro e viscoso, o glicerol, proveniente de fontes naturais ou petroquímicas [43], possui estrutura molecular pequena, com baixa massa molar e é polar, com um alto ponto de ebulição, conforme Figura 3.5 e Tabela 3.1, o que o torna comumente empregado na plastificação do amido [2; 11; 17; 42; 44; 45]. Seu uso atualmente é vantajoso, pois, sua disponibilidade obteve um aumento significativo, oriundo da produção de biodiesel.

Tabela 3.1 – Propriedades físico-químicas do glicerol a 20°C [Adaptado de 43].

Fórmula química	$C_3H_5(OH)_3$
Massa molar	92,09 g/mol
Densidade	1,261 g/cm <sup>3</sup>
Viscosidade	1,5 Pa/s
Temperatura de fusão	18,2 °C
Temperatura de ebulição	290 °C
Tensão superficial	64,00 mN/m

Estudos observam que, amido termoplástico contendo teores entre 25 e 35% em massa de glicerol, apresentam boas características de processamento, acompanhados de boa propriedade mecânica, como uma maior alongação. Maiores teores de glicerol possuem a tendência em exsudação, o que altera as propriedades mecânicas, visuais e táticas do material [46; 47; 48; 49].

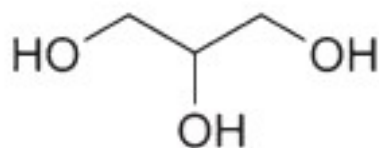


Figura 3.5 – Estrutura química do glicerol [43].

Tajuddin et al. (2011) observaram que o emprego de glicerol e água como plastificantes em diferentes proporções produziram materiais com diferentes viscosidades. Razões maiores de água (1:4, glicerol/água), geraram um TPS com menor viscosidade. Conforme aumentou-se a quantidade de glicerol (3:2), maior viscosidade do TPS foi observada. Os autores explicaram isso devido ao tamanho da molécula de água, que tem capacidade maior em difundir, afastar as cadeias e transformar as regiões cristalinas nos grânulos inchados e que isso, facilita o movimento dos segmentos de cadeia do TPS. Já o glicerol apresentou interações mais fortes entre suas cadeias e as cadeias do amido, provocando esse aumento na viscosidade. A Figura 3.5 esquematiza essa interação do glicerol e da água com as regiões cristalinas do amido nativo [50].

Thuwall et al. (2008) encontrou dificuldades ao processar, via extrusão de filmes tubulares de amido puro gelatinizados com glicerol, obtendo filmes com superfícies pegajosas, não sendo possível separar as duas faces extrudadas dos filmes. Quando diminuída a quantidade de glicerol, para evitar a superfície adesiva dos filmes, os mesmos se apresentaram muito frágeis, não expandindo na saída da matriz, rompendo-se de forma frágil. Encontraram problemas também na alimentação, com aglomeração do granulado no funil, que absorviam umidade do ambiente [51].

Um outro trabalho apresenta as dificuldades encontradas no processamento de amido com alto teor de amilose. Devido à sua natureza mais viscosa, o processamento via extrusão deste material apresenta limitações com o torque do equipamento, sendo necessários maiores teores de umidade no amido para melhorar o processamento, diminuindo a pressão na matriz e aumentando a estabilidade do fluxo [52].

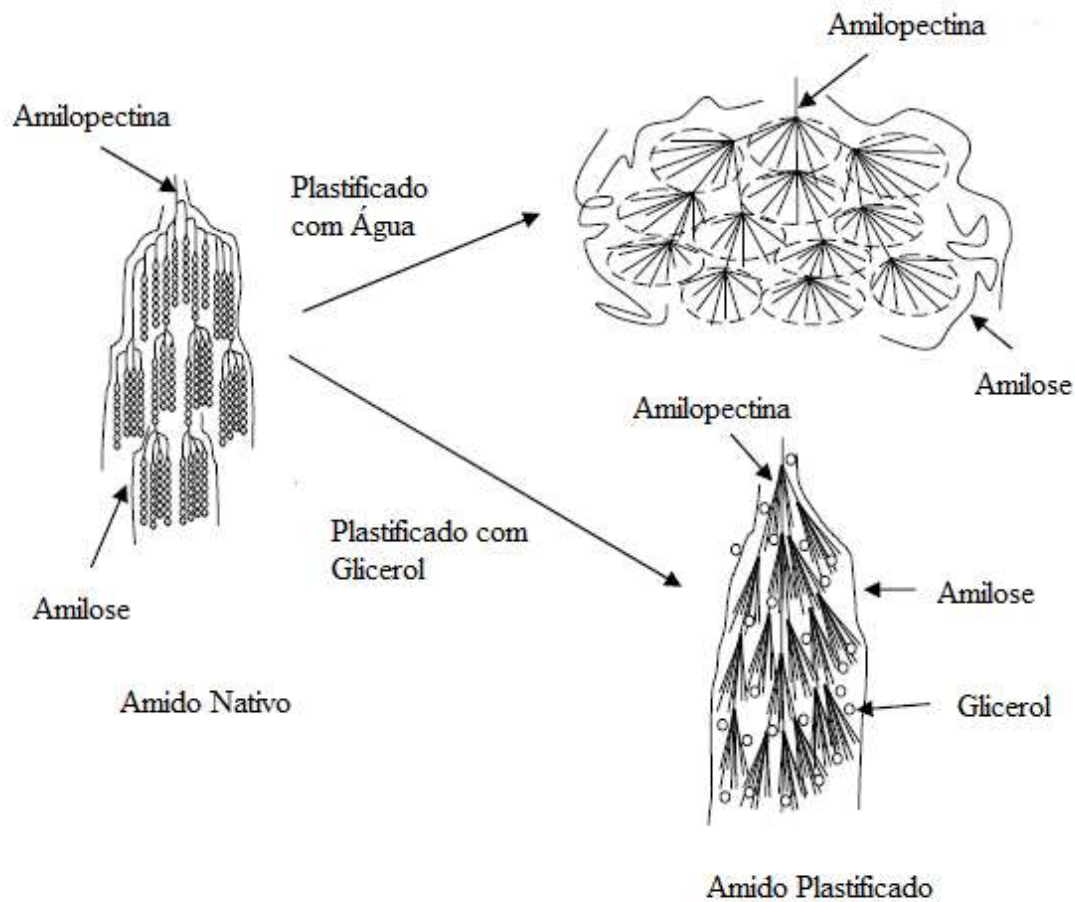


Figura 3.6 – Esquematização da ação dos plastificantes nas regiões cristalinas do amido [50].

Como pudemos observar nesta pequena abordagem sobre o amido e na experiência pessoal do nosso grupo de pesquisa, desde seu estado nativo até sua utilização como produto, seu processamento e uso encontra diversas limitações e dificuldades. O processo de gelatinização ou plastificação é necessário para que o mesmo se torne apto a ser processado no estado fundido e, devido a esse processo, o amido pode retrogradar, o que implica em uma mudança de propriedades mecânicas e físico-químicas, podendo assim não se tornar mais capaz de ser aplicado ao que foi desenvolvido. Também, se utilizado sem a mistura com outro polímero sintético, o amido termoplástico é um material muito frágil e com alta absorção de umidade, limitando ainda mais suas aplicações [5; 7; 8; 23; 45; 51; 52].

### 3.1.3 Ácido Cítrico

O problema da compatibilização do amido com um polímero sintético tem sido estudado através do uso de ácido cítrico, devido à sua ação hidrolítica, degradando o amido e diminuindo sua viscosidade. Ao atingir-se valores de razão de viscosidade próximos à unidade, a tensão interfacial entre os componentes da blenda diminui, contribuindo para uma melhor compatibilização, resultando em uma diminuição no tamanho da partícula da fase dispersa [53].

Diferentes quantidades de ácido cítrico presentes no amido podem promover diferentes reações, como enxertia, reticulação e acidólise, as quais irão promover diferentes propriedades no material final. O ácido cítrico, então, quando enxertado na molécula do amido, age como um plastificante, dificultando a interação entre as moléculas do mesmo. Já quando promove uma hidrólise ácida, degradando o amido, pode aumentar a flexibilidade do filme [53].

Miranda et al. (2011) observaram que, na presença de ácido cítrico, a blenda TPS/PEBD se mostrou mais compatível, com uma diminuição no valor de absorção de umidade, girando em torno de 3%, em massa, próximo a valores das poliamidas 6/6. Concluiu-se também que, composições de TPS/PEBD contendo 1% de ácido cítrico formam morfologias com as partículas da fase dispersa com formatos mais regulares, a partir das micrografias obtidas por MEV [45].

Jiungao et al. (2005) concluiu que o ácido cítrico na proporção de 1% em massa total, forma ligações de hidrogênio estáveis com o amido, a qual, preveniu, efetivamente, a retrogradação do amido, através das bandas observadas em FTIR, onde, após 70 dias, não houve mudança significativa. O ácido cítrico diminuiu a viscosidade, aumentando assim, a fluidez do amido termoplástico sob processamento. Observou-se também uma estabilidade térmica aprimorada e resistência à umidade do amido termoplástico, na presença de ácido cítrico [54].

Shi et al. (2008) observaram que diferentes teores de ácido cítrico podem atuar de diferentes maneiras em filmes de PVOH/TPS. Até 5% foi observado aumento na resistência à tração do filme, sugerindo que o ácido cítrico promoveu ligações cruzadas entre as moléculas. Em concentrações entre 5 e 30%, foi

observado um aumento na alongação dos filmes, com redução significativa em sua resistência à tração, sugerindo então, que o ácido cítrico agiu como plastificante nesse caso [55].

O estudo realizado por Carvalho et al. (2005) descreve a hidrólise das moléculas de amido com o uso de ácido cítrico e ascórbico, com o intuito de diminuir a viscosidade do amido, visando melhoria no processamento. Com a adição dos ácidos, o material apresentou uma diminuição na viscosidade e um aspecto pegajoso após processamento. Observou-se que, a hidrólise é influenciada pelo tipo de ácido usado, a quantidade dos mesmos e o tempo de processamento. O ácido cítrico demonstrou-se mais eficiente na redução de massa molar do amido, quando comparado ao ácido ascórbico. Notou-se também que, conforme maior a distribuição de massa molar, mais estreita a mesma se tornava após a hidrólise, sugerindo que cadeias mais compridas estão sujeitas a maiores degradações [6].

No presente estudo, o uso do ácido cítrico visa a diminuição da viscosidade do amido em processamento, para uma melhor compatibilização, devido a ação hidrolítica realizada no amido. Uma razão de viscosidade próxima a unidade na blenda, promove uma melhor dispersão entre as fases e facilita seu processamento [6; 45; 53; 56].

### **3.2 Blendas Poliméricas**

Por definição, blenda polimérica é uma mistura de dois ou mais polímeros que contém, pelo menos, 2% em massa de um segundo componente [9].

A produção de uma blenda, normalmente ocorre devido à necessidade de se obter um material com propriedades intermediárias entre dois ou mais componentes que satisfaçam a aplicação. Na mistura de polímeros com estruturas químicas muito semelhantes, o resultado é uma blenda miscível com propriedades intermediárias às dos constituintes. Entretanto, ocorre, na maioria das vezes, a necessidade de misturar-se polímeros distintos, ocasionando assim uma dispersão grosseira dos constituintes, tornando o comportamento da blenda semelhante à um material de duas fases [9; 14].



O processamento influencia diretamente nas propriedades das blends imiscíveis, assim como a compatibilidade entre os seus componentes. Há uma busca por melhoras nas condições de mistura, assim como a escolha adequada dos componentes e suas quantidades. As propriedades finais obtidas pela blenda são extremamente dependentes da morfologia que a mesma apresentará. A morfologia, por sua vez, dependerá das propriedades dos componentes da blenda e das variáveis do processo. É sabido que o tipo de fluxo presente no processamento (cisalhante ou elongacional) interferirá na morfologia final da blenda, bem como a tensão interfacial, a quantidade dos componentes e as suas propriedades viscoelásticas [57].

Em polímeros imiscíveis, a fase dispersa é deformável, contrário do que ocorre em compósitos, onde a fase dispersa é rígida. Devido a isso, uma grande variedade de formas e tamanhos das partículas dessa fase podem ser obtidas, sendo dependente de variáveis do processamento e propriedade dos constituintes. Essa morfologia final é obtida a partir dos fenômenos de coalescência e desintegração sofridos pelas partículas. De todas as morfologias possíveis de serem obtidas nas diversas variáveis a serem controladas, o estado da interface entre os componentes é a variável mais crítica [9; 14].

Os fatores que governam o comportamento de ruptura das partículas, em um fluido Newtoniano sob fluxo cisalhante uniforme, são: a razão de viscosidade (Equação 3.1), o tipo de fluxo e o Número Capilar (Ca) (Equação 3.2), definido por Taylor [58], que relaciona a tensão de deformação imposta pelo fluxo ( $\eta_m$  (viscosidade da matriz) \*  $\dot{\gamma}$  (taxa de cisalhamento)) e as forças interfaciais ( $\sigma$  (tensão interfacial) / R (raio da partícula)) [14].

$$p = \frac{\eta_d}{\eta_m} \quad (3.1)$$

$$Ca = \eta_m R \dot{\gamma} / \sigma \quad (3.2)$$

Para o Número Capilar (Ca), valores pequenos significam que as forças interfaciais predominam, e assim será desenvolvida uma partícula estável. Ultrapassando-se um valor crítico de Ca, chamado de  $Ca_{crit}$ , a partícula se torna

instável e rompe em pequenas gotas. Conforme aumenta-se o valor de  $Ca$ , a deformação da partícula também aumenta, linearmente. Essa equação, portanto, demonstrada por Taylor, salienta que a viscosidade da matriz, o raio da partícula, a taxa de cisalhamento e a tensão interfacial são variáveis importantes na deformação e ruptura das partículas em fluídos Newtonianos [14;59].

Em um fluxo cisalhante uniforme, Grace (1982) observou que, sob razões de viscosidade de 0,1 a 1, menores valores de cisalhamento são necessários para se quebrar uma partícula. Sob baixas ou altas razões de viscosidade, esses valores aumentam, conforme mostra a Figura 3.6. Observa-se também que há uma grande dificuldade para se romper uma partícula sob altas e baixas razões de viscosidade, em um fluxo cisalhante [59].

O tipo de fluxo, como anteriormente citado, também influencia na ruptura e deformação das partículas. Conforme observado por Taylor e também por Grace, os fluxos, cisalhante e elongacional, possuem diferentes influências nesse fenômeno. Foi notado que fluxos elongacionais são mais eficientes na ruptura da partícula, o que aumenta a variação de razão de viscosidade, sendo essa mais limitada para fluxos inteiramente cisalhantes. Em fluxos cisalhantes, as partículas, dispersas na matriz, com um valor de  $p > 4$  não se quebram, e sim se deformam em fibrilas. Para fluxos elongacionais, as partículas podem quebrar sob qualquer valor de  $Ca$  acima do crítico. Deyrail et al. (2002) define que morfologias nodulares, fibrilares e laminares da fase dispersa podem ser obtidas por diferentes tipos de processamento [14; 57].

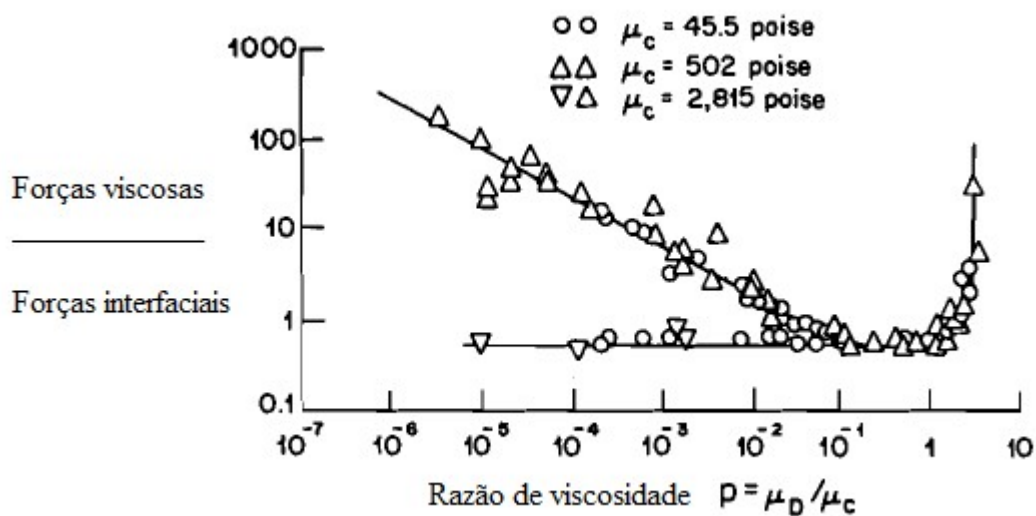


Figura 3.7 – Número capilar versus razão de viscosidade para um fluxo cisalhante [Adaptado de <sup>59</sup>].

É importante ressaltar que este trabalho clássico de Taylor [<sup>58</sup>] retrata a deformação e ruptura de partículas da fase dispersa em um sistema Newtoniano, sob fluxo cisalhante uniforme, diferente do sistema presente neste trabalho. O presente sistema possui ambas as fases, matriz e dispersa, viscoelásticas, acompanhada de um complexo fluxo cisalhante e elongacional da extrusão. Entretanto, o trabalho de Taylor, complementados por Grace e Wu [<sup>59,60</sup>] oferecem informações necessárias para a compreensão do comportamento de uma blenda polimérica, bem como das dificuldades encontradas acerca da morfologia de blends imiscíveis.

O tamanho e o tipo das partículas da fase dispersa são fatores importantes tratando-se de blends de polímeros imiscíveis, visto que os mesmos governam o comportamento mecânico do material. Foi observado que, sob tamanhos específicos de partículas da fase dispersa e/ou distância entre as mesmas, as blends apresentavam maiores valores de resistência ao impacto [<sup>60</sup>].

Durante a extrusão, os componentes de uma blenda são misturados no estado fundido e, o que está em menor quantidade, se rompe, para formar a fase dispersa. O tamanho e o tipo dessas partículas que se romperam são

influenciados pela viscosidade das fases, pela tensão interfacial do sistema e pelos complexos fluxos de uma extrusão [60].

De acordo com Wu (1987), o tamanho da partícula da fase dispersa é diretamente proporcional à tensão interfacial entre os polímeros. Portanto, quanto menor a tensão interfacial entre os polímeros, menor é a partícula da fase dispersa, levando em consideração a razão de viscosidade próxima a 1. A tensão interfacial é intensamente influenciada pela diferença na polaridade dos componentes da blenda, i.e., quando maior a diferença na polaridade dos componentes, maior é a tensão interfacial [60].

Inversão de fases é o processo em que as duas fases presentes em uma blenda trocam de função: a fase matriz se torna a fase dispersa e a fase dispersa se torna a fase matriz. Isso ocorre devido ao coalescimento das partículas da fase dispersa, que aumentam de tamanho e se tornam a fase matriz [9; 14; 61; 62].

Experimentos indicam que blendas de materiais com viscosidades iguais, o início da inversão de fases ocorre em volumes próximos à 0,5. Quando os componentes da blenda possuem diferentes viscosidades, este início é deslocado para composições ricas do componente com maior viscosidade [61; 62]. De acordo com o modelo proposto por Jordhamo, Manson e Sperling (1986), a fase contínua será composta pela fase com menor viscosidade e maior volume [63].

Estudos recentes avaliaram o comportamento do amido termoplástico em blenda com polímeros sintéticos, a fim de tentar solucionar essas limitações encontradas na utilização do amido termoplástico puro [2; 11; 17; 39; 44].

Limitações na mistura do amido termoplástico com polímeros sintéticos são encontradas devido às diferenças de viscosidade e polaridade, resultando em uma blenda incompatível, especialmente com altas quantidades de amido [60; 64].

Brandelero et al. (2013) observaram que filmes de TPS com PBAT, quando adicionados de óleos vegetais e surfactantes, que atuam como substâncias hidrofóbicas, apresentam menores valores de absorção de umidade e permeabilidade ao vapor d'água. Foram elaboradas diversas composições, contendo desde 100 até 65% em massa de amido, com o restante em PBAT (0

a 35%), via extrusão tubular. Segundo os autores, a adição do óleo de soja apresentou melhor influência na barreira ao vapor d'água, obtendo um valor de 0,36 g/dia.Pa.m, comparado ao filme de amido puro, que obteve 2,84 g/dia.Pa.m [12].

Garcia et al. (2014), também produziu filmes de TPS e PBAT com altos teores de amido (TPS/PBAT 60/40) utilizando glicerol e ácido cítrico como plastificantes. Os filmes que possuíam ácido cítrico e hipofosfato de sódio apresentaram melhores texturas, maior brilho e melhor qualidade, quando comparado ao filme sem a presença dos mesmos, devido a possibilidade de menor espessura atingida. As presenças de ambos os aditivos aumentaram as propriedades mecânicas de Módulo Elástico do filme (406 MPa para o ácido cítrico e 205 MPa, sem a presença de ácido cítrico) devido à maior compatibilização promovida, a qual pode reagir com a molécula do amido, do glicerol ou do PBAT [53].

Existem também estudos sobre blendas de amido termoplástico com PBS (Poli(Butileno-Succinato)). Li et al. (2013) processou em um misturador interno, quantidades de 20 a 80%, em massa, de PBS em amido e observou que, conforme a quantidade de PBS era maior, aumentava-se o índice de fluidez do material, suas propriedades mecânicas sob tração, com uma maior alongação na ruptura e menor módulo elástico, e sua estabilidade térmica. Os pesquisadores notaram também que, diferentes tipos de amido (*waxy corn* e *corn*) produzem diferentes materiais finais com propriedades distintas. O amido de milho ceroso (*waxy corn*, com maior quantidade de amilopectina) apresentou uma melhor processabilidade e propriedade mecânica de Módulo Elástico (700 MPa vs 400 MPa), quando comparado ao amido de milho normal (*corn*), que contém 26% de amilose. O aumento contínuo de PBS na blenda diminuiu consideravelmente a absorção de umidade do material, produzido com amido, caindo de 0,28 até 0,025% [13].

Olivato et al. (2013) observaram, via MEV, que, sem a presença de um compatibilizante, o filme de TPS/PBAT, produzido por extrusão tubular, possuía uma morfologia ainda com a presença de grânulos de amido, que não foram totalmente quebrados, resultando em incompatibilidade da blenda, observado

nas propriedades mecânicas de resistência à tração e alongação aprimoradas na presença do ácido tartárico, usado como compatibilizante. Este compatibilizante pode promover hidrólise ácida e reticulação, o que seria responsável por esses efeitos observados [65].

A alta viscosidade da fase de amido termoplástico traz problemas na dispersão das partículas na produção de blendas, ocasionando uma má compatibilização e, conseqüentemente, baixas propriedades mecânicas [56]. O uso de um novo tipo de processamento, chamado de Pulverização por Cisalhamento no Estado Sólido, surge como uma possível solução para esta limitação, na tentativa de melhorar a dispersão da fase de amido termoplástico em suas blendas com polímeros sintéticos [19].

### 3.3 Processamentos do Amido Termoplástico e Blendas

O processamento do amido pode ser realizado utilizando-se de diversas técnicas, inclusive laboratoriais, como o *casting*. Entretanto, a maneira mais comum é a extrusão. Na extrusão, primeiramente, realiza-se a plastificação do amido, que consiste em alimentar a extrusora com amido na presença de um plastificante. Posteriormente, para a produção de blendas, mistura-se o amido termoplástico com um polímero sintético, também em extrusora e, para a produção dos corpos de prova ou filmes, realiza-se uma extrusão plana ou injeção [8; 11; 17; 45; 66].

Como vimos no capítulo anterior, a produção de blendas de amido termoplástico no estado fundido pode resultar em um material incompatível, com baixas propriedades mecânicas e alta absorção de umidade. A pulverização por cisalhamento no estado sólido tem apresentado resultados interessantes na fabricação de blendas imiscíveis e surge como uma promissora alternativa no processamento do amido termoplástico com polímeros sintéticos [19; 67; 68].

A técnica de processamento SSSP ou S<sup>3</sup>P é contínua, concebido inicialmente com o intuito de transformar materiais granulados em flocos ou em pó. Consiste em alimentar uma extrusora co-rotacional dupla-rosca com o polímero desejado, enquanto a mesma se mantém resfriada ao longo do barril [19; 68].

O objetivo principal da pulverização é fragmentar o material alimentado no equipamento. Isto ocorre devido a propagação de alguma trinca na partícula, fraturando a partícula durante o processo. Para uma eficiente pulverização, a fratura deve ocorrer em maior quantidade, com pouca quantidade de deformação plástica da partícula, visto que, para ocorrer a deformação plástica, significa que a partícula dissipou a energia, desperdiçando-a, já que esta energia poderia ter sido utilizada para propagar uma trinca. O processamento S<sup>3</sup>P pode ser utilizado também para misturas simples, como pigmentação, utilizada na reciclagem. O pó resultante do processamento pode ser diretamente processado em seu produto final, através da extrusão convencional, moldagem por injeção, etc. [19;68].

A ação responsável pelos efeitos do processamento S<sup>3</sup>P são as intensas forças de compressão e cisalhamento na qual as partículas estão submetidas. Além de promover uma redução eficiente no tamanho da partícula, este processamento pode produzir também superfícies quimicamente reativas, possibilitando uma compatibilização *in-situ* sem a necessidade de utilização de compatibilizante. As variáveis a serem controladas nesta técnica de processamento são a rotação da rosca, temperatura do líquido refrigerante, perfil da rosca e taxa de alimentação, influenciando no grau de cisalhamento e no tempo de residência [19;68].

O uso de compatibilizantes na fabricação de blendas poliméricas encontra diversas limitações. A cinética de difusão de um compatibilizante para os polímeros da blenda é lenta, prejudicando a compatibilização; em muitos casos, as blendas de maior interesse de aplicação não possuem um compatibilizante ideal para sua utilização; e de uma forma geral, compatibilizantes possuem um alto custo. Todas essas limitações têm dificultado a aplicação comercial do uso de compatibilizantes [68; 69].

A técnica de processamento S<sup>3</sup>P pode ser aplicada, a princípio, para todos os polímeros, carecendo de poucas alterações. Além do mais, quando se tem o processamento de uma blenda com polímeros de diferentes viscosidades, o S<sup>3</sup>P tem apresentado maior compatibilidade como resultado. O uso do S<sup>3</sup>P promove

uma melhor dispersão do polímero em sua matriz, quando comparada à mistura convencional [19; 70].

As intensas forças de compressão e cisalhamento aplicado ao material, causa a ele uma mudança químico-mecânica, podendo resultar em sítios ativos na partícula. Essa mudança ocorre quando o S<sup>3</sup>P é operado sob intenso cisalhamento e se obtém uma diminuição na massa molar e uma melhor dispersão das partículas no componente de maior quantidade. A intensa mistura promovida pelo S<sup>3</sup>P resulta em um intenso contato entre os radicais dos polímeros, levando a uma interação entre os mesmos, podendo gerar compatibilização no estado sólido, podendo dispensar o uso de compatibilizantes [19; 21; 22].

O processamento via S<sup>3</sup>P de polímeros com viscosidades distintas é eficiente, pois, os polímeros, neste processo, se encontram no estado sólido. Fases sólidas suportarão as tensões nelas impostas até que a mesma escoe ou fracture. Fases líquidas dissipariam esta energia, sendo ineficiente para atingir uma desejada dispersão [71].

Walker et al. (2007) observaram que, ao processar polietileno/amido (80/20, em massa), via S<sup>3</sup>P, as propriedades mecânicas atingidas foram ligeiramente melhores, comparadas às amostras processadas por mistura convencional, no estado fundido. Os autores atribuíram esta melhoria à alta fragmentação promovida às partículas do amido durante o S<sup>3</sup>P. Observou-se também que, quando processado puro, via S<sup>3</sup>P, os grânulos de amido não sofreram danos. Segundo os autores, isso se faz devido à sua natureza rígida e ao pequeno tamanho dos grânulos. Na presença dos grânulos de PEAD, ambos os materiais sofreram intenso cisalhamento e conseqüente diminuição de tamanho, demonstrando que a pulverização é mais eficiente quando o material está na forma de grânulos e não na forma de um fino pó. Vale ressaltar que, neste trabalho, o amido não foi plastificado [20].

Furguele et al. (2000) sugeriram que o processamento S<sup>3</sup>P obteve uma maior interação na mistura entre os polímeros da blenda PP/PS, quando comparados a uma mistura no estado fundido. Os autores observaram que o valor de T<sub>g</sub> para àquelas blendas processadas por S<sup>3</sup>P manteve-se constante



em 90 °C, mesmo após um tratamento térmico de recozimento. O valor de T<sub>g</sub> das blendas processadas no estado fundido (95 e 93 °C) ficou mais próximo ao valor de T<sub>g</sub> do PS virgem e reciclado (100 °C) quando comparado ao valor de T<sub>g</sub> do material pulverizado (90 °C), indicando uma melhor interação e mistura. Também, observou-se que as cisões de cadeia promovidas pelo S<sup>3</sup>P ocorrem preferencialmente na região amorfa dos materiais, já que a cristalinidade do PP se manteve igual antes e depois do processamento e seu Índice de Fluidéz diminuiu, quando processados puros. Após tratamento térmico, as blendas processadas por S<sup>3</sup>P demonstraram maior compatibilidade devido à estabilidade das partículas, mantendo-se em tamanhos menores, próximos a 1 µm. O tamanho das partículas obtidos por S<sup>3</sup>P foram menores que àqueles obtidos por mistura convencional no estado fundido, com e sem compatibilizantes [67].

No trabalho de Lebovitz et al. (2002) uma blenda de PS/PEAD (90/10, em massa) foi processada por extrusão convencional e S<sup>3</sup>P. Ao observar a morfologia de ambas, sem nenhum tratamento de recozimento, a fase dispersa se mantém com diâmetro de 0,9 µm. Quando recozida, as amostras processadas por mistura convencional, no estado fundido, demonstram um aumento no tamanho da fase dispersa, chegando a 2,9 µm, conforme aumenta-se o tempo de recozimento. As amostras processadas por S<sup>3</sup>P mantiveram-se em menores valores, chegando a, no máximo, 1,6 µm. Utilizando-se de outro perfil de rosca, os autores conseguiram atingir um nível estável de 1,0-1,1 µm durante todos os tempos de recozimento [22].

Tao et al. (2006) comparou a morfologia da blenda PS/PMMA produzida por mistura convencional, no estado fundido, e S<sup>3</sup>P. Via S<sup>3</sup>P, uma dispersão mais fina foi atingida, da ordem de 100 nm. Comparada à mistura convencional, atingiu-se um diâmetro médio de partículas de 1 µm [70].

Lebovitz et al. (2003) também comparou o diâmetro das partículas da fase dispersa entre dois processamentos distintos de uma blenda PS/PE (95/5), o S<sup>3</sup>P e uma mistura convencional no estado fundido. De uma forma geral, o S<sup>3</sup>P produz partículas com menores diâmetros quando comparada a um processamento no estado fundido. Mesmo aumentando a quantidade de segunda fase na blenda PS/PE (90/10), as partículas da fase dispersa se

mantêm com tamanhos estáveis, de 0,7  $\mu\text{m}$  para o S<sup>3</sup>P. Já quando processadas no estado fundido, esse diâmetro passa de 3,0 para 6,6  $\mu\text{m}$ . Os autores afirmam também que o processamento S<sup>3</sup>P torna os efeitos de coalescência das partículas irrelevante, obtendo assim, finas dispersões independentes de quantidade de segunda fase ou temperatura [69].

Furgiuele et al. (2000) observaram, através das curvas de torque de um misturador interno, que as blendas de PS/PE não apresentaram inversão de fase, quando processadas previamente por S<sup>3</sup>P. Blendas não processadas previamente por S<sup>3</sup>P também foram analisadas e, após um longo período de mistura (15 a 30 minutos), foi observado um aumento no torque do equipamento, indicando a inversão de fase. O torque de ambas as blendas, processadas e não processadas previamente por S<sup>3</sup>P, mantiveram-se com valores próximos, indicando que o processamento prévio de S<sup>3</sup>P apresentou morfologia semelhante àquela obtida após longo processamento da blenda sem S<sup>3</sup>P prévio. Através de análises microscópicas dessa mesma blenda, foi comprovado que o processamento prévio de S<sup>3</sup>P elimina a possibilidade de inversão de fase em um processamento posterior, no estado fundido. Foi observado, via MEV, uma morfologia com fase contínua em PS e, uma dispersa, em PE. Os diâmetros das partículas da fase dispersa da blenda previamente processada por S<sup>3</sup>P obteve de 200 a 1000 nm de diâmetro, sendo muito menores, quando comparados aos diâmetros observados na blenda sem processamento S<sup>3</sup>P prévio [68].

Vimos nesta revisão bibliográfica que o processamento e a aplicação comercial do amido termoplástico encontram diversas limitações. A produção de blendas através da técnica de processamento S<sup>3</sup>P visa solucionar tais limitações, visto que blendas são uma solução para as baixas propriedades mecânicas e alta absorção de água encontradas na aplicação do amido termoplástico e a utilização do amido nesta técnica é em forma de pó, na mistura com o PBAT, tendo assim uma possível melhor interação entre as fases, atingindo-se uma maior quantidade de amido na blenda para fabricação de filmes com propriedades finais compatíveis e baixo custo.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais

O amido de mandioca utilizado neste trabalho foi adquirido da empresa Fecularia Pantanal®.

O PBAT utilizado neste trabalho foi produzido pela empresa BASF®, sob o nome comercial de Ecoflex® F Blend C1200. Informações adicionais sobre o produto são apresentadas na Tabela 4.1

Tabela 4.1 – Propriedades físico-químicas do PBAT [72].

Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	1,25 – 1,27
Índice de fluidez (g/10min)	2,7 – 4,9
Temperatura de amolecimento (°C)	110 – 120
Resistência à tração (MPa)	35 – 44
Alongamento na ruptura (%)	560 - 710

O Glicerol P.A. utilizada para a plastificação do amido foi produzida pela empresa Neon® Comercial Ltda.

O Ácido Cítrico Anidro P.A. - A.C.S. foi produzido pela empresa Synth®.

O Ácido Esteárico P.A. – A.C.S. foi produzido pela empresa Synth®. O ácido esteárico foi utilizado com intuito de lubrificar externamente o material, evitando que o mesmo mantenha-se aderido na superfície do equipamento [73].

O Cloreto de Sódio P.A. - A.C.S. foi produzido pela empresa Synth®.

### 4.2 Métodos

Foi adotado o procedimento experimental apresentado pelo fluxograma da Figura 4.1 e descrito nas próximas seções.

#### 4.2.1 Preparação do Amido

A preparação do amido para sua plastificação foi realizada em um processador de alimentos Philips Viva RI7630. Primeiramente, seca-se o amido

em estufa com renovação de ar durante 12 horas à 60°C. Posteriormente, faz-se uma solução de glicerol e água (25 e 10% em massa, respectivamente) para cada 1000g de amido, e adiciona-se lentamente ao misturador mecânico na presença do mesmo. Após a mistura dos componentes, leva-se novamente à estufa de renovação de ar durante 12 horas à 90°C. Em altas temperaturas, a difusão do glicerol para dentro dos grânulos de amido é facilitada pela presença de água, que possui menor massa molar. Após 12 horas, uma quantidade mínima de água ainda estará presente na mistura. O amido será finalmente desestruturado e plastificado no processo de extrusão [74].

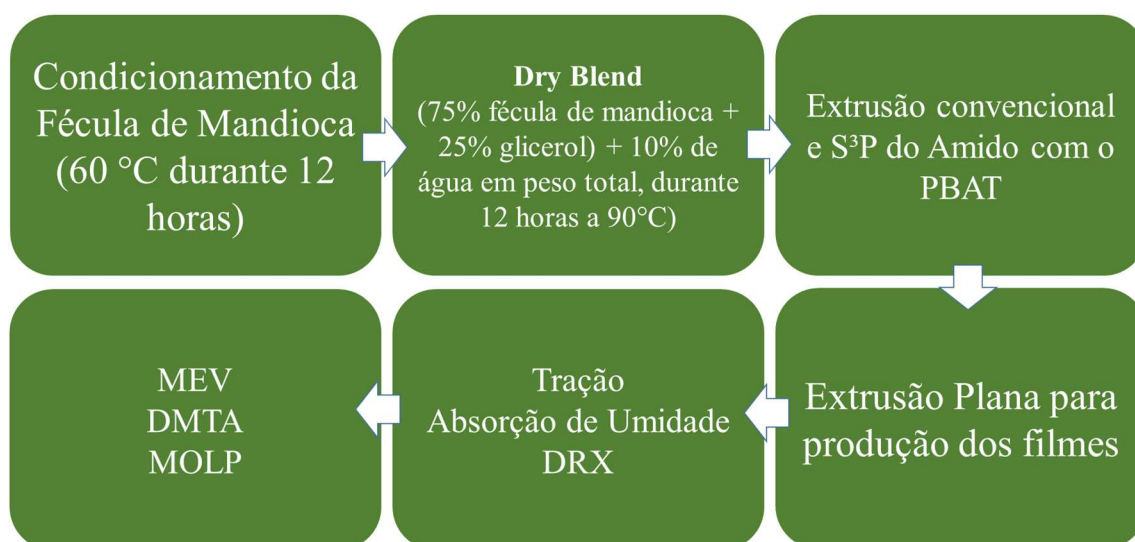


Figura 4.1 – Procedimento experimental proposto para este projeto.

#### 4.2.2 Processamentos do amido e das blendas

O processamento dos materiais foi realizado através de duas técnicas: a extrusão convencional e a pulverização por cisalhamento no estado sólido (S³P) seguida de extrusão convencional, ambos em uma extrusora dupla-rosca, com diâmetro de rosca de 19mm e relação L/D de 25, da marca Baker & Perkins Equipments and Systems, adicionando-se 3% em massa de Ácido Cítrico e 1% em massa de Ácido Esteárico.

Em todos os processamentos realizados na extrusora dupla-rosca deste trabalho, o perfil de rosca foi mantido conforme Figura 4.2.

No processo de extrusão convencional, o amido foi processado em duas etapas. A primeira, visando sua plastificação e a segunda etapa, para produção da blenda com o PBAT. A extrusora foi configurada com um perfil de temperatura de, partindo da alimentação, 142-142-147-137-130 ( $^{\circ}\text{C}$ ) ( $\pm 3^{\circ}\text{C}$ ), com uma rotação de 120 rpm para a plastificação do amido e 130-132-137-132-127 ( $^{\circ}\text{C}$ ) e com uma rotação de 80 rpm, para a produção da blenda. A vazão calculada para ambas etapas foi de 1300g/h.

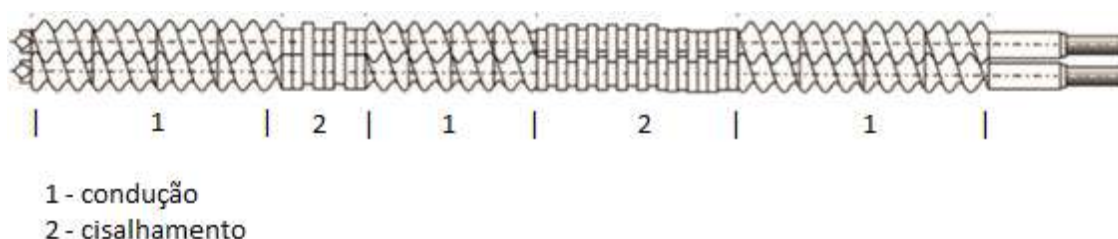


Figura 4.2 – Perfil de rosca utilizado na extrusora Baker & Perkins Equipments and Systems [75].

No processo de pulverização por cisalhamento no estado sólido, o amido após o processo de *dry-blend* foi processado juntamente com o PBAT, resultando em um material em flocos, com posterior extrusão convencional para granulação da blenda. As resistências de aquecimento não foram ligadas, mantendo o barril do equipamento em temperatura ambiente, 27  $^{\circ}\text{C}$  ( $\pm 3^{\circ}\text{C}$ ), com auxílio do sistema de refrigeração à água do equipamento. A rotação da rosca utilizada foi 200 rpm com uma vazão de, aproximadamente, 520g/h. Para o processo de granulação do amido processado via S<sup>3</sup>P com o PBAT, utilizou-se um perfil de temperatura de 140-145-150-140-130 $^{\circ}\text{C}$ , com uma variação de 5 $^{\circ}\text{C}$ , vazão de, aproximadamente, 1650 g/h e rotação da rosca em 120 rpm.

Após a granulação das blendas, os materiais processados por diferentes métodos foram novamente processados para confecção dos filmes em uma extrusora mono-rosca AX Plásticos, com diâmetro de rosca 40mm e relação comprimento/diâmetro (L/D) de 25, com matriz plana. A temperatura das zonas de aquecimento da extrusora foi de 100-150-150 ( $^{\circ}\text{C}$ ), a partir da zona de alimentação, com uma rotação de 50 rpm. A rotação utilizada nos rolos de

puxamento dos filmes variou de 30 a 70 rpm, conforme maior era a quantidade de amido, menor a capacidade dos filmes em estirar.

As composições das blendas de TPS/PBAT produzidas foram de 50/50, 60/40, 70/30 e 80/20 (% em massa).

#### **4.2.3 Absorção de Umidade**

Para medidas de absorção de umidade, as amostras da blenda TPS/PBAT foram previamente secas, para então serem mantidas em um ambiente com umidade relativa controlada, através da utilização de solução saturada de NaCl (Cloreto de Sódio) em água destilada, segundo a norma ASTM E104-02, e temperatura de 23,5°C, com o objetivo de manter a umidade relativa de pequenos recipientes em 75%. A massa das mesmas foi monitorada em função do tempo [75].

#### **4.2.4 Propriedades Mecânicas sob Tração**

O ensaio de tração foi realizado em uma máquina universal de ensaios da marca Instron, modelo 5569, segundo a norma ASTM D 882-00 – *Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting*. Foram avaliadas as propriedades de módulo elástico, alongamento na ruptura e resistência à tração no escoamento. O ensaio foi realizado a temperatura ambiente de 23°C, com uma velocidade de 12,5 mm/min e separação entre garras de 125mm. Foram ensaiados 10 corpos de prova por condição com dimensões estabelecidas pela norma supracitada, possuindo 175 x 50 mm (comprimento x largura). Os corpos de prova foram mantidos em duas condições diferentes de umidade relativa, a primeira em estufa, à 60°C durante 12 horas e a segunda, em recipiente hermeticamente fechado com umidade relativa de 72% ( $\pm 1\%$ ), idêntico ao utilizado no ensaio de absorção de umidade.

#### **4.2.5 Difração de Raios-X (DRX)**

A análise de difração de raios-x foi utilizada para obtenção das fases cristalinas presentes no amido com diferentes tempos de armazenamento, 20 e

50 dias após processamento, para verificação da fase cristalina produzida e ocorrência de retrogradação.

O difratômetro utilizado foi um Rigaku Geiger-Flex, com velocidade de varredura de 2°/min, com intervalo de varredura entre 5 e 50° e radiação de Cobre ( $\lambda = 1,5433 \text{ \AA}$ ). O equipamento operou com uma voltagem de 40 kV, com uma corrente de 30 mA. Os corpos de prova possuíam área de 1 cm<sup>2</sup> e foram mantidos em ambiente controlado, com 72%  $\pm$ 1% de umidade relativa e temperatura de 23°C.

O índice de cristalinidade das amostras foi medido através da área cristalina e amorfa da curva obtida por DRX, após decomposição dos picos cristalinos e do halo amorfo [76], utilizando-se da Equação 4.1.

$$X_c = \frac{I_c}{I_c + I_a} \times 100\% \quad (4.1)$$

Onde,  $X_c$  é o índice de cristalinidade,  $I_c$  é a área ou intensidade cristalina e  $I_a$  é a área ou intensidade amorfa da curva do difratograma [7].

Uma análise adicional de retrogradação foi realizada de acordo com o método encontrado no trabalho de Van Soest et al. (1996) que consiste em corrigir a linha-base de todas curvas de difração e medir as alturas dos picos de difração das fases cristalinas, subtraindo da altura da linha-base até o início do mesmo pico, conforme consta na Figura 4.3 [31; 46; 66].

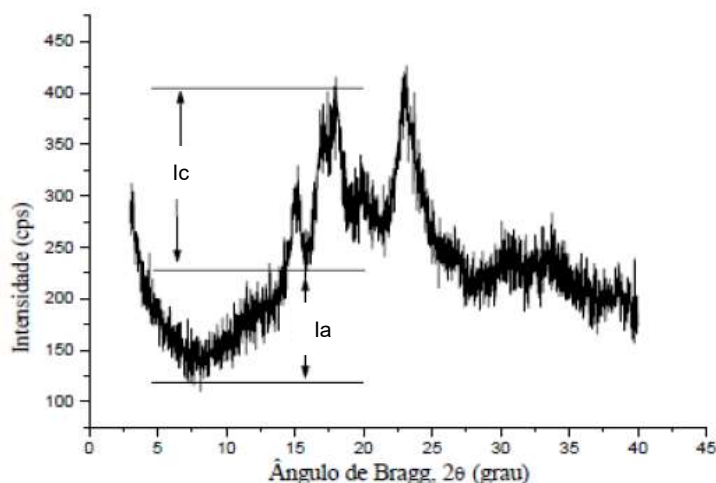


Figura 4.3 – Altura dos picos de difração cristalina e amorfa [Adaptado de <sup>46</sup>].

#### **4.2.6 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)**

Os filmes produzidos foram submetidos ao ensaio de DMTA para caracterização do comportamento dinâmico-mecânico, em um equipamento Q800 da marca TA Instruments. Foram quantificados os módulos de armazenamento ( $E'$ ) e perda ( $E''$ ) e a tangente de perda ( $\tan \delta$ ) através do módulo de tração. As Tg dos componentes da blenda foram obtidas através dos picos de relaxação de  $\tan \delta$  e  $E''$ . A faixa de temperatura do ensaio foi de  $-80^{\circ}\text{C}$  a  $60^{\circ}\text{C}$ , evitando o amolecimento do material, frequência de 1 Hz a uma taxa de aquecimento de  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e amplitude de deformação de  $10\mu\text{m}$ . As amostras utilizadas foram condicionadas em ambiente com  $41\% \pm 3\%$  de umidade relativa e temperatura ambiente de  $22^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ .

#### **4.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A morfologia dos filmes produzidos foi caracterizada via MEV para observação da superfície de fratura e da morfologia da blenda. Os corpos de prova foram previamente fraturados criogenicamente e depositou-se superficialmente uma camada de ouro para a realização do ensaio. O equipamento utilizado foi o FEI Magellan 400R, operando a 5kV.

#### **4.2.8 Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP)**

A morfologia dos filmes também foi observada em um Microscópio Óptico de Luz Polarizada Leica modelo DMRXP com intuito de observar a presença de birrefringência, podendo indicar a presença de retrogradação e a não desestruturação dos grânulos de amido durante o processamento.



## **5. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### **5.1 Processamento do amido termoplástico**

#### **5.1.1 Extrusão**

Conforme descrito no item 4.2.2, foi utilizada a extrusão convencional para a plastificação do amido, para a granulação da blenda TPS/PBAT e para granulação dos flocos de amido/PBAT produzido após S<sup>3</sup>P.

Na plastificação do amido termoplástico, observou-se uma alta absorção de umidade e perda de integridade mecânica, visto que os equipamentos utilizados durante todo o processo não são apropriados para manter o material seco durante todo o tempo de alimentação.

Após a plastificação do amido, utilizou-se a extrusão convencional para a mistura e granulação do amido com o PBAT. Este processo apresentou boa estabilidade na alimentação, no processamento e na granulação.

#### **5.1.2 Pulverização por Cisalhamento no Estado Sólido**

O processamento do amido *dry-blend* através da técnica S<sup>3</sup>P mostrou-se estável, visto que não houve dificuldade na alimentação do material e em seu processamento como um todo. Observou-se também que, conforme aumentou-se a quantidade de amido nas composições, diminuía-se o torque do equipamento, pois o amido, neste processo, ainda estava na forma de pó e possuía menor tamanho que o grânulo do PBAT.

#### **5.1.3 Pulverização do amido plastificado**

Uma tentativa de utilizar o amido já plastificado juntamente com o PBAT na técnica de processamento S<sup>3</sup>P foi realizada. Observou-se que, durante o processamento, o amido termoplástico aderiu-se à superfície da rosca e do barril, aumentando o torque do equipamento até o máximo permitido, não sendo possível observar a saída de filamento do material na matriz. Esta dificuldade seria facilmente sobreposta através de um sistema adequado de alimentação que mantivesse o amido termoplástico seco. Devido aos problemas encontrados,

não foi possível produzir amostras deste tipo de material para posteriores análises.

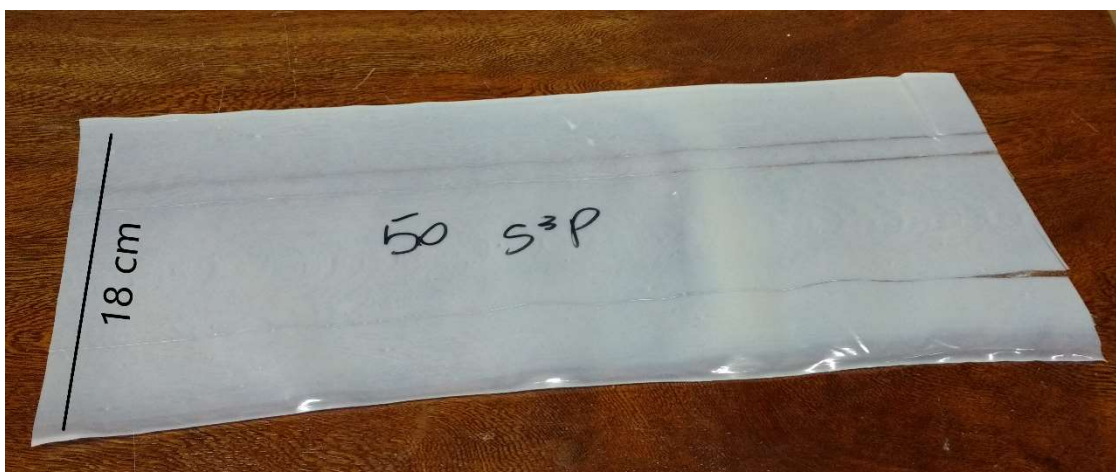
## 5.2 Aspecto visual dos filmes produzidos por diferentes técnicas de processamento

As secções cortadas e escolhidas, apresentadas nas Figuras 5.1 a 5.4, representam a grande maioria do restante do filme produzido para cada composição, sendo possível analisar de forma mais eficiente os aspectos visuais dos mesmos.

Pode-se observar que a técnica S<sup>3</sup>P apresentou filmes com aparências melhores, áreas mais uniformes sem a presença de rasgos. Foram observados pequenos grânulos na superfície do filme processado por S<sup>3</sup>P. O filme processado por extrusão convencional apresentou uma menor espessura em sua extremidade e, ao longo de sua secção transversal, diferentes valores de espessura foram medidos.

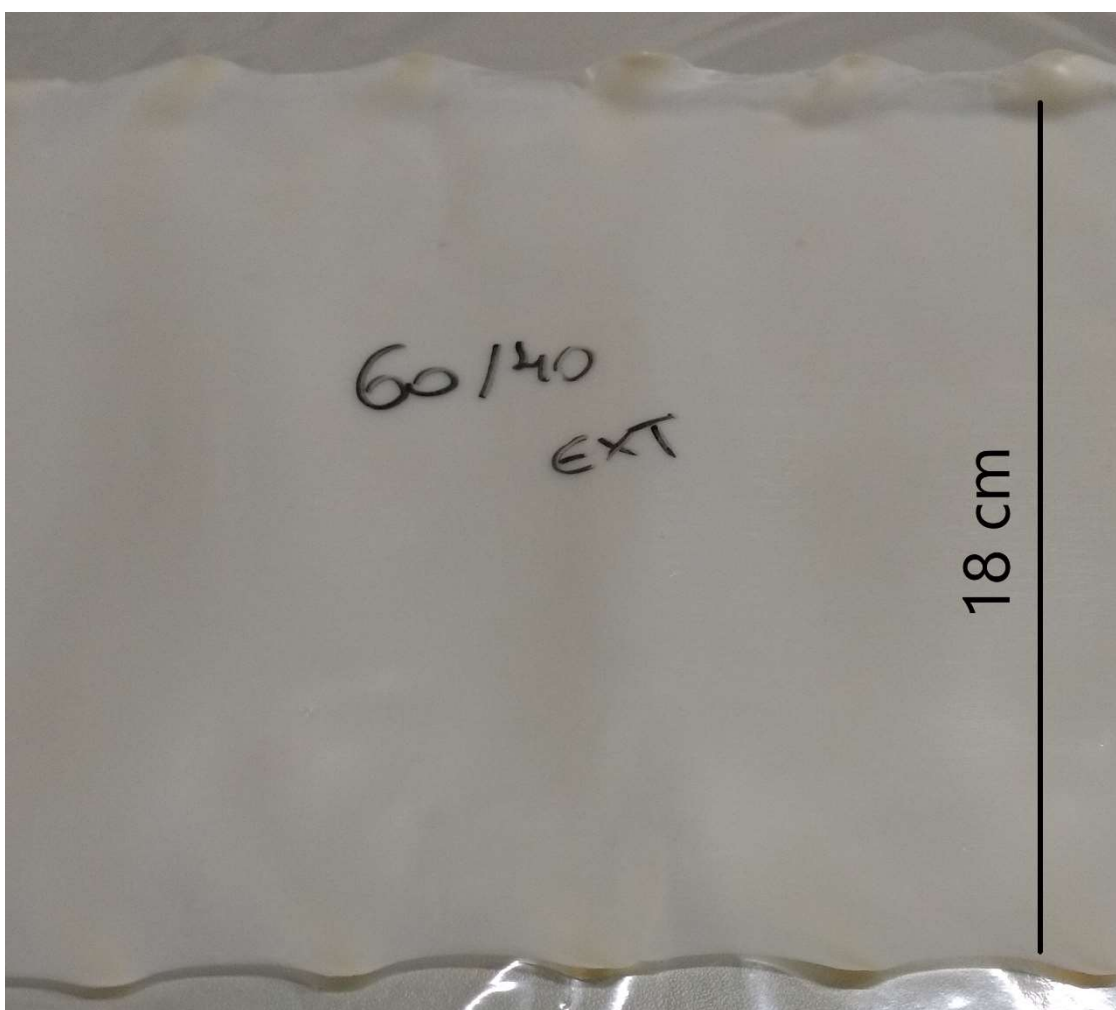


(a)

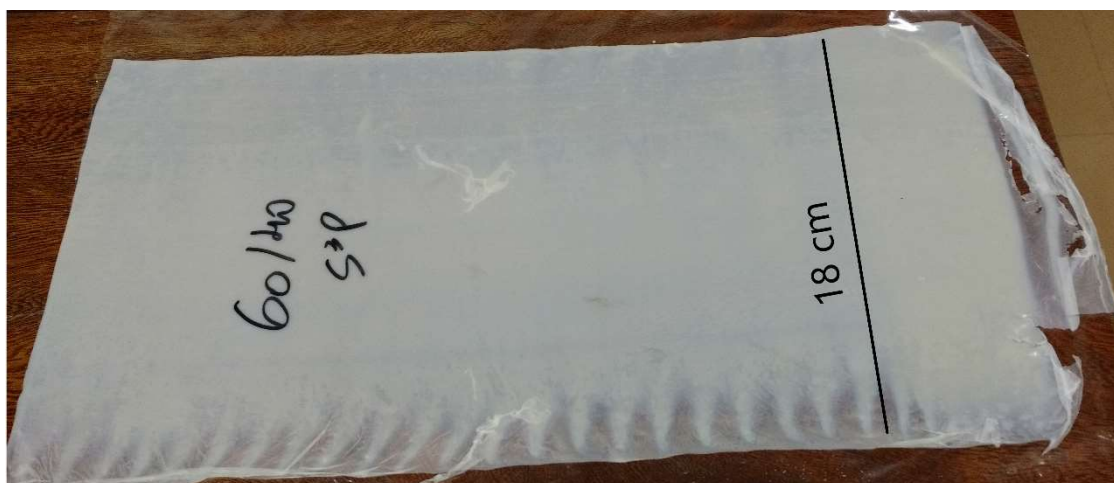


(b)

Figura 5.1 - Aspecto visual dos filmes TPS/PBAT 50/50 processados por extrusão (a) e S³P (b).



(a)



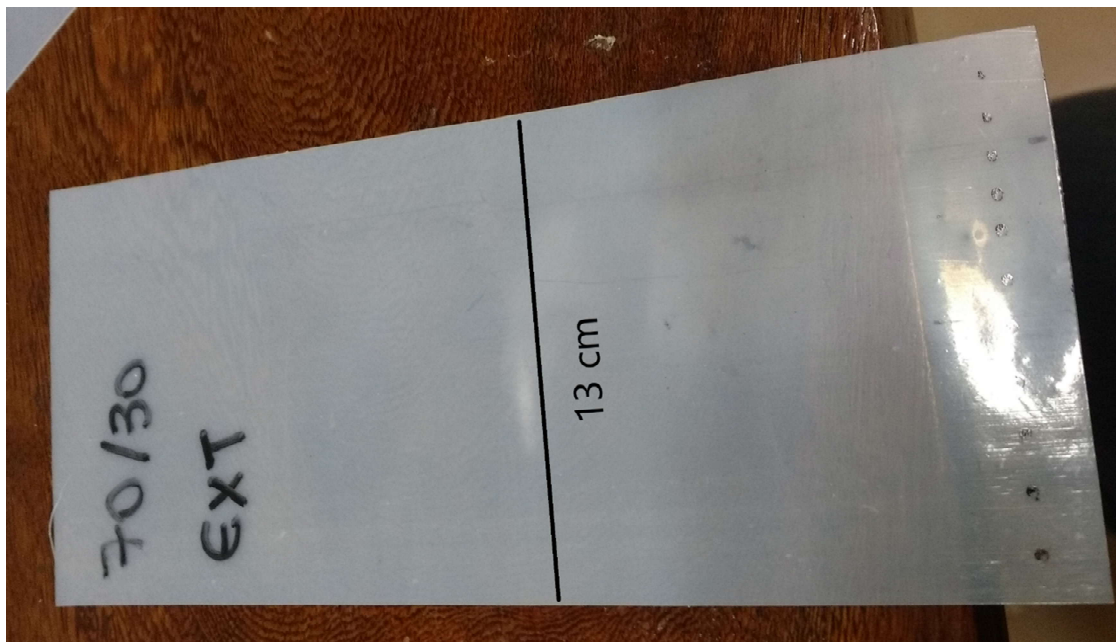
(b)

Figura 5.2 - imagem dos filmes TPS/PBAT 60/40 processados por extrusão (a) e S<sup>3</sup>P (b).

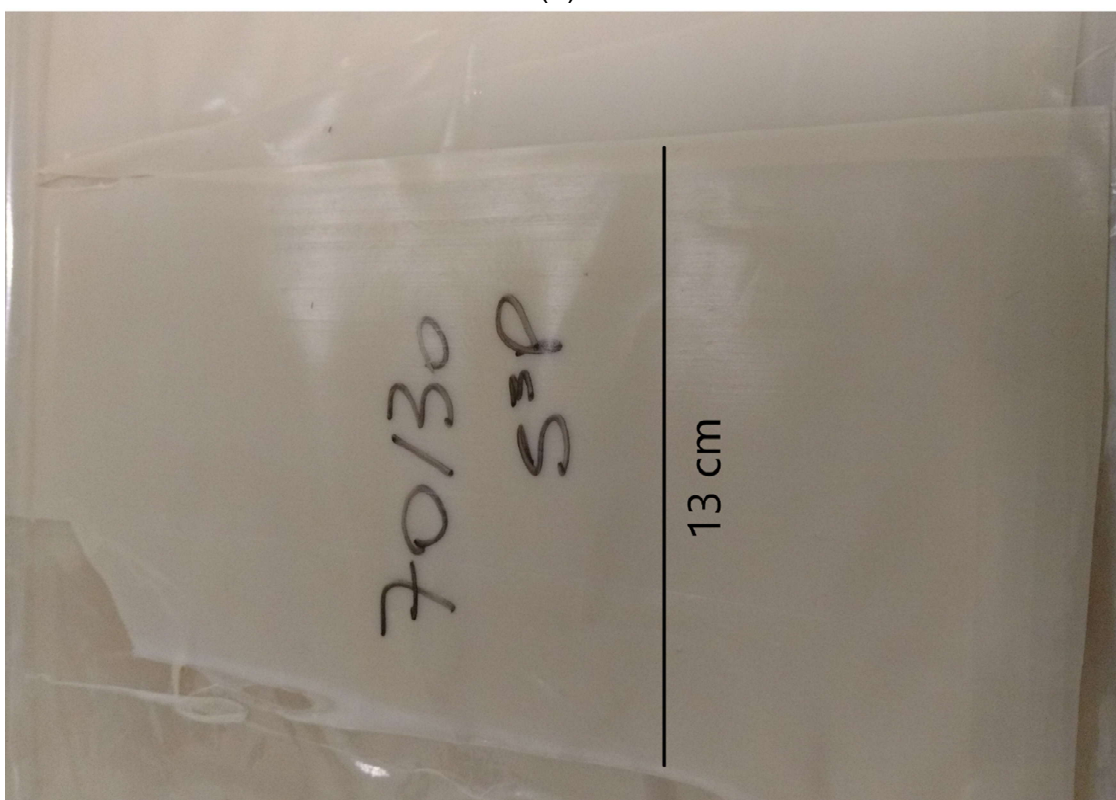
Na Figura 5.2 pode-se observar uma grande semelhança no aspecto visual dos filmes produzidos pelas diferentes técnicas de processamento, possuindo apenas algumas falhas no filme processado por S<sup>3</sup>P devido a instabilidades na extremidade da matriz. Havia poucas quantidades de rasgos em ambos os filmes. O material processado por S<sup>3</sup>P apresentou maior fragilidade, já o processado por extrusão convencional, mostrou-se mais estável.

O aspecto visual dos filmes contendo 70% em massa de TPS podem ser observados na Figura 5.3. É possível notar que o material processado por extrusão convencional já estava apresentando maior pegajosidade se comparado ao material processado via S<sup>3</sup>P, o que pode indicar o início da exsudação do plastificante. Ambos já se apresentavam frágeis e possuíam espessuras não uniformes ao longo do filme.

Os filmes que continham 80% de amido termoplástico em sua composição apresentaram grandes diferenças em seus aspectos visuais devido às diferentes técnicas de processamento utilizadas. Observa-se na Figura 5.4 que o filme processado por extrusão convencional se apresenta com um aspecto não uniforme, quebradiço e pegajoso, devido à maior exsudação do glicerol, o que pode indicar uma cinética de retrogradação mais rápida, comparada à amostra de S<sup>3</sup>P [51].



(a)



(b)

Figura 5.3 - imagem dos filmes TPS/PBAT 70/30 processados por extrusão (a) e S<sup>3</sup>P (b).



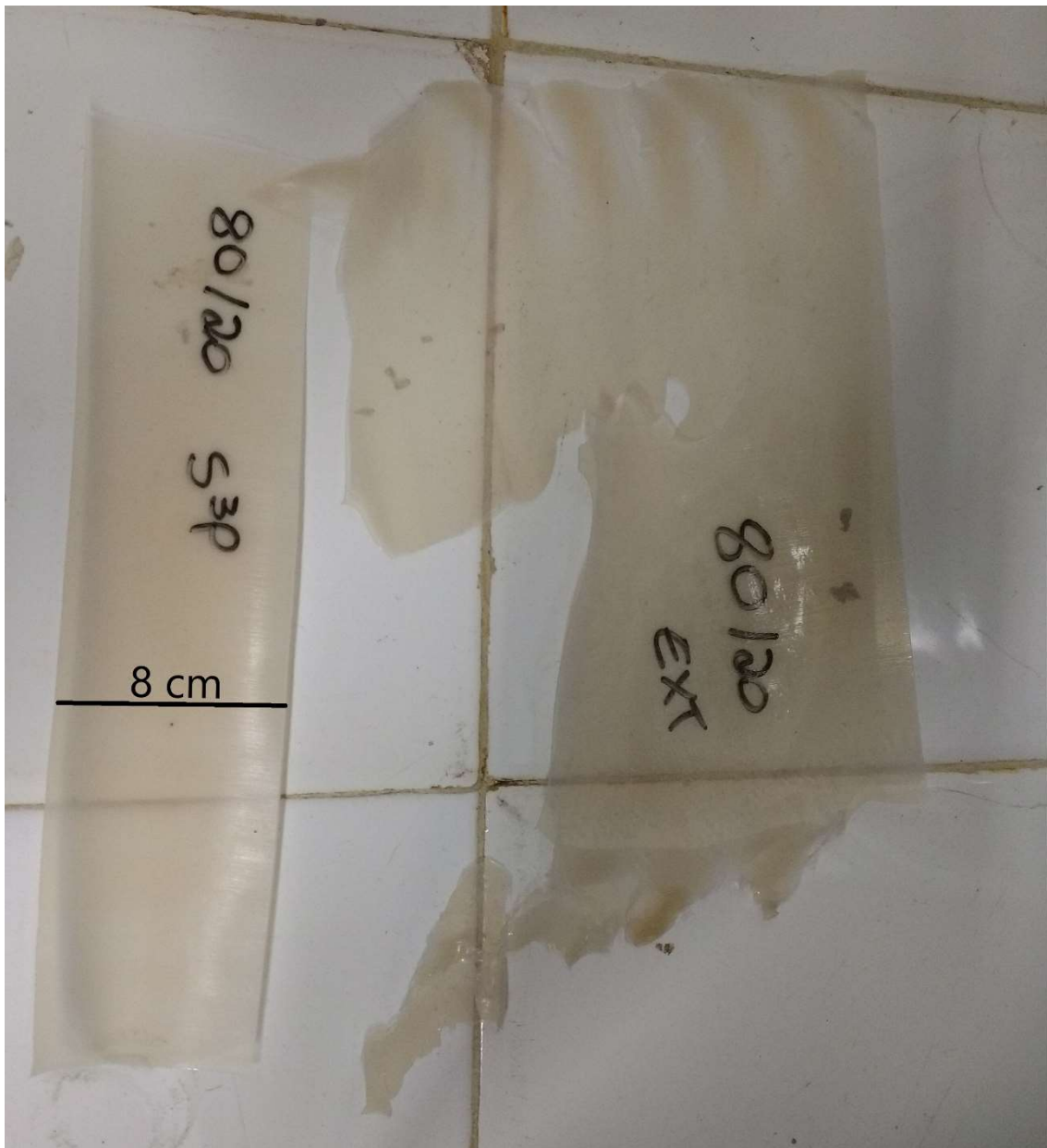
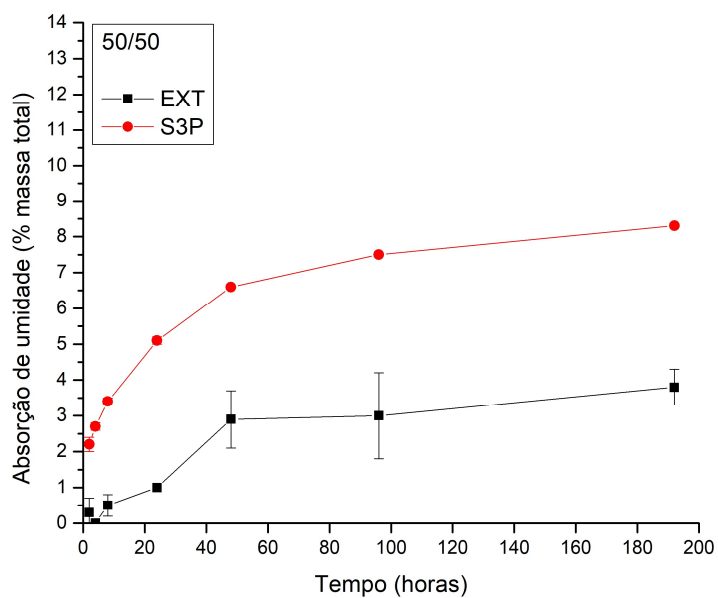


Figura 5.4 - comparação da aparência dos filmes TPS/PBAT 80/20 processados por extrusão e S<sup>3</sup>P.

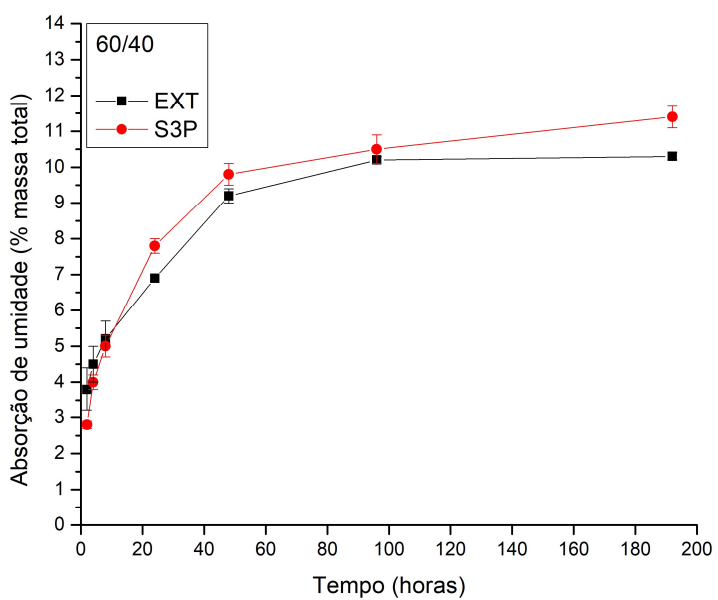
Majoritariamente, os filmes processados por S<sup>3</sup>P apresentam aspecto visual melhor, sem a presença de rasgos, superfície homogênea, sem pegajosidade e integridade mecânica ao ser manuseado.

### 5.3 Absorção de umidade

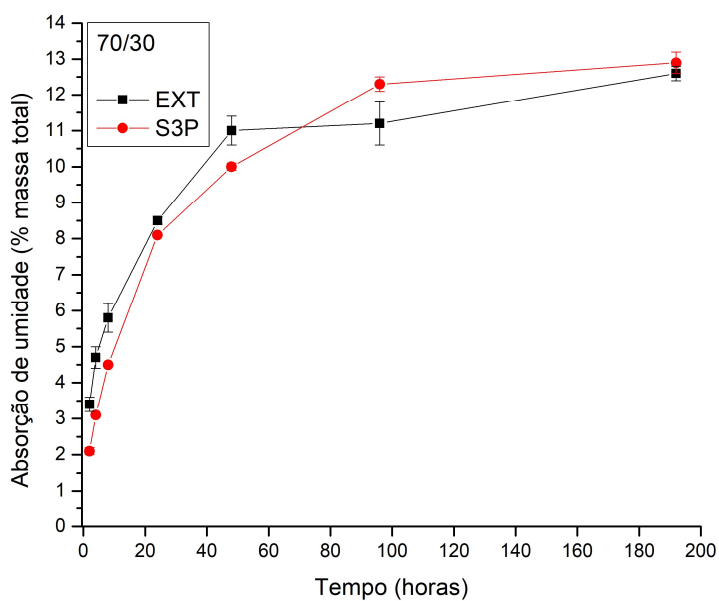
A Figura 5.5 apresenta os resultados de absorção de umidade dos filmes, comparando-se aqueles produzidos por extrusão convencional e S<sup>3</sup>P.



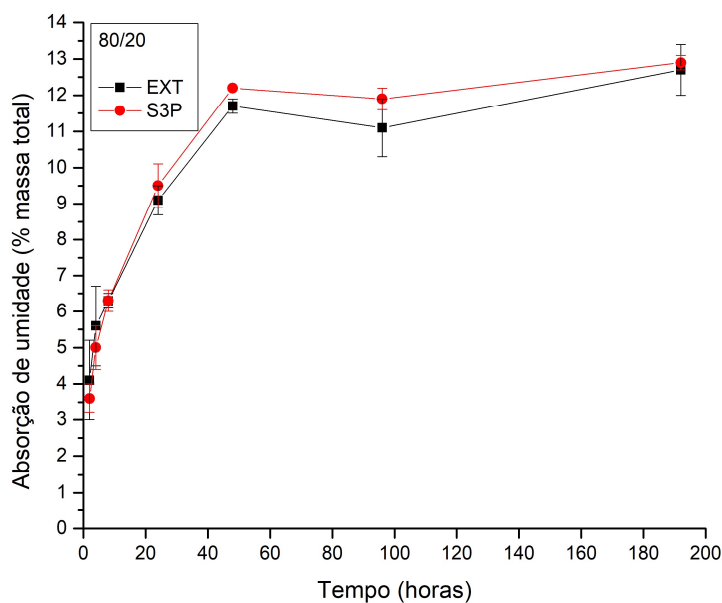
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.5 - Absorção de água das blendas TPS/PBAT com diferentes composições: 50/50 (a); 60/40 (b); 70/30 (c); 80/20 (d).

Para quantidades de 50 e 60% em massa, de amido na blenda TPS/PBAT, pode-se observar que os materiais obtidos por extrusão convencional apresentaram absorção de umidade significativamente menor do que os filmes obtidos por S<sup>3</sup>P. Isso pode ser observado nas Figura 5.5 (a).



O restante das amostras apresentou semelhante comportamento de absorção de umidade por tempo, com resultados dentro dos desvios padrão calculados, sendo a de TPS/PBAT 60/40 processada por extrusão a única a apresentar uma pequena menor absorção de umidade (10%), comparada à processada por S<sup>3</sup>P (11,5% ± 0,7%).

A estabilização das massas girou em torno de 10 a 12% de umidade, em massa total, para as amostras com grande quantidade de amido (60, 70 e 80%). Para a amostra TPS/PBAT 50/50, a estabilização ocorreu em, aproximadamente, 3,5 e 8%, para as amostras processadas por extrusão convencional e S<sup>3</sup>P, respectivamente.

Conforme aumenta-se a quantidade de amido na blenda, observa-se uma maior absorção de umidade dos filmes, devido à maior quantidade de grupos hidroxilas presentes na amostra, provenientes da fase de amido, que interagem com a água e favorecem a absorção de umidade, e menor presença da fase hidrofóbica de PBAT [11; 41; 46]. Embora a técnica de S<sup>3</sup>P tenha colaborado na obtenção de filmes com alto teor de amido com melhor aspecto visual e tátil, ela não proporcionou diminuição na absorção de umidade.

#### **5.4 Propriedades mecânicas sob ensaio de tração**

A Tabela 5.1 apresenta os valores de espessura medidos dos corpos de prova utilizados neste ensaio.

Tabela 5.1 - Espessura dos corpos de prova utilizados

Amostra	Espessura (mm)
50EXT	0,106 ± 0,025
50S3P	0,174 ± 0,017
60EXT	0,455 ± 0,025
60S3P	0,450 ± 0,029
70EXT	0,330 ± 0,022
70S3P	0,445 ± 0,025
80EXT	0,320 ± 0,017
80S3P	0,370 ± 0,016

#### 5.4.1 Dificuldades encontradas

Para as amostras condicionadas em estufa durante 12 horas à 60°C, houve uma grande dificuldade na realização do ensaio de tração, principalmente para as amostras com maior quantidade de amido (60, 70 e 80% em massa de amido) devido à alta fragilidade que estas composições apresentaram e à sua superfície pegajosa. O próprio manuseio dos corpos de prova, fragilizavam-no, o que gerou grande desvio padrão nos resultados.

Para as amostras condicionadas em dessecador, com 70% de U.R., encontrou-se dificuldade na execução do ensaio devido à superfície pegajosa apresentada, aderindo-se a todas as superfícies em que os corpos de prova eram dispostos, principalmente do equipamento. A alta deformação apresentada por este material tornava o manuseio do corpo de prova de difícil execução.

As amostras que continham 50 e 60% em massa total de amido, processada por extrusão, apresentaram uma superfície menos pegajosa, quando comparada à mesma amostra processada por S<sup>3</sup>P.

As amostras com maior quantidade de amido (80%) produzidas por extrusão apresentaram uma superfície mais pegajosa, comparadas às produzidas por S<sup>3</sup>P, indicando que este processamento parece ser mais indicado para casos em que a quantidade de amido na blenda seja alta.

Ambas características de fragilidade e pegajosidade também são observadas por Henrique (2002), onde a autora comenta que ambientes muito úmidos tornam os filmes de amido de mandioca muito pegajosos e ambientes com umidade baixa, o tornam quebradiços [36]. No trabalho de Fakhouri et al. (2013), os autores comentam que devido às propriedades obtidas de filmes de amido termoplástico, houve dificuldades na realização das caracterizações propostas [17].

É importante ressaltar a diferente espessura de cada composição para análise dos resultados de propriedade mecânica deste capítulo, conforme Tabela 5.1.

#### **5.4.2 Resultados e discussões do ensaio de tração**

Na Figura 5.6 (a) e (b), pode-se observar a propriedade de resistência à tração dos materiais mantidos à 70% de umidade relativa do ambiente e os materiais mantidos em ambiente com baixa umidade relativa.

Observa-se que somente a blenda TPS/PBAT 50/50, processada por extrusão (50EXT), possui um comportamento similar em ambas condições, possuindo uma resistência à tração de, aproximadamente, 4,5 a 5 MPa. Resultados similares de propriedades mecânicas sob tração também são observados na literatura [77; 78], mas em particular, Brandelero et al. (2010), observou que, conforme aumenta-se a quantidade de PBAT na blenda com TPS, aumenta-se também as propriedades mecânicas de resistência à tração e alongamento na ruptura, atingindo valores de 4 a 6 MPa, aproximadamente, para amostras condicionadas em alta e baixa umidade, respectivamente. Fato este ligado às características do PBAT, onde o mesmo possui propriedades mecânicas semelhantes ao PEBD. Observa-se também que, salva a amostra acima citada, o restante apresentou baixa propriedade mecânica de resistência à tração [39].

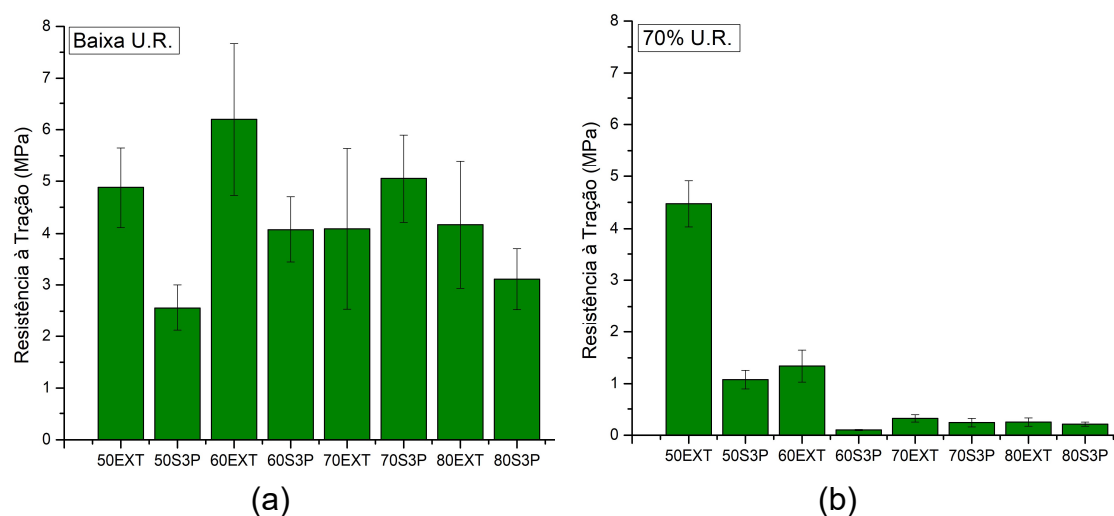


Figura 5.6 - Resistência à tração dos materiais condicionados sob diferentes umidades relativas.

Os materiais condicionados em baixa umidade relativa apresentaram propriedade mecânica maior de resistência à tração, quando comparados aos mantidos sob alta umidade relativa. Resultado já esperado, visto que a água atua como plastificante no amido, o que resulta em uma maior mobilidade das cadeias e, conseqüentemente, menor resistência à tração [39; 79].

Complementarmente, nas Figura 5.7 (a) e (b), pode ser observada a propriedade mecânica de alongamento na ruptura dos mesmos materiais, condicionados em ambientes diferentes e processados por diferentes técnicas. Nesta propriedade, novamente, a blenda TPS/PBAT 50/50 processada por extrusão convencional (50EXT) se destaca, possuindo um significativo maior alongamento na ruptura na condição de alta umidade relativa, juntamente com a blenda TPS/PBAT 60/40 processada por extrusão convencional (60EXT).

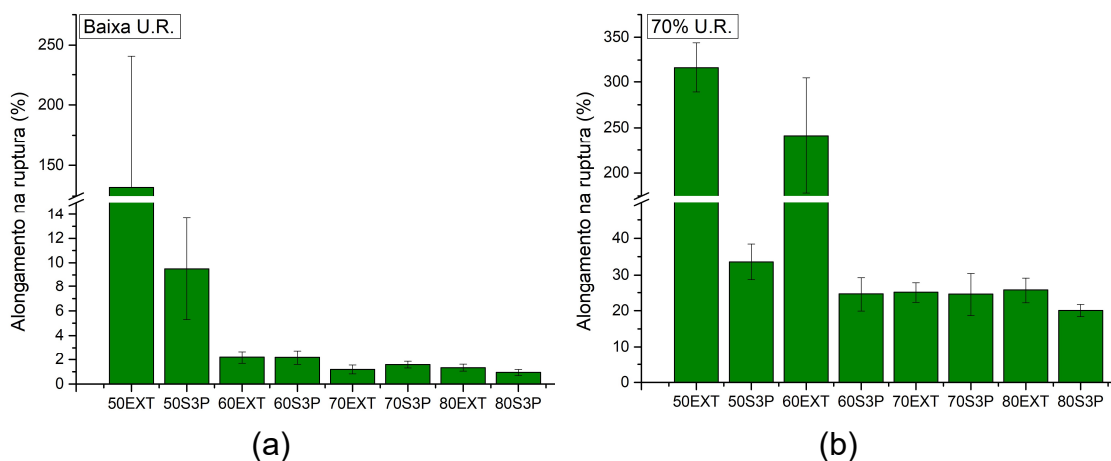


Figura 5.7 - Alongamento na ruptura dos materiais condicionados em diferentes umidades relativas.

Ambos materiais condicionados em ambiente de baixa e alta umidade apresentaram baixo alongamento na ruptura para amostras com grande quantidade de TPS (70 e 80% em massa). Como esperado, as amostras mantidas em ambiente com maior umidade relativa apresentaram maiores porcentagens de alongamento na ruptura, em torno de 25 a 45%, devido à sua maior mobilidade nas cadeias, resultado de uma maior plastificação na presença de moléculas de água. As amostras condicionadas em estufa apresentaram baixas porcentagens de alongamento na ruptura, em torno de 1 a 2%, com destaque para as amostras 50EXT e 50S3P, que apresentaram alongamento na ruptura de  $132 \pm 110$  e  $9 \pm 3\%$ , respectivamente. A presença de umidade e de PBAT na blenda aumenta sua propriedade mecânica de alongamento na ruptura. De uma forma geral, as técnicas de processamento utilizadas neste trabalho apresentaram alongamento na ruptura similares, com destaque somente para as amostras 50S3P e 50EXT. Brandelero et al. (2010) obteve resultados de alongamento na ruptura próximos a 350% para amostras que continham, aproximadamente, 66/34 PBAT/TPS, mantidas à U.R. de 53%. Amostras com composição de, aproximadamente, 60 e 55% em PBAT, em uma blenda com TPS, apresentaram alongamento na ruptura de, aproximadamente, 40% [39], valor similar ao encontrado neste trabalho, em composições com maior quantidade de amido termoplástico. Baixos valores de alongamento na ruptura

para blendas com grande quantidade de amido termoplástico são comumente encontrados na literatura [17; 80; 81].

Conforme aumenta-se a quantidade do segundo componente da blenda, pode ocorrer uma inversão de fases, i.e., as partículas que em menor concentração compunham a fase dispersa, coalescem e se tornam a fase matriz do sistema [9; 14]. De acordo com os resultados de propriedade mecânica obtidos, há uma indicação de inversão de fases nas amostras com maior quantidade de amido, 60, 70 e 80% em massa do total, tornando-se o amido a fase matriz da blenda e, sendo assim, a que contribui majoritariamente às propriedades mecânicas finais da mesma, visto que algumas dessas amostras apresentaram menores valores de alongação e resistência à tração em relação às amostras com 50 e 60% de TPS em massa do total. Fato este pode ser observado no trabalho de Li et al. (2013), onde os autores observam diferenças na propriedade mecânica em blendas de PBS/TPS, influenciada pela fase matriz da mesma, tornando-se mais rígida, conforme aumenta-se a quantidade de TPS na composição, e mais flexível, conforme aumenta-se a quantidade de PBS na composição [13].

A Figura 5.8 (a) e (b) apresenta os resultados de módulo elástico por composição das amostras condicionadas em ambiente de alta e baixa umidade, respectivamente.

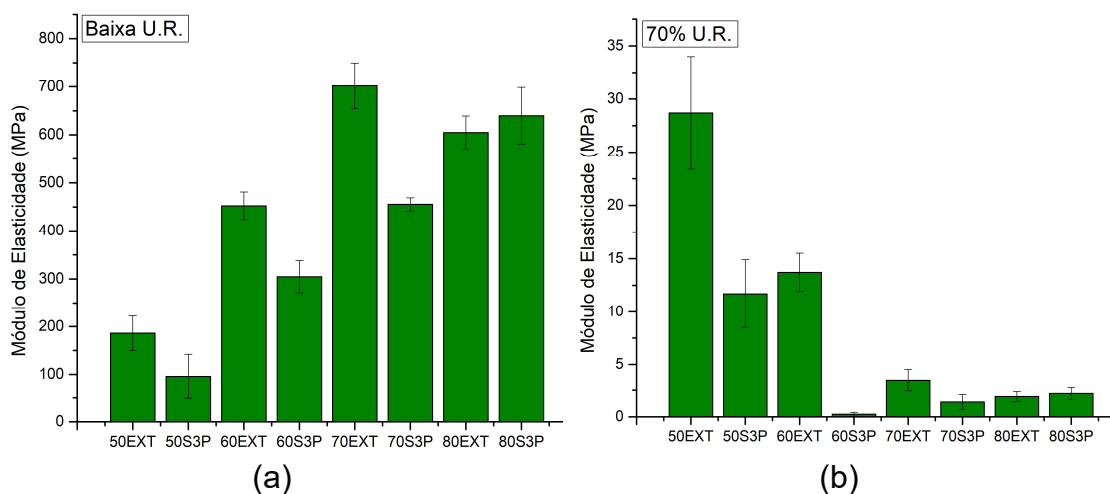


Figura 5.8 - Módulo elástico dos filmes condicionados em diferentes umidades relativas.

Pode-se observar que, sob ambiente de alta umidade, as amostras com alto teor de amido apresentam baixo módulo elástico, o que, novamente, se faz pelo efeito plastificante da água, onde o amido adquire maior mobilidade e, conseqüentemente, menor rigidez. Sob ambiente de baixa umidade, as amostras que apresentaram maiores módulos foram as que possuíam maior quantidade de amido. Conforme aumenta-se a quantidade de amido termoplástico na blenda, nota-se um aumento também do módulo elástico desses materiais. Resultados similares são encontrados na literatura [17; 77; 78] e Teixeira et al. (2005) obteve resultados de módulo elástico entre 200 e 1000 MPa, em amostras de TPS puro, oriundas de diferentes fontes de mandioca. As amostras foram mantidas em ambiente com U.R. de, aproximadamente, 50% [82].

O Apêndice A deste trabalho contém as curvas típicas do ensaio de tração para cada material produzido e para cada condição ensaiada.

### **5.5 Difração de Raios-X (DRX)**

A Figura 5.9 contém o difratograma do PBAT, com destaque para seus picos cristalinos, e a Figura 5.10, de (a) a (d), contém os difratogramas referentes aos ensaios de difração de raios-x das blendas em dois momentos distintos pós-processamento, 20 e 50 dias, respectivamente, para análise das fases cristalinas presentes nos materiais e a influência do tempo no processo de retrogradação.

É possível observar através do difratograma do PBAT, Figura 5.9, e da literatura, que sua estrutura cristalina está presente em todas as amostras, com picos de difração em, aproximadamente, 17,5°, 20°, 23° e 25°. Esses picos podem ter sido sobrepostos pelas fases cristalinas do amido, que possuem picos de difração próximos [11; 42; 83].

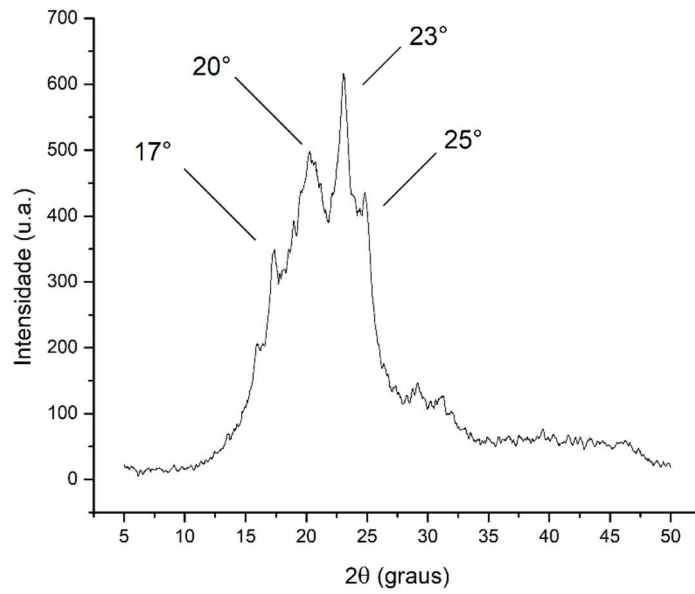


Figura 5.9 - difratograma de um filme de PBAT puro.

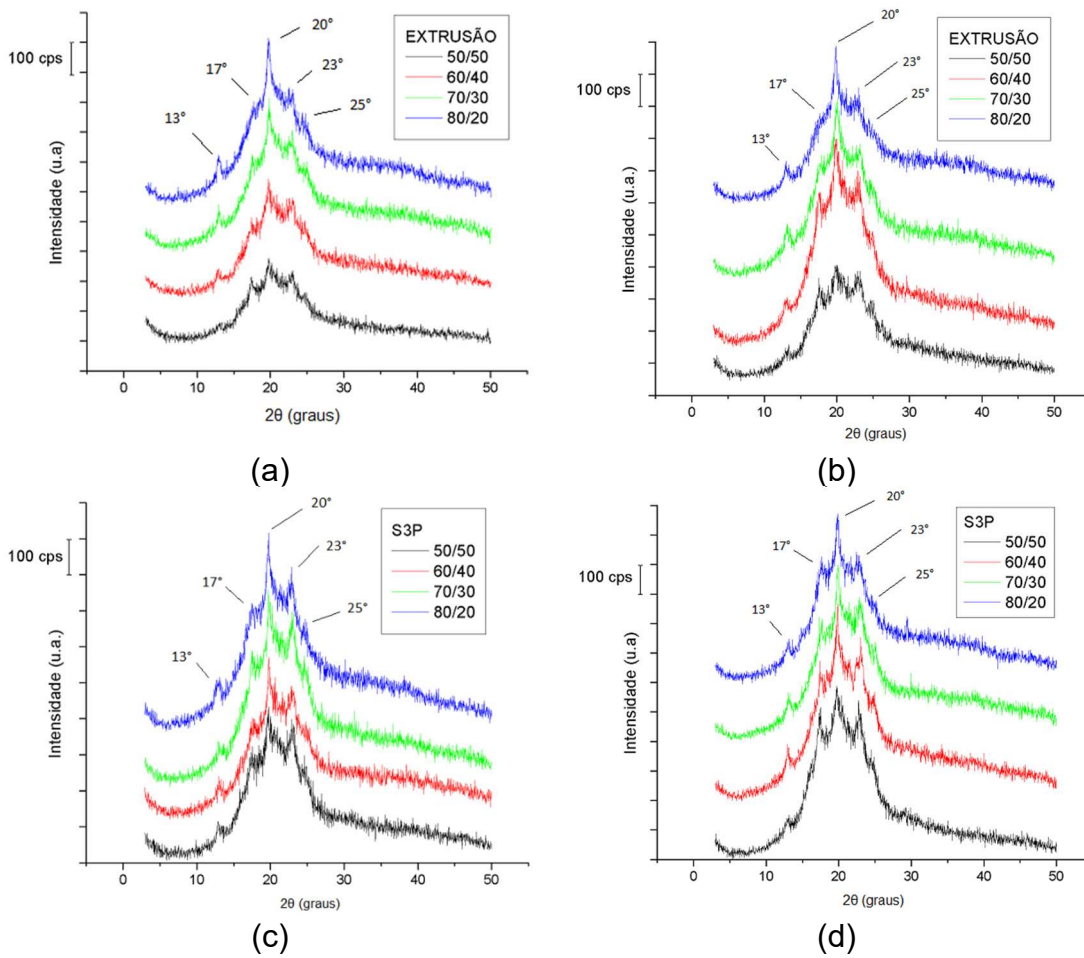




Figura 5.10 - Difratoograma de raios-X das amostras produzidas por extrusão (EXT) e S<sup>3</sup>P (S3P), após armazenagem de 20 ((a) e (c)) e 50 dias ((b) e (d)).

Os picos de difração a 13° e 20° aumentam de intensidade conforme aumenta-se a quantidade de TPS na blenda, podendo ser observada com mais facilidade nas composições da blenda TPS/PBAT 80/20, 70/30 e 60/40. Essas difrações estão relacionadas com a estrutura cristalina do tipo V e V<sub>H</sub>, respectivamente, referente a estrutura formada após o processamento pela rápida recristalização da amilose, visto que essa estrutura é inteiramente dependente desta molécula [13; 15; 31; 82]. Após 50 dias, observa-se com mais facilidade o pico em 13° nas amostras com baixo teor de amido termoplástico, evidenciando o aumento na retrogradação após tempo de armazenagem.

O pico próximo à 25° diminui de intensidade com o aumento da quantidade de TPS na blenda, visto que esse pico está relacionado às fases cristalinas do PBAT, como observado na Figura 5.9 e na Tabela 5.2.

A Tabela 5.2 contém os picos de difração obtidos pela análise de difração de raios-x realizada neste trabalho.

Tabela 5.2 - Fases cristalinas encontradas nas blendas

TPS	
Estrutura cristalina	Pico de difração (Dois-Theta, em graus)
V (Amilose)	13°
B	17°
V <sub>H</sub> (Amilose)	20°
PBAT	
	17°
	20°
	23°
	25°

Observa-se também que, conforme aumenta-se a quantidade de amido, a intensidade da reflexão próxima a  $17,5^\circ$  diminui e a próxima a  $20^\circ$  aumenta, relacionado à estrutura do tipo B e  $V_H$ , respectivamente, presente no amido termoplástico retrogradado [10; 83].

O índice de cristalinidade das amostras foi medido através das curvas obtidas por DRX, utilizando-se da Equação 3 e da metodologia descrita na secção 4.2.5. Os resultados obtidos estão contidos na Tabela 5.3.

As amostras processadas pela técnica S<sup>3</sup>P apresentaram, em um primeiro momento, maiores índices de cristalinidade, podendo significar maior retrogradação e menor grau de plastificação durante processamento.

No caso das amostras 50S3P e 50EXT, uma diminuição no índice de cristalinidade foi observado, podendo estar relacionado com degradação da fase de PBAT, visto que os picos cristalinos oriundos dessa fase ( $20^\circ$  e  $23^\circ$ ) apresentaram menores intensidades após o tempo de armazenamento e pela alta quantidade da mesma nessa blenda.

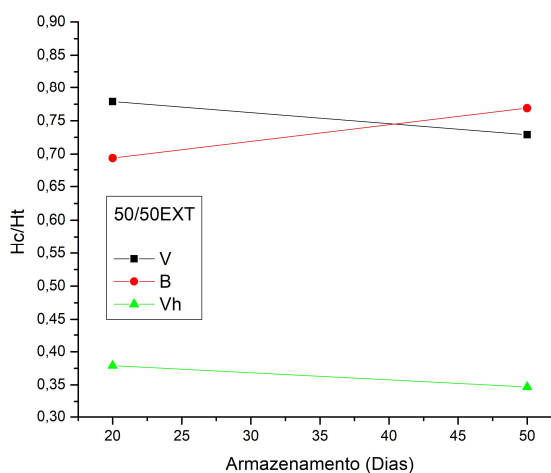
Tabela 5.3 - Índice de cristalinidade após 20 e 50 dias de armazenamento.

Amostra	Índice de cristalinidade (%)	
	20 dias	50 dias
PBAT	28	
50/50 EXT	38	31
50/50 S3P	44	40
60/40 EXT	38	43
60/40 S3P	24	41
70/30 EXT	36	39
70/30 S3P	35	35
80/20 EXT	17	32
80/20 S3P	34	42

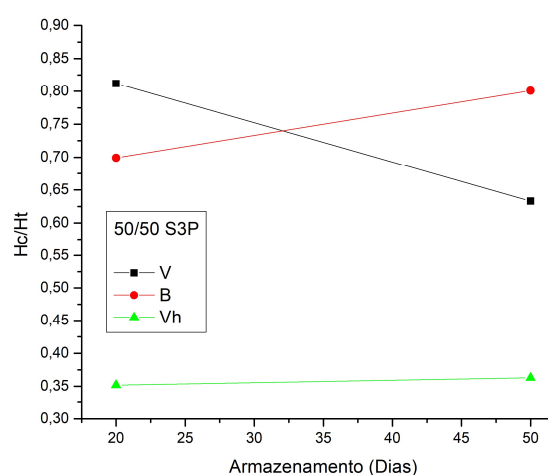
Os resultados de DRX confirmaram a retrogradação dos filmes, onde foi possível observar a presença das fases cristalinas do amido retrogradado ou

nativo e aumento nos índices de cristalinidade das amostras, o que pode ser visualmente perceptível pelo aumento da área abaixo da curva do difratograma, onde nota-se que a técnica de processamento S<sup>3</sup>P produziu blendas com maiores índices de cristalinidade.

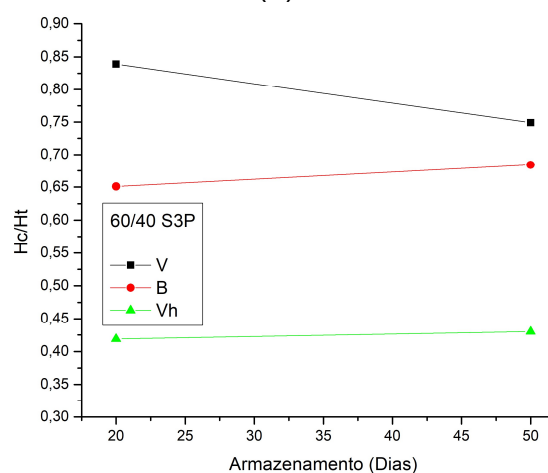
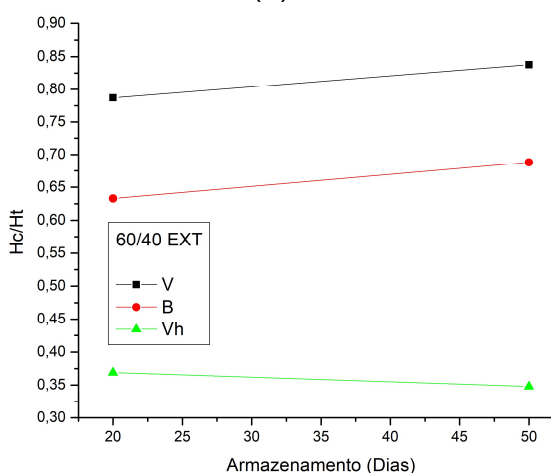
Majoritariamente, as amostras processadas por S<sup>3</sup>P com maiores quantidades de PBAT (50/50 e 60/40), apresentaram diminuição do índice de cristalinidade da fase cristalina do tipo V, conforme aumentava-se o tempo de armazenamento. Já para as amostras com alta quantidade de amido (70 e 80% em massa), essa fase apresentou um leve aumento em seu índice de cristalinidade. Para as amostras processadas via extrusão convencional, esse comportamento só foi observado na amostra com maior quantidade de PBAT (50% em massa), onde há uma diminuição no índice de cristalinidade da fase cristalina do tipo V, sendo o restante, observado um aumento.



(a)



(b)



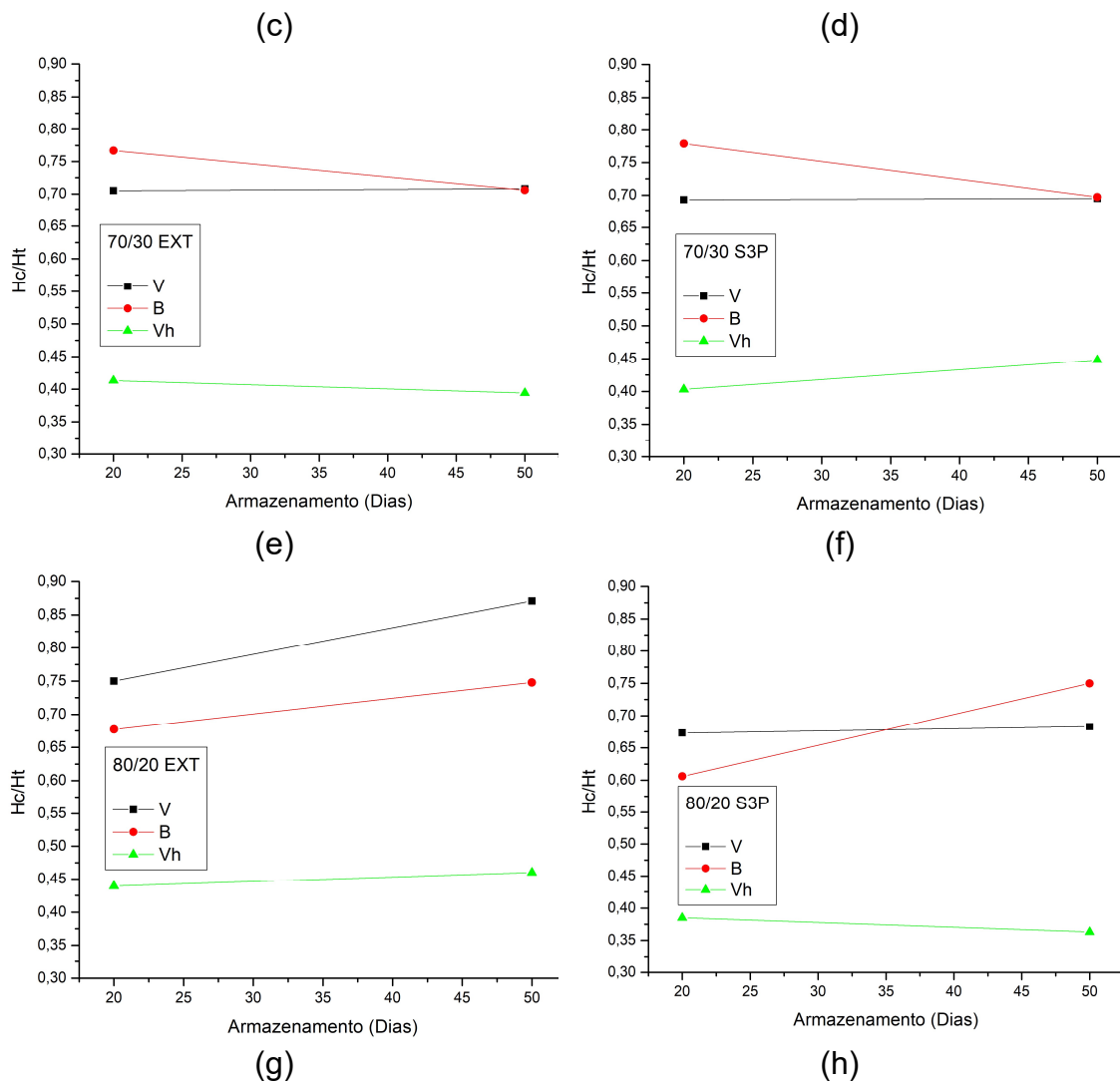


Figura 5.11 - Razão entre altura dos picos de difração cristalina pela altura total das fases cristalinas do amido termoplástico retrogradado, para as composições de TPS/PBAT 50/50 (a) e (b); 60/40 (c) e (d); 70/30 (e) e (f); 80/20 (g) e (h), processadas por extrusão convencional (EXT) e S<sup>3</sup>P (S3P).

Para a fase cristalina do tipo B, a técnica de processamento S3P apresentou aumento no índice de cristalinidade conforme aumentava-se o tempo de armazenamento em sua maioria, sendo somente a amostra 70/30 a única a apresentar diminuição, comportamento sendo repetido para as mesmas amostras processadas por extrusão convencional, similar ao observado por [46] e podendo estar relacionado também à degradação da fase de PBAT.

Já para a fase cristalina do tipo  $V_H$ , é observado um comportamento invertido entre as duas técnicas de processamento. Na técnica de extrusão convencional, observa-se aumento no índice de cristalinidade desta fase somente na amostra com grande quantidade de amido (80/20), sendo as restantes observado uma diminuição desta propriedade. Para a técnica S3P, há uma diminuição do índice de cristalinidade para a amostra com grande quantidade de amido, sendo todas as outras observado um aumento desta propriedade. A mudança de intensidade dos picos pode estar relacionada à um rearranjo cristalino, influenciado pelo ambiente de armazenagem [46].

Deve-se salientar que a cinética de cristalização do amido é de grande complexidade, visto que o mesmo sofre retrogradação conforme o tempo e a temperatura em que é armazenado, sendo esta análise somente utilizada para observação das fases cristalinas presentes em diferentes intervalos de tempo e seus índices de cristalinidade. Alterações no índice de cristalinidade das fases do amido retrogradado similares às observadas neste trabalho são encontradas na literatura [46].

## **5.6 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)**

### **5.6.1 Dificuldades encontradas**

Não foi possível realizar as análises das blendas TPS/PBAT processadas por extrusão convencional que continham 70 e 80%, em massa, de amido termoplástico, pois as mesmas se apresentaram muito frágeis, fraturando durante o resfriamento da câmara do equipamento, em temperaturas próximas a  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Foram realizadas diversas tentativas de análises dessas amostras sem sucesso. As amostras foram armazenadas em ambiente com 41% de U.R.  $\pm 3\%$  e temperatura ambiente de  $23\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ .

### 5.6.2 Resultados e discussões do DMTA

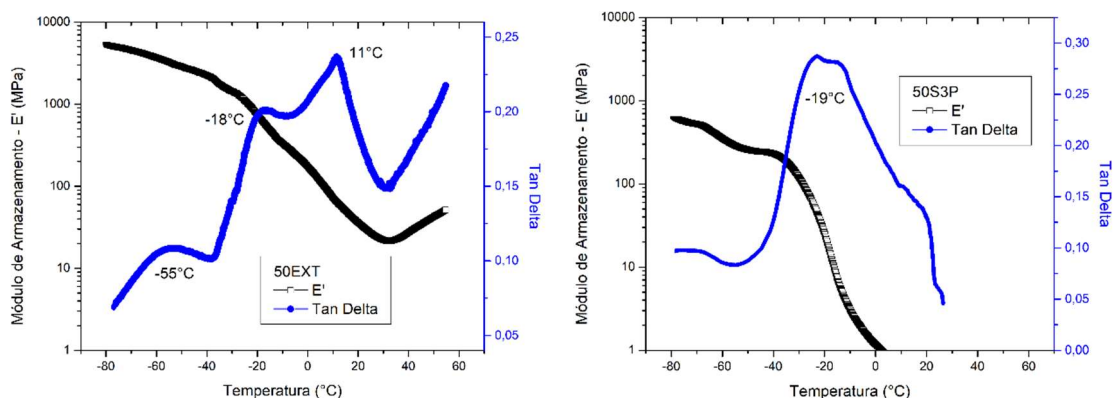
Na Figura 5.12 de (a) a (f) está representado o módulo de armazenamento ( $E'$ ) e o amortecimento (Tan Delta) das amostras que foram analisadas por DMTA.

Maiores valores de  $E'$  foram observados pelas amostras processadas por extrusão e um baixo valor de  $E'$  foi observado pela amostra 50S3P, o que pode indicar uma baixa interação entre as fases da blenda através deste processo, o que corrobora com os resultados de resistência à tração obtidos. Todas amostras apresentaram mais de uma relaxação, comportamento típico de uma blenda imiscível.

Uma relaxação próxima à  $-55\text{ }^\circ\text{C}$  pode ser observada somente na amostra 50EXT (Figura 5.12 (a)) e está relacionada ao glicerol, visto que blendas com quantidades acima de 10-15% de glicerol apresentam essa relaxação secundária [10; 84].

Relaxações próximas à  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  foram observadas nas amostras 50EXT, 50S3P e 60EXT. Essas relaxações são referentes à  $T_g$  da fase de PBAT, especificamente da mobilidade dos segmentos de poli (butileno adipato), e são observadas em materiais que possuem maior quantidade desta fase [11; 42; 84].

Os valores de  $T_g$  em torno de  $5$  a  $26\text{ }^\circ\text{C}$  estão relacionados a fase rica em TPS, como também observado na literatura [10; 85], onde esta fase pode apresentar transições entre  $-8$  a  $20\text{ }^\circ\text{C}$ , e pela mobilidade dos segmentos aromáticos rígidos do PBAT, observado na literatura [84], marcadas por uma queda acentuada no módulo de armazenamento por fusão cristalina.



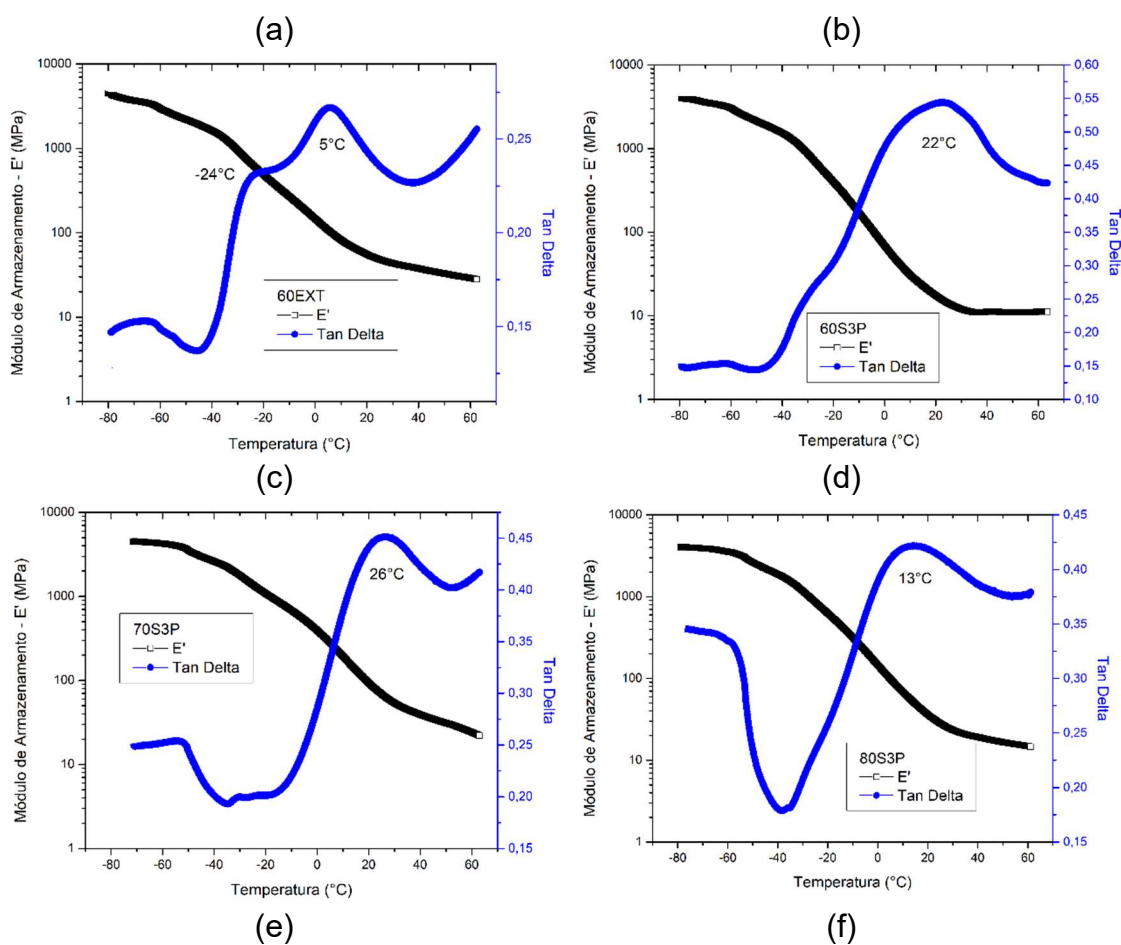


Figura 5.12 - Módulo de armazenamento ( $E'$ ) e amortecimento (Tan Delta) das blendas analisadas por DMTA, com detalhe para os valores de temperatura das relaxações encontradas.

Uma menor  $T_g$  é observada pela amostra 60EXT, em comparação à amostra 60S3P, na Figura 5.12 (c) e (d), podendo indicar uma melhor plastificação do material através da técnica de processamento de extrusão, o que acompanha os resultados de propriedade mecânica e MEV obtidos, onde se observa grande quantidade de grânulos nativos de amido nas amostras [85].

A Figura 5.13 (a) e (b) apresenta o valor de  $E'$  e  $E''$  como forma de comparação de compatibilidade entre as blendas processadas por diferentes técnicas de processamento.

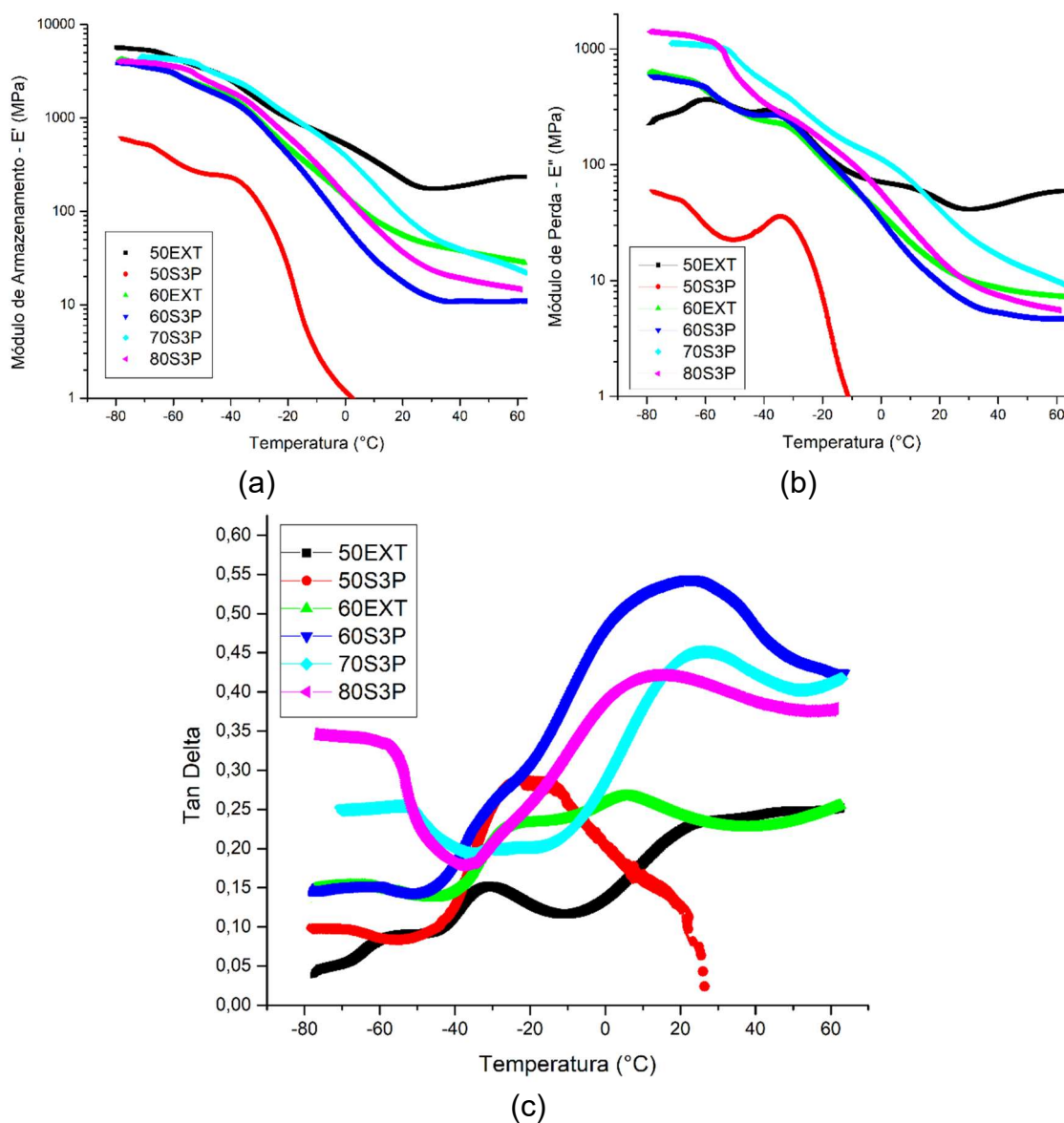


Figura 5.13 - Módulo de armazenamento ( $E'$ ) (a), perda ( $E''$ ) (b) e amortecimento (c) das blendas processadas por extrusão e S<sup>3</sup>P.

Ambas amostras 50S3P e 60S3P, apresentaram um aumento acentuado no valor de Tan Delta, próximos a temperatura de -40 °C, sugerindo que as fases de TPS e PBAT, estariam contribuindo às propriedades elásticas, com adesão interfacial forte o suficiente para a transferência das tensões [84].

Comparativamente, as amostras processadas por extrusão possuem um maior valor de  $E'$ , o que pode significar uma maior interação entre as fases presentes na blenda, visto que essa interação se manifesta através da



magnitude nos valores de  $E'$  e  $E''$  [83]. Esses resultados corroboram com a melhor propriedade mecânica apresentada pelas amostras 50 e 60EXT em temperatura ambiente, e pela amostra 70S3P. Observa-se também que a amostra 50S3P apresenta baixo valor de  $E'$  em temperatura ambiente, indicando uma baixa adesão entre as fases da blenda, acompanhando suas menores propriedades mecânicas de resistência à tração, alongamento na ruptura e módulo de elasticidade, sugerindo também, fusão cristalina possível de degradação [84].

Diversos trabalhos relatam sobre a influência do Tan Delta na interação das fases das blends, visto que esta propriedade é a relação entre o módulo de perda com o módulo de armazenamento ( $E''/E'$ ). Quanto mais próximo de zero o valor de Tan Delta, mais rígido é o material, visto que o mesmo está se comportando, em sua maioria, como um sólido elástico [86], sugerindo assim uma melhor interação entre os componentes. Observando-se a Figura 5.13 (c), as amostras 50 EXT e 60EXT apresentam os menores valores de Tan Delta a temperatura ambiente [87; 88; 89], acompanhando seus resultados superiores de propriedade mecânica.

## 5.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

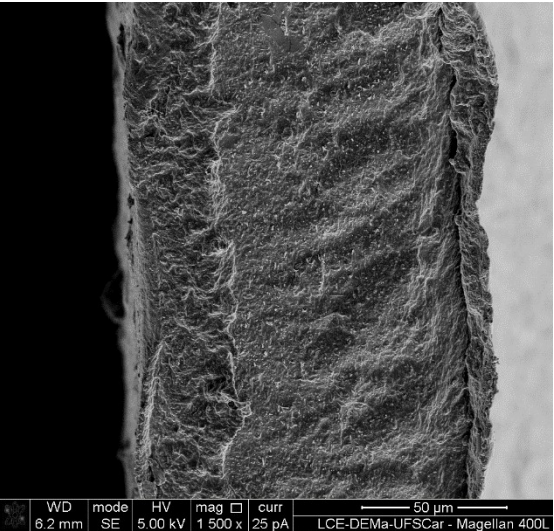
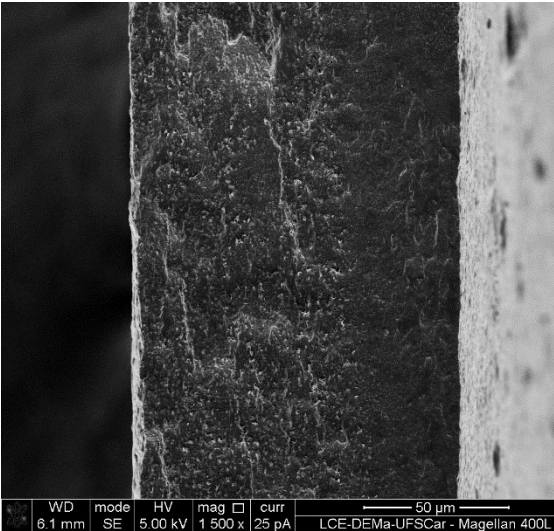
As Figuras de 5.14 a 5.17 representam as micrografias obtidas através de Microscopia Eletrônica de Varredura dos filmes fraturados criogenicamente.

Podemos observar a micrografia da blenda TPS/PBAT 50/50 produzidas através das duas técnicas diferentes utilizadas neste trabalho através da Figura 5.14.

Nas micrografias das amostras processadas por extrusão convencional, observa-se uma superfície rugosa, com indícios de deformação. Observa-se também a presença de cavidades, destacadas pelos círculos vermelhos. As micrografia das amostras processadas por S<sup>3</sup>P apresentaram superfícies com maior rugosidade em comparação à amostra anterior, como pode ser observado pelas figuras.

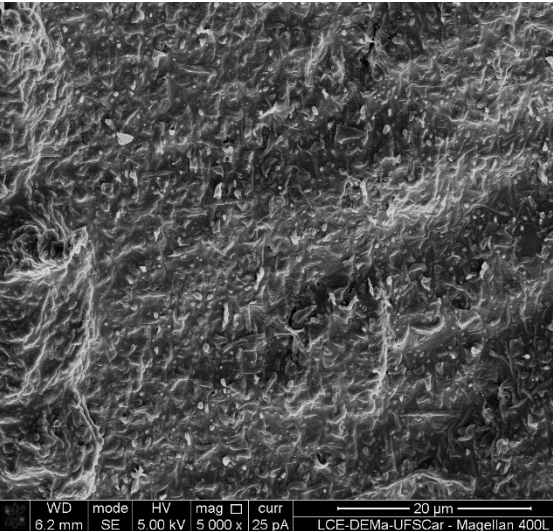
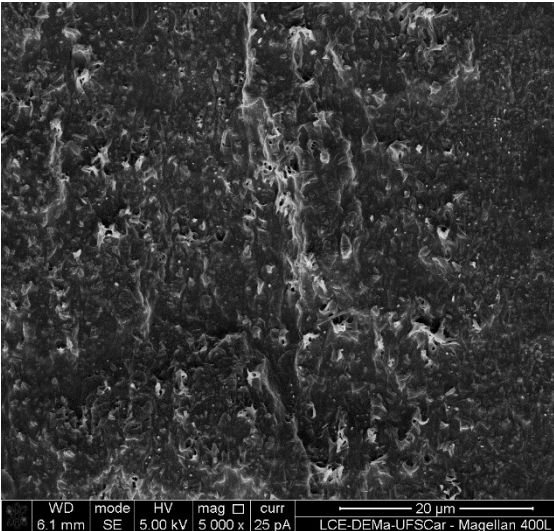
EXT

S3P



(a)

(b)



(c)

(d)

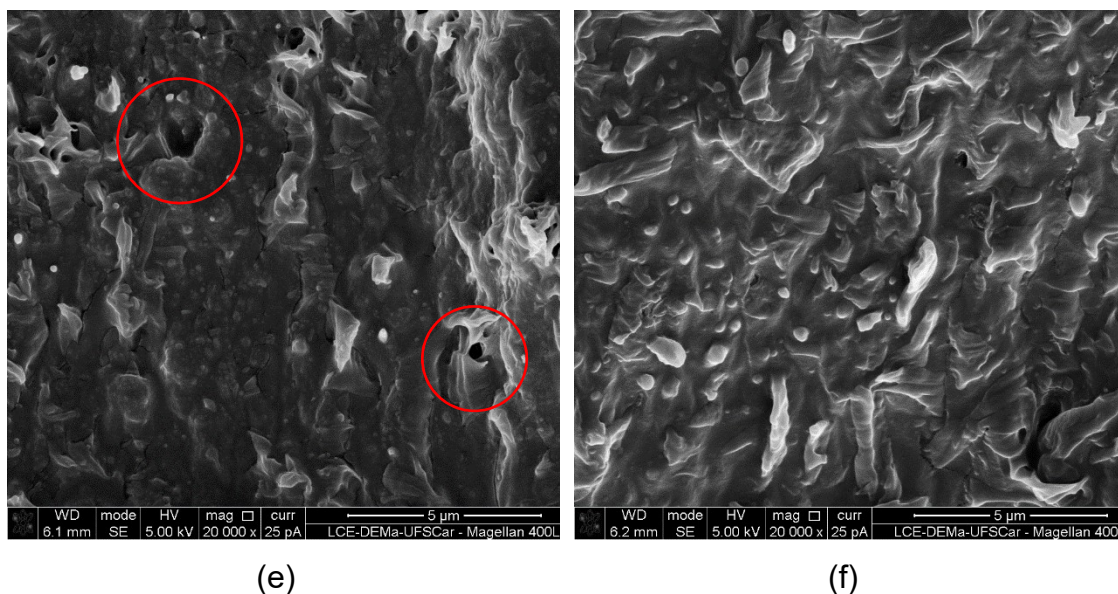


Figura 5.14 - micrografias da amostra TPS/PBAT 50/50 processadas por extrusão convencional ((a), (c) e (e)) e processadas por S<sup>3</sup>P ((b), (d) e (f)).

Ao contrário da amostra processada por extrusão, a amostra processada por S<sup>3</sup>P não apresentou cavidades. Uma superfície mais homogênea pode ser observada pela amostra processada via extrusão, em comparação à amostra processada via S<sup>3</sup>P.

Esses filmes apresentaram uma rugosidade menos acentuada, como pode ser claramente observado nas micrografias, sem sinais de cavidades. A menor rugosidade da matriz pode estar ligada à inversão de fases ocorrida, visto que essa amostra já contém maior quantidade de amido e apresenta uma matriz mais rígida, também observada na literatura [13].

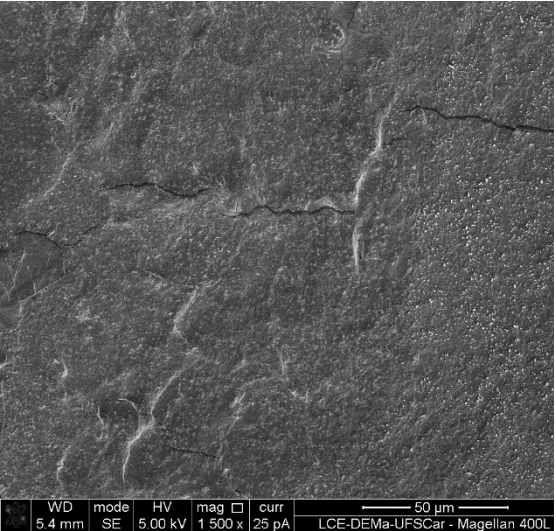
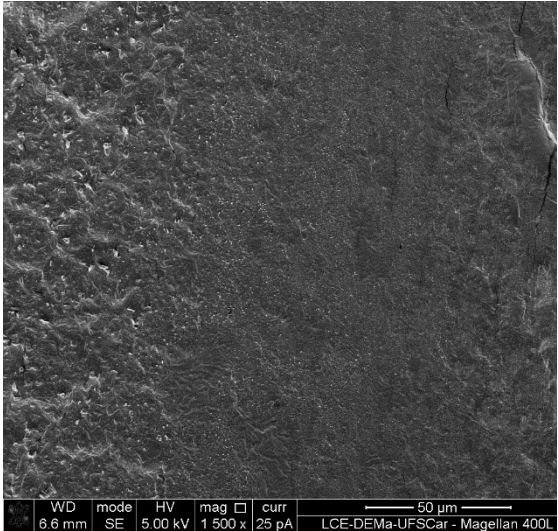
Os filmes processados por S<sup>3</sup>P com quantidades de amido entre 50 e 60% em massa do total, apresentaram maior quantidade de grânulos de amido nativo que não foram plastificados durante o processamento, com relação aos processados por extrusão, destacados na Figura 5.15 (f), corroborando com os resultados obtidos por DMTA e as menores propriedades mecânicas apresentadas por estas amostras. A amostra processada por extrusão apresenta uma superfície com menor rugosidade, menor presença de trincas e



homogeneidade maior, o que acompanha os resultados de Resistência à Tração maiores obtidos [28; 39;78].

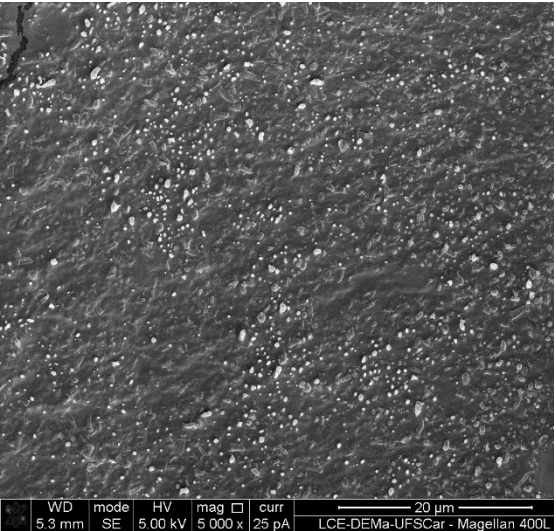
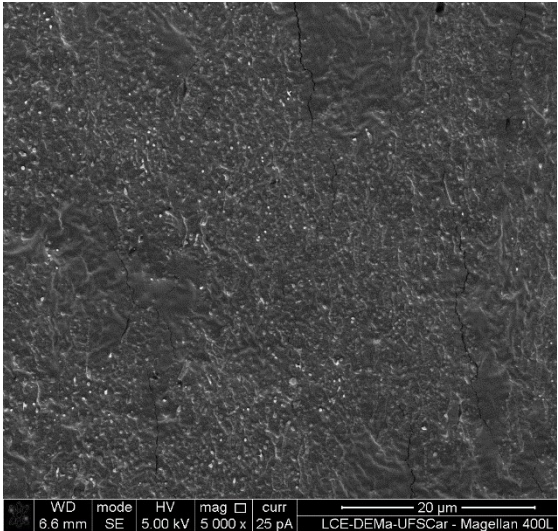
EXT

S3P



(a)

(b)



(c)

(d)

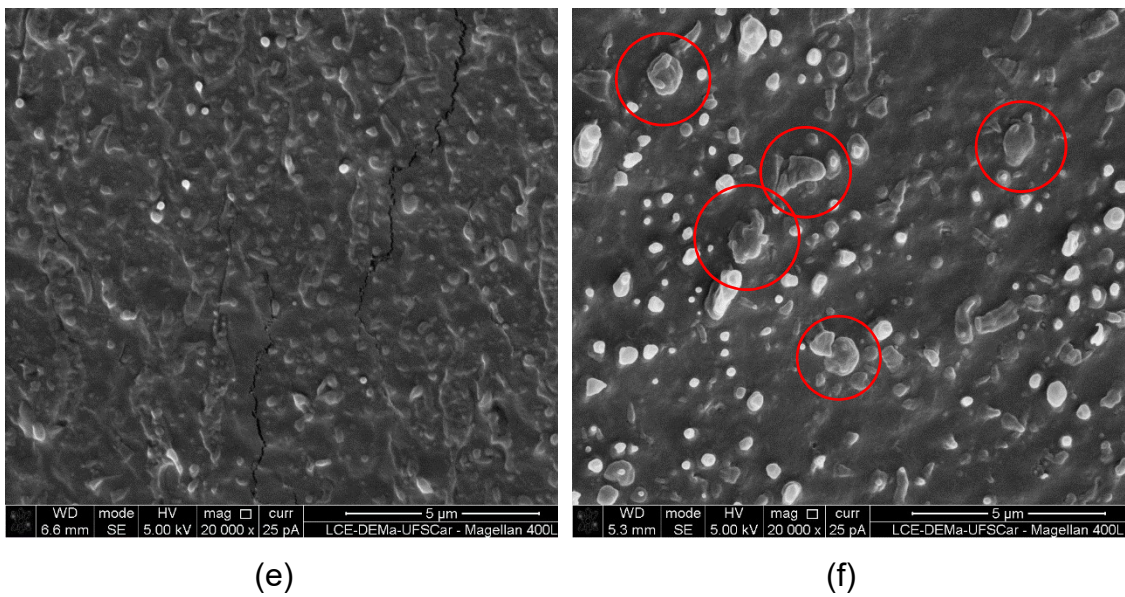
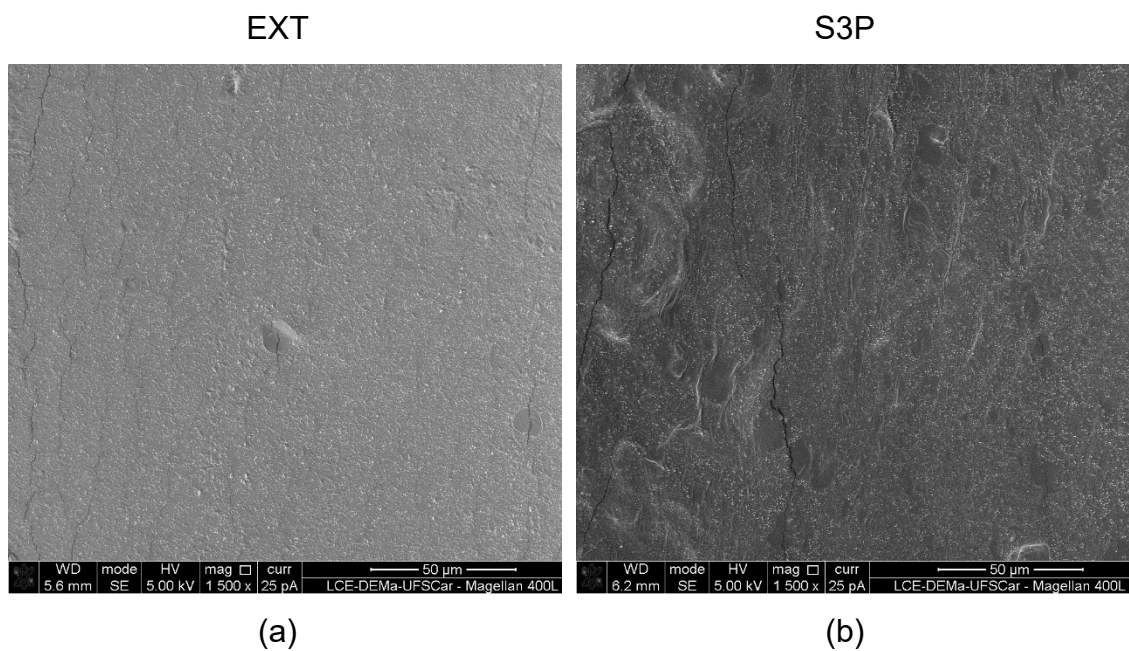


Figura 5.15 - micrografias das amostras TPS/PBAT 60/40 processadas por extrusão convencional ((a), (c) e (e)) e processadas por S<sup>3</sup>P ((b), (d) e (f)).

A amostra 70/30 processada por extrusão convencional apresentou microtrincas, sem indícios de porosidade e uma leve menor rugosidade. Suas micrografias podem ser observadas na Figura 5.16 abaixo.





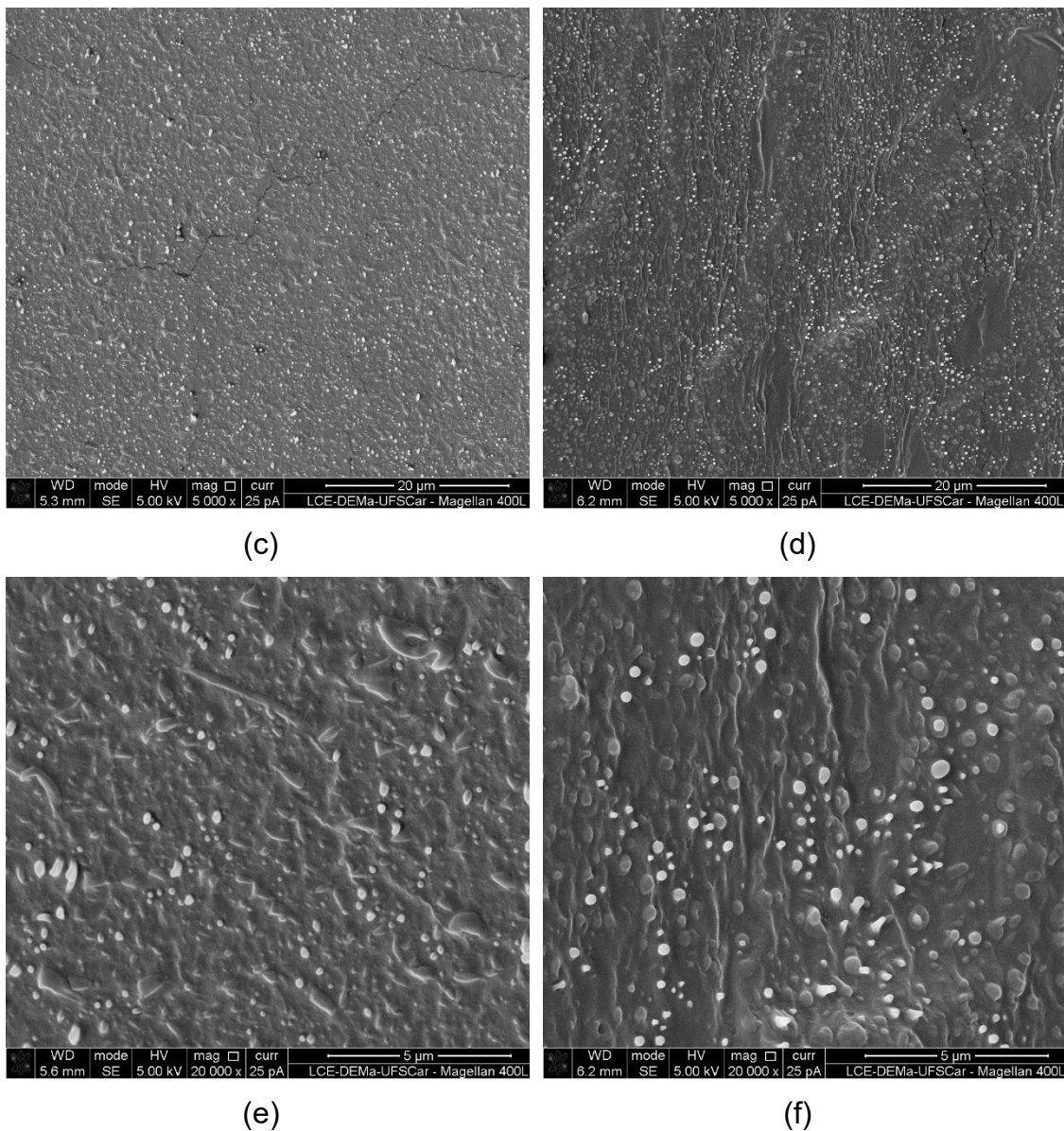
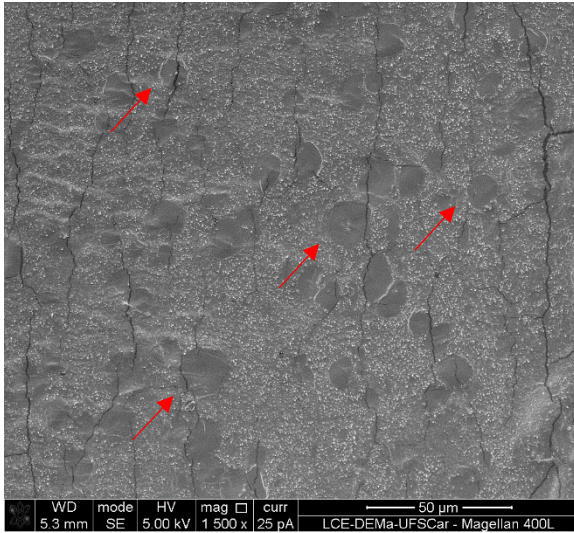


Figura 5.16 - micrografias das amostras TPS/PBAT 70/30 processadas por extrusão convencional ((a), (c) e (e)) e processadas por S<sup>3</sup>P ((b), (d) e (f)).

Já a amostra processada via S<sup>3</sup>P apresentou uma superfície com maior rugosidade e presença de microtrincas, com alguns pontos de grande deformação superficial.

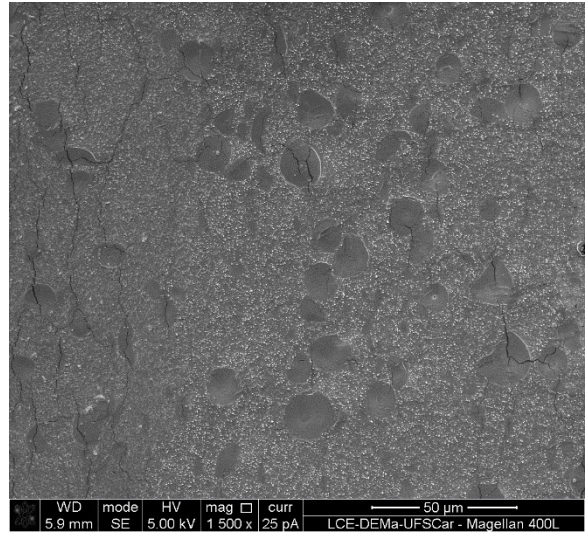
Conforme aumenta-se a quantidade de TPS na blenda, observa-se uma superfície com menor rugosidade. No caso da amostra TPS/PBAT 70/30 processada via S<sup>3</sup>P, pode-se observar uma rugosidade maior [13; 65].

EXT

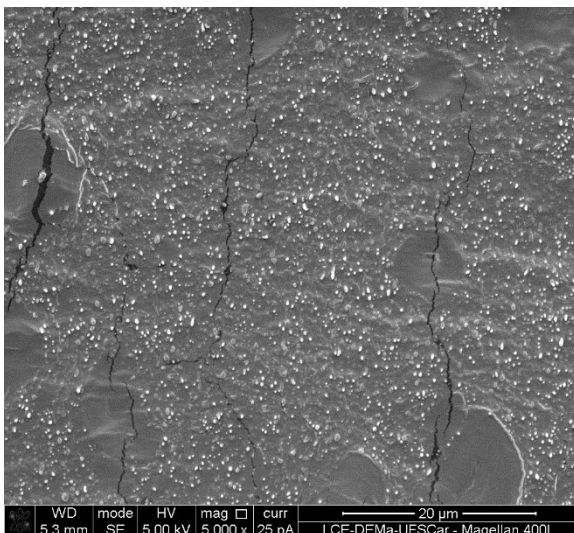


(a)

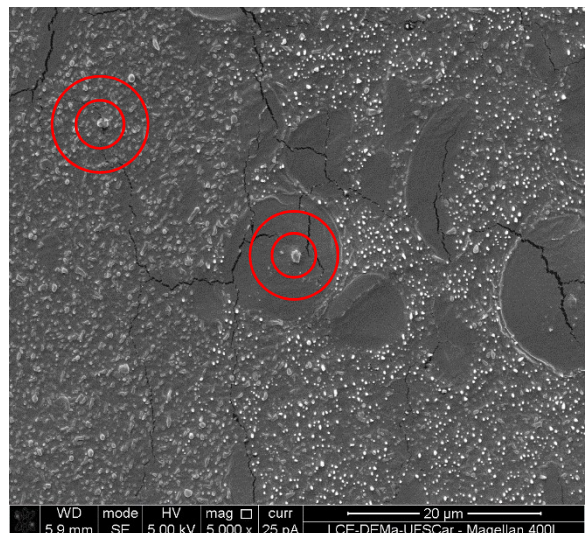
S3P



(b)



(c)



(d)



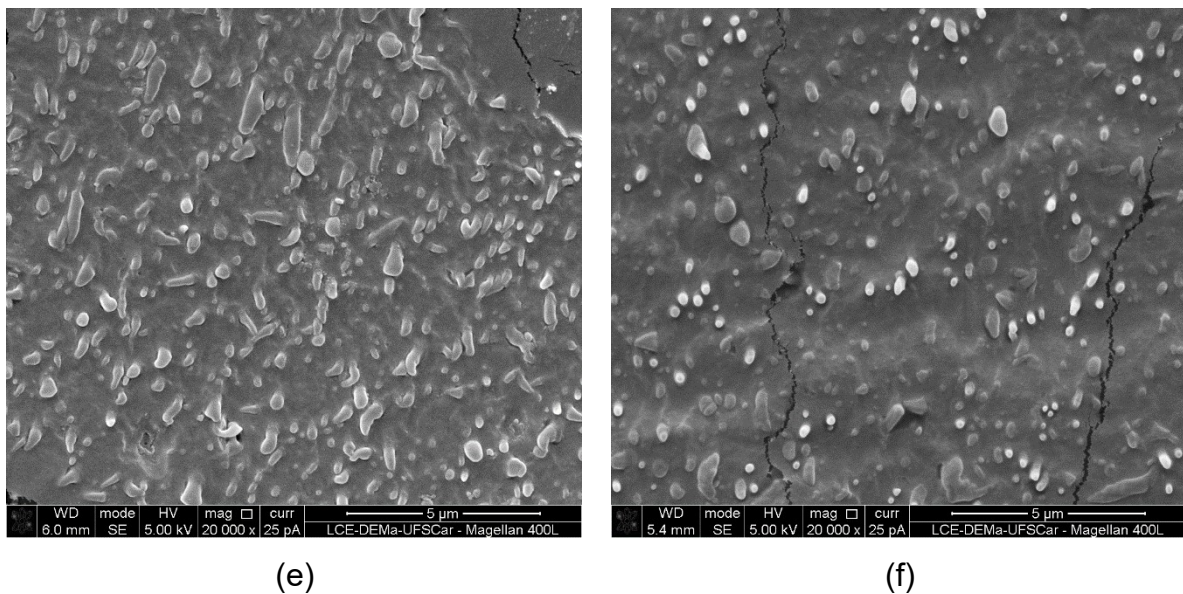


Figura 5.17 - Micrografias das amostras TPS/PBAT 80/20 processadas por extrusão convencional ((a), (c) e (e)) e processadas por S<sup>3</sup>P ((b), (d) e (f)).

Observa-se na micrografia das amostras a presença da fase dispersa de PBAT e grânulos de amido não plastificado, em ambas técnicas de processamento. A amostra processada por extrusão aparenta possuir quantidade maior desses grânulos. As partículas da fase dispersa da amostra 80EXT aparentam estar muito mais aglomeradas, em comparação à amostra 80S3P.

A presença de grânulos de amido não plastificado interfere significativamente nas propriedades mecânicas do material, fragilizando-o. Comparativamente, as propriedades mecânicas das amostras processadas por S<sup>3</sup>P e com altos teores de amido (70 e 80% em massa do total) apresentaram propriedades de resistência à tração similares ou superiores às amostras processadas por extrusão.

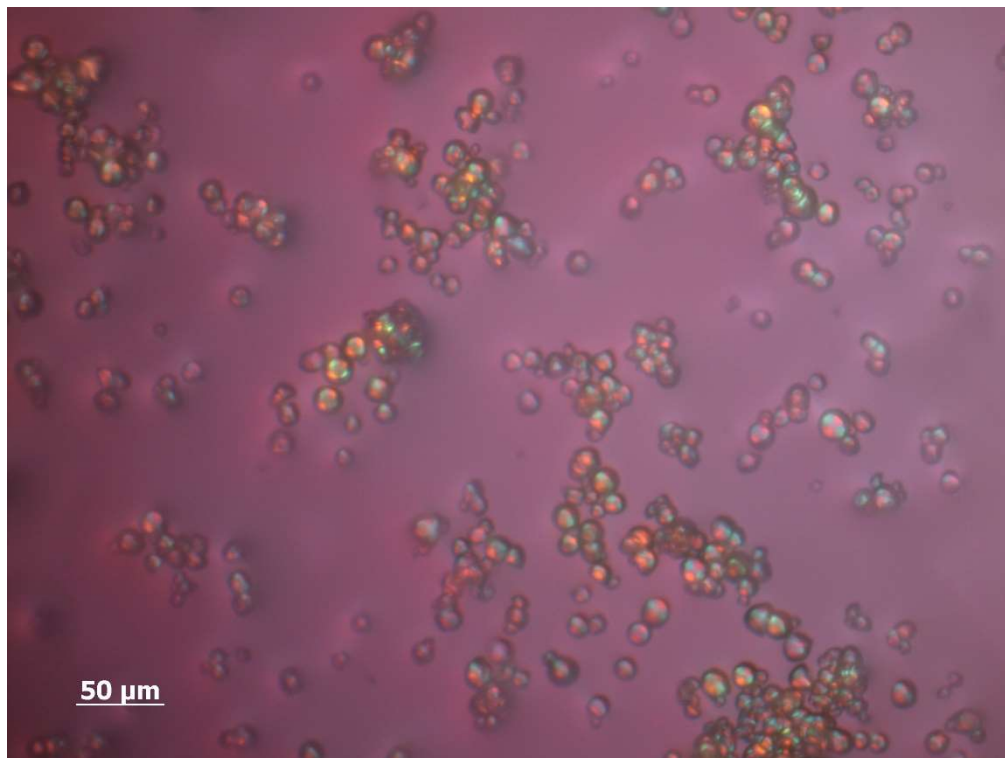
## 5.8 Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP)

As micrografias obtidas através de microscopia óptica de luz polarizada são apresentadas nas Figuras 5.18 (a) a (i).



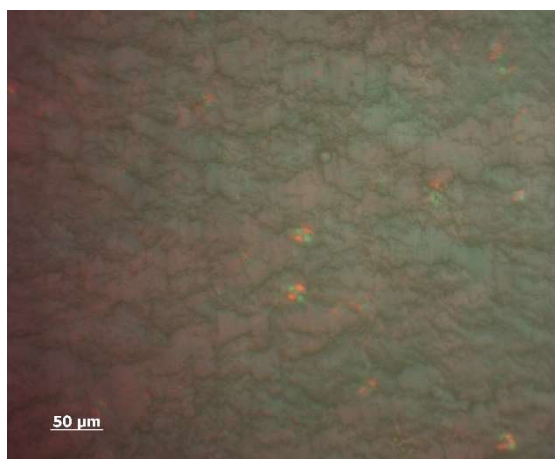
Novamente, deve-se considerar as diferentes espessuras dos filmes, apresentados na Tabela 5.1.

NATIVO



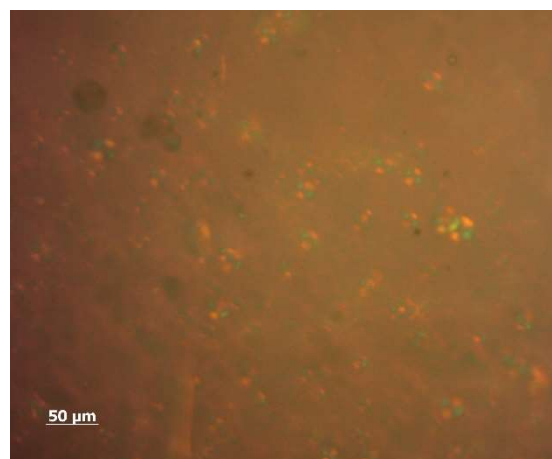
(a)

EXT



(b)

S3P



(c)

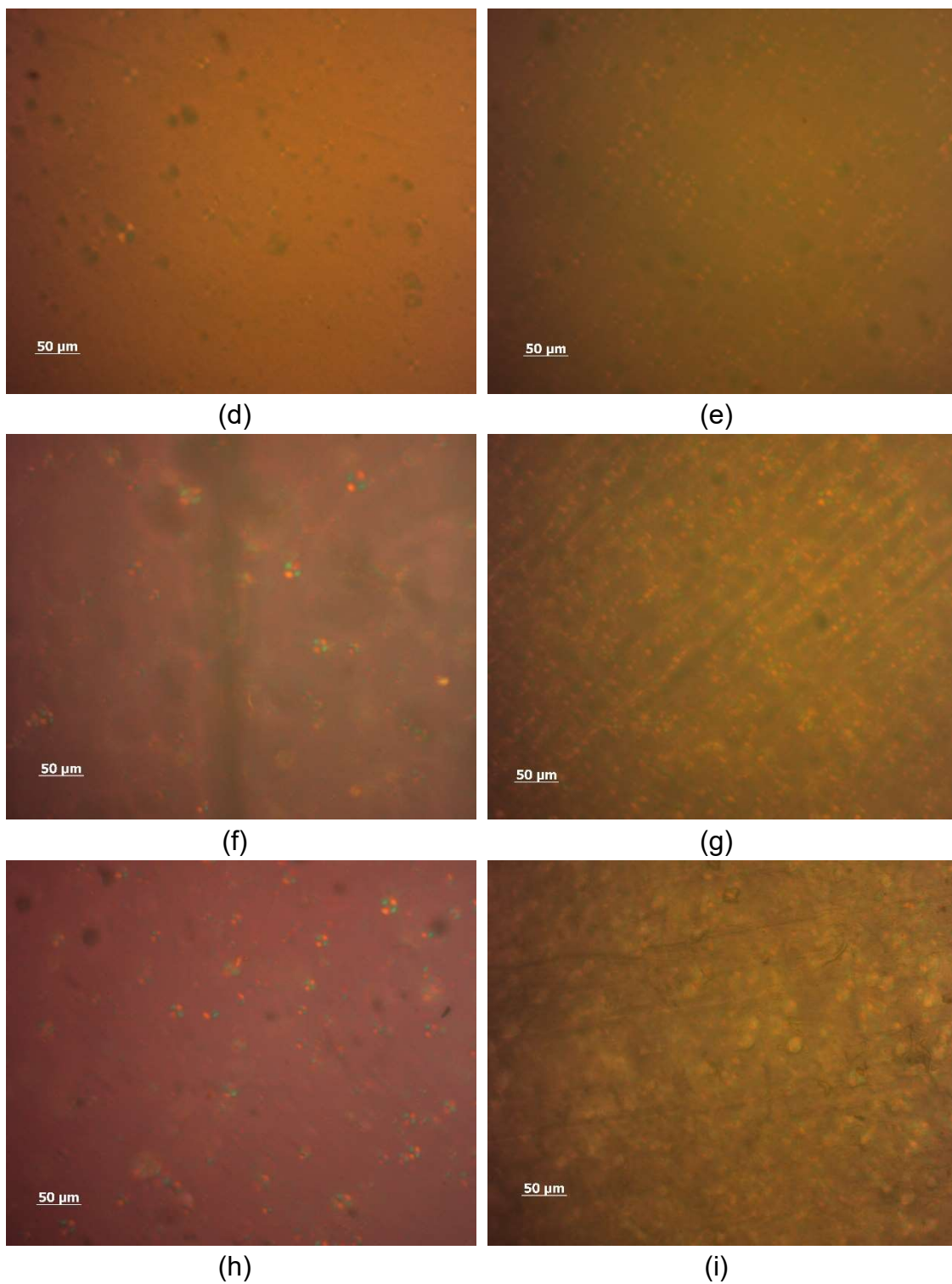


Figura 5.18 - Micrografias de microscópio óptico de luz polarizada das blendas 50/50 (b e c), 60/40 (d e e), 70/30 (f e g) e 80/20 (h e i) TPS/PBAT e do amido nativo (a).

Pode-se observar que a técnica de processamento S<sup>3</sup>P, coluna da direita, resultou em materiais com maior presença de birrefringência, observado pela cruz-de-malta.

A birrefringência é fenômeno diretamente relacionado com a anisotropia dos materiais, sendo observada comumente em polímeros amorfos orientados ou semicristalinos. A luz ao passar através desses materiais sofre dupla refração e percorrem diferentes caminhos, o que vai depender do arranjo cristalino presente no material. A diferença entre estes dois índices de refração é conhecida como birrefringência e a cor de polarização observada na cruz-de-malta é resultado da luz incidente utilizada [76]. Grânulos de amido nativo são semicristalinos, compostos por regiões cristalinas e amorfas de suas principais moléculas, amilose e amilopectina. Quando observado sob luz polarizada, o mesmo apresenta birrefringência, manifestada pela cruz-de-malta, porém, após plastificação, a estrutura cristalina do grânulo é perdida, juntamente com a birrefringência [90].

Observa-se que as amostras processadas pela técnica de S<sup>3</sup>P apresentam quantidades maiores de fase cristalina, comparadas às amostras processadas por extrusão convencional, complementando os resultados obtidos por DRX (Tabela 5.3), visto que, esse material apresenta em maiores quantidades de cruz-de-malta, referente aos arranjos cristalinos presentes no polímero [90; 91]. Esses arranjos cristalinos observados se assemelham aos observados no amido nativo (Figura 5.18 (a)), podendo relacionar aos grânulos de amido nativo que não foram destruídos durante sua plastificação, o que indica baixa plastificação destes materiais e corrobora com os resultados de propriedade mecânica de resistência à tração e alongamento na ruptura inferiores aos observados pelos materiais processados por extrusão convencional. A birrefringência observada pode estar relacionada também à maior retrogradação do material. Resultados semelhantes foram observados nas Figuras 5.14 a 5.17, referentes à análise de MEV, onde é possível observar também a presença de grânulos nativos de amido, e nas análises de DRX, evidenciando a presença de fases cristalinas do tipo B, parte podendo ser resultado da lenta recristalização das moléculas de amilopectina e da presença

de grânulos de amido nativo no material. Walker et al. (2007) comenta sobre a dificuldade em fragmentação e deformação devido ao pequeno tamanho dos grânulos nativos de amido, sendo necessária a presença de grânulos maiores de outro material, normalmente granulados de polímeros sintéticos. A baixa plastificação é encontrada mais intensamente nas amostras com maior quantidade de amido (60, 70 e 80% em massa), aliando a baixa fragmentação à alta razão de amido na composição da blenda [20].

## 6. CONCLUSÕES

O processamento de amido termoplástico através da técnica de processamento S<sup>3</sup>P demonstrou-se estável e de maior facilidade de processamento para o TPS, quando comparada à extrusão convencional, pois neste último, o amido absorve muita umidade do ambiente, visto que o mesmo não está na presença de PBAT, dificultando o manuseio e a alimentação do equipamento. Os materiais com alto teor de amido produzidos por S<sup>3</sup>P apresentaram aspecto visual superior aos produzidos por extrusão, juntamente com alta processabilidade e integridade mecânica. As propriedades mecânicas obtidas pela técnica de extrusão apresentaram-se superiores, juntamente com menor absorção de umidade, sendo notado com maior facilidade nas amostras com menores quantidades de amido termoplástico em sua composição (50 e 60%, em massa). As amostras com maiores quantidades de amido termoplástico (70 e 80% em massa) apresentaram resultados de propriedade mecânica similares em ambas técnicas de processamento. Através da análise de MEV e MOLP, foi possível observar a presença de grânulos de amido nativo na morfologia das blendas, principalmente na amostra TPS/PBAT 60/40 produzida por S<sup>3</sup>P. Foi possível notar também, através das propriedades mecânicas e morfológicas, uma inversão de fases, conforme aumentou-se a quantidade de amido na composição das blendas (60, 70 e 80% em massa do total), sendo possível observar acentuadamente na propriedade mecânica de alongamento na ruptura. Através dos resultados de DMTA, as amostras processadas por extrusão convencional apresentaram menores valores de Tan Delta, o que indica uma melhor interação entre as fases presentes na blenda, acompanhando os resultados de propriedade mecânica obtidos. Observou-se também uma menor T<sub>g</sub> para a blenda TPS/PBAT 60/40 processada por extrusão, o que pode indicar uma maior plastificação do amido neste caso, acompanhando os resultados obtidos via MEV. A retrogradação das blendas de amido termoplástico foi confirmada através da análise de DRX e MOLP, onde notou-se aumento no índice de cristalinidade total das amostras e de suas fases cristalinas, e birrefringência. Através dos resultados de índice de cristalinidade obtidos, a

técnica de processamento S<sup>3</sup>P apresentou maior retrogradação, em comparação às amostras processadas por extrusão.

A ausência de estudos sobre processamento de amido termoplástico utilizando-se da técnica aqui empregada justifica algumas das dificuldades encontradas. Deve-se encontrar formas mais eficazes de plastificação do amido através destes procedimentos, bem como, a utilização de equipamentos adequados, os quais evitariam diversas dificuldades encontradas durante o processamento das blendas, como a absorção de umidade do material. Entretanto, dificuldades apresentadas na literatura e conhecidas por nosso grupo de pesquisa, puderam ser superadas e um bom resultado foi obtido. A técnica de processamento S<sup>3</sup>P demonstrou ser promissora na produção de filmes de amido termoplástico com PBAT, apresentando filmes com boa estabilidade no processamento, integridade mecânica, ótimo aspecto visual e facilidade no manuseio, sem a utilização de compatibilizantes ou aditivos em geral.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para uma análise mais abrangente do comportamento de blendas de amido termoplástico processadas por S<sup>3</sup>P, sugere-se que:

- Realize a plastificação do amido previamente ao processamento S<sup>3</sup>P, utilizando-se de extrusora equipada com alimentador à vácuo ou sistema similar, evitando a alta absorção de umidade pelo amido fazendo com que o mesmo fique aderido às superfícies do barril da máquina;
- Utilize diferentes plastificantes para a obtenção de TPS, acompanhados de diferentes parâmetros de processamento, por exemplo rotação, perfil de rosca e temperatura, na tentativa de aprimorar a plastificação do material;
- Assim aprimorado, aumentar a quantidade de TPS na composição da blenda, até um total de 100%;
- Utilização de aditivos, compatibilizantes e/ou plastificantes diversos, como ureia, anidrido maleico, gelatina etc.;
- Realizar ensaios mecânicos sob condições ambientes diferentes, como umidade relativa próxima de 50%.





## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 HALLEY, P.; AVÉROUS, L. **Starch polymers: from genetic engineering to green applications**. Newnes, 2014. ISBN 0444537317.
- 2 JACOB, R. F. **Estudo das Propriedades das Blendas de Amido Termoplástico e Látex Natural**. 2006. Universidade de São Paulo
- 3 FORLIN, F. J.; FARIA, J. D. A. F. Considerações sobre a reciclagem de embalagens plásticas. **Polímeros: ciência e tecnologia**, v. 12, n. 1, p. 1-10, 2002. ISSN 1678-5169.
- 4 AVÉROUS, L.; HALLEY, P. J. Biocomposites based on plasticized starch. **Biofuels, bioproducts and biorefining**, v. 3, n. 3, p. 329-343, 2009. ISSN 1932-1031.
- 5 SOUZA, R. C.; ANDRADE, C. T. Investigação dos processos de gelatinização e extrusão de amido de milho. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 10, n. 1, p. 24-30, 2000. ISSN 1678-5169.
- 6 CARVALHO, A. J. et al. Thermoplastic starch modification during melt processing: hydrolysis catalyzed by carboxylic acids. **Carbohydrate Polymers**, v. 62, n. 4, p. 387-390, 2005. ISSN 0144-8617.
- 7 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. ISSN 1040-8398.
- 8 HORÁCIO, D. D. C. Obtenção De Nanocompósitos Em Matriz De Amido Termoplástico (TPS) Reforçados Com Whiskers De Celulose (NWC). 2012. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2012.
- 9 UTRACKI, L. A. Polymer blends and alloys. 1990.
- 10 SARAZIN, P. et al. Binary and ternary blends of polylactide, polycaprolactone and thermoplastic starch. **Polymer**, v. 49, n. 2, p. 599-609, 2008. ISSN 0032-3861.
- 11 SILVA, J. B. A. D. **PREPARAÇÃO DE NANOBIOCOMPÓSITOS REFORÇADOS COM NANOWHISKERS DE CELULOSE**. Bahia 2013.
- 12 BRANDELERO, R. P. H.; GROSSMANN, M. V.; YAMASHITA, F. Hidrofilicidade de Filmes de Amido/Poli (Butileno Adipato Co-Tereftalato)(Pbat) Adicionados de Tween 80 e Óleo de Soja. **Polímeros**, v. 23, n. 2, p. 270-275, 2013.

- 13 LI, J. et al. Comparative study on the blends of PBS/thermoplastic starch prepared from waxy and normal corn starches. **Starch-Stärke**, v. 65, n. 9-10, p. 831-839, 2013. ISSN 1521-379X.
- 14 PAUL, D. R.; BUCKNALL, C. B. **Polymer blends**. Wiley, 2000. ISBN 0471248258.
- 15 RAQUEZ, J. M. et al. In situ compatibilization of maleated thermoplastic starch/polyester melt-blends by reactive extrusion. **Polymer Engineering & Science**, v. 48, n. 9, p. 1747-1754, 2008. ISSN 1548-2634.
- 16 KALAMBUR, S.; RIZVI, S. S. Biodegradable and functionally superior starch-polyester nanocomposites from reactive extrusion. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 96, n. 4, p. 1072-1082, 2005. ISSN 1097-4628.
- 17 FAKHOURI, F. M. et al. Comparative study of processing methods for starch/gelatin films. **Carbohydrate polymers**, v. 95, n. 2, p. 681-689, 2013. ISSN 0144-8617.
- 18 ARIETA, P. D. F. **CARACTERIZAÇÃO DE PRODUTOS COMERCIAIS À BASE DE AMIDO DE MILHO**. UFRJ, Rio de Janeiro 2014.
- 19 KHAIT, K.; CARR, S. H.; MACK, M. H. **Solid-state shear pulverization**. CRC Press, 2001. ISBN 142001501X.
- 20 WALKER, A. M.; TAO, Y.; TORKEKELSON, J. M. Polyethylene/starch blends with enhanced oxygen barrier and mechanical properties: Effect of granule morphology damage by solid-state shear pulverization. **Polymer**, v. 48, n. 4, p. 1066-1074, 2007. ISSN 0032-3861.
- 21 LEOVITZ, A. H.; KHAIT, K.; TORKEKELSON, J. M. In situ block copolymer formation during solid-state shear pulverization: an explanation for blend compatibilization via interpolymer radical reactions. **Macromolecules**, v. 35, n. 26, p. 9716-9722, 2002. ISSN 0024-9297.
- 22 LEOVITZ, A. H.; KHAIT, K.; TORKEKELSON, J. M. Stabilization of dispersed phase to static coarsening: polymer blend compatibilization via solid-state shear pulverization. **Macromolecules**, v. 35, n. 23, p. 8672-8675, 2002. ISSN 0024-9297.
- 23 HOOVER, R. Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: a review. **Carbohydrate polymers**, v. 45, n. 3, p. 253-267, 2001. ISSN 0144-8617.
- 24 AVEROUS, L. Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: a review. **Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews**, v. 44, n. 3, p. 231-274, 2004. ISSN 1532-1797.

- 25 JENKINS, P.; DONALD, A. The influence of amylose on starch granule structure. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 17, n. 6, p. 315-321, 1995. ISSN 0141-8130.
- 26 LIU, H. et al. Gelatinization of cornstarch with different amylose/amylopectin content. **Carbohydrate Polymers**, v. 65, n. 3, p. 357-363, 2006. ISSN 0144-8617.
- 27 XIE, F. et al. Rheological properties of starches with different amylose/amylopectin ratios. **Journal of Cereal Science**, v. 49, n. 3, p. 371-377, 2009. ISSN 0733-5210.
- 28 YU, L.; CHRISTIE, G. Microstructure and mechanical properties of orientated thermoplastic starches. **Journal of materials science**, v. 40, n. 1, p. 111-116, 2005. ISSN 0022-2461.
- 29 VASQUES, C. T. Preparação e caracterização de filmes poliméricos a base de amido de milho e polipirrol para aplicação como biomaterial. 2007.
- 30 MOAD, G. Chemical modification of starch by reactive extrusion. **Progress in Polymer Science**, v. 36, n. 2, p. 218-237, 2011. ISSN 0079-6700.
- 31 VAN SOEST, J. J. et al. Crystallinity in starch bioplastics. **Industrial Crops and Products**, v. 5, n. 1, p. 11-22, 1996. ISSN 0926-6690.
- 32 CORRADINI, E. et al. Estudo comparativo de amidos termoplásticos derivados do milho com diferentes teores de amilose. **Polímeros**, v. 15, n. 4, p. 268, 2005. ISSN 0104-1428.
- 33 WANG, S. et al. Starch retrogradation: A comprehensive review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 14, n. 5, p. 568-585, 2015. ISSN 1541-4337.
- 34 ATWELL, W. et al. The terminology and methodology associated with basic starch phenomena. **Cereal foods world (USA)**, 1988. ISSN 0146-6283.
- 35 FU, Z.-Q. et al. The effect of partial gelatinization of corn starch on its retrogradation. **Carbohydrate polymers**, v. 97, n. 2, p. 512-517, 2013. ISSN 0144-8617.
- 36 HENRIQUE, C. M. Caracterização de filmes de féculas modificadas de mandioca como subsídios para aplicação em pós-colheita de hortícolas. 2002.

- 37 VEIGA, P.; VILPOUX, O.; CEREDA, M. Possíveis usos de amido de mandioca: critérios de qualidade. **Boletim Técnico do CERAT**, 1995.
- 38 ABAM. Associação Brasileira dos Produtores de Amido de Mandioca. 2016. Disponível em: < <http://www.abam.com.br/> >. Acesso em: 08/02.
- 39 BRANDELERO, R. P. H.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M. V. E. The effect of surfactant Tween 80 on the hydrophilicity, water vapor permeation, and the mechanical properties of cassava starch and poly (butylene adipate-co-terephthalate)(PBAT) blend films. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, n. 4, p. 1102-1109, 2010. ISSN 0144-8617.
- 40 PARRA, D. et al. Mechanical properties and water vapor transmission in some blends of cassava starch edible films. **Carbohydrate polymers**, v. 58, n. 4, p. 475-481, 2004. ISSN 0144-8617.
- 41 PELISSARI, F. M. et al. Antimicrobial, mechanical, and barrier properties of cassava starch– chitosan films incorporated with oregano essential oil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, n. 16, p. 7499-7504, 2009. ISSN 0021-8561.
- 42 DA SILVA, J. B. et al. Effect of source and interaction with nanocellulose cassava starch, glycerol and the properties of films bionanocomposites. **Materials Today: Proceedings**, v. 2, n. 1, p. 200-207, 2015. ISSN 2214-7853.
- 43 PAGLIARO, M.; ROSSI, M. Glycerol: properties and production. **The future of glycerol**, p. 7, 2010.
- 44 NOSSA, T. D. S. **Novas composições poliméricas obtidas a partir da modificação do amido via extrusão reativa**. Universidade de São Paulo
- 45 DOS MATERIAIS, U.-S. Blendas compatíveis de amido termoplástico e polietileno de baixa densidade compatibilizadas com ácido cítrico. **Polímeros**, v. 21, n. 5, p. 353-360, 2011.
- 46 VAN SOEST, J.; KNOOREN, N. Influence of glycerol and water content on the structure and properties of extruded starch plastic sheets during aging. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 64, n. 7, p. 1411-1422, 1997. ISSN 1097-4628.
- 47 CHILLO, S. et al. Influence of glycerol and chitosan on tapioca starch-based edible film properties. **Journal of Food Engineering**, v. 88, n. 2, p. 159-168, 2008. ISSN 0260-8774.
- 48 SOUZA, A. et al. Cassava starch biodegradable films: Influence of glycerol and clay nanoparticles content on tensile and barrier properties

- and glass transition temperature. **LWT-Food Science and Technology**, v. 46, n. 1, p. 110-117, 2012. ISSN 0023-6438.
- 49 FORSSELL, P. M. et al. Phase and glass transition behaviour of concentrated barley starch-glycerol-water mixtures, a model for thermoplastic starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 34, n. 4, p. 275-282, 1997. ISSN 0144-8617.
- 50 TAJUDDIN, S. et al. Rheological properties of thermoplastic starch studied by multipass rheometer. **Carbohydrate polymers**, v. 83, n. 2, p. 914-919, 2011. ISSN 0144-8617.
- 51 THUNWALL, M. et al. Film blowing of thermoplastic starch. **Carbohydrate polymers**, v. 71, n. 4, p. 583-590, 2008. ISSN 0144-8617.
- 52 THUWALL, M.; BOLDIZAR, A.; RIGDAHL, M. Extrusion processing of high amylose potato starch materials. **Carbohydrate polymers**, v. 65, n. 4, p. 441-446, 2006. ISSN 0144-8617.
- 53 GARCIA, P. S. et al. Improving action of citric acid as compatibiliser in starch/polyester blown films. **Industrial Crops and Products**, v. 52, p. 305-312, 2014. ISSN 0926-6690.
- 54 JIUGAO, Y.; NING, W.; XIAOFEI, M. The effects of citric acid on the properties of thermoplastic starch plasticized by glycerol. **Starch-Stärke**, v. 57, n. 10, p. 494-504, 2005. ISSN 1521-379X.
- 55 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. ISSN 0144-8617.
- 56 TAGUET, A.; HUNEAULT, M. A.; FAVIS, B. D. Interface/morphology relationships in polymer blends with thermoplastic starch. **Polymer**, v. 50, n. 24, p. 5733-5743, 2009. ISSN 0032-3861.
- 57 DEYRAIL, Y.; FULCHIRON, R.; CASSAGNAU, P. Morphology development in immiscible polymer blends during crystallization of the dispersed phase under shear flow. **Polymer**, v. 43, n. 11, p. 3311-3321, 2002. ISSN 0032-3861.
- 58 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, 1932. ISSN 0950-1207.
- 59 GRACE, H. P. Dispersion phenomena in high viscosity immiscible fluid systems and application of static mixers as dispersion devices in such

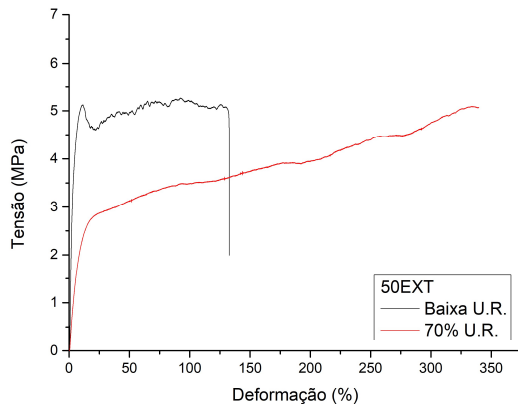
- systems. **Chemical Engineering Communications**, v. 14, n. 3-6, p. 225-277, 1982. ISSN 0098-6445.
- 60 WU, S. Formation of dispersed phase in incompatible polymer blends: Interfacial and rheological effects. **Polymer Engineering & Science**, v. 27, n. 5, p. 335-343, 1987. ISSN 1548-2634.
- 61 STEINMANN, S.; GRONSKI, W.; FRIEDRICH, C. Cocontinuous polymer blends: influence of viscosity and elasticity ratios of the constituent polymers on phase inversion. **Polymer**, v. 42, n. 15, p. 6619-6629, 2001. ISSN 0032-3861.
- 62 MEKHILEF, N.; VERHOOGT, H. Phase inversion and dual-phase continuity in polymer blends: theoretical predictions and experimental results. **Polymer**, v. 37, n. 18, p. 4069-4077, 1996. ISSN 0032-3861.
- 63 JORDHAMO, G.; MANSON, J.; SPERLING, L. Phase continuity and inversion in polymer blends and simultaneous interpenetrating networks. **Polymer Engineering & Science**, v. 26, n. 8, p. 517-524, 1986. ISSN 1548-2634.
- 64 KALAMBUR, S.; RIZVI, S. S. An overview of starch-based plastic blends from reactive extrusion. **Journal of Plastic Film & Sheeting**, v. 22, n. 1, p. 39-58, 2006. ISSN 8756-0879.
- 65 OLIVATO, J. et al. Starch/polyester films: simultaneous optimisation of the properties for the production of biodegradable plastic bags. **Polímeros**, v. 23, n. 1, p. 32-36, 2013. ISSN 0104-1428.
- 66 FERREIRA, A. D. M. Estudo de composições de amido termoplástico: extrusão reativa e nanocompósitos com microfibrilas de celulose. 2012.
- 67 FURGIUELE, N. et al. Efficient mixing of polymer blends of extreme viscosity ratio: Elimination of phase inversion via solid-state shear pulverization. **Polymer Engineering & Science**, v. 40, n. 6, p. 1447-1457, 2000. ISSN 1548-2634.
- 68 FURGIUELE, N. et al. Novel strategy for polymer blend compatibilization: solid-state shear pulverization. **Macromolecules**, v. 33, n. 2, p. 225-228, 2000. ISSN 0024-9297.
- 69 LBOVITZ, A. H.; KHAIT, K.; TORKELSON, J. M. Sub-micron dispersed-phase particle size in polymer blends: overcoming the Taylor limit via solid-state shear pulverization. **Polymer**, v. 44, n. 1, p. 199-206, 2003. ISSN 0032-3861.
- 70 TAO, Y.; KIM, J.; TORKELSON, J. M. Achievement of quasi-nanostructured polymer blends by solid-state shear pulverization and

- compatibilization by gradient copolymer addition. **Polymer**, v. 47, n. 19, p. 6773-6781, 2006. ISSN 0032-3861.
- 71 FURGIUELE, N.; KHAIT, K.; TORKELSON, J. Novel approach for the compatibilization of polymer blends and polymeric waste. **Polymeric Materials Science and Engineering(USA)**, v. 79, p. 70-71, 1998. ISSN 0743-0515.
- 72 BASF. Informações sobre produto: Ecoflex® F Blend C1200. Biodegradable polyester for compostable film. . 2016. Disponível em: < [www.plasticsportal.eu/ecoflex](http://www.plasticsportal.eu/ecoflex) >. Acesso em: 09/11.
- 73 HIETALA, M.; MATHEW, A. P.; OKSMAN, K. Bionanocomposites of thermoplastic starch and cellulose nanofibers manufactured using twin-screw extrusion. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 4, p. 950-956, 2013. ISSN 0014-3057.
- 74 OLIVATO, J. et al. Sepiolite as a promising nanoclay for nanobiocomposites based on starch and biodegradable polyester. **Materials Science and Engineering: C**, v. 70, p. 296-302, 2017. ISSN 0928-4931.
- 75 CASTRO, D.; RUVOLO-FILHO, A.; FROLLINI, E. Materials prepared from biopolyethylene and curaua fibers: Composites from biomass. **Polymer Testing**, v. 31, n. 7, p. 880-888, 2012. ISSN 0142-9418.
- 76 CANEVAROLO JR, S. V. Técnicas de caracterização de polímeros. **Artliber, São Paulo**, v. 430, n. 2004, 2004.
- 77 GONZÁLEZ-SELIGRA, P. et al. Influence of extrusion process conditions on starch film morphology. **LWT-Food Science and Technology**, 2017. ISSN 0023-6438.
- 78 E MORAES, A. R. F. et al. Starch, cellulose acetate and polyester biodegradable sheets: Effect of composition and processing conditions. **Materials Science and Engineering: C**, v. 78, p. 932-941, 2017. ISSN 0928-4931.
- 79 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. ISSN 0144-8617.
- 80 FAKHOURI, F. M. et al. Edible films and coatings based on starch/gelatin: Film properties and effect of coatings on quality of refrigerated Red Crimson grapes. **Postharvest biology and technology**, v. 109, p. 57-64, 2015. ISSN 0925-5214.

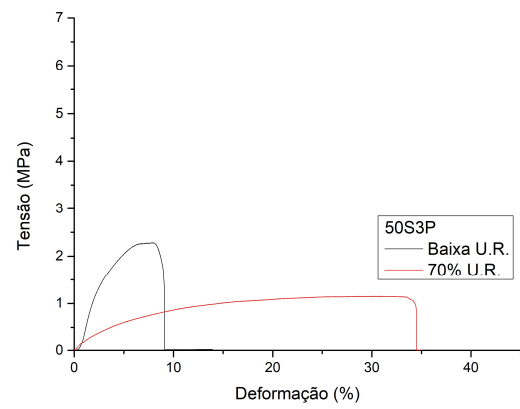
- 81 FAKHOURY, F. M. et al. Edible films made from blends of manioc starch and gelatin—Influence of different types of plasticizer and different levels of macromolecules on their properties. **LWT-Food Science and Technology**, v. 49, n. 1, p. 149-154, 2012. ISSN 0023-6438.
- 82 DE MORAIS TEIXEIRA, E. et al. **Preparation and characterisation of thermoplastic starches from cassava starch, cassava root and cassava bagasse**. Macromolecular Symposia: Wiley Online Library, 2005. 266-275 p.
- 83 JOHN, J.; MANI, R.; BHATTACHARYA, M. Evaluation of compatibility and properties of biodegradable polyester blends. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 40, n. 12, p. 2003-2014, 2002. ISSN 1099-0518.
- 84 FOURATI, Y. et al. PBAT/thermoplastic starch blends: Effect of compatibilizers on the rheological, mechanical and morphological properties. **Carbohydrate polymers**, v. 199, p. 51-57, 2018. ISSN 0144-8617.
- 85 GARCIA, P. S. et al. Sericin as compatibilizer in starch/polyester blown films. **Polímeros**, v. 28, n. 5, p. 389-394, 2018. ISSN 0104-1428.
- 86 TABOADA, O. M.; CARVALHO, R. A. D.; SOBRAL, P. J. D. A. Análise dinâmico-mecânica: aplicações em filmes comestíveis. **Química Nova**, v. 31, n. 2, p. 384-393, 2008. ISSN 0100-4042.
- 87 CARVALHO, J. E. D. **Caracterização do poliuretano derivado de óleo vegetal para confecção de dispositivo de assistência ventricular**. Universidade de São Paulo
- 88 GNATOWSKI, A.; KOSZKUL, J. Investigation on PA/PP mixture properties by means of DMTA method. **Journal of materials processing technology**, v. 175, n. 1, p. 212-217, 2006. ISSN 0924-0136.
- 89 CASSU, S. N.; FELISBERTI, M. I. Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. **Química nova**, 2005. ISSN 0100-4042.
- 90 LI, G.; SARAZIN, P.; FAVIS, B. D. The Relationship between Starch Gelatinization and Morphology Control in Melt-Processed Polymer Blends with Thermoplastic Starch. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 209, n. 10, p. 991-1002, 2008. ISSN 1521-3935.
- 91 VAN SOEST, J. et al. The influence of starch molecular mass on the properties of extruded thermoplastic starch. **Polymer**, v. 37, n. 16, p. 3543-3552, 1996. ISSN 0032-3861.



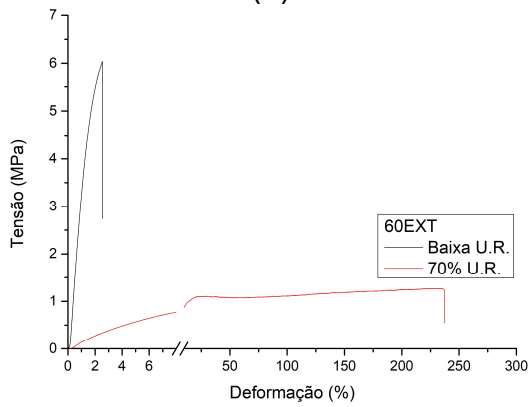
## APÊNDICE A



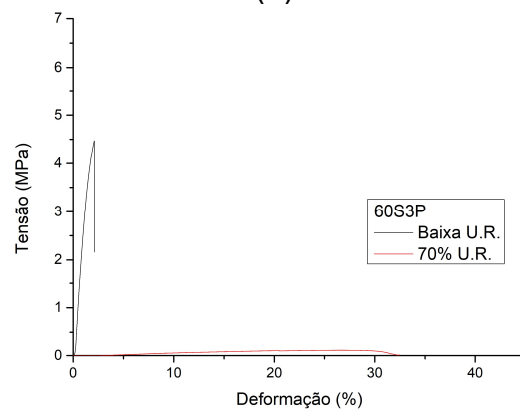
(a)



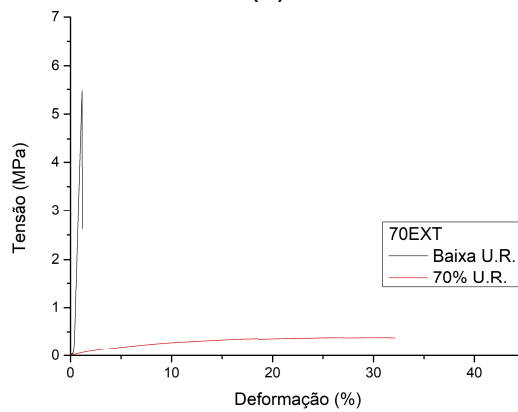
(b)



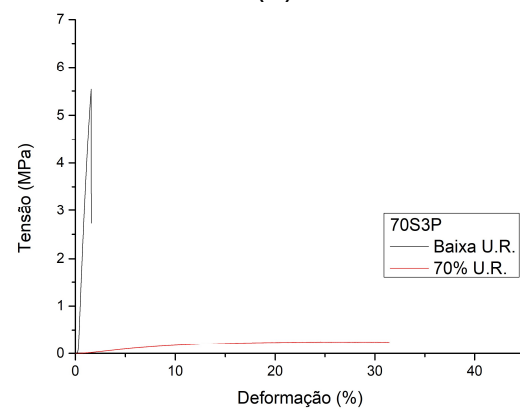
(c)



(d)



(e)



(f)

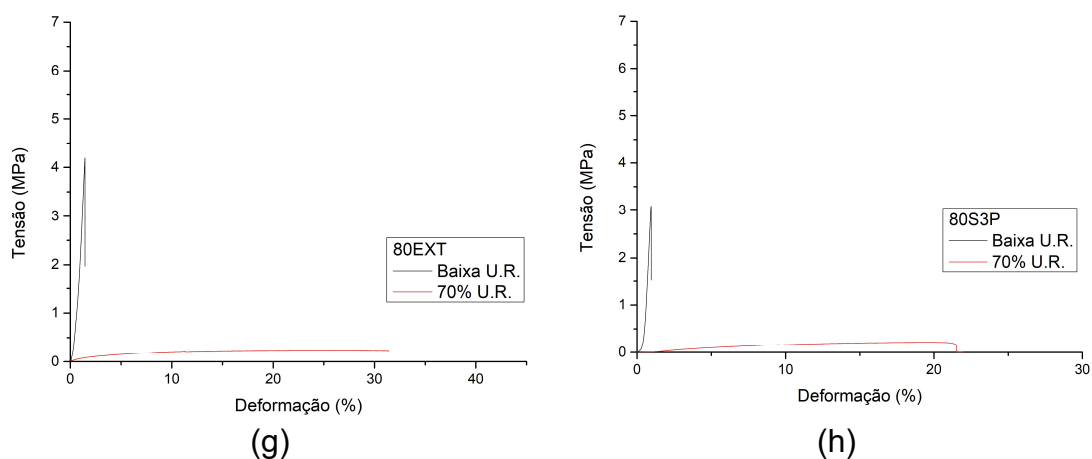


Figura A.1 – Curvas típicas do ensaio de tração das blendas processadas por extrusão convencional (EXT) e por pulverização por cisalhamento no estado sólido (S3P) nas composições TPS/PBAT 50/50 (a e b); 60/40 (c e d); 70/30 (e e f); e 80/20 (g e h).